



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου από βαρέα μέταλλα
γεωγενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης
σε δύο αντιπροσωπευτικές περιοχές
του Ελλαδικού χώρου

Διδακτορική Διατριβή

ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΜΕΓΑΔΟΥΚΑ

Επιβλέπων καθηγητής : Σερέλης Κωνσταντίνος

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2016

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου από βαρέα μέταλλα
γεωγενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης
σε δύο αντιπροσωπευτικές περιοχές
του Ελλαδικού χώρου

Διδακτορική Διατριβή
ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. ΜΕΓΑΔΟΥΚΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Σερέλης, τ. Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α. (Επιβλέπων)
Δημήτριος Μπουράνης, Καθηγητής Γ.Π.Α.
Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια Π.Θ.

Εξεταστική Επιτροπή

Μιγκίρος Γεώργιος, Καθηγητής ΓΠΑ
Μουστάκας Νικόλαος, Καθηγητής ΓΠΑ
Μπαζιώτης Ιωάννης, Λέκτορας ΓΠΑ
Γασπαράτος Διονύσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΑΠΘ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2016

Ευχαριστίες

Η ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας διατριβής έγινε από τον κο Κωνσταντίνο Σερέλη, τ. Επίκουρο Καθηγητή Γ.Π.Α., τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια και την συνεχή καθοδήγηση, για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κο Δημήτριο Μπουράνη, Καθηγητή Γ.Π.Α. για τις συμβουλές, την πολύτιμη βοήθεια του στην ολοκλήρωση της διατριβής, την ανάγνωση και την διόρθωση της. Επίσης ευχαριστώ την κα Δημήρκου Ανθούλα, Καθηγήτρια Π.Θ., μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την συμβολή της στην παρούσα εργασία.

Επιθυμώ να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον κο Γεώργιο Μιγκίρο, Καθηγητή Γ.Π.Α., τον κο Νικόλαο Μουστάκα, Καθηγητή Γ.Π.Α., τον κο Ιωάννη Μπαζιώτη, Λέκτορα Γ.Π.Α. και τον κο Διονύσιο Γασπαράτο, Επίκουρο Καθηγητή Α.Π.Θ. για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την ανάγνωση της διατριβής αλλά και για τις χρήσιμες επισημάνσεις που διατύπωσαν.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τον αδερφό μου Γεράσιμο, για την πολύτιμη βοήθεια του σε όλες τις δειγματοληψίες, την γεωλόγο, συμφοιτήτρια και πάνω από όλα φίλη μου, Αθανασία που περάσαμε μαζί όλο το εργαστηριακό μέρος και φυσικά τους γονείς μου και τον Παναγιώτη για την συνεχόμενη συμπαράσταση και στήριξη τους.

Ιούλιος, 2016

Περίληψη

Η επιβάρυνση των οικοσυστημάτων από βαρέα μέταλλα έχει καταστεί πλέον ως μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα. Βαρέα μέταλλα απαντώνται στα πετρώματα, στα εδάφη, στα ιζήματα και στο νερό. Ωστόσο οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό που έχουν επηρεάσει ακόμα περισσότερο την τροφική αλυσίδα και κατά συνέπεια, την υγεία των οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η έρευνα έξι βαρέων μετάλλων σε δύο περιοχές του Ελλαδικού χώρου. Οι κεντρικοί άξονες της έρευνας αυτής αποτελούνται από τους εξής στόχους: i) να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Pb, Cd, Zn, Co, Ni και Cr που εντοπίζονται σε αδιατάρακτα εδάφη, ii) να προσδιοριστούν οι πηγές προέλευσης των μετάλλων (ανθρωπογενής – γεωγενής) με εργαστηριακές και στατιστικές μεθόδους, iii) να προσδιοριστούν οι γεωχημικές μορφές των μετάλλων που κατανέμονται στα εδάφη, iv) να παρουσιαστούν γεωγραφικοί χάρτες κατανομής των μετάλλων με την χρήση του προγράμματος Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων, v) να προσδιοριστούν οι υποβόσκουσες σχέσεις μεταξύ των μετάλλων vi) να γίνει εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου που σχετίζεται με την ρύπανση εδαφών από βαρέα μέταλλα σε περιοχές επιβαρυνμένες από ανθρωπογενή και γεωγενή αίτια.

Επιλέχθηκαν δύο περιοχές μελέτης. α) Η Βόρεια Εύβοια επιλέχθηκε ως περίπτωση επιβάρυνσης από βαρέα μέταλλα γεωγενούς προέλευσης λόγω μητρικού υλικού - των βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων που χαρακτηρίζουν γεωλογικά την περιοχή. β) Η Λαυρεωτική χερσόνησος επιλέχθηκε ως περίπτωση επιβάρυνσης από βαρέα μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης από τις παλαιότερες (π.Χ.) αλλά και πρόσφατες μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες.

Στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας επιλέχθηκαν 21 θέσεις δειγματοληψίας και στην Λαυρεωτική χερσόνησο επιλέχθηκαν 45 θέσεις δειγματοληψίας. Από κάθε θέση δειγματοληψίας, συλλέχθηκαν δείγματα από δύο διαφορετικά βάθη, 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B). Σε όλα τα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκαν οι εξής φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών : η κοκκομετρική σύσταση, το pH, το Eh, η οργανική ουσία και το ισοδύναμο CaCO₃. Επίσης προσδιορίστηκαν οι μορφές των μετάλλων με την μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων τροποποιημένη BCR. Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων στοχεύει επιλεκτικά και απελευθερώνει τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα σε : α) υδατοδιαλυτές & συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα, β) οξείδια Fe και Mn, γ) οργανική ουσία και δ) πυριτικές μορφές. Επίσης, για να γίνει μία σωστή και αντικειμενική σύγκριση των αποτελεσμάτων και να προσδιοριστούν οι σχέσεις μεταξύ των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Factor Analysis (ανάλυση παραγόντων) και το πρόγραμμα Hierarchical Cluster Analysis. Η Factor Analysis με την μέθοδο της Principal Component Analysis, προσδιορίζει έναν μικρό αριθμό παραγόντων που εξηγούν το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης που παρατηρείται, σε έναν πολύ μεγαλύτερο όγκο δεδομένων,

ενώ η Hierarchical Cluster Analysis προσδιορίζει τις μεταβλητές ή τους παράγοντες, οι οποίοι εξηγούν τον τρόπο που συσχετίζονται τα μέταλλα απεικονιζόμενες σε ένα δενδρόγραμμα.

Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας έδειξαν ότι στο βάθος 0-10 cm (A) το pH κυμάνθηκε από 6.2 έως 7.9, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό από 220 έως 295 mV, υποδηλώνοντας οξειδωτικές συνθήκες, η οργανική ουσία κυμάνθηκε από 0.8 έως 13.1 %, ενώ το ισοδύναμο ανθρακικών κυμάνθηκαν από 3.4 έως 16.6 Τα εδάφη στο βάθος A χαρακτηρίζονται λεπτόκοκκα έως μετρίως λεπτόκοκκα με κλάσεις κοκκομετρικής σύστασης κυρίως αμμοαργιλοπηλώδη (SCL) και αργιλοπηλώδη (CL). Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βάθους 10-30 cm (B), το pH κυμάνθηκε από 6.4 έως 7.8, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες ήταν οι ίδιες με εκείνες του βάθους A (227 έως 298 mV), η οργανική ύλη κυμαινόταν από 0.9 έως 5.6 % και η περιεκτικότητα σε CaCO₃ κυμαινόταν από 4.9 έως 13.8 %. Τα εδάφη στο βάθος B χαρακτηρίζονται λεπτόκοκκα έως μετρίως λεπτόκοκκα με κλάσεις κοκκομετρικής σύστασης κυρίως αμμοαργιλοπηλώδη (SCL) και αργιλοπηλώδη (CL).

Τα αποτελέσματα από τις διαδοχικές εκχυλίσεις στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας έδειξαν ότι το Ni στο βάθος A, εμφανίζεται κυρίως στο υπολειμματικό (65 %) και στο αναγώγιμο κλάσμα (20 %). Παρόμοια κατανομή των γεωχημικών φάσεων του Ni βρέθηκε και για το βάθος B. Όσον αφορά το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Ni για το βάθος A, κυμάνθηκε από 71 έως 4044 ppm και για το βάθος B από 92 έως 4155 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 75 ppm).

Το Cr βρέθηκε στο υπολειμματικό κλάσμα, φθάνοντας το 82 % στο βάθος A και το 83 % στο βάθος B του αθροίσματος των διαδοχικών εκχυλίσεων. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cr για το βάθος A, κυμάνθηκε από 41 έως 2585 ppm και για το βάθος B από 14 έως 2264 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 75 ppm).

Στο αναγώγιμο κλάσμα βρέθηκαν τα υψηλότερα επίπεδα του Co φτάνοντας το 69 % στο βάθος A και το 72 % στο βάθος B επί του αθροίσματος των διαδοχικών εκχυλίσεων. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Co στο βάθος A κυμαινόταν από 28 έως 192 ppm και για το βάθος B από 55 έως 230 ppm.

Ο Zn βρέθηκε κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα (70 % και 73 % σε κάθε βάθος) σε όλα τα δείγματα. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη για τον Zn είναι 300 ppm. Στην παρούσα μελέτη όλα τα εδαφικά δείγματα ήταν κάτω από αυτό το όριο. Ειδικότερα, το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων στο βάθος A κυμαινόταν από 43 έως 75 ppm και στο βάθος B από 32 έως 76 ppm.

Το Cd στο βάθος A, βρέθηκε στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με ποσοστό 33 % και ακολουθήσε το αναγώγιμο κλάσμα (24 %). Ωστόσο, στο βάθος B το Cd βρέθηκε στο υπολειμματικό κλάσμα με ποσοστό 47 %, ενώ στο όξινο ανταλλάξιμο και αναγώγιμο κλάσμα το ποσοστό έφτασε 22 % για κάθε

κλάσμα. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Cd στο βάθος A κυμαινόταν από ND (not detectable) έως 6 ppm και στο βάθος B από ND έως 5 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 3ppm). Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπήρχε καμία ομοιογένεια και συνδιακύμανση μεταξύ των σημείων και μεταξύ των βαθών.

Ο Pb στο βάθος A σχετίστηκε κυρίως με το όξινο ανταλλάξιμο με ποσοστό 44 % και ακολουθήσε το οξειδώσιμο κλάσμα με ποσοστό 27 %. Στο βάθος B, ο Pb σχετίστηκε με το οξειδώσιμο κλάσμα με ποσοστό 39 % και με το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με ποσοστό 3 %. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Pb για το βάθος A κυμάνθηκε από ND έως 123 ppm και από ND έως 84 ppm στο βάθος B (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 300 ppm).

Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων για τα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου έδειξαν ότι στο βάθος A το pH κυμάνθηκε από 6.4 έως 8.2 και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό από 167 έως 320 mV, υποδηλώνοντας οξειδωτικές συνθήκες. Η οργανική ουσία κυμάνθηκε από 1.7 έως 13.7 %, ενώ η περιεκτικότητα σε CaCO₃ κυμάνθηκε από 0.2 έως 39.5 %. Τα εδάφη στο βάθος A χαρακτηρίζονται κυρίως αμμοπηλώδη (SL). Στο βάθος B, το pH κυμάνθηκε από 6.6 έως 8.3 με 43 από τα 45 συνολικά δείγματα να χαρακτηρίζονται από αλκαλικές συνθήκες. Οι συνθήκες οξειδοαναγωγικού δυναμικού ήταν οι ίδιες (165 – 310 mV) με αυτές του βάθους A και η οργανική ουσία κυμάνθηκε από 0.6 έως 9.7 %. Η περιεκτικότητα σε CaCO₃ κυμάνθηκε από 0.1 έως 42.6 %. Τα εδάφη στο βάθος B χαρακτηρίζονται κυρίως αμμοπηλώδη (SL) και αμμοαργιλλοπηλώδη (SCL).

Τα αποτελέσματα από τις διαδοχικές εκχυλίσεις στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου έδειξαν ότι το Ni στο βάθος A βρέθηκε στο υπολειμματικό κλάσμα με ποσοστό 69 % επί του αθροίσματος των σταδίων της BCR. Παρόμοια γεωχημική κατανομή Ni βρέθηκε και στο βάθος B. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Ni στο βάθος A κυμάνθηκε από 8.0 έως 647 ppm και αντίστοιχα στο βάθος B από 31 έως 540 ppm.

Ένα σημαντικό μέρος του Cr συνδέθηκε με το υπολειμματικό κλάσμα, φθάνοντας το 86 % και 85 % επί του αθροίσματος των σταδίων της BCR, σε κάθε βάθος αντίστοιχα. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cr στο βάθος A κυμαινόταν από 134 έως 242 ppm και στο βάθος B από 16 έως 267 ppm. Στο βάθος A, το Co ήταν δεσμευμένο στο αναγώγιμο (34 %) και στο υπολειμματικό (31 %) κλάσμα. Στο βάθος B, το Co επίσης ήταν δεσμευμένο κυρίως στο αναγώγιμο (30 %) και στο υπολειμματικό (31 %) κλάσμα. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Co στο βάθος A κυμαινόταν από ND έως 46 ppm και στο βάθος B από ND έως 61 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 50 ppm) και μόνο 3 σημεία ήταν εκτός του ορίου.

Ο Ζn ήταν δεσμευμένος στο υπολειμματικό κλάσμα και έφτασε τα ποσοστά 50 % έως 54 % επί του αθροίσματος των σταδίων της BCR, σε κάθε βάθος. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Ζn στο βάθος Α κυμάνθηκε από 69 έως 38101 ppm και στο βάθος Β από 58 έως 55031 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 300 ppm). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cd βρέθηκε στο αναγώγιμο κλάσμα στο βάθος Α (41 %) και στο βάθος Β (38 %). Το Cd ήταν επίσης παρόν σε σημαντικές ποσότητες στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα, αντιπροσωπεύοντας το 36 % του συνόλου και στα δύο βάθη. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων του Cd κυμαίνονταν από 2 έως 194 ppm στο βάθος Α και από 0.3 έως 219 ppm στο βάθος Β (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 3 ppm).

Ο Pb βρέθηκε στο αναγώγιμο κλάσμα, αντιπροσωπεύοντας το 63 % στο βάθος Α και το 65 % σε βάθος Β επί του αθροίσματος των σταδίων της BCR. Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων στο βάθος Α κυμαίνονταν από 65 έως 41607 ppm και στο βάθος Β από 87 έως 99813 ppm (ανώτατο επιτρεπτό όριο στα εδάφη 300 ppm).

Με την αξιολόγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι στην Βόρεια Εύβοια η παρουσία του Ni, του Cr, του Co και του Zn οφείλεται σε γεωγενή αίτια από τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα του μητρικού υλικού.

Μέρος του Cd πιθανώς είναι γεωγενούς προέλευσης από τα βασικά πυριγενή ορυκτά, (όπως ο βιοτίτης και ο ρειβεκίτης) αλλά κυρίως προέρχεται από ανθρωπογενή παρέμβαση από αερομεταφερόμενη εναπόθεση σκόνης, από τις σκουριές της μεταλλευτικής επεξεργασίας σιδηρονικελιούχων ορυκτών. Η παρουσία του Pb οφείλεται σε ανθρωπογενή αίτια, πιθανώς από την εναπόθεση σωματιδίων από τους αέριους ρύπους από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Βάση της εκτίμησης του δείκτη επικινδυνότητας, υπάρχει χαμηλός κίνδυνος Ni σε 20 από τα 21 συνολικά εδαφικά δείγματα και σε Cr και Co σε μερικά μόνο εδαφικά δείγματα. Όσον αφορά το Cd, η περιοχή θεωρείται κατά τόπους επιβαρυνμένη. Επίσης τα υπό μελέτη εδάφη δεν θεωρούνται επιβαρυνμένα από Pb.

Αντίστοιχα, η παρουσία του Ni, του Cr και του Co στην Λαυρεωτική χερσόνησο οφείλεται σε γεωγενή αίτια. Η παρουσία του Cd, του Zn και του Pb οφείλεται στην από αρχαιοτάτων χρόνων (π.Χ.) αλλά και πρόσφατη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα. Οι ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις Zn και Pb οφείλονται κυρίως στην παρουσία μεγάλων ποσοτήτων σφαλερίτη και γαληνίτη στη περιοχή. Σύμφωνα με τον δείκτη επικινδυνότητας το Ni και το Cr αποτελούν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης της περιοχής στην πλειοψηφία των εδαφικών δειγμάτων. Το Co εντοπίζεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν αποτελεί κίνδυνο για την περιοχή της Λαυρεωτικής. Όσον αφορά στον Pb, κατά κύριο λόγο εμφανίζει χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης και σε 7 εδαφικά δείγματα παρουσιάζει κίνδυνο. Αντίστοιχα ο Zn παρουσιάζει χαμηλό κίνδυνο έως πολύ υψηλό με την πλειοψηφία των εδαφικών δειγμάτων να κυμαίνεται σε χαμηλό και μέτριο κίνδυνο. Στην περίπτωση του Cd η

συντριπτική πλειονότητα εμφανίζει υψηλό κίνδυνο αποτελώντας το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα στην περιοχή.

Λέξεις κλειδιά : Βαρέα μέταλλα, τροποποιημένη BCR, Βόρεια Εύβοια, Λαυρεωτική χερσόνησος

Summary

Pollution from heavy metals to ecosystems has become a major environmental problem. Heavy metals are found in rocks, soils, sediments and water. However, human activities have increased to such extent that have affected even more the food chain and, consequently, the health of organisms, including humans.

The purpose of this study is to investigate six heavy metals at two regions at Greece. The key aspects of this research consist of the following objectives: i) to examine the concentrations of the metals Pb, Cd, Zn, Co, Ni and Cr detected in undisturbed soils, ii) to identify the heavy metals origin (anthropogenic - geogenic source) with laboratory and statistical methods, iii) to identify the geochemical forms of the metals which are distributed in soils, iv) to present metal distribution geographically in maps using the GIS program, v) to identify the underlying relationship between metals vi) to assess the environmental risk related to soil pollution by heavy metals in areas polluted by anthropogenic and geogenic sources.

Two study areas were selected. Northern Evia was chosen as case of geogenic contamination due to the parent rock - basic and ultrabasic rocks characterize geologically this region. Lavrion peninsula was chosen as a case of anthropogenic contamination due to ancient and recent mining and smelting activities. 21 soil samples were selected for North Evia and 45 soil samples for Lavrion peninsula. From each site, samples were collected from two depths, to 0-10 cm (A) soil depth, and to 10-30 cm (B) soil depth. Physicochemical properties which determined are: soil texture, pH, Eh, organic matter and total carbonates. Metal fractionation was obtained following modified BCR sequential extraction procedure and metals bonded to specific geochemical phases released: a) water soluble and associated with carbonates, b) oxides of Fe and Mn, c) to organic matter, and d) silicate forms.

Also, in order to determine the relationships between metals Factor Analysis and Hierarchical Cluster Analysis statistical tools were used. Factor Analysis with Principal Component Analysis, defined a small number of factors that explain the majority of variation observed, and Hierarchical Cluster Analysis identified variables that explain how metals are associated showed in a dendrogram.

Results of physicochemical properties at North Evia showed that at depth 0-10cm (A) pH values ranged from 6.2-7.9. Eh ranged from 220-295mV, suggesting aerobic conditions. Organic matter content ranged from 0.8-13.1%, while CaCO₃ content ranged from 3.4 -16.6%. The majority of samples at depth A presented sandy-clay-loam and clay-loam soil texture. Regarding physicochemical properties of depth 10-30cm (B), pH ranged from 6.4-7.8. Eh conditions were the same as those of depth A (227 – 298 mV) and organic matter ranged from 0.9-5.6%. CaCO₃ content ranged from 4.9 – 13.8%. The majority of the samples at depth B presented also sandy-clay-loam and clay-loam soil texture.

Results of modified BCR at North Evia showed that Ni at depth 0-10cm (A), was mainly in the residual fraction (65% of the total), while Ni also absorbed at reducible fraction reached 20% of the total. Similar metal distribution was found at depth 10-30cm (B). Regarding total Ni concentrations for depth A the range was 71-4044 ppm and for depth B 92-4155 ppm (maximum permitted level 75 ppm). A significant fraction of Cr was linked to the residual soil fraction, reaching 82% of the total at both depths. The total concentrations Cr for depth A the range was 41- 2585 ppm and for depth B 14-2264 ppm (maximum permitted level 75 ppm). The reducible fraction corresponded to the highest Co levels obtained, ranged from 69% at depth A to 72% at depth B. Total concentrations for Co at depth A ranged from 28 – 192 ppm and for depth B 55 - 230ppm. Zn was mostly held in the residual fraction (70% and 73% at each depth) in all samples. The maximum permitted level for Zn is 300 ppm. In this research, any soil sample was above that limit. In particular, total concentrations at depth A ranged from 43-75 ppm and at depth B from 32-76 ppm. Cd concentrations in the study area showed no homogeneity among soil samples and no covariance between the two depths. At depth A, Cd dominates at acid extractable fraction with 33% of the total, followed by the reducible fraction (24%). Oxidisable and residual fractions reached 20% and 23% of the total Cd, respectively. However, at depth B, Cd dominates at residual fraction with 47%, while acid extractable and reducible fraction extracted 22% each. Total concentrations of Cd at depth A ranged from ND – 6 ppm and at depth B from ND – 5 ppm. Pb at depth A was associated with acid extractable fraction with 44% of the total, followed by the oxidisable fraction with 27%. At depth B, Pb was mostly related with the oxidisable fraction at 39% and with acid extractable fraction at 35%. Total concentration Pb for depth A ranged from ND - 123 ppm and from ND - 84 ppm in depth B (maximum permitted level 50-300 ppm).

The results of physicochemical properties for Lavrion peninsula showed that pH ranged from 6.4-8.2. Eh ranged from 167-320 mV, suggesting aerobic conditions. Organic matter content ranged from 1.7-13.7%, while CaCO₃ content ranged from 0.2-39.5%. The majority of samples at depth 0-10cm (A) presented sandy-loam soil texture. Regarding physicochemical properties of depth 10-30cm (B), pH ranged from 6.6-8.3 with 43 samples characterized by alkaline conditions, Eh conditions were the same as in depth A and organic matter ranged from 0.6-9.7%. CaCO₃ content ranged from 0.1-42.6%. The majority of the samples at depth B presented sandy-loam and sandy-clay-loam soil texture.

Results of modified BCR at Lavrion peninsula showed that Ni at depth 0-10cm (A) was in the residual soil fraction with 69% of the total. Similar metal distribution was found at depth 10-30cm (B). Total Ni concentrations at depth A and B ranged from 8– 647 ppm and 31– 540 ppm respectively. A significant fraction of Cr was linked to the residual soil fraction, reaching 86% and 85% at each depth.

Total concentrations of Cr at depth A and B ranged from 14 – 242 ppm and 16– 267 ppm respectively. At depth A, Co was adsorbed in both the reducible (34%) and the residual (31%) fraction. At depth B, Co was also absorbed mainly in the reducible (30%) and in the residual (31%) fraction. Total concentrations of Co at depth A and B ranged from ND-46 ppm and ND-61 ppm respectively. Like Ni and Cr, most of the Zn was associated with the residual fraction of the soils, ranging from 50% - 54% at each depth. Total concentrations of Zn at depths A and B ranged from 69 - 38101 ppm and 58 - 55031 ppm respectively. The highest content of Cd was associated with the reducible fraction, at depth A 41% and at depth B 38%. Cd was also present in significant amounts in acid extractable fraction, representing the 36% of the total at both depths. The amount of total Cd ranged from 2-194 ppm at depth A and from 0.3 - 219 ppm at depth B. Most of Pb amount was associated with the reducible fraction of the soils, representing the 63% at depth A and the 65% at depth B of the total. Total Pb concentration at depth A ranged from 65 -41607 ppm and at depth B from 87-99813 ppm.

Conclusions found for soils of North Evia were: The presence of Ni, Cr, Co and Zn has geogenic origin due to basic and ultrabasic rocks of the parent material. Part of Cd probably has geogenic origin from basic igneous minerals (such as biotite and reibekite) but mainly has anthropogenic origin from airborne dust deposition of slag from Ni ore processing and the use of insecticides, pesticides and phosphate fertilizers. The presence of Pb is due to anthropogenic activities, possibly from deposition of particles from air pollutants from vehicle emissions. According to the environmental risk index, a low risk of Ni in 20 out of 21 soil samples and also a low risk of Cr and Co in a few soil samples are presented. As far as Cd is concerned, the area is locally contaminated. Also the studied soils are not considered to be contaminated by Pb.

At Lavrion peninsula, the presence of Ni, Cr and Co have geogenic sources. The presence of Cd, Zn and Pb is due to the intensive ancient and recent mining and smelting activities. High total Zn and Pb concentrations are due to rich mineralization of the area including sphalerite and galena. According to the environmental risk index Ni and Cr have low risk of pollution at the area, in the majority of soil samples. Co detected at very low concentrations and there is no risk to the region of Lavrion. Regarding Pb, mainly shows low risk of contamination and only 7 soil samples present high risk. Zn ranged to soil samples from low risk to very high with the majority of soil samples range in low and moderate risk. Last but not least Cd, in the vast majority appears a high risk accounting for most severe environmental problem in the region.

Keywords : Heavy metals, modified BCR, North Evia, Lavrion peninsula

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<i>ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	
1. ΕΛΔΑΦΟΣ	3
1.1 Τα βασικά συστατικά του εδάφους	3
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους.....	5
2. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	9
2.1 Κατηγορίες πετρωμάτων.....	9
2.2 Αποσάθρωση.....	9
2.2.1 Εξαλλοίωση των υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων στην Βόρεια Εύβοια.....	10
3. ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΛΔΑΦΗ	11
3.1 Λιθογενής Επιβάρυνση.....	11
3.2 Ανθρωπογενής Επιβάρυνση.....	14
3.3 Μέταλλα και Περιβάλλον.....	16
3.4 Διαθεσιμότητα Μετάλλων.....	19
4. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ	21
4.1 Νικέλιο.....	21
4.2 Χρώμιο.....	28
4.3 Κοβάλτιο.....	32
4.4 Ψευδάργυρος.....	36
4.5 Κάδμιο.....	42
4.6 Μόλυβδος.....	50
5. ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΕΛΔΑΦΟΥΣ	57
5.1 Διαδοχική εκχύλιση Τροποποιημένη BCR.....	63
6. ΔΕΙΚΤΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	65
6.1 Απλοί Δείκτες.....	66
6.2 Συνδυαστικοί Δείκτες.....	69
<i>ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	
1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	70
1.1 Δειγματοληψία.....	70
1.2 Εργαστηριακές Μέθοδοι Αναλύσεων.....	71
1.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου.....	77
1.4 Στατιστική Ανάλυση.....	78
1.4.1 Factor Analysis.....	78
1.4.2 Hierarchical Cluster Analysis.....	82
Α. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΒΟΡΕΙΑ ΕΥΒΟΙΑ	84
1. Περιγραφή της περιοχής	84
1.1 Γεωγραφικά χαρακτηριστικά.....	84
1.2 Κλιματικά και Μετεωρολογικά Στοιχεία.....	84
1.3 Γεωργικές Εκτάσεις και Πληθυσμός Ζώων.....	85
1.4 Προστατευόμενες περιοχές.....	86
2. Περιοχή Μελέτης	87
2.1 Θέσεις Δειγματοληψίας.....	87
2.2 Χρήσεις Γης.....	89
2.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης.....	91

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	95
3.1 Εδαφολογικές Παράμετροι.....	95
3.2 Γεωχημική Κατανομή των μετάλλων στο έδαφος.....	100
3.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου.....	126
3.4 Ανάλυση των σχέσεων μεταξύ των μετάλλων στα εδαφη της Βόρειας Εύβοιας..	128
3.5 Ομαδοποίηση αποτελεσμάτων βάσει του χάρτη Χρήσεων Γης.....	132
Β. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗ ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ	136
1. Περιγραφή της περιοχής	136
1.1 Γεωγραφικά χαρακτηριστικά.....	136
1.2 Κλιματικά και Μετεωρολογικά Στοιχεία.....	136
1.3 Δημογραφικά στοιχεία.....	137
1.4 Γεωργικές Εκτάσεις και Πληθυσμός Ζώων.....	138
1.5 Προστατευόμενες περιοχές.....	138
1.6 Ιστορική Αναδρομή Λαυρεωτικής χερσονήσου.....	139
2. Περιοχή Μελέτης	142
2.1 Θέσεις Δειγματοληψίας.....	142
2.2 Χρήσεις Γης.....	145
2.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης.....	147
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	151
3.1 Εδαφολογικές Παράμετροι.....	151
3.2 Γεωχημική Κατανομή των μετάλλων στο έδαφος.....	157
3.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου.....	181
3.4 Ανάλυση των σχέσεων μεταξύ των μετάλλων στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου.....	184
3.4.1 Factor Analysis.....	184
3.4.2 Hierarchical Cluster Analysis.....	188
3.5 Ομαδοποίηση αποτελεσμάτων βάσει του χάρτη Χρήσεων Γης.....	190
Γ. Σύγκριση των δύο περιοχών	196
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	197
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	203
ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	205
Πηγές από το διαδίκτυο	218
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	219

1. ΕΔΑΦΟΣ

Το έδαφος είναι ένα βασικό συστατικό των χερσαίων οικοσυστημάτων, τόσο των φυσικών όσο και των γεωργικών, απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών, καθώς και την αποσύνθεση και ανακύκλωση της νεκρής βιομάζας. Πρόκειται για ένα πολύπλοκο ετερογενές μέσο που περιέχει ανόργανα και οργανικά στερεά, υδατικά και αέρια συστατικά. Αυτή η δομή του ετερογενούς μείγματος των οργανικών και ανόργανων συστατικών είναι το ενδιαίτημα για πολλούς οργανισμούς, όπως επίσης και το μέσο στο οποίο οι ρίζες των φυτών αναπτύσσονται, λαμβάνουν νερό, οξυγόνο και ιόντα. Το έδαφος είναι δυναμικό σύστημα, το οποίο υπόκειται σε βραχυπρόθεσμες διακυμάνσεις στην κατάσταση της υγρασίας, του pH και των οξειδοαναγωγικών συνθηκών και επίσης υποβάλλεται σε σταδιακή μεταβολή ως αντίδραση στις αλλαγές των περιβαλλοντικών παραγόντων (Alloway, 1995).

1.1 Τα βασικά συστατικά του εδάφους :

Πρωτογενή ορυκτά - Έχουν σχηματιστεί κατά την ψύξη των λιωμένων πετρωμάτων, είναι κατά κύριο λόγο πυριτικά ορυκτά, άστριοι, ολιβίνες, πυρόξενοι, αμφιβολίτες και μαρμαρυγίες και θεωρούνται πρόδρομοι των δευτερογενών ορυκτών (Brady, 1990). Ουσιαστικά εκπροσωπούν το κλάσμα της άμμου στο έδαφος. Τα εδάφη των εύκρατων περιοχών έχουν συνήθως πάνω από 50 % πρωτογενή ορυκτά (Kabata Pendias και Pendias, 1992) και αποτελούν τα λιγότερο ενεργά συστατικά.

Δευτερογενή ορυκτά - Θεωρούνται εξελιγμένα ορυκτά προϊόντα αποσάθρωσης που έχουν μέγεθος αργίλου (<2μm σε διάμετρο) και επίσης είναι γνωστά ως αργιλικό κλάσμα ή αργιλικά ορυκτά, τα οποία περιλαμβάνουν πυριτικές στρώσεις (δομή 1:1 όπως ο καολινίτης και 2:1 όπως ο μοντομοριλονίτης, ο ιλλίτης και ο βερμικουλίτης), οξείδια Fe, Al και Mn και τα μη κρυσταλλικά ορυκτά. Όλα έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και είναι πολύ ενεργά σε σχέση με τα πρωτογενή ορυκτά (Adriano, 2001).

Οργανική ουσία - Είναι όλα τα οργανικά συστατικά των εδαφών, οι σάπιοι ιστοί των φυτών και των ζώων, τα προϊόντα της αποσύνθεσής τους και η εδαφική βιομάζα (Stevenson, 1994). Πρόκειται για ένα ετερογενές μείγμα προϊόντων, αποτέλεσμα μικροβιακών και χημικών μετασχηματισμών των οργανικών υπολειμμάτων. Τα δύο συστατικά της, τα χουμικά και φουλβικά οξέα είναι ιδιαίτερα ενεργά. Παρόλο που η οργανική ουσία αποτελεί μικρό κλάσμα του εδάφους, στις περισσότερες περιπτώσεις παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των εδαφικών ιδιοτήτων (Adriano, 2001).

Έτσι η οργανική ουσία του εδάφους μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε 3 γενικά κλάσματα:

- (1) Αποσυντεθειμένα υπολείμματα των φυτών (αλλά και των ζώων και μικροβίων)
- (2) Την χλωρίδα και πανίδα του εδάφους – μικροοργανισμούς, ζώα και ρίζες των φυτών
- (3) Την σταθερή οργανική ουσία – χημικά / φυσικά προστατευμένη

Στις περισσότερες περιπτώσεις, παραπάνω από το 90 % της εδαφικής οργανικής ουσίας βρίσκεται υπό σταθερές μορφές, παρόλο που υπάρχει συνεχής ανακύκλωση του άνθρακα (Cresser et al., 1993).

Βιομάζα εδάφους - Οργανική ουσία με την μορφή ζωντανών φυτών (ρίζες), ζώων (ασπόνδυλα) και μικροβιακοί ιστοί. Ένα κιλό επιφανειακού εδάφους μπορεί να περιέχει έως 10 δισεκατομμύρια βακτήρια, 2 δισεκατομμύρια ακτινομύκητες, 120 εκατομμύρια μύκητες, 25 εκατομμύρια αλγείες και εκατομμύρια πληθυσμού πανίδας. Επίσης, υπολογίζεται σχεδόν ένα χιλιόμετρο ρίζες από ένα και μόνο φυτό στο επιφανειακό μέρος του εδάφους (Adriano, 2001).

Ιζήματα - Ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει τα ανθρακικά, τα φωσφορικά και τα σουλφίδια. Στα καλλιεργούμενα και στα αποκατεστημένα εδάφη, συναντώνται συχνά ανθρακικά (ασβεστίτης και δολομίτης), φωσφορικά (φωσφορικό ασβέστιο) και σουλφίδια, ανάλογα από το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Adriano, 2001).

Κολλοειδή - Ένας επίσης γενικός όρος για τις μορφές που βρίσκονται στην κινητή στερεά φάση και αποτελείται από πολύ λεπτά σωματίδια διαμέτρου από 0.001-0.1μm. Μπορούν να υφίστανται σαν διακριτό στρώμα πυριτικών, οξειδίων ή χούμου ή ως ένωση των παραπάνω. Οι αργιλικές επιφάνειες μπορεί να επικαλύπτονται από χουμικά υλικά ή από ανόργανα οξείδια. Μια τέτοια πιθανή επικάλυψη, εμποδίζει την πρόσβαση των ιόντων στις ενεργές επιφάνειες και έτσι εμποδίζεται και η ανταλλαγή κατιόντων (Mingelgrin et al., 1977). Λόγω του μικρού τους μεγέθους, τα κολλοειδή μπορούν να μεταφερθούν πολύ εύκολα μέσω του εδαφικού νερού και της διήθησης. Η άργιλος και η οργανική ουσία του εδάφους, αναφέρονται συχνά ως εδαφικά κολλοειδή λόγω του ότι τα μεγέθη τους εμπίπτουν στις διαστάσεις των πραγματικών κολλοειδών (Adriano, 2001).

Τα παραπάνω συστατικά είναι γνωστά ως η στερεή φάση του εδάφους. Η σύνθεση και η κατανομή τους ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, ακόμα και στο ίδιο εδαφικό προφίλ, προκαλώντας χωρική ετερογένεια εξαρτώμενη από τις εδαφικές ιδιότητες.

Εδαφικό διάλυμα - Αντιπροσωπεύει την περιεχόμενη υγρασία του εδάφους, ίση ή κάτω από το όριο της υδατοικανότητας και είναι ουσιαστικά ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης περιέχει και αέρια από την ατμόσφαιρα, την φυτική και μικροβιακή δραστηριότητα. Στο εδαφικό διάλυμα, υφίστανται οι διάφορες βιογεωχημικές μορφές των μετάλλων (speciation). Η αλληλεπίδραση της στερεάς με την υδατική φάση αποτελούν το πεδίο

με την πιο έντονη αντιδραστικότητα. Σε συνηθισμένα εδάφη τα κυριότερα κατιόντα είναι το Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{2+} και το Na^+ , όπου προοδευτικά αντικαθίστανται από ιόντα H^+ και Al^{3+} όσο αυξάνεται η εδαφική οξύτητα (Adriano, 2001).

Τα εδάφη και τα ιζήματα, καθώς και τα κλάσματα της αργίλου, μπορεί να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες ένυδρων οξειδίων των Fe, Al και Mn επικαλύπτοντας την άργιλο και μπορεί να σχηματίσουν σωματίδια στο μέγεθος της. Μερικά από αυτά τα οξείδια μπορεί να υφίστανται ως συσσωματώματα, οζίδια ή κολλοειδή. Αυτές οι σταθερές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση των μετάλλων στα εδάφη. Ο Jenne (1968) βρήκε ότι μερικά ιόντα ιχνοστοιχείων δεσμεύονται και καθιζάνουν με τα ένυδρα οξείδια Fe και Mn. Αυτά τα άμορφα και μερικώς κρυσταλλικά ένυδρα οξείδια έχουν αμφοτερική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη ικανότητα να απορροφούν κατιόντα.

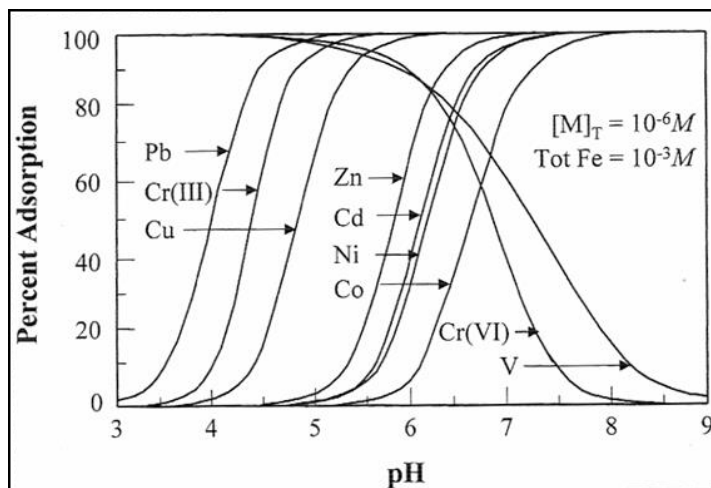
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις γεωχημικές διεργασίες του εδάφους

Το pH -Το pH είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος. Το pH του εδάφους αφορά την συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (H^+) στο εδαφικό διάλυμα σύμφωνα με τον τύπο $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$. Τα H^+ είναι σε δυναμική ισορροπία κατά κύριο λόγο με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των σωματιδίων του εδάφους που έρχονται σε επαφή. Τα θετικά φορτισμένα H^+ προσελκύονται έντονα στην επιφάνεια των αρνητικών φορτίων και έχουν τη δύναμη να αντικαταστήσουν τα περισσότερα από τα υπάρχοντα μεταλλικά κατιόντα.

Τα δισθενή κατιόντα έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, είναι περισσότερο φυτοδιαθέσιμα και προσροφώνται λιγότερο υπό όξινη εδαφική συνθήκη από ότι σε ουδέτερο περιβάλλον ή σε ελαφρώς αλκαλικό pH. Επίσης, το pH του εδάφους ελέγχει σημαντικά τη διαλυτότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους, η οποία με τη σειρά της τροποποιεί τη συμπεριφορά των στοιχείων μέσα στο εδαφικό προφίλ.

Ένας επιπλέον σημαντικός ρόλος του pH του εδάφους αφορά τον έλεγχο της διαθεσιμότητας/κινητικότητας των στοιχείων. Το pH επηρεάζει την χημική μορφή και την διαλυτότητα των στοιχείων του εδαφικού διαλύματος. Επίσης, επηρεάζει την πόλωση των φορτίων των στερεών τεμαχιδίων στα εδάφη (όπως είναι τα οξείδια του Fe που έχουν μεταβλητά φορτία), την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη διάλυση ορισμένων ιζημάτων και μετάλλων (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) και τέλος επιδρά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και στη πανίδα (Selinus et al, 2005).

Η ικανότητα των εδαφών να κατακρατούν τα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση του pH. Η μέγιστη τιμή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο. Εκτός από την επίδραση στην προσρόφηση των κατιόντων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH (διάγραμμα 1), επηρεάζει επίσης τις διαδικασίες καθίζησης-διάλυσης, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κινητικότητα και την έκπλυση, τη διασπορά των κολλοειδών και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων (Adriano, 2001).



Διάγραμμα 1. Ποσοστό απορρόφησης ορισμένων ιχνοστοιχείων από τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου στο έδαφος (Evans et al., 1995).

Η προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στο έδαφος η οποία εξαρτάται από:

- (1) την ανταλλαγή κατιόντων και ανιόντων

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροστατική έλξη των θετικά φορτισμένων κατιόντων από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Αφορά την εξωτερική στοιβάδα των ενώσεων, όπου είναι η επιφάνεια στην οποία δεσμεύονται ηλεκτροστατικά τα ιόντα. Η ικανότητα ενός προσροφητικού μέσου να προσελκύει και να διατηρεί κατιόντα αναφέρεται ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και οι μονάδες μέτρησης της είναι τα centimoles ανά kg. Αυτό συμβαίνει σε πολλά ορυκτά της αργίλου (ανάλογα με την ποσότητα και τον τύπο), στην οργανική ύλη καθώς και σε οξείδια του Fe σε υψηλότερες τιμές pH (Selinus et al, 2005). Η ΙΑΚ των εδαφών εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο της αργίλου, την οργανική ουσία και τα οξείδια Fe, Al και Mn. Τα παραπάνω εδαφικά συστατικά έχουν διαφορετικές ιδιότητες ανταλλαγής κατιόντων. Γενικά, όση περισσότερη άργιλος υπάρχει στο έδαφος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ΙΑΚ και όσο υψηλότερη είναι η ΙΑΚ του εδάφους, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των μετάλλων που μπορεί να συγκρατηθεί στο έδαφος. Η ΙΑΚ μπορεί να θεωρηθεί ως ένας γενικός, αλλά ελλιπής δείκτης των συστατικών του εδάφους, που μπορεί να περιορίσει τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των μετάλλων (Adriano, 2001).

(2) Συνκαθίζηση

Ως συνίζηση ορίζεται η ταυτόχρονη καταβύθιση ενός χημικού στοιχείου σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία με οποιονδήποτε μηχανισμό και σε κάθε αναλογία. Τα είδη των μεικτών στερεών που σχηματίζονται περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά, οξείδια σιδήρου και μαγγανίου και ασβεστίτη στα οποία έχει γίνει ισόμορφη υποκατάσταση. Επίσης στην συνίζηση, είναι πιθανό να συμβεί αντικατάσταση του Ca^{2+} στην ένωση CaCO_3 από άλλα στοιχεία. Για παράδειγμα, το κάδμιο όταν βρεθεί κοντά στο CaCO_3 , είναι πιθανό να σχηματίσει μορφή ανθρακικού καδμίου (CdCO_3).

(3) Οργανικά σύμπλοκα

Η στερεά φάση του χουμικού υλικού εμπλέκεται στη διατήρηση των ιχνοστοιχείων, δημιουργώντας σύμπλοκα, όπως είναι οι χηλικές ενώσεις. Οι χουμικές ουσίες με ενεργές ομάδες, οι οποίες περιλαμβάνουν υδροξύλιο, φαινοξύλιο και καρβοξυλικές ομάδες, σχηματίζουν σύμπλοκα με μέταλλα και άλλα ιόντα (Selinus et al, 2005).

(4) Ειδική προσρόφηση

(5) Καθίζηση αδιάλυτων στοιχείων στα εδάφη

Οι Οξειδοαναγωγικές συνθήκες - Το ισοζύγιο των αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών στο έδαφος είναι σημαντικό λόγω της επίδρασής του στις χημικές μορφές πολλών στοιχείων, όπως: του Mn, Cr, Cu, As, Hg και του Pb. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορεί να υπάρχουν στο έδαφος σε περισσότερες από μία οξειδωτικές βαθμίδες. Γενικά, οι διεργασίες οξειδοαναγωγής στα εδάφη προκαλούν μια αισθητή ανακατανομή των στοιχείων, εφόσον κάποια από τα ορυκτά διαλυτοποιούνται και άλλα σχηματίζουν ιζήματα.

Ο καθοριστικός παράγοντας για το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι η έντονη άρδευση που εμποδίζει την κυκλοφορία του οξυγόνου μέσα στο προφίλ του εδάφους και πιο συγκεκριμένα στους πόρους με τη μεγαλύτερη διάμετρο που περιέχουν αέρα. Η οξειδοαναγωγική ισορροπία ελέγχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και μπορεί να εκφραστεί είτε ως τιμή pE (αρνητικός λογάριθμος της δραστηριότητας/ συγκέντρωσης ηλεκτρονίων), είτε ως οξειδοαναγωγικό δυναμικό, Eh. Μεγάλες θετικές τιμές του pE ή Eh (300 έως 800 mV) δείχνουν την παρουσία οξειδωμένων μορφών (οξειδωτικές συνθήκες) και οι χαμηλές ή αρνητικές τιμές Eh (+118 έως -414mV) συνδέονται με αναγωγικές συνθήκες, όπου τα μέταλλα σχηματίζουν σουλφίδια με αποτέλεσμα η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων να είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που αναμένεται υπό οξειδωτικές συνθήκες.

Τύπος και η χημική μορφή των στοιχείων - Κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων, όπως είναι η ηλεκτραρνητικότητα και το ιοντικό δυναμικό, σχετίζονται με την βιογεωχημική συμπεριφορά των μετάλλων. Η ηλεκτραρνητικότητα επιδρά στην σειρά με την οποία τα ιχνοστοιχεία απορροφώνται από τα εδαφικά συστατικά. Τα οξείδια Mn έχουν ισχυρή τάση στο να απορροφούν τα Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} και Pb^{2+} , ενώ τα οξείδια Fe και Al απορροφούν πιο ισχυρά τον Pb^{2+} και Cu^{2+} μεταξύ των δισθενών μετάλλων που προαναφέρθηκαν. Ο βαθμός οξειδωσης καθώς και οι χημικές μορφές, επηρεάζουν επίσης την αντιδραστικότητα και την κινητικότητα των μετάλλων στα εδάφη.

Η Οργανική ουσία στο έδαφος - Η σημασία και ο ρόλος της οργανικής ύλης (χουμικές και μη χουμικές ενώσεις) στις χημικές ιδιότητες του εδάφους είναι:

- (1) Στη προσρόφηση των κατιόντων σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες.
- (2) Στη κινητικότητα και την προστασία ορισμένων μετάλλων από τα ιόντα που προσροφώνται μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλεγμάτων (π.χ. χηλικές ενώσεις), με χαμηλό μοριακό βάρος χουμικές ουσίες.
- (3) Στη διατήρηση πολλών στοιχείων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, σε στερεές χουμικές μορφές.

Η οργανική ύλη του εδάφους είναι η κύρια δεξαμενή άνθρακα, αζώτου, φώσφορου και θείου στα εδάφη. Αυτά μπορεί σταδιακά να αποδεσμεύονται σαν εκχυλίσματα ιόντα ή σε αέρια μορφή, μέσω της δράσης των μικροοργανισμών του εδάφους. Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν ιδιαίτερα ισχυρές σχέσεις με την οργανική ύλη του εδάφους. Αυτά περιλαμβάνουν το κοβάλτιο, τον χαλκό, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τον μόλυβδο. Άλλα μέταλλα, όπως το κάδμιο φαίνεται να είναι κυρίως απορροφημένα στο έδαφος μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και της ειδικής προσρόφησης, ενώ δεν διατηρούνται σε μεγάλο βαθμό από την στερεά φάση του εδάφους στην οργανική ύλη.

Τα Χημικώς ενεργά συστατικά των ορυκτών - Τα ανόργανα συστατικά των εδαφών περιλαμβάνουν συνήθως πάνω από το 90 % της μάζας των εδαφών. Η προσρόφηση και απελευθέρωση των ιόντων στις επιφάνειες των υλικών αυτών ασκεί σημαντική επίδραση στη διαθεσιμότητα των φυτών και την κινητικότητα των στοιχείων. Το ανόργανο κλάσμα μπορεί να περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα θραυσμάτων από πετρώματα και ορυκτά που υποβάλλονται σε αποσάθρωση όπως αργιλικά ορυκτά, οξείδια του σιδήρου, αργιλίου και μαγγανίου, ελεύθερο ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο (Selinus et al, 2005).

2. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Τα πετρώματα παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των εδαφών, είτε τα εδάφη σχηματίζονται από συμπαγή πετρώματα που έρχονται στην επιφάνεια λόγω της αποσάθρωσης, είτε σχηματίζονται από θραύσματα πετρωμάτων που έχουν σπάσει και έχουν μεταφερθεί από πιθανές κλίσεις. Η κίνηση αυτή των πετρωμάτων είναι συνέπεια της δράσης δυνάμεων που προκύπτουν από την βαρύτητα, τον άνεμο, την βροχή, την κίνηση των πάγων και την αποστράγγιση και μπορεί να οδηγήσει στην ανάμιξη των μητρικών πετρωμάτων σε σημαντικό βαθμό. Σαφώς, η προέλευση και ως εκ τούτου και η χημική σύνθεση των μητρικών πετρωμάτων, επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εξελισσόμενων εδαφών σε οποιοδήποτε στάδιο της δημιουργίας τους (Cresser et al., 1993).

2.1 Κατηγορίες πετρωμάτων

Ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας τους τα πετρώματα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες :

Πυριγενή ή εκρηξιγενή πετρώματα, είναι εκείνα τα οποία δημιουργήθηκαν μετά από την στερεοποίηση του μάγματος – φυσικό τήγμα το οποίο υπάρχει μέσα στην Γη σε διάφορα βάθη. Το μάγμα όταν εγχυθεί στην επιφάνεια λέγεται λάβα.

Ιζηματογενή πετρώματα είναι εκείνα τα οποία σχηματίζονται από την απόθεση ή καταβύθιση υλικών που βρίσκονται σε αιώρηση ή διάλυση μέσα σε ένα ρευστό μέσο (νερό ή αέρας) και την μετέπειτα συγκόλληση των υλικών που αποτέθηκαν. Χαρακτηρίζονται από την στρώση των υλικών τους σε διαδοχικά επίπεδα και τα απολιθώματα, τα οποία βρίσκονται μόνο μέσα σε ιζήματα.

Μεταμορφωμένα ή κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα είναι εκείνα τα οποία προκύπτουν από άλλα προϋπάρχοντα μετά από ιστολογικές, ορυκτολογικές και χημικές μεταβολές τις οποίες υφίστανται χωρίς όμως να περάσουν από το στάδιο τήξης.

2.2 Αποσάθρωση

Η αποσάθρωση είναι ένα φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα τον κατακερματισμό, την αποσύνθεση και την διάλυση των πετρωμάτων και των ορυκτών στην επιφάνεια της γης ή κοντά σε αυτήν, λόγω της συνδυασμένης δράσης φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η διείδυση του πάγου, η θραύση που γίνεται με την αύξηση του όγκου των κρυστάλλων άλατος, τα απότομα θερμικά σοκ (που προκαλούνται από τις πυρκαγιές ή τους ημερήσιους κύκλους σε θερμές ερήμους) και η επιφανειακή εκδορά από βίαιους ανέμους αποτελούν τις κύριες φυσικές διεργασίες που προκαλούν τον κατακερματισμό των συνεκτικών πετρωμάτων (Birkeland, 1999). Οι κυρίαρχοι χημικοί μηχανισμοί που εμπλέκονται στην διάλυση των μετάλλων είναι η υδρόλυση, η διαδικασία

οξειδωσης-αναγωγής, ανθράκωση, ενυδάτωση και χήλωση. Εκτός από τις επιπτώσεις τους στην αποσάθρωση μέσω της παραγωγής ιόντων H^+ και των χηλικών παραγόντων, οι ζώντες οργανισμοί, κυρίως οι ρίζες των δέντρων, ασκούν επίσης σημαντικές τοπικές πιέσεις στο έδαφος, προκαλώντας την διάσπαση των πετρωμάτων και ορυκτών. Η αποσάθρωση διαδραματίζει καίριο ρόλο στη βιοχημεία των χερσαίων οικοσυστημάτων, επειδή έχει μια ισχυρή και διαρκή επίδραση στην μεταξύ άλλων, παραγωγή δραστικών δευτερογενών στερεών (άργιλοι, οξειδία) στο έδαφος, στην παροχή θρεπτικών συστατικών σε ζώντες οργανισμούς, στην απελευθέρωση των δυνητικά τοξικών στοιχείων, στην ρύθμιση των όξινων εισροών, στην ικανότητα ενίσχυσης των ορυκτών υποστρωμάτων, στην γένεση του εδάφους και στην εξέλιξη των τοπίων (Huang και Gobran, 2005). Σε μια κλίμακα εκατομμυρίων χρόνων, η αποσάθρωση των πυριτικών συνδέεται με τον παγκόσμιο κύκλο C, λόγω του ότι η αποσάθρωση καταναλώνει CO_2 , ελέγχοντας την ανατροφοδότηση των επίπεδων του CO_2 της ατμόσφαιρας και κατά συνέπεια, στις μακροπρόθεσμες αλλαγές στις κλιματολογικές συνθήκες (Drever, 1994).

2.2.1 Εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων στην Βόρεια Εύβοια

Κατά την εξαλλοίωση των υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων της Βόρειας Εύβοιας διακρίνουμε διαφόρους τύπους ανάλογα με τον τόπο δράσης και την χημική σύσταση των διαλυμάτων που έδρασαν σε αυτά (Σερέλης κ α., 2004). Μετά από σχολαστική έρευνα υπαίθρου σε επιφανειακά και υπόγεια έργα, εξαιρώντας την σερπεντινίωση, διακρίνουμε δύο περιπτώσεις εξαλλοιώσεων : α' την σύγχρονη επιφανειακή εξαλλοίωση που περιορίζεται σε μία στενή επιφανειακή ζώνη και β' τις εξαλλοιώσεις βάθους που οφείλονται στην δράση ρευστών διαλυμάτων στο εσωτερικό της υπερβασικής μάζας. Ο α' τύπος (συμπαγής τύπος) αφορά εξαλλοιώσεις που απαντώνται κατά μήκος των επαφών των φλεβών με το υπερβασικό πέτρωμα και συνδέονται με φλέβες μαγνησίτη μικρού πάχους που πληρούν διακλάσεις και άλλες μικρής κλίμακας διαρρήξεις των υπερβασικών πετρωμάτων. Μετά από την ζώνη εξαλλοίωσης ακολουθεί το υπερβασικό πέτρωμα με μικρό βαθμό σερπεντινίωσης, και χαρτζβουργίτης. Ο β' τύπος (εύθρυπτος τύπος) αφορά εκτεταμένες εξαλλοιώσεις στο εσωτερικό των υπερβασικών μαζών οι οποίες βρίσκονται συνήθως δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τις συναντάμε στο εσωτερικό ανοικτών εκσκαφών και σε αντίθεση με τον προηγούμενο συμπαγή τύπο εξαλλοίωσης, αποτελούνται από ένα εύθρυπτο, ασύνδετο, αποδιοργανωμένο υλικό που καταρρέει με απλή πίεση (Σερέλης κ α., 2004).

3. ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε ένα έδαφος είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των στοιχείων που προέρχονται από ορυκτά του μητρικού υλικού επί του οποίου έχει αναπτυχθεί το έδαφος και τις εισροές από ένα ευρύ φάσμα πιθανών ανθρωπογενών πηγών (Alloway, 2010).

3.1 Λιθογενής Επιβάρυνση

Βαρέα μέταλλα μπορεί να εμφανίζονται φυσικά στο εδαφικό περιβάλλον από τις πεδογενετικές διεργασίες της αποσάθρωσης του μητρικού υλικού σε επίπεδα που μπορεί να θεωρηθούν ίχνη (<1000 mg kg⁻¹) έως και τοξικά (Kabata-Pendias και Pendias, 2001, Pierzynski et al., 2000). Τα δέκα στοιχεία «μείζονος σημασίας»: οξυγόνο (O), πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), σίδηρος (Fe), ασβέστιο (Ca), νάτριο (Na), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg), φωσφόρος (P) και τιτάνιο (Ti) αποτελούν πάνω από το 99 % της συνολικής περιεκτικότητας στοιχείων του φλοιού της γης. Τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα ονομάζονται «ιχνοστοιχεία» και αποτελούν ένα σύνολο μόλις 1 % της μάζας του φλοιού της γης. Οι επιμέρους συγκεντρώσεις τους δεν υπερβαίνουν κανονικά τα 1000 mg kg⁻¹ εκτός από τα ορυκτά μεταλλεύματα, στα οποία οι συγκεντρώσεις είναι φυσικό να περιέχουν αυτά τα ιχνοστοιχεία. Το μητρικό υλικό είναι το πέτρωμα ή το μη ενοποιημένο υλικό μετατόπισης που έχει υποστεί αποσάθρωση για να σχηματίσει το σκελετό του εδάφους. Το μέρος του ορυκτού που δεν αποσυντίθεται χημικά παραμένει ως αδιάλυτο υπόλειμμα και οποιοδήποτε μέταλλο συγκρατείται μέσα σε αυτό είναι απίθανο να καταστεί διαλυτό και διαθέσιμο στα φυτά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εκτός από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων, η ορυκτολογική σύνθεση του εδάφους που εξαρτάται από το μητρικό υλικό, καθορίζει και την υφή (ποσοστά της άμμου, ιλύος και αργίλου) και έχει σημαντική επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών. Ίσως η πιο σημαντική χημική ιδιότητα είναι η ικανότητα του εδάφους να προσροφά κατιόντα και ανιόντα, η οποία συνδέεται άμεσα με το είδος και την ποσότητα των δευτερογενών ανόργανων συστατικών, συμπεριλαμβανομένων των αργίλων, των ανθρακικών και των ένυδρων οξειδίων Fe και Mn, το pH του εδάφους και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής. Στον ανώτερο φλοιό της γης, το Ba και το Mn εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα και το Ag και το Cd, τις χαμηλότερες. Η παρουσία του Zn είναι αρκετά σημαντική εφόσον είναι παρόν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με άλλα βαρέα μέταλλα, όπως ο Cu, ο Pb και το Ni. Στους διάφορους τύπους πυριγενών πετρωμάτων ο Cu, το Mn, το V και ο Zn είναι υψηλότερα στους γάββρους και βασάλτες, ενώ, το Co, το Cr και το Ni είναι υψηλότερα στα υπερβασικά (περιδοτίτες και σερπεντινίτες) (Alloway, 2010).

Τα ιχνοστοιχεία έχουν ενσωματωθεί στη κρυσταλλική δομή του πετρώματος, σχηματίζοντας πρωτογενή ορυκτά, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί από μάγμα, κυρίως με υποκατάσταση των σημαντικών ιόντων, όπως ο Fe, το Al και το Si. Τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίζονται από την λιθοποίηση των ιζημάτων περιλαμβάνοντας θραύσματα πετρωμάτων, ανθεκτικά μεταλλικά ορυκτά (όπως ο χαλαζίας), δευτερογενή ορυκτά, όπως άργιλο ή / και χημικά ιζήματα, όπως Fe_2O_3 , $CaCO_3$ και $MgCO_3$ που προκύπτουν από την αποσάθρωση των πυριγενών πετρωμάτων. Δεδομένου ότι περίπου το 75 % των πετρωμάτων που εμφανίζεται στην επιφάνεια της γης είναι ιζηματογενή, αποτελούν ένα πολύ υψηλό ποσοστό μητρικού υλικού των εδαφών και επομένως είναι πιο σημαντικά για τον καθορισμό της σύνθεσης του εδάφους από τα πυριγενή πετρώματα.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι τύποι πετρωμάτων που αποτελούν λιθογενείς πηγές βαρέων μετάλλων στα εδάφη.

Μαύροι Σχιστόλιθοι. - Οι μαύροι σχιστόλιθοι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και άργιλο και είναι εμπλουτισμένοι σημαντικά με μια σειρά από βαρέα μέταλλα και άλλα ιχνοστοιχεία. Τα εδάφη που αναπτύσσονται σε αυτού του τύπου τα πετρώματα, μπορούν να παρουσιάσουν ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις του Ag, As, Au, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Ti, U, V, W, Zn, σπάνιες γαίες και στοιχεία της ομάδας λευκόχρυσου (Pt). Σχηματίζονται κυρίως στις θαλάσσιες λεκάνες και αναφέρονται συχνά ως «θαλάσσιοι μεταλλοφόροι μαύροι σχιστόλιθοι». Μερικά από αυτά τα πετρώματα μπορούν να εξορυχθούν όπως τα μεταλλεύματα. Κοιτάσματα μαύρου σχιστόλιθου διαφόρων γεωλογικών ηλικιών εμφανίζονται ευρέως σε όλο τον κόσμο με ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες στη Ρωσία, τις ΗΠΑ, τον Καναδά, την Αυστραλία, την Κίνα, την Βραζιλία και τη Βόρεια Ευρώπη (Alloway, 2010).

Υπερβασικά και βασικά πετρώματα - Τα υπερβασικά πετρώματα διαφόρων τύπων, συμπεριλαμβάνοντας τους σερπεντινίτες, περιδοτίτες και πυροξενίτες, εμφανίζονται σε διάφορα μέρη του κόσμου. Παρά το γεγονός ότι, σε παγκόσμια κλίμακα, τα εδάφη που αναπτύσσονται σε αυτά τα πετρώματα δεν καταλαμβάνουν πολύ μεγάλη έκταση, είναι ιδιαίτερα σημαντικά λόγω των σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων τους σε Ni, Cr και Co, χαμηλή αναλογία Ca:Mg και χαμηλά επίπεδα P και K, συνθήκες όπου μόνο προσαρμοσμένα είδη φυτών μπορούν να ανεχτούν (Ross et al., 2007).

Το UK Soil and Herbage Pollutant Survey (UKSHS) διαπίστωσε ότι οι μέσες συγκεντρώσεις Cr και Ni ήταν υψηλότερες στα αγροτικά εδάφη της Βόρειας Ιρλανδίας σε σχέση με το υπόλοιπο Ηνωμένο Βασίλειο, λόγω της μεγαλύτερης εμφάνισης βασικών και υπερβασικών μητρικών υλικών εκεί. Συγκεντρώσεις Ni μέχρι 10000 mg kg^{-1} έχουν βρεθεί σε εδάφη που έχουν αναπτυχθεί σε υπερβασικά πετρώματα ενώ οι κανονικές συγκεντρώσεις Ni σε εδάφη από άλλα μητρικά υλικά είναι συνήθως

$<500 \text{ mg kg}^{-1}$. Στην Καλιφόρνια, οι συγκεντρώσεις Cr στα σερπεντινωμένα εδάφη κυμαινόταν μεταξύ $1725 - 5910 \text{ mg kg}^{-1}$. Στη Γαλικία, σερπεντινωμένα εδάφη περιέχουν έως και 1162 mg kg^{-1} Cr, 940 mg kg^{-1} Ni και 150 mg kg^{-1} Cu, σε σύγκριση με τα τοπικά εδάφη της περιοχής που προέρχονται από άλλα μητρικά υλικά και περιέχουν έως και 50 mg kg^{-1} Cr, 100 mg kg^{-1} Ni και $5-25 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu (Alloway, 2010).

Ιζηματογενής σιδηρόλιθος - Ωξειδή σιδηρούχα ιζήματα – Τα ιζήματα που είναι πλούσια σε οξειδία Fe, συμπεριλαμβανομένου των σιδηρόλιθων (που εξ ορισμού περιέχουν $>30 \%$ οξειδία Fe), γενικά έχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις As, Ba, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V και Zn. Οι ιζηματογενείς σχηματισμοί σιδηρόλιθων έχουν βρεθεί σε πολλά μέρη του κόσμου και πολλά από αυτά έχουν αξιοποιηθεί ως κοιτάσματα μεταλλευμάτων Fe. Στο Lincolnshire στο Ηνωμένο Βασίλειο, τα αποθέματα σιδηρόλιθων έχουν συσσωρεύσει σημαντικές συγκεντρώσεις As και τα εδάφη που αναπτύσσονται σε αυτά έχουν έως 342 mg kg^{-1} ολικό As. Ωστόσο, το As έχει εξαιρετικά χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα και ως εκ τούτου δεν συνιστά σημαντικό κίνδυνο για την υγεία, ακόμη και αν οι μέγιστες συνολικές συγκεντρώσεις είναι 17 φορές υψηλότερες από ότι η επιτρεπόμενη ενδεικτική τιμή του εδάφους στο Ηνωμένο Βασίλειο των 20 mg kg^{-1} (Alloway, 2010).

Μεταλλοφόρα ορυκτά - Τα μεταλλοφόρα ορυκτά μπορεί να δώσουν ανώμαλα υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Αυτό συμβαίνει όταν τα πετρώματα που περιέχουν τα μεταλλεύματα υποβάλλονται σε φυσική αποσάθρωση, ή τα προϊόντα της αποσάθρωσης διασκορπίζονται σε τοπικό επίπεδο από γεωμορφολογικές διαδικασίες και υποβάλλονται σε περαιτέρω αποσάθρωση. Ωστόσο, πολύ μεγαλύτερες περιοχές μπορούν να επηρεαστούν από ανθρωπογενή ρύπανση όταν αυτά τα μεταλλεύματα εξορύσσονται και επεξεργάζονται (Alloway, 2010).

Τα ορυκτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα μετάλλων θεωρούνται οικονομικά αξιόλογα προς εκμετάλλευση. Ο βαθμός αποκοπής των μετάλλων σε ένα ορυκτό μέταλλευμα, που θεωρείται οικονομικά αξιοποιήσιμο έχει σταδιακά μειωθεί καθώς η ζήτηση για μέταλλα έχει αυξηθεί και η τεχνολογία εξόρυξης των ορυκτών έχει βελτιωθεί. Για παράδειγμα, ο μέσος βαθμός του μεταλλεύματος που εξορύσσεται από τη βιομηχανία Cu σε όλο τον κόσμο έχει μειωθεί από περίπου 13% Cu το 1770 στο $<1 \%$ Cu το 2007 (Rashidinejad, 2008). Η τάση αυτή εξόρυξης μεταλλευμάτων με χαμηλότερο βαθμό αποκοπής έχει οδηγήσει σε όλο και μεγαλύτερο ποσοστό αποβλήτων που παράγονται, με αποτέλεσμα ευρύτερες περιοχές να διαταράσσονται και να ρυπαίνονται από τις εργασίες εξόρυξης. Τα ορυκτά που περιέχουν συγκεντρώσεις μετάλλων κάτω από τους βαθμούς αποκοπής αναφέρονται ως στείρα πετρώματα και στο παρελθόν, αυτά συνήθως απορρίπτονταν μετά την εξόρυξη. Κατά συνέπεια, τα απόβλητα από τις αρχαίες δραστηριότητες εξόρυξης περιέχουν

σημαντικές συγκεντρώσεις από ένα ευρύ φάσμα βαρέων μετάλλων που αφενός αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για το περιβάλλον, αλλά αφετέρου μπορεί να αξίζει να επανεπεξεργαστούν για παραγωγή μετάλλων. Πολλά βαρέα μέταλλα από τα ορυκτά των μεταλλευμάτων και των στείρων ορυκτών (όπως ο αρσеноπυρίτης) είναι σουλφίδια και κατά συνέπεια η οξείδωση τους κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης σχηματίζει όξινα εδάφη (και άρα όξινη απορροή), το οποίο αυξάνει την διαλυτότητα (λόγω μείωσης του pH) και την κινητικότητα των κατιονικών μορφών των μετάλλων. Σχεδόν όλα τα ορυκτά μεταλλεύματα περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις πολλών μετάλλων και μεταλλοειδών ως εγκλείσματα στην κρυσταλλική τους δομή. Αυτά τα στοιχεία ως εγκλείσματα, μαζί με τις αντίστοιχα στείρα πετρώματα, είναι ο λόγος που τα εδάφη σε μεταλλοφόρες περιοχές και σε περιοχές που έχουν μολυνθεί από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα συνήθως περιέχουν ένα ευρύ φάσμα των βαρέων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Εκτός από τις υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων από την εξορυκτική δραστηριότητα, η αποσάθρωση των μεταλλευμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά και απορρόφηση από τα φυτά των μετάλλων σε αδιατάρακτες μεταλλοφόρες περιοχές χαρακτηριζόμενη ως φυσική ρύπανση (Alloway, 2010).

3.2 Ανθρωπογενής επιβάρυνση

Με την εξέλιξη του ανθρώπου (αστικοποίηση, εκβιομηχάνιση), υπήρξαν ανθρωπογενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, οι οποίες έχουν αυξηθεί δραματικά με την αύξηση του πληθυσμού της Γης. Έτσι, οι άνθρωποι έχουν μολύνει ή ρυπάνει το κάποτε παρθένο περιβάλλον και η επίπτωση αυτή εκδηλώνεται με τη διαφοροποίηση της 'φυσιολογικής' χημικής σύστασης των υλικών του περιβάλλοντος, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Selinus et al, 2005). Επίσης τα βαρέα μέταλλα που βρέθηκαν στο έδαφος από ανθρωπογενείς πηγές τείνουν να είναι πιο κινητά, ως εκ τούτου, βιοδιαθέσιμα σε σχέση με αυτά της λιθογενούς προέλευσης (Kuo et al., 1983, Kaasalainen και Yli-Halla, 2003).

Στις ανθρώπινες δραστηριότητες, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του εδαφικού περιβάλλοντος περιλαμβάνονται:

1. Η εξόρυξη και μεταφορά ορυκτών.
2. Η σύντηξη και εξευγενισμός των μεταλλευμάτων.
3. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ορυκτά καύσιμα, πυρηνική ενέργεια, γεωθερμική και υδροηλεκτρική ενέργεια.
4. Άλλες βιομηχανικές και κατασκευαστικές δραστηριότητες, μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες, κατασκευή αγωγών και τούβλων, τσιμέντου, κεραμική και βιομηχανία γυαλιού, πετροχημικά (Khan et al., 2008), πλαστικού, παρασκευή χρωμάτων και παραγωγή

λιπασμάτων.

5. Η διάθεση αποβλήτων και απορριμμάτων των νοικοκυριών, τέφρας, κομπόστ, μπάζα κατεδαφίσεων (Zhang et al., 2010) πυρηνικά λύματα και καύση των απορριμμάτων.

6. Γεωργικές πρακτικές, εφαρμογές με βάση τα ορυκτά λιπάσματα και κοπριά σε συνδυασμό με την ύλη καθαρισμού λυμάτων, την εφαρμογή φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων καθώς και την αποψίλωση των δασών.

7. Τα μεταφορικά μέσα, μηχανοκίνητα οχήματα .

8. Η εξυγίανση και μεταφορά (μέσω μεταλλικών σωλήνων και εξαρτημάτων) του πόσιμου νερού .

9. Οι ρύποι από μεταφορά σε μεγάλη απόσταση - ατμοσφαιρική εναπόθεση σωματιδίων αερολυμάτων (<διαμέτρου 30 μm) (Selinus et al, 2005). Θεωρείται ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές στην ατμόσφαιρα, για αρκετά βαρέα μέταλλα, είναι 1:3 τάξη μεγέθους υψηλότερη από τις φυσικές ροές (Sposito και Page, 1984).

Επιπτώσεις εξόρυξης και τήξης μεταλλευμάτων - Αν και είναι πιθανό να υπάρχει σε σημαντικό βαθμό φυσικός εμπλουτισμός πολλών στοιχείων στην περιοχή των κοιτασμάτων, η εξόρυξη και η μεταφορά των μετάλλων προσθέτει σημαντικά στον εν λόγω εμπλουτισμό. Η εξόρυξη και επακόλουθα, ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων (δηλαδή ο διαχωρισμός και εξευγενισμός των διαφόρων συστατικών τους) είναι μία από τις σοβαρότερες πηγές μόλυνσης των εδαφών, των υδάτων και γενικότερα της βιόσφαιρας.

Μετά την εξόρυξη και την επεξεργασία εμπλουτισμού, τα μεταλλεύματα μεταφέρονται στο εργοστάσιο μεταλλουργίας. Η πυρομεταλλουργική τήξη συνεπάγεται υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων δυνητικά επιβλαβών στοιχείων στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές των μεταλλουργιών μπορεί να είναι υπό μορφή αερίων, όπως το διοξείδιο του θείου, τα αερολύματα (όπως PbO, CdO) καθώς και μεγαλύτερα σωματίδια. Σε ένα σύγχρονο μεταλλουργείο οι καπνοδόχοι είναι εξοπλισμένες με ηλεκτροστατικά φίλτρα και άλλους μηχανισμούς συλλογής της σκόνης (σακόφιλτρα), που έχουν ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση του μεγαλύτερου μέρους των σωματιδίων. Μερικά από τα αέρια όμως εξακολουθούν να απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι τα σωματίδια που απελευθερώνονται είναι πιθανόν να αποτεθούν κοντά στην πηγή, τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα (aerosols) μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Αυτό έχει πολύ σοβαρότερες συνέπειες από ότι η εξόρυξη και η επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων (Selinus et al, 2005).

3.3 Μέταλλα και περιβάλλον

Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή και ζήτηση μετάλλων στις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες υποδηλώνει την πιθανότατη διασπορά τους και επαφή με το περιβάλλον. Ένα μέταλλο μπορεί να διασκορπιστεί στο περιβάλλον από την στιγμή που το μέταλλευμα του εξορύσσεται μέχρις ότου χρησιμοποιηθεί ως τελικό προϊόν. Οι αυξανόμενες τάσεις για πρωτογενή παραγωγή μετάλλων, δείχνουν την ανάγκη της κοινωνίας για τεχνολογική πρόοδο, ώστε να μπορέσει να αντιμετωπίσει τις εκπομπές τεράστιων ποσοτήτων στην βιόσφαιρα, μερικών από τα πιο σημαντικά μέταλλα του περιβάλλοντος (όπως Cd, Hg, Pb, Cr, Zn). Οι σημαντικότερες δραστηριότητες εκπομπών φαίνεται να είναι η καμίνευση (τήξη) και το ραφινάρισμα (εξευγενισμός) των Zn, Pb, As, Cd, και του Cu, η παραγωγή ενέργειας για το Ni, Se, Hg, και το V και οι βιομηχανίες για το Cr και το Tl. Η κινητικότητα των μετάλλων Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Se, και Zn που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι 10 έως 20 φορές μεγαλύτερη από την κινητικότητα των μετάλλων που απελευθερώνονται από την αποσάθρωση των γεωλογικών σχηματισμών (Adriano, 2001).

Η τήξη των μεταλλευμάτων αποτελεί σημαντική πηγή εισροής μετάλλων σε περιοχές κοντά στα χυτήρια. Η επίδραση των εκπομπών μπορεί να εντοπιστεί αρκετά χιλιόμετρα μακριά από τις σωρούς των χυτηρίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι οικολογικές επιπτώσεις δεν οφείλονται μόνο στις εκπομπές των μετάλλων αλλά και στα παραγόμενα οξικά συστατικά που απελευθερώνονται κατά την διαδικασία επεξεργασίας (Dudka και Adriano, 1997).

Τα απόβλητα των εξορύξεων είναι υλικά που έχουν απομακρυνθεί ώστε να γίνει εφικτή η πρόσβαση στα μεταλλεύματα όπως επίσης και οι σκουριές, τα τέλματα και τα υπολείμματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των υλικών. Η χαμηλή περιεκτικότητα πολλών ορυκτών σε κοιτάσματα, οδηγεί μεγάλες εκτάσεις γης σε εξορυκτικές εργασίες. Τα μέταλλα που βρίσκονται σε θειούχες ενώσεις στα απόβλητα, εκτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους με αποτέλεσμα να οξειδώνονται και να διαλύονται από την στερεά φάση μέσω της οξίνισης. Τα tailings είναι τα απόβλητα που παράγονται από τον φυσικό και χημικό εμπλουτισμό που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των πολύτιμων μετάλλων από το μέταλλευμα. Κατά παράδοση, τα απόβλητα από τα μεταλλεία και τα tailings αποτίθεται με τον οικονομικότερο και ταχύτερο τρόπο. Ιδανικά, τα απόβλητα αυτά θα έπρεπε να επιστρέφουν στην σκαμμένη περιοχή και να ακολουθεί αποκατάσταση της ευρύτερης περιοχής (Adriano, 2001).

Σε πολλές χώρες τα καυσαέρια των αυτοκινήτων θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή αέριας ρύπανσης. Για παράδειγμα, στο Ηνωμένο Βασίλειο, σχεδόν όλος ο Pb που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, προέρχεται από τα καυσαέρια των πετρελαιοκινητήρων (Thorton, 1991). Τα εδάφη και η βλάστηση

στις άκρες των δρόμων έχουν βρεθεί επιβαρυμένα με διάφορα μέταλλα κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων (Lagerwerff και Specht, 1970). Πιο συγκεκριμένα έχουν βρεθεί Pb, Zn, Cd, Cu, και Ni με το πιο σημαντικό τον Pb ως πρόσθετο από τα καύσιμα και ο Zn από τα ελαστικά. Ανάλογα με την τοποθεσία και την κυκλοφοριακή κίνηση, οι επιβαρυμένες περιοχές μπορεί να επεκταθούν σε αρκετά εκατοντάδες μέτρα από τον δρόμο.

Συστατικά του εδάφους που σχετίζονται με τις αντιδράσεις των μετάλλων - Τα συστατικά στο εδαφικό σύστημα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στην ανόργανη ύλη και στην οργανική ύλη. Η μεγαλύτερη προσοχή δίνεται στην ζώνη με την εντονότερη βιολογική δραστηριότητα η οποία εντοπίζεται στο επιφανειακό έδαφος. Τα ιόντα των μετάλλων περνούν από σειρά αντιδράσεων είτε βρίσκονται σε υδατική είτε στερεά φάση, ανάλογα με το περιβάλλον και τον χρόνο. Έτσι, η χημική σύνθεση του εδαφικού διαλύματος επηρεάζεται από τις ισορροπίες μεταξύ των διαφόρων φάσεων που αφορούν

α) την στερεά φάση : (i) φυλλοπυριτικά ορυκτά που περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά όπως ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο σμεκτίτης, (ii) ένυδρα οξείδια που περιλαμβάνουν ένυδρα οξείδια Mn, Fe και Al και (iii) την οργανική ουσία

β) την υδατική φάση που περιλαμβάνει το νερό και τα διαλυτά συστατικά, όπως ελεύθερα ιόντα μετάλλων και σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων (Adriano, 2001).

Βιογεωχημικές διεργασίες που ρυθμίζουν την συμπεριφορά των μετάλλων - Οι διάφορες βιοτικές και αβιοτικές διαδικασίες που αλληλεπιδρούν, ρυθμίζουν την συμπεριφορά των μετάλλων στα εδάφη. Οι σημαντικότερες διαδικασίες είναι: η ανταλλαγή κατιόντων (απορρόφηση – εκρόφηση), η διαλυτοποίηση (καθίζηση – διάλυση) και απορρόφηση (αφομοίωση – ακινητοποίηση) από την ζωντανή βιομάζα. Οι μικροοργανισμοί και οι ρίζες των φυτών αλληλεπιδρούν με τις διαλυμένες ουσίες και οι μικροβιακές και ριζικές εκκρίσεις επηρεάζουν την διαλυτότητα και την ενδεχόμενη μεταφορά των συστατικών αυτών. Ουσιαστικά, αυτές οι διαδικασίες καθορίζουν την βιογεωχημική speciation των στοιχείων και επηρεάζουν την διαλυτότητα, την κινητικότητα, την βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα τους. Η επικρατούσα διαδικασία από τις προαναφερθείσες, επηρεάζεται από διάφορους βιογεωχημικούς (βιοτικούς και αβιοτικούς) και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Υπάρχουν και άλλες διεργασίες που επίσης επηρεάζουν την βιογεωχημική δυναμική των μετάλλων, όπως είναι η αποσάθρωση, η αποσύνθεση, οι αντιδράσεις οξέος - βάσης και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Adriano, 2001).

Απορρόφηση - Η απορρόφηση θεωρείται η πιο σημαντική διεργασία που ελέγχει την κατανομή των μετάλλων στην στερεά και υγρή φάση στα εδάφη, εκφράζοντας τις επιδράσεις της ανταλλαγής ιόντων, της ειδικής απορρόφησης, της καθίζησης και της συμπλοκοποίησης για την μεταβολή των ιόντων από την υγρή φάση στην στερεά. Έτσι, η απορρόφηση μπορεί να ορισθεί ως η διατήρηση των εδαφικών συστατικών μεταβάλλοντας τα ιόντα από την υγρή στην στερεά φάση. Λόγω του ότι τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται με την μορφή κατιόντων στα εδάφη, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην ανταλλαγή κατιόντων.

Όταν η ισόμορφη αντικατάσταση λαμβάνει χώρα στην άργιλο και στο εδαφικό διάλυμα, τα κατιόντα με χαμηλό φορτίο υποκαθιστούν κατιόντα με μεγαλύτερο φορτίο, αφήνοντας στην αργιλική επιφάνεια ελεύθερο φορτίο (ανεξαρτήτου pH) δημιουργώντας ενεργά σημεία ανταλλαγής. Τα ελεύθερα κατιόντα που βρίσκονται μέσα στο εδαφικό διάλυμα προσελκύονται από την ελεύθερη αργιλική επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα του εδαφικού συστήματος. Τα κατιόντα έλκονται με ασθενείς ηλεκτροστατικούς δεσμούς (η ισχύς είναι ανάλογη του φορτίου του ιόντος) από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των σωματιδίων.

Έμβια βιομάζα - Όπως είναι γνωστό, μεγάλοι και ποικίλοι πληθυσμοί μικροοργανισμών και ασπόνδυλων αφθονούν στα επιφανειακά εδάφη. Εντοπίζονται σε αναρίθμητες λειτουργίες στα εδάφη – από την διάλυση των απορριμμάτων των φυτών μέχρι την αποσάθρωση.

Οι ρίζες των φυτών συμμετέχουν επίσης στις εδαφικές διεργασίες. Η ριζόσφαιρα περιλαμβάνει μεγάλο μικροβιακό πληθυσμό καθώς επίσης ενεργεί και σαν μηχανισμός ανταλλαγής κατιόντων, ανάλογα με το είδος των φυτών. Τα οργανικά οξέα που εκκρίνονται από τις ρίζες των φυτών μπορούν να μετατρέψουν τα μεταλλικά ιόντα σε πιο κινητές μορφές. Έτσι, η έμβια βιομάζα μπορεί να ακινητοποιήσει τα μεταλλικά ιόντα μέσω της απορρόφησης, ωστόσο με τον θάνατο της τα ιόντα απελευθερώνονται εκ νέου μέσω της αποσύνθεσης (Adriano, 2001).

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις - Οι πιθανές αλλαγές στην οξειδωτική κατάσταση των ιχνοστοιχείων οφείλεται στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Μερικά μέταλλα (Hg, As, Cr, Mn και Fe) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις αλλαγές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό εξαρτάται από το pH και την θερμοκρασία του εδάφους.

Ένα καλό παράδειγμα για την σημασία του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στην συμπεριφορά των μετάλλων, είναι η νόσος itai-itai με την μεταβολή του καδμίου στους ορυζώνες στο Jinzu Basin στην Ιαπωνία το 1960 σε ασθένεια. Το κάδμιο προήλθε από λύματα ορυχείων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να ποτιστούν οι ορυζώνες. Το κάδμιο παρέμενε κατά βάση μη διαθέσιμο στα φυτά με την μορφή

CdS, κατά το πρόωρο στάδιο ανάπτυξης όπου οι ορυζώνες παρέμεναν πλημμυρισμένοι για την αντιμετώπιση των ζιζανίων. Όταν οι ορυζώνες αποστραγγίστηκαν για την διευκόλυνση της συγκομιδής το κάδμιο έγινε βιοδιαθέσιμο, ως αποτέλεσμα της όξυνσης του εδάφους και άρα οξείδωσης του CdS σε θειικό άλας, σε Cd^{2+} και άλλα μεταλλικά κατιόντα όπως Zn^{2+} και Pb^{2+} . Έτσι, το κάδμιο μέσω της βρώσης του ρυζιού, κατέληξε στον άνθρωπο (Adriano, 2001).

Εξαλλοίωση – Αποσάθρωση - Η αποσάθρωση αναφέρεται στη διάσπαση και μεταβολή των πετρωμάτων και των ορυκτών από φυσική, βιολογική, χημική διεργασία ή συνδυασμός των παραπάνω. Οι μετεωρολογικοί παράγοντες και οι έμβιοι μικροοργανισμοί βοηθούν στην αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών για το σχηματισμό των δευτερογενών ορυκτών με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των διαλυτών συστατικών. Πολλά από τα διαλυτοποιημένα υλικά αποτελούν απαραίτητα στοιχεία για την θρέψη των φυτών, όπως P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu και Zn.

Το κλίμα αποτελεί ίσως τον σημαντικότερο παράγοντα στην αποσάθρωση των πετρωμάτων. Στα ξερά κλίματα, κυριαρχεί η φυσική αποσάθρωση και λόγω της έλλειψης νερού, η χημική είναι ιδιαίτερος περιορισμένη. Στα εύκρατα και υγρά κλίματα, η θερμοκρασία και η υγρασία ευνοούν περισσότερο την βιογεωχημική αποσάθρωση, με αποτέλεσμα περισσότερο σχηματισμό αργίλου. Οι σημαντικότεροι βιογεωχημικοί παράγοντες της αποσάθρωσης είναι βιοτικοί (αποσύνθεση οργανικής ουσίας, αναπνοή της έμβιας βιομάζας και απελευθέρωση χουμικών οξέων και άλλων οργανικών οξέων) και γεωχημικοί παράγοντες (οξειδοαναγωγή, υδρόλυση, ανθράκωση, καθίζηση – διαλυτοποίηση και αντιδράσεις βάσης-οξέος) (Adriano, 2001).

3.4 Η Διαθεσιμότητα των μετάλλων

Η συνολική ποσότητα των μετάλλων σε ένα πέτρωμα, έδαφος ή στα ιζήματα είναι μια φτωχή εκτίμηση για το τι μπορεί να γίνει γενικά βιοδιαθέσιμο, έτσι ώστε να είναι σε θέση να διαπεράσει τα κύτταρα (Selinus et al, 2005). Ως βιοδιαθέσιμο κλάσμα θεωρείται η συνολική ποσότητα μιας χημικής μορφής που βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, η οποία εντός δεδομένου χρονικού διαστήματος, είναι διαθέσιμη ή μπορεί να καταστεί διαθέσιμη προς απορρόφηση από μικροοργανισμούς. Η βιοδιαθεσιμότητα θα πρέπει να αντιμετωπίζεται σαν μια δυναμική διαδικασία. (Dickson et al., 1994; Luoma και Rainbow, 2005). Ένας γενικός ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας είναι η δυνατότητα των ζωντανών οργανισμών να λαμβάνουν χημικές ουσίες (βιολογικά διαθέσιμες) από το φαγητό ή από το αβιοτικό περιβάλλον, σε βαθμό που να μπορούν να παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό του οργανισμού τους (Selinus et al, 2005).

Με βάση την επικινδυνότητα, η Αμερικανική Ακαδημία Μηχανικών Περιβάλλοντος ορίζει τη διαθεσιμότητα ως το ρυθμό και την έκταση που η χημική ουσία απελευθερώνεται από το έδαφος στο περιβάλλον και τη βιοδιαθεσιμότητα ενός χημικού στοιχείου, αυτή που εισέρχεται από το περιβάλλον στον άνθρωπο με τη δερματική επαφή, την κατάποση ή την εισπνοή. Έτσι με βάση αυτό τον ορισμό, με την ευρύτερη έννοια η διαθεσιμότητα περιλαμβάνει ένα φυσικό παράγοντα (κινητικότητα, μεταφορά, διάχυση) και ένα βιολογικό παράγοντα (πρόσληψη, μεταβολισμός). Ουσιαστικά, η έννοια αυτή συνεπάγεται τη μεταφορά των χημικών ουσιών στα ύδατα ή την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς.

4. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ

4.1 ΝΙΚΕΛΙΟ

Το νικέλιο με ατομικό αριθμό 28 ανήκει στην ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό βάρος 58.71, ειδικό βάρος 8.9 και σημείο τήξης στους 1453°C. Πρόκειται για ένα σκληρό, εύπλαστο, σιδηρομαγνητικό μέταλλο που διατηρεί υψηλή λάμψη και είναι σχετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά είναι διαλυτό στα αραιά διαλύματα HNO₃, ελαφρώς διαλυτό στο HCl και H₂SO₄ και αδιάλυτο στο NH₄OH. Τέλος, έχει πέντε σταθερά ισότοπα στη φύση: ⁵⁸Ni (68,27 %), ⁶⁰Ni (26,10 %), ⁶¹Ni (1,13 %), ⁶²Ni (3,59 %) και ⁶⁴Ni (0,91 %).

Το νικέλιο μετέχει σε μεγάλο ποσοστό του φλοιού της γης και είναι το 23^ο πιο κοινό στοιχείο. Το μεγαλύτερο ποσοστό Ni, βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα. Ως εκ τούτου, είναι παρόν παντού στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις νικελίου ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των διαφόρων τύπων πετρωμάτων. Η άμμος έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Ni, ενώ ο περιδοτίτης (υπερβασικό) και ο σερπεντινίτης (μεταμορφωμένα) έχουν κατά μέσο όρο 2000 ppm. Έτσι, τα εδάφη που προέρχονται από σερπεντινίτη συνήθως έχουν αραιή βλάστηση, λόγω της θρεπτικής ανισορροπίας και φυτοτοξικότητας (Adriano, 2001).

Οι εκπομπές Ni σε παγκόσμιο επίπεδο από την καύση του άνθρακα υπολογίζονται να είναι περίπου 20 kt yr⁻¹, καθώς και από προϊόντα πετρελαίου εσωτερικής καύσης εκτιμάται ότι κυμαίνεται από 10 έως 40 kt yr⁻¹ (Kabata Pendias και Pendias, 1999).

Πηγές του νικελίου στο περιβάλλον

Μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα - Η εξόρυξη και η τήξη των μεταλλευμάτων που φέρουν Ni, συμβάλουν ουσιαστικά στην ανακύκλωση του Ni στο περιβάλλον. Στα χυτήρια νικελίου της περιοχής Copper Cliff Coniston απελευθερώθηκαν μεγάλα ποσά Ni το 1960 και το 1970. Τα υψηλότερα επίπεδα μετάλλων στο έδαφος στην περιοχή του Sudbury βρέθηκαν σε επιφανειακά εδάφη κοντά στα χυτήρια (3000 - 5000 ppm Ni), αλλά αυξημένα επίπεδα Ni και Cu έχουν αναφερθεί σε εδάφη μέχρι και 50 χιλιόμετρα από τα χυτήρια.

Βιομηχανικά λύματα - Η ιλύς καθαρισμού λυμάτων μπορεί να περιέχει συνολικά μέχρι και 0.5 % Ni. Αυτά τα βιολογικά λύματα όταν εισέρχονται στη γη μπορούν να προκαλέσουν εμπλουτισμό του εδάφους με Ni. Μεταξύ των μετάλλων που βρίσκονται στην λυματολάσπη, ο Cu, το Ni και ο Zn θεωρούνται εκείνα που είναι πιθανότερο να προκαλέσουν φυτοτοξικότητες (Adriano, 2001).

Παραγωγή και χρήση - Η παγκόσμια παραγωγή Ni το 2000 εκτιμάται σε 1.14 εκατομμύρια τόνους και 1.2 εκατομμύρια τόνους το 2003 (WMSY, 2004, USGS, 2004), ενώ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλές βιομηχανίες. Ένα μεγάλο ποσοστό του Ni πηγαίνει στην παραγωγή ποικίλων μεταλλικών κραμάτων για αεροσκάφη και ελάσματα βιομηχανιών. Τα κράματα νικελίου είναι ανθεκτικά στην υψηλή θερμοκρασία και στην θλίψη (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

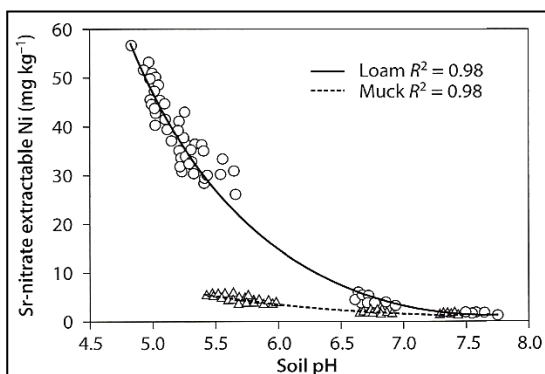
Το περισσότερο Ni χρησιμοποιείται σε κράματα που είναι ισχυρά και ανθεκτικά στη διάβρωση, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας. Ο ανοξείδωτος χάλυβας συνήθως περιέχει Ni κατά 8-10 %, έχουν αναφερθεί όμως ποσοστά μέχρι 30 % (ATSDR, 2002α). Έτσι, το Ni βρίσκεται σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων όπως αυτοκίνητα, μπαταρίες, νομίσματα, κοσμήματα, χειρουργικά εμφυτεύματα, συσκευές κουζίνας, νεροχύτες και σκεύη. Το νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης σε κράματα, για μαγνητικά εξαρτήματα σε ηλεκτρικές συσκευές, για αντοχή στη διάβρωση ειδικά σε ναυτικές εφαρμογές, για τη θέρμανση των στοιχείων τους φούρνους και κλιβάνους. Επίσης χρησιμοποιείται σε άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως πτερύγια, εξαρτήματα του κινητήρα τζετ και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες (Adriano, 2001).

Το νικέλιο στα εδάφη - Η περιεκτικότητα του εδάφους σε Ni είναι μεταβλητή, με μέσο όρο παγκοσμίως περίπου 20 ppm. Κανονικά εδάφη περιέχουν από 5 έως 500 ppm. Σε σχέση με το Ni, τα εδάφη μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που παράγονται από ψαμμίτες, ασβεστόλιθους ή όξινα πυριγενή πετρώματα, που περιέχουν <50 ppm και στα εδάφη τα οποία προέρχονται από αργιλικά ιζήματα ή βασικά πυριγενή πετρώματα, που περιέχουν από 5 έως πάνω 500 ppm Ni. Δεν είναι ασυνήθιστο για τα εδάφη που προέρχονται από υπερβασικά πυριγενή πετρώματα να περιέχουν 5000 ppm ή περισσότερο συνολικό Ni (Adriano, 2001).

Η παρουσία του Ni στο έδαφος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του στο μητρικό υλικό. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Ni στην επιφάνεια του εδάφους αντιπροσωπεύει τις παρεμβάσεις τόσο των διεργασιών εδαφογένεσης όσο και της ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις Ni στα εδάφη σε ολόκληρο τον κόσμο κυμαίνονται σε ένα ευρύ φάσμα από 0.2 έως 450 mg kg⁻¹. Οι φυσιολογικά αυξημένες συγκεντρώσεις Ni παρατηρούνται σε εδάφη πάνω από βασικά και ηφαιστειακά πετρώματα και ιδιαίτερα σε εδάφη που προέρχονται από σερπεντινικά πετρώματα, όπου το Ni κυμαίνεται από 770 έως 7375 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias και Pendias, 2001).

Το Νί στο έδαφος είναι έντονα συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe και Mn. Επίσης τα αργιλικά ορυκτά, ιδίως ο μοντμοριλονίτης, εμφανίζουν μια μεγάλη ικανότητα να δεσμεύουν το μέταλλο αυτό.

Το νικέλιο στα εδάφη είναι ελαφρώς κινητό και εμφανίζεται κυρίως σε υπολειμματικό κλάσμα. Ωστόσο, στους επιφανειακούς ορίζοντες του εδάφους το Νί παρουσιάζεται κυρίως σε δεσμευτικές οργανικές μορφές, μέρος των οποίων είναι σχετικά εύκολα υδατοδιαλυτές σε χηλικά σύμπλοκα. Η ένωση Νί με οργανικά υποστρώματα μπορεί να είναι πολύ ισχυρή και να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα του. Σε γενικές γραμμές, η κινητικότητα του Νί είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το pH του εδάφους. Αυτό αποδεικνύεται από το διάγραμμα 2 όπου αναφέρεται δραστική μείωση της εκχυλισιμότητας Νί στο εδαφικό pH πάνω από 6.5.



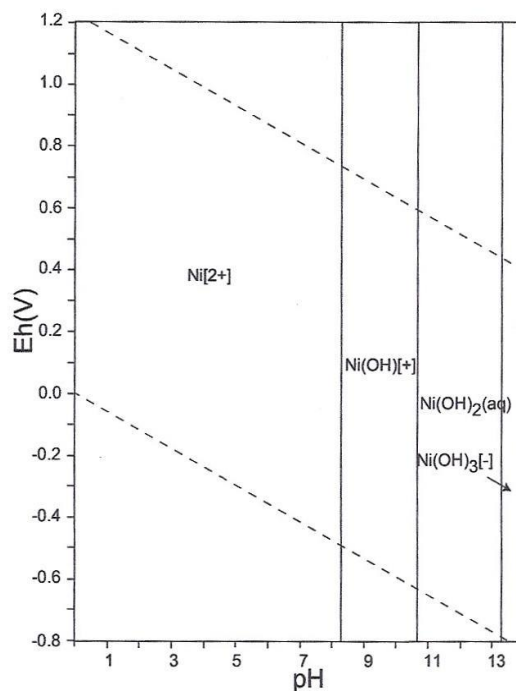
Διάγραμμα 2. Επίδραση του pH του εδάφους στην εκχύλιση Νί με 0.01M Sr(NO₃) σε δύο διαφορετικά εδάφη (μάργες και οργανικά εδάφη) που έχουν μολυνθεί από τις εκπομπές ενός διυλιστηρίου Νί στο Port Colborne, στο Ontario (Siebielec και Chaney, 2006).

Οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο εδαφικό διάλυμα διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό, από 3-150 μg l⁻¹, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Οι μορφές Νί στο εδαφικό διάλυμα ορίζονται ως εξής: κατιόντα: Ni²⁺, NiOH⁺, NiHCO₃⁺ και ανιόντα: HNiO₂⁻, Ni(OH)₃⁻. Επίσης πολύπλοκες ενώσεις όπως το Ni(OH)₂ και NiSO₄, σχετικά υψηλής σταθερότητας, είναι γνωστό ότι εμφανίζονται στο εδαφικό διάλυμα (Kabata-Pendias και Sadurski, 2004).

Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Νί - Η βιοδιαθεσιμότητα και οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο εδαφικό διάλυμα, εξαρτάται από τις συνολικές του ποσότητες στο έδαφος, το pH του εδάφους, την ΙΑΚ, τα ένυδρα οξείδια και την υφή και ορυκτολογία του εδάφους.

(1) pH - Η διαλυτότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα φυτά είναι γνωστό ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη με το pH. Οι επιδράσεις του pH στην χημική σύσταση του Ni στο έδαφος (διάγραμμα 3), έχουν αποδειχθεί μέσω μελετών της προσρόφησης του εδάφους, της εφαρμογής καθαρισμού λυμάτων, την ποιοτική αποκατάσταση των σερπεντινικών εδαφών καθώς και μελέτες απορρόφησης από τα φυτά.

Επίσης, το pH επηρεάζει την καθίζηση του Ni με άλλες ενώσεις, όπως τα φωσφορικά άλατα. Έχει αναφερθεί ότι ο σχηματισμός των Ni-P σύμπλοκων θα μπορούσε να προκύψει σε τιμές $\text{pH} \geq 7$ μειώνοντας την τοξικότητα του Ni στα εδάφη.



Διάγραμμα 3. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το Ni (Takeno, 2005).

(2) Οργανική ύλη - Ανάλογα με τη φύση της, η οργανική ουσία μπορεί να ακινητοποιήσει ή κινητοποιήσει τα μέταλλα. Η στερεή οργανική ουσία (σωματίδια) δεσμεύει το Ni και το καθιστά λιγότερο διαθέσιμο στα φυτά. Είναι μια κοινή πρακτική στα σερπεντινικά εδάφη προσθέτοντας άσβεστο ή οργανική ουσία ή και τα δύο. Αυτό συμβαίνει επειδή η οργανική ουσία μπορεί να αυξήσει την προσροφητική ικανότητα των εδαφών στα μέταλλα.

(3) Άλλοι παράγοντες - Αν και δεν υπάρχουν ισχυρές αποδείξεις, η συγκέντρωση του Ni στα διάφορα κλάσματα του εδάφους τείνει να αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και μπορεί να γενικευθεί ως άμμος <ιλύς <άργιλος. Αυτό δείχνει το ρόλο της ΙΑΚ στη διατήρηση του Ni στο έδαφος.

(4) Παράγοντες των φυτών - Όπως και στα άλλα μέταλλα, η πρόσληψη του Ni από τα φυτά ποικίλει ανάλογα με το είδος και την ποικιλία. Επιπλέον, το Ni συσσωρεύεται διαφορετικά μεταξύ των διάφορων μερών των φυτών και τείνει να συσσωρεύεται περισσότερο στα νεότερα φύλλα (Adriano, 2001).

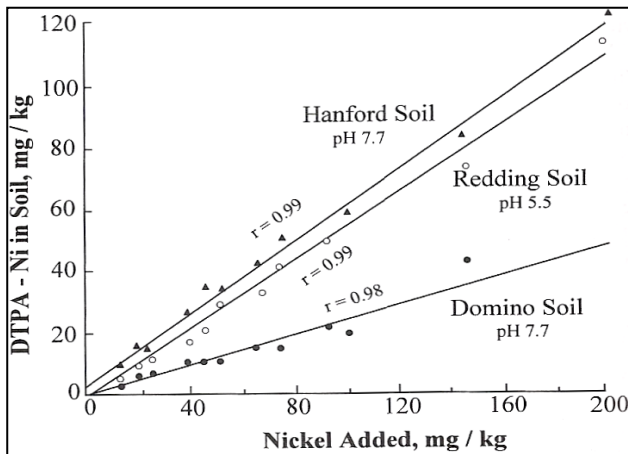
Επίδραση του νικελίου στα φυτά - Αν και το Ni είναι τοξικό για τους οργανισμούς σε υψηλά επίπεδα, ποσότητες αυτού του στοιχείου απαιτούνται για πολλές βιολογικές διαδικασίες. Για παράδειγμα, το Ni είναι συστατικό σε τέσσερα ένζυμα. Γενικά, η περιεκτικότητα του Ni στα φυτά φαίνεται να είναι τελείως ελεγχόμενη από τις ιδιότητες του εδάφους και την προέλευση του. Ωστόσο, οι ικανότητες των φυτών να απορροφούν Ni είναι ένας ακόμα ισχυρός παράγοντας. Το νικέλιο απορροφάται από τα φυτά πολύ εύκολα, ειδικά στην ιοντική μορφή Ni^{2+} και όχι τόσο, όταν είναι σε χηλικές ενώσεις (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Σε γενικές γραμμές, όταν οι συγκεντρώσεις του Ni στον φυτικό ιστό υπερβαίνει τα 50 ppm DW, τα φυτά υποφέρουν και εκδηλώνουν συμπτώματα τοξικότητας. Εξαιρέσεις αποτελούν τα ενδημικά είδη στα σερπεντινικά εδάφη ή τους λεγόμενους φυτό- συσσωρευτές Ni, τα οποία μπορεί να περιέχουν πολλές χιλιάδες ppm Ni (Adriano, 2001).

Το πιο σύνηθες σύμπτωμα της φυτοτοξικότητας από νικέλιο είναι η χλώρωση και στην συνέχεια το κιτρίνισμα και η νέκρωση των φύλλων. Αυτό προκαλείται κυρίως από την αλληλεπίδραση του Ni με τον Fe. Τα χαμηλά επίπεδα Fe στα φύλλα συνδέεται με τοξικές συγκεντρώσεις Ni στην ανάπτυξη. Η εύκολη διαθεσιμότητα του Ni στα φυτά είναι πραγματικά σημαντική για το περιβάλλον. Τα αυξημένα επίπεδα Ni στα βρώσιμα φυτά συνδέονται με κινδύνους για την υγεία (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Γενικά, η συνολική ποσότητα Ni στα εδάφη δεν αποτελεί αξιόπιστο δείκτη της βιοδιαθεσιμότητας των φυτών και της κινητικότητας του. Έτσι, για αυτό το σκοπό συνήθως χρησιμοποιείται το εκχυλίσμο κλάσμα. Ακριβώς όπως και με τα άλλα ιχνοστοιχεία, αρκετά εκχυλιστικά μέσα προσπάθησαν να συσχετίσουν το βιοδιαθέσιμο Ni στα φυτά με το εκχυλίσμο Ni από τα εδάφη: ήπια οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις. Ορισμένα εκχυλιστικά μέσα, όπως είναι το διάλυμα DTPA, μπορεί να προβλέψει την πρόσληψη Ni από τα φυτά αρκετά καλά.

Επιπλέον, έχει βρεθεί μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του εκχυλισμένου Ni μέσω του DTPA και της συνολικής ποσότητας του εν λόγω στοιχείου που προστίθεται στο έδαφος (διάγραμμα 4). Η εκχυλισσιμότητα του Ni είναι παρόμοια σε όξινο περιβάλλον (pH 5.5) και σε ουδέτερα εδάφη (pH 7.0), αλλά είναι σημαντικά χαμηλότερη σε ασβεστολιθικά εδάφη (pH 7.7) (Adriano, 2001).



Διάγραμμα 4. Συσχέτιση εκχυλίσμου Ni με DTPA με το συνολικό Ni στα εδάφη. Ο εμπλουτισμός Ni έγινε μέσω πρόσθετης λυματολάσπης σε διάφορα ποσοστά έως και 4% (κατά wt.). Στα εδάφη φυτεύτηκαν διαδοχικές καλλιέργειες μαρουλιού και σέσκουλου και μετά προσδιορίστηκε το εκχυλίσμο Ni (Valdares et al., 1983).

Επίδραση του Ni στον άνθρωπο - Η αντίδραση του ανθρώπου στο Ni εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων Ni, τη συγκέντρωση, τη διάρκεια και το είδος της έκθεσης καθώς και την ευαισθησία και την φυσική κατάσταση του εκτιθέμενου ατόμου (Adriano, 2001).

Η μέση περιεκτικότητα του Ni στους ανθρώπινους ιστούς εκτιμάται περίπου σε $88 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Li, 2000). Η ανεπάρκεια Ni φαίνεται πως είναι απίθανο να συμβεί στον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, έχουν καθοριστεί οι τιμές Ni για τους ενήλικες στα $25\text{-}35 \mu\text{g d}^{-1}$. Χαμηλότερη πρόσληψη Ni μπορεί να προκαλέσει κάποια δυσλειτουργία στον μεταβολισμό του λίπους, αλλά συνήθως η ανθρώπινη διατροφή περιέχει επαρκείς ποσότητες Ni.

Γενικά, το νικέλιο περιέχεται σε ένζυμα που εμπλέκονται σε τουλάχιστον πέντε μεταβολικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής και της κατανάλωσης μοριακού υδρογόνου, υδρόλυση της ουρίας, αντίστροφη οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, μεθανογένεση και αποκατάσταση των ριζών ανιόντων.

Έρευνες σχετικά με την τοξικότητα του νικελίου έχουν αναφέρει διάφορες επιδράσεις, μεταξύ των οποίων οι σημαντικότερες είναι αναπτυξιακές, γονιδιοτοξικές, νευρολογικές, αναπαραγωγικές, και καρκινογόνες. Σε γενικές γραμμές, οι διαλυτές ενώσεις του Ni είναι πιο τοξικές από τις λιγότερο διαλυτές ενώσεις (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Τα άτομα γενικά, μπορούν να εκτίθενται σε Ni στο χώρο εργασίας ή μέσω της επαφής με αντικείμενα καθημερινής χρήσης, όπως κοσμήματα και μαγειρικά σκεύη από ανοξείδωτο χάλυβα. Πιθανή δερματίτιδα που προκαλείται από την επαφή αυτή, είναι φαγούρα στα δάχτυλα, στους καρπούς και τους βραχίονες και είναι η πιο συχνή επίπτωση για τον άνθρωπο μετά από μακροχρόνια έκθεση σε Ni.

Επίσης έχουν αναφερθεί σε ανθρώπους μετά από έκθεση μέσω της εισπνοής σε Ni, διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος, όπως το άσθμα και ο αυξημένος κίνδυνος χρόνιων αναπνευστικών λοιμώξεων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν ενδείξεις καρκινογένεσης από πρόσληψη Ni μέσω της τροφής ή νερού (Adriano, 2001).

Το νικέλιο θα πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγάλη προφύλαξη στον τομέα της βιομηχανίας καθώς είναι εξαιρετικά τοξικό όταν εισπνέεται. Ο καρκίνος του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας ήταν οι πιο συχνές μορφές που αναφερόντουσαν σε εργαζομένους διυλιστηρίων νικελίου. Έως και το 55 % του εισπνεόμενου ελαφρώς-διαλυτού Ni διατηρείται στους πνεύμονες. Ωστόσο, όταν απορροφηθεί από το αίμα, κατά κύριο λόγο αποβάλλεται με τα ούρα (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Επίδραση του νικελίου στα ζώα - Το νικέλιο υπάρχει στους ιστούς των θηλαστικών και κυμαίνεται από 8 έως 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Η αυξημένη χορήγηση υδατοδιαλυτών ενώσεων Ni (NiCl_2) σε ζώα οδήγησε σε οξεία τοξικότητα, όπως ανοσολογική αναστολή των κυττάρων της σπλήνας, υπεργλυκαιμία, νεφροτοξικότητα, υποθερμία, ηπατική τοξικότητα, στεφανιαία αγγειοσύσπαση (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007). Αρκετές άλλες χρόνιες επιδράσεις έχουν σημειωθεί, όπως: πνευμονική βλάβη, νεφρική δυσλειτουργία, βλάβες αρτηριοσκλήρυνσης και αλλεργία. Επίσης έχει αναφερθεί καρκινογόνος δράση και ιδιαίτερα στην αναπαραγωγή και τερατογένεσεις (ATSDR, 2002α).

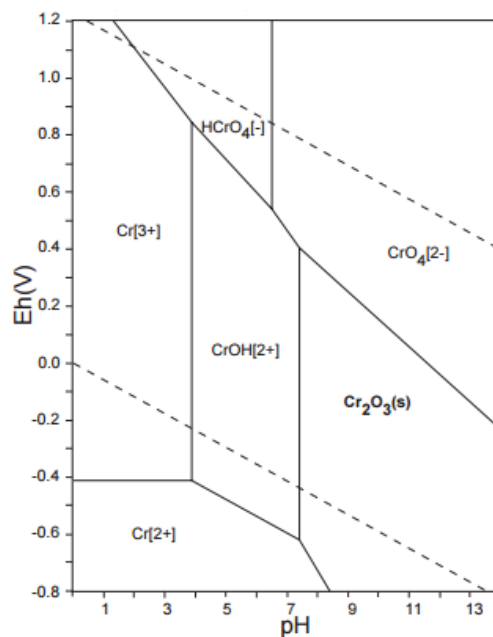
4.2 ΧΡΩΜΙΟ

Το χρώμιο ανήκει στην ομάδα VI - B του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 52, σημείο τήξης στους 1857 °C και τέσσερα σταθερά ισότοπα (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr). Το χρώμιο έχει ασημένιο χρώμα, είναι λαμπερό και εύπλαστο. Διαλύεται εύκολα σε μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα. Επίσης, παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα αριθμών οξείδωσης, το οποίο κυμαίνεται από -II έως VI, αλλά συνήθως εντοπίζεται με τους βαθμούς 0, III (η πιο σταθερή μορφή) και VI. Οι πιθανές μορφές του Cr στα εδάφη σύμφωνα με τις τιμές του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού είναι οι τρισθενείς Cr^{3+} και CrO_2^- και οι εξασθενείς $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και CrO_4^{2-} .

Παραγωγή και χρήση - Ο χρωμίτης είναι το σημαντικότερο μετάλλευμα Cr και η παγκόσμια παραγωγή του είναι της τάξεως των 9 εκατομμυρίων τόνων. Οι κυριότερες χρήσεις Cr αφορούν την μεταλλουργία, τα πυρίμαχα προϊόντα και τις χημικές βιομηχανίες. Η κυριότερη βιομηχανική εφαρμογή του Cr είναι η κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα (ατσάλι). Ακολουθεί η χρήση του Cr για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών (τούβλα, σκεύη κα), χάρις του υψηλού σημείου τήξης αλλά και λόγω του αδρανούς χημικού χαρακτήρα του. Επίσης, τα χημικά προϊόντα Cr χρησιμοποιούνται στην βυρσοδεψία, στους καταλύτες, στις χρωστικές ουσίες, στα υφάσματα, στα χημικά, στα συντηρητικά ξύλου και στα μελάνια εκτύπωσης.

Το χρώμιο στην φύση - Το χρώμιο έχει έντονη παρουσία στο περιβάλλον και εντοπίζεται σε διάφορες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, το έδαφος, το νερό και σε κάθε βιολογικό παράγοντα. Ο μέσος όρος συγκέντρωσης Cr παγκοσμίως έχει οριστεί στα 54 mg/kg. Το Cr συναντάται στον φλοιό της γης συχνότερα σε σχέση με το Co, Cu, Zn, Mo, Pb, Ni και το Cd. Τα επίπεδα του Cr στα εδάφη είναι ιδιαίτερα χαμηλά και μπορεί να φτάσουν μέχρι και το 5.23 % (NAS, 1974). Η συγκέντρωση του στα εδάφη καθορίζεται κυρίως από την παρουσία του στα μητρικά πετρώματα. Τα εδάφη που προέρχονται από σερπεντινιτικά πετρώματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr που μπορεί να ξεπεράσουν και τα 100000 mg/kg. Ο σερπεντίνης που είναι τύπος υπερβασικού πυριγενούς πετρώματος, μπορεί να περιέχει κατά μέσο όρο 1800 ppm Cr (Cannon, 1978). Στα πετρώματα, το Cr βρίσκεται συνήθως με την μορφή του χρωμίτη (FeOCr_2O_3). Όλα τα ορυκτά που περιέχουν χρώμιο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην χημική αποσάθρωση χάρις του μεγάλου ειδικού τους βάρους. Τα Cr-ορυκτά είναι πιθανόν να σχετίζονται με πυρόξενους, αμφίβλους και μαρμαρυγίες. Το Cr εμφανίζεται κυρίως (>80 % της ολικής συγκέντρωσης) στο υπολειμματικό κλάσμα (Kabata-Pendias, 2001).

Το χρώμιο στα εδάφη - Η κατανομή του Cr στο εδαφικό προφίλ δεν ακολουθεί συγκεκριμένη συμπεριφορά. Η πορεία του Cr στα εδάφη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η παρουσία δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, ο βαθμός οξείδωσης, το pH, ανόργανα συστατικά του εδάφους, διάφορα ιόντα και σύμπλοκες ενώσεις. Οι παραπάνω παράγοντες ελέγχουν τις διεργασίες που ρυθμίζουν την κατανομή του Cr στην στερεά και υγρή φάση του εδάφους. Αυτές οι διεργασίες αφορούν την υδρόλυση του Cr(III), την καθίζηση / διαλυτοποίηση του Cr(III) και του Cr(VI), οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του Cr(VI) και του Cr(III) και απορρόφηση / εκρόφηση του Cr(VI).



Διάγραμμα 5. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το Cr (Takeno, 2005).

Τα οξείδια Fe και Al, καθώς και ο καολινίτης και ο μοντμοριλονίτης θεωρούνται ισχυροί δεσμευτές του Cr(VI) με τα οξείδια Fe να δεσμεύουν πιο ισχυρά το CrO_4^{2-} . Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση Cr(VI) ήταν μεγαλύτερη σε χαμηλό pH και σε ισχυρή παρουσία καολινίτη και κρυσταλλικών οξειδίων Fe (Zachara et al., 1989). Όπως και άλλα μέταλλα, το Cr(III) απορροφάται άμεσα και επιλεκτικά από τα οξείδια Fe και Mn και τα αργιλικά ορυκτά. Η αντίδραση είναι ακαριαία με το 90 % του προστιθέμενου Cr να απορροφάται από τα οξείδια και τα αργιλικά ορυκτά μέσα στις πρώτες 24 ώρες. Η απορρόφηση του Cr(III) αυξάνεται με την αύξηση του pH και της οργανικής ουσίας του εδάφους, ενώ μειώνεται με την παρουσία ανταγωνιστών ιόντων ή διαλυτών οργανικών ενώσεων στο εδαφικό διάλυμα. Η αύξηση της απορρόφησης του Cr(III) με την αύξηση του pH οφείλεται στην ανταλλαγή κατιόντων των υδρολυμένων ενώσεων. Η απορρόφηση του Cr από την οργανική ουσία και από τα οξείδια Fe μπορεί να ερμηνεύσει την ακινητοποίηση του Cr(III) στα εδάφη. Σύμφωνα με το ICDA (2001) και το Department of Soil Protection, Netherlands (1994) το ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικών συγκεντρώσεων χρωμίου είναι τα 100 ppm.

Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του Cr - Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα, διαλυτότητα, μεταβολή, speciation και πρόσληψη του Cr είναι :

(1) pH - Το pH αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα εφόσον επηρεάζει την διαλυτότητα του Cr και συνεπώς την απορρόφηση του από τα εδάφη και την βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Ο Cary et.al (1977) βρήκε ότι η αναγωγή είναι πιο ραγδαία σε όξινα από ότι σε αλκαλικά εδάφη.

(2) Βαθμός οξείδωσης - Ο βαθμός οξείδωσης του Cr είναι πολύ σημαντικός παράγοντας που χαρακτηρίζει την κινητικότητα του αλλά και τον ρόλο του στην θρέψη των φυτών και του ανθρώπου. Η εξασθενής μορφή του Cr είναι πιο τοξική στα έμβια όντα και πιο κινητή στα επιφανειακά εδάφη σε σχέση με την τρισθενή του μορφή.

(3) Οξειδοαναγωγικό δυναμικό - Η αναγωγή του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτω από ορισμένες εδαφικές συνθήκες. Έτσι, όπως θεωρείται απαραίτητη η παρουσία των Mn οξειδίων που ενεργούν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων για την οξείδωση, έτσι και οι δότες ηλεκτρονίων είναι απαραίτητοι για την διαδικασία αναγωγής. Η οργανική ουσία και ο Fe(II) μπορούν να ενεργούν στα εδάφη σαν δότες ηλεκτρονίων. Έτσι, η αναγωγή μπορεί να είναι αμελητέα σε εδάφη φτωχά σε οργανική ουσία ή/και διαλυτό Fe (Korte et al., 1976). Αλλά οργανικά συστατικά, όπως είναι το κιτρικό οξύ, το γαλακτικό οξύ και το οξικό οξύ, μπορούν να ενεργούν και σαν χηλική ένωση για το Cr(III) και σαν δότες ηλεκτρονίων για την αναγωγή του Cr(VI) (James και Bartlett, 1983). Αυτά τα συστατικά μπορεί να βρίσκονται στα εδάφη ως προϊόντα αποδόμησης οργανικών αποβλήτων ή ως μεταβολίτες που εκκρίνονται από τις ρίζες των φυτών.

(4) Οξείδια Fe και Mn - Ο Bartlett και James (1979) κατέληξαν ότι η απορρόφηση του Cr(III) από τα οξείδια Mn είναι το πρώτο βήμα για την οξείδωση του από το Mn. Σε αερόβιες εδαφικές συνθήκες, τα οξείδια Mn ουσιαστικά καλύπτουν τις επιφάνειες της αργίλου και των οξειδίων Fe. Τα οξείδια Mn έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα στα βαρέα μέταλλα, λόγω της μεγάλης αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας τους. Οι Korte et al., (1976) παρατήρησαν ότι στα εδάφη που είναι πλούσια σε ελεύθερα οξείδια Mn και Fe επιβραδύνεται σημαντικά η μετακίνηση του Cr(VI). Ο Long (1983) κατέληξε στο ότι πρωτίστως τα οξείδια Mn και δευτερευόντως τα οξείδια Fe παίζουν σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση του Cr από τα ιζήματα. Υπό συνθήκες πεδίου, τα οξείδια Mn βρίσκονται σε ενεργή μορφή και ενεργούν σαν δεσμός ηλεκτρονίων μεταξύ του Cr(III) και του ατμοσφαιρικού O₂ και έτσι η ποσότητα του Cr(III) που οξειδώνεται σε Cr(VI) είναι περίπου ανάλογη με την ποσότητα του Mn που ανάχθηκε. Η παρουσία των οξειδίων Fe (είτε άμορφα είτε κρυσταλλικά), ειδικά σε χαμηλό pH, διευκολύνει την απορρόφηση του Cr (Rai et al., 1989). Ωστόσο, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, όπως είναι το SO₄²⁻ και ο διαλυτός οργανικός άνθρακας που ανταγωνίζονται για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης, μπορούν να μειώσουν την απορρόφηση του Cr.

Το χρώμιο στα φυτά - Μικρές ποσότητες χρωμίου έχουν δείξει ότι βοηθούν την ανάπτυξη των φυτών. Παρά την μικρή μετακίνηση του Cr στον βλαστό του φυτού, η περιεκτικότητα του στο έδαφος επηρεάζει την ποσότητα του στους ιστούς. Σε φυσιολογικά εδάφη, η περιεκτικότητα Cr στα φυτά συνήθως είναι μικρότερη από 1 ppm, ενώ σπάνια ξεπερνά τα 5 ppm (Pratt, 1966). Ωστόσο, υπάρχουν και φυτά συσσωρευτές Cr. Ο Peterson (1975) βρήκε ότι πολλά είδη φυτών έχουν προσαρμοστεί σε σερπεντινικά εδάφη, όπου περιέχουν μεγάλες ποσότητες Cr. Τα συμπτώματα που προκαλεί η φυτοτοξικότητα από Cr είναι καχεκτικά φυτά, φτωχό ριζικό σύστημα, κατσαρά και αποχρωματισμένα φύλλα. Επίσης, κάποια φυτά μπορεί να παρουσιάσουν καφέ-κόκκινα φύλλα με μικρές νεκρωτικές κηλίδες ή να κοκκινισμένους τους κύριους ιστούς (Pratt, 1966).

Επιπτώσεις του Cr στον άνθρωπο - Το χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως ισχυρό καρκινογόνο για τον άνθρωπο από την Διεθνή Κοινότητα Έρευνας κατά του Καρκίνου. Η καρκινογένεση από Cr είναι γνωστή από τον 19^ο αιώνα, όπου εμφανίστηκαν καρκινικοί ρινικοί όγκοι σε εργαζόμενους στην Σκωτία που δούλευαν σε χρωστικές ουσίες Cr. Το αναπνευστικό σύστημα είναι το βασικότερο όργανο που εμφανίζονται τοξικότητες του Cr(VI) και του Cr(III) από βραχυχρόνια ή μακροχρόνια έκθεση μέσω της εισπνοής. Συμπτώματα οξείας έκθεσης είναι ο βήχας, η δύσπνοια και άσθμα, ενώ τα συμπτώματα της μακροχρόνιας έκθεσης αφορούν διάτρηση και έλκος του διαφράγματος, βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων και πνευμονία (ATSDR, 1993, WHO, 1988). Η δερματίτιδα είναι η πιο χαρακτηριστική αντίδραση του δέρματος στην επαφή του με το Cr(VI).

Η σημαντικότητα του Cr στις βιολογικές διαδικασίες των ζώων και του ανθρώπου εξαρτάται από το βαθμό οξειδωσης του μετάλλου. Μικρές ποσότητες Cr είναι απαραίτητες στη διατροφή του ανθρώπου για το μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και του λίπους, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα Cr στο πόσιμο νερό και στα τρόφιμα να είναι ιδιαίτερης σημασίας. Ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται άμεσα στο Cr από την τροφή, το πόσιμο νερό αλλά και μέσω του αέρα που αναπνέει, με την μέση ημερήσια πρόσληψη να φτάνει τα 0.03μg, τα 2μg και τα 60μg Cr αντίστοιχα (ATSDR, 1993).

4.3 ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Το κοβάλτιο έχει ατομικό αριθμό 27, ατομικό βάρος 58.93 και ειδικό βάρος 8.9. Είναι ένα λευκό-ασημί μέταλλο, ανθεκτικό στη διάβρωση και σε αλκάλια, αλλά είναι διαλυτό σε οξέα. Από γεωχημική άποψη είναι παρόμοιο με το νικέλιο και εμφανίζει οξειδωτική κατάσταση της τάξεως II ή III (Adriano, 2001).

Παραγωγή και χρήση - Η παγκόσμια ετήσια εξόρυξη Co το 2000 ήταν 35.6 kt (USGS, 2004) και το 2003 ήταν 43.03 kt (WMSY, 2004). Η μεγαλύτερη ποσότητα Co χρησιμοποιείται για ειδικά κράματα. Η χρήση του Co είναι πολύ ευρεία και περιλαμβάνεται σε αρκετές βιομηχανίες, όπως η παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, εξοπλισμού αεροδιαστημικής και ηλεκτρολυτικών και μαγνητικών συσκευών. Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης, σε χημικές καταλύσεις στη σύνθεση καυσίμων, σε χρώματα και ως σκληρυντικό πλαστικού.

Ο κλάδος της φαρμακευτικής χρησιμοποιεί το κοβάλτιο για την παραγωγή ιατρικών και κτηνιατρικών φαρμάκων. Το ραδιονουκλεϊδίο ^{60}Co έχει χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες θεραπείες ως πηγή ακτινοβολίας Γ. Αυτό το ραδιονουκλεϊδίο έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σε ειδικούς εξοπλισμούς στην παραγωγή χάλυβα.

Εκτιμάται ότι περίπου το 2 % του χρησιμοποιούμενου Co στη μεταλλουργική βιομηχανία έχει απορριφθεί σαν λυματολάσπη (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Το κοβάλτιο στα εδάφη - Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στο έδαφος προέρχεται κυρίως από το μητρικό υλικό. Οι παγκόσμιες μέσες τιμές Co στα επιφανειακά εδάφη κυμαίνονται μεταξύ 4.5 - 12 mg kg⁻¹, όπου η υψηλότερη αφορά τα βαριά αργιλώδη εδάφη και η χαμηλότερη τα ελαφρά αμμώδη και τα οργανικά εδάφη.

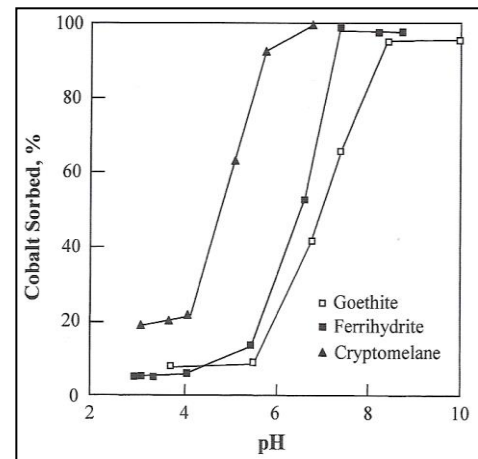
Η συγκέντρωση και η κατανομή του Co στο εδαφικό προφίλ εξαρτάται από τις διεργασίες εδαφογένεσης και ως εκ τούτου διαφέρουν τα εδάφη των διαφόρων κλιματικών ζωνών. Συνήθως, υψηλές συγκεντρώσεις Co στα επιφανειακά εδάφη βρίσκονται σε άνυδρες και ημίξηρες περιοχές. Ελαφριά εδάφη που αναπτύχθηκαν από καταθέσεις παγετώνων κάτω από ήπιο υγρό κλίμα συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες Co.

Φυσιολογικές υψηλές συγκεντρώσεις σε Co παρατηρούνται σε έδαφος που προέρχεται από σερπεντινικά πετρώματα, 10-520 mg kg⁻¹ και σε εδάφη γύρω από κοιτάσματα μεταλλευμάτων, 13-85 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Αρκετοί παράγοντες, είναι γνωστό ότι επηρεάζουν τη προσρόφηση του Co από τα εδάφη. Διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη του Co από τα συστατικά του εδάφους ήταν της τάξης: ιλλίτης >

καολινίτης > άργιλος > ιζηματογενή τύρφη > μοντμοριλλονίτης. Οι Taylor και McKenzie έχουν δείξει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, σχεδόν το σύνολο του Co στο έδαφος θα μπορούσε να εξηγηθεί από την ποσότητα των Mn ορυκτών που υπάρχουν στο έδαφος, αναφέροντας ότι αυτά τα συγκεκριμένα μέταλλα μπορεί να αποτελέσουν σημαντικές δεσμευτικές ενώσεις για το Co. Η προσρόφηση του Co από τα Fe και Mn οξείδια ως συνάρτηση του pH φαίνεται στο διάγραμμα 6 (Adriano, 2001).

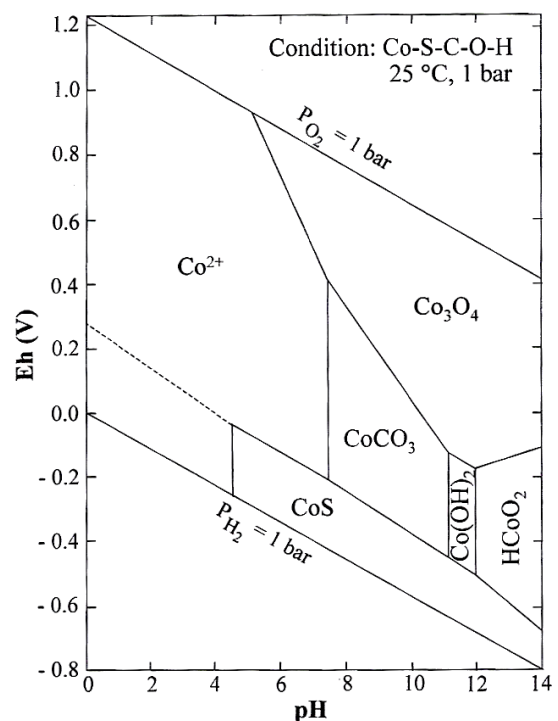
Έτσι, τα ένυδρα οξείδια του Fe και Mn είναι μέγιστης σημασίας. Τα οξείδια του Fe έχουν ισχυρή συγγένεια με την επιλεκτική προσρόφηση του Co. Αυτό φαίνεται στην κατανομή Co στο εδαφικό προφίλ που δείχνει τη στενή σχέση μεταξύ των επιπέδων του Fe και του Co σε ένα συγκεκριμένο εδαφικό ορίζοντα. Οι συγκεντρώσεις του Co είναι πάντοτε υψηλότερες σε ορίζοντες B όπου ο Fe είναι συγκεντρωμένος (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).



Διάγραμμα 6. Απορρόφηση Co σε οξείδια του Fe και Mn συναρτήσει του pH (τροποποιήθηκε από Backes et. al., 1995)

Διάφοροι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαθεσιμότητα του Co στα φυτά. Οι ακόλουθοι τύποι εδάφους έχουν την τάση να δημιουργούν ανεπάρκεια Co στα φυτά: εδάφη ισχυρής έκπλυσης, όξινα, αμμώδη εδάφη, εδάφη που προέρχονται από γρανίτες, ορισμένα εξαιρετικά ασβεστώδη και ορισμένα τυρφώδη εδάφη (Adriano, 2001).

Οι χημικές μορφές του Co στο έδαφος εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο (διάγραμμα 7). Τόσο η μείωση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού όσο και η μείωση του pH στο έδαφος μπορεί να οδηγήσουν στη διαλυτοποίηση του ιζηματογενούς ή του προσροφημένου Co. Η οξείδωση του Co^{2+} σε Co^{3+} , ιδίως από τα οξείδια του Mn, είναι μια κοινή διαδικασία στα εδάφη. Οι αντιδράσεις ανταλλαγής εμπλέκονται στην προσρόφηση Co από οξείδια του Mn, που οδηγούν στο σχηματισμό του $Co(OH)_2$ που καθιζάνει στην επιφάνεια των οξειδίων.



Διάγραμμα 7. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το κοβάλτιο (Brookins, 1988).

Η σύσταση του εδάφους και η οργανική ουσία διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του Co στο έδαφος. Ο ρόλος της οργανικής ουσίας στη συμπεριφορά του Co είναι μεταβλητός και εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης και το pH. Παρά το γεγονός ότι εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία έχουν συνήθως χαμηλή συγκέντρωση σε Co και χαμηλή διαθεσιμότητα στα φυτά, οι Co-οργανικές χηλικές ενώσεις ίσως είναι άμεσα διαθέσιμες. Στα περισσότερα εδάφη, το κοβάλτιο κινητοποιείται μάλλον αργά και συνεπώς, οι συγκεντρώσεις του στην περιοχή του εδαφικού διαλύματος κυμαίνονται από 0,3 έως 87 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Kabata-Pendias και Pendias, 2001).

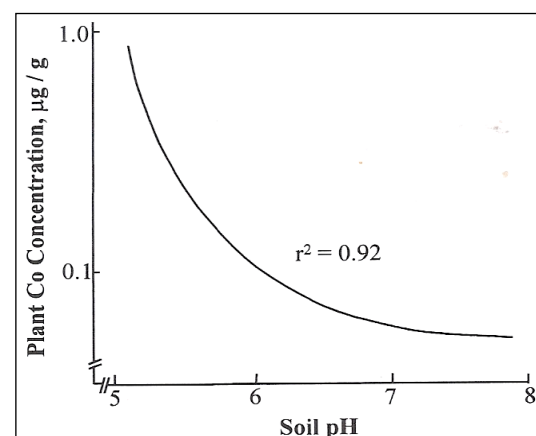
Συνήθη ιόντα που συναντώνται σε εδαφικά διαλύματα είναι: Co^{2+} , Co^{3+} , CoOH^+ και $\text{Co}(\text{OH})_3^-$. Επίσης, σύμπλοκες ενώσεις, όπως το $\text{Co}(\text{OH})_2$, το οποίο είναι σχετικά υψηλής σταθερότητας, μπορεί να εμφανιστεί στο εδαφικό διάλυμα (Kabata-Pendias και Sadurski 2004).

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την κατάσταση του Co στα φυτά είναι: οι ιδιότητες του εδάφους, συμπεριλαμβανομένων των επιπέδων του Mn και Fe, το pH του εδάφους και η υγρασία και οι παράγοντες των φυτών, όπως το στάδιο ανάπτυξης, το φυτικό είδος καθώς και ο τύπος του οργάνου. Το κοβάλτιο είναι σχετικά τοξικό για τα ζώα και τον άνθρωπο. Η ανεπάρκεια του Co είναι πολύ πιο σοβαρή από ό,τι τα πιθανά τοξικά επίπεδα στα φυτά.

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει την μειωμένη πρόσληψη του Co από τα φυτά με την αύξηση του pH του εδάφους. Για παράδειγμα, η άσβεστος φαίνεται να έχει σοβαρή επίπτωση στη απορρόφηση του Co από τα φυτά. Ο Prokhorovet σημείωσε ότι από όλες τις ιδιότητες που μελετήθηκαν, το pH του εδάφους είχε την μεγαλύτερη επίδραση στην προσρόφηση Co από το έδαφος.

Η σημαντική αντίστροφη σχέση της πρόσληψης Co από τα φυτά και του pH του εδάφους καταδεικνύεται στο διάγραμμα 8 (Adriano, 2001).

Διάγραμμα 8. Η συγκέντρωση Co σε καλλωπιστικό φυτό σε σχέση με το pH του εδάφους (τροποποιήθηκε από McLaren et. al., 1987).



Η εύρεση παρουσίας κοβαλτίου από την βόσκηση των ζώων αποτελεί εδώ και χρόνια μια πολύ μεγάλη πρόκληση. Μέσω διαλυμάτων οξικού οξέος και του EDTA, το εκχυλίσιμο Co αντιστοιχεί συνήθως στην άμεσα διαθέσιμη ποσότητα του μετάλλου.

Υπάρχουν ορισμένα στοιχεία εμπλουτισμού με κοβάλτιο σε μολυσμένα εδάφη. Στα επιφανειακά εδάφη γύρω από τις βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, το Co μπορεί να φθάσει έως και τα 154 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias και Pendias, 2001).

Επίδραση του Co στον άνθρωπο - Το κοβάλτιο εμφανίζεται σε όλους τους ιστούς των θηλαστικών και η συγκέντρωσή του ποικίλει από 5.5 - 230 mg kg⁻¹, με την υψηλότερη τιμή να υπάρχει στο ήπαρ και η χαμηλότερη στον εγκέφαλο (Jorgensen, 2000). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωσή του Co στον άνθρωπο έχει υπολογιστεί σε <20 μg kg⁻¹ (Li, 2000).

Το κοβάλτιο έχει ουσιαστική σημασία για τον άνθρωπο και για τα περισσότερα ζώα, ως συστατικό στοιχείο της βιταμίνης B₁₂. Το κοβάλτιο είναι πιθανό να δεσμεύεται από ορισμένες πρωτεΐνες και να αντικαθιστά άλλα δισθενή κατιόντα (π.χ., Zn, Mn) σε διάφορα ένζυμα, χωρίς οποιεσδήποτε επιπτώσεις. Ορισμένες οργανικές ενώσεις με το Co φαίνεται να συμμετέχουν στις διαδικασίες για τη σταθεροποίηση της δομής του DNA.

Η υπερβολική συγκέντρωση στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί μυοκαρδιοπάθεια, αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, υποθυρεοειδισμό, βλάβες στο πάγκρεας υπερπλασία του μυελού και μερικές μορφές καρκίνου (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

4.4 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος είναι ένα λευκό, σχετικά μαλακό μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και πυκνότητα 7.13 g cm^{-3} . Ανήκει στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό βάρος 65.38 και σημείο τήξης στους 420°C . Ο ψευδάργυρος είναι δισθενής σε όλες τις ενώσεις του.

Το ιόν Zn^{2+} είναι άχρωμο και υπάρχει σε ένυδρη μορφή σε όξινο και ουδέτερο υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, το υδροξείδιο του κατακρημνίζεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του, ο Zn αποτελεί μια ποικιλία από χλωρικά, χλωριούχα, θειικά και νιτρικά άλατα που είναι ευδιάλυτα στο νερό, ενώ τα οξειδία ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα και σουλφίδια είναι σχετικά αδιάλυτα στο νερό. Σε ξηρό αέρα ο Zn οξειδώνεται με βαθμό οξειδωσης II (Adriano, 2001).

Ο ψευδάργυρος, είναι γνωστό από το 1869, ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για τη ζωή. Διαφέρει χημικά από τα γειτονικά μεταβατικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, δεν λαμβάνει μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αλλά είναι ένα πολύ καλό οξύ κατά Lewis. Η δραστηριότητα του εξαρτάται από ένζυμα. Το πρώτο ένζυμο που πρέπει να αναγνωριστεί ως ένζυμο ψευδαργύρου είναι η καρβονική ανυδράση, (απαραίτητο για την αναπνοή σε θηλαστικά). Σήμερα, περισσότερα από 300 ένζυμα είναι γνωστό ότι εξαρτώνται από τον ψευδάργυρο για διαρθρωτικές λειτουργίες (Selinus et al, 2005).

Ο ψευδάργυρος είναι κατανεμημένος αρκετά ομοιόμορφα σε μαγματικά πετρώματα, ενώ σε ιζηματογενή πετρώματα συχνά είναι συγκεντρωμένος σε αργιλικά ιζήματα. Είναι πολύ κινητικό στοιχείο κατά τη διάρκεια των διαδικασιών της αποσάθρωσης και οι διαλυτές ενώσεις του, κατακρημνίζονται όταν αντιδράσουν με ανθρακικά άλατα (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Παραγωγή και χρήση - Η παγκόσμια παραγωγή ψευδαργύρου το 2000 ήταν 8.73 και το 2003 ήταν 9.17 εκατομμύρια τόνοι αντίστοιχα (WMSY 2004, USGS 2004). Σε σύγκριση με την παραγωγή του το 1998, έχει αυξηθεί κατά 15 %. Τα μεταλλεύματα ψευδαργύρου περιέχουν διάφορα στοιχεία, όπως Pb, Cu, Ag και Cd, εκ των οποίων το Cd είναι πιο στενά συνδεδεμένο με Zn (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Ο ψευδάργυρος κατατάσσεται τέταρτος στον κόσμο στην ετήσια κατανάλωση μεταξύ των μετάλλων, μετά τον Fe, Al, και Cu. Χρησιμοποιείται κυρίως ως μια προστατευτική επικάλυψη για το σίδηρο και τον χάλυβα. Επίσης, χρησιμοποιείται ευρέως ως προστατευτικό επίχρισμα σε μια σειρά μετάλλων για την πρόληψη της διάβρωσης και στα κράματα όπως του ορείχαλκου και του χαλκού. Τα γαλβανισμένα μέταλλα έχουν μια ποικιλία εφαρμογών στην οικοδομή, στις μεταφορές και στις

βιομηχανικές συσκευές. Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του αποτελούν συστατικά πολλών ειδών οικιακής χρήσης, συμπεριλαμβανομένων σκεύη, καλλυντικά, σκόνες, αλοιφές, αντισηπτικά, χρώματα, βερνίκια καθώς και καουτσούκ. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν γεωργικά λιπάσματα, εντομοκτόνα, σκληρυντικά τσιμέντου και σκυροδέματος, ως συντηρητικό του ξύλου καθώς και στην εκτύπωση και το στέγνωμα των υφασμάτων (Adriano, 2001).

Είναι ένα σημαντικό συστατικό διαφόρων κραμάτων και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην παραγωγή χημικών προϊόντων. Λόγω των πολλαπλών ιδιοτήτων του, η χρήση του έχει τεκμηριωθεί σε διάφορους τομείς, όπως μπαταρίες. Διάφορες χημικές ενώσεις του Zn έχουν οδοντιατρικές και ιατρικές εφαρμογές (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Πηγές ψευδαργύρου στο Περιβάλλον - Εκτός από τον Zn που προκύπτει από γεωγενείς διαδικασίες, όλες οι άλλες πηγές Zn στο έδαφος είναι ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι πιο κοινές πηγές ρύπανσης του Cd και Pb παράγουν επίσης υψηλές ποσότητες Zn στο περιβάλλον και είναι:

- Το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και σε κάποιο βαθμό ο μόλυβδος συνυπάρχουν στη λυματολάσπη των υπονόμων και των εκπομπών τήξης στη μεταλλουργία.
- Σημαντικές πηγές είναι τα λιπάσματα που περιέχουν ψευδάργυρο, τα αστικά λύματα καθαρισμού και η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα.
- Οι εξορυκτικές δραστηριότητες και η σύντηξη μετάλλων έχουν προσθέσει σημαντικά ποσά Zn στο περιβάλλον.

Οι κίνδυνοι από την εξόρυξη προκύπτουν από τη διασπορά και την αποχέτευση των υγρών αποβλήτων του ορυχείου, ενώ οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις των μετάλλων και άλλων ρύπων είναι η κύρια ανησυχία κατά την τήξη. Κατά τη σύντηξη, οι επιπτώσεις από αέριες εκπομπές φαίνεται να μειώνονται σημαντικά πέραν των 10 χιλιομέτρων (Adriano, 2001).

Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου - Δεδομένου ότι τα ιόντα Zn^{2+} απορροφώνται από τις ρίζες των φυτών μέσω της διάχυσης, όποιος παράγοντας προκαλεί αλλαγές στη διαλυτότητα ή την συγγένεια του Zn με τα συστατικά του εδάφους, είναι σημαντικός για την πορεία του ψευδαργύρου στο σύστημα έδαφος-φυτό. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

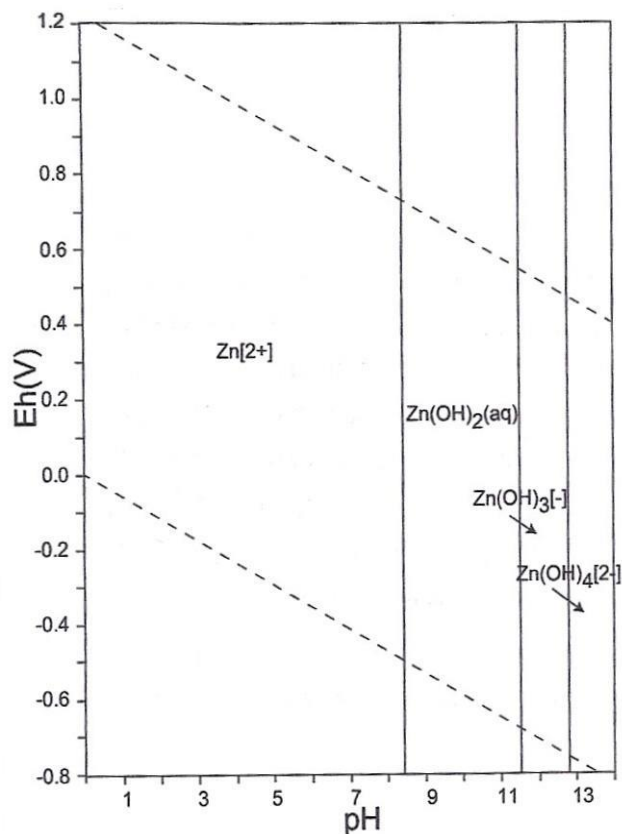
(1) pH - Μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν τη διαλυτότητα των μετάλλων στο έδαφος, το pH μπορεί να μελετηθεί πιο εύκολα. Σε γενικές γραμμές, η διαλυτότητα και η διαθεσιμότητα των μετάλλων στα φυτά είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το εδαφικό pH. Στα εδάφη με pH άνω του 7 η βιοδιαθεσιμότητα του Zn τείνει να μειωθεί σημαντικά. Η σοβαρή ανεπάρκεια Zn συνδέεται συχνά με εδάφη που έχουν αλκαλικό pH. Επίσης σε ασβεστολιθικά εδάφη, η ανεπάρκεια Zn μπορεί να είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη (Adriano, 2001).

Ενώ το αυξημένο pH του εδάφους εκφράζεται ως μειωμένη περιεκτικότητα σε μέταλλα στους ιστούς των φυτών, το αποτέλεσμα είναι να εκφράζεται άμεσα στην ικανότητα του εδάφους να απορροφά μέταλλα (διάγραμμα 9). Σε γενικές γραμμές, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της προσρόφησης και του pH του εδάφους. Υψηλό ανταλλάξιμο κλάσμα Zn επιτυγχάνεται συνήθως σε όξινες συνθήκες.

Αντίθετα, το υψηλό pH (δηλαδή > 6.5) επαναφέρει τον περισσότερο Zn σε μορφές που δεν είναι διαθέσιμες στα φυτά (Payne et al., 1988).

(2) Οξειδοαναγωγικό δυναμικό - Σε συνεχώς πλημμυρισμένα εδάφη, ο αδιάλυτος θειούχος ψευδάργυρος μπορεί να συσταθεί κάτω από έντονα αναγωγικές συνθήκες. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό έχει επίσης μια σημαντική επίδραση στη διαλυτότητα του Zn και συνεπώς τη βιοδιαθεσιμότητά του στα φυτά. Το αποτέλεσμα δεν έχει άμεση σχέση με τον Zn, δεδομένου ότι δεν μπορεί να μειωθεί υπό χαμηλές συνθήκες οξειδοαναγωγής (Adriano, 2001).

(3) Οργανική ουσία - Σε οργανικά εδάφη η βιοδιαθεσιμότητα ψευδαργύρου στα φυτά είναι γενικά χαμηλή. Έτσι, η ανεπάρκεια Zn εμφανίζεται συχνά στην κοπριά και στην τύρφη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό αδιάλυτων Zn-οργανικών σύμπλοκων ή λόγω της προσρόφησης από την οργανική ουσία του εδάφους, που καθιστούν τον Zn μη διαθέσιμο στα φυτά.



Διάγραμμα 9. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για τον ψευδάργυρο (Takeno, 2005).

Ο ψευδάργυρος στα εδάφη - Η περιεκτικότητα του Zn στα εδάφη εξαρτάται από τη φύση του μητρικού υλικού, την οργανική ουσία, την υφή και το pH. Καθώς τα εδάφη εξελίσσονται από το μητρικό υλικό της επιφάνειας της γης, αποκτούν σε διαφορετικό βαθμό τα στοιχεία που υπάρχουν σε αυτό. Εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά πετρώματα είναι εμπλουτισμένα σε Zn σε σύγκριση με τα εδάφη από γρανίτες και γνεύσιους.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά και την ανακατανομή των μετάλλων στο έδαφος είναι η απορρόφηση από τα φυτά και η αφαίρεση από την συγκομιδή, την διάβρωση, την έκπλυση καθώς και τις πρακτικές οργάνωσης. Μπορεί να γενικευθεί ότι ο εξαγωγίσιμος Zn μειώνεται με το βάθος (Adriano, 1986).

Ο ψευδάργυρος είναι άνισα κατανομημένος στο έδαφος και η συγκέντρωση του κυμαίνεται από 10 έως 300 mg kg⁻¹. Ο μέσος όρος παγκοσμίως του Zn υπολογίζεται σε 64 mg kg⁻¹. Το υψηλότερο ποσοστό Zn παρατηρείται σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Οι γεωργικές πρακτικές είναι γνωστό ότι αυξάνουν τον περιεχόμενο Zn στα επιφανειακά εδάφη.

Αν και ο Zn είναι πολύ κινητικός στα περισσότερα εδάφη, τα κλάσματα της αργίλου και η οργανική ουσία είναι σε θέση να τον δεσμεύσουν ισχυρά, ιδιαίτερα σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον pH. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσοστό της αργίλου ελέγχει μέχρι και το 60 % του Zn που κατανέμεται στο έδαφος. Γενικά, τα αργιλικά ορυκτά ποικίλλουν ως προς την ικανότητά τους να απορροφούν Zn, λόγω των διαφορών τους στην IAK, την ειδική επιφάνεια και την βασική δομή τους.

Προφανώς, υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης Zn: ο πρώτος σε όξινο περιβάλλον που σχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον που θεωρείται ότι επηρεάζεται πολύ από τα οργανικά υποστρώματα. Επίσης, τα υδροξείδια του Al, Fe, Mn φαίνεται να έχουν σημαντικό δεσμευτικό ρόλο στον Zn σε ορισμένα εδάφη (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Η προσρόφηση του Zn στο έδαφος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη συγκέντρωση του στο εδαφικό διάλυμα και την βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Οι μορφές ψευδάργυρου που βρίσκονται στο έδαφος και είναι διαλυτές στο νερό και προσροφώνται από τα κολλοειδή υλικά θεωρούνται βιοδιαθέσιμα στα φυτά. Αυτό το ποσό των υδατοδιαλυτών μορφών είναι συνήθως αμελητέο. Ωστόσο, σε μεγάλο βαθμό στα μολυσμένα εδάφη, οι μορφές αυτές μπορεί να είναι ποσοτικά σημαντικές.

Γενικά, η πραγματική βιοδιαθεσιμότητα Zn στο έδαφος μπορεί να προβλεφθεί καλύτερα από τη χρήση εκχυλιστικών μέσων που αποσπούν κλάσμα του συνολικού ποσού. Για τη μέτρηση της φυτοδιαθεσιμότητας έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία για διάφορα εκχυλιστικά μέσα, τα οποία διαφέρουν σημαντικά ως προς την ικανότητά τους να εξαγάγουν τον Zn από τα εδάφη. Μερικά από τα μέσα αυτά είναι HCl, MgCl₂, EDTA-(NH₄)₂CO₃, NH₄OAc και το dithizone.

Ο εκχυλίσμος Zn έχει θετική συσχέτιση με την συνολική ποσότητα Zn, την οργανική ουσία, την άργιλο και την IAK και αρνητική συσχέτιση με τα ελεύθερα CaCO₃, το pH του εδάφους και τις κορεσμένες βάσεις (Adriano, 1986).

Γενικά, είναι πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί η ρύπανση του Zn στο έδαφος. Οι ανθρωπογενείς επιβαρύνσεις Zn στα δασικά εδάφη είναι ως επί το πλείστον βιομηχανικής προέλευσης, ενώ ο Zn σε γεωργικές εκτάσεις μπορεί να προέρχεται και από πολλές άλλες πηγές. Η πορεία του Zn από διάφορες πηγές (ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, απόβλητα καθαρισμού λυμάτων, απόπλυση από γαλβανισμένα υλικά, κοπριά, απορρίμματα, σκωρίες και τέφρες) διαφέρει ανάλογα με την μορφή και τη χημική συγγένεια του με το έδαφος αλλά και με τις παραμέτρους του εδάφους (Kabata -Pendias et al., 1992).

Κοντά σε χυτήρια και μολυσμένες περιοχές, τα επίπεδα του Zn, μαζί με άλλα μέταλλα μπορεί να είναι αρκετά υψηλά, 443 έως 1112 mg kg⁻¹. Υψηλά επίπεδα Zn στο έδαφος γύρω από τις περιοχές εξόρυξης έχουν αναφερθεί από τους Angelone και Bini για τις διάφορες χώρες, ως εξής (σε mg kg⁻¹): Ολλανδία 1020, Αυστρία 8900 και την Ελλάδα, 10547 (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007), ενώ έχουν βρεθεί τιμές Zn σε επιφανειακά εδάφη κοντά σε χυτήρια μέχρι και 180000 mg kg⁻¹ (Dudka και Adriano, 1997).

Επίδραση του ψευδάργυρου στα φυτά - Ο ψευδάργυρος παίζει βασικό μεταβολικό ρόλο στα φυτά, με την ιδιότητα του ενεργού συστατικού σε διάφορα ένζυμα, όπως η αφυδρογονάση, πρωτεΐνάση, και πεπτιδάση. Έτσι, οι βασικές λειτουργίες του Zn σχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και τις αυξίνες, το RNA και τα ριβοσώματα. Επίσης επηρεάζει τη διαπερατότητα των μεμβρανών και σταθεροποιεί τα κυτταρικά συστατικά.

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στα φυτά παρατηρείται όταν το φυτό περιέχει λιγότερο από 20mg kg⁻¹ ενώ τοξικές επιδράσεις παρουσιάζονται όταν η συγκέντρωση υπερβαίνει τα 300 - 400 mg kg⁻¹.

Η τοξικότητα και η αντοχή των φυτών στον Zn, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της χρήσης λιπασμάτων καθώς και η επιδείνωση από λύματα και άλλες πηγές ρύπανσης, που ενισχύουν τις συγκεντρώσεις του Zn στα επιφανειακά εδάφη. Η φυτοτοξικότητα του ψευδαργύρου αναφέρεται σχετικά συχνά, ιδίως σε όξινα και σε λασπώδη εδάφη. Το όριο τοξικότητας για τον Zn εξαρτάται από τα είδη των φυτών, τον γονότυπο τους και από το στάδιο ανάπτυξης τους. Τα ευαίσθητα φυτά

πεθαίνουν όταν η συγκέντρωση του Zn υπερβαίνει τα 100 mg kg^{-1} και η φωτοσύνθεση σταματά όταν η συγκέντρωση είναι περισσότερη από 178 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Η πιθανή φυτοτοξικότητα από την υπερβολική εισροή Zn στα εδάφη υφίσταται επειδή είναι αρκετά ακίνητος στο έδαφος και η επαναφορά του σε μη διαθέσιμες μορφές συμβαίνει αργά στο έδαφος. Η φυτοτοξικότητα Zn είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας της μειωμένης απόδοσης και της ποιότητας των καλλιεργειών αλλά και γιατί η αποκατάσταση είναι δύσκολη, με μεγαλύτερη πιθανότητα να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα. Η εμφάνιση τοξικότητας Zn έχει συσχετισθεί με τη σύντηξη Zn, την εκ φύσεως τοπική υψηλή συγκέντρωση Zn ή διαδικασίες παραγωγής που προσθέτουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες Zn στα εδάφη (Adriano, 2001).

Επίδραση του ψευδάργυρου στον άνθρωπο - Η μέση συγκέντρωση Zn στους ιστούς του ανθρώπου είναι 33 mg kg^{-1} (Li, 2000). Ο ψευδάργυρος κατέχει σημαντικό ρόλο σε αρκετές θεμελιώδεις λειτουργίες στις μεταβολικές διαδικασίες, όπως και στα φυτά. Επίσης έχει ουσιαστική σημασία στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Η πρόσληψη του από τα τρόφιμα ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και συχνά από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ άλλων μετάλλων. Σημαντική ανταγωνιστική σχέση υπάρχει μεταξύ Zn-Cd και Zn-Cu. Επίσης, τα αυξημένα επίπεδα του Ca και Mg σε τρόφιμα αναστέλλουν τη διαθεσιμότητα του (Kabata-Pendias και Pendias, 1999). Τα πιο σοβαρά συμπτώματα από ανεπάρκεια Zn, είναι συχνές λοιμώξεις, διάρροια, επιβάρυνση της ανοσολογικής λειτουργίας, αλωπεκίαση, καθυστερημένη σεξουαλική και οστική ωρίμανση και ψυχικές διαταραχές. Επιπλέον, μπορεί να εμφανιστούν αρκετές άλλες δυσλειτουργίες, όπως διαταραχή επούλωσης των τραυμάτων και δερματικές βλάβες, μεγάλο μέγεθος σπλήνας και ήπατος, μειωμένη γέυση και οσμή (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Επίδραση του ψευδάργυρου στα ζώα - Ο ψευδάργυρος είναι πολύ ουσιαστικό στοιχείο για τα ζώα και επειδή δεν αποθηκεύεται στο σώμα, πρέπει να εφοδιάζονται συνεχώς μέσω της διατροφής τους. Τα ζώα εκτροφής είναι μάλλον ανεκτικά σε υψηλά επίπεδα Zn. Ωστόσο, τα ζώα που βόσκουν σε περιοχή χυτηρίων Zn μπορεί να υποφέρουν από τοξικότητα. Τα άλογα είναι τα πιο ευαίσθητα στον Zn και τα συμπτώματα είναι: αδυναμία, οστεοπόρωση και λεμφοειδή υπερπλασία της σπλήνας και των λεμφαδένων (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

4.5 ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε το 1817. Είναι ένα μαλακό, όλκιμο, ηλεκτροθετικό μέταλλο με ατομικό βάρος 112.4, πυκνότητα 8.64 g cm^{-3} και σημείο τήξης στους 321°C . Είναι ένα μέταλλο μετάβασης στην ομάδα II-B του περιοδικού πίνακα και είναι παρόμοιο στην εμφάνιση με τον ψευδάργυρο. Το κάδμιο, δεν έχει καθορισμένη γεύση ή οσμή και συνήθως συνδέεται με τον ψευδάργυρο. Είναι σχεδόν πάντα δισθενές σε όλες τις σταθερές ενώσεις και τα ιόντα του είναι άχρωμα. Τα ιόντα καδμίου σχηματίζουν αδιάλυτες συνήθως ένυδρες ενώσεις, με ανθρακικά, φωσφορικά και οξαλικά άλατα και σιδηροκυανιούχα. Γενικά, το μέταλλο παραμένει έντονα δεσμευμένο με άλλες ενώσεις στο έδαφος και το νερό (WHO, 1992).

Το Κάδμιο στη Φύση - Το κάδμιο είναι ευρέως διασπαρμένο στο περιβάλλον. Στη φύση υπάρχει στο στάδιο οξειδωσης II. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου προκύπτουν σε ορισμένα θειούχα μεταλλεύματα αλλά και σε πολλά εδάφη, πετρώματα και σε ανόργανα λιπάσματα περιέχεται κάποια ποσότητα. Μεταξύ των πυριγενών πετρωμάτων υπάρχει μικρή διαφορά στην συγκέντρωση Cd. Ανάμεσα στα ιζηματογενή πετρώματα, οι ανθρακικοί σχιστόλιθοι που έχουν συσταθεί υπό αναγωγικές συνθήκες, περιέχουν το περισσότερο Cd. Η αναλογία Zn / Cd στα πετρώματα είναι περίπου 250. Η μέση συγκέντρωση καδμίου στον φλοιό της Γης είναι 0.15 έως 0.20 ppm.

Οι πηγές του καδμίου στο περιβάλλον είναι από φωσφορικά λιπάσματα, από μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, λυματολάσπη και ατμοσφαιρική εναπόθεση. Με την ευρεία χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, η πηγή αυτή μπορεί ενδεχομένως να συμβάλει στη μόλυνση των αροτραίων εδαφών με Cd. Εξαιτίας του μεγάλου όγκου του Cd που προέρχεται από τα λιπάσματα αυτά, προκύπτει πρόβλημα με τη μόλυνση της τροφικής αλυσίδας από τη μακροχρόνια συσσώρευση του εν λόγω στοιχείου στο έδαφος (Adriano, 2001).

Επίσης, σύμφωνα με την ηλεκτρονική διαμόρφωση και από τις τιμές $1^{ου}$, $2^{ου}$ και $3^{ου}$ δυναμικού ιονισμού, το κάδμιο υποκαθιστά τον Zn στον κρύσταλλο του σφαλερίτη (ZnS) και δίνει μικτούς κρυστάλλους. Κατά την διαδικασία της μεταλλουργίας των μικτών θειούχων μολύβδου, ψευδαργύρου και σιδήρου στο στάδιο του εμπλουτισμού δια της μεθόδου της επίπλευσης (flotation) απομακρύνεται ο σφαλερίτης, ο οποίος αποχωρίζεται σε λεπτοκοκκώδη διαμερισμό και τα ρευστά χημικά διαλύματα οδηγούνται σε λεκάνες διαδοχικών καθιζήσεων των αποβλήτων (τέλματα).

Έτσι, εμπλουτίζονται οι χώροι αυτοί σε Cd αφού το στοιχείο αυτό υπάρχει έστω και σε μικρές ποσότητες στον κρύσταλλο του σφαλερίτη υποκαθιστώντας τον Zn. Όπως είναι αναμενόμενο στα εδάφη των περιοχών αυτών έχουμε δύο στοιχεία (Zn, Cd) που συσχετίζονται πολύ καλά με γραμμική σχέση. Αξιοσημείωτο πάντως είναι ότι σε μερικές περιπτώσεις εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις του Cd με άλλα μέταλλα του συμπλέγματος των μικτών θειούχων και μάλιστα με τον Pb, ιδίως δε

στην ανταλλάξιμη μορφή τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα δύο αυτά μέταλλα δείχνουν να έχουν σημαντική συσχέτιση (Μούσουλος, 1976, Τοσσίδης, 1998, Καραγιαννίδης, 1986).

Επίσης, η μόλυνση των ποταμών και των χειμάρρων με Cd από υγρά απόβλητα και εξορυκτικές δραστηριότητες μπορούν να επηρεάσουν μεγάλες περιοχές και μπορεί να ταλαιπωρούν εκατοντάδες κατοίκους. Τέλος, οι πρωτογενείς πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης που εκπέμπουν Cd κατατάσσονται ως εξής: χυτήρια > καύση πλαστικών υλών και χρωστικών ουσιών που περιέχουν Cd > ορυκτά καύσιμα > εργοστάσια χάλυβα > μεταλλουργία. Άλλες πηγές της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης Cd προέρχονται από την καύση του άνθρακα, το πετρέλαιο, το χαρτί και τα αστικά οργανικά σκουπίδια. Περιοχές κοντά σε δρόμους, σε λάδια κινητήρων και ελαστικά οχημάτων είναι πηγές Cd και άλλων μετάλλων (Adriano, 2001).

Παραγωγή και χρήση - Η παγκόσμια παραγωγή Cd το 2000 ήταν 19.2 kt, και το 2003 10.8 kt (USGS, 2004, WMSY, 2004). Το κάδμιο παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν στην εξόρυξη και διύλιση του ψευδάργυρου. Συνεπώς, η παραγωγή του εξαρτάται περισσότερο από την παραγωγή Zn παρά από την ζήτηση του Cd. Σε γενικές γραμμές, 3 κιλά Cd παράγονται από ένα τόνο παραγωγής Zn. Το κάδμιο επίσης ανακτάται από ανακυκλωμένα υλικά, όπως οι Zn-Cd μπαταρίες (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Οι σημαντικότερες χρήσεις του Cd είναι σε κράματα, σε επιμεταλλώσεις (βιομηχανία αυτοκινήτων), σε χρωστικές, ως σταθεροποιητές για τα πλαστικά πολυβινυλίου και στις μπαταρίες (επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd). Επίσης, περιέχονται σημαντικές ποσότητες Cd ως πρόσμειξη στον Zn στα γαλβανισμένα μέταλλα.

Κατά συνέπεια, το Cd μπορεί να βρεθεί σε μια ευρεία ποικιλία καταναλωτικών αγαθών καθώς και σχεδόν σε όλα τα νοικοκυριά και τις βιομηχανίες σε προϊόντα που περιέχουν κάποια ποσότητα καδμίου. Επίσης, χρησιμοποιείται στη φωτογραφία, λιθογραφία, χαρακτηριστική διαδικασία, αποξήρανσης καουτσούκ και ως μυκητοκτόνο κυρίως στα γήπεδα γκολφ (Adriano, 2001).

Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου - Οι πρωταρχικοί παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου στα εδάφη είναι το pH, η οργανική ουσία, η συγκέντρωση και ο τύπος του Cd, η υφή του εδάφους και η αλατότητα (Adriano, 2001).

(1) pH - Το pH είναι η σημαντικότερη ιδιότητα του εδάφους που καθορίζει την βιοδιαθεσιμότητα του Cd στα φυτά. Συνεπώς, συνιστάται το pH του εδάφους να διατηρείται σε τιμές 6.5 ή μεγαλύτερες στις περιοχές που εισέρχονται υλικά τα οποία περιέχουν κάδμιο. Σε γενικές γραμμές, η απορρόφηση του Cd από τα φυτά σχεδόν πάντα αυξάνεται με την μείωση του pH.

Η υψηλή κινητικότητα του καδμίου αποδίδεται στο ότι το κατιόν Cd^{2+} δεν δεσμεύεται ισχυρώς από την οργανική ουσία, την άργιλο και τα οξείδια όταν το pH είναι κάτω από 6 (McBride, 1994). Η απορρόφηση του από τα φυτά είναι συνήθως υψηλότερη σε όξινα εδάφη από ότι σε αλκαλικά ή ασβεστολιθικά.

Αυξάνοντας το pH, εκτός από την μειωμένη διαλυτότητα του καδμίου στα εδάφη (που συνδέεται με το σχηματισμό ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων), αυξάνεται και το pH του εδαφικού διαλύματος, που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων υδρόλυσης που έχουν διαφορετική συγγένεια με τις περιοχές προσρόφησης. Η υδρόλυση του Cd^{2+} μπορεί να είναι σημαντική σε $pH=8$. Έτσι, η μείωση της πρόσληψης Cd στο φυτό με την αύξηση του pH, οφείλεται στην μειωμένη διαλυτότητα του καδμίου, στις αλλαγές στην πρόσληψη των ιόντων καθώς και στη μεταφορά στο φυτό. Στην περίπτωση των εδαφών που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες Ca^{2+} , η διαφορά θεωρείται ότι οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Ca^{2+} και Cd^{2+} στην επιφάνεια της ρίζας ή αλληλεπίδραση εντός του φυτού.

(2) Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων - Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι μια καθαρή έκφραση της ποσότητας και του τύπου της οργανικής ουσίας, της υφής του εδάφους και των μετάλλων. Όσο υψηλότερη είναι η περιεχόμενη οργανική ουσία, τόσο μεγαλύτερη είναι η ΙΑΚ. Έτσι, η ΙΑΚ μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του Cd από το έδαφος. Η ΙΑΚ είναι πιο σημαντική από την οργανική ουσία στην προσρόφηση του Cd, διότι η ρυθμιστική ικανότητα του pH των εδαφών, αυξάνεται με την ΙΑΚ. Επίσης, η πιθανότητα για την αύξηση της απορρόφησης Cd από τα φυτά σε όξινα εδάφη είναι μικρότερη σε εδάφη με υψηλή ΙΑΚ από ό,τι σε εκείνα με χαμηλή ΙΑΚ (Adriano, 2001).

(3) Οργανική ουσία - Η παρουσία της οργανικής ουσίας σε εδάφη και ιζήματα επηρεάζει τις βιογεωχημικές διεργασίες σε αυτά τα συστήματα. Στην πραγματικότητα, οι χουμικές ουσίες θεωρούνται τα σημαντικότερα απορροφητικά μέσα για το Cd στα ιζήματα.

Ένας τρόπος που η οργανική ουσία προσροφά τα μεταλλικά ιόντα είναι από το μηχανισμό ανταλλαγής ιόντων, καθιστώντας τα λιγότερο ευκίνητα, ως εκ τούτου και λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Η ικανότητα προσρόφησης της οργανικής ουσίας στο Cd, γίνεται κυρίως μέσω της ΙΑΚ παρά της χηλικής ικανότητας. Ο χούμος του εδάφους έχει την χηλική ικανότητα, καθώς και ορισμένα μέταλλα

έχουν την τάση να συνδυάζονται με ορισμένες ομάδες χηλικών ενώσεων. Έτσι τα οργανικά σύμπλοκα Cu^{2+} και Pb^{2+} είναι πολύ πιο σταθερά από αυτά του Cd^{2+} .

(4) Οξειδοαναγωγικό δυναμικό - Αποτελέσματα έδειξαν ότι σε πλημμυρικά καθεστώτα η διαλυτότητα του καδμίου είναι πολύ μειωμένη. Αυτή η συμπεριφορά του Cd οφείλεται στο σχηματισμό του CdS σε στερεά φάση, σε χαμηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Επίσης σε χαμηλό Eh και υψηλές συνθήκες pH, η προσρόφηση του Cd από άμορφα υδροξείδια των Fe και Mn, μπορεί να είναι σημαντική.

(5) Χημικοί τύποι καδμίου - Στο έδαφος, η βιοδιαθεσιμότητα του Cd στα φυτά μπορεί να επηρεαστεί από την κατάσταση ισορροπίας στερεής και υγρής φάσης του Cd^{2+} και την έκταση των συμπλόκων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις στο εδαφικό διάλυμα. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι συνήθως, ισχυρώς ενωμένα μέταλλα είναι λιγότερο τοξικά για τους οργανισμούς από τα μη ισχυρά, τα οποία με τη σειρά τους, είναι λιγότερο τοξικά από τα ελεύθερα ιόντα.

(6) Φυτικά είδη, ποικιλίες και μέρη του φυτού - Το φυτικό είδος ασκεί έντονες διαφοροποιήσεις όσον αφορά την πρόσληψη Cd, την συσσώρευση του και την ανοχή από τα φυτά. Επίσης, η σωστή επιλογή της ποικιλίας, είναι πολύ σημαντική για τη διαχείριση των επιπέδων Cd στις καλλιέργειες. Τέλος, εξαιτίας της γενετικής ποικιλότητας μεταξύ των ποικιλιών μέσα σε ένα φυτικό είδος, οι διαφορές στη διάδοση του Cd και στη συσσώρευση στα διάφορα μέρη του φυτού παρατηρήθηκε σε αρκετές καλλιέργειες. Τα ποσοστά συγκέντρωσης Cd μέσα σε ένα φυτό μπορεί να γενικευθούν ως εξής: ρίζες >βασικό στέλεχος, βλαστοί (βλαστοί > φύλλα)> σιτηρά (ή φρούτα).

(7) Άλλοι παράγοντες - Η αύξηση της θερμοκρασίας στο έδαφος, είναι επίσης γνωστή για την ενίσχυση της απορρόφησης Cd από τα φυτά. Το είδος του εδάφους, καθώς και η ορυκτολογική σύσταση της αργίλου μπορεί επίσης να επηρεάσει τη προσρόφηση του Cd από το έδαφος. Υψηλότερη προσροφητική ικανότητα ευνοείται από εδάφη με λεπτή υφή ή εδάφη πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία. Όταν το κλάσμα της αργίλου κυριαρχείται από 2:1 πυριτικά ορυκτά, όπως ο μοντοριλλονίτης, η προσροφητική ικανότητα μπορεί να αναμένεται να είναι υψηλότερη από ότι όταν το κυρίαρχο ορυκτό είναι τύπου 1:1, όπως ο καολινίτης. Εξαιρούνται όμως, τα εδάφη που είναι πλούσια σε οργανική ουσία και σε οξείδια του Fe και Mn, όπου αναμένεται μεγαλύτερη συγγένεια με το Cd, ακόμη και στην παρουσία 1:1 πυριτικών ορυκτών (Adriano, 2001).

Επίδραση του καδμίου στα εδάφη - Στα εδάφη, η συγκέντρωση του Cd επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα που βρίσκεται στο μητρικό υλικό. Γενικά τα εδάφη που προέρχονται από πυριγενή πετρώματα, περιέχουν λιγότερο Cd (<0.10 έως 0.30 ppm), τα εδάφη που προέρχονται από μεταμορφωμένα πετρώματα περιέχουν μέτριες ποσότητες (0.10 έως 1.0 ppm), ενώ τα εδάφη που προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν το μεγαλύτερο ποσό Cd (0.30 έως 11 ppm). Έχει γίνει φανερό ότι αν και οι συγκεντρώσεις Cd σε μη μολυσμένα εδάφη είναι τυπικά <1 ppm, τα επίπεδα στο έδαφος μπορεί να είναι σημαντικά αυξημένα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, είτε λόγω της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Cd (Adriano, 2001).

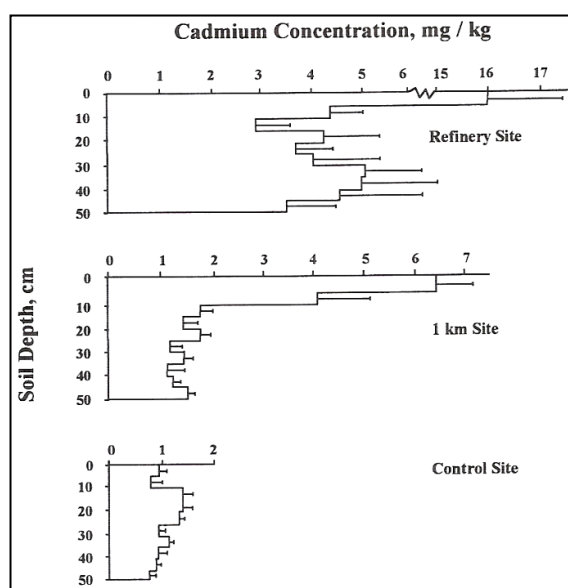
Το κάδμιο είναι κατά κανόνα αρκετά ακίνητο στο εδαφικό προφίλ. Τα μολυσμένα εδάφη καταδεικνύουν επίσης τη γενική ακινησία του Cd στο εδαφικό προφίλ. Εδάφη που έχουν μολυνθεί από τη σύντηξη μετάλλων έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις Cd ήταν κοντά στις παρελθοντικές συγκεντρώσεις, σε βάθος περίπου 30 έως 40 cm.

Τέλος, σε εδάφη με σημαντική ρύπανση, όπως το έδαφος κοντά σε διυλιστήριο χαλκού δείχνουν σημαντική μετακίνηση του Cd πέρα από το βάθος των 50 cm (διάγραμμα 10) (Adriano, 2001).

Στα περισσότερα εδάφη, το 99 % του Cd συνδέεται με τα κolloειδή του εδάφους και έτσι μεγάλο ποσοστό συναντάται στο εδαφικό διάλυμα. Το Cd μπορεί να σχηματίσει διάφορους τύπους σύνθετων ιόντων και οργανικών χηλικών σύμπλοκων (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Αρκετά χημικά εκχυλίσματα έχουν δοκιμαστεί ώστε να παρέχουν έναν δείκτη διαθεσιμότητας στα φυτά ή επαναφοράς του Cd από τα εδάφη. Αυτά περιλαμβάνουν ασθενή οξέα, ουδέτερα άλατα και χηλικές ενώσεις. Επειδή η αποτελεσματικότητα και η πρόβλεψη ενός δεδομένου εκχυλιστικού μέσου μπορεί να επηρεάζονται έντονα από το έδαφος και τους παράγοντες των φυτών, δεν συνιστάται κάποιο συγκεκριμένο αποκλειστικά για το Cd (Adriano, 2001).

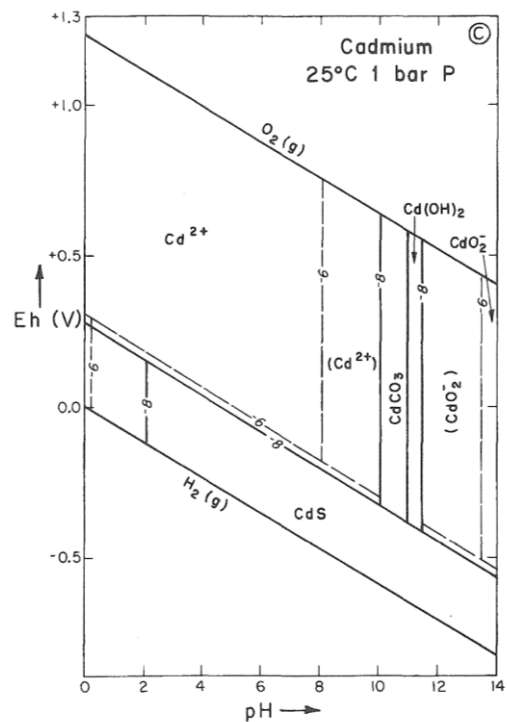
Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός των σύμπλοκων είναι σημαντικές για την κινητικότητα του Cd στο έδαφος. Ο Lamy εξήγησε ότι από το pH (4.4 – 7.0) εξαρτάται η προσροφητική ικανότητα του Cd και αφορά τον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των πρωτονίων για την προσρόφηση με τα στοιχεία του εδάφους (διάγραμμα 11).



Διάγραμμα 10. Κατανομή του Cd στο εδαφικό προφίλ α)σε διυλιστήριο χαλκού, β)σε απόσταση ενός χιλιομέτρου και γ)στις θέσεις ελέγχου (Hunter et.al., 1987 a, b, c).

Αύξηση του pH έχει αποτέλεσμα την αυξημένη προσρόφηση του Cd στο χουμικό υλικό. Η καθίζηση του Cd μπορεί να συμβεί σε Cd^{2+} υπό αλκαλικές συνθήκες ($\text{pH} > 7.0$) (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα του Cd στα φυτά σε υγρά εδάφη διαφέρουν από εκείνη των στεγνών εδαφών. Το μέταλλο διατηρείται σε υγρά εδάφη και είναι διαθέσιμο στα φυτά υπό ξηρές συνθήκες. Επίσης, το κάδμιο είναι πολύ κινητικό σε οξειδωτικές συνθήκες. Ωστόσο, έχει αναφερθεί μεγάλη κινητικότητα του Cd σε αναγωγικές συνθήκες, με την παρουσία υδροθείου και $\text{pH} > 5$ (Kabata-Pendias και Sadurski 2004).



Διάγραμμα 11. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το κάδμιο (Brookins, 1985).

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, έχει καταστεί προφανές ότι το Cd από μεταλλουργικές δραστηριότητες (εξόρυξη / τήξη) είναι πιθανό να είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμο στους οργανισμούς από την ποσότητα Cd σε σχετικά υγιή εδάφη. Αυτό δείχνει ότι τα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές, είναι δυνητικά πιο βιοδιαθέσιμα.

Η προσρόφηση είναι ο λειτουργικός μηχανισμός της αντίδρασης του Cd σε χαμηλές συγκεντρώσεις με το έδαφος. Εκτός από την προσρόφηση, η καθίζηση μπορεί να διαδραματίσει επίσης σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των επιπέδων καδμίου στα εδάφη. Αρκετοί παράγοντες μπορεί να επηρεάζουν το βαθμό με τον οποίο απορροφάται το Cd στις ειδικές επιφάνειες του εδάφους. Εκτός από το pH, η ιοντική ισχύς και τα ανταλλάξιμα κατιόντα, επηρεάζουν την προσρόφηση του Cd. Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων, μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση του Cd στα εδάφη. Τα Zn^{2+} ή H^+ που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα μπορούν να ανταγωνιστούν αποτελεσματικά το Cd στις θέσεις προσρόφησης ή μπορεί να το ελευθερώσουν στο έδαφος. Ο συντελεστής επιλεκτικότητας της αργίλου για τα $\text{Cd}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ είναι σχεδόν ίδιος, με αποτέλεσμα το Cd^{2+} να ανταγωνίζεται ισχυρά το Ca^{2+} στα αργιλικά σημεία απορρόφησης (Adriano, 2001).

Επίδραση του καδμίου στα φυτά - Τα φυτά δεν έχουν μεταβολικές ανάγκες ως προς το Cd. Ωστόσο, η σχετικώς εύκολη πρόσβαση του στα φυτά αποκαλύπτει έναν σοβαρό κίνδυνο για την υγεία. Η συγκέντρωση του σε τρόφιμα, ιδίως στα φυτά που χρησιμοποιούνται για ζωοτροφές, προκαλεί μεγάλη ανησυχία. Το περιεχόμενο του Cd στα βρώσιμα φυτά ποικίλει από 5-400 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Υπάρχει μια γενική αποδοχή, εδώ και πολλά χρόνια, ότι η αύξηση της διαλυτότητας και ως εκ τούτου και η διαθεσιμότητα των μετάλλων συμβαδίζει με τη μείωση του pH του εδάφους που επηρεάζει την συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό διάλυμα. Συνεπώς, η σύνθεση του εδαφικού διαλύματος είναι ένας καλός δείκτης για τη συγκέντρωση του Cd στα φυτά.

Οι αλληλεπιδράσεις του Cd με άλλα στοιχεία έχουν μεγάλο αντίκτυπο στην προσρόφηση του από τα φυτά και την γενικότερη πορεία του. Η πιο σημαντική είναι η αλληλεπίδραση του Cd με τον Zn. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι δεν υπάρχει καμία επίδραση στην αναστολή της συσσώρευσης Cd από φυτά λόγω της αύξησης του Zn στις οδούς ανάπτυξης. Μόνο όταν υπάρχει έλλειψη Zn σε ένα φυτό, αυξάνοντας την ποσότητα του Zn, μειώνεται η συσσώρευση Cd στα διάφορα όργανα των φυτών (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Υπό κανονικές συνθήκες, τα φυτά λαμβάνουν μόνο μικρές ποσότητες Cd από το έδαφος. Το ποσοστό της απορρόφησης επηρεάζεται από παράγοντες του εδάφους, την λίπανση, τις καιρικές συνθήκες και άλλους παράγοντες. Οι παράγοντες που αφορούν το φυτό όπως το είδος και ο γονότυπος, επηρεάζουν επίσης τη συνολική πρόσληψη. Εκτός από αυτούς τους παράγοντες, το επίπεδο του Cd στις οδούς θρέψης επηρεάζει γενικά την πρόσληψη. Ως εκ τούτου υπάρχει γενική αποδοχή ότι πάνω από ένα όριο υπάρχει μια θετική, σχεδόν γραμμική συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων της προστιθέμενης ποσότητας Cd με τις συγκεντρώσεις στους φυτικούς ιστούς.

Η βιοδιαθέσιμη ποσότητα του καδμίου στα φυτά μέσω του εδάφους, είναι γνωστό πώς προκαλεί τοξικότητα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα μέταλλα, όπως ο Zn, Pb, Cu. Η φυτοτοξικότητα αυτή, έχει παρατηρηθεί ότι εξαρτάται από τα φυτικά είδη καθώς και από τη συγκέντρωση του Cd στο εδαφικό μέσο.

Τα συμπτώματα τοξικότητας σε καλλιέργειες σε γενικές γραμμές, μοιάζουν με την χλώρωση Fe. Εκτός από την χλώρωση, τα φυτά μπορούν να εμφανίζουν νέκρωση, μαρασμό, κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα των φύλλων και γενικά μείωση της ανάπτυξης –νανισμός (Adriano, 2001).

Επίδραση του καδμίου στον άνθρωπο - Η έκθεση του ανθρώπου σε χαμηλά επίπεδα επέρχεται ως αποτέλεσμα φυσικών διαδικασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως στα ορυχεία, στην καύση ορυκτών καυσίμων και κατά την βιομηχανική χρήση. Για τη βιολογική παρακολούθηση της περιβαλλοντικής έκθεσης, το Cd μετράται στο αίμα και στα ούρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι καπνιστές έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις Cd, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του καπνού σε Cd

(Selinus et al, 2005). Το περιεχόμενο του Cd στους ιστούς των θηλαστικών κυμαίνεται από 0.06-1300 mg kg⁻¹. Το Cd είναι ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα για τον άνθρωπο και μπορεί να διαταράξει τη λειτουργία διαφόρων ενζύμων της SH-ομάδας η οποία οδηγεί σε αλλαγές στις πρωτεΐνες. (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Η είσοδος και η βιοσυσώρευση του Cd στον άνθρωπο επηρεάζεται από εδαφικούς παράγοντες (τύπος εδάφους, αλατότητα), παράγοντες των φυτών (είδος, ποικιλία, μέρος του φυτού), την χημική μορφή και τον τύπο του Cd, τα ζώα, αλληλεπιδράσεις του καδμίου με άλλα στοιχεία αλλά και από τις γεωπονικές πρακτικές διαχείρισης. Υπάρχουν τέσσερις βασικές πηγές Cd που θα μπορούσαν να μολύνουν τα τρόφιμα: η γεωργική τεχνολογία (φυτοφάρμακα, φωσφορικά λιπάσματα, ιλύ καθαρισμού λυμάτων), η βιομηχανική ρύπανση, οι γεωλογικές πηγές, και η επεξεργασία τροφίμων (πρόσθετα τροφίμων, φυσική και χημική επαφή με τον εξοπλισμό και σκεύη).

Οι κύριες τοξικές επιδράσεις της περίσσειας Cd στους ανθρώπους σχετίζονται με: νεφρική βλάβη, υπέρταση, εμφύσημα, καρκινογόνες αλλαγές κυρίως των νεφρών και του προστάτη, σκελετικές παραμορφώσεις που οφείλονται σε διαταραχή του μεταβολισμού του Ca, της βιταμίνης D, το κολλαγόνο και την εκφύλιση των οστών, όπως η οστεοπόρωση, οι οποίες εκδηλώνονται αργά από σοβαρή δηλητηρίαση Cd. Ακόμη και χρόνια έκθεση χαμηλού επιπέδου στο Cd μπορεί να προκαλέσει την απώλεια ασβεστίου μέσω των ούρων. Άλλες επιπτώσεις που έχουν σημειωθεί από χρόνια έκθεση σε Cd σε ανθρώπους αφορούν τους πνεύμονες, συμπεριλαμβανομένων βρογχιολίτιδα και εμφύσημα (Adriano, 2001).

Η συγκέντρωση του Cd στην ατμόσφαιρα δεν φαίνεται να συνιστά σοβαρή απειλή για τον άνθρωπο, εκτός και εάν ζει κοντά σε ένα χυτήριο ψευδαργύρου - μολύβδου. Επίσης, οι γιατροί ανησυχούν για την έκθεση Cd σε μεταλλουργεία Pb-Zn, σε εργοστάσια μπαταρίας Ni-Cd ή άλλα εργοστάσια που χρησιμοποιούν ενώσεις Cd, ιδίως υπό συνθήκες θέρμανσης. Στα άτομα αυτά μπορεί να δημιουργηθούν υψηλά επίπεδα Cd στο ήπαρ με την πάροδο του χρόνου (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007). Η επιτροπή εμπειρογνομόνων FAO / WHO πρότειναν την αποδεκτή λήψη Cd να ανέρχεται σε περίπου 70 μg Cd d⁻¹ (WHO 1992).

4.6 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο, με ατομικό αριθμό 82, που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο στερεό φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα από 13 έως 16 ppm. Έχει μεταλλική λάμψη, είναι μαλακό, πολύ ελαστικό, εύπλαστο, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού και πολύ ανθεκτικό μέταλλο στη διάβρωση. Ανήκει στην ομάδα IV-A του περιοδικού πίνακα, με ατομικό βάρος 207.2, σημείο τήξης στους 328°C και ειδικό βάρος 11.4. Έχει βαθμό οξείδωσης II ή IV. Ο μόλυβδος έχει τέσσερα σταθερά ισότοπα: ^{204}Pb (1.48 %), ^{206}Pb (23.6 %), ^{207}Pb (22.6 %) και ^{208}Pb (52.3 %). Επίσης έχει δύο ραδιενεργά ισότοπα, ^{210}Pb (χρόνος ημιζωής, $T_{1/2} = 22$ χρόνια) και ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10$ ώρες) που χρησιμοποιούνται σε πειράματα ιχνηθέτησης. Ο καθαρός Pb είναι αδιάλυτος στο νερό (Adriano, 2001).

Ο μόλυβδος, είναι ένας από τους γνωστούς περιβαλλοντικούς ρύπους και έχει λίγους ανταγωνιστές ως προς την ανθεκτικότητά του, ενώ έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στον άνθρωπο, τα ζώα και τα οικοσυστήματα. Ωστόσο, είναι ένα χρήσιμο μέταλλο. Εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως ως Pb^{2+} . Γενικά, υπάρχουν μεγάλες ποσότητες Pb, κυρίως ως PbSO_4 και PbCO_3 που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Το μέταλλο αυτό, κινητοποιείται σε οικοσυστήματα και προκαλεί τοξικές επιπτώσεις σε χερσαία και υδρόβια είδη. Στις δεκαετίες του 1970 και του 1980, η μεγαλύτερη ρύπανση Pb εκπεμπόταν από τη χρήση μολυβδούχου βενζίνης (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Παραγωγή και χρήση - Η συνολική παραγωγή καθαρών Pb σύμφωνα με το WMSY (2004) για το έτος 2000, ήταν 3.1 εκατομμύρια τόνοι και το 2003 ήταν 2.9 εκατομμύρια τόνοι. Σήμερα, βρίσκονται σε όλο τον κόσμο ορυχεία εξόρυξης και διύλισης Pb. Περίπου 50 χώρες έχουν ορυχεία μολύβδου που μπορούν να εξορύξουν εμπορικά Pb. Το πιο σημαντικό μετάλλευμα μολύβδου είναι ο γαληνίτης, PbS . Άλλα κοινά μέταλλα είναι: PbSO_4 , PbCO_3 , Pb_3O_4 , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$ και $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ (Adriano, 2001).

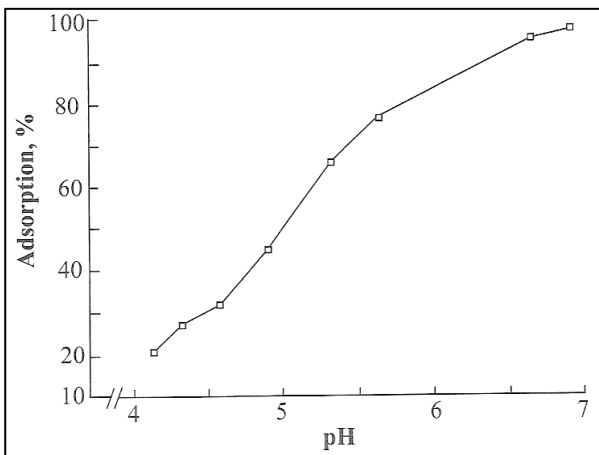
Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο ζωτικής σημασίας σε κάθε βιομηχανική οικονομία. Η βασική χρήση του μολύβδου είναι στις μεγάλες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν σήμερα περίπου το 65 % της παγκόσμιας χρήσης Pb. Άλλες κύριες χρήσεις του Pb, περιλαμβάνουν χρωστικές, ελαστικά προϊόντα, μανδύες καλωδίων, κράματα, σφαίρες και πυρομαχικά, καθώς και πρόσθετα της βενζίνης. Μικρότερης σημασίας χρήσεις του Pb περιλαμβάνουν τα προστατευτικά από την ακτινοβολία, κεραμικά, βερνίκια, κρύσταλλα, βάρη της αλιείας και ως σταθεροποιητής θερμότητας στα PVC πλαστικά (OECD, 1993). Επιπλέον, χρησιμοποιείται στα χυτήρια, για κράματα, για χημικά προϊόντα, βάρη μολύβδου, μαλλί και για πολλούς άλλους σκοπούς, που οφείλονται στις ειδικές φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Σήμερα, η χρήση του μολύβδου στη βενζίνη ως πρόσθετο, έχει σταδιακά καταργηθεί στις ανεπτυγμένες χώρες σε μια προσπάθεια μείωσης της ατμοσφαιρικής

ρύπανσης Pb. Υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί σε πολλές χώρες για την απελευθέρωση του μολύβδου στο περιβάλλον, αλλά ακόμα συνεχίζει να είναι μία από τις πιο σοβαρές παγκόσμιες απειλές (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

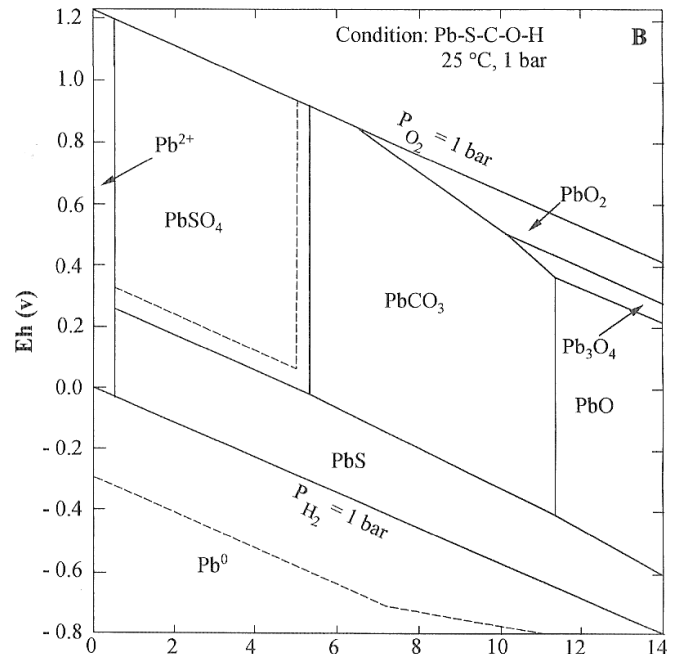
Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα του Pb

(1) pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό - Το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του εδάφους είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα, την χημική μορφή και τη βιοδιαθεσιμότητα του Pb (διάγραμμα 12).

Είχε βρεθεί από νωρίς πως η διαλυτότητα και συνεπώς η τοξικότητα του Pb ήταν αντιστρόφως ανάλογη με το pH του εδάφους (Griffeth, 1919). Αυξάνοντας το pH του εδάφους μειώθηκε ο Pb στις ρίζες των φυτών.



Διάγραμμα 13. Προσρόφηση του μολύβδου σε καολινίτη ως συνάρτηση του pH (0.01M NaClO₄) (τροποποιήθηκε από Puls et. al., 1991).



Διάγραμμα 12. Προβλεπόμενο πεδίο σταθερότητας Eh-pH για το μολύβδο (Brookins, 1988).

Επίσης, από το pH επηρεάζεται η σταθερότητα του Pb στα υδατικά διαλύματα, οι μορφές του Pb στα συστατικά του εδάφους καθώς και η ένταση της προσρόφησης των συστατικών του εδάφους. Ο βαθμός υδρόλυσης του Pb στο εδαφικό διάλυμα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH (διάγραμμα 13).

(2) Οργανική ουσία - Ο Pb εμφανίζεται σημαντικά υψηλότερος στην επιφάνεια σε σχέση με τον υπόγειο ορίζοντα. Η συσσώρευση του μολύβδου στην επιφάνεια του ορίζοντα σχετίζεται με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Ενδεχομένως η οργανική ουσία είναι πιο σημαντική από την καταβύθιση με ανθρακικά άλατα ή την προσρόφηση από ένυδρα οξείδια δεδομένου ότι η πλειοψηφία του Pb που ακινητοποιείται από τα εδάφη συνδέεται με την οργανική ουσία.

Ενώ η οργανική ουσία μπορεί να χρησιμεύσει ως παράγοντας ακινητοποίησης του Pb, μπορεί επίσης να διευκολύνει τη μεταφορά του στο έδαφος μέσω του σχηματισμού διαλυτών σύμπλοκων με την οργανική ύλη.

(3) Περιεκτικότητα σε άργιλο - Το είδος του εδάφους και ειδικότερα η περιεκτικότητα σε άργιλο, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την απορρόφηση του Pb από τα φυτά όσο και την προσρόφηση του Pb από τα κolloειδή του εδάφους. Εδάφη με υψηλότερη περιεχόμενη ποσότητα σε άργιλο, (θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα στοιχεία του εδάφους είναι σταθερά) έχουν γενικά υψηλότερη ΙΑΚ και κατά συνέπεια, μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

(4) Παράγοντες των φυτών - Η ατμοσφαιρική εναπόθεση και απορρόφηση στις ρίζες αποτελούν τις δύο κύριες οδούς έκθεσης των φυτών σε Pb. Έτσι, τα φυτικά είδη και οι ποικιλίες τους καθώς και η μορφολογία των φύλλων και τα χαρακτηριστικά τους, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την διατήρηση του Pb και την απορρόφηση του από τα φυτά. Κατά συνέπεια, η διατήρηση του Pb πάνω στα φύλλα, εξαρτάται εν μέρει από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους, όπως η τραχύτητα και η ηλικία. Δεδομένου ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση Pb γίνεται κατά κύριο λόγο σε μορφή σωματιδίων, οι φυτικοί ιστοί με τραχιά, χνουδωτή επιφάνεια μπορεί να συσσωρεύσουν σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα Pb από άλλους με λεία επιφάνεια. Ο μόλυβδος κατά κύριο λόγο συγκεντρώνεται στις ρίζες και ελάχιστα μετατοπίζεται σε φυτικά μέρη και ιδιαίτερα στα όργανα αναπαραγωγής.

(5) Μορφή ρύπου - Η μορφή και τα είδη του Pb ποικίλλουν ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για παράδειγμα, οι μορφές Pb αναμένεται να είναι πιο διαλυτές στα εδάφη στις άκρες του δρόμου από ό,τι στο έδαφος κοντά σε χυτήρια ή σε ορυχεία. Τα εδάφη στις άκρες των δρόμων περιέχουν υψηλότερο ποσοστό Pb σε πιο εύκολα διαλυτή μορφή προερχόμενη από τις εκπομπές των αυτοκινήτων, σε σύγκριση με τα οξείδια Pb σε εδάφη μολυσμένα από εργασίες χυτηρίων (Adriano, 2001).

Ο Μόλυβδος στα εδάφη - Η φυσική συγκέντρωση μολύβδου στο έδαφος προέρχεται από τα μητρικά πετρώματα. Η αφθονία του στα εδάφη είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας σε άργιλο αλλά και το είδος της αργίλου και συνεπώς, τα αργιλικά ιζήματα περιέχουν περισσότερο Pb από τις άμμους, ψαμμίτες και ασβεστόλιθους. Η συνολική μέση τιμή του μολύβδου για διάφορα εδάφη έχει υπολογιστεί να είναι κατά μέσο όρο, στα 25 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias και Pendias 2001). Οι Angelone και Bini (1992) ανέφεραν ότι η εδαφική συγκέντρωση Pb σε υγιή εδάφη είναι μικρότερη του 100 mg kg^{-1} . Το περιεχόμενο του Pb στο έδαφος παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τα κolloειδή του εδάφους.

Η χαμηλότερη τιμή του, μέχρι 40 mg kg^{-1} , βρέθηκε σε ελαφρά αμμώδη εδάφη και η υψηλότερη, έως 90 mg kg^{-1} σε βαριά εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε άργιλο.

Η ρύπανση του εδάφους από Pb, εμφανίζεται στην περιοχή των ορυχείων και των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, στις αστικές περιοχές και κατά μήκος των δρόμων υψηλής κυκλοφορίας. Από τότε που ο Pb προστέθηκε στην βενζίνη, αυξήθηκε η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση συμβάλλει σημαντικά στον βιογεωχημικό κύκλο του Pb. Έτσι, ακόμα και απομακρυσμένα δασικά οικοσυστήματα περιέχουν Pb.

Οι διεργασίες εδαφογένεσης, οι κλιματικές και τοπογραφικές επιδράσεις και η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να επηρεάσουν την κατανομή του Pb στο εδαφικό προφίλ. Σε γενικές γραμμές, ο Pb συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους, συνήθως στα πρώτα λίγα εκατοστά και μειώνεται με το βάθος. Λόγω της ισχυρής συγγένειας του Pb και της οργανικής ουσίας και της μικρής κινητικότητας του στο εδαφικό διάλυμα, ο Pb αναμένεται να συσσωρευτεί στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Για παράδειγμα, το σύνολο του Pb που έχει συσσωρευτεί από τις εκπομπές των αυτοκινήτων έχει παραμείνει στην επιφάνεια σε λίγα εκατοστά του εδαφικού προφίλ.

Ο μόλυβδος δεν κατανέμεται ομοιόμορφα στους ορίζοντες του εδάφους και σχετίζεται ισχυρώς με υδροξείδια, ιδίως των Fe και Mn. Επίσης, μπορεί να είναι συγκεντρωμένος σε ανθρακικά ή φωσφορικά σωματίδια. Η κινητοποίηση του Pb είναι συνήθως αργή, αλλά υπό ορισμένες εδαφολογικές συνθήκες (όπως η αυξημένη οξύτητα), με το σχηματισμό Pb-οργανικών σύμπλοκων, μπορεί να αυξηθεί η διαλυτότητά και η κινητικότητα του.

Οι συγκεντρώσεις Pb στο εδαφικό διάλυμα είναι σχετικά χαμηλές και ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη λήψη του εδαφικού διαλύματος, κυμαίνονται από 1 έως $60 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Ο μόλυβδος που απορροφάται μέσα στο εδαφικό διάλυμα μπορεί εύκολα να μετακινηθεί από τον πάνω ορίζοντα προς τους κατώτερους, με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπόγειων υδάτων (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Όπως με τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, η συνολική συγκέντρωση του Pb στο έδαφος συνήθως δεν είναι καλός δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας του. Ως εκ τούτου, ως δείκτης της βιοδιαθεσιμότητας για την απορρόφηση από τα φυτά συνήθως χρησιμοποιείται το εκχυλίσσιμο ποσό Pb. Ένας αριθμός από εκχυλιστικά μέσα, (HCl , HNO_3 , NH_4OAc , CaCl_2 και οργανικά οξέα) έχει χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του Pb από το έδαφος ώστε να προβλεφθεί η βιοδιαθεσιμότητα του στα φυτά. Αυτό φαίνεται να εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος του εκχυλίσματος, οι ιδιότητες του εδάφους και κυρίως το pH και το είδος του φυτού.

Τα κύρια είδη που παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον σε σχέση με τη μεταφορά και την βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου είναι τα μέταλλα που φέρουν Pb, τα οργανικά σύμπλοκα με Pb και ο απορροφούμενος Pb, δεδομένου ότι αποτελούν τις κύριες πιθανές πηγές μολύβδου στο περιβάλλον (Adriano, 2001).

Επίδραση του Μολύβδου στα φυτά - Ο μολύβδος στα φυτά προέρχεται από το μητρικό υλικό αλλά και από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων Pb στα φυτά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Ο μολύβδος εμφανίζεται φυσιολογικά σε όλα τα φυτά, όμως δεν υπάρχουν αποδείξεις ακόμη ότι παίζει κάποιο ουσιαστικό ρόλο στο μεταβολισμό τους (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Η βιοδιαθεσιμότητα του Pb για τα φυτά είναι περιορισμένη, αλλά μπορεί να ενισχυθεί από το μειωμένο pH του εδάφους, την οργανική ύλη και τα ανόργανα κολλοειδή, οξείδια του σιδήρου και την περιεκτικότητα σε φώσφορο. Η ικανότητα δέσμευσης και ανταλλαγής των εδαφών είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της διαθεσιμότητας του Pb στα φυτά.

Λόγω της ισχυρής σχέσης του Pb με την οργανική ουσία του εδάφους, ο Pb δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα σε γεωργικά εδάφη. Ακόμη και σε βαριά λασπώδη εδάφη, ο Pb δεν θα πρέπει να είναι πρόβλημα λόγω της οργανικής ουσίας και των άλλων συστατικών (Adriano, 2001).

Η τοξικότητα του μολύβδου δεν εξαρτάται μόνο από τη συνολική συγκέντρωση του αλλά και από την μορφή του. Η αντίσταση του φυτού ποικίλει και έχει μεγάλη σημασία. Τα επίπεδα φυτοτοξικότητας του Pb στο έδαφος δεν είναι εύκολο να αξιολογηθούν, αλλά είναι γενικά αποδεκτό ότι συγκέντρωση που κυμαίνεται από 100 έως 500 mg kg⁻¹ θεωρείται μεγάλη. Τα συμπτώματα τοξικότητας του Pb στα φυτά είναι σκούρα πράσινα φύλλα, μαρασμός στα μεγάλα φύλλα και μικρές καφέ ρίζες (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Εκτός από τις γεωργικές πρακτικές, τα φυτά μπορούν να έχουν ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου σε παλαιά ορυχεία εξόρυξης και τήξης μετάλλων. Σε αυτήν την περίπτωση, η φυτοτοξικότητα από τα μέταλλα μπορεί να εμφανιστεί σε περιοχές με εκπομπές SO_x προκαλώντας μεγαλύτερη διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα του Pb (Dudka και Adriano, 1997). Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη που βρίσκεται στα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας μπορεί να ανυψώσει την οξύτητα του εδάφους που προκαλεί παρόμοια αποτελέσματα με τα SO_x (Adriano, 2001).

Επίδραση του Μόλυβδου στον Άνθρωπο - Ο μόλυβδος βρίσκεται σε αφθονία στους ιστούς των θηλαστικών και κυμαίνεται από 0.2 έως 4.8 mg kg⁻¹ (η χαμηλότερη στους μύες και η υψηλότερη στο ήπαρ και τους νεφρούς).

Η οδός έκθεσης του Pb στον πληθυσμό είναι από τα τρόφιμα, το νερό και τον αέρα. Η εισπνοή του Pb αποτελεί τον κυριότερο τρόπο για τους εργαζόμενους διαφόρων κλάδων, ιδίως των ατόμων που εργάζονται σε Pb-Zn χυτήρια και ορυχεία. Η παγκόσμια μέση πρόσληψη διατροφής Pb από ενήλικες έχει εκτιμηθεί στα 440 μg d⁻¹. Τα παιδιά απορροφούν και διατηρούν περισσότερο τον Pb, λόγω των φυσιολογικών και μεταβολικών διαφορών. Τα μικρά παιδιά μπορούν να απορροφήσουν μέχρι και το 50 % του Pb από τη διατροφή ενώ ένας ενήλικας παίρνει μόνο το 10 % περίπου (WHO, 1995). Η απορρόφηση του μόλυβδου από τον άνθρωπο είναι συνάρτηση και της μορφής του Pb και του είδους της διατροφής (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Ο ρυθμός με τον οποίο ο Pb απορροφάται εξαρτάται από την χημική και φυσική του μορφή και τα χαρακτηριστικά του εκτεθειμένου ατόμου (διατροφική κατάσταση και ηλικία). Ο εισπνεόμενος Pb που κατατίθεται στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα απορροφάται πλήρως. Το ποσό του Pb που απορροφάται από τη γαστρεντερική οδό των ενηλίκων είναι συνήθως το 10 - 15 % του συνολικού ποσού που προσλαμβάνεται.

Η ποσότητα που απορροφάται αυξάνεται σημαντικά υπό συνθήκες έλλειψης Fe και Ca. Λόγω της κινητικότητας του Pb στον οργανισμό, μπορεί να χρειαστούν αρκετοί μήνες ή μερικές φορές και χρόνια για να επιτευχθεί σημαντική πτώση του επιπέδου του Pb στο αίμα ενός ατόμου, ακόμη και μετά την πλήρη απομάκρυνση από την πηγή έκθεσης (Adriano, 2001).

Ο Pb που απορροφάται, διανέμεται στο αίμα, στους μαλακούς ιστούς και ειδικότερα στα οστά, συμπεριλαμβανομένων και των δοντιών. Το ανθρώπινο σώμα δεν μπορεί να ξεχωρίσει τον Pb από το Ca. Ως εκ τούτου, η πλειοψηφία του Pb είναι αποθηκευμένη στα οστά και τα δόντια. Η υπέρβαση του Pb μπορεί να προκαλέσει πολλές επιπτώσεις στην υγεία:

- βλάβη στο νευρικό σύστημα
- αναστολή του σχηματισμού του αίματος
- βλάβη στα νεφρά
- αναιμία
- διαταραγμένη ψυχική ανάπτυξη των μικρών παιδιών
- καρκινογένεση και γονιδοτοξικότητα
- μειωμένη αναπαραγωγικότητα (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007)

Έχει αναφερθεί ότι οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα παραμένουν, ακόμη και όταν τα επίπεδα Pb στο αίμα επανέλθουν στο φυσιολογικό. Αν και δεν υπάρχει οριακή τιμή, έχει προκύψει από έρευνες ότι η τοξικότητα Pb μπορεί να συμβεί σε επίπεδα των 100-150 $\mu\text{g l}^{-1}$ ή ακόμη λιγότερο (ATSDR, 1988).

Το σώμα συσσωρεύει το μέταλλο αυτό, κατά τη διάρκεια της ζωής του και το απελευθερώνει αργά, έτσι ώστε ακόμη και μικρές δόσεις με την πάροδο του χρόνου μπορούν να προκαλέσουν δηλητηρίαση. Η συνολική επιβάρυνση του οργανισμού σε Pb σχετίζεται με τον κίνδυνο ανεπιθύμητων επιδράσεων. Η τοξικότητα Pb στην παιδική ηλικία μπορεί να έχει μόνιμες συνέπειες. Μια μελέτη έδειξε ότι οι βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα που προέκυψαν ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε Pb σε παιδιά ηλικίας 2 ετών, προκάλεσαν ελλείψεις στην νευρολογική ανάπτυξη, αλλά και σε χαμηλότερες τιμές IQ. Σε μία άλλη μελέτη, που μετρήθηκε η συνολική επιβάρυνση του οργανισμού σε παιδιά δημοτικού σχολείου με υψηλά επίπεδα μολύβδου στα δόντια, αλλά χωρίς γνωστό ιστορικό δηλητηρίασης από Pb, είχαν προβλήματα σε τεστ νοημοσύνης, την ομιλία, την επεξεργασία της γλώσσας, την προσοχή και την απόδοση στην τάξη σε σχέση με παιδιά με χαμηλότερα επίπεδα Pb (Adriano, 2001).

5. ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, οι επιστήμονες άρχισαν να αντιλαμβάνονται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων δεν μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα τους και την ενδεχόμενη επίπτωση τους στα οικολογικά συστήματα και τους βιολογικούς οργανισμούς. Μόνο η γνώση των χημικών μορφών ενός στοιχείου μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις στις οποίες μπορεί να εμπλακεί, και επομένως, να οδηγήσει στην μεγαλύτερη κατανόηση της τοξικότητας ή της αναγκαιότητας του στοιχείου αυτού (Selinus et al, 2005).

Καθώς τα εδάφη αποτελούνται από ετερογενή μείγματα οι δεσμευτικοί μηχανισμοί των ιχνοστοιχείων και οι τύποι εμφάνισής τους στο έδαφος είναι πολλαπλοί και ποικίλλουν ανάλογα με τη σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών. Η χημική μορφή των ιχνοστοιχείων στο έδαφος δεν είναι σταθερή και παρατηρείται η μετατροπή τους σε άλλες μορφές στα διάφορα εδάφη (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).

Έτσι, η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων, η βιοδιαθεσιμότητά τους και η οικο-τοξικότητα στα φυτά, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από συγκεκριμένες χημικές μορφές ή τους τρόπους σύνδεσής τους και κατά συνέπεια, αυτές είναι οι παράμετροι που πρέπει να προσδιορισθούν, για να εκτιμηθούν οι τοξικές επιδράσεις και όχι οι συνολικές συγκεντρώσεις των στοιχείων (Legret, 1993, Perez-Cid et al., 1999, Fernandez et al., 2000, Pueyo et al., 2001).

Λειτουργικά, ο προσδιορισμός των χημικών μορφών περιλαμβάνει την απλή και την διαδοχική εκχύλιση που συσχετίζει τις χημικές μορφές με συγκεκριμένους τρόπους εκχύλισης (Davidson et al., 1994). Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, έχει αναπτυχθεί μια μεγάλη ποικιλία πρωτόκολλων εκχύλισης, τόσο απλών όσο και πολλαπλών. Ωστόσο, αν και ορισμένα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως (Tessier et al., 1979, Forstner και Salomons, 1980), κανένα πρωτόκολλο δεν έχει καταστεί ανεπιφύλακτα αποδεκτό από την επιστημονική κοινότητα. Πράγματι, λόγω του ευρέως φάσματος των μεθόδων που χρησιμοποιούνται, τα αποτελέσματα είναι σπάνια συγκρίσιμα, δεδομένου ότι παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις που εξαρτώνται από τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιείται (Lake et al., 1984; Rauret et al., 1989; Carlson και Morrison, 1992; Keller και Vedy, 1994; Tack et al., 1996).

Έχει διαπιστωθεί ότι οι μέθοδοι εκχύλισης ενός σταδίου είναι σύντομες και αρκετά απλές, αλλά έχουν το μειονέκτημα της δυσκολίας εξεύρεσης ενός αποτελεσματικού αντιδραστηρίου, το οποίο να διαλυτοποιεί ποσοτικά όλες τις ευδιάλυτες μορφές των μετάλλων, χωρίς να αποσπά μέρος από τις υπολειμματικές μορφές. Αντίθετα, με τις μεθόδους εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια είναι εφικτό να προσδιορισθεί η κατανομή των μετάλλων σε πολλαπλά κλάσματα διαφορετικής διαθεσιμότητας των

μετάλλων από το καθένα. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν διαδοχικές εκχυλίσεις του ρυπασμένου εδάφους με κατάλληλα επιλεγμένους διαλύτες. Φυσικά, χρειάζονται περισσότερο χρόνο από τις απλές δοκιμές, αλλά παρέχουν πολύ περισσότερες πληροφορίες για την προέλευση, τη βιολογική και φυσικοχημική διαθεσιμότητα και τις πιθανότητες διασποράς των ρυπαντών.

Οι πιθανές αστοχίες κατά την διαδικασία μίας διαδοχικής εκχύλισης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά την υποκειμενικότητα του πειράματος (ομοιογένεια του εδαφικού δείγματος, απώλεια του υλικού, αραιώση του διαλύματος του εκχυλιστικού) και η δεύτερη αφορά σε αστοχία τεχνικού χαρακτήρα (διακύμανση ακρίβειας του εξοπλισμού, σφάλματα κατά την μέτρηση). Επίσης, οι διαδοχικές εκχυλίσεις έχουν μια ακόμα αδυναμία ως προς την απώλεια ή φθορά του δείγματος, λόγω της επανάληψης στο ίδιο δείγμα πολλών σταδίων εκχύλισης. Έτσι με την αύξηση του αριθμού των σταδίων σε ένα πρωτόκολλο διαδοχικών εκχυλίσεων αυξάνεται και ο κίνδυνος αστοχίας (Reijnenburg et al, 2007).

Παρά την κριτική που έχει ασκηθεί στην τεχνική, όσον αφορά στην αναλυτική ακρίβεια και ερμηνεία των μετρήσεων, η μέθοδος εξακολουθεί να θεωρείται ως ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της τάσης διαλυτοποίησης των μετάλλων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, π.χ. αυξημένη παρουσία αλάτων, ελαφρώς όξινο περιβάλλον, συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ή οξειδωτικές συνθήκες (Κομνίτσας, 2007). Τα χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι τα εδάφη, ιλύες από αερόβια ή αναερόβια επεξεργασία αστικών λυμάτων, ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών, μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα.

Η μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόζεται για να απαντήσει στα εξής ερωτήματα:

- Σε ποια χημική μορφή βρίσκονται οι ρυπαντές, (π.χ. ως προσροφημένα ιόντα, ως ανθρακικές ενώσεις κ.λπ.) ;
- Σε ποιες γεωχημικές φάσεις του εδάφους (π.χ. οξείδια Fe-Mn, οργανική ουσία, ανθρακικά ορυκτά, θειούχα ορυκτά κ.λπ.) παρατηρείται η μεγαλύτερη συσσώρευση των μετάλλων ;
- Ποια είναι η τάση διαλυτοποίησης/ αποδέσμευσης των μετάλλων, σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, (κυρίως σε σχέση με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής) ;

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται ως παράδειγμα οι χημικές μορφές του Pb που μπορούν να προσδιοριστούν σε ρυπασμένα εδάφη, όπως επίσης οι γεωχημικές φάσεις και το εκχυλιστικό σύστημα του κάθε σταδίου (Μανουσάκη, 2012).

Πίνακας 1. Χημικές μορφές Pb, γεωχημικές φάσεις και εκχυλιστικά αντιδραστήρια.

Κλάσμα	Χημική μορφή	Γεωχημική φάση	Εκχυλιστικό σύστημα
Υδατοδιαλυτό	Pb ²⁺		MgCl ₂
Ανθρακικό	PbCO ₃	CaCO ₃	CH ₃ COOH
Αναγώγιμο	PbO ₂	Fe(II,III)-(O,OH), Mn(II,IV,VI)(O,OH)	NH ₄ OCl
Οξειδώσιμο	PbS	Οργανική ουσία	H ₂ O ₂
Υπόλειμμα	Pb ₂ SiO ₄	Αργιλοπυριτικές ενώσεις	HF/HClO ₄

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων, οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς τον αριθμό των κλασμάτων που αποτελούνται, τα αντιδραστήρια και τις συνθήκες κάθε σταδίου εκχύλισης καθώς και την αλληλουχία των σταδίων. Ως κλάσμα ορίζεται το ποσοστό του μετάλλου που διαλύεται στο συγκεκριμένο εκχυλιστικό διάλυμα του κάθε σταδίου. Η χημική μορφή του μετάλλου αντιστοιχεί είτε στον ειδικό μηχανισμό με τον οποίο τα μεταλλοκατιόντα συνδέονται με τα συστατικά του εδάφους (ιονεναλλαγή και ειδική προσρόφηση), είτε στις διακριτές χημικές ενώσεις των μετάλλων, (π.χ. ανθρακικές, οξείδια, θειούχες, κ.λπ.). Οι αναφερόμενες γεωχημικές φάσεις του εδάφους αντιστοιχούν στα βασικά συστατικά του εδάφους, όπως ανθρακικά ορυκτά, π.χ. CaCO₃, οξείδια Fe-Mn, οργανική ουσία κ.λπ (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009)

Η πιο γνωστή και ευρέως εφαρμοζόμενη διαδικασία αναπτύχθηκε από τους Tessier et al., (1979) και περιλαμβάνει την εφαρμογή πέντε διαδοχικών σταδίων εκχύλισης. Με τη μέθοδο αυτή η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων ταξινομείται στα ακόλουθα πέντε κλάσματα των τοξικών συστατικών: υδατοδιαλυτό, ανθρακικό, αναγώγιμο, οξειδώσιμο και υπολειμματικό. Τα δύο πρώτα κλάσματα, το υδατοδιαλυτό και το ανθρακικό αντιπροσωπεύουν το ποσοστό των μετάλλων που κινητοποιείται εύκολα και θεωρείται ότι παρέχουν έμμεσες πληροφορίες σχετικά με το βιο(φυτο)διαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στο έδαφος. Το αναγώγιμο και το οξειδώσιμο κλάσμα περιγράφουν την πιθανή κινητοποίηση των μετάλλων κάτω από αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες και τέλος το κλάσμα που εκφράζει το υπόλειμμα αντιπροσωπεύει τις αδρανείς μορφές των μετάλλων, οι οποίες δεν αναμένεται να απελευθερωθούν κάτω από συνθήκες που συνήθως επικρατούν στη φύση (Πανταζίδου κ.α., 2008).

Αναλυτικά τα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης που αναπτύχθηκε από τους Tessier et al., (1979) είναι:

(1) Υδατοδιαλυτό κλάσμα - Ανταλλάξιμες μορφές

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ασθενείς προσροφημένες μορφές των μετάλλων, ιδιαίτερα εκείνες που διατηρούνται στην επιφάνεια των εδαφικών κολλοειδών με σχετικά ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (πχ ιοντο-ανταλλαγή). Η εκρόφιση αυτών των ιόντων από την επιφάνεια των εδαφών επιτυγχάνεται με ανάμιξη του εδάφους με κατάλληλα διαλύματα αλάτων. Το επικρατέστερο αντιδραστήριο είναι το $MgCl_2$ (1M), το οποίο στηρίζεται στη μάλλον ισχυρή δυνατότητα ανταλλαγής των ιόντων Mg^{2+} , με τα προσροφημένα κατιόντα στη κολλοειδή φάση του εδάφους και στη δημιουργία ισχυρών υδατοδιαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων του άλατος, π.χ. $PbCl_4^{2-}$. Το αντιδραστήριο αυτό δεν εκχυλίζει μορφές συνδεδεμένες με την οργανική ουσία, τα πυριτικά άλατα ή τα σουλφίδια μετάλλων. Εντούτοις έχει βρεθεί να υπερεκτιμά το ανταλλάξιμο μέρος σε ορισμένες περιπτώσεις και ιδιαίτερα στην περίπτωση του καδμίου. Επίσης έχει παρατηρηθεί μια σημαντική μείωση του pH κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, με τη χρήση του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

(2) Ανθρακικό κλάσμα – Δεσμευμένες μορφές στα ανθρακικά άλατα μορφές

Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις των μετάλλων, όπως επίσης και τα κατιόντα μετάλλων που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά του εδάφους. Αυτό το στάδιο είναι ευαίσθητο στις αλλαγές του pH και η απελευθέρωση μετάλλων επιτυγχάνεται σε $pH=5$. Για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ανθρακικού κλάσματος χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο σύστημα οξικού νατρίου (CH_3COONa) και οξικού οξέος (CH_3COOH). Δεν γίνεται χρήση καθαρού οξικού οξέος ($pH\sim 2$) για να αποφευχθεί η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση των περιεχομένων οξειδίων. Επιπλέον η μείωση του pH από 7 (που ήταν στο πρώτο στάδιο) σε 5 έχει ως αποτέλεσμα να απελευθερωθεί και ένα ποσοστό των μετάλλων που είναι συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn και την οργανική ουσία. Επίσης μεγάλα ποσοστά της συνολικής συγκέντρωσης Mn βρίσκονται συχνά στη εκχυλίσματα του ρυθμιστικού αυτού διαλύματος. Σύμφωνα με τους Xiao-Quan και Bin (1993) καθώς και τους Arunachalam et al., (1996) το Mn που εξήχθη με αυτό το αντιδραστήριο θα μπορούσε να προέλθει από τη διαλυτοποίηση των συγκεντρώσεων ανθρακικών αλάτων, δεδομένου ότι το Mn^{2+} μπορεί να αντικαταστήσει το Mg^{2+} καθώς και το Ca^{2+} στα ορυκτά των ανθρακικών αλάτων. Επιπλέον μπορεί επίσης να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος μια μερική διαλυτοποίηση FeS. Σε κάθε περίπτωση, για να είναι αποδεκτοί οι όροι που καθορίζονται στο σχέδιο Tessier, πρέπει η συγκέντρωση των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ανθρακικά άλατα να είναι χαμηλή, καθώς μια ελλιπής διαλυτοποίηση αυτής της φάσης παρατηρήθηκε στην περίπτωση δειγμάτων με υψηλό ποσοστό

ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 16 %). Στην περίπτωση αυτή η διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου συνεχίστηκε κατά τη διάρκεια του επομένου βήματος του σχεδίου, γεγονός που οδήγησε σε μια υπερεκτίμηση του τρίτου (αναγώγιμου) μέρους. Στην πραγματικότητα η αποδοτικότητα της διαλυτοποίησης των ανθρακικών αλάτων εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους σχετικές με το δείγμα όπως: το μέγεθος των κόκκων, την αρχική ποσότητα και τη φύση των ανθρακικών αλάτων.

(3) Αναγώγιμο κλάσμα – Δεσμευμένες μορφές στα οξειδία Fe, Mn και Al μορφές

Το αναγώγιμο κλάσμα περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται είτε υπό μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων, είτε είναι εγκλεισμένα σε οξειδία Fe-Mn. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως δυσδιάλυτα συστατικά θεωρούνται τα οξειδία των κατιόντων που βρίσκονται σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, π.χ. τα οξειδία/ υδροξειδία του τρισθενούς σιδήρου είναι περισσότερο δυσδιάλυτα από τα αντίστοιχα του δισθενούς σιδήρου. Τα κλάσματα αυτά χαρακτηρίζονται ως αναγώγιμα, διότι αποδεσμεύονται με την αναγωγή των κατιόντων μετάλλων σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Τα πιο δραστικά αντιδραστήρια και τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα για τον προσδιορισμό των μετάλλων που είναι προσροφημένα στα οξειδία Fe-Mn περιλαμβάνουν, έναν αναγωγικό παράγοντα καθώς και ένα χηλικό παράγοντα, ο οποίος συμπλοκοποιεί τα ιόντα Fe-Mn όταν αυτά βρίσκονται σε διαλυτή μορφή. Διάλυμα υδροξυλαμίνης σε νιτρικό ή οξικό οξύ είναι το συνηθέστερο χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο. Η υδροξυλαμίνη αποτελεί αναγωγικό παράγοντα και η δυνατότητά της να διαλυτοποιεί τα διάφορα μεταλλικά οξειδία εξαρτάται από το pH, από τη συγκέντρωση, το χρόνο εκχύλισης και τη θερμοκρασία (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

Ο Chao (1972) έδειξε ότι η συγκέντρωση και ο χρόνος δεν επηρεάζουν πολύ τη διαλυτοποίηση των οξειδίων Mn η οποία είναι μάλλον γρήγορη, ενώ η διαλυτοποίηση των οξειδίων Fe εξαρτάται άμεσα από τους παράγοντες αυτούς και μάλιστα ευνοείται από μια αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου και του χρόνου αντίδρασης. Επίσης η μείωση του pH (με το νιτρικό οξύ π.χ) ευνοεί τη διαλυτοποίηση των οξειδίων του Fe. Η ταυτόχρονη εκχύλιση των οξειδίων Fe-Mn μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση 0.02 mol/l ή 0,04 mol/l υδροξυλαμίνης μαζί με οξικό οξύ (25v/v %), σε υψηλή θερμοκρασία (96-100°C). Οι Tessier et al. (1979) απέδειξαν ότι η διαλυτοποίηση των οξειδίων του Fe μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε 6 ώρες. Εν τούτοις, κάτι τέτοιο θεωρήθηκε ανεπαρκές στη περίπτωση δειγμάτων με υψηλή συγκέντρωση σε οξειδία Fe (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

(4) Οξειδώσιμο κλάσμα - Δεσμευμένες μορφές στην οργανική ουσία μορφές

Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να δεσμευθούν σε διάφορες μορφές οργανικής ουσίας. Στα εδαφικά δείγματα το οργανικό μέρος περιλαμβάνει κυρίως τις σύνθετες πολυμερείς ενώσεις, γνωστές ως χουμικές ενώσεις και σε μικρότερο βαθμό άλλα προϊόντα όπως οι υδατάνθρακες οι πρωτεΐνες, τα

πεπτίδια, τα αμινοξέα, τα λίπη και οι ρητίνες. Το οργανικό υλικό πρέπει να οξειδωθεί ώστε να επέλθει απελευθέρωση των προσροφημένων μετάλλων. Το οξειδώσιμο κλάσμα προκύπτει με προσβολή του υπολείμματος του προηγούμενου σταδίου σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες (H_2O_2 30 %, $\text{pH}=2$ και $85\text{ }^\circ\text{C}$), με σκοπό την ταυτόχρονη προσβολή των οργανικών και θειούχων ενώσεων. Το υπεροξείδιο του οξυγόνου (H_2O_2), χρησιμοποιείται γενικά σε αραιά διαλύματα νιτρικού οξέος για τον προσδιορισμό του κλάσματος των μετάλλων που είναι προσροφημένο στην οργανική ουσία. Η διαδικασία της οξείδωσης της οργανικής ουσίας επιταχύνεται με θέρμανση για αρκετές ώρες. Ένα σημαντικό τμήμα των μετάλλων που προσροφάται στην οργανική ουσία απελευθερώνεται χάρη στο H_2O_2 και την προσθήκη του σε διάλυμα HNO_3 . Παρά το γεγονός ότι η οξείδωσή με H_2O_2 είναι πλέον πολύ συχνά χρησιμοποιούμενη, έχουν υπάρξει πολυάριθμες κριτικές σχετικά με αυτή. Οι κριτικές αυτές αφορούν στο κατά πόσο το H_2O_2 μπορεί να οξειδώσει την οργανική ουσία στο σύνολό της.

Ένα σημαντικό υποπροϊόν οξείδωσης κατά τη διάρκεια καταστροφής της οργανικής ουσίας είναι το οξαλικό οξύ, το οποίο είναι σε θέση να διαλύσει τα οξείδια Fe και να προκαλέσει καθίζηση αυτών. Εντούτοις ο Gommy (1997) έδειξε ότι το H_2O_2 μπορεί να διαλυτοποιήσει ολοκληρωτικά τα οξείδια αυτά και πως η δευτερογενής αντίδραση που σχετίζεται με τη διαλυτοποίηση αυτή, δεν τροποποιεί το τελικό αποτέλεσμα. Οι Coututas et al., (2000) μελέτησαν την επίδραση της οξείδωσης που προκαλεί το H_2O_2 με HNO_3 , στην οργανική ουσία και την απελευθέρωση των μετάλλων από αυτήν. Έδειξαν λοιπόν, ότι η μέγιστη περιεκτικότητα λήφθηκε μέσα σε χρόνο 180 λεπτών με τη συγκέντρωση H_2O_2 να είναι στα 2 mol/l και ότι η καταστροφή της οργανικής ουσίας δεν επηρεάστηκε σημαντικά από μια αύξηση στο pH . Το H_2O_2 έχει επίσης αναγωγικές ικανότητες, έτσι είναι ικανό να προκαλέσει αναγωγή των οξειδίων Mn σε $\text{pH} < 5$. Για να αποφευχθεί η αναγωγή αυτή, η χρήση H_2O_2 γίνεται μετά το βήμα εκχύλισης των μετάλλων από τα οξείδια Fe-Mn , στο σχέδιο της διαδοχικής εκχύλισης.

5. Υπολειμματικές μορφές

Στο τελευταίο κλάσμα παραμένουν οι σταθερές μορφές των μετάλλων. Πρόκειται κυρίως για τα μέταλλα δεσμευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα δυσδιάλυτων πυριτικών ορυκτών. Στην περίπτωση αυτή η καταστροφή του πλέγματος και η εκχύλιση των μετάλλων επιτυγχάνεται με ισχυρά οξέα όπως: HF , HClO_4 , HCl και HNO_3 . Η ποσοτική παραλαβή των δυσδιάλυτων ενώσεων γίνεται με θέρμανση του πολφού που προκύπτει από την ανάμιξη του υλικού με ισχυρά οξέα. Ο πολφός θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, μέχρις ότου διαλυτοποιηθεί όλη η ποσότητα των δυσδιάλυτων ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι πυριτικές ενώσεις διαλυτοποιούνται μόνο με υδροφθορικό οξύ (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

Οι εκχυλίσεις λαμβάνουν χώρα σε σωλήνες προπυλενίου 50 mL, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες στερεού υλικού. Ο διαχωρισμός του εκχυλιστικού διαλύματος μεταξύ των διαφόρων σταδίων των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται με φυγοκέντρηση, ενώ από το υπερκείμενο διάλυμα παραλαμβάνεται η κατάλληλη ποσότητα δείγματος για την πραγματοποίηση αναλύσεων. Οι ποσότητες αυτές αραιώνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Μετά το διαχωρισμό του εκχυλιστικού διαλύματος, το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και ακολουθεί φυγοκέντρηση και απόχυση του νερού. Στη συνέχεια προστίθενται τα αντιδραστήρια του επόμενου σταδίου. Η ανάδευση και η ρύθμιση της θερμοκρασίας εξασφαλίζεται με τη χρήση δονούμενου υδατόλουτρου. Το τελευταίο στάδιο της πλήρους προσβολής λαμβάνει χώρα σε αβαθή ποτήρια Teflon, τα οποία αντέχουν τόσο την παρουσία HF όσο και τις υψηλές θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιμέρους κλάσματα, εκφράζονται συνήθως σε mg μετάλλου ανά kg στερεού (Tessier et al., 1979).

5.1 Διαδοχική εκχύλιση Τροποποιημένη BCR

Η αρχική μέθοδος των Tessier et al. (1979), τροποποιήθηκε από διάφορους ερευνητές και οι τροποποιήσεις της αφορούσαν μερικώς τα προτεινόμενα αντιδραστήρια και τη σειρά εκχύλισης των κλασμάτων. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, καθώς και παρομοίων μεθόδων όταν χρησιμοποιούνται σε γεωργικά εδάφη, είναι ότι διαχωρίζουν το «υδατοδιαλυτό + ανταλλάξιμο» κλάσμα των στοιχείων, που συνήθως συσχετίζεται με την πρόσληψη από τα φυτά, από τα υπόλοιπα κλάσματα.

Στη δεκαετία του 1980, το Community Bureau of Reference (BCR), που πλέον έχει μετονομαστεί σε «The EC Standards, Measurement and Testing Programme», προώθησε ένα πρόγραμμα για την εναρμόνιση της μεθοδολογίας που χρησιμοποιείται στα πρωτόκολλα διαδοχικών εκχυλίσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μετάλλων σε εδάφη και ιζήματα (Ure et al., 1993) και, επίσης, έχουν οριστεί με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRMs). Αυτή η διαδικασία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μια ποικιλία υλικών, συμπεριλαμβανομένων λιμνών, λιμνοθαλασσών και θαλάσσιων ιζημάτων, λυματολάσπης, εδαφών και βιομηχανικών μολυσμένων εδαφών (Thomas et al., 1994, Perez-Cid et al., 1999, Scancar et al., 2000, A Alvarez et al., 2002).

Σύμφωνα με την μέθοδο BCR (Pueyo et al., 2008), τα στοιχεία εκχυλίζονται σε τρία κλάσματα:

1) «διαλυτό σε ασθενές οξύ» (διάλυμα οξικού οξέος, 0.11 M), στο οποίο περιλαμβάνονται οι «υδατοδιαλυτές + ανταλλάξιμες» μορφές των στοιχείων, αλλά και αυτές που είναι «συνδεδεμένες με τα ανθρακικά άλατα».

2) «συνδεδεμένο με τα αναγωγή συστατικά» (διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης, 0.1 M, pH 2), στο οποίο περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι «συνδεδεμένες με τα οξείδια Fe-Mn».

3) «συνδεδεμένο με τα οξειδώσιμα συστατικά» (πυκνό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, διάλυμα οξικού αμμωνίου, 1 M, pH 2.0), στο οποίο περιλαμβάνονται οι μορφές των στοιχείων που είναι «συνδεδεμένες με την οργανική ουσία».

Η αρχική μέθοδος BCR τροποποιήθηκε από διάφορους ερευνητές και μια από τις τροποποιήσεις ήταν αυτή απ' τους Rauret et al. (1999), όπου υπήρξε βελτίωση του δεύτερου κλάσματος και προσθήκη τέταρτου κλάσματος. Η βελτίωση του δεύτερου κλάσματος αφορούσε την αλλαγή από 0.1 M σε 0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, και μείωση του pH από 2 σε ~1.5. Αποδείχθηκε ότι η ρύθμιση του pH αποτέλεσε ένα σημαντικό παράγοντα σχετικά με την εφαρμογή και την αξιοπιστία της μεθόδου. Το τέταρτο κλάσμα που περιλαμβάνει το υπολειμματικό μέρος (συγκεντρώσεις μετάλλων στο πλέγμα των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών) χρησιμοποιείται συνήθως το διάλυμα aqua regia, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον υπολογισμό των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων.

Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία κλασμάτωσης

Εργαστηριακοί παράγοντες - Η διαδοχική κλασμάτωση των μετάλλων είναι μια διαδικασία αρκετά δύσκολη, που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την εφαρμογή της, για να οδηγήσει σε ασφαλή αποτελέσματα. Οι μικρές λειτουργικές παραλλαγές που αφορούν την εργαστηριακή διαδικασία, είναι πολύ σημαντικές και μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα. Το πειραματικό σκέλος επομένως, της διαδικασίας της διαδοχικής εκχύλισης των μετάλλων είναι υψίστης σημασίας. Το pH είναι ένας παράγοντας ιδιαίτερης σημασίας και επομένως μια μη ακριβής ρύθμισή του θα μπορούσε να επιφέρει λανθασμένα συμπεράσματα. Το Cd, το Ni και ο Zn έχουν βρεθεί να είναι λιγότερο ευαίσθητα στις μεταβολές του pH σε αντίθεση με το Cr, Cu και το Pb τα οποία παρουσίασαν δραματική μείωση όσο το pH αυξανόταν. Σε κάθε περίπτωση πάντως η κατάλληλη και ακριβής τιμή του pH εξαρτάται από τη σύσταση των δειγμάτων που εξετάζονται. Επίσης η θερμοκρασία και η διάρκεια κλασμάτωσης δεν επηρέασαν έντονα τα αποτελέσματα στο τρίτο στάδιο (αναγωγή) (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

Εδαφικές ιδιότητες - Σε κάθε περίπτωση πάντως η εξαγωγή των αποτελεσμάτων σε μια διαδικασία διαδοχικής κλασμάτωσης καθώς και τα ποσοστά των μορφών με τα οποία τα μέταλλα εμφανίζονται στα εδαφικά δείγματα, εξαρτώνται και επηρεάζονται κατά μεγάλο μέρος από τις εδαφικές ιδιότητες και φυσικά τη σύσταση του εδάφους, που συμβάλλουν περισσότερο από κάθε τι στη σχετική κατανομή των μετάλλων (Kabata - Pendias και Pendias, 1992).

Κατά συνέπεια, η κοκκομετρική σύσταση (περιεκτικότητα σε άργιλο), η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, η παρουσία ανθρακικών αλάτων και οξειδίων Fe-Mn καθώς και το pH, είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την παρουσία των μετάλλων στα εδαφικά κolloειδή. Γενικά υπό φυσικές συνθήκες, μόνο ένα μικρό ποσοστό των μετάλλων βρίσκεται σε ανταλλάξιμη διαθέσιμη μορφή (Kabata - Pendias και Pendias, 1992). Εντούτοις σε μερικά φυσικά εδάφη όπου το μητρικό υλικό είναι πλούσιο σε μέταλλα καθώς και σε εδάφη ιδιαίτερα ρυπασμένα, η παρουσία ασταθών μορφών των μετάλλων είναι υψηλή. Ο συνδυασμός σε κάθε περίπτωση της φύσης και της χημικής συμπεριφοράς του εξεταζόμενου μετάλλου, παράλληλα με τις εδαφικές ιδιότητες και τη σύσταση του εδαφικού υλικού, εξηγούν τα αποτελέσματα μιας διαδικασίας διαδοχικής εκχύλισης και ερμηνεύουν τη βιοδιαθεσιμότητα του κάθε μετάλλου (Γασπαράτος και Χαινούτη, 2009).

6. ΔΕΙΚΤΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι δείκτες ρύπανσης είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής γεωχημείας, την επεξεργασία, ανάλυση και μεταφορά των πρώτων περιβαλλοντικών πληροφοριών στους αρμόδιους φορείς, τους τεχνικούς και το κοινό (Caeiro et al., 2005). Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι δείκτες ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στο έδαφος και τα ιζήματα συμπεριλαμβάνουν απλούς δείκτες αλλά και συνδυαστικούς βάσει ενός αλγόριθμου (Gong et al., 2008).

Με την ανάπτυξη της περιβαλλοντικής γεωχημικής έρευνας, ένα μεγάλο μέρος των δεδομένων που σχετίζονται με τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος και στα υδατικά ιζήματα έχουν μετρηθεί και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της ποιότητας του γεωχημικού περιβάλλοντος. Πολλές υπολογιστικές μέθοδοι έχουν παρουσιαστεί για την αξιολόγηση της ποιότητας του περιβάλλοντος και βάσει διαφορετικών αλγορίθμων μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετικές εκτιμήσεις της ρύπανσης. Για αυτό έχει μεγάλη σημασία να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος για την αξιολόγηση της ποιότητας του εδάφους για τη περαιτέρω λήψη αποφάσεων και δράσεων (Gong et al., 2008).

Στη βιβλιογραφία μπορεί να βρεθεί ένας σημαντικός αριθμός δεικτών που έχουν σχεδιαστεί για την προσέγγιση της ποιότητας των εδαφών (Guillén et al, 2012, Kalender και Uçar, 2013, Varol, 2011). Οι Caeiro et al. (2005) ανέλυσαν τους δείκτες ρύπανσης για την εκτίμηση της επιβάρυνσης από βαρέα μέταλλα και κατατάσσονται σε τρεις τύπους: (i) δείκτης επιβάρυνσης, (ii) δείκτης εμπλουτισμού του υποβάθρου, και (iii) δείκτης περιβαλλοντικού κινδύνου.

6.1 Απλοί Δείκτες

Απλοί δείκτες είναι οι αυτοί που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της επιβάρυνσης ενός μόνο μετάλλου και περιλαμβάνουν τον δείκτη επιβάρυνσης, τον περιβαλλοντικό δείκτη κινδύνου, τον δείκτη εμπλουτισμού και τον δείκτη γεω-συσσώρευσης (Gong et al., 2008).

✓ Δείκτης απλού παράγοντα

Η εκτίμηση του απλού παράγοντα πραγματοποιείται σύμφωνα με τους Lei et al. (2008), με τον τύπο:

$$Pi = \frac{Ci}{Co}$$

όπου Pi είναι ο δείκτης του απλού παράγοντα, Ci είναι η συγκέντρωση του υπό μελέτη στοιχείου στο έδαφος (mg kg^{-1}) και Co είναι οι τιμές του υποβάθρου (mg kg^{-1}). Οι τιμές του υποβάθρου των ΡΤΕ βρίσκονται σε περιοχές που δεν έχουν μολυνθεί και έχουν γεωλογικά υποστρώματα με παρόμοια χαρακτηριστικά.

Υπάρχουν πέντε κατηγορίες του Pi , που ορίζονται ως εξής:

Κατηγορία		Κίνδυνος
κατηγορία I	$Ci < \text{υπόβαθρο}$	Εξαιρετικά καθαρό
κατηγορία II	$Ci > \text{υπόβαθρο}$ και $Pi < 1$	καθαρό
κατηγορία III	$1 \leq Pi < 2$	ελαφρώς μολυσμένο
κατηγορία IV	$2 \leq Pi < 3$	μετρίως μολυσμένο
κατηγορία V	$Pi \geq 3$	σε μεγάλο βαθμό μολυσμένο

✓ Δείκτης επιβάρυνσης

Ο δείκτης επιβάρυνσης εισήχθη για πρώτη φορά από τον Hakanson (1980) και έχει εφαρμοστεί ευρέως για την αξιολόγηση της ρύπανσης των ιζημάτων και του εδάφους. Η μέθοδος Hakanson βασίζεται στην υπόθεση ότι σε ένα περιβαλλοντικό δείκτη κινδύνου για τοξικές ουσίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ακόλουθες απαιτήσεις: (1) το δυναμικό του δείκτη περιβαλλοντικού κινδύνου (RI) αυξάνεται με την αύξηση της ρύπανσης του μετάλλου στο μέσο που μελετάται, (2) τα διάφορα μέταλλα δρουν συνδυαστικά στο υπόστρωμα και αυξάνεται η περιβαλλοντική βλάβη και (3) η απόκριση στην τοξικότητα του (Ti) κάθε στοιχείου είναι διαφορετική, με τα μέταλλα εκείνα των οποίων η βιολογική τοξικότητα είναι μεγαλύτερη να κατέχουν και μεγαλύτερο ποσοστό στον RI. Ο τύπος υπολογισμού είναι:

$$RI = \sum_{i=1}^n Ei = \sum_{i=1}^n Ti \times Ci$$

όπου RI είναι ο δείκτης περιβαλλοντικού κινδύνου, E_i είναι ο εν δυνάμει περιβαλλοντικός παράγοντας κινδύνου για τον συγκεκριμένο ρύπο, T_i είναι ο παράγοντας "τοξικής-απόκρισης " για τον συγκεκριμένο ρύπο όπως υπολογίζεται από Hakanson (1980), δηλαδή, Hg =40, Cd =30, As =10, Pb =Cu = 5, Zn =1, Ci είναι η αναλογία της συγκέντρωσης μετάλλου στο έδαφος με το αντίστοιχο υπόβαθρο στην περιοχή μελέτης. Ο δείκτης RI χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με την μέθοδο Hakanson (1980):

RI <150, χαμηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο για την περιοχή μελέτης

150 ≤ RI <300, μέτριο περιβαλλοντικό κίνδυνο για την περιοχή μελέτης

300 ≤ RI <600, σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο για την περιοχή μελέτης

RI > 600, πολύ υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο για την περιοχή μελέτης

✓ Δείκτης εμπλουτισμού

Ο δείκτης εμπλουτισμού ενός στοιχείου (ΔE) αναπτύχθηκε αρχικά για να εκτιμηθεί η προέλευση των στοιχείων στην ατμόσφαιρα ή στο θαλασσινό νερό (Duce et al., 1975; Zoller et al., 1974), αλλά σταδιακά επεκτάθηκε στη μελέτη των εδαφών, λιμναίων ιζημάτων, της τύρφης, των απορριμμάτων, και άλλα περιβαλλοντικά υλικά (Reimann και de Caritat, 2005). Ο τύπος για τον υπολογισμό του ΔE είναι:

$$\Delta E = (C_i / C_{ie})_s / (C_i / C_{ie})_{RS}$$

όπου C_i είναι το περιεχόμενο του στοιχείου i στο δείγμα και C_{ie} είναι το περιεχόμενο του ακίνητου στοιχείου στο δείγμα. Έτσι το (C_i / C_{ie})_s είναι η αναλογία του μετάλλου προς το ακίνητο στοιχείο στα δείγματα ενδιαφέροντος και (C_i / C_{ie})_{RS} είναι η αναλογία του μετάλλου προς το ακίνητο στοιχείο στο επιλεγμένο δείγμα αναφοράς (Zhang et al., 2007). Το επιλεγμένο δείγμα αναφοράς είναι συνήθως οι μέσες τιμές του φλοιού της γης ή τιμές του τοπικού υποβάθρου (Chatterjee et al., 2007, Liu et al., 2005, Blaser et al., 2000). Ως ακίνητο στοιχείο συχνά θεωρείται το Al (Chatterjee et al, 2007, Sutherland, 2000), το Li, το Sc, το Zr (Blaser et al., 2000) ή το Ti, και μερικές φορές έχει χρησιμοποιηθεί ο Fe (Zhang et al., 2007) ή το Mn (Liu et al., 2005). Σύμφωνα με τον Sutherland (2000), αναγνωρίζονται πέντε γενικές κατηγορίες επιβάρυνσης βάσει του παράγοντα εμπλουτισμού:

Κατηγορία	Κίνδυνος
ΔE <2	ανύπαρκτος εμπλουτισμός ορυκτών
2 ≤ ΔE <5	μέτριος εμπλουτισμός
5 ≤ ΔE <20	σημαντικός εμπλουτισμός
20 ≤ ΔE <40	πολύ υψηλός εμπλουτισμός
ΔE > 40	εξαιρετικά υψηλός εμπλουτισμός

✓ Δείκτης γεω-συσσώρευσης

Ο δείκτης της γεω-συσσώρευσης (I_{geo}) είχε αρχικά οριστεί από τον Müller το 1969, προκειμένου να προσδιορίσει και να καθορίσει την ρύπανση από τα μέταλλα στα ιζήματα (Banat et al., 2005), συγκρίνοντας τις τρέχουσες συγκεντρώσεις με αυτές των προβιομηχανικών χρόνων. Μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5C_{ri})]$$

όπου C_i είναι η μετρούμενη συγκέντρωση του εξεταζόμενου μετάλλου i στο ίζημα, και C_{ri} είναι η γεωχημική συγκέντρωση του υποβάθρου ή τιμή αναφοράς του μετάλλου i . Ο παράγοντας 1.5 χρησιμοποιείται λόγω των πιθανών διακυμάνσεων στις τιμές υποβάθρου για το συγκεκριμένο μέταλλο στο περιβάλλον, καθώς και τις πολύ μικρές ανθρωπογενείς επιδράσεις. Ο δείκτης γεω-συσσώρευσης (I_{geo}) διακρίθηκε σε επτά τάξεις με Müller (Buccolieri et al., 2006):

Κατηγορία		Κίνδυνος
Class 0	$I_{geo} \leq 0$	μη ρυπασμένο
Class 1	$0 < I_{geo} \leq 1$	μη ρυπασμένο έως μετρίως μολυσμένο
Class 2	$1 < I_{geo} \leq 2$	μετρίως μολυσμένο
Class 3	$2 < I_{geo} \leq 3$	από μετρίως μολυσμένο έως ισχυρώς μολυσμένο
Class 4	$3 < I_{geo} \leq 4$	ισχυρώς μολυσμένο
Class 5	$4 < I_{geo} \leq 5$	από ισχυρώς μολυσμένο έως πολύ ισχυρώς μολυσμένο
Class 6	$I_{geo} > 5$	εξαιρετικά μολυσμένο

✓ Δείκτης κινητικότητας

Η κινητικότητα των PTE στο έδαφος μειώνεται γενικά με τη σειρά της ακολουθίας εκχύλισης (Mahanta και Bhattacharyya, 2011), έτσι τα στοιχεία στο ανταλλάξιμο (F1) και ανθρακικό (F2) κλάσμα είναι πιο ευκίνητα (Alomary και Belhadj 2007, Yan et al, 2010). Όσο υψηλότερα είναι τα F1 και F2 κλάσματα ενός μετάλλου στο έδαφος, τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση του από τα φυτά (Ma και Rao, 1997, Alomary και Belhadj, 2007; Naji et al., 2010; Yan et al., 2010). Ο σχετικός δείκτης κινητικότητας ενός μετάλλου υπολογίστηκε ως «δείκτης κινητικότητας» (Mobility Factor) χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση προτείνουν Kabala και Singh (2001):

$$MF = \frac{F1 + F2}{\sum Fractions} \times 100$$

όπου F1 ανταλλάξιμο κλάσμα

F2 ανθρακικό κλάσμα

6.2 Συνδυαστικοί Δείκτες

✓ Δείκτης φορτίου ρύπανσης

Μια ποσοτική προσέγγιση της μόλυνσης πολλαπλών στοιχείων μπορεί να γίνει με τον δείκτη φορτίου ρύπανσης (Pollution Load Index) του Tomlinson et al. (1980) με βάση τον δείκτη απλού παράγοντα P_i :

$$PLI = (P_{i1} \times P_{i2} \times P_{i3} \times \dots \times P_{in})^{1/n}$$

$PLI < 1$	χαμηλή ρύπανση
$1 < PLI < 3$	μέτρια ρύπανση
$3 < PLI < 6$	σημαντική ρύπανση
$PLI > 6$	πολύ υψηλή ρύπανση

✓ Συνδυαστικός δείκτης ρύπανσης

Οι Abraham και Parker (2008) ανέπτυξαν συνδυασμένο δείκτη ρύπανσης (CPI) ως εξής:

$$CPI = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} P_i}{n}$$

όπου «n» είναι ο αριθμός των αναλυθέντων στοιχείων. Οι ερευνητές ορίσαν μια ταξινόμηση για τον CPI:

$1.5 < CPI \leq 2$	χαμηλή ρύπανση
$2 < CPI \leq 4$	μέτρια ρύπανση
$4 < CPI \leq 8$	υψηλή ρύπανση
$8 < CPI \leq 16$	πολύ υψηλή ρύπανση
$16 < CPI \leq 32$	πάρα πολύ υψηλή ρύπανση
$CPI > 32$	εξαιρετικά πολύ υψηλή

1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

1.1 Δειγματοληψία

Η παρούσα μελέτη αφορά περιοχές της Ελλάδας, επιβαρυνμένες από βαρέα μέταλλα από γεωγενείς και ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης. Αρχικά επιλέχθηκε ως αμιγώς επιβαρυνμένη από γεωγενή αίτια η περιοχή της Βόρειας Εύβοιας, λόγω του μητρικού της πετρώματος. Γεωλογικά, η Βόρεια Εύβοια αποτελείται από βασικά και υπερβασικά πετρώματα, τα οποία με την απωσάθρωση που υφίστανται επηρεάζουν τα εδάφη της περιοχής. Συλλέχθηκαν εδαφικά δείγματα από 21 θέσεις που βρίσκονται κυρίως σε δασικές εκτάσεις. Αφού καθαριζόταν η επιφάνεια από φύλλα και πέτρες συλλέγονταν δείγματα εδάφους από δύο διαφορετικά βάθη. Το πρώτο τμήμα δειγματοληψίας ανήκει στα 0-10 cm (A), ενώ το δεύτερο ανήκει στα 10-30 cm (B) βάθος εδάφους. Η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας έγινε βάσει των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής καλύπτοντας την έκταση των βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων που στόχευε η παρούσα μελέτη.

Αντίστοιχα, επιλέχθηκε η Λαυρεωτική χερσόνησος ως περιοχή επιβαρυνμένη από ανθρωπογενείς πηγές, λόγω της αρχαίας αλλά και πρόσφατης μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας. Συλλέχθηκαν εδαφικά δείγματα από 45 θέσεις δειγματοληψίας, από δύο διαφορετικά βάθη των 0-10 cm (A) και των 10-30 cm (B). Στη Λαυρεωτική, η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας δεν ακολουθούσε την λογική των γεωλογικών σχηματισμών, αλλά των ιστορικών και πρόσφατων σημείων ενδιαφέροντος. Για παράδειγμα ελήφθησαν εδαφικά δείγματα στην Παλαιοκαμάριζα και στον Άγιο Κωνσταντίνο που υπήρξε έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα αλλά και σε πιο απομακρυσμένες περιοχές από τον Βορρά όπως ο οικισμός Μερτάνι μέχρι και τον Νότο προς το Σούνιο καλύπτοντας έτσι όλη την χερσόνησο, ώστε να μπορεί να μελετηθεί η συνολική εικόνα της χερσονήσου και όχι μόνο της γύρω περιοχής του Λαυρίου.

Τα εξεταζόμενα εδαφικά δείγματα αποτελούσαν ένα σύνθετο δείγμα από 5 σημεία που καλύπτan περίπου επιφάνεια 10m² που οριζόταν η θέση δειγματοληψίας. Τα εδαφικά δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες, οι οποίες σφραγίστηκαν ώστε να μεταφερθούν αναλλοίωτα τα στοιχεία στο εργαστήριο Γεωλογίας – Ορυκτολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών όπου και πραγματοποιήθηκαν οι εργαστηριακές αναλύσεις.

1.2 Εργαστηριακές Μέθοδοι Αναλύσεων

Τα εδαφικά δείγματα ξηράθηκαν σε φούρνο στους 100°C για 24 ώρες και πέρασαν από κόσκινο, διαμέτρου 2mm. Οι πρώτες εργαστηριακές αναλύσεις των υπό μελέτη εδαφών αφορούσαν τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, των οποίων τα αποτελέσματα έδωσαν μία σαφή εικόνα για την ποιότητα των εδαφών και συνετέλεσαν παράγοντα στην επιλογή των καταλληλότερων μεθόδων για τις υπόλοιπες αναλύσεις (πχ. διαδοχικές εκχυλίσεις). Οι εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, περιγράφονται εκτενώς παρακάτω.

➤ Κοκκομετρική Σύσταση

Για να βρεθεί η κοκκομετρική σύσταση των δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος της καθίζησης σε διάλυμα $\text{NaPO}_3 \text{ NaHCO}_3$ σύμφωνα με τον νόμο του Stokes. Πιο συγκεκριμένα, ο παραπάνω νόμος

εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση:
$$V = \frac{2r^2 (ds-dl)g}{9n}$$

Όπου V: η ταχύτητα πτώσης σε cm/sec

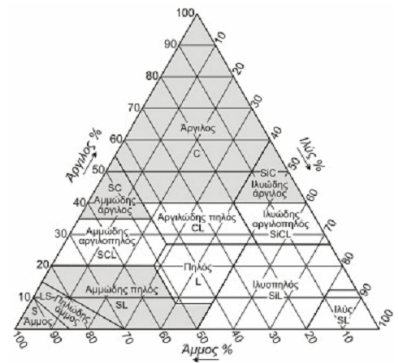
dl: η πυκνότητα του υγρού σε g/cm^3

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας (9.81 m/sec^2)

ds: το ειδικό βάρος του τεμαχίου (περίπου 2.65 g/cm^3)

r: η ακτίνα του τεμαχίου (cm)

n: το απόλυτο ιξώδες σε poises ($\text{dyn.cm}^{-2}\text{sec}$)



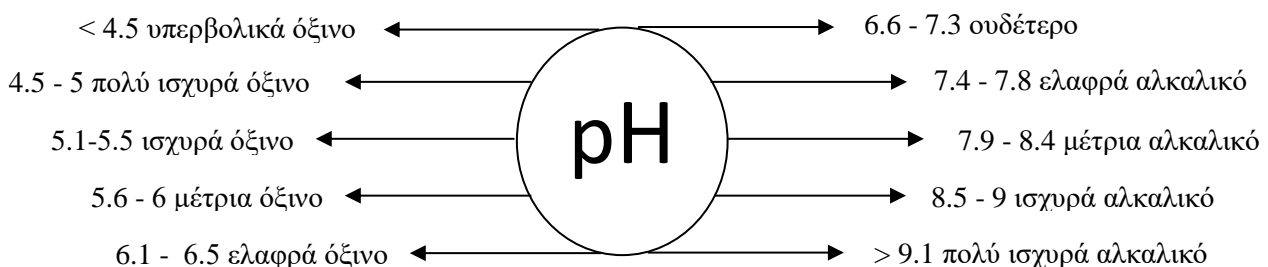
Διάγραμμα 14. Διάγραμμα κλάσεων κοκκομετρικής σύστασης εδαφών

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών έγινε βάσει του διαγράμματος 14 των κλάσεων της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών.

➤ Προσδιορισμός pH - Eh

Ο προσδιορισμός του pH έγινε σε δείγμα εδάφους / νερού σε αναλογία 1:1. Το όργανο WTW PH 330i/SET ρυθμίστηκε σε πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH και Eh. Οι τιμές Eh μετρήθηκαν όταν η διακύμανση του ηλεκτροδίου είχε μειωθεί σε λιγότερο από 2 mV min^{-1} . Μετά από κάθε μέτρηση το ηλεκτρόδιο βυθιζόταν στο διάλυμα αναφοράς (244 mV).

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών με βάση το pH ορίζεται ως εξής (Αλεξιάδης, 1967) :



Η μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού επιτρέπει τον γρήγορο χαρακτηρισμό του βαθμού της αναγωγής / οξείδωσης και την πρόβλεψη της σταθερότητας των διαφόρων ενώσεων που ρυθμίζουν τα θρεπτικά συστατικά και την διαθεσιμότητα των μετάλλων στο έδαφος. Υπό οξειδωτικές ή αερόβιες συνθήκες οι τιμές του Eh κυμαίνονται από +800 - 0mV και τα μέταλλα συνήθως βρίσκονται υπό μορφή κατιόντος, π.χ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Αντιθέτως, σε αναγωγικές ή αναερόβιες συνθήκες οι τιμές του Eh κυμαίνονται από 0 έως - 400 mV και συνήθως έχουν ως αποτέλεσμα την ιζηματοποίηση των μετάλλων (Maier et al., 2006).

➤ Προσδιορισμός οργανικής ουσίας

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας κατά Walkley-Black (Nelson και Sommers, 1982) στηρίζεται στην υγρή καύση του οργανικού άνθρακα με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (πυκνό H_2SO_4).

Στις εργαστηριακές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 1 N
- ✓ φωσφορικό οξύ (H_3PO_3) 85 %
- ✓ δείκτης διφαινυλάμινο-σουλφονικό βάριο (0,15 % W/V) ή διάλυμα διφαινυλαμίνης 0,5 %
- ✓ θειικό οξύ (H_2SO_4), πυκνό >96 %
- ✓ θειικός δισθενής σίδηρος ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$)

Η τεχνική εκτέλεσης της μεθόδου είναι:

Δείγμα εδάφους 0.5 έως 2g (ανάλογα αν υπάρχει πολλή ή λίγη οργανική ουσία) τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 500ml. Προσθέτουμε 10ml διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και αναδεύουμε για να αναμιχθεί το έδαφος. Στη συνέχεια προσθέτουμε 20ml πυκνό H_2SO_4 σε απαγωγό εστία. Αναδεύουμε πάλι με προσοχή ώστε να μην κολλήσουν τεμαχίδια εδάφους στα τοιχώματα της φιάλης και την αφήνουμε σε ηρεμία για 30 λεπτά, ώστε να τελειώσει η διαδικασία της οξείδωσης. Στη συνέχεια προσθέτουμε 200ml αποσταγμένο νερό και 10ml H_3PO_3 και αφήνουμε να ψυχθεί.

Μετά τη ψύξη προστίθενται 5-6 σταγόνες δείκτη διφαινυλάμινο-σουλφονικό βάριο και περίσσεια του διχρωμικού καλίου τιτλοδοτείται με δισθενή θειικό σίδηρο. Προς το τέλος της τιτλοδότησης το χρώμα γίνεται βαθύ κυανό-ιώδες και στο σημείο της εξουδετέρωσης το χρώμα αλλάζει απότομα σε πράσινο. Για να μετρήσουμε την τιμή του μάρτυρα ακολουθούμε την ίδια διαδικασία αλλά χωρίς εδαφικό δείγμα.

Ο τύπος που δίνει την οργανική ουσία τελικά είναι:

$$C \% = (T-T') \cdot N \cdot 0,67/B$$

Όπου, T = τα ml του διαλύματος δισθενούς θεικού σιδήρου που καταναλώνονται για την τιτλοδότηση του εδαφικού δείγματος.

T = τα ml του διαλύματος για το μάρτυρα (χωρίς έδαφος)

N = η κανονικότητα

B = το βάρος του εδαφικού δείγματος

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών βάσει της περιεκτικότητας τους σε οργανική ουσία ορίζεται ως εξής (Brady και Weil, 2008):

Περιεκτικότητα σε οργανική ουσία	Χαρακτηρισμός
< 2 %	Πολύ χαμηλή
2.1 - 4 %	Χαμηλή
4.1 - 10 %	Μέση
10.1 - 20 %	Υψηλή
>20.1 %	Πολύ υψηλή

➤ Προσδιορισμός ισοδύναμου ανθρακικού (Ca, Mg)

Για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου ανθρακικών Bernard (Allison και Moodie, 1965) ζυγίζεται 1gr δείγματος και εισάγεται εντός της φιάλης. Στη συνέχεια, εισάγεται μικρός δοκιμαστικός σωλήνας, που περιέχει διάλυμα HCl 1:1. Ανακινείται η φιάλη με τη χοάνη ώστε να εγχυθεί το HCl στο εδαφικό δείγμα.

Έτσι εκλύεται CO₂ κατά την αντίδραση: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$

Όταν σταματήσει η έκλυση του αερίου μετρούνται τα εκλυθέντα ml CO₂. Το σύνολο των ανθρακικών αλάτων του δείγματος εκφρασμένα σε gr CaCO₃ υπολογίζονται από τη σχέση:

$$CaCO_3 \% = k \cdot V/g$$

Όπου: V τα εκλυθέντα ml CO₂

g το βάρος του εδαφικού δείγματος σε gr CaCO₃,

k ο συντελεστής μετατροπής 1ml CO₂ σε gr CaCO₃, ο οποίος εξαρτάται από η θερμοκρασία και παίρνει την τιμή

0.41 σε θερμοκρασία 20 °C και πίεση 760mm Hg

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών βάσει της περιεκτικότητας τους σε CaCO₃ ορίζεται ως εξής (Brady και Weil, 2008):

Περιεκτικότητα σε CaCO ₃	Χαρακτηρισμός
3 – 5 %	Εφοδιασμένα
5 – 10 %	Επαρκώς εφοδιασμένα
10 – 20 %	Μαργώδη
20 – 40 %	Μάργα
40 %	Ασβεστώδη

- Προσδιορισμός των μορφών των μετάλλων με την μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης τροποποιημένη BCR

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόζεται σε εδάφη με στόχο τον διαχωρισμό των διαφορετικών κλασμάτων των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, στοχεύει επιλεκτικά και αποδεσμεύει τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις, όπως οι ανθρακικές ενώσεις, οξειδία Fe και Mn, οργανική ουσία και στις πυριτικές μορφές. Έτσι, τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων είναι ιδιαίτερος χρήσιμα, λόγω του ότι προσφέρουν πληροφορίες σχετικά με την πηγή προέλευσης, την μορφή ύπαρξης, την βιοδιαθεσιμότητα, την πιθανή κινητικότητα και μεταφορά των μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον (Nemati et al.,2011).

Μέχρι σήμερα έχουν εφαρμοσθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων με ευρύτερα γνωστές την μέθοδο Tessier και την BCR (η οποία βασίστηκε στην μέθοδο Tessier). Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε η τροποποιημένη μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων BCR, σήμερα γνωστή ως Standards Measurements and Testing Program. Ένα από τα κριτήρια επιλογής της παραπάνω μεθόδου ήταν το μεγάλο ποσοστό CaCO_3 που βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα της περιοχής της Λαυρεωτικής (σε 23 δείγματα $> 16\% \text{CaCO}_3$). Για να εφαρμοστεί η μέθοδος Tessier και να είναι αποδεκτοί οι όροι που καθορίζονται από την μέθοδο, πρέπει η συγκέντρωση των εξεταζόμενων δειγμάτων σε ανθρακικά άλατα να είναι χαμηλή, καθώς παρατηρείται μια ελλιπής διαλυτοποίηση αυτής της φάσης στην περίπτωση δειγμάτων που έχουν υψηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου ($\text{CaCO}_3 16\%$). Στην περίπτωση αυτή η διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου συνεχίζεται κατά τη διάρκεια του επομένου βήματος της μεθόδου, γεγονός που οδηγεί σε μια υπερεκτίμηση του επόμενου σταδίου. Έτσι, η τροποποιημένη μέθοδος BCR εφαρμόστηκε και στα εδάφη της περιοχής της Βόρειας Εύβοιας ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα για την διεξαγωγή σωστών συμπερασμάτων. Τρία δοκίμια εδαφικού δείγματος εξετάστηκαν για κάθε θέση δειγματοληψίας.

Η τροποποιημένη μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων BCR περιλαμβάνει τέσσερα στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά τις υδατοδιαλυτές μορφές και αυτές που είναι συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα. Οι μορφές των μετάλλων που απαντώνται στο πρώτο στάδιο θεωρούνται οι άμεσα βιοδιαθέσιμες. Το δεύτερο στάδιο αφορά το κλάσμα που είναι προσροφημένο στα οξείδια Fe-Mn. Το τρίτο στάδιο αφορά το κλάσμα που είναι συνδεδεμένο στην οργανική ύλη και το τέταρτο είναι το κλάσμα που είναι δεσμευμένο την δομή των ορυκτών. Η τροποποιημένη BCR προτιμήθηκε της αρχικής BCR, διότι βελτιώνει την εκχυλιστική ικανότητα του αντιδραστηρίου στο αναγώγιμο κλάσμα (2^ο στάδιο) που είναι προσροφημένο στα οξείδια Fe-Mn. Το τροποποιημένο πρωτόκολλο αφορά σε μεγαλύτερη συγκέντρωση υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και σε μείωση του pH.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα τέσσερα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης που εφαρμόστηκαν.

Στάδιο 1 Ανταλλάξιμο κλάσμα – υδατοδιαλυτές & συνδεδεμένες με ανθρακικά άλατα

Διάλυμα που χρειάστηκε : **Οξικό οξύ** (CH_3COOH 0,11M)

Κάτω από απαγωγό, προστίθενται 25 ± 2 ml αποσταγμένο οξικό οξύ σε 500 ml απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη πολυαιθυλενίου των 1000 ml. Στην συνέχεια προστίθεται απιονισμένο νερό έως την χαραγή των 1000 ml. Από το παραπάνω διάλυμα παίρνουμε 250 ml (0,43M οξικό οξύ) το οποίο αραιώνεται σε 1000 ml νερό ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 0,11M οξικού οξέος.

Διαδικασία : 40ml CH_3COOH (0,11M) προστίθεται σε 1g εδάφους σε σωλήνα φυγοκέντρησης και ανακινείται για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Εφόσον προστεθεί το εκχυλιστικό διάλυμα, δεν πρέπει να καθυστερεί η έναρξη της ανακίνησης του διαλύματος. Το εκχύλισμα έπειτα διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα με φυγοκέντρηση για 20 λεπτά, στις 3000 στροφές (rpm) και το διάλυμα που βρίσκεται στην επιφάνεια απομακρύνεται σε ογκομετρική φιάλη.

Στάδιο 2 Αναγώγιμο κλάσμα – προσροφημένο στα οξείδια Fe-Mn

✓ Διάλυμα που χρειάστηκε: **Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη** ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,5M pH=1.5)

Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη (34,75g) διαλύεται σε 900 ml απιονισμένο νερό. Το διάλυμα οξινίζεται με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) σε pH 1,5 και φτάνει μέχρι τα 1000 ml.

Διαδικασία : Το υπόλειμμα από το στάδιο 1 εκπλένεται προσθέτοντας 20 ml απιονισμένου νερού και ανακινείται για 15 λεπτά. Στην συνέχεια μπαίνει στην φυγοκέντρηση για 20 λεπτά στις 3000 στροφές και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται. 40ml προσφάτως παρασκευασμένου $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ προστίθεται στο υπόλειμμα από το στάδιο 1 στο σωλήνα φυγοκέντρησης και ανακινείται για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Εφόσον προστεθεί το εκχυλιστικό διάλυμα δεν πρέπει να καθυστερεί η έναρξη της ανακίνησης του διαλύματος. Το εκχύλισμα έπειτα διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα με φυγοκέντρηση για 20 λεπτά, στις 3000 στροφές (rpm) και το διάλυμα που βρίσκεται στην επιφάνεια απομακρύνεται σε ογκομετρική φιάλη.

Στάδιο 3 Οξειδώσιμο κλάσμα – προσροφημένο στην οργανική ουσία

- ✓ Διάλυμα που χρειάστηκε: **Υπεροξειδίο του υδρογόνου** (H_2O_2 8,8M) Χρησιμοποιήθηκε όπως το παρείχε ο κατασκευαστής, δηλαδή το οξύ σταθεροποιήθηκε σε pH 2 έως 3.

Οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1.0 M)

Οξικό αμμώνιο (77,08g) διαλύεται σε 900 ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα οξινίζεται σε pH 2,0 με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) και φτάνει μέχρι τα 1000 ml.

Διαδικασία : Το υπόλειμμα από το στάδιο 2 εκπλένεται προσθέτοντας 20 ml απιονισμένου νερού και ανακινείται για 15 λεπτά. Στην συνέχεια μπαίνει στην φυγοκέντρωση για 20 λεπτά στις 3000 στροφές και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται.

Το υπόλειμμα από το στάδιο 2 μεταχειρίστηκε δύο φορές με 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (8,8 M).

Αρχικά, 10 ml H_2O_2 προστίθενται στο υπόλειμμα από το στάδιο 2 στο σωλήνα φυγοκέντρωσης. Η πέψη (αντίδραση) έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα, με περιστασιακή χειροκίνητη ανάδευση. Στην συνέχεια, η πέψη συνεχίζεται στους $85 \pm 2^\circ\text{C}$ για άλλη 1 ώρα σε υδατόλουτρο. Κατά τη διάρκεια της πέψης, ο σωλήνας φυγοκέντρωσης είναι σχετικά καλυμμένος ώστε να αποτραπεί σημαντική απώλεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έπειτα, ο σωλήνας φυγοκέντρωσης ξεσκεπάζεται και συνεχίζει να θερμαίνεται έως ότου ο όγκος να μειωθεί σε περίπου 2-3 ml.

Στην συνέχεια, προστίθενται 10 ml H_2O_2 στο σωλήνα, ο οποίος καλύπτεται κατά την διάρκεια της πέψης σε $85 \pm 2^\circ\text{C}$ για άλλη 1 ώρα. Η θέρμανση συνεχίζεται έως ότου ο όγκος μειωθεί σε 2-3 ml. Τέλος, 50 ml οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1.0M) προστίθενται στο κρύο μίγμα και ανακινείται για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Εφόσον προστεθεί το εκχυλιστικό διάλυμα δεν πρέπει να καθυστερεί η έναρξη της ανακίνησης του διαλύματος. Το εκχύλισμα έπειτα διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα με φυγοκέντρωση για 20 λεπτά, στις 3000 στροφές (rpm) και το διάλυμα που βρίσκεται στην επιφάνεια απομακρύνεται σε ογκομετρική φιάλη.

Στάδιο 4 Υπολειμματικό κλάσμα – δεσμευμένο στο πλέγμα των ορυκτών

- ✓ Διάλυμα που χρειάστηκε: **aqua regia** (αναλογία 3HCl : 1HNO₃)
7 ml 12mol L⁻¹ HCl και 2,3 ml 15,8mol L⁻¹ HNO₃
Υδροχλωρικό οξύ c(HCl) = 12,0 mol L⁻¹, ρ= 1,19g ml⁻¹
Νιτρικό οξύ c(HNO₃) = 15,8 mol L⁻¹, ρ= 1,42g ml⁻¹

Διαδικασία : Το υπόλειμμα από το στάδιο 3 εκπλένεται προσθέτοντας 20 ml απιονισμένου νερού, και ανακινείται για 15 λεπτά. Στην συνέχεια μπαίνει στην φυγοκέντρωση για 20 λεπτά στις 3000 στροφές και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται.

Στο υπόλειμμα από το στάδιο 3 προστίθεται 0,5-1 ml απιονισμένο νερό ώστε να είναι υδαρές. Στην συνέχεια προστίθενται 7 ml HCl και 2.3 ml HNO₃ κατά σταγόνες ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία αφρού. Το σκεπασμένο δοχείο αφήνεται για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου θερμοκρασία (22±5°C) για την αργή οξείδωση της οργανικής ουσίας του δείγματος και στη συνέχεια θερμαίνεται για 2 ώρες σε υδατόλουτρο. Μετά την πέψη, το διάλυμα θερμαίνεται περαιτέρω έως ότου ο όγκος του διαλύματος μειωθεί σε περίπου 1 ml. Όταν κρυώσει, το διάλυμα μεταφέρεται (ποσοτικά) με διηθητικό χαρτί σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Το διάλυμα στη συνέχεια, αραιώνεται μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης. Τα όρια ανιχνευσιμότητας των υπο μελέτη μετάλλων ήταν:

- Ni : 1.8 - 8 μg/ml
- Cr : 2 - 15 μg/ml
- Co : 2.5 - 9 μg/ml
- Zn : 0.4 - 1.5 μg/ml
- Cd : 0.2 - 1.8 μg/ml
- Pb : 2.5 - 20 μg/ml & 7 - 50 μg/ml

1.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου

Η ταξινόμηση εδαφικών δειγμάτων σύμφωνα με τον Κώδικα Αξιολόγησης Κινδύνων (Risk Assessment Code) χρησιμοποιείται από διάφορους συγγραφείς για την ρύπανση από βαρέα μέταλλα (Perin et al, 1985, Jain, 2004, Singh et al., 2005). Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στη δύναμη του δεσμού μεταξύ των μετάλλων και των διαφόρων γεωχημικών κλασμάτων στα ιζήματα ή τα εδάφη και την ικανότητα των μετάλλων να απελευθερωθούν και να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα.

Ο RAC υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του μετάλλου που συνδέεται στο ανταλλάξιμο και στο ανθρακικό κλάσμα. Έτσι, για την μέθοδο διαδοχικής εκχύλισης τροποποιημένης BCR που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη το κλάσμα 1 αντιπροσωπεύει τις μορφές των μετάλλων που είναι ανταλλάξιμες και δεσμευμένες στα ανθρακικά. Ο RAC δεν λαμβάνει υπόψη μόνο την ολική συγκέντρωση των μετάλλων και μπορεί να είναι χρήσιμος για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου χρησιμοποιώντας την διαδοχική εκχύλιση ως μέθοδο χαρακτηρισμού (Rodriguez et al., 2009).

Πίνακας 2. Δείκτης Εκτίμησης Κινδύνου (Rodriguez et. al., 2009)

$X = \left[\frac{\text{Στάδιο 1}}{\text{Ολική συγκέντρωση στοιχείου}} \right] \%$	Εκτίμηση Κινδύνου
$X < 1 \%$	δεν υπάρχει κίνδυνος
$1 \% < X < 10 \%$	χαμηλός κίνδυνος
$11 \% < X < 30 \%$	μέτριος κίνδυνος
$31 \% < X < 50 \%$	υψηλός κίνδυνος
$X > 51\%$	πολύ υψηλός κίνδυνος

1.4 Στατιστική Ανάλυση

Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων σε μία μελέτη δίνει την δυνατότητα μέσω των αποτελεσμάτων της να επιτευχθούν η ταξινόμηση των δειγμάτων και μεταβλητών σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά τους και να κατανοηθούν τα αίτια ενός φαινομένου (Giasomino et al., 2011)

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS με σκοπό να γίνει μία σωστή και αντικειμενική σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Παραγοντική Ανάλυση (Factor Analysis) και η Ιεραρχική Ανάλυση κατά Συστάδες (Hierarchical Cluster Analysis). Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την στατιστική επεξεργασία. Ο στόχος ήταν η μελέτη των πιθανών σχέσεων μεταξύ των βαρέων μετάλλων και να προσδιοριστεί η ανθρωπογενής ή λιθογενής προέλευση τους.

1.4.1 Factor Analysis

Όταν υπάρχουν πολλές μεταβλητές σε μία ανάλυση είναι συχνά χρήσιμο να μειωθεί το πλήθος τους σε ένα μικρότερο σύνολο παραγόντων. Μία τέτοια μέθοδος είναι η Factor Analysis (Παραγοντική ανάλυση), η οποία συμπεριλαμβάνει και την Principal Component Analysis (Μέθοδο Κύριων Συνιστωσών). Σε αυτή την τεχνική αλληλεξάρτησης το αντικείμενο είναι να βρεθεί ένας τρόπος που να συμπυκνώνει σε ένα μικρότερο σύνολο τυχαίων μεταβλητών την πληροφορία που προέρχεται από τις αρχικές μεταβλητές του συνόλου, με όσο το δυνατόν μικρότερη απώλεια αυτής. Αυτές οι τυχαίες μεταβλητές που δημιουργούνται καλούνται παράγοντες (factors). Η ιδανική περίπτωση είναι οι

μεταβλητές να είναι κανονικές και συνεχείς. Το σύνολο του δείγματος των παρατηρήσεων πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 50, με πάνω από 5 παρατηρήσεις ανά μεταβλητή (Anderson et al., 2010, Richarme, 2001).

Έτσι λοιπόν, η διαδικασία Factor Analysis (ανάλυση παραγόντων) επιχειρεί τον προσδιορισμό των βαθύτερων μεταβλητών ή παραγόντων, που εξηγούν τη διάρθρωση των συσχετισμών μέσα σε ένα σύνολο παρατηρήσεων (μεταβλητών). Για αυτό τον λόγο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υποθέσεων σχετικά με τους αιτιολογικούς μηχανισμούς ενός γεγονότος. Οι μεταβλητές πρέπει να είναι ποσοτικές. (SPSS for Windows, 2001).

Γενικά, τέσσερα είναι τα βασικά βήματα που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της ανάλυσης παραγόντων:

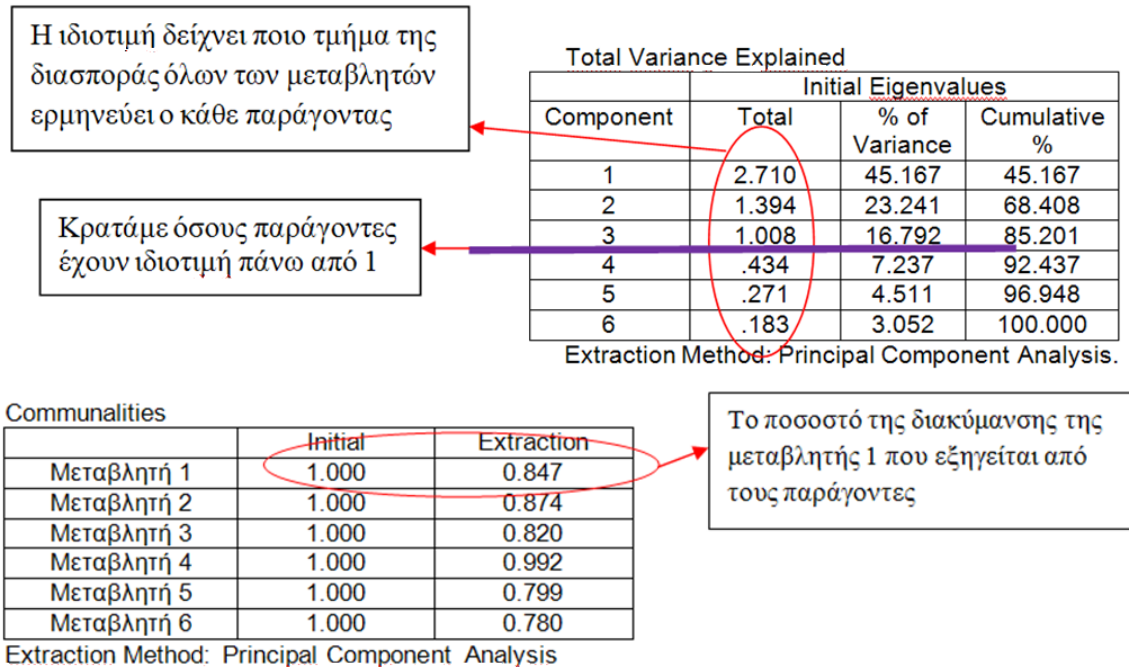
1. Δημιουργία του πίνακα συσχέτισης (Correlation matrix)

Υπολογισμός μίας μήτρας που συσχετίζει όλες τις μεταβλητές που πρέπει να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση. Ο πίνακας συσχετίσεων των μεταβλητών που παίρνουν μέρος στην ανάλυση αποτελείται από τόσες στήλες και τόσες γραμμές όσες και οι μεταβλητές. Για κάθε ζεύγος μεταβλητών υπολογίζεται ο συντελεστής συσχέτισης. Μεταβλητές οι οποίες έχουν έναν υψηλό συντελεστή συσχέτισης θεωρείται ότι μπορούν να αποτελούν έναν παράγοντα. Αναζητούνται δε, παράγοντες οι οποίοι διακρίνονται σαφώς μεταξύ τους. Με αυτήν την έννοια κάθε παράγοντας προσδιορίζεται μόνο από ένα μέρος των μεταβλητών που παίρνουν μέρος στην ανάλυση.

2. Εξαγωγή των παραγόντων (Factor extraction)

Ο σκοπός του παρόντος σταδίου είναι η δημιουργία των παραγόντων. Οι παράγοντες είναι ουσιαστικά, οι υποβόσκουσες αιτίες που περιγράφουν το σύνολο των μεταβλητών. Για την εξαγωγή των παραγόντων υπάρχουν διάφορες διαδικασίες. Το πρόγραμμα SPSS παρέχει την μέθοδο Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Components Analysis), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως. Έτσι, το πρώτο βήμα στην ανάλυση παραγόντων είναι να επιλεγεί από τον υπολογιστή ο συνδυασμός των μεταβλητών των οποίων οι συσχετίσεις, εξηγούν το μεγαλύτερο ποσό της συνολικής διακύμανσης. Ο συνδυασμός αυτός αποτελεί τον Factor 1. Στην συνέχεια θα εξαχθεί ο δεύτερος παράγοντας, που θα είναι ο συνδυασμός των μεταβλητών που εξηγεί το μεγαλύτερο ποσό της διακύμανσης που απομένει. Αυτό ονομάζεται Factor 2. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται και για τους υπόλοιπους παράγοντες (Darren και Mallery, 2003).

Στη προεπιλεγμένη διαδικασία του στατιστικού προγράμματος SPSS, κάθε μία από τις μεταβλητές αποδίδεται αρχικά σε μια τιμή ‘communality’ του 1.0. Οι Communalities έχουν σχεδιαστεί για να δείχνουν το ποσοστό της διακύμανσης μιας μεταβλητής, που ερμηνεύεται από όλους τους Factors. Οι εν λόγω τιμές κυμαίνονται από 0 έως 1 (Νοβά – Καλτσούνη, 2006).



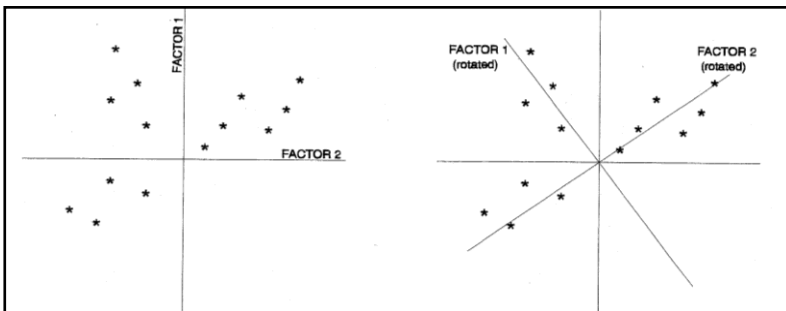
Μετά την εξαγωγή του πρώτου παράγοντα, το SPSS υπολογίζει μια ιδιοτιμή (eigenvalue) (π.χ. αριθμός Factor 1, Ιδιοτιμή = 2,710). Οι ιδιοτιμές έχουν σχεδιαστεί για να δείχνουν ποιο τμήμα της διασποράς του συνόλου των μεταβλητών, ερμηνεύεται από ένα συγκεκριμένο παράγοντα (όχι για την κάθε μεταβλητή, όπως κάνουν οι communalities). Η πρώτη ιδιοτιμή θα είναι πάντα η μεγαλύτερη (και πάντα θα είναι μεγαλύτερη από 1.0), επειδή ο πρώτος παράγοντας εξηγεί πάντα το μεγαλύτερο ποσό της συνολικής διακύμανσης (Darren και Mallery, 2003).

Γενικά, η ιδιοτιμή δείχνει ποιο τμήμα της διασποράς όλων των μεταβλητών ερμηνεύεται από έναν συγκεκριμένο παράγοντα, ενώ η προσαρμογή (Communality) δείχνει τη διασπορά μιας μεταβλητής, η οποία ερμηνεύεται απ' όλους τους παράγοντες. Με την έννοια αυτή η communality κάθε μεταβλητής δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 1. Δηλαδή η τιμή 1 υπάρχει μόνο στην περίπτωση που η μεταβλητή ερμηνεύεται απολύτως από τον συγκεκριμένο παράγοντα. Τιμές κοντά στο 0 δείχνουν ότι οι παράγοντες στο σύνολο τους δεν ερμηνεύουν σχεδόν τίποτα, ενώ τιμές κοντά στο 1 δείχνουν ότι οι παράγοντες ερμηνεύουν σχεδόν το σύνολο της διασποράς/διακύμανσης μιας μεταβλητής (Νοβά – Καλτσούνη, 2006). Το κριτήριο του προγράμματος SPSS για την επιλογή των ‘χρήσιμων’ παραγόντων είναι οι παράγοντες με ιδιοτιμή μεγαλύτερη από 1.0. Εάν ένας παράγοντας έχει ιδιοτιμή μικρότερη από 1.0 εξηγεί μη σημαντικό ποσοστό διακύμανσης και συνήθως απορρίπτεται.

3. Περιστροφή (rotation) των παραγόντων για τη δημιουργία μίας πιο κατανοητής δομής

Μόλις οι παράγοντες επιλεγούν, το επόμενο βήμα είναι να περιστραφούν. Η περιστροφή είναι αναγκαία, επειδή η αρχική δομή των παραγόντων είναι μαθηματικά σωστή, αλλά είναι δύσκολο να ερμηνευθεί.

Ο στόχος της 'rotation' είναι να επιτευχθεί αυτό που ονομάζεται απλή δομή, δηλαδή, αν η βαρύτητα (σημαντικότητα) του παράγοντα είναι υψηλή ή χαμηλή. Οι τιμές της βαρύτητας κυμαίνονται μεταξύ ± 1.0 και δείχνουν τη δύναμη / ισχύ της σχέσης μεταξύ μιας συγκεκριμένης μεταβλητής και ενός παράγοντα, με τρόπο παρόμοιο με του συντελεστή συσχέτισης. Γενικά, ο στόχος είναι να περιστραφούν οι άξονες ώστε τα σημεία των δεδομένων να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα προς αυτούς. Στις ακόλουθες γραφικές παραστάσεις (εικόνα 1) φαίνεται το πώς μπορεί να είναι μια unrotated και μια rotated δομή.



Εικόνα 1. Unrotated και Rotated μορφή των μεταβλητών κατά την Factor Analysis (Darren και Mallery, 2003).

Πρέπει να σημειωθεί πως η περιστροφή δεν μεταβάλλει τη μαθηματική ακρίβεια της δομής του παράγοντα, όπως ακριβώς αλλάζοντας το ύψος σε ίντσες και σε εκατοστά του μέτρου δεν αλλάζει το πόσο ψηλό είναι ένα άτομο. Για να γίνει η περιστροφή υπάρχουν διάφορες μαθηματικές διαδικασίες που διαθέτουν τα στατιστικά πακέτα. Η Varimax δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα (Darren και Mallery, 2003).

4. Ερμηνεία των παραγόντων

Ο αριθμός των παραγόντων που θα προκύψει δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων αλλά ούτε και η σημασία τους. Το τελευταίο βήμα λοιπόν, αφορά την ερμηνεία των παραγόντων που έχουν χαρακτηριστεί σημαντικοί. Είναι έργο του ερευνητή να δώσει λογικές και σαφείς ερμηνείες με σκοπό την ολοκλήρωση της έρευνας του.

Η επιρροή του μεγέθους του δείγματος στα αποτελέσματα

Το μέγεθος του δείγματος έχει μεγάλο αντίκτυπο στην επίτευξη της στατιστικής σημαντικότητας. Στα μικρά δείγματα, η πολυπλοκότητα της πολυμεταβλητής μεθόδου μπορεί εύκολα να έχει ως αποτέλεσμα πολύ μικρή στατιστική ισχύ για τον έλεγχο της στατιστικής σημαντικότητας των αποτελεσμάτων ή πολύ εύκολη υπερπροσαρμογή (overfitting) των δεδομένων, με αποτέλεσμα τα συμπεράσματα της ανάλυσης να είναι τεχνητά καλά μη αποτελώντας γενίκευση στον πληθυσμό λόγω της εφαρμογής τους μόνο στο δείγμα.

Παρόμοια είναι και η επιρροή που ασκείται στα αποτελέσματα ενός μεγάλου δείγματος, το οποίο μπορεί να κάνει τους στατιστικούς ελέγχους υπερβολικά ευαίσθητους. Για οποιοδήποτε δείγμα μεγαλύτερο των 400 μεταβλητών, λόγω της αυξημένης στατιστικής ισχύς από το μέγεθος του δείγματος, ο ερευνητής πρέπει να εξετάσει όλα τα αποτελέσματα ως προς την σημαντικότητα για να βεβαιωθεί ότι διαθέτουν και πρακτική σημασία (Anderson et al., 2010).

Το SPSS παρέχει δύο δείκτες για τον έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων

- ✓ Ο Δείκτης Keiser-Meyer-Olkin αξιολογεί την επάρκεια του δείγματος ($>.50$)
- ✓ Ο Δείκτης Bartlett's Test of Sphericity αξιολογεί το κατά πόσο οι συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών επιτρέπουν την εφαρμογή της ανάλυσης παραγόντων ($p < 0.05$)

1.4.2 Hierarchical Cluster Analysis

Η Cluster Analysis χρησιμοποιείται για να εντοπίσει όμοια δείγματα ή να ξεχωρίσει αυτά που διαφέρουν. Τα αποτελέσματα της μεθόδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για (i) τον διαχωρισμό προέλευσης των στοιχείων (Zhang et al., 2008), (ii) τον εντοπισμό ζωνών με διαφορετικά επίπεδα μόλυνσης σε ένα επιβαρυσμένο σημείο / περιοχή (Abollino et al., 2002), (iii) την μελέτη της χημικής συμπεριφοράς των κύριων ιδιοτήτων και των κλασμάτων των στοιχείων (Richter et al., 2007), (iv) να ξεχωρίσει εδάφη από διαφορετικές περιοχές (Abollino et al., 2002) και (v) να εξηγήσει καλύτερα τα αποτελέσματα της Principal Component Analysis (Alvarenga et al., 2009).

Σε αντίθεση με την Principal Component Analysis, η Cluster Analysis (ανάλυση κατά συστάδες) δεν μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών με την εξαγωγή παραγόντων, αλλά σταδιακά μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών από την υπαγωγή τους σε φυσικές ομάδες, έτσι ώστε τα μέλη κάθε ομάδας να είναι όσο το δυνατό όμοια μεταξύ τους, ενώ τα μέλη διαφορετικών ομάδων να είναι όσο το δυνατό ανόμοια (Darren και Mallery, 2003). Αυτές οι ομάδες βασίζονται σε επιλεγμένα χαρακτηριστικά, χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο που αρχίζει με μια κατηγορία σε χωριστή ομάδα και συνδυάζει τις ομάδες έως ότου μείνει μόνο μία. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή υπολογίζονται οι ομοιότητες μεταξύ

όλων των ζευγών των παρατηρήσεων. Τα εν λόγω ζεύγη που έχουν τα υψηλότερα ποσοστά ομοιότητας δημιουργούν μια ομάδα και το σύστημα επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία. Η ομαδοποίηση γίνεται ανάμεσα στις μεταβλητές που έχουν τη μεγαλύτερη ομοιότητα ή την ελάχιστη απόσταση σε μια συστάδα. Η μέτρηση της απόστασης ή της ομοιότητας που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι κατάλληλη για τα στοιχεία που αναλύονται, ενώ θα πρέπει να περιλαμβάνονται όλες οι μεταβλητές ώστε να μην οδηγήσει σε παραπλανητικές λύσεις. Υπάρχουν διάφορα μέτρα απόστασης, όπως η ευκλείδεια απόσταση, η απόσταση Manhattan, η απόσταση Chebychev, ο συντελεστής συσχέτισης του Pearson κá (Bartholomew et al., 2002).

Η Hierarchical Cluster Analysis παράγει στα αποτελέσματα της ένα χρήσιμο εργαλείο, το δενδρόγραμμα, το οποίο είναι μια οπτική αναπαράσταση των βημάτων σε μια ιεραρχική ομαδοποίηση που παρουσιάζει τις ομάδες που συνδυάζονται και τις τιμές της απόστασης των συντελεστών σε κάθε συστάδα. Οι συνδεδεμένες κάθετες γραμμές υποδεικνύουν τις περιπτώσεις που συσχετίζονται. Το δενδρόγραμμα επανατοποθετεί τις πραγματικές αποστάσεις σε αριθμούς μεταξύ του 0 έως 25, διατηρώντας την αναλογία των αποστάσεων μεταξύ των σταδίων (SPSS for Windows, 2001).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η ιεραρχική (hierarchical) μέθοδος ταξινόμησης, η οποία είναι μία δενδροειδής αναπαράσταση των αποτελεσμάτων και είναι κατάλληλη για μικρά σχετικά δείγματα (Richarme, 2001).

Τα βήματα που ακολουθηθήκαν κατά την Cluster Analysis είναι:

1. Επιλογή των μεταβλητών που θα χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια για το σχηματισμό των ομάδων
2. Επιλογή της διαδικασίας για τη μέτρηση της απόστασης ή της ομοιότητας μεταξύ κάθε μεταβλητής. Το πρόγραμμα SPSS έχει σαν προεπιλογή για την μέτρηση αυτή την διαδικασία Squared Euclidean Distance και είναι το άθροισμα των διαφορών των τετραγώνων της κάθε μεταβλητής (ή συστάδας).
3. Σχηματισμός συστάδων. Η μέθοδος ομαδοποίησης Agglomerative ομαδοποιεί τις μεταβλητές σε προοδευτικά μεγαλύτερες ομάδες μέχρι όλα τα δεδομένα να είναι σε μία μεγάλη συστάδα.
4. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Όπως με την Factor Analysis, η ερμηνεία και το πλήθος των ομάδων που θα γίνει αποδεκτό ως τελικό αποτέλεσμα είναι σε μεγάλο βαθμό θέμα του ερευνητή (Darren και Mallery, 2003).

Α. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΒΟΡΕΙΑ ΕΥΒΟΙΑ

1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

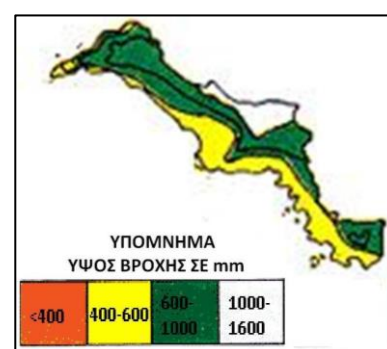
1.1 Γεωγραφικά χαρακτηριστικά

Η Εύβοια είναι το δεύτερο μεγαλύτερο νησί της Ελλάδας και το έκτο της Μεσογείου. Βρίσκεται βορειοανατολικά της Αττικής, χωρίζεται από την κυρίως χώρα από την Ευβοϊκή θάλασσα και έχει έκταση 3660km². Στο κέντρο της νήσου, μεταξύ Χαλκίδας και Κύμης βρίσκεται το μεγαλύτερο πλάτος (50km), ενώ το μικρότερο βρίσκεται στην περιοχή Στύρα (6km). Η Εύβοια χαρακτηρίζεται από πολυσχιδή και ποικίλη όψη, με ψηλά βουνά, πολλούς λόφους και χαράδρες αλλά και παραλιακές πεδιάδες και κοιλάδες μικρής έκτασης. Στα κυριότερα βουνά της συγκαταλέγονται το Τελέθριο (970m), το Καντήλι (1225m), η Διρφύς (1743m) όπου μαζί με τον Όλυμπο (1172m) καταλαμβάνουν το κεντρικό τμήμα του νομού, ο Πυξαριάς (1343m) και το Όχη Ευβοίας (1398m) που φημίζεται για τα γνωστά λευκοπράσινα μάρμαρα Καρύστου. Το υδρογραφικό δίκτυο του νομού, είναι καλά ανεπτυγμένο στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια λόγω των μεγάλων σε έκταση ορεινών μαζών. Το υδρογραφικό δίκτυο στο νότιο τμήμα του νησιού είναι φτωχότερο και δεν παρουσιάζει μόνιμη ροή. Οι μεγαλύτεροι ποταμοί - χείμαρροι είναι ο Νηλέας, ο Κηρέας, ο Ξηριάς, ο Λήλας, ο Ερασινός και ο Ίμβρασος.

1.2 Κλιματικά Στοιχεία

Το κλίμα της Εύβοιας σύμφωνα με τον κλιματικό χάρτη κατά Köppen χαρακτηρίζεται ως Μεσογειακό με πολύ θερμά και ξηρά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες. Γενικά παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία στις διάφορες περιοχές του νησιού. Το ύψος βροχόπτωσης ανέρχεται από 400 – 1600 mm σύμφωνα με τον βροχομετρικό χάρτη που παρατίθεται.

Εικόνα 2. Βροχομετρικός χάρτης Εύβοιας (Μαριόπουλος – Καραπιπερής, 1955).



Στην συνέχεια δίνονται τα κλιματικά δεδομένα που καταγράφηκαν στον σταθμό της Χαλκίδας κατά την 20 ετία 1974 - 1994.

Πίνακας 3. Κλιματικά στοιχεία του σταθμού Χαλκίδας κατά την περίοδο 1974 - 1994.

Μήνας	Μέση Θερμοκρασία (°C)	Μέση Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	Μέση Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C)	Βροχόπτωση (mm)	Μέση ταχύτητα ανέμου (Km/h)	Κυρίαρχη Κατεύθυνση ανέμου
Ιανουάριος	9.1	12.7	5.2	48.7	6.4	B
Φεβρουάριος	9.1	12.4	5.1	45.2	6.7	BA
Μάρτιος	11.8	14.8	6.9	50.3	5.8	BA
Απρίλιος	16.1	18.6	9.9	30.9	5.1	BA
Μάιος	20.7	22.6	14.3	24.0	4.5	B
Ιούνιος	25.8	26.4	18.9	9.4	4.5	B
Ιούλιος	27.8	27.6	21.4	3.9	4.8	B
Αύγουστος	27.5	27.2	21.5	8.9	5.2	B
Σεπτέμβριος	24.5	26.0	17.9	2.4	4.1	B
Οκτώβριος	19.7	21.0	14.4	39.9	4.8	B
Νοέμβριος	13.9	16.0	9.9	66.6	5.9	B
Δεκέμβριος	10.5	13.9	6.6	60.0	6.4	B
Μέσος όρος ετών	18.0	19.9	12.7		5.3	

Η μέση ετήσια θερμοκρασία στην περιοχή της Χαλκίδας φτάνει τους 18.0 °C. Επίσης, η μέση μέγιστη θερμοκρασία καταγράφεται τον μήνα Ιούλιο με τιμή 27.6 °C, ενώ η μέση ελάχιστη θερμοκρασία καταγράφεται τον μήνα Φεβρουάριο με τιμή 5.1 °C. Το υψηλότερο ύψος βροχόπτωσης ανέρχεται στα 66.6 mm κατά τον μήνα Νοέμβριο. Η μέση ταχύτητα ανέμου κυμαίνεται από 4.1 – 6.7 Km/h (EMY).

1.3 Γεωργικές Εκτάσεις και Πληθυσμός Ζώων

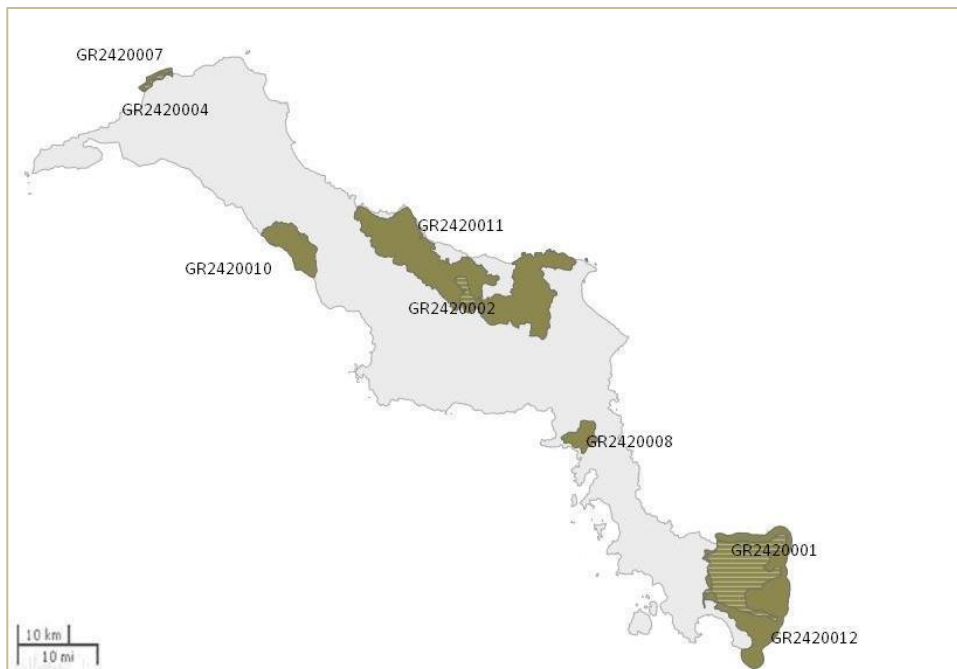
Η ετήσια γεωργική έκταση του Ν. Ευβοίας, σύμφωνα με την απογραφή του 2009 της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής φτάνει τα 1331 χιλιάδες στρέμματα. Πιο αναλυτικά σε χιλ. στρέμματα:

Κατηγορία Καλλιέργειας	χιλ. στρέμματα
Ετήσιες καλλιέργειες	157
Άμπελοι / Σταφιδάμπελοι	14
Δενδρώδεις καλλιέργειες	289
-Ελιές	260
-Δενδρώδεις καλλιέργειες εκτός από Ελιές	29
Λοιπές εκτάσεις	291
Μόνιμα λιβάδια & βοσκότοποι	203
Λοιπές εκτάσεις εκτός από λιβάδια & βοσκότοπους	88

Ο πληθυσμός των ζώων (ίπποι, βοοειδή, βουβάλια, χοίροι, πρόβατα, αίγες, κουνέλια, όρνιθες, χήνες, πάπιες, ινδιάνοι, στρουθοκάμηλοι και μέλισσες) μειώνεται σταδιακά με τα χρόνια από 3400538 το 2002 σε 1216561 χιλ. κεφάλια το 2009 (ΕΛ. ΣΤΑΤ <http://www.statistics.gr/el/statistics/agr>).

1.4 Προστατευόμενες περιοχές

Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι προστατευόμενες περιοχές Natura 2000 που βρίσκονται στον Ν. Ευβοίας.



Χάρτης 1. Περιοχές της νήσου Ευβοίας οι οποίες είναι ενταγμένες στο Πανευρωπαϊκό δίκτυο προστασίας NATURA 2000 (<http://natura2000.eea.europa.eu/#>).

Πίνακας 4. Περιοχές της νήσου Ευβοίας οι οποίες είναι ενταγμένες στο Πανευρωπαϊκό δίκτυο προστασίας NATURA 2000 (<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=432&language=el-GR>).

Όνομασία	Έκταση (ha)
Όρος Όχη - Κάμπος Καρύστου – Ποτάμι – Ακρωτήριο Καφηρεύς – Παράκτια Θαλάσσια Ζώνη /GR2420001	15948.13
Δίρφη : Δάσος Στενής - Δελφοί /GR2420002	1297.73
Μεγάλο & Μικρό Λιβάρι – Δέλτα Ξιριά – Υδροχαρές Δάσος Αγίου Νικολάου – Παράκτια Θαλάσσια Ζώνη /GR2420004	482.19
Μεγάλο & Μικρό Λιβάρι – Δέλτα Ξιριά /GR2420007	1040.84
Λίμνη Δύστος /GR2420008	2636.11
Όρος Καντήλι /GR2420010	6243.38
Όρη Κεντρικής Εύβοιας, Παράκτια Ζώνη και Νησίδες /GR2420011	39308.13
Όρος Όχη, Παράκτια Ζώνη και Νησίδες /GR2420012	33385.47

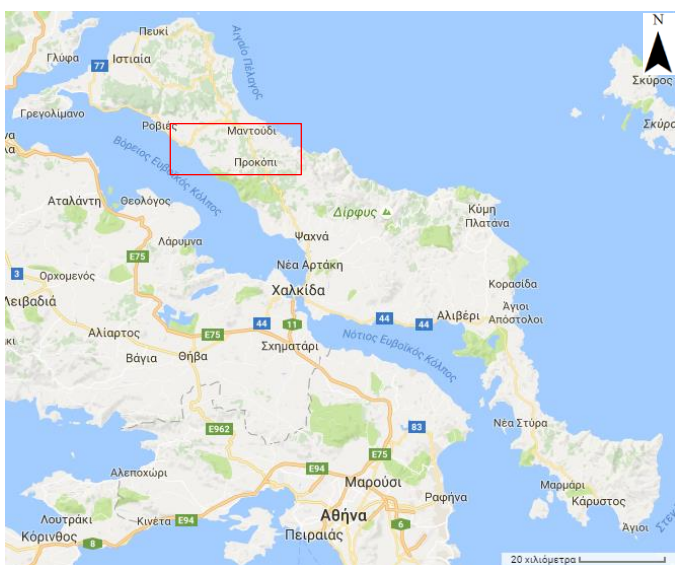
2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Σημεία Δειγματοληψίας

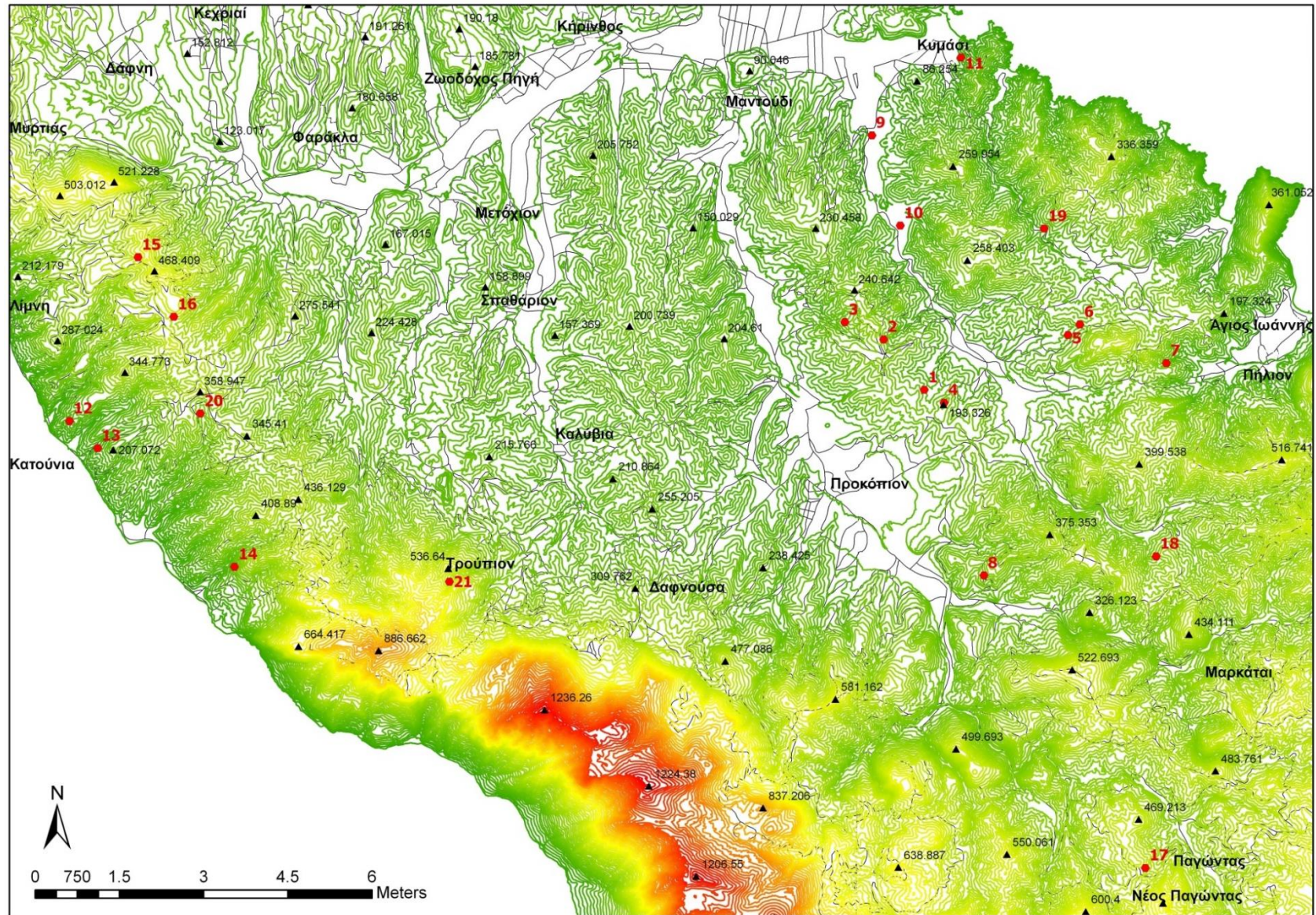
Η περιοχή ενδιαφέροντος όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες εδάφους τον μήνα Απρίλιο του έτους 2012, βρίσκεται στην Βόρεια Εύβοια (εικόνα 3). Τα εδαφικά δείγματα συλλεχτήκαν από το βόρειο τμήμα του δήμου Διρφύων - Μεσσαπίων, το νότιο τμήμα του δήμου Μαντουδίου - Λίμνης - Αγίας Άννας, βόρεια του Προκόπιου και φτάνουν μέχρι τον λιμένα Κυμάσι. Παρακάτω δίνεται ο τοπογραφικός χάρτης της περιοχής (χάρτης 2), ψηφιοποιημένος και απλοποιημένος για την καλύτερη κατανόηση της μελέτης αυτής. Στον χάρτη παρουσιάζονται και οι 21 θέσεις δειγματοληψίας των οποίων η αρίθμηση είναι τυχαία, με τις συντεταγμένες (σύστημα ΕΓΣΑ) να παρατίθενται στον πίνακα 5. Ο ψηφιοποιημένος τοπογραφικός χάρτης είναι τμήματα των φύλλων Λίμνη, Πήλιον, Ψαχνά και Λάρυμνα της Γ.Υ.Σ .

Πίνακας 5. Συντεταγμένες των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχτηκαν από την περιοχή της Βόρειας Εύβοιας.

Αριθμός δείγματος	Συντεταγμένη Χ	Συντεταγμένη Ψ
1	457515	4288978
2	456791	4289884
3	456099	4290186
4	457870	4288749
5	460074	4289958
6	460287	4290146
7	461825	4289455
8	458575	4285665
9	456582	4293522
10	457087	4291911
11	458169	4294910
12	442295	4288421
13	442796	4287937
14	445233	4285819
15	443516	4291345
16	444153	4290283
17	461452	4280443
18	461642	4286006
19	459648	4291858
20	444623	4288557
21	449060	4285556

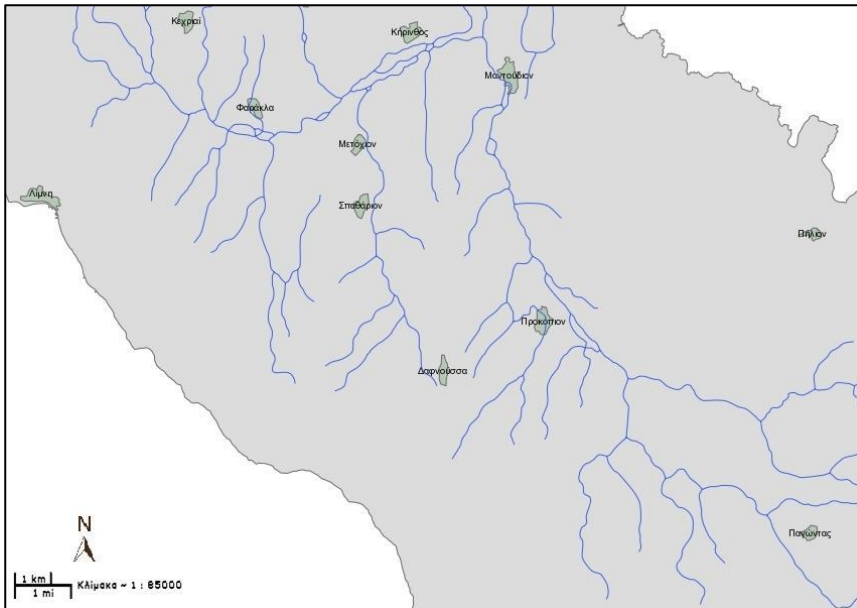


Εικόνα 3. Γεωγραφική θέση της περιοχής μελέτης στην Βόρεια Εύβοια (Εικόνα από Google maps).



Χάρτης 2. Τοπογραφικός χάρτης της Βόρειας Εύβοιας με τα σημεία δειγματοληψίας (Ψηφιοποιημένα αποσπάσματα των φύλλων Λίμνη, Πήλιον, Ψαχνά και Λάρυμνα Γ.Υ.Σ.)

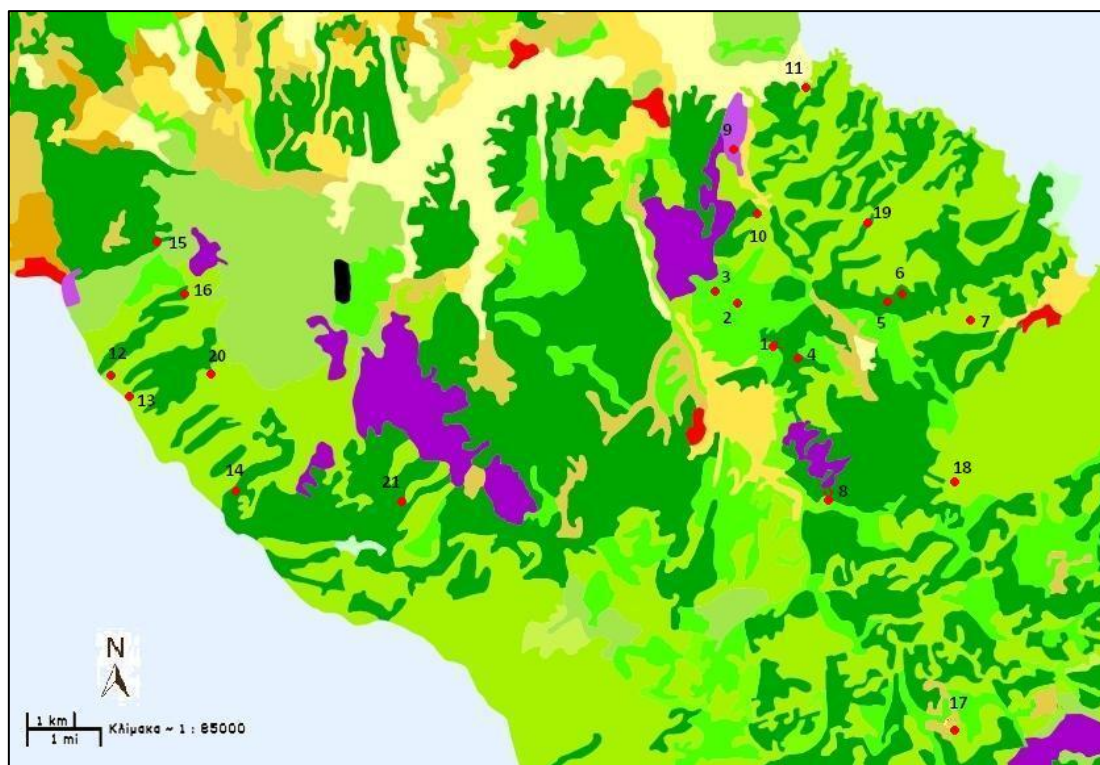
Όπως φαίνεται στον χάρτη υδρογραφικού δικτύου της περιοχής πολλοί χείμαρροι εμφανίζονται στην περιοχή μελέτης με επιφανειακή απορροή κατά την υγρή περίοδο.



Χάρτης 3. Υδρογραφικό δίκτυο περιοχής ενδιαφέροντος.

2.2 Χρήσεις Γης

Στην συνέχεια δίνεται ο χάρτης χρήσεων γης (χάρτης 4) της περιοχής ενδιαφέροντος σύμφωνα με την European Environment Agency και το πρόγραμμα Corine land cover 2000. Όπως φαίνεται, οι θέσεις δειματοληψίας βρίσκονται κυρίως σε δασικές εκτάσεις. Η επιλογή των θέσεων αυτών έγινε βάσει των γεωλογικών σχηματισμών της Βόρειας Εύβοιας με στόχο να μελετηθεί μια περιοχή επιβαρυσμένη από γεωγενή αίτια. Έτσι λοιπόν παρατηρείται ότι τα εδαφικά δείγματα 1, 2 και 3 βρίσκονται σε περιοχές μικτού δάσους, τα 4, 5, 6, 14, 19 και 21 βρίσκονται σε δάση κωνοφόρων, τα εδαφικά δείγματα 7, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18 και 20 βρίσκονται σε μεταβατικές δασώδεις θαμνώδεις εκτάσεις, το εδαφικό δείγμα 8 σε δάσος πλατύφυλλων, το 9 σε βιομηχανική ή εμπορική ζώνη και το εδαφικό δείγμα 15 σε σκληροφυλλική βλάστηση.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ Κατηγορίες κάλυψης γης

1. Τεχνητές επιφάνειες

1.1 Αστικός ιστός

- 1.1.1. Συνεχής αστική δόμηση
- 1.1.2. Διακεκομμένη αστική δόμηση

1.2 Βιομηχανικές, εμπορικές και μεταφορικές ζώνες

- 1.2.1. Βιομηχανικές ή εμπορικές ζώνες
- 1.2.2. Οδικά & σιδηροδρομικά δίκτυα & γειτνιαζουσα γη
- 1.2.3. Ζώνες λιμένων
- 1.2.4. Αεροδρόμια

1.3 Ορυχεία, χωματερές και εργοτάξια

- 1.3.1. Χώροι εξόρυξης ορυκτών
- 1.3.2. Χώροι απόρριψης απορριμμάτων
- 1.3.3. Χώροι οικοδόμησης

1.4 Τεχνητές, μη γεωργικές ζώνες πρασίνου

- 1.4.1. Περιοχές αστικού πρασίνου
- 1.4.2. Εγκαταστάσεις αθλητισμού & πρασίνου

2. Γεωργικές περιοχές

2.1 Καλλιεργήσιμες εκτάσεις

- 2.1.1. Μη αρδευσιμη αρόσιμη γή
- 2.1.2. Μόνιμα αρδευόμενη γή
- 2.1.3. Οριζόνες

2.2 Μόνιμες καλλιέργειες

- 2.2.1. Αμπελώνες
- 2.2.2. Οπωροφόρα δέντρα με φυτείες & σαρκώδεις καρπούς
- 2.2.3. Ελαιώνες

2.3 Λιβάδια

- 2.3.1. Λιβάδια

2.4 Ετερογενείς γεωργικές εκτάσεις

- 2.4.1. Ετήσιες καλλιέργειες που συνδέονται με μόνιμες καλλιέργειες
- 2.4.2. Σύνθετα συστήματα καλλιέργειας
- 2.4.3. Γή που καλύπτεται κυρίως από Γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης
- 2.4.4. Γεωργο-δασικές περιοχές

3. Δάση και ημι-φυσικές περιοχές

3.1 Δάση

- 3.1.1. Δάσος πλατυφύλλων
- 3.1.2. Δάσος κωνοφόρων
- 3.1.3. Μικτό δάσος

3.2 Θαμνώδη και ποώδη βλάστηση

- 3.2.1. Φυσικοί βιότοποι
- 3.2.2. Θάμνοι & χερσότοποι
- 3.2.3. Σκληροφυλλική βλάστηση
- 3.2.4. Μεταβατικές δασώδεις θαμνώδεις εκτάσεις

3.3 Ανοιχτοί χώροι με λίγη ή καθόλου βλάστηση

- 3.3.1. Παραλίες, αμμόλοφοι, αμμουδιές
- 3.3.2. Απογυμνωμένοι βράχοι
- 3.3.3. Εκτάσεις με αραιή βλάστηση
- 3.3.4. Αποτεφρωμένες εκτάσεις
- 3.3.5. Παγετώνες - αιώνιο χιόνι

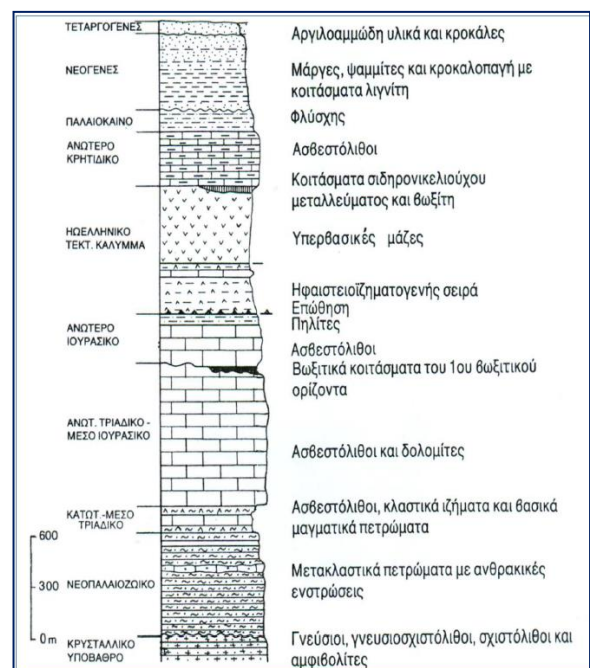
Χάρτης 4. Χάρτης χρήσεων γης της Βόρειας Εύβοιας σύμφωνα το πρόγραμμα Corine land cover 2000

2.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης

Η Βόρεια Εύβοια παρουσιάζει έντονο ανάγλυφο με κανονικά ρήγματα, τα οποία οφείλονται στην εκτατική τεκτονική που επικρατεί τα τελευταία 13 εκατομμύρια έτη (Le Pichon και Angelier, 1979). Η παρουσία των κοιτασμάτων μαγνησίτη, με τα οποία σχετίζονται οι εξαλλοιώσεις, είναι στενά συνδεδεμένη με τα ρήγματα και τις ρηξιγενείς ζώνες της περιοχής. Τα υπερβασικά πετρώματα της Βόρειας Εύβοιας είναι μέλη της δυτικής οφιολιθικής ζώνης του Ελλαδικού χώρου. Καταλαμβάνουν έκταση περίπου 150 τετραγωνικών χιλιομέτρων και είναι γνωστά για τα μεγάλα κοιτάσματα μαγνησίτη. Γενικά τα κοιτάσματα της Βόρειας Εύβοιας τοποθετούνται στην τομή της δυτικής οφιολιθικής ζώνης με την ζώνη του ενεργού ηφαιστειακού τόξου της Ελλάδος, Πλειοκαινικής – Ολοκαινικής ηλικίας. Μεγάλες μάζες υπερβασικών πετρωμάτων που απαντούν δυτικότερα (εκτός της ζώνης των θετικών ανωμαλιών θερμοκρασίας και ροής θερμότητας) δεν φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη, όπως πχ τα υπερβασικά της Πίνδου (Σερέλης κ α, 2004).

Η Κεντρική και Βόρεια Εύβοια ανήκει γεωτεκτονικά στην Υποπελαγονική ζώνη. Κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα της Υποπελαγονικής ζώνης είναι οι μεγάλες οφειολιθικές μάζες και η συνοδεύουσα αυτές σχιστοκερατολιθική διάπλαση που έχει μεγάλη εξάπλωση. Η σημασία που απέκτησαν οι οφειόλιθοι με την νέα παγκόσμια τεκτονική δημιούργησε την ανάγκη επανεξέτασης του γεωτεκτονικού ρόλου της Υποπελαγονικής. Σύμφωνα με τις σημερινές γεωτεκτονικές αντιλήψεις οι οφειόλιθοι της Υποπελαγονικής χαρακτηρίζονται σαν η εξωτερική οφειολιθική λωρίδα της Ελλάδας με το χαρακτηρισμό ERO (Μουντράκης, 2010).

Σύμφωνα με την στρωματογραφική στήλη της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας κατά τον Κατσικάτσο, (1986) περιλαμβάνονται οι εξής σχηματισμοί : Παλαιοζωικό κρυσταλλικό υπόβαθρο, Νεοπαλαιοζωικοί σχηματισμοί, Κάτω-Μέσο-Τριαδικό σχηματισμοί, Ανωτριαδικοί-Ανωιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, Σχηματισμοί του οφιολιθικού τεκτονικού καλύμματος με τα σύνοδα βαθιάς θάλασσας ιζήματα, Ανωκρητιδικό επικλυσιογενές ασβεστόλιθοι, Φλύσχης του Παλαιοκαίνου, Νεογενείς σχηματισμοί και Τεταρτογενείς σχηματισμοί.



Εικόνα 4. Στρωματογραφική στήλη της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας σύμφωνα με τους Katsikatsos et al., 1986.

Οι οφειόλιθοι και η σχιστοκερατολιθική διάπλαση βρίσκονται τοποθετημένοι με τεκτονική επαφή (παλαιό – επώθηση) πάνω σε νηριτικά ανθρακικά πετρώματα του δυτικού ηπειρωτικού περιθωρίου. Έτσι στην Υποπελαγονική ζώνη παρατηρούνται οι οφειολιθικές μάζες τοποθετημένες τεκτονικά πάνω σε ανθρακικά πετρώματα ηπειρωτικού περιθωρίου. Η τοποθέτηση των οφειολίθων της Υποπελαγονικής άλλοτε πάνω σε νηριτικά και άλλοτε πάνω σε πελαγικά ιζήματα ήταν και ο λόγος για τον οποίο η ζώνη θεωρήθηκε κατωφέρεια της Πελαγονικής (Μουντράκης, 2010). Πρόσφατα με λεπτομερειακή παλαιοντολογική και ιζηματολογική μελέτη (Τσελεπίδης, 2006) πιστοποιήθηκε η διαφορά των ζωνών Υποπελαγονικής – Πελαγονικής ως προς τα στρώματα του Τριαδικού αφού διαχωρίστηκαν με σαφήνεια σε δύο ζώνες.

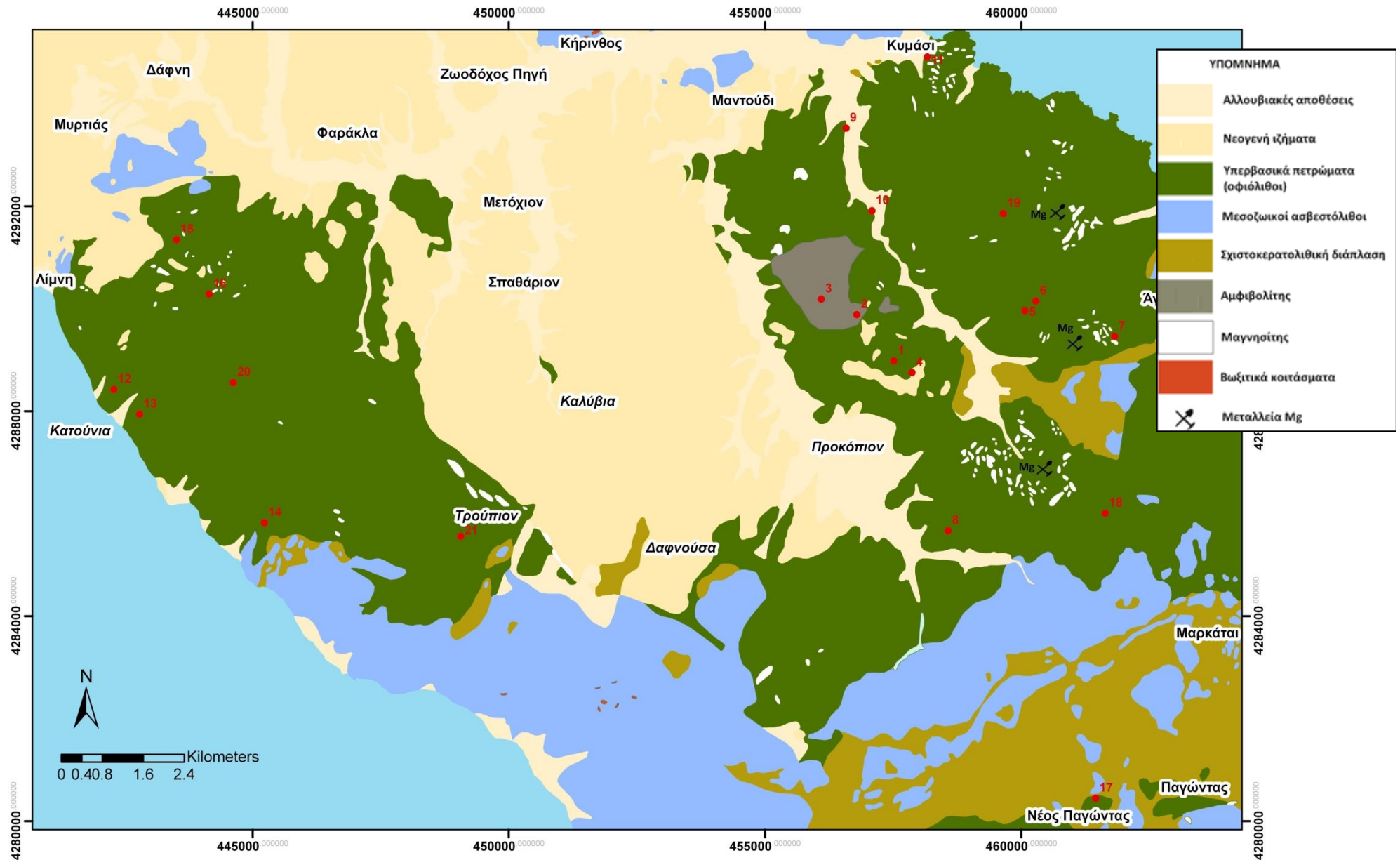
Συνήθως οι οφειόλιθοι βρίσκονται τεκτονικά τοποθετημένοι πάνω σε ανθρακικά πετρώματα που αποτελούν συνέχεια των αντίστοιχων Τριαδικών στο Ιουρασικό, δηλαδή πρόκειται για ασβεστόλιθους πελαγικούς ή νηριτικούς.

Ο πιο βασικός σχηματισμός της Υποπελαγονικής ζώνης είναι η λεγόμενη «σχιστοκερατολιθική διάπλαση», η απόθεση της οποίας καλύπτει μεγάλη περίοδο του Ιουρασικού και στις περιοχές που δεν παρατηρείται η ασβεστολιθική σειρά του Άνω Τριαδικού η απόθεση της σχιστοκερατολιθικής διάπλασης άρχισε από το Άνω Τριαδικό (Μουντράκης, 2010).

Παρακάτω δίνεται ψηφιοποιημένος και απλοποιημένος ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής (χάρτης 5), με τις θέσεις δειγματοληψίας. Ο γεωλογικός χάρτης είναι τμήματα των φύλλων Λίμνη, Ψαχνά-Πήλιον και Λάρυμνα του ΙΓΜΕ βελτιωμένος και διορθωμένος σύμφωνα με την γεωλογική έρευνα της εταιρίας FIMISCO (Gartzos et al., 2008).

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που εμφανίζονται στην περιοχή μελέτης σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη είναι :

<i>Αλλουβιακές αποθέσεις</i>	Τεταρτογενείς σχηματισμοί, όπου περιλαμβάνουν λιμναίες και χειμαρρώδεις αποθέσεις, αλλουβιακές προσχώσεις, πλευρικά κορήματα και κώνους κορημάτων. Κυρίως αποτελούνται από αργίλους, ιλύες, άμμους, κροκάλες και χαλίκια
<i>Νεογενή ιζήματα</i>	Πρόκειται περί κλαστικών ιζημάτων, κυρίως μαργών, ψαμμιτών, κροκαλοπαγών και μαργαϊκών ασβεστολίθων σε εναλλαγές μεταξύ τους
<i>Υπερβασικά πετρώματα</i>	Τα κυριότερα πετρώματα είναι σερπεντινίτες, χαρτσβουργίτες, δουνίτες, λερζόλιθοι, νορίτες, γάββροι, διαβάσες, δολερίτες, βασάλτες και pillow λάνας (Γκάρτζος κ α., 1994)
<i>Μεσοζωικοί ανθρακικοί σχηματισμοί</i>	Ασβεστόλιθοι
<i>Σχιστο-κερατολιθική διάπλαση</i>	Συνίσταται από λεπτόκοκκα ιζήματα δηλαδή κόκκινους, πράσινους, μαύρους αργιλικούς σχιστόλιθους, ραδιολαριτικούς κερατόλιθους, μάργες, λεπτόκοκκους ψαμμίτες, πηλίτες, αργιλοπηλίτες, παρεμβολές λεπτόκοκκων πελαγικών ασβεστολίθων. Τα ιζήματα αυτά βρίσκονται σε συνεχείς εναλλαγές και συγκροτούν μια σειρά αρκετού πάχους που αντιπροσωπεύει ιζηματογένεση πελαγική - ωκεάνια (Μουντράκης, 1985)
<i>Αμφιβολίτης</i>	Ανήκει στην δυτική ζώνη οφιολιθικών των εσωτερικών Ελληνίδων. Αποτελείται από μεγάλες ποσότητες υπερβασικών πετρωμάτων οι οποίες βρίσκονται στον ηπειρωτικό φλοιό. Η ζώνη επώθησης περιλαμβάνει φλύσχη και οφιολιθικά συμφύσματα καθώς και αμφιβολιτικά μεταμορφωμένα πέλματα κάτω από τα υπερβασικά πετρώματα
<i>Μαγνησίτης (ή λευκόλιθος)</i>	Ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου. Ανευρίσκεται σε εξαλλοιώσεις σερπεντινών ή περιδοτίτη
<i>Βωξιτικά κοιτάσματα</i>	Συνδυασμός ορυκτών και αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα αργιλίου (αλουμίνιο)



Χάρτης 5. Γεωλογικός χάρτης της Βόρειας Εύβοιας με τις θέσεις δειγματοληψίας (Ψηφιοποιημένα αποσπάσματα των φύλλων Λίμνη, Πήλιον, Ψαχνά και Λάρυμνα ΙΓΜΕ και βελτιωμένα από Gartzos et al., 2008).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Εδαφολογικές Παράμετροι

Βάθος 0-10 cm (A)

➤ pH

Είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που ελέγχει την χημική συμπεριφορά των ιόντων καθώς και πολλές άλλες διεργασίες του εδάφους. Ο χαρακτηρισμός των εδαφών σύμφωνα με τις τιμές του pH έγινε βάσει της κατηγοριοποίησης του Αλεξιάδη (1967). Όπως φαίνεται στον πίνακα 6, 5 εδαφικά δείγματα (2A, 3A, 6A, 16A & 20A) χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς όξινα εδάφη με τις τιμές του pH να κυμαίνονται από 6.2 - 6.5, ενώ 13 (1A, 4A, 5A, 8A, 10A, 12A, 13A, 14A, 15A, 17A, 18A, 19A & 21A) χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα εδάφη με τιμές pH από 6.6 - 7.1, σε 2 (7A & 11A) οι τιμές του pH παίρνουν τιμή 7.4 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά, ενώ το σημείο 9A με τιμή 7.9 χαρακτηρίζεται ως μέτρια αλκαλικό. Έτσι η πλειονότητα των σημείων αφορά σε ουδέτερα εδάφη.

➤ Οξειδοαναγωγικό Δυναμικό (Eh)

Είναι ένα μέτρο του ηλεκτροχημικού δυναμικού ή αλλιώς, της διαθεσιμότητας ηλεκτρονίων που βρίσκονται εντός αυτού του εδαφικού συστήματος (δηλαδή το μέτρο της ικανότητας να δέχεται e^- από έναν ανηγμένο παράγοντα, ή να προμηθεύει e^- σε έναν οξειδωμένο παράγοντα αντίστοιχα). Οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στα υπό μελέτη εδάφη κυμαίνονται από 220 – 295 mV και υποδηλώνουν οξειδωτικές ή αερόβιες συνθήκες, όπου συνήθως τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή κατιόντων.

➤ Οργανική ουσία

Είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες σχηματισμού σταθερής δομής αφού τα οργανικά κολλοειδή συνδέουν τους κόκκους του εδάφους μεταξύ τους και συγκρατούν τα κατιόντα που βρίσκονται υπό ανταλλάξιμη μορφή. Σε 3 εδαφικά δείγματα (10A, 15A, 17A) στο βάθος 0-10 cm, το ποσοστό οργανικής ουσίας κυμαίνεται από 0.8 - 1.7 % και χαρακτηρίζονται ως πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία εδάφη. Αντίστοιχα, σε 5 εδαφικά δείγματα (6A, 7A, 14A, 18A & 21A) οι τιμές κυμαίνονται από 2.9 – 4.0 % και χαρακτηρίζονται ως χαμηλής περιεκτικότητας εδάφη, ενώ σε 12 εδαφικά δείγματα (1A - 5A, 8A, 9A, 11A, 13A, 16A & 20A) οι τιμές είναι από 4.1 – 9.8 και χαρακτηρίζονται μέσης περιεκτικότητας. Το εδαφικό δείγμα 12A παίρνει τιμή 13.1 % και χαρακτηρίζεται ως υψηλής περιεκτικότητας έδαφος σε οργανική ουσία.

➤ Ισοδύναμο Ανθρακικών (CaCO_3)

Ο ασβεστόλιθος διαλυόμενος απελευθερώνει Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα οποία προσροφώνται στα κολλοειδή και έτσι διατηρούνται ή βελτιώνονται οι ιδιότητες του εδάφους. Από φυσικοχημική άποψη, ο ασβεστόλιθος μέσω των ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} διαδραματίζει βασικό ρόλο στις χημικές αντιδράσεις του εδάφους (πχ. pH) και συνεπώς στην ρυθμιστική συμπεριφορά του.

Στα υπό μελέτη εδάφη, 5 εδαφικά δείγματα (6A, 7A, 15A, 18A & 19A) χαρακτηρίζονται εφοδιασμένα με βάση την περιεκτικότητά τους σε CaCO_3 , με τις τιμές να κυμαίνονται από 3.4 – 4.9 %. Ως επαρκώς εφοδιασμένα, χαρακτηρίζονται 13 εδαφικά δείγματα (4A, 5A, 8A, 9A, 10A, 11A, 12A, 13A, 14A, 16A, 17A, 20A & 21A) με τιμές από 5.3 – 8.5 % και τα υπόλοιπα 3 εδαφικά δείγματα (1A, 2A & 3A) χαρακτηρίζονται μαργώδη με τιμές από 13.7 – 16.6 %.

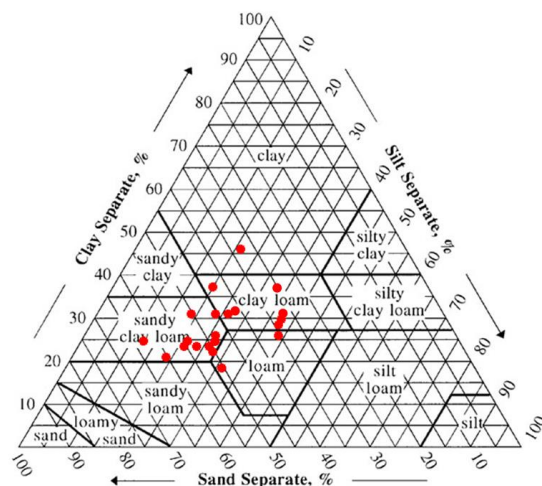
➤ Κοκκομετρική σύσταση

Η αναλογία των τεμαχιδίων της λεπτής γης καθορίζει τη μηχανική σύσταση του εδάφους, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση της συμπεριφοράς του. Τα μεγαλύτερα τεμαχίδια (άμμος και ιλύς) τα οποία κυρίως αντιπροσωπεύουν πρωτογενή ορυκτά, αποσαθρούμενα απελευθερώνουν θρεπτικά στοιχεία στο εδαφικό διάλυμα. Αντίθετα, τα μικρότερα τεμαχίδια (άργιλος) που αποτελούν το ανόργανο κολλοειδές κλάσμα, αντιπροσωπεύουν κυρίως δευτερογενή ορυκτά, τα οποία δεν είναι άμεση πηγή θρεπτικών στοιχείων, αλλά με τη φυσικοχημική τους συμπεριφορά ρυθμίζουν τα επίπεδα των θρεπτικών στοιχείων. Στα υπό μελέτη εδάφη, 11 δείγματα (1A, 2A, 4A, 9A, 11A, 12A, 13A, 15A, 16A, 17A & 20A) χαρακτηρίζονται αμμοαργιλοπηλώδη (μετρίως λεπτόκοκκα), 7 δείγματα (5A, 6A, 7A, 14A, 18A, 19A & 21A) χαρακτηρίζονται αργιλοπηλώδη (μετρίως λεπτόκοκκα), το εδαφικό δείγμα 10A χαρακτηρίζεται αργιλώδες (λεπτόκοκκα) και τα υπόλοιπα 2 δείγματα (3A & 8A) χαρακτηρίζονται πηλώδη (μέσης κοκκομετρικής σύστασης). Η πλειονότητα των εδαφών χαρακτηρίζονται ως αμμοαργιλοπηλώδη εδάφη (διάγραμμα 15).

Πίνακας 6. Φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, Eh, οργανική ουσία, ολικά ανθρακικά, κοκκομετρική σύσταση) για την περιοχή της Βόρειας Εύβοιας, εδαφικό βάθος 0-10 cm (A).

Δείγμα	pH	Eh (mV)	Οργανική ουσία (%)	CaCO ₃ (%)	Άμμος %	Ίλύς %	Άργιλος %	Χαρακτηρισμός
E_1A	6.7	257	9.8	16.2	63.5	11.25	25.25	SCL
E_2A	6.5	257	9.4	13.8	56	20	24	SCL
E_3A	6.2	258	9.7	16.6	51	30	19	L
E_4A	7.1	248	6.0	7.3	51	17.5	31.5	SCL
E_5A	6.7	248	5.9	7.3	43.5	18.75	37.75	CL
E_6A	6.3	260	4.0	4.9	43.5	25	31.5	CL
E_7A	7.4	237	3.0	4.1	33.5	36.25	30.25	CL
E_8A	6.6	244	4.4	5.3	36	37.5	26.5	L
E_9A	7.9	237	5.7	8.5	54.75	20	25.25	SCL
E_10A	6.8	220	1.7	6.7	33.5	20	46.5	C
E_11A	7.4	258	4.2	8.1	46	22.5	31.5	SCL
E_12A	7.1	254	13.1	8.5	61	17.5	21.5	SCL
E_13A	6.8	252	7.7	6.8	51	25	24	SCL
E_14A	6.8	266	3.0	5.7	34.75	36.25	29	CL
E_15A	7.1	270	0.8	3.4	53.5	22.5	24	SCL
E_16A	6.3	295	8.4	5.5	48.5	25	26.5	SCL
E_17A	6.7	294	1.7	6.5	51	26.25	22.75	SCL
E_18A	7.0	241	4.1	4.9	30.5	32	37.5	CL
E_19A	6.7	257	3.0	3.9	42	25.5	32.5	CL
E_20A	6.5	261	5.0	5.6	49	25.5	25.5	SCL
E_21A	6.8	253	2.9	5.4	33.5	36.5	30	CL

Διάγραμμα 15. Κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος 0-10 cm (A) της περιοχής της Βόρειας Εύβοιας.



Βάθος 10-30 cm (B)

➤ pH

Η πλειονότητα των υπό μελέτη εδαφών χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα, όπως και στην περίπτωση των εδαφών του βάθους 0-10 cm (A). Πιο συγκεκριμένα, σε 3 εδαφικά δείγματα (2B, 3B & 16B) οι τιμές του pH κυμαίνονται από 6.4 – 6.5 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς όξινα εδάφη. Αντίστοιχα, σε 14 εδαφικά δείγματα (1B, 4B, 5B, 6B, 8B, 12B, 13B, 14B, 15B, 17B, 18B, 19B, 20B & 21B) οι τιμές του pH κυμαίνονται από 6.8 – 7.3 και χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα εδάφη, ενώ τα υπόλοιπα 4 εδαφικά δείγματα (7B, 9B, 10B & 11B) παίρνουν τιμές pH από 7.4 – 7.8 και χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά.

➤ Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh)

Στο βάθος 10-30 cm (B), παίρνει τιμές από 227 – 298 mV που σημαίνει ότι επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες όπως και στο βάθος A.

➤ Οργανική ουσία

Η οργανική ουσία στο βάθος 10-30 cm (B) μειώνεται στατιστικά. Σε 12 εδαφικά δείγματα (3B-5B, 7B, 8B, 10B, 14B, 15B, 17B, 18B, 19B & 21B) οι τιμές κυμαίνονται από 0.9 – 1.9 % και χαρακτηρίζονται ως πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία εδάφη, ενώ τιμές από 2.4 – 4.0 % εμφανίζονται σε 6 δείγματα (6B, 9B, 11B, 13B, 16B & 20B) και χαρακτηρίζονται ως χαμηλής περιεκτικότητας. Τα σημεία 1B, 2B και 12B παίρνουν τιμές από 4.2- 5.6 % και χαρακτηρίζεται ως μέσης περιεκτικότητας σε οργανική ουσία εδάφη.

➤ Ισοδύναμο Ανθρακικών (CaCO_3)

Η περιεκτικότητα σε CaCO_3 , στο βάθος 10-30 cm (B) κυμάνθηκε από 4.9 – 13.8 %. Πιο συγκεκριμένα το σημείο 11B είχε τιμή 4.86 % και χαρακτηρίζεται ως εφοδιασμένο σε ολικά ανθρακικά έδαφος. Σε 17 εδαφικά δείγματα (3B, 4B, 5B, 7B, 8B, 9B, 10B, 12B, 13B, 14B, 15B, 16B, 17B, 18B, 19B, 20B & 21B) οι τιμές κυμαίνονται από 5.1 – 8.7 % και χαρακτηρίζονται ως επαρκώς εφοδιασμένα εδάφη, ενώ τα υπόλοιπα 3 εδαφικά δείγματα (1B, 2B & 6B) παίρνουν τιμές από 12.9 – 13.8 % και χαρακτηρίζονται ως Μαργώδη.

➤ Κοκκομετρική σύσταση

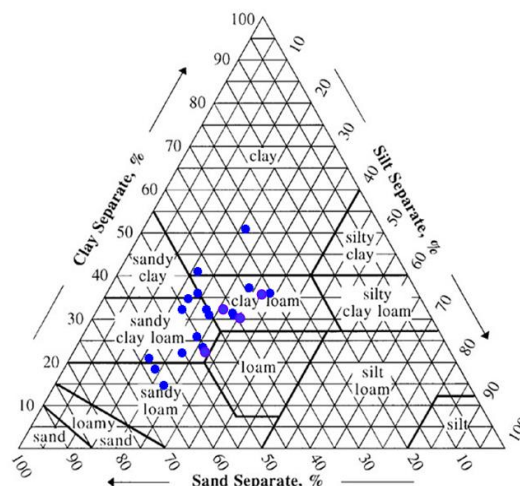
Στο βάθος 10-30 cm (B), 9 εδαφικά δείγματα (1B, 4B, 5B, 9B, 13B, 15B, 16B, 17B & 20B) χαρακτηρίζονται αμμοαργιλοπηλώδη (μετρίως λεπτόκοκκα), 7 εδαφικά δείγματα (6B, 7B, 8B, 14B, 18B, 19B & 21B) χαρακτηρίζονται αργιλοπηλώδη (μετρίως λεπτόκοκκα), 2 εδαφικά δείγματα (2B

& 10B) χαρακτηρίζονται αργιλώδη (λεπτόκοκκα), το εδαφικό δείγμα 11B χαρακτηρίζεται αμμοαργιλώδες (λεπτόκοκκο) και τα υπόλοιπα 2 εδαφικά δείγματα (3B & 12B) χαρακτηρίζονται αμμοπηλώδη (μετρίως χονδρόκοκκα) (Διάγραμμα 16).

Πίνακας 7. Φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, Eh, οργανική ουσία, ολικά ανθρακικά, κοκκομετρική σύσταση) για την περιοχή της Βόρειας Εύβοιας, εδαφικό βάθος Β.

Δείγμα	pH	Eh (mV)	Οργανική ουσία (%)	CaCO ₃ (%)	Άμμος %	Ψύς %	Άργιλος %	Χαρακτηρισμός
E_1B	6.8	260	4.7	12.9	51	16.25	32.75	SCL
E_2B	6.5	247	4.2	13.8	43.5	15	41.5	C
E_3B	6.4	255	1.9	7.3	63.5	21.25	15.25	SL
E_4B	7.2	249	1.5	7.3	48.5	16.25	35.25	SCL
E_5B	6.9	246	0.9	5.3	46	21.25	32.75	SCL
E_6B	6.7	269	2.7	12.9	41	27.5	31.5	CL
E_7B	7.5	247	1.8	7.3	34.75	27.5	37.75	CL
E_8B	6.7	231	1.7	6.9	31	32.5	36.5	CL
E_9B	7.8	240	2.4	8.5	63.5	15	21.5	SCL
E_10B	7.1	227	1.7	7.3	28.5	20	51.5	C
E_11B	7.4	262	4.0	4.9	46	17.5	36.5	SC
E_12B	7.2	260	5.6	6.9	63.5	17.5	19	SL
E_13B	7.1	244	3.8	8.4	56	21.25	22.75	SCL
E_14B	7.0	273	1.2	5.5	41	27.5	31.5	CL
E_15B	7.2	271	0.9	5.1	51	25	24	SCL
E_16B	6.4	298	3.0	8.7	46	22.5	31.5	SCL
E_17B	6.8	291	1.5	7.7	51	22.5	26.5	SCL
E_18B	7.3	250	1.3	5.3	31	33	36	CL
E_19B	6.8	264	1.4	5.2	40	29	31	CL
E_20B	6.9	274	2.4	8.7	51	26	23	SCL
E_21B	7.0	267	1.2	5.2	42	26	32	CL

Διάγραμμα 16. Κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος Β της περιοχής της Βόρειας Εύβοιας.



3.2 Γεωχημική Κατανομή των μετάλλων στο έδαφος

Με σκοπό να μελετηθούν οι πιθανές μορφές των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα εδάφη της περιοχής μελέτης πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσεις σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο BCR. Με τον τρόπο αυτό, αποδεσμεύτηκαν τα μέταλλα που ήταν συνδεδεμένα σε συγκεκριμένες γεωχημικές φάσεις με αποτέλεσμα να προσδιοριστεί εκτός από την ποσότητα και η κατανομή των μετάλλων στην στερεά φάση, παρέχοντας έτσι πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα, την διαθεσιμότητα και την προέλευση τους.

Παρακάτω ακολουθεί η παρουσίαση και ο αναλυτικός σχολιασμός σχετικά με την γεωχημική κατανομή των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου στα τέσσερα στάδια της διαδοχικής εκχύλισης BCR στα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B) των εδαφών της Βόρειας Εύβοιας.

Νικέλιο

Βάθος 0-10 cm (A)

Στα εδαφικά δείγματα του βάθους 0-10 cm (A), οι μεγαλύτερες τιμές Ni συγκεντρώνονται στο υπολειμματικό κλάσμα (δεσμευμένες μορφές στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών) με εύρος τιμών από 31 ppm - 2244 ppm. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού κλάσματος (μορφές που είναι δεσμευμένες στα οξείδια Fe και Mn) με τις τιμές να κυμαίνονται από 4 ppm - 1320 ppm. Έτσι λοιπόν, φαίνεται πως οι μορφές του Ni που υπάρχουν στην στερεά φάση στο βάθος A, έχουν δεσμευτεί σε μεγάλο βαθμό στα οξείδια Fe και Mn και στο υπολειμματικό κλάσμα με τα ποσοστά απελευθέρωσης Ni στα δύο κλάσματα να φτάνουν το 20 % & 65 % αντίστοιχα (διάγραμμα 17).

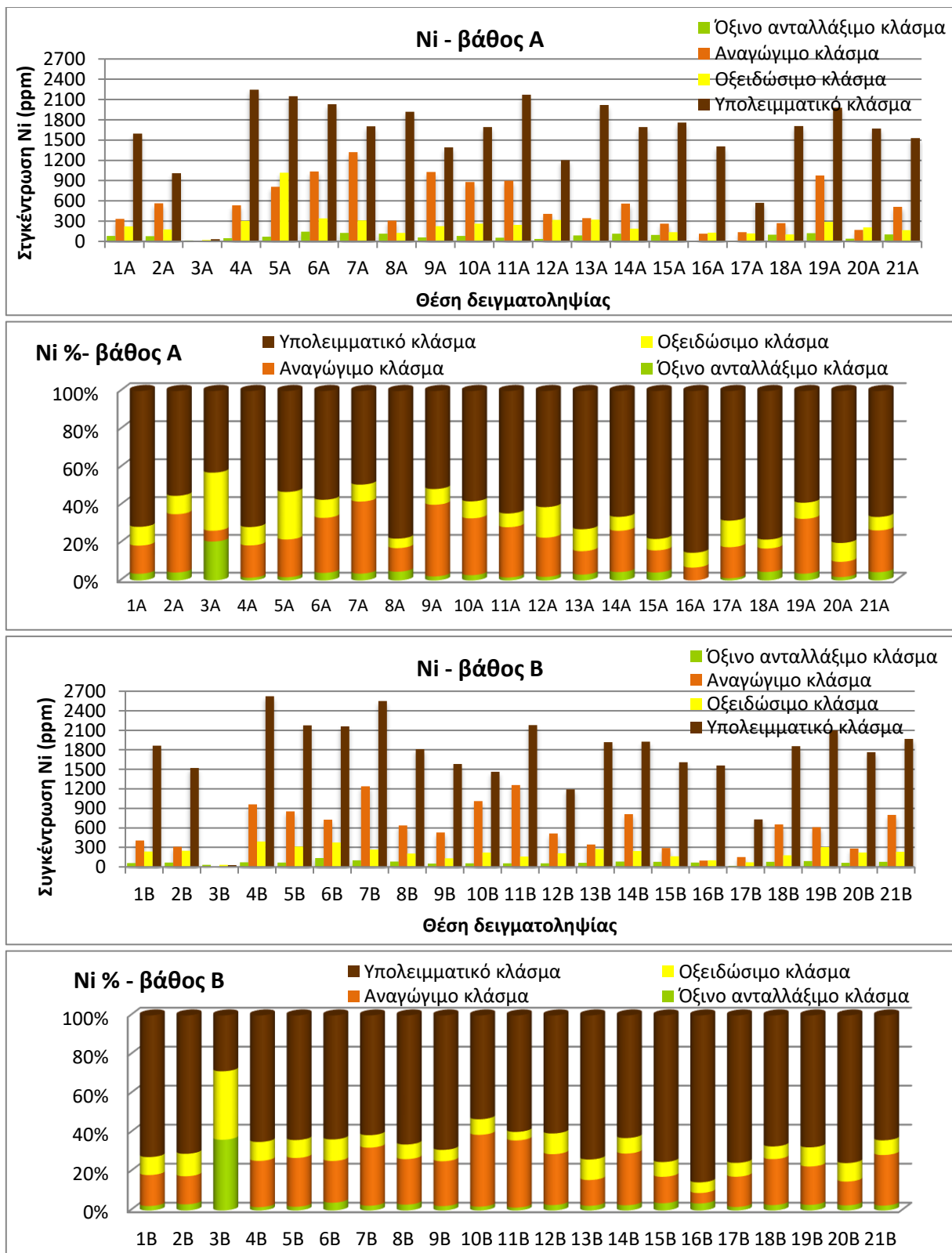
Οι συγκεντρώσεις Ni που εμφανίζονται στο οξειδώσιμο κλάσμα στο βάθος A (μορφές μετάλλων που είναι δεσμευμένες στην οργανική ουσία) έχουν συγκριτικά χαμηλότερες τιμές. Συγκεκριμένα οι τιμές Ni κυμαίνονται από 22 ppm - 1018 ppm, με την πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων να μην ξεπερνούν τα 300 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 11 %. Οι χαμηλότερες τιμές Ni, αφορούν το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με εύρος τιμών από ND - 143 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει μόλις το 4 %.

Βάθος 10-30 cm (B)

Όσον αφορά το βάθος 10-30 cm (B), το Ni συγκεντρώνεται επίσης στο υπολειμματικό κλάσμα με εύρος τιμών από 26 ppm - 2624 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 66 %. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα 19 από τα 21 συνολικά εδαφικά δείγματα οι συγκεντρώσεις Ni στο υπολειμματικό στάδιο ξεπερνούν τα 1000 ppm και στα δύο βάθη. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις Ni στο αναγώγιμο κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται από ND - 1238 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης φτάνει όπως και στο βάθος A το 20 %.

Οι τιμές Ni στο οξειδώσιμο κλάσμα για το βάθος B κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτές του βάθους A, με εύρος τιμών από 68 ppm - 392 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 10 %. Αυτό πιθανώς συμβαίνει και λόγω της αισθητής μείωσης της οργανικής ουσίας στο βάθος αυτό. Αντίστοιχα με το βάθος A, οι χαμηλότερες τιμές Ni αφορούν το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με εύρος τιμών για το βάθος B από 17 ppm - 136 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης επίσης 4 %. Γενικά, παρατηρείται ότι υπάρχει συνδιακύμανση των συγκεντρώσεων των εδαφικών δειγμάτων στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων στα δύο βάθη. Δηλαδή, η παρουσία και κατανομή του Ni στα δύο βάθη πιθανώς αποδίδεται στους ίδιους παράγοντες.

Όσον αφορά το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Ni, σε 13 από τα 21 συνολικά σημεία παρουσιάζονται μεγαλύτερες τιμές στο βάθος B, με εύρος τιμών για το βάθος A από 71 ppm - 4044 ppm και για το βάθος B 92 ppm - 4155 ppm. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα επιτρεπτά όρια Ni είναι 30-75 ppm (Selinus et al., 2005). Στα υπό μελέτη εδάφη της Βόρειας Εύβοιας μόνο η συγκέντρωση του σημείου 3A είναι εντός του φυσιολογικού ορίου των 75 ppm. Έτσι η περιοχή μπορεί να θεωρηθεί επιβαρυσμένη από νικέλιο, εφόσον οι συγκεντρώσεις του μετάλλου φτάνουν να είναι μέχρι και πενήντα φορές μεγαλύτερες από το παραπάνω όριο. Γενικότερα, η ισχυρή παρουσία του Ni ιδιαίτερα στο υπολειμματικό κλάσμα, φαίνεται να οφείλεται σε γεωγενή πηγή προέλευσης, λόγω της φύσης των μητρικών υλικών της περιοχής.

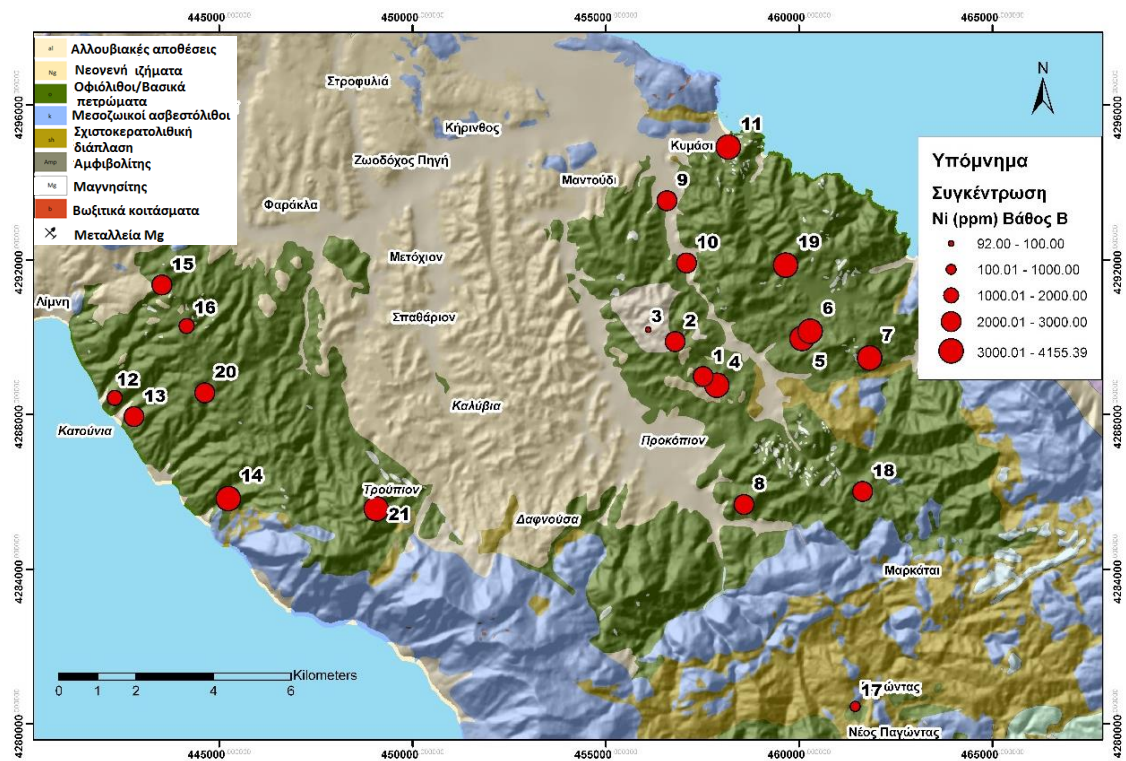
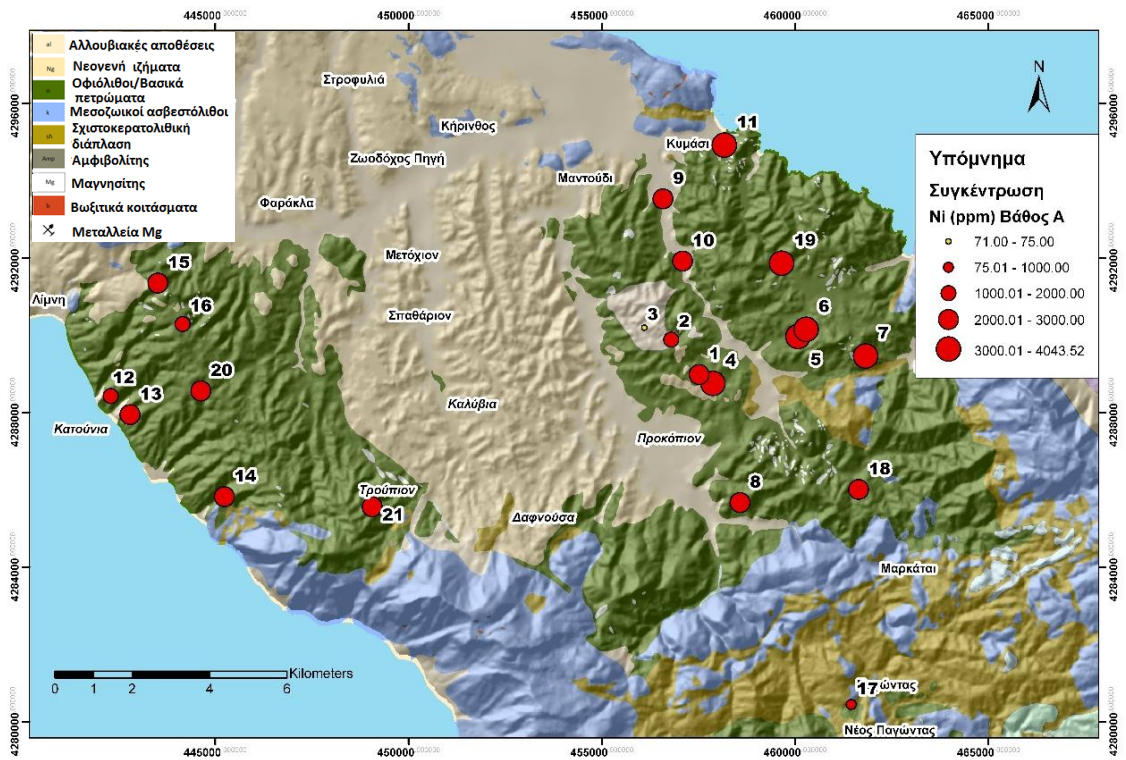


Διάγραμμα 17. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Ni στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Το Ni έχει παρατηρηθεί ότι βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη που έχουν σχηματισθεί από υπερβασικά πετρώματα και μπορούν να ξεπεράσουν τα 10000 mg/kg (Hseu, 2006), ενώ η κατανομή του και βιοδιαθεσιμότητα είναι εξαιρετικά μεταβλητές. Γενικά, οι υψηλότερες γεωγενείς συγκεντρώσεις Ni και Cr, έχουν βρεθεί στα υπερβασικά πετρώματα, όπως είναι οι περιδοτίτες και οι πυροξενίτες, αφού τα μέταλλα αυτά υπάρχουν σε διάφορα βασικά ορυκτά πλούσια σε Mg και Fe (σπινέλιους, πυρόξενους, ολιβίνες). Αυτά τα ορυκτά είναι ευαίσθητα στην αποσάθρωση σε ψυχρά ηπειρωτικά και εύκρατα κλίματα και τα εδάφη που σχηματίζονται από αυτόν τον τύπο μητρικού πετρώματος έχουν μεταγενέστερα την σύσταση των σερπεντινιτικών ορυκτών και γενικότερα αργιλικών ορυκτών (Kierczak et al, 2007, Chardot et al, 2007). Επίσης, υπό πιο εντατικές συνθήκες αποσάθρωσης, όπως είναι οι υγρές τροπικές συνθήκες, το Ni συσσωρεύεται στα οξείδια Fe και Mn. Σύμφωνα με τους Kabata- Pendias και Pendias (2001), το Ni είναι γεωχημικά σιδηρόφιλο και ενώνεται με τα μέταλλα Fe σε όποια φάση και αν βρίσκονται αυτά. Έτσι, κατά την αποσάθρωση το Ni κινητοποιείται εύκολα, όμως στην συνέχεια συνδέεται με τα οξείδια Fe και Mn. Επίσης, αρκετοί μελετητές (Sims and Kline, 1991; Li and Shuman, 1996; Han and Banin, 1999) έχουν δείξει ότι το γεωγενές Ni έχει υψηλότερο ποσοστό στο υπολειμματικό κλάσμα. Η παρουσία αυτού του μεγάλου ποσοστού στο υπολειμματικό κλάσμα μπορεί να υφίσταται λόγω του ότι το Ni^{2+} έχει την υψηλότερη ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου από τα υπόλοιπα δισθενή μέταλλα και για αυτό έχει μεγάλη πιθανότητα να εμπλουτισθεί στα αργιλικά ορυκτά (Brummer et al., 1988). Γενικά, η κατανομή του νικελίου στην στερεά φάση με το πέρασμα του χρόνου μπορεί να θεωρηθεί ότι συγκεντρώνεται στα οξείδια Fe και Mn.

Γεωλογικά η περιοχή της Βόρειας Εύβοιας καλύπτεται από υπερβασικά πετρώματα. Τα υπερβασικά αυτά πετρώματα της περιοχής αποτελούνται από σερπεντινίτες, δουνίτες, χαρτζβουργίτες και λερζόλιθους (Γκάρτζος κ.α., 1994, Δημάκος, 1993, Valetton et al., 1987) τα οποία δικαιολογούν απόλυτα τις αναφερθείσες υψηλές συγκεντρώσεις Ni. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι το Ni έχει κυρίως δεσμευτεί στο υπολειμματικό κλάσμα και δευτερευόντως στα οξείδια Fe και Mn.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Ni (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο των 75 ppm (Selinus et al., 2005) να έχουν σημανθεί με κόκκινο χρώμα (χάρτης 6).



Χάρτης 6. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Ni (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0- 10 cm (A) και 10-30 cm (B).

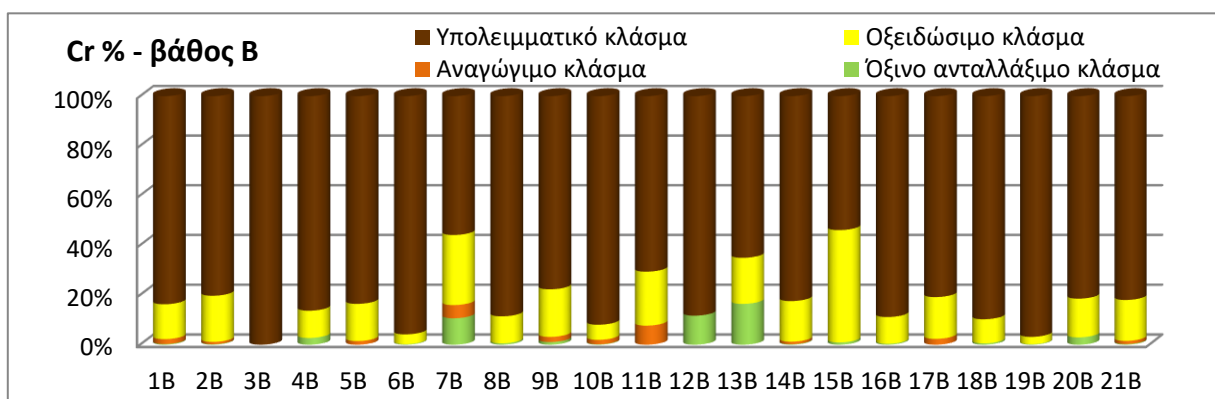
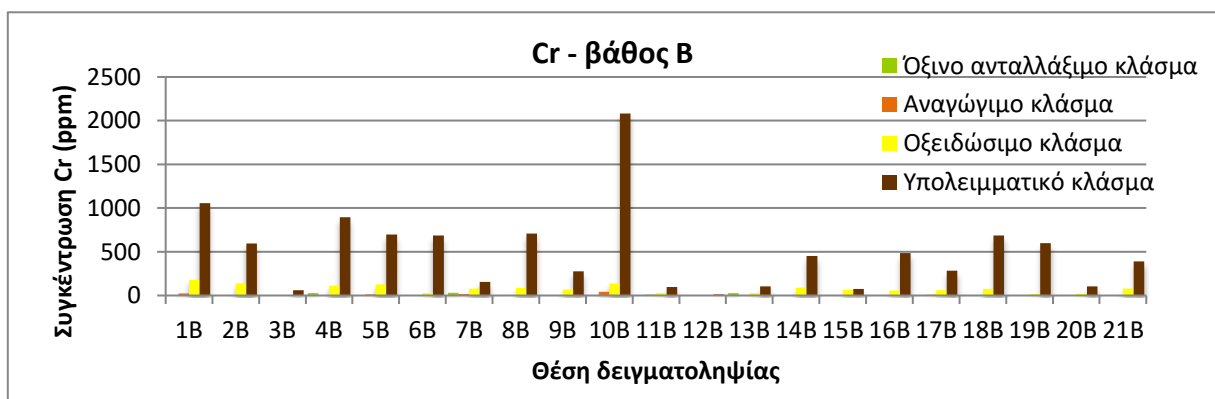
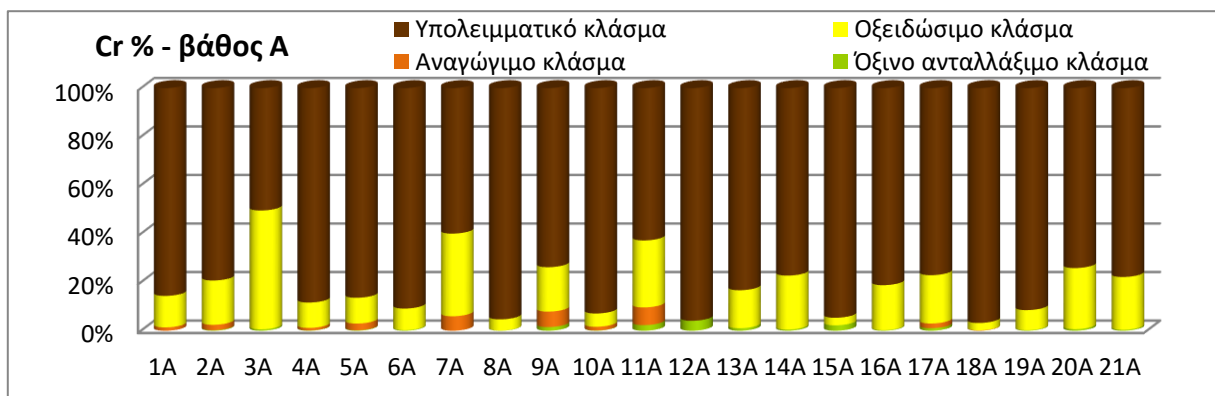
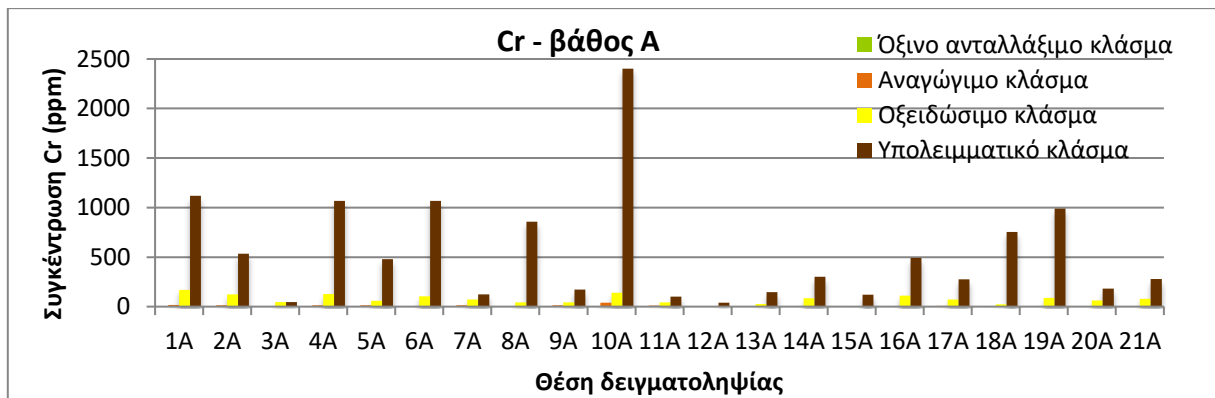
Χρώμιο

Βάθος 0-10 cm (A)

Οι μεγαλύτερες και με διαφορά από τα υπόλοιπα κλάσματα συγκεντρώσεις εμφανίζονται στο υπολειμματικό κλάσμα και στα δύο βάθη. Για το βάθος A το εύρος τιμών στο υπολειμματικό κλάσμα είναι από 39 ppm - 2401 ppm με το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 82 %. Ακολουθεί το οξειδώσιμο κλάσμα, του οποίου οι συγκεντρώσεις Cr είναι αρκετά χαμηλότερες και κυμαίνονται από ND - 170 ppm, με ποσοστό απελευθέρωσης 16 %. Όσον αφορά το ανταλλάξιμο και το αναγώγιμο κλάσμα έχουν αμελητέες συγκεντρώσεις Cr με τα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν το 1 % και 1 % αντίστοιχα.

Βάθος 10 – 30 cm (B)

Αντίστοιχα για το βάθος B, το υπολειμματικό κλάσμα συγκεντρώνει επίσης το 83 % από την συνολική ποσότητα Cr με εύρος τιμών από 12 ppm - 2083 ppm και την πλειονότητα των σημείων να έχουν πάνω από 150 ppm. Εικόνα ίδια με αυτή του βάθους A παρουσιάζεται και στα υπόλοιπα τρία κλάσματα για το βάθος B. Αναλυτικότερα, στο οξειδώσιμο κλάσμα, οι συγκεντρώσεις Cr κυμαίνονται ND - 177 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 14 %, ενώ το ανταλλάξιμο και το αναγώγιμο κλάσμα έχει επίσης αμελητέες συγκεντρώσεις Cr (2 % και 1 % αντίστοιχα).

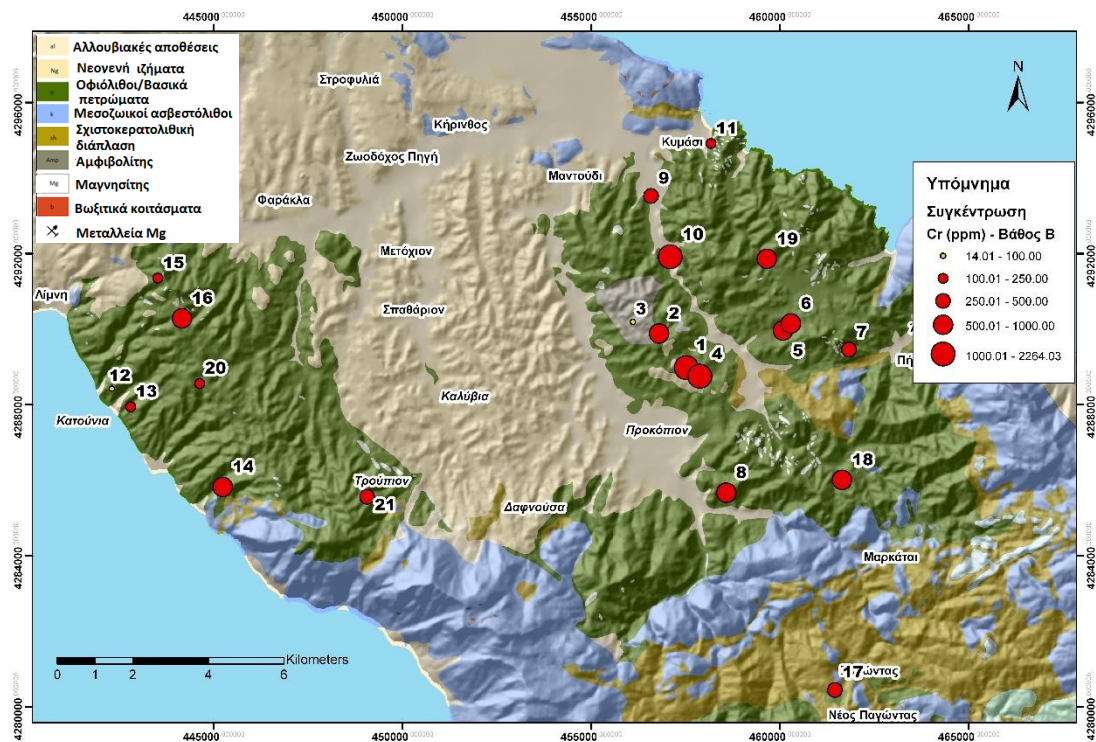
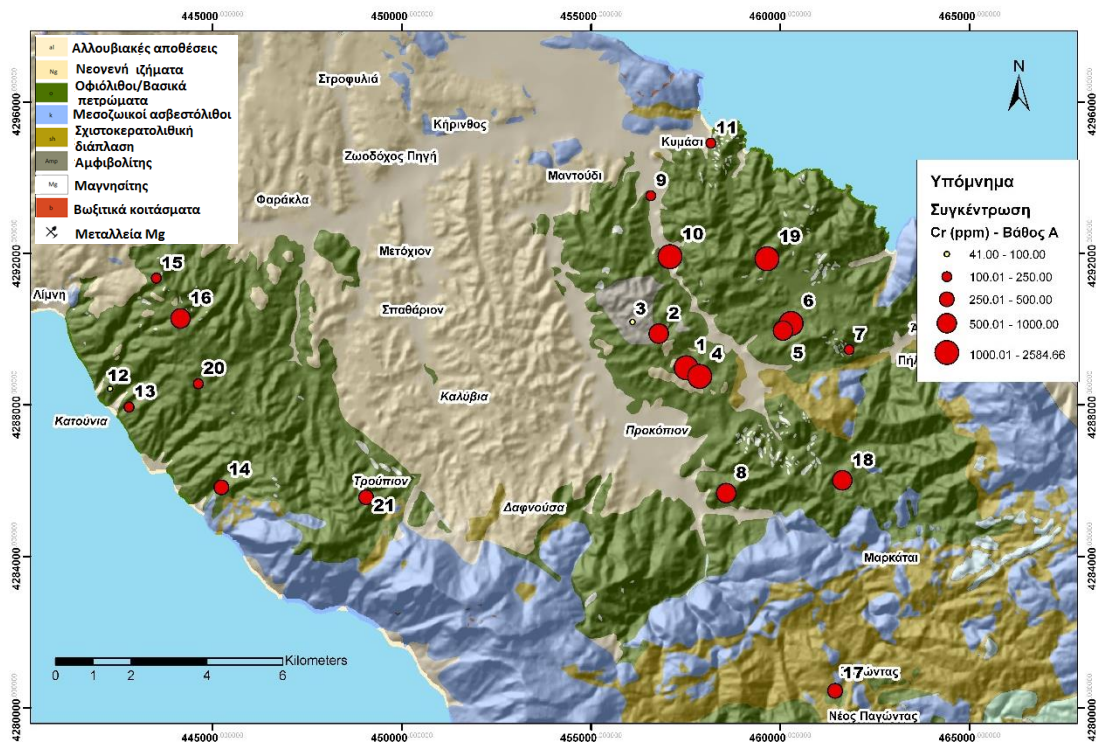


Διάγραμμα 18. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Cr στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερα υψηλές σε σχέση με το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 100 ppm σύμφωνα με το ICDA (2001) και το Department of Soil Protection, Netherlands (1994). Πιο συγκεκριμένα το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cr στην πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων ξεπερνά κατά πολύ το ανώτατο φυσιολογικό όριο των 100 ppm και μόνο τα σημεία 3A, 3B, 12A και 12B δεν θεωρούνται επιβαρυνόμενα με χρώμιο. Συγκεκριμένα στο βάθος A το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cr κυμάνθηκε από 41- 2585 ppm και στο βάθος B από 14-2264 ppm. Όπως έχει αναφερθεί για το νικέλιο, έτσι και το χρώμιο δικαιολογείται να υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στα υπό μελέτη εδάφη, λόγω των υπερβασικών πετρωμάτων που γεωλογικά χαρακτηρίζουν την περιοχή της Βόρειας Εύβοιας. Σε εδάφη που έχουν σχηματισθεί από υπερβασικά πετρώματα έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις Cr, μέχρι και 25000 mg/kg (Adriano, 1986), ενώ φυσιολογικά σε άλλα εδάφη η συγκέντρωση Cr κυμαίνεται από 0-100 mg/kg (McGrath, 1995). Επίσης, σύμφωνα με τον Calvo et al. (1987), το Cr που προέρχεται από σερπεντινωμένα πετρώματα, μπορεί να συνδεθεί με πρωτογενή ορυκτά ή να ενσωματωθεί στα πυριτικά ορυκτά με την διαδικασία της αποσάθρωσης (Francois, 1988, Yucesoy και Ergin, 1992, Kiratli και Erguin, 1996). Τα παραπάνω υποστηρίζονται και από την μελέτη των Kierczak et al. (2008) όπου έδειξε ότι στα εδάφη που προέρχονταν από σερπεντινίτες, το Cr ήταν δεσμευμένο κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα (>76 %), ενώ ορυκτολογικές αναλύσεις που προηγήθηκαν των διαδοχικών εκχυλίσεων έχουν δείξει ότι το Cr συνδέεται με ιδιαίτερα ανθεκτικούς σπινέλιους (μαγνητίτης, χρωμίτης) οι οποίοι διαλύονται στο υπολειμματικό στάδιο και θεωρούνται ως οι βασικοί δεσμευτές /μεταφορείς Cr που ελέγχουν τις χημικές μορφές των μετάλλων και την κατανομή τους στο έδαφος. Επίσης, όπως και στο Ni παρατηρείται συνδιακύμανση στην κατανομή των διάφορων γεωχημικών φάσεων στα δύο βάθη, γεγονός που υποδηλώνει κοινό παράγοντα για την παρουσία του Cr. Όλα τα παραπάνω λοιπόν οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του Cr οφείλεται σε γεωγενή πηγή προέλευσης, λόγω της φύσεως των μητρικών υλικών της περιοχής.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 18 ξεχωρίζουν οι συγκεντρώσεις του εδαφικού δείγματος 10. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Cr σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, (βάθος A: 2585 ppm, βάθος B: 2264 ppm), ερμηνεύονται πιθανότατα λόγω γειτνιαζουσας συγκέντρωσης χρωμίτη. Οι οφιολιθικές μάζες που απαντώνται στην περιοχή μελέτης εγκλείουν κοιτάσματα χρωμίτη που συνδέονται κυρίως με δουνίτες και χαρτζβουργίτες (Panagos και Varnavas, 1984). Έτσι λοιπόν, στο εδαφικό δείγμα 10 ίσως να υπήρχαν ίχνη χρωμίτη με αποτέλεσμα τις υψηλές συγκεντρώσεις που προαναφέρθηκαν.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Cr (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με κόκκινο χρώμα (χάρτης 7).



Χάρτης 7. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Cr (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Κοβάλτιο

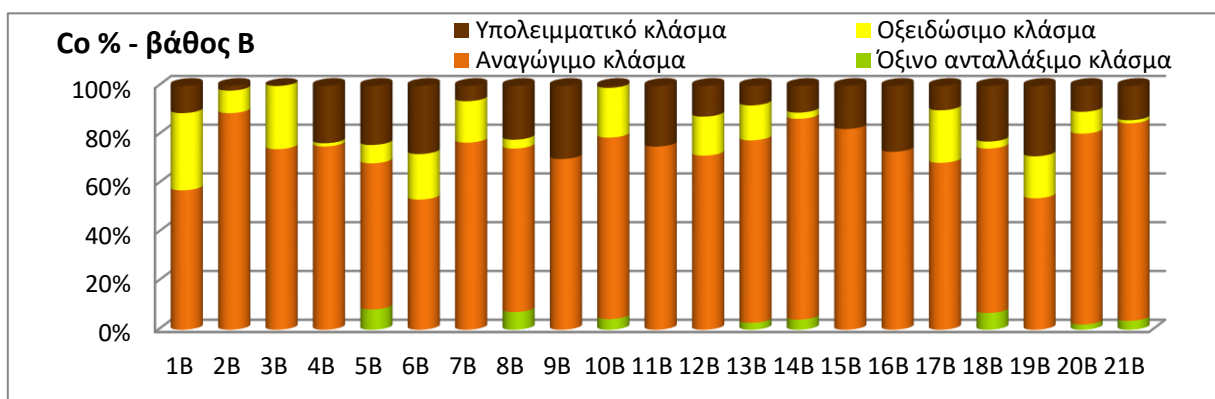
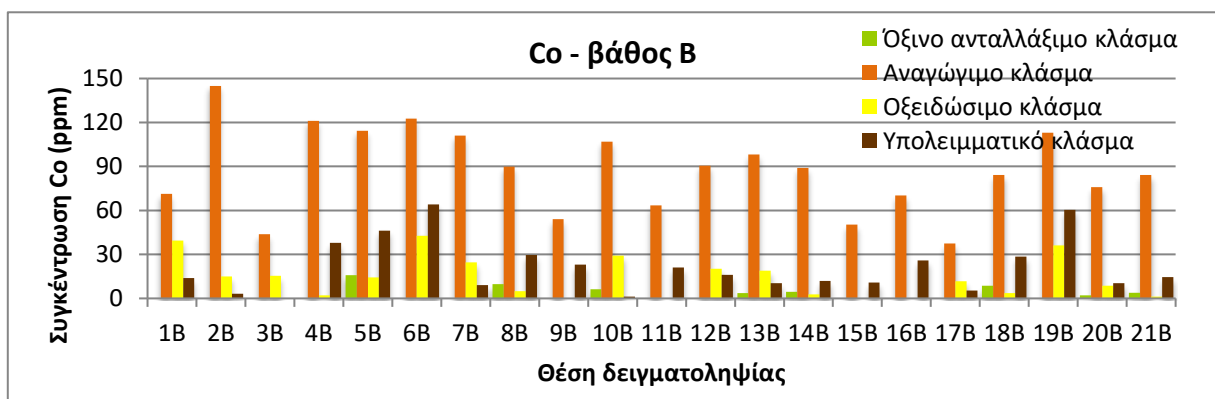
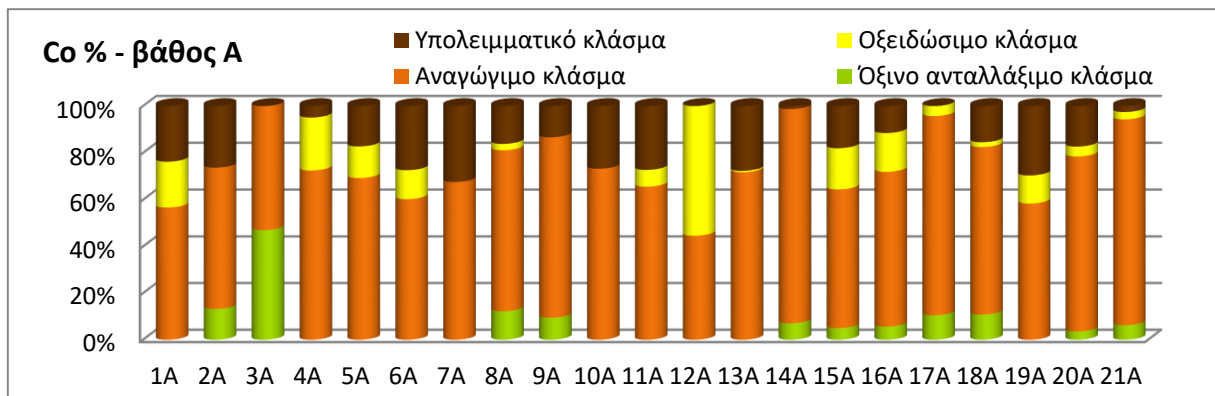
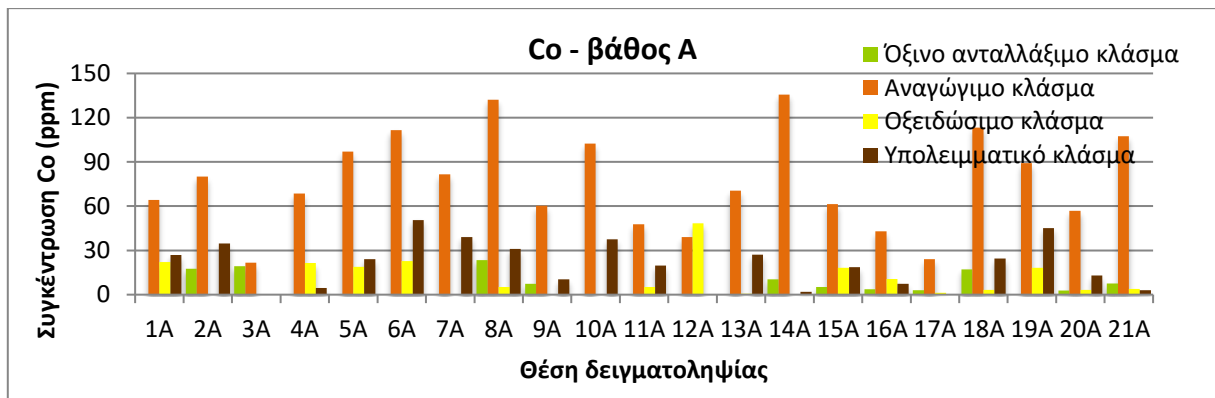
Βάθος 0-10 cm (A)

Το κοβάλτιο εμφανίζεται κυρίως στο αναγώγιμο κλάσμα και στα δύο βάθη, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στο βάθος Β. Το εύρος τιμών για το βάθος Α στο αναγώγιμο κλάσμα είναι από 22 – 136 ppm, με το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 69 %.

Όσον αφορά την συγκέντρωση Co στο υπολειμματικό κλάσμα, οι τιμές στο βάθος Α κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 51 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης φτάνει το 16 %. Οι συγκεντρώσεις Co στο οξειδώσιμο κλάσμα είναι χαμηλότερες με την πλειονότητα των σημείων να μην ξεπερνούν τα 25 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 9 %, καθώς και στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι αμελητέες, με εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 23 ppm, με 10 εδαφικά δείγματα να έχουν μηδενικές τιμές και ποσοστό απελευθέρωσης 6 %.

Βάθος 10-30 cm (B)

Αντίστοιχα για το βάθος Β οι συγκεντρώσεις Co στο αναγώγιμο κλάσμα είναι 37 ppm– 145 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 72 %. Ανάλογη είναι η εικόνα με αυτή του βάθος Α στο υπολειμματικό και το οξειδώσιμο κλάσμα για το βάθος Β με τα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν το 16 % και 10 % αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις Co στο ανταλλάξιμο κλάσμα είναι επίσης αμελητέες, με εύρος τιμών για το βάθος Β από μη ανιχνεύσιμο – 16 ppm, με 13 εδαφικά δείγματα να παρουσιάζουν μηδενική συγκέντρωση Co και ποσοστό απελευθέρωσης 2 % (διάγραμμα 19).



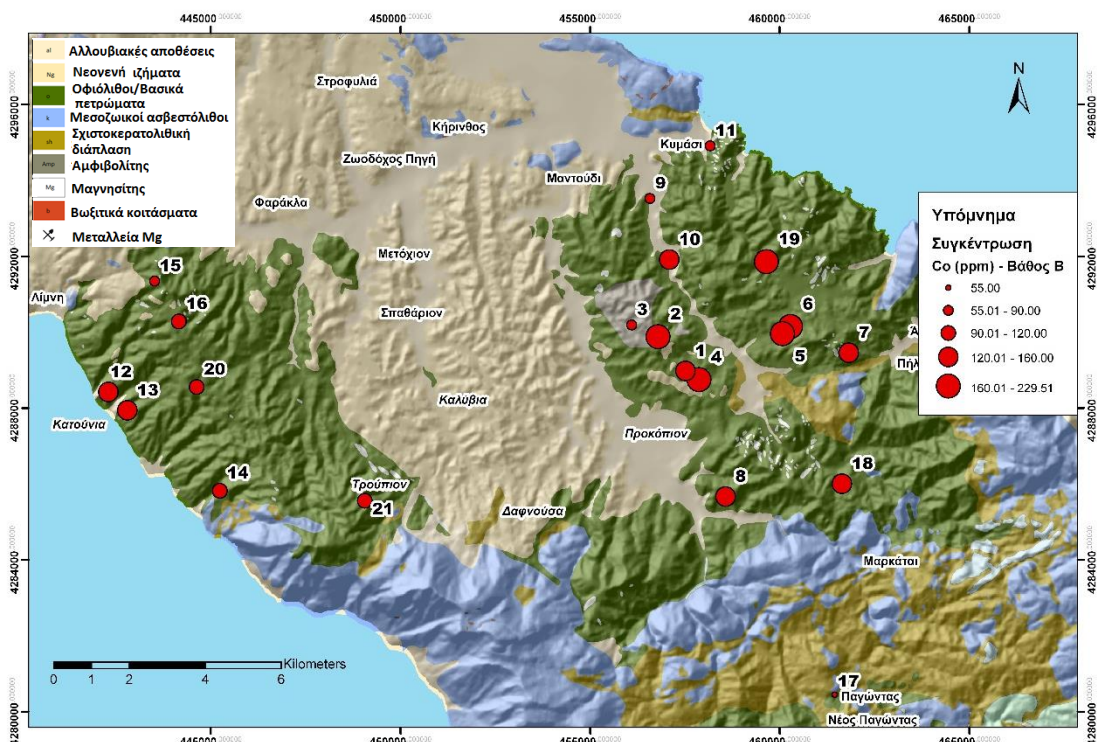
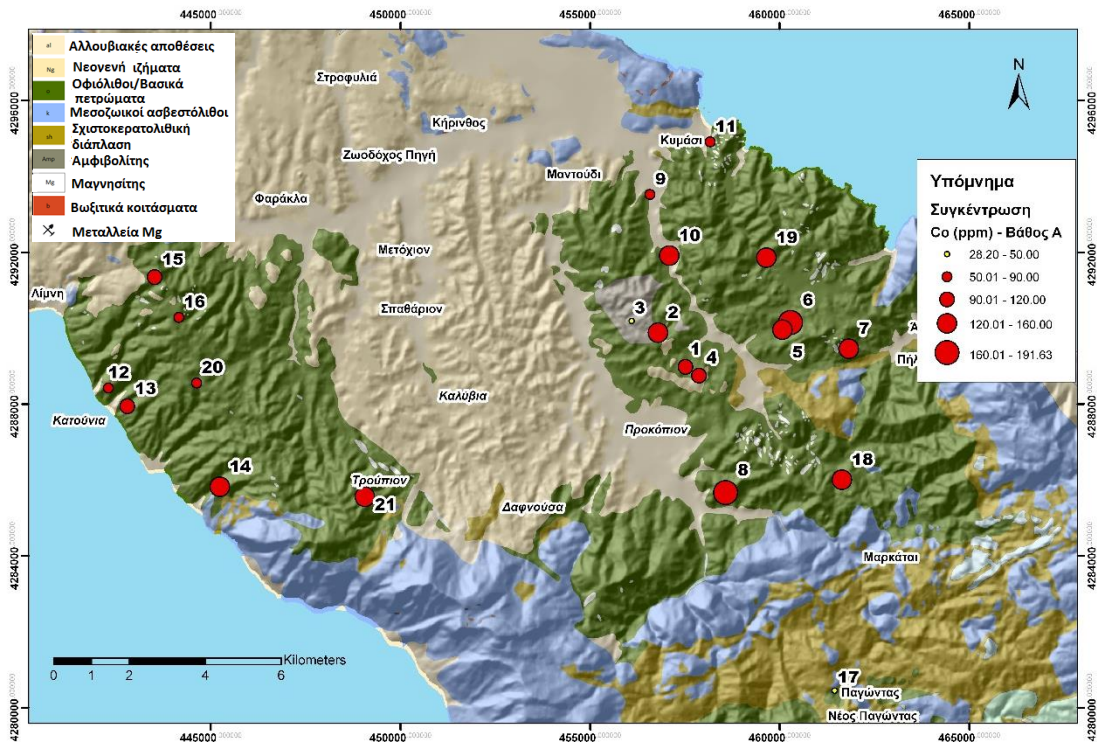
Διάγραμμα 19. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Co στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Σύμφωνα με το CCME (1999) το ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικών συγκεντρώσεων Co είναι 50 ppm. Στα υπό μελέτη εδάφη το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων για το βάθος A κυμαίνεται από 28 – 192 ppm και για το βάθος B από 55 - 230 ppm. Τα εδαφικά δείγματα που δεν ξεπερνούν το παραπάνω όριο είναι το 3A και το 17A, ενώ το μεγαλύτερο άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων εμφανίζεται στο σημείο 6B με 230 ppm.

Το Co κατανέμεται ευρέως στα πετρώματα και στα εδάφη και οι ολικές συγκεντρώσεις του ποικίλουν ανάλογα με το μητρικό υλικό, το βάθος του εδαφικού προφίλ και τις εδαφογενετικές διεργασίες (Gál et al., 2008). Έτσι η συγκέντρωση κοβαλτίου μπορεί να κυμαίνεται από 0.05 – 300 mg/kg, εκ των οποίων το ανταλλάξιμο κλάσμα κυμαίνεται από 0.1 - 2 mg/kg (Hamilton, 1994). Το Co βρίσκεται συνήθως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα υπερβασικά πετρώματα, όπου συνδέεται με τα ορυκτά ολιβίνη και συνεπώς το έδαφος που αναπτύσσεται είναι εμπλουτισμένο σε Co (Nagpal, 2004). Το Co κινητοποιείται σχετικά εύκολα κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης και η προκύπτουσα κατανομή του στα εδάφη εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άργιλο και την κατανομή των Mn και Fe οξειδίων (Paveley, 1988). Το περισσότερο Co στα εδάφη (>79 %) περιέχεται ή συνδέεται με το Mn σε διάφορες μορφές ορυκτών (Nagpal, 2004), λόγω της ισχυρής χημικά συγγένειας του Co με τα οξείδια Mn (Burns, 1976; Trolard et al., 1995). Επίσης η καθίζηση ή προσρόφηση του Co με τα οξείδια Mn και Fe, μπορεί να επηρεάσει την κινητικότητα του και εξαρτάται σημαντικά από τις τιμές του pH. Η προσρόφηση του αυξάνεται ιδιαίτερα σε τιμές pH 5 – 8 (Tewari et al., 1971). Η προσρόφηση του Co στα Mn ορυκτά (πυρολουσίτης MnO₂) έχει μελετηθεί και διαπιστωθεί ότι το περισσότερο Co(II) οξειδώνεται σε Co(III) και στην συνέχεια ενσωματώνεται στα Mn ορυκτά. Το Co επίσης, μπορεί να υποκαταστήσει άλλα ιχνοστοιχεία (Cu, Pb, Zn, Cd) σε μεγάλη ποικιλία ορυκτών, λόγω των παρόμοιων γεωχημικών ιδιοτήτων του (Kay, et al., 2001).

Έτσι λοιπόν, τα παραπάνω ευρήματα δικαιολογούν τις υψηλές συγκεντρώσεις Co από την φύση του μητρικού πετρώματος, καθώς και την προσρόφηση του στο κλάσμα των οξειδίων Fe και Mn λόγω της ισχυρής χημικής του συγγένειας με το Mn στις υφιστάμενες τιμές pH 6.2 – 7.9 των εδαφικών δειγμάτων που αυξάνουν ακόμη περισσότερο την προσρόφηση του στο κλάσμα αυτό.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Co (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημανθεί με κόκκινο χρώμα (χάρτης 8).



Χάρτης 8. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Co (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0- 10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Ψευδάργυρος

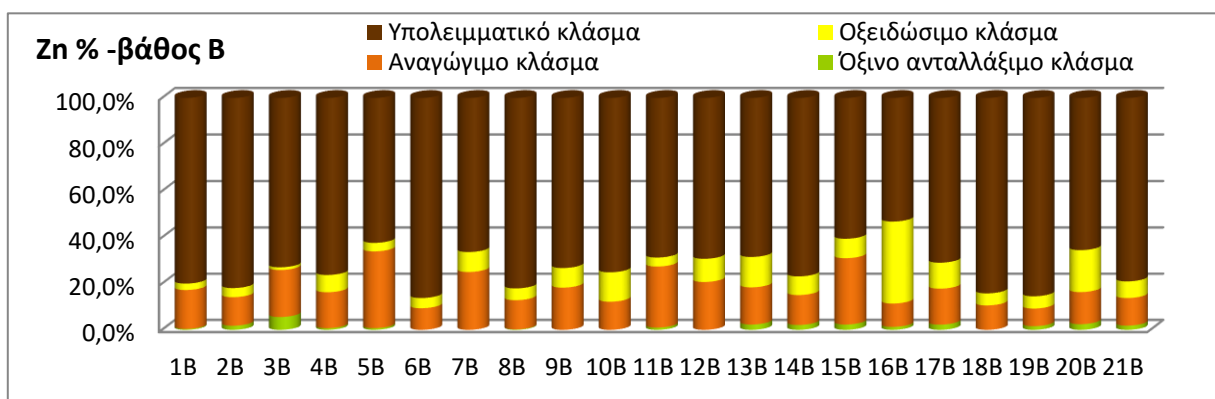
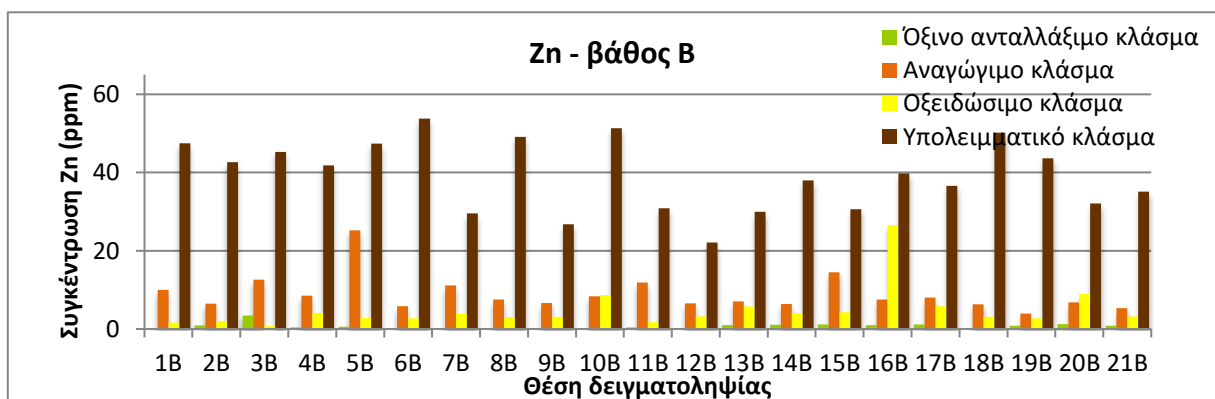
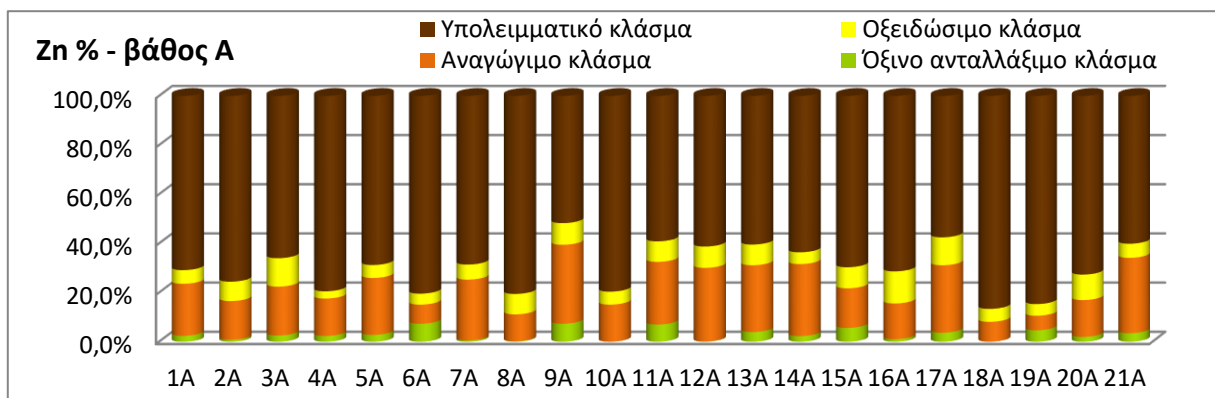
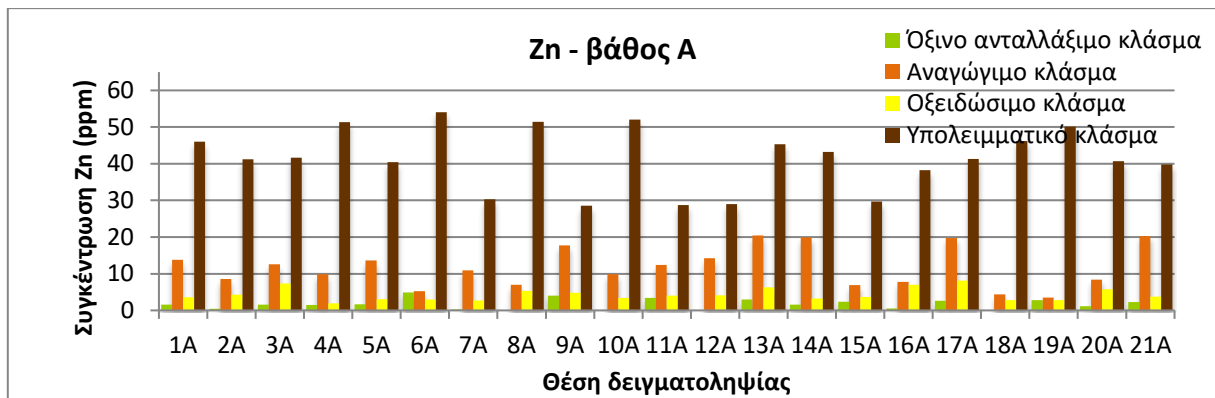
Βάθος 0-10 cm (A)

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση Zn εμφανίζεται στο υπολειμματικό κλάσμα με ποσοστό απελευθέρωσης 70 %. Οι συγκεντρώσεις στο υπολειμματικό κλάσμα, στο βάθος A κυμαίνονται από 29 ppm – 54 ppm. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού κλάσματος με εύρος τιμών από 3 ppm – 20 ppm και ποσοστά απελευθέρωσης 20 %.

Όσον αφορά την συγκέντρωση Zn στο οξειδώσιμο κλάσμα, θεωρείται αμελητέα λόγω του ότι ελάχιστα σημεία ξεπερνούν τα 5 ppm με τα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν το 7 %. Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις Zn που εμφανίζονται στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα που αφορούν σε ακόμα μικρότερες τιμές με εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 5 ppm (3 %).

Βάθος 10-30 cm (B)

Επίσης, η μεγαλύτερη συγκέντρωση Zn εμφανίζεται στο υπολειμματικό κλάσμα με ποσοστό απελευθέρωσης 73 % και τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 22 ppm – 54 ppm. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού κλάσματος με εύρος τιμών από 4 ppm – 25 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 17 %. Η συγκέντρωση Zn στο οξειδώσιμο κλάσμα, θεωρείται αμελητέα όπως και στο βάθος A, με τα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν το 9 %, καθώς και για τις συγκεντρώσεις Zn που εμφανίζονται στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα που αφορούν σε ακόμα μικρότερες τιμές με εύρος τιμών μη ανιχνεύσιμο – 3 ppm (1 %).

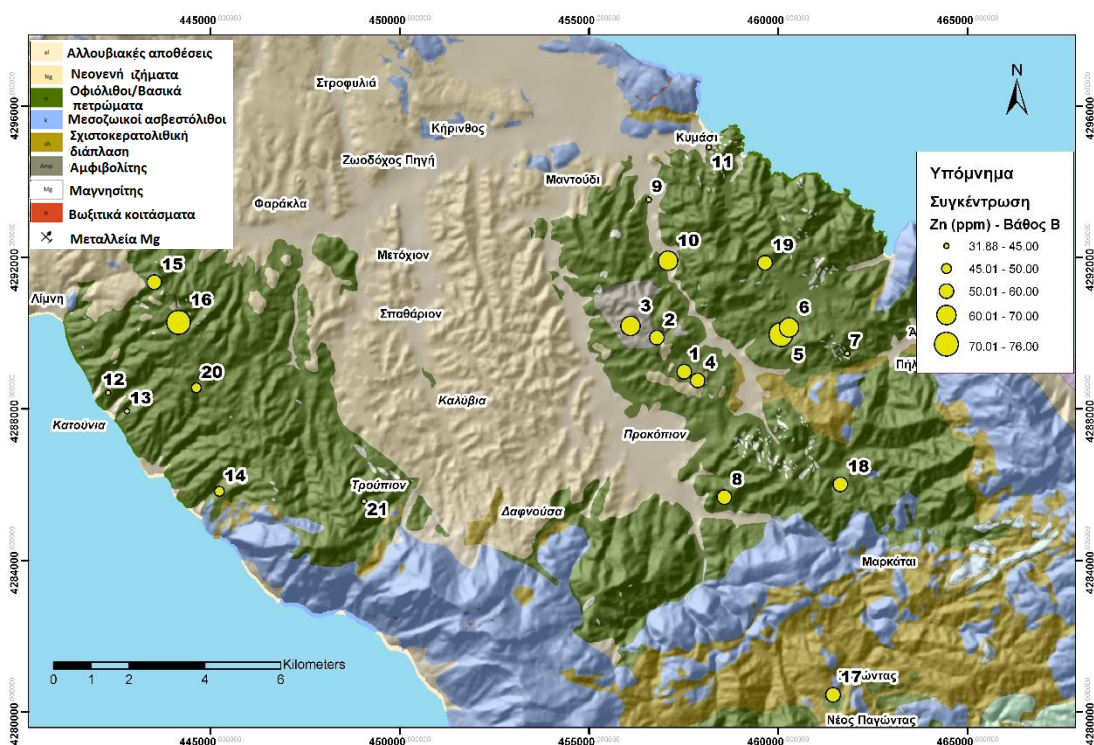
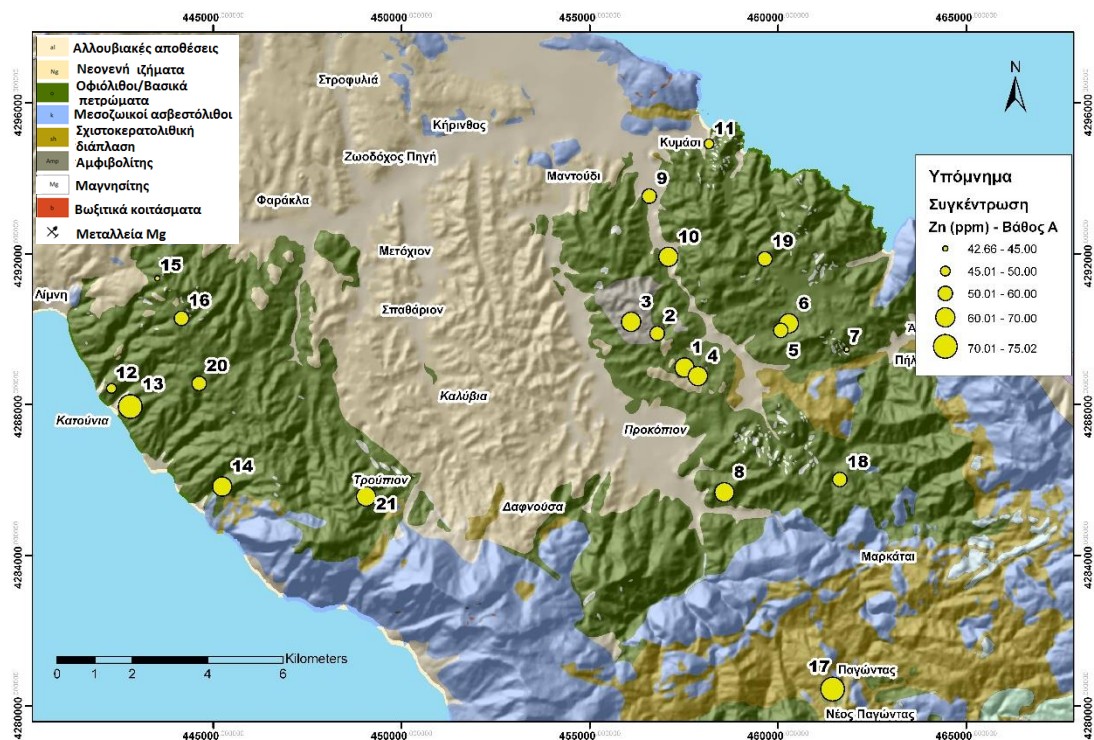


Διάγραμμα 20. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Zn στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Το ανώτερο φυσιολογικό όριο ολικών συγκεντρώσεων Zn είναι 150 - 300 ppm (Selinus et al., 2005). Όπως φαίνεται, κανένα σημείο της περιοχής μελέτης δεν υπερβαίνει αυτό το όριο, με τις τιμές του άθροισματος των διαδοχικών εκχυλίσεων να κυμαίνονται από 32 – 76 ppm και για τα δύο βάθη.

Ο ψευδάργυρος κατανέμεται ανομοιόμορφα στα εδάφη και η συγκέντρωση του κυμαίνεται από 10 έως 300 mg/kg, με μέσο όρο τα 50 mg/kg (Malle, 1992). Στα βασικά πετρώματα, η συγκέντρωση Zn φτάνει τα 40 – 120 mg/kg ανάλογα με την λιθολογία τους (Kabata-Pendias, 2001). Ο Zn εμφανίζεται σπανίως στα μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα. Ωστόσο, εντοπίζεται σε σημαντικές ποσότητες στα ορυκτά των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε Fe όπως είναι ο μαγνητίτης (Zn: 25-2500 ppm), ο πυρόξενος (Zn: <30-2250 ppm), ο αμφίβολος (Zn: 34-8900 ppm), ο βιοτίτης (Zn: 40-2540 ppm), ο σπινέλιος, ο γρανάτης (Zn: 30-5275 ppm) και ο σταυρόλιθος (Zn: 2000-6000 ppm) (Adriano, 2001). Η συγκέντρωση του σε φυσικά εδάφη ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης του μητρικού υλικού, είναι κατά μέσο όρο 35 mg/kg (13 – 72 mg/kg) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Σε παρόμοια μελέτη οι Kierczak et al., (2008) βρήκαν ότι στα σερπεντινιτικά εδάφη ο Zn εμφανίζεται κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα, ενώ βρίσκεται σε μη σημαντικές ποσότητες στο αναγώγιμο και οξειδώσιμο κλάσμα. Τα οξείδια Mn ως ενεργοί δεσμευτές, είναι γνωστό ότι εκτός από Ni και Co περιέχουν και Zn (Childs & Leslie, 1977). Έτσι, αιτιολογείται η μικρή συγκέντρωση Zn στα οξείδια Fe και Mn αλλά και η συγκέντρωση του Zn κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα στα υπό μελέτη εδάφη. Η προέλευση του Zn λοιπόν, θεωρείται γεωγενής, προερχόμενη από το μητρικό πέτρωμα της Βόρειας Εύβοιας.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Zn (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή μελέτης (χάρτης 9).



Χάρτης 9. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Zn (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (Α) και 10-30 cm (Β).

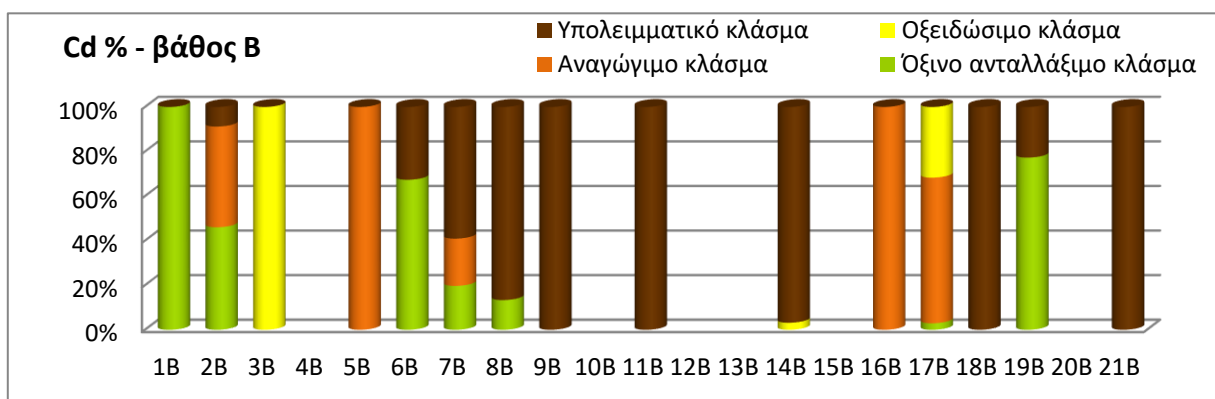
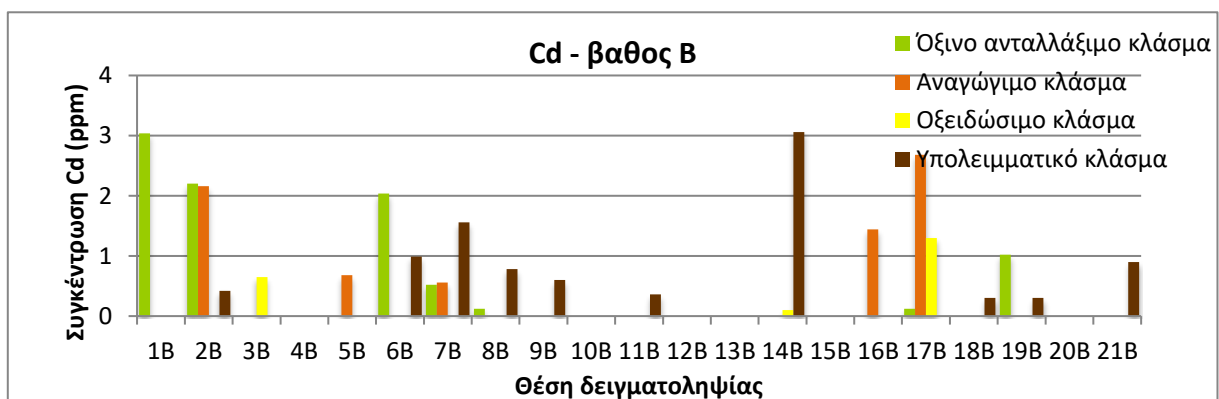
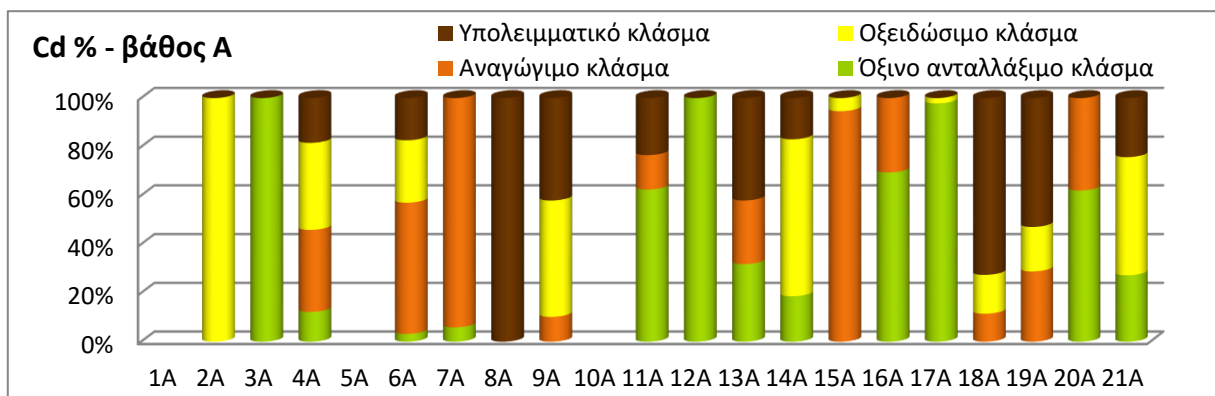
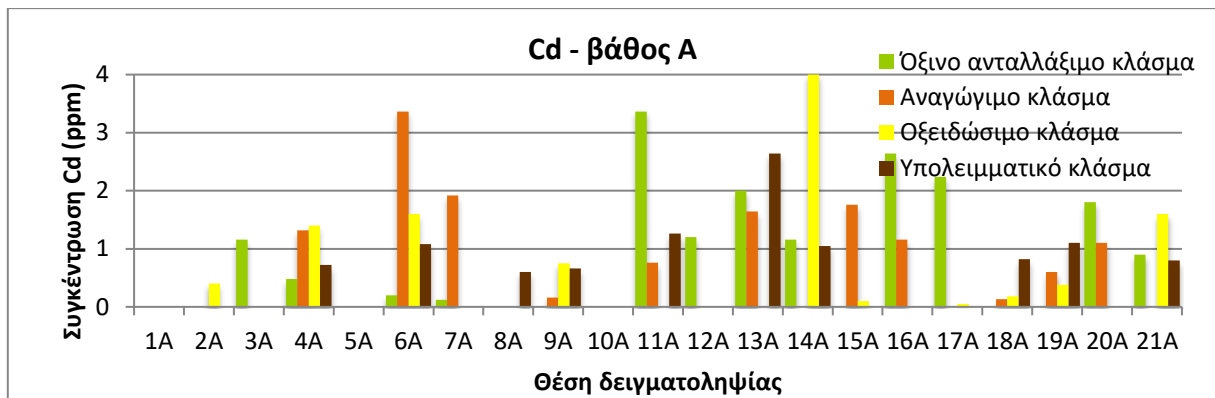
Κάδμιο

Βάθος 0-10 cm (A)

Οι συγκεντρώσεις Cd στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας δεν παρουσιάζουν καμία ομοιογένεια μεταξύ των εδαφικών δειγμάτων αλλά και καμία συνδιακύμανση μεταξύ των δύο βαθών. Όπως παρατηρείται, το Cd εμφανίζεται σε όλες τις φάσεις των διαδοχικών εκχυλίσεων στο βάθος A, με σχετικά επικρατέστερο το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα, που εμφανίζει εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο - 3.4 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 33 %. Ακολουθεί το αναγώγιμο κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται επίσης από μη ανιχνεύσιμο - 3.4 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 24 %. Το οξειδώσιμο και το υπολειμματικό κλάσμα κινούνται στα ίδια επίπεδα με αυτά του αναγωγικού με ποσοστά απελευθέρωσης 20 % και 23 % αντίστοιχα.

Βάθος 10-30 cm (B)

Όσον αφορά το βάθος B το Cd εντοπίζεται κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα με ποσοστό απελευθέρωσης 47 %. Ακολουθεί το όξινο ανταλλάξιμο και το αναγώγιμο κλάσμα με ποσοστό απελευθέρωσης 22 % για κάθε κλάσμα. Το ποσοστό απελευθέρωσης στο οξειδώσιμο κλάσμα είναι κάτω από το μισό του βάθους A (9 %) πιθανώς λόγω της μείωσης της οργανικής ουσίας. Επίσης βασική διαφορά σε σχέση με το βάθος A είναι ότι σε αρκετά σημεία και σε πολλά κλάσματα οι συγκεντρώσεις είναι μηδενικές. Μία πρώτη εκτίμηση λοιπόν σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι ότι η κατανομή του καδμίου στο εδαφικό προφίλ πιθανότατα οφείλεται σε τυχαία γεγονότα (διάγραμμα 21).



Διάγραμμα 21. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Cd στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη μη ανιχνεύσιμο -10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Μεγαλύτερο άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cd εμφανίζεται στο βάθος A με εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 6.3 ppm σε σχέση με το βάθος B που εμφανίζει τιμές από μη ανιχνεύσιμο – 4.8 ppm. Το γεγονός αυτό σε συνάρτηση με το ότι οι συγκεντρώσεις μεταξύ των δύο βαθών δεν παρουσιάζουν καμία ομοιογένεια και συνδιακύμανση, ίσως υποδηλώνει συνδυασμό πηγών προέλευσης του στοιχείου. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικών συγκεντρώσεων Cd είναι 3 ppm (Selinus et al., 2005). Έτσι, 7 σημεία από το βάθος A (4A, 6A, 11A, 13A, 14A, 16A και 21A) και 5 σημεία από το βάθος B (1B, 2B, 6B, 14B και 17B) ξεπερνούν το ανώτατο φυσιολογικό όριο.

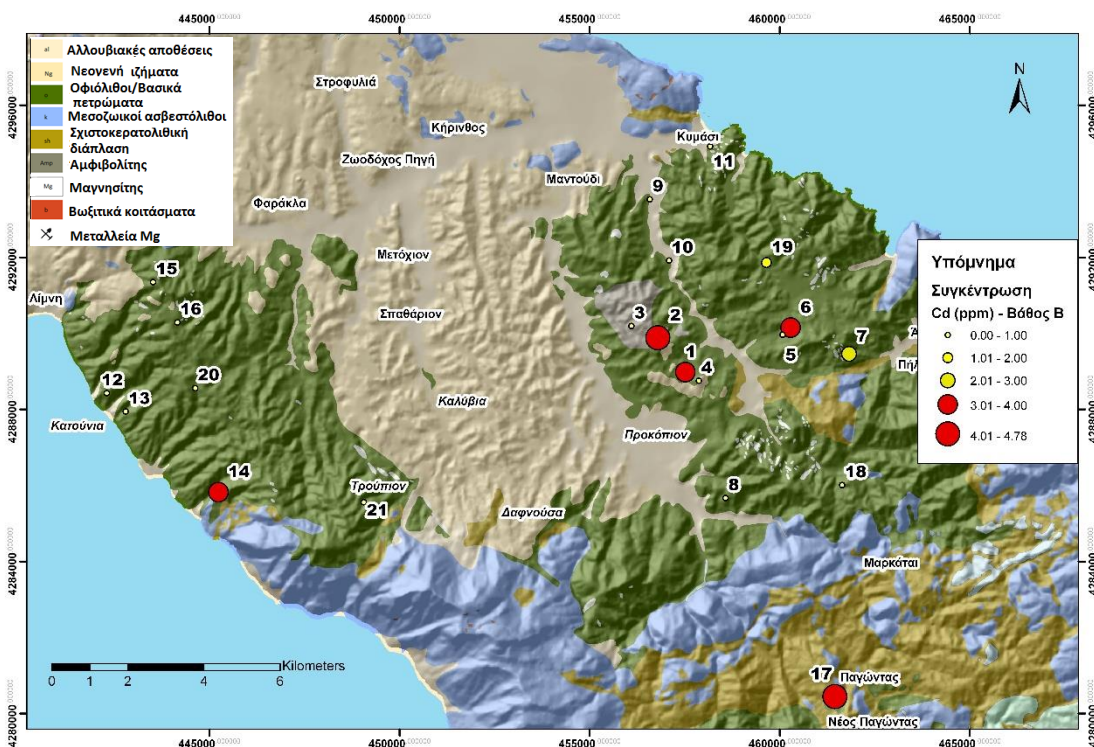
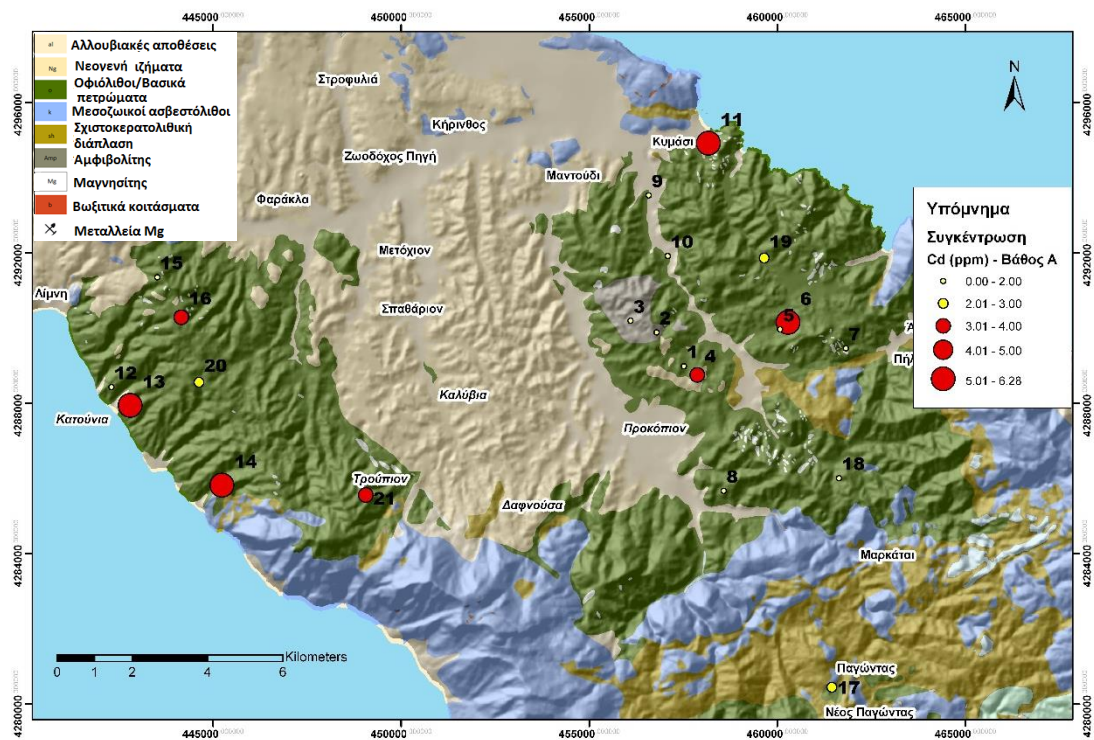
Το Cd γενικά είναι δυσκίνητο στο εδαφικό προφίλ και μπορεί να σχηματίζει ιοντικά σύμπλοκα και οργανικές χηλικές ενώσεις (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007). Σε μη ρυπασμένα εδάφη οι ολικές συγκεντρώσεις Cd κυμαίνονται από 0.01 – 2.5 mg/kg (Krishnamurti et al., 2005). Στα πυριγενή ορυκτά, η συγκέντρωση Cd κυμαίνεται από 0.001 – 0.6 ppm. Σε εδαφικό προφίλ της Σκωτίας, το Cd όπως και ο Zn, βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά πυριγενή πετρώματα σε σχέση με άλλους τύπους πετρωμάτων (Berrow και Mitchell, 1980). Τα κύρια ορυκτά των πυριγενών πετρωμάτων, για τα οποία έχει αναφερθεί ότι περιέχουν σημαντικές ποσότητες Cd, είναι ο βιοτίτης 4.8 mg/kg (Waketa και Schmitt, 1970), καθώς και ο νατριούχος αμφίβολος ρειβεκίτης 5.8 mg/kg (Holmes, 1976). Κατά την μελέτη ενός εδαφικού προφίλ από την Σουηδία, υπήρχε μεγαλύτερη συγκέντρωση Cd στο πάνω μέρος, παράλληλα με την κατανομή του χούμου (Andersson, 1977).

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι από το 1969 στην περιοχή της κεντρικής Εύβοιας βρίσκεται η καρδιά της εξορυκτικής βιομηχανίας σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος. Οι περιοχές των λατομείων βρίσκονται σε πευκόφυτες περιοχές και καταλαμβάνουν περίπου 4 χιλιάδες στρέμματα του δήμου Μεσσαπίων. Οι σκουριές είναι παραπροϊόν της παραγωγής νικελίου και σύμφωνα με το ΥΠΕΧΩΔΕ περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα όπως Ni, Cr, Cd και Hg. Υπολογίζεται ότι από τα 2 εκατ. τόνους σκουριάς που παράγεται κάθε χρόνο, το 1 εκατ. τουλάχιστον ρίχνεται στο Βόρειο Ευβοϊκό, ενώ το υπόλοιπο πωλείται σε τσιμεντοβιομηχανίες ή ως υλικό αμμοβολής. Στην νέα έγκριση των περιβαλλοντικών όρων της βιομηχανίας περιλαμβάνεται η υποχρεωτική διενέργεια ενδεικτικών μετρήσεων, 4 φορές τον χρόνο, σε γειτονικές αστικές περιοχές της Λάρυμνας κυρίως για τα αιωρούμενα σωματίδια (PM10, PM2,5) και τα μέταλλα (νικέλιο, αρσενικό, κάδμιο, υδράργυρο).

Σε άρθρο του τύπου (Βασιλειάδου, 2009), έχει καταγραφεί ότι περιβαλλοντικές οργανώσεις από το 2008 είχαν ενημερώσει τις αρμόδιες υπηρεσίες και τη δικαιοσύνη για την ύπαρξη στερεών τοξικών αποβλήτων σε δασική περιοχή μεταξύ Ψαχνών και Τριάδας. Το Γενικό Χημείο του Κράτους διαπίστωσε ότι όντως πρόκειται για επικίνδυνα τοξικά απόβλητα θερμικής επεξεργασίας αλουμινίου που περιέχουν αργίλιο και άλλα βαρέα μέταλλα, όπως κάδμιο.

Επομένως, η παρουσία του Cd στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία βιοτίτη και ρειβεκίτη από τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα του μητρικού υλικού αλλά κυρίως από πιθανή ανθρωπογενή παρέμβαση από την αερομεταφερόμενη σκόνη από τα υπολείμματα επεξεργασίας του μεταλλεύματος και από την χρήση εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με κόκκινο χρώμα (χάρτης 10).



Χάρτης 10. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Cd (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάρη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Μόλυβδος

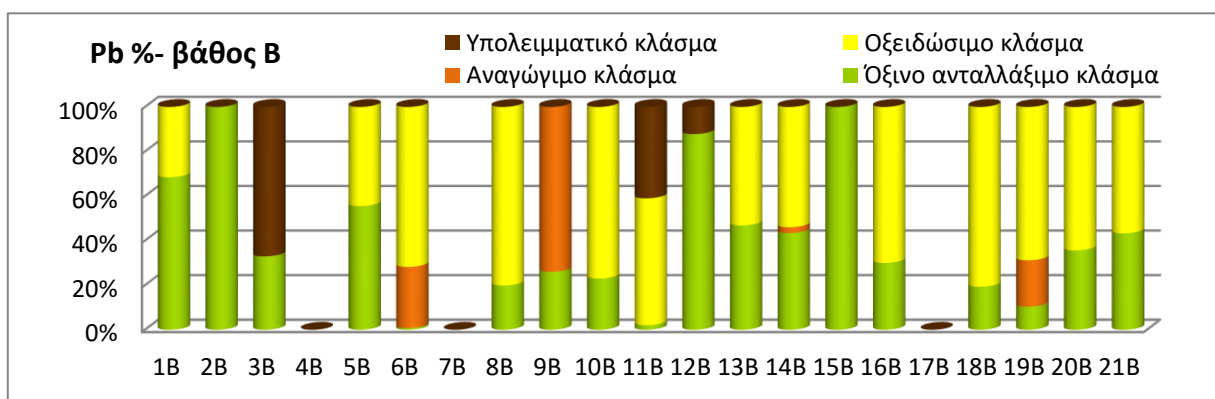
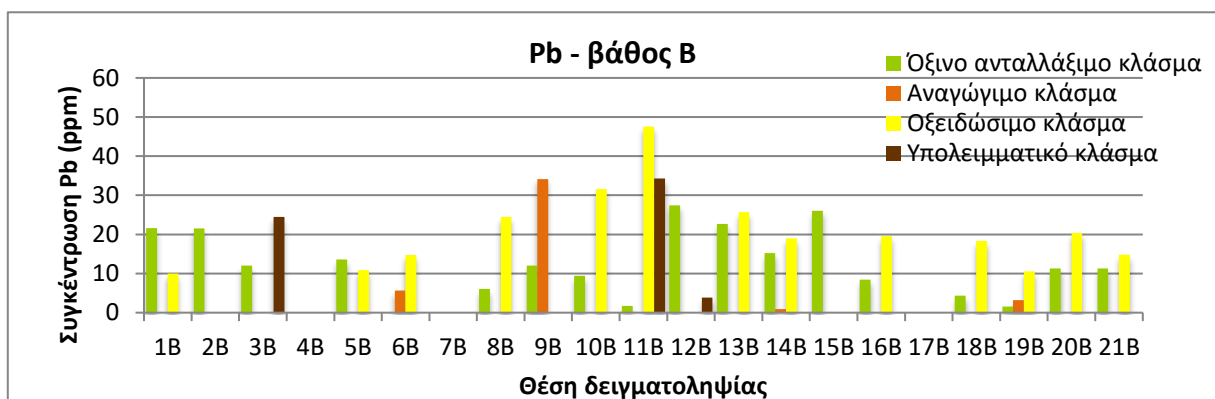
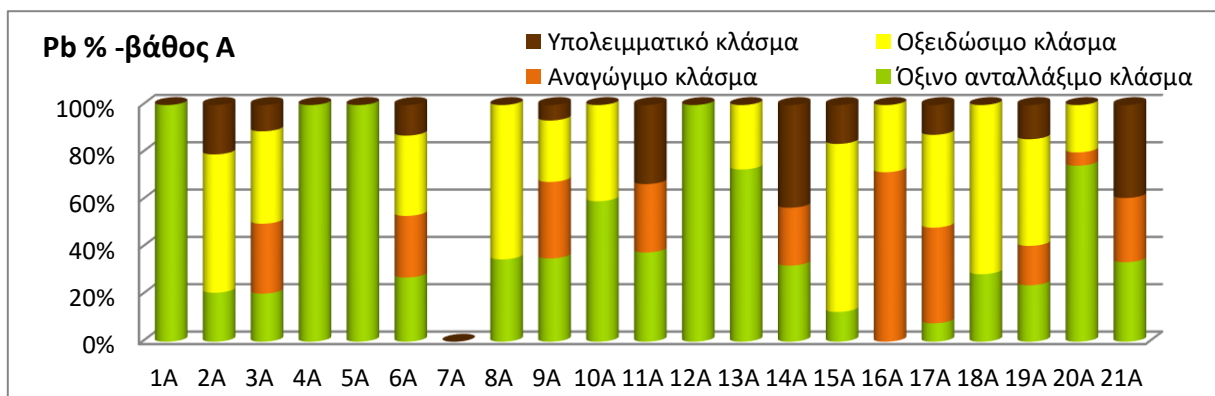
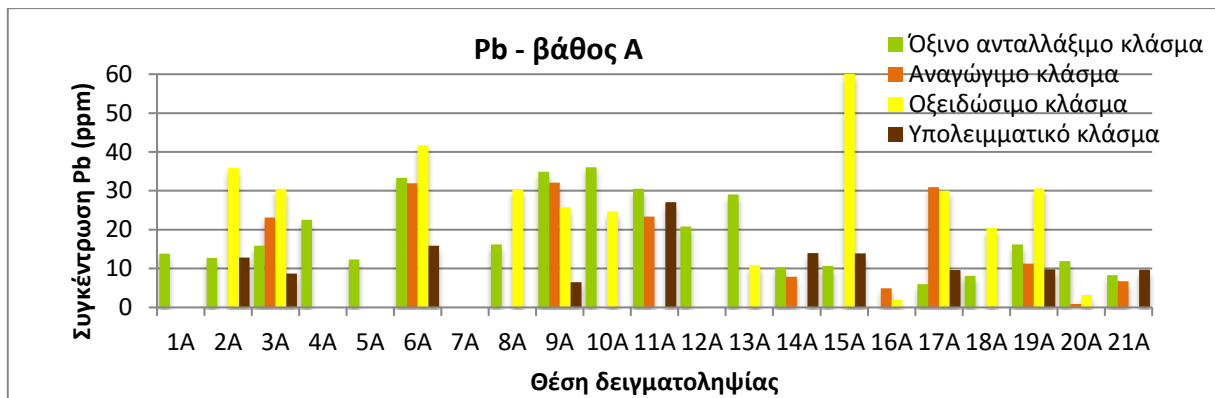
Βάθος 0-10 cm (A)

Η παρουσία του μετάλλου είναι ισχυρότερη στο βάθος A. Πιο συγκεκριμένα ο Pb βρέθηκε κυρίως στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 36 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 44 %. Ακολουθεί το οξειδώσιμο κλάσμα με εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο - 60 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 27 %. Όσον αφορά το αναγώγιμο κλάσμα οι τιμές κυμάνθηκαν από μη ανιχνεύσιμο - 32 ppm και στο υπολειμματικό κλάσμα από μη ανιχνεύσιμο - 27 ppm με τα αντίστοιχα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν το 14 % και 10 %.

Βάθος 10-30 cm (B)

Η παρουσία του Pb στο βάθος B εντοπίζεται κυρίως στο οξειδώσιμο κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 48 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 39 %. Στην συνέχεια ακολουθεί το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 27 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 35 %. Τέλος, στο βάθος B ο Pb στο αναγώγιμο και υπολειμματικό κλάσμα έχει μηδενικές τιμές και μόνο στις θέσεις αναγώγιμο: 6B, 9B, 14B, 19B και υπολειμματικό : 3B, 11B και 12B εμφανίζει συγκεντρώσεις με εύρη τιμών από μη ανιχνεύσιμο - 34 ppm (6 %) και από μη ανιχνεύσιμο - 34 ppm (6 %) αντίστοιχα (διάγραμμα 22).

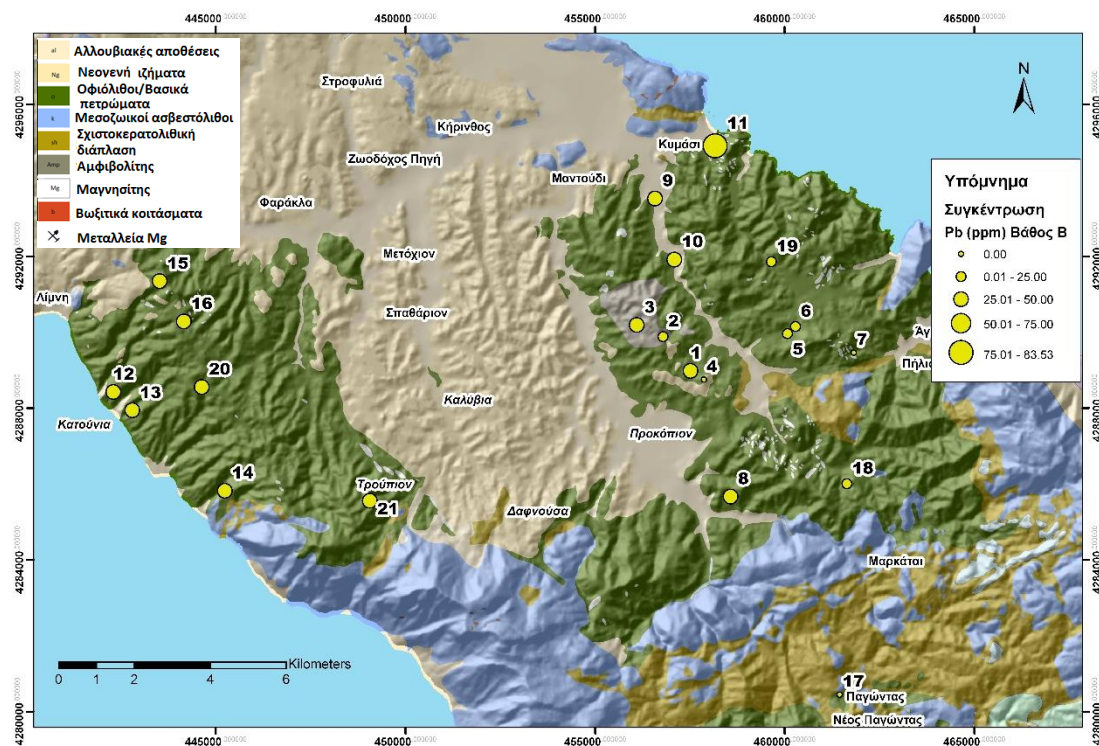
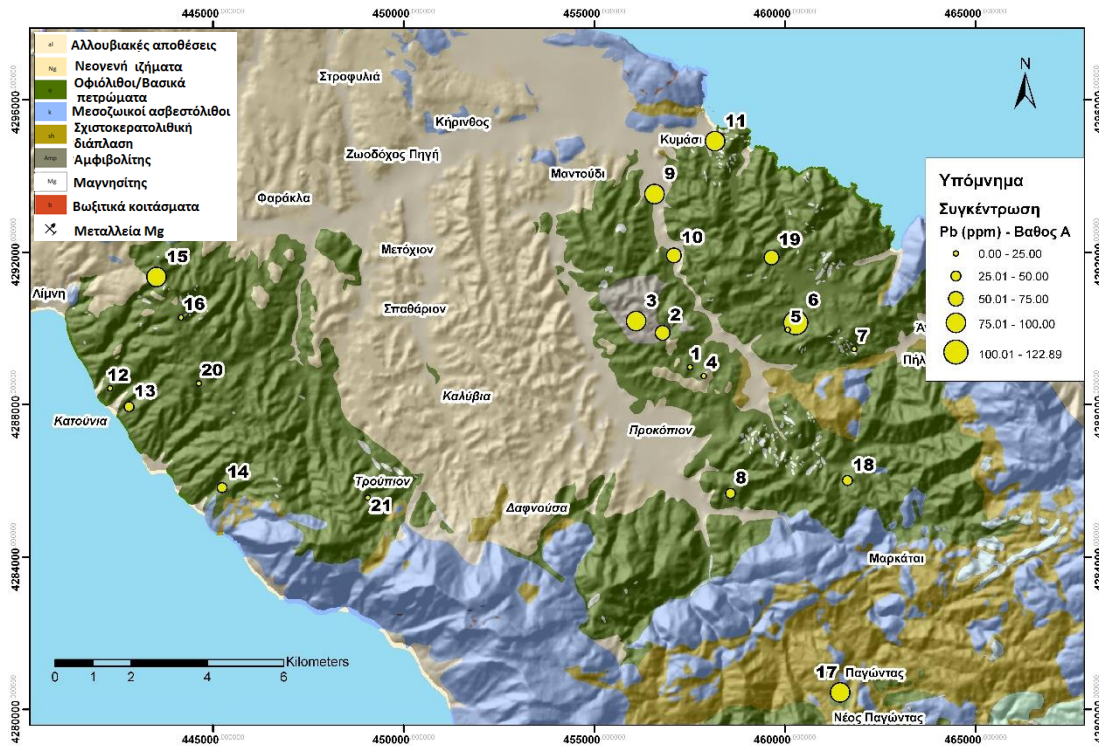
Σύμφωνα με τους Selinus et al. (2005) το ανώτερο επιτρεπτό όριο σε ολικές συγκεντρώσεις Pb ανέρχεται στα 50-300 ppm. Στην περίπτωση της περιοχής μελέτης το εύρος τιμών του άθροισματος των διαδοχικών εκχυλίσεων για το βάθος A είναι από μη ανιχνεύσιμο - 123 ppm ενώ για το βάθος B αντίστοιχα είναι από μη ανιχνεύσιμο - 84 ppm. Έτσι λοιπόν, σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας η συγκέντρωση Pb είναι κατά πολύ μικρότερη από το παραπάνω επιτρεπτό όριο.



Διάγραμμα 22. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Pb στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Γενικά, ο Pb συσσωρεύεται στο επιφανειακό έδαφος, συνήθως στα πρώτα μερικά εκατοστά και μειώνεται με το βάθος, πιθανώς λόγω της συσσώρευσης της οργανικής ουσίας στην επιφάνεια από την φυτική ξηρά ουσία (Adriano, 2001). Ειδικά ο Pb που έχει συσσωρευτεί από τις εκπομπές αυτοκινήτων, παραμένει επιφανειακά στα πρώτα εκατοστά του εδαφικού προφίλ (Al-Chalabi και Hawker, 2000, Milberg et al., 1980). Έτσι λοιπόν, πιθανότατα η μικρή παρουσία του Pb στα υπό μελέτη εδάφη να οφείλεται στην εναπόθεση σωματιδίων από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο το 10 % του Pb από εκπομπές των αυτοκινήτων εναποτίθεται σε κοντινή απόσταση (100 m από τον δρόμο). Το 45 % του Pb εναποτίθεται στα 20 km, το 10 % του Pb στα 20-200 km και το υπόλοιπο 35 % μεταφέρεται σε μεγάλη εμβέλεια από τα ατμοσφαιρικά συστήματα (OECD, 1993). Η χωρική διακύμανση στις συγκεντρώσεις Pb μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές αποστάσεις των σημείων από τους δρόμους, την τοπική επίδραση των δέντρων, στην διακύμανση της σύνθεσης του εδάφους και στις αλλαγές των μοτίβων στην τοπική ροή του αέρα (Banin et al., 1987; Foner, 1993). Ο Teutsch et al., (2001) έδειξε ότι σε εδάφη που βρίσκονταν δίπλα σε δρόμους, με πάνω από 40ετή επιβάρυνση, ο Pb είχε διεισδύσει στο σύνολο του εδαφικού προφίλ μέχρι τα 30 εκατοστά. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι τα οργανικά εδάφη μπορεί να έχουν τριπλάσια ποσότητα Pb σε σχέση με τα ανόργανα (Adriano, 2001). Ο Andersson (1977) βρήκε ότι ο Pb συσχετίζεται ισχυρά με την οργανική ουσία σε εδαφικά προφίλ από δασικά οικοσυστήματα. Ο Pb δεν κατανέμεται ομοιόμορφα και μπορεί να συσσωρευτεί στα οξείδια Fe και Mn, στα ανθρακικά και φωσφορικά σωματίδια. Οι Angelone και Bini (1992) αναφέρουν ότι σε μη επιβαρυμένα εδάφη, η συγκέντρωση Pb δεν υπερβαίνει τα 100 mg/kg. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η μικρή παρουσία του Pb πιθανώς να οφείλεται στην αερομεταφερόμενη εναπόθεση σωματιδίων από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Ένα ακόμα επιχείρημα υπέρ της ανθρωπογενούς προέλευσης του Pb στην περιοχή μελέτης είναι οι σχεδόν μηδενικές ποσότητες του στοιχείου στο υπολειμματικό κλάσμα.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Pb (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή μελέτης (χάρτης 11).



Χάρτης 11. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Pb (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

3.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου

Εφόσον το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων κάποιων μετάλλων υπερβαίνουν κατά πολύ το ανώτερο επιτρεπτό όριο, θεωρήθηκε σκόπιμο να εκτιμηθεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος των υπό μελέτη εδαφών. Η εκτίμηση έγινε βάσει του δείκτη κινητικότητας των Rodriguez et. al. (2009) και Kabala και Singh (2001). Χρησιμοποιήθηκε το πρώτο κλάσμα της τροποποιημένης BCR που αφορά στο ποσοστό των μετάλλων που είναι δεσμευμένο στο ανταλλάξιμο και ανθρακικό κλάσμα σε σχέση με το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Νικέλιο : Εκτός του εδαφικού δείγματος 3 που είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων, στα υπό μελέτη εδάφη για το βάθος 0 -10 cm (A), το εδαφικό δείγμα 16A δεν έχει κίνδυνο, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης από Ni. Αντίστοιχα για το βάθος 10-30 cm (B), όλα τα εδαφικά δείγματα παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης Ni.

Χρώμιο : Για τα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο ισχύουν τα εξής: για το βάθος 0 -10 cm (A), τα εδαφικά δείγματα 1A, 2A, 4A-8A, 10A, 16A, 18A, 19A και 21A δεν έχουν κίνδυνο ρύπανσης ενώ τα υπόλοιπα εδαφικά δείγματα (9A, 11A, 13A, 15A και 17A) έχουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης Cr. Αντίστοιχα για το βάθος 10-30 cm (B), τα εδαφικά δείγματα (1B, 2B, 5B, 6B, 10B, 11B, 14B, 16B, 17B, 19B και 21B) δεν έχουν κίνδυνο ρύπανσης, τα εδαφικά δείγματα (4B, 8B, 9B, 15B, 18B και 20B) έχουν χαμηλό κίνδυνο και μόνο τα 7B & 13B έχουν μέτριο κίνδυνο ρύπανσης από Cr. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cr μπορεί να υπερβαίνει μέχρι και 25 φορές το ανώτατο επιτρεπτό όριο, οι βιοδιαθέσιμες και άρα επικίνδυνες για τα έμβια όντα συγκεντρώσεις είναι σε χαμηλά επίπεδα, αφού μόνο σε δύο εδαφικά δείγματα παρουσιάστηκε μέτριος κίνδυνος επιβάρυνσης.

Κοβάλτιο : Για τα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 50 ppm ισχύουν τα εξής: τα εδαφικά δείγματα 1A, 4A-7A, 10A-13A ΚΑΙ 19A δεν έχουν κίνδυνο ρύπανσης από Co. Τα εδαφικά δείγματα 9A, 14A-16A, 20A και 21A παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο και τα εδαφικά δείγματα 2A, 8A και 18A παρουσιάζουν μέτριο κίνδυνο. Στο βάθος B τα εδαφικά δείγματα 1B-7B, 9B, 11B, 12B, 15B-17B και 19B δεν έχουν κίνδυνο ρύπανσης, ενώ τα 8B, 10B, 13B, 14B, 18B, 20B και 21B παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο.

Ψευδάργυρος : Στην περίπτωση του Zn δεν εφαρμόστηκε ο δείκτης επικινδυνότητας, λόγω του ότι οι συγκεντρώσεις των βιοδιαθέσιμων μορφών αλλά και του άθροισματος των διαδοχικών εκχυλίσεων κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα να μην θεωρείται επιβαρυνμένη η περιοχή μελέτης από το συγκεκριμένο στοιχείο.

Κάδμιο : Στα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο Cd στο βάθος 0-10 cm (A) ισχύουν τα εξής: το εδαφικό δείγμα 6A έχει χαμηλό κίνδυνο, τα εδαφικά δείγματα 4A, 14A και 21A χαρακτηρίζονται από μέτριο κίνδυνο ρύπανσης, ενώ το εδαφικό δείγμα 13A χαρακτηρίζεται από υψηλό κίνδυνο. Τα εδαφικά δείγματα 6A, 11A και 16A χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό κίνδυνο ρύπανσης από Cd, με το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων να είναι διπλάσιο από το επιτρεπτό όριο. Αντίστοιχα για το βάθος 10-30 cm (B), το εδαφικό δείγμα 14B δεν έχει κίνδυνο ρύπανσης από Cd, το εδαφικό δείγμα 17B έχει χαμηλό κίνδυνο, ενώ το εδαφικό δείγμα 2B παρουσιάζει υψηλό κίνδυνο. Τα εδαφικά δείγματα 1B και 6B παρουσιάζουν πολύ υψηλό κίνδυνο.

Μόλυβδος : Τα υπό μελέτη εδάφη δεν θεωρούνται επιβαρυσμένα από Pb και δεν εξετάστηκε ο δείκτης επικινδυνότητας.

Πίνακας 8. Χρωματική απεικόνιση βάσει του κινδύνου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στις θέσεις δειγματοληψίας. (A= βάθος 0-10 cm, B= βάθος 10-30 cm)

	δεν υπάρχει κίνδυνος		χαμηλός κίνδυνος		μέτριος κίνδυνος		υψηλός κίνδυνος		πολύ υψηλός κίνδυνος			
	NiA	NiB	CrA	CrB	CoA	CoB	ZnA	ZnB	CdA	CdB	PbA	PbB
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												

3.4 Ανάλυση των σχέσεων μεταξύ των μετάλλων στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας

Για την στατιστική επεξεργασία αθροίστηκαν τα 4 κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR, για κάθε μέταλλο (βλ. Παράρτημα) και εισήχθησαν στο στατιστικό πρόγραμμα SPSS 11. Τα στατιστικά αποτελέσματα που προέκυψαν αφορούν τις γενικές περιγραφικές στατιστικές παραμέτρους (όπως ο μέγιστος, ελάχιστος, μέσος κα.) και την ανάλυση κατά συστάδες.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί πως στην περίπτωση της Βόρειας Εύβοιας τα εδαφικά δείγματα που συλλέχτηκαν σε κάθε βάθος ήταν αντιπροσωπευτικά της περιοχής και επαρκή για τον προσδιορισμό της επιβάρυνσης από βαρέα μέταλλα. Η περιοχή της Βόρειας Εύβοιας επιλέχθηκε σαν αντικείμενο έρευνας λόγω των ήδη γνωστών βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων που χαρακτηρίζουν γεωλογικά την περιοχή, με σκοπό να προσδιοριστεί μία περιοχή επιβαρυνμένη αμιγώς από γεωγενή αίτια.

Βάθος 0 – 10 (A)

Εύρος συγκεντρώσεων

Πίνακας 9. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της Βόρειας Εύβοιας για το βάθος A.

	Πλήθος (N)	Ελάχιστο	Μέσος	Μέγιστο
ZnA	21	42	59 ±9	75
CdA	21	0	2.6 ±2.1	6.3
PbA	21	0	47 ± 34	123
CoA	21	28	111.7 ± 43	192
NiA	21	71	2463 ± 925	4043
CrA	21	41	631 ±601	2584

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των μετάλλων (ενδοσυνάφεια – correlation matrix). Έτσι παρατηρείται ότι το ζεύγος Ni και Co δείχνει να συσχετίζεται με βαθμό 0.580.

Πίνακας 10. Πίνακας συσχετισμών (Correlation Matrix) μεταξύ των μετάλλων για το βάθος A της Βόρειας Εύβοιας.

	ZnA	CdA	PbA	CoA	NiA
CdA	0.288				
PbA	0.109	0.170			
CoA	0.095	-0.010	0.003		
NiA	-0.109	0.241	-0.058	0.580	
CrA	0.340	-0.233	0.053	0.473	0.283

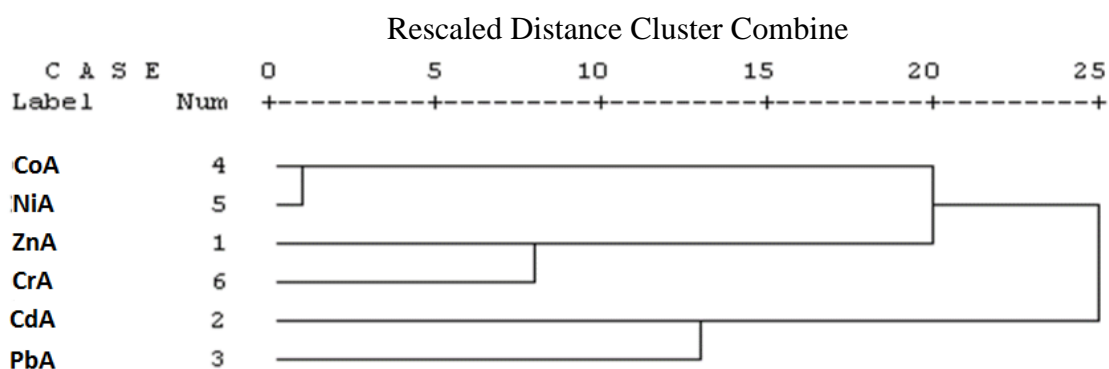
Στην συνέχεια της εργασίας, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το στατιστικό εργαλείο Hierarchical cluster analysis (ανάλυση κατά συστάδες) με σκοπό να εντοπιστούν οι 'συγγενικές' σχέσεις μεταξύ των μετάλλων και να απεικονιστούν σε δενδρόγραμμα.

Η πιο ισχυρή σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ των μετάλλων στο βάθος A της Βόρειας Εύβοιας αφορά το Co και το Ni (δενδρόγραμμα 1). Τα δύο αυτά μέταλλα φαίνεται να είναι ισχυρά συνδεδεμένα, γεγονός που ερμηνεύεται από την γεωλογία της περιοχής. Έτσι επιβεβαιώνεται η κοινή τους λιθογενής προέλευση από τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα της περιοχής (περιδοτίτης, δουνίτης κ) και ότι υπάρχει μία πιο ισχυρή σχέση αλληλεξάρτησης.

Στην συνέχεια παρατηρείται μία ασθενής σχέση μεταξύ του Cr και του Zn. Το γεγονός αυτό μπορεί πιθανώς οφείλεται στο ότι ο Zn είναι παρόν στα ορυκτά των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε Fe, ενώ το Cr (σύμφωνα με τον Calvo et al., 1987), που προέρχεται από σερπεντινιομένα πετρώματα (όπως στην περίπτωση της Βόρειας Εύβοιας), μπορεί να ενσωματωθεί στα πυριτικά ορυκτά με την διαδικασία της αποσάθρωσης, υποκαθιστώντας το Mg^{2+} και τον Fe^{2+} στα σιδηρομαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά (Francois, 1988, Yucesoy και Ergin, 1992, Kiratli και Erguin, 1996). Έτσι, λόγω αυτής της υποκατάστασης ενδεχομένως, επιτυγχάνεται μια συνύπαρξη αυτών των δύο στοιχείων με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν την προαναφερθείσα συστάδα στο δενδρόγραμμα.

Όσον αφορά την τελευταία συστάδα, η σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ του Cd και του Pb είναι ιδιαίτερα ασθενής και δεν παρουσιάζει κάποιο στατιστικό αλλά και γεωχημικό ενδιαφέρον.

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί για την γενικότερη εικόνα του δενδρογράμματος για το βάθος A της περιοχής μελέτης είναι ότι ξεχωρίζουν δύο βασικές ομάδες που δεν σχετίζονται καθόλου μεταξύ τους. Η πρώτη αφορά στα ζεύγη Ni-Co, Cr-Zn και η δεύτερη στο ζεύγος Cd-Pb, γεγονός που δείχνει την λιθογενή προέλευση των δύο πρώτων ζευγών και πιθανώς την ανθρωπογενή προέλευση των Cd-Pb.



Δενδρόγραμμα 1. Σχέσεις των μετάλλων για το βάθος A της Βόρειας Εύβοιας σύμφωνα με την Ward Method.

Βάθος 10 – 30 (B)

Εύρος συγκεντρώσεων

Πίνακας 11. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της Βόρειας Εύβοιας για το βάθος B.

	Πλήθος (N)	Ελάχιστο	Μέσος	Μέγιστο
ZnB	21	32	54 ± 11	76
CdB	21	0	1.3 ± 1.5	4.8
PbB	21	0	29 ± 18	83.5
CoB	21	54.7	125 ± 48	229
NiB	21	92.1	2621 ± 954	4155
CrB	21	14.1	582 ± 513	2264

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών (correlation matrix). Έτσι, στο βάθος B, παρατηρείται ξανά να συσχετίζεται το ζεύγος Ni και Co, αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό (0.593) σε σχέση με το βάθος A. Επίσης παρατηρείται ένας ακόμη συσχετισμός μεταξύ των μετάλλων Cr και Zn με τιμή 0.556.

Πίνακας 12. Πίνακας συσχετισμών (Correlation Matrix) μεταξύ των μετάλλων για το βάθος B της Βόρειας Εύβοιας.

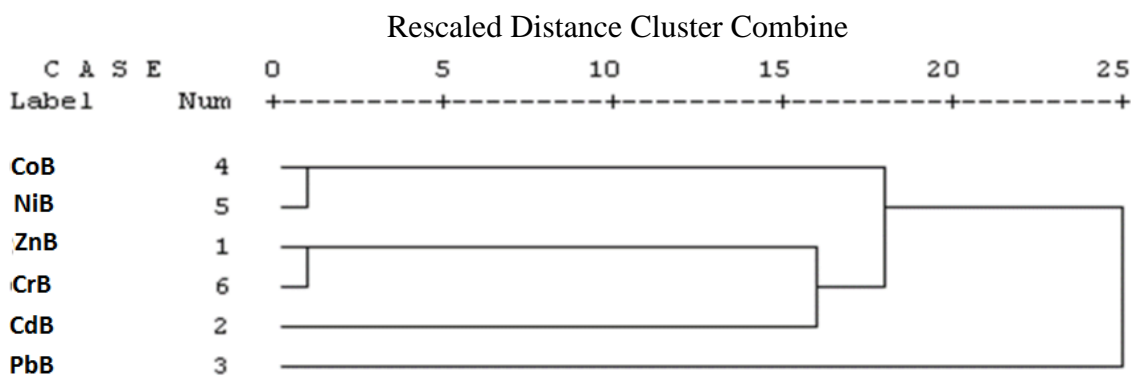
	ZnB	CdB	PbB	CoB	NiB
CdB	0.069				
PbB	-0.153	-0.378			
CoB	0.268	0.157	-0.298		
NiB	-0.058	-0.082	-0.050	0.593	
CrB	0.556	0.068	-0.116	0.415	0.272

Η πιο ισχυρή σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ των μετάλλων στο βάθος B της Βόρειας Εύβοιας αφορά πάλι στο Ni και το Co. Τα δύο αυτά μέταλλα παρουσίασαν την ίδια ισχυρή σχέση και στο βάθος A, γεγονός που δείχνει ξεκάθαρα την γεωγενή τους προέλευση, αλλά και ότι δεν επηρεάζεται η μεταξύ τους συσχέτιση με το βάθος του εδαφικού προφίλ.

Στην συνέχεια παρατηρείται μια σχέση μεταξύ του Zn και του Cr, όπως εμφανίστηκε και στο βάθος A, αλλά πλέον είναι εμφανώς πιο ισχυρή. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι σε μεγαλύτερα βάθη σε αδιατάρακτα εδάφη, η χημική αποσάθρωση των θραυσμάτων των πετρωμάτων παίζει σημαντικότερο ρόλο στις γεωχημικές σχέσεις των μετάλλων του εδάφους οι οποίες είναι περισσότερο επηρεασμένες από τα υφιστάμενα μητρικά πετρώματα της περιοχής.

Επίσης, συγκρίνοντας τα δύο δενδρογράμματα για τα βάθη A και B, παρατηρείται ότι το Cd δεν σχετίζεται πλέον με τον Pb στο βάθος B, αλλά ενσωματώνεται στην ομάδα των μετάλλων γεωγενούς προέλευσης. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί πως η σχέση του Cd που παρουσιάζεται στο δενδρογράμμα με τα ζεύγη Co-Ni και Zn-Cr είναι εξαιρετικά ασθενής. Έτσι, απλά σχολιάζεται ότι το Cd στο βάθος B είναι κυρίως γεωγενούς προέλευσης, από την ύπαρξη του σε κύρια ορυκτά των πυριγενών πετρωμάτων όπως είναι ο βιοτίτης και ο ριεμπεκίτης.

Όσον αφορά στον Pb για το βάθος B, παρατηρείται ότι ακολουθεί ανεξάρτητη πορεία σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία επιβεβαιώνοντας την ανθρωπογενή του προέλευση από τις εκπομπές των αυτοκινήτων.



Δενδρογράμμα 2. Σχέσεις των μετάλλων για το βάθος B της Βόρειας Εύβοιας σύμφωνα με την Ward Method.

3.5 Ομαδοποίηση αποτελεσμάτων βάσει του χάρτη Χρήσεων Γης

Συνδυάζοντας τα παραπάνω κεφάλαια, δίνεται η δυνατότητα να ομαδοποιηθούν τα αποτελέσματα και να εξαχθεί μια συνολική εικόνα βάσει των κατηγοριών χρήσεων γης της περιοχής μελέτης και των επικρατούσων εδαφολογικών συνθηκών (πίνακας 13).

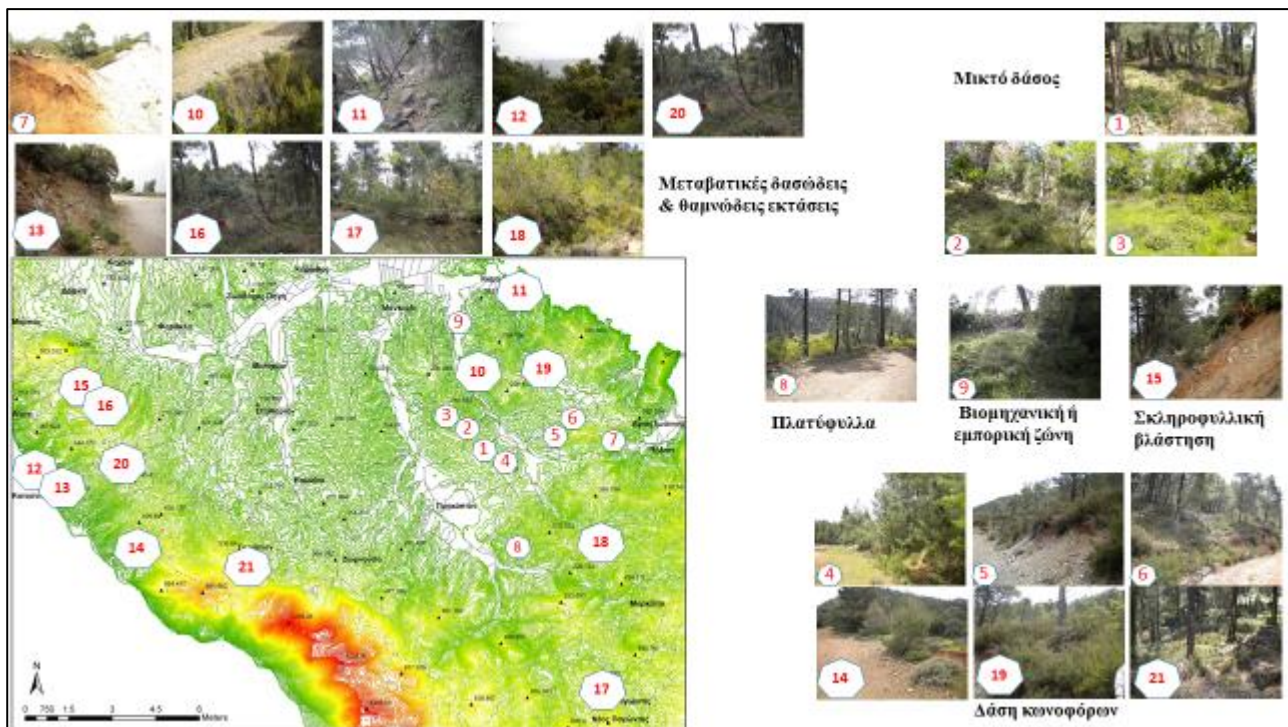
Πίνακας 13. Εδαφολογικές παράμετροι των θέσεων δειγματοληψίας βάσει των χρήσεων γης.

	Μικτό δάσος	Λάση κωνοφόρων	Μεταβατικές δασώδεις & θαμνώδεις εκτάσεις	Πλατύφυλλα	Σκληροφυλλική βλάστηση	Βιομηχανική ή εμπορική ζώνη
Θέσεις δειγματοληψίας	1, 2, 3	4, 5, 6, 14, 19, 21	7, 10, 11, 12, 13,16, 17, 18, 20	8	15	9
pH 0-10 cm (A)	6.2-6.7	6.3-7.1	6.3-7.4	6.6	7.1	7.9
pH 10-30 cm (B)	6.4-6.8	6.8-7.2	6.4-7.5	6.7	7.2	7.8
Eh 0-10 cm (A)	257-258	248-266	220-295	244	270	237
Eh 10-30 cm (B)	247-260	246-273	227-298	231	271	240
Οργανική ουσία 0-10 cm (A)	9.4-9.8	2.9-6.0	1.7-13.1	4.4	0.8	5.7
Οργανική ουσία 10-30 cm (B)	1.9-4.7	0.9-2.7	1.3-5.6	1.7	0.9	2.4
CaCO ₃ 0-10 cm (A)	13.8-16.6	3.9-7.3	4.1-8.5	5.3	3.4	8.5
CaCO ₃ 10-30 cm (B)	7.3-13.8	5.2-12.9	4.9-8.7	6.9	5.1	8.5

Μικτό Λάσος. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται εντός των μικτών δασών εμφανίζουν χαμηλές τιμές pH σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες χρήσεων γης και χαρακτηρίζονται από ελαφρά όξινο έως ουδέτερο περιβάλλον. Οι τιμές Eh δείχνουν οξειδωτικές συνθήκες με τα μέταλλα πιθανώς να βρίσκονται υπό μορφή κατιόντων. Η οργανική ουσία σε όλα τα σημεία του βάθους 0-10 cm είναι ιδιαίτερα πλούσια, η οποία όμως μειώνεται σημαντικά στο βάθος 10-30 cm. Παρόλα αυτά η κατηγορία εδαφών του μικτού δάσους είναι πλουσιότερη σε οργανική ουσία σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες χρήσεων γης. Ο ολικός ασβεστόλιθος στο βάθος 0-10 cm εντοπίζεται σε μεγάλο ποσοστό που καθιστά το έδαφος μαργώδες όπως και στο βάθος 10-30 cm, εκτός του σημείου 3B που μειώνεται κατά το ήμισυ και χαρακτηρίζεται επαρκώς εφοδιασμένο. Οι θέσεις δειγματοληψίας 1 και 2 παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο στο Ni, και υψηλό κίνδυνο σε Cd στο βάθος 10-30 cm. Επίσης, η θέση 2A εμφανίζει μέτριο κίνδυνο στο Co.

Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις μετάλλων (ppm) και χρωματική απεικόνιση βάσει του κινδύνου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στις θέσεις δειγματοληψίας βάσει των χρήσεων γης, όπου A: βάθος 0-10 cm και B: βάθος 10-30 cm, ND = μη ανιχνεύσιμο

		δεν υπάρχει κίνδυνος		χαμηλός κίνδυνος		μέτριος κίνδυνος		υψηλός κίνδυνος		πολύ υψηλός κίνδυνος			
		NiA	NiB	CrA	CrB	CoA	CoB	ZnA	ZnB	CdA	CdB	PbA	PbB
Μικτό δάσος	1	2231	2566	1307	1261	113	125	65	59	ND	3.0	14	32
	2	1829	2145	672	739	132	163	55	52	0.4	4.8	61	22
	3	71	92	93	59	41	59	63	62	1.2	0.7	78	37
Δάση κοινοφόρων	4	3129	4045	1206	1038	95	161	65	55	3.9	ND	23	ND
	5	4044	3403	553	834	140	191	59	76	ND	0.7	12	25
	6	3546	3398	1174	716	185	230	67	62	6.2	3.0	123	21
	14	2554	3060	389	547	148	108	68	49	6.2	3.2	32	35
	19	3364	3102	1081	617	153	210	59	51	2.1	1.3	68	15
	21	2305	3075	360	475	122	104	66	44	3.3	0.9	25	26
Μεταβατικές δασόδειες & θαμνόδειες εκτάσεις	7	3458	4155	207	281	121	145	44	45	2.0	2.6	ND	ND
	10	2915	2748	2585	2264	140	143	65	68	ND	ND	61	41
	11	3365	3652	159	135	73	84	49	45	5.4	0.4	81	84
	12	1967	1970	41	14	87	127	47	32	1.2	ND	21	31
	13	2773	2596	174	158	98	131	75	44	6.3	ND	40	48
	16	1648	1820	604	547	65	96	54	75	3.8	1.4	7	28
	17	836	965	356	351	28	55	72	52	2.3	4.1	77	ND
	18	2181	2762	778	766	158	125	53	60	1.1	0.3	29	23
	20	2085	2327	244	129	76	97	56	49	2.9	ND	16	32
Πλατόφυλλα	8	2465	2735	898	801	192	134	64	60	0.6	0.9	47	31
Σκληροφυλλική βλάστηση	15	2255	2138	126	139	103	61	43	51	1.9	ND	85	26
Βιομηχανική ζώνη	9	2701	2295	232	357	78	77	55	37	1.6	0.6	99	46



Εικόνα 5 . Φωτογραφίες από τις θέσεις δειγματοληψίας, ομαδοποιημένες βάσει χρήσεων γης.

Δάση κωνοφόρων. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται εντός των κωνοφόρων δασών χαρακτηρίζονται από ελαφρώς όξινο έως ουδέτερο περιβάλλον pH, με επίσης οξειδωτικές συνθήκες Eh. Στο βάθος 0-10 cm η οργανική ουσία είναι χαμηλή έως μέσης περιεκτικότητας, ενώ στο βάθος 10-30 cm είναι πολύ χαμηλή εκτός της θέσης 6 που χαρακτηρίζεται χαμηλή. Ο ολικός ασβεστόλιθος, επίσης εμφανίζεται σε χαμηλότερα ποσοστά σε σχέση με το μικτό δάσος χαρακτηρίζοντας τα εδαφικά δείγματα εφοδιασμένα έως επαρκώς εφοδιασμένα με εξαίρεση το εδαφικό δείγμα 6B που χαρακτηρίζεται μαργώδες. Όλα τα εδαφικά σημεία είναι επιβαρυνμένα σε Ni, ενώ ισχυρή είναι η παρουσία του Cd στην πλειονότητα των σημείων.

Μεταβατικές δασώδεις & θαμνώδεις εκτάσεις. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται εντός των μεταβατικών δασωδών & θαμνωδών εκτάσεων εμφανίζουν ελαφρά όξινο έως ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον pH. Παρατηρείται δηλαδή μια σχετική αύξηση του pH σε σχέση με τις προαναφερθείσες κατηγορίες χρήσεων γης. Η οργανική ουσία στο βάθος 0-10 cm είναι κυρίως χαμηλής έως μέσης περιεκτικότητας με εξαίρεση το εδαφικό δείγμα 12A που έχει υψηλή περιεκτικότητα. Αντίστοιχα το βάθος 10-30 cm έχει πολύ χαμηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και μόνο το εδαφικό δείγμα 12B έχει μέση περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Τα εδαφικά δείγματα και στα δύο βάθη είναι επαρκώς εφοδιασμένα σε ολικό ασβεστόλιθο. Η πλειονότητα των εδαφικών σημείων είναι επιβαρυνμένα σε Ni, ενώ κάποια σημεία είναι εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο επιβάρυνσης από Cr και Co. Τα εδαφικά δείγματα 11A, 13A, και 16A φαίνεται να είναι επιβαρυνμένα από Cd.

Πλατύφυλλα. Το εδαφικό δείγμα που βρίσκεται εντός βλάστησης πλατύφυλλων παρουσιάζει ουδέτερο περιβάλλον pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Η περιεκτικότητα του σε οργανική ουσία είναι μέση στο βάθος 0-10 cm και πολύ χαμηλή στο βάθος 10-30 cm, ενώ είναι επαρκώς εφοδιασμένο σε ολικό ασβεστόλιθο. Το εδαφικό δείγμα που συλλέχθηκε από περιοχή βλάστησης πλατύφυλλων βρέθηκε ελαφρώς επιβαρυσμένο σε Ni, Cr και Co.

Σκληροφυλλική βλάστηση. Το εδαφικό δείγμα που βρίσκεται εντός σκληροφυλλικής βλάστησης παρουσιάζει ουδέτερο pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Επίσης, έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, εμφανίζοντας τις χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα εδαφικά δείγματα. Στο βάθος 0-10 cm το εδαφικό δείγμα είναι εφοδιασμένο σε ολικό ασβεστόλιθο, ενώ στο βάθος 10-30 cm αυξάνεται το ποσοστό σε επαρκώς εφοδιασμένο σε CaCO_3 . Το εδαφικό δείγμα που συλλέχθηκε από περιοχή σκληροφυλλικής βλάστησης βρέθηκε, επίσης επιβαρυσμένο σε Ni, Cr και Co.

Βιομηχανική ή εμπορική ζώνη. Το εδαφικό δείγμα που βρίσκεται εντός βιομηχανικής περιοχής (εικόνα 6) εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές pH, μέτρια αλκαλικό στο βάθος 0-10 cm και ελαφρά αλκαλικό στο βάθος 10-30 cm. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία βρέθηκε από χαμηλή μέχρι μέση, ενώ βάσει της περιεκτικότητας σε ολικό ασβεστόλιθο χαρακτηρίστηκε μάργο. Το εδαφικό δείγμα που συλλέχθηκε από την βιομηχανική περιοχή βρέθηκε επιβαρυσμένο σε Ni, Cr και Co.



Εικόνα 6. Τοποθεσία του εδαφικού δείγματος 9, από δορυφορική φωτογραφία του Google Earth.

Β. ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗ ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ

1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

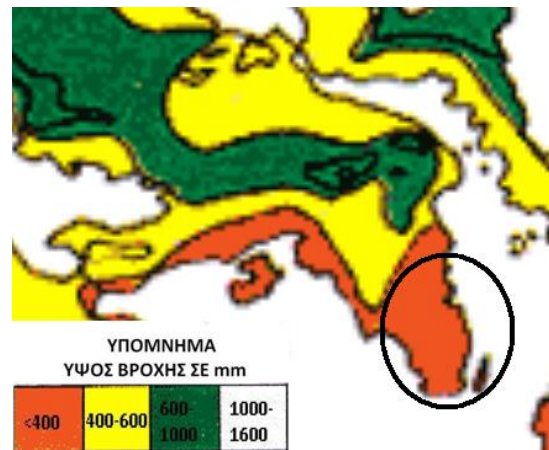
1.1 Γεωγραφικά χαρακτηριστικά

Η συνολική της έκταση είναι περί τα 176 km² που είναι επί το πλείστον άνυδρη, λοφώδης και σχεδόν άγονη. Η περιοχή οριοθετείται από τον Υμηττό στα δυτικά, τη Μερέντα στα βόρεια και το Σαρωνικό κόλπο από τα νοτιοανατολικά, ενώ περιλαμβάνει τους βραχώδεις όγκους του Ολύμπου και του Λαυρίου, καθώς και το ακρωτήριο του Σουνίου, με τον Ναό του Ποσειδώνα.

1.2 Κλιματικά στοιχεία

Το κλίμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου σύμφωνα με τον κλιματικό χάρτη κατά Köppen χαρακτηρίζεται ως Μεσογειακό από μακρά άνυδρα καλοκαίρια με έντονη ηλιακή ακτινοβολία, ήπιους χειμώνες και βροχοπτώσεις που παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση από χρόνο σε χρόνο. Το ύψος βροχόπτωσης σύμφωνα με βροχομετρικό χάρτη των Μαριόπουλος – Καραπιπερής, 1955 ανέρχεται στα 400 mm.

Εικόνα 7. Βροχομετρικός χάρτης της Λαυρεωτικής χερσονήσου (Μαριόπουλος – Καραπιπερής, 1955).



Στην συνέχεια δίνονται τα κλιματικά δεδομένα που καταγράφηκαν στον σταθμό των Σπάτων κατά της 20 ετία 1974 - 1994.

Πίνακας 15. Μετεωρολογικά στοιχεία του σταθμού Σπάτων κατά τα έτη 1974 - 1994.

Μήνας	Μέση Θερμοκρασία (°C)	Μέση Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	Μέση Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C)	Βροχόπτωση (mm)	Μέση ταχύτητα ανέμου (Km/h)	Κυρίαρχη Κατεύθυνση ανέμου
Ιανουάριος	8.6	12.2	4.3	42.4	7.0	B
Φεβρουάριος	9.0	12.7	4.7	33.2	7.6	B
Μάρτιος	11.1	15.1	6.3	28.5	7.2	B
Απρίλιος	14.7	18.5	8.6	13.1	6.2	B
Μάιος	19.9	24.0	13.0	9.0	6.5	BA
Ιούνιος	25.0	29.5	17.3	3.6	6.0	BA
Ιούλιος	27.1	31.1	20.1	1.2	7.6	BA
Αύγουστος	26.4	30.4	19.9	3.5	7.8	BA
Σεπτέμβριος	22.8	27.7	16.5	2.7	6.5	B
Οκτώβριος	18.1	22.6	13.1	32.4	6.1	B
Νοέμβριος	13.5	17.3	9.3	46.6	5.6	B
Δεκέμβριος	10.2	13.7	6.2	52.2	6.5	B
Μέσος όρος ετών	17.2	21.2	11.6		6.7	

Η μέση ετήσια θερμοκρασία στην περιοχή για την 20 ετία 1974 - 1994 φτάνει τους 17.2 °C. Επίσης, η μέση μέγιστη θερμοκρασία καταγράφεται τον μήνα Ιούλιο με τιμή 31.1 °C, ενώ η μέση ελάχιστη θερμοκρασία καταγράφεται τον μήνα Ιανουάριο με τιμή 4.3 °C. Το υψηλότερο ύψος βροχόπτωσης ανέρχεται στα 52.2 mm και κατά τον μήνα Δεκέμβριο. Η μέση ταχύτητα ανέμου κυμαίνεται από 6.0 – 7.8 Km/h (EMY).

1.3 Δημογραφικά στοιχεία

Η Λαυρεωτική χερσόνησος διοικητικά καταχωρείται ως δήμος Λαυρεωτικής και ανήκει στην περιφέρεια Αττικής. Συστάθηκε από την συνένωση των προϋπαρχόντων δήμων Λαυρεωτικής, Κερατέας και της κοινότητας Αγίου Κωνσταντίνου. Η έκταση του νέου Δήμου είναι 176.87 τ.χλμ και ο πληθυσμός του 25.102 κάτοικοι σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Έδρα του δήμου είναι το Λαύριο.

(<http://www.statistics.gr/el/2011-census-pop-hous>).



Εικόνα 8. Διοικητική διαίρεση της Λαυρεωτικής χερσονήσου σύμφωνα με το σχέδιο Καλλικράτης

1.4 Γεωργικές Εκτάσεις και Πληθυσμός Ζώων

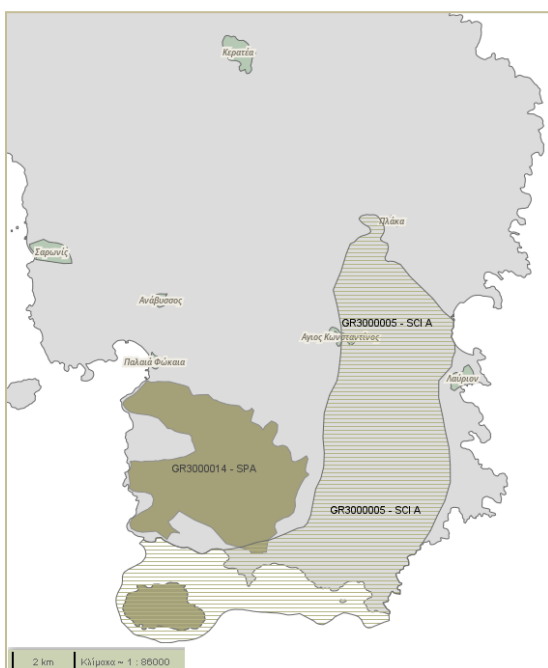
Η ετήσια γεωργική έκταση της Νομαρχίας της Ανατολικής Αττικής, σύμφωνα με την απογραφή του 2009 της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής φτάνει τα 284 χιλιάδες στρέμματα. Πιο αναλυτικά σε χιλ. στρέμματα:

Κατηγορία Καλλιέργειας	χιλ. στρέμματα
Ετήσιες καλλιέργειες	30
Άμπελοι / Σταφιδάμπελοι	37
Δενδρώδεις καλλιέργειες	94
-Ελιές	85
-Δενδρώδεις καλλιέργειες εκτός από Ελιές	9
Λοιπές εκτάσεις	14
Μόνιμα λιβάδια & βοσκότοποι	5
Λοιπές εκτάσεις εκτός από λιβάδια & βοσκότοπους	10

Ο πληθυσμός των ζώων (ίπποι, βοοειδή, βουβάλια, χοίροι, πρόβατα, αίγες, κουνέλια, όρνιθες, χήνες, πάπιες, ινδιάνοι, στρουθοκάμηλοι και μέλισσες) ανέρχεται σε 3.211.552 χιλ. κεφάλια το 2009 (ΕΛ. ΣΤΑΤ <http://www.statistics.gr/el/statistics/agr>).

1.5 Προστατευόμενες Περιοχές

Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι προστατευόμενες περιοχές Natura 2000 που βρίσκονται στην Λαυρεωτική χερσόνησο.



Εικόνα 9. Περιοχές της Λαυρεωτικής χερσονήσου που είναι ενταγμένες στο Πανευρωπαϊκό δίκτυο προστασίας NATURA 2000 (<http://natura2000.eea.europa.eu/#>).

Πίνακας 16. Περιοχές της Λαυρεωτικής χερσονήσου που είναι ενταγμένες στο Πανευρωπαϊκό δίκτυο προστασίας NATURA 2000 (<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=432&language=el-GR>).

Όνομασία	Έκταση (ha)
Σούνιο – Νησίδα Πατρόκλου και Παράκτια Θαλάσσια Ζώνη / GR3000005	5374.32
Περιοχή Λεγρενών – Νησίδα Πατρόκλου /GR3000014	2108.80

1.6 Ιστορική Αναδρομή

Το Λαύριο είναι γνωστό παγκοσμίως ως μία από τις τρεις περιοχές του πλανήτη με τα αρχαιότερα μεταλλεία, οι άλλες δύο βρίσκονται: στην Ινδία και στην Ισπανία. Η λέξη λαύρα στα αρχαία ελληνικά σημαίνει στοά / πέρασμα. Έτσι το Λαύρειον από την αρχαιότητα ήταν ο τόπος των μεταλλευτικών στοών. Οι αρχαίοι Έλληνες, από το 3500 π.Χ., εκμεταλλεύθηκαν τα μεταλλεύματα του Λαυρίου για την παραγωγή κυρίως αργύρου και μολύβδου. Οι ανασκαφές της Βελγικής Αρχαιολογικής Σχολής και του αρχαιολόγου Β. Στάη έφεραν στο φως μια βιομηχανική πόλη 150000 m², με οικισμούς, τείχη, στοές, φρέατα, μεταλλοπλυντήρια, δεξαμενές και λιμενικές εγκαταστάσεις. Η μεταλλευτική ιστορία του Λαυρίου αρχίζει στο Θορικό. Τα μεταλλεία ανήκαν στην πόλη των Αθηνών, η οποία τα νοίκιαζε σε ιδιώτες. Το 483 π.Χ. εντοπίζονται τα πλούσια κοιτάσματα της Μαρώνειας, σημερινή Καμάριζα, που οδήγησαν στη διάνοιξη στοών εξόρυξης βάθους έως 120 m.

Η διάνοιξη των στοών και η εξόρυξη του μεταλλεύματος ήταν το πρώτο στάδιο μιας δύσκολης διαδικασίας μέχρι την εξαγωγή του αργύρου και του μολύβδου. Οι στοές συνοδεύονται από τα φρέατα, τα οποία ανοίγονταν για τον εντοπισμό του κοιτάσματος, τον εξαερισμό των υπόγειων δικτύων και την μεταφορά του μεταλλεύματος έξω από τις στοές. Ο αριθμός των μεταλλείων έφτασε τον 4ο αι. π.Χ. τα 100 και των εργαζομένων τις 4000 (http://www.bbem.edu.gr/lavreotiki/arxaia_lavreot.html).

Οι βασικές εγκαταστάσεις για την επεξεργασία του μεταλλεύματος ήταν τα εργαστήρια εμπλουτισμού-καθαρισμού και τήξεως. Το μετάλλευμα, μετά την εξόρυξη, μεταφερόταν στα εργαστήρια, όπου γινόταν η θραύση με κοπάνους και μετά η λειοτρίβηση σε τριβεία, για τον διαχωρισμό των πλούσιων κόκκων του μεταλλεύματος από τους φτωχούς. Ακολουθούσε ο εμπλουτισμός ή καθαρισμός του μεταλλεύματος στα επίπεδα και ελικοειδή πλυντήρια, όπου το νερό, ρέοντας πάνω στο μετάλλευμα, παρασύρει τους ελαφρείς φτωχούς κόκκους. Η τήξη του μεταλλεύματος αποσκοπούσε στη λήψη του αργυρούχου μολύβδου και του αργύρου ακολουθώντας τρεις φάσεις: Στην πρώτη φάση, σε φρεατώδεις καμίνους και με καύσιμη ύλη το κάρβουνο, παραγόταν ο αργυρούχος μολύβδος και οι σκωρίες.

Σε μια δεύτερη φάση, την κυπέλλωση, με καύσιμη ύλη ξύλο, παραγόταν άργυρος και λιθάργυρος (οξειδίο του μολύβδου). Η τρίτη φάση σκόπευε στην τήξη του λιθαργύρου με καύσιμη ύλη το κάρβουνο για παραγωγή εμπορεύσιμου μολύβδου, ο οποίος διοχετευόταν στο εμπόριο για την κατασκευή συνδέσμων, σωλήνων, σταθμίων και διάφορων άλλων αντικειμένων.



Εικόνα 10. Αρχαίοι φούρνοι στην περιοχή του Λαυρίου

Η Αθήνα, χρησιμοποιώντας Άργυρο από τα μεταλλεία Λαυρίου, έκοψε ασημένια νομίσματα, τις περίφημες "λαυρεωτικές γλαύκες". Επίσης, τα ορυκτά του Λαυρίου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή πολλών αρχαίων μνημείων, όπως ο Παρθενώνας, ο ναός του Ποσειδώνα στο Σούνιο, αλλά και για τον τρούλο της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη (http://www.bbem.edu.gr/lavreotiki/arxaia_lavreot.html).



Εικόνα 11. Αρχαίο νομίσμα, λαυρεωτική γλαύκα

Γύρω στο 480 π.Χ. τα έσοδα από την εξαγωγή αργύρου ήταν τόσο πολλά, ώστε ο Θεμιστοκλής πρότεινε τη διάθεσή τους για τη ναυπήγηση στόλου. Η παρακμή του Λαυρίου αρχίζει από τον Πελοποννησιακό πόλεμο.

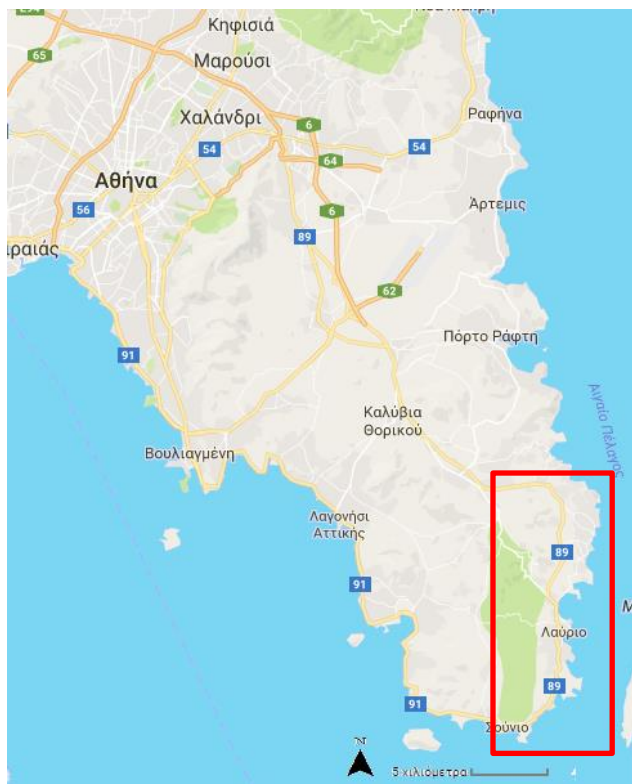
Η αναγέννηση της Λαυρεωτικής το 1860 οφείλεται στον ορυκτολόγο Ανδρέα Κορδέλα από τη Σμύρνη, ο οποίος έφερε στο φως αρχαία μεταλλευτικά συγκροτήματα και πρότεινε την αξιοποίηση των σκωριών. Το 1863 ο Ιταλός I.B. Σερπιέρι έρχεται στο Λαύριο και τον επόμενο χρόνο ιδρύει την ιταλογερμανική εταιρεία Roux-Serpieri-Eressynet C.A. Το 1865 αρχίζει η παραγωγή αργυρούχου μολύβδου από την επεξεργασία σκωριών και εκβολάδων, ακολουθούν νέες εξορύξεις και δημιουργείται η πρώτη μεταλλουργική βιομηχανία με καμίνους, μικρά πλυντήρια και μηχανουργία. Το 1869 κατασκευάζεται υπόγεια σήραγγα για την πρώτη σιδηροδρομική γραμμή της Ελλάδας, που μετέφερε τα μεταλλεύματα στο λιμάνι του Λαυρίου. Η ιδιοποίηση των εκβολάδων και η διεκδίκηση ιδιοκτησίας στο έδαφος προκάλεσαν τη σύγκρουση της εταιρείας με το Ελληνικό Δημόσιο με αποτέλεσμα το 1871 οι εκβολάδες κηρύσσονται εθνική ιδιοκτησία και παραχωρούνται τα δικαιώματα της ξένης εταιρείας επί των σκωριών και των εκβολάδων στην Τράπεζα Κωνσταντινουπόλεως (Α. Συγγρός.) Το 1873 δημιουργείται η Ελληνική Εταιρεία Μεταλλουργιών Λαυρίου, για την εκμετάλλευση των αρχαίων μεταλλευτικών απορριμμάτων. Στο διάστημα 1865-1873 η ετήσια κίνηση του λιμανιού ήταν 40000 τόνοι, εκ των οποίων οι 10000 περίπου ήταν ο εξαγόμενος στην Ευρώπη μεταλλικός αργυρούχος μολύβδος σε χελώνες – κοντά στο μισό της συνολικής παραγωγής της Γαλλίας. Ήδη πριν από το 1869 είχε ιδρυθεί το Τελωνείο Λαυρίου και είχε κατασκευασθεί το κτίριο που το στέγαζε. Στις αρχές της δεκαετίας του 1870 ήταν το μόνο λιμάνι της Ελλάδας στο οποίο προσορμίζονταν πλοία χωρητικότητας άνω των 1600 τόνων για τη μεταφορά καύσιμης ύλης και των μεταλλουργικών προϊόντων (Οργανισμός Λιμένος Λαυρίου, <http://www.oll.gr/index.php/el/λιμάνι-λαυρίου/ιστορία-ολλ.html>).

Τα δικαιώματα εκμετάλλευσης των μεταλλείων εκχωρούνται σε νέα εταιρεία που ιδρύει ο Σερπιέρι το 1875, την Compagnie Française (κύρια κέντρα εξόρυξης Καμάριζα, Σούριζα, Πλάκα). Το 1882 το Λαύριο έγινε η πρώτη Ελληνική πόλη που χρησιμοποίησε τηλέφωνο και η πρώτη που ηλεκτροφωτίστηκε με λάμπες βολταϊκού τόξου (1887). Η Γαλλική Εταιρεία λειτούργησε ως το 1982, οπότε νοίκιασε τις εγκαταστάσεις της σε ελληνική εταιρεία, η οποία έκλεισε το 1989. Το 1992 οι εγκαταστάσεις της Γαλλικής Εταιρείας αγοράστηκαν από το κράτος, για να δημιουργηθεί από το ΕΜΠ το Τεχνολογικό-Πολιτιστικό Πάρκο (http://www.ltp.ntua.gr/lavrion_park/history).

2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Θέσεις Δειγματοληψίας

Οι δειγματοληψίες εδάφους πραγματοποιήθηκαν τους μήνες Μάιο και Οκτώβριο του έτους 2011, καθώς και τον μήνα Δεκέμβριο του έτους 2012. Τα εδαφικά δείγματα συλλεχτήκαν κατά μήκος της Λαυρεωτικής χερσονήσου από τον οικισμό Μερτάني μέχρι το Σούνιο.

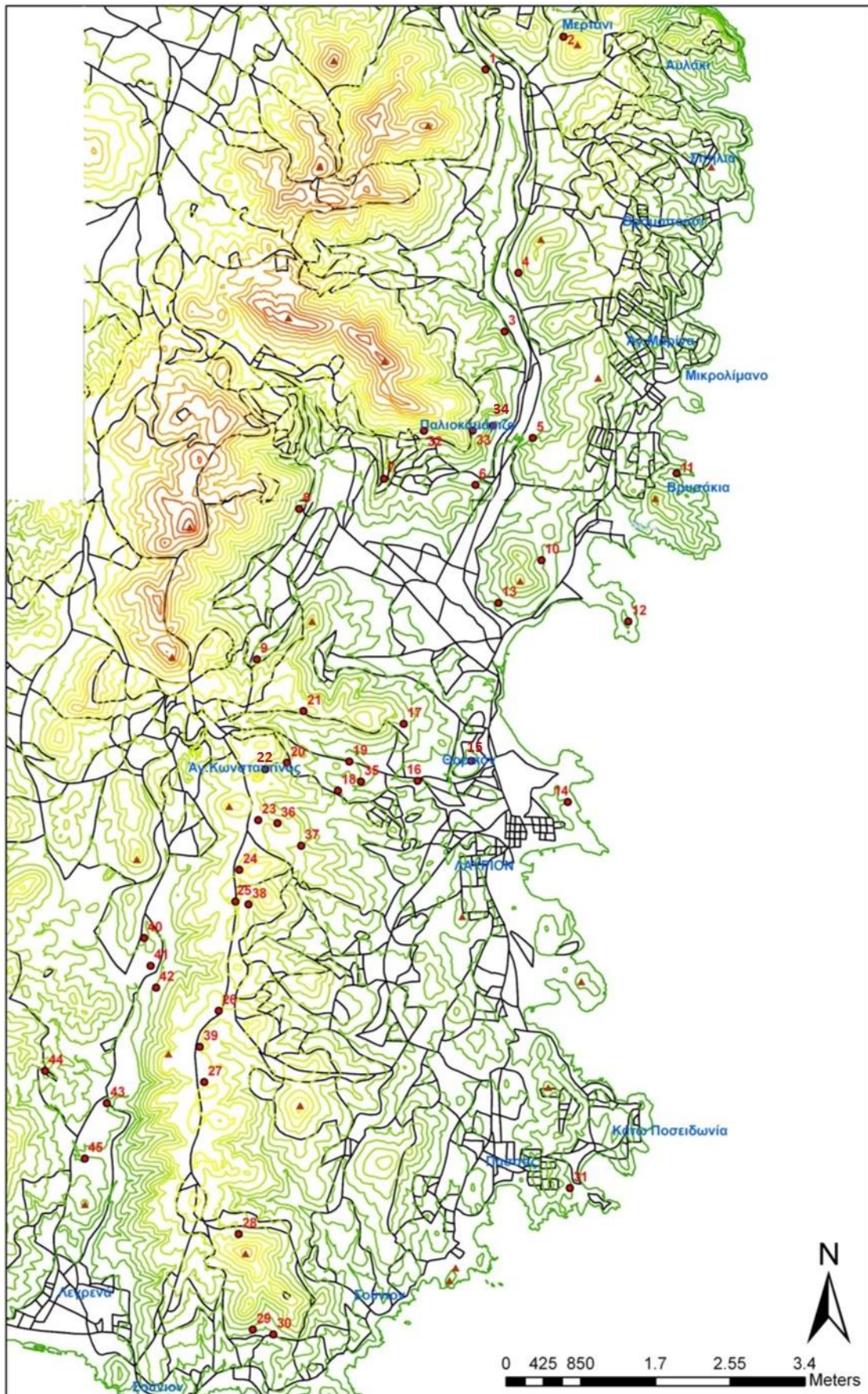


Εικόνα 12. Γεωγραφική θέση της περιοχής μελέτης στην Λαυρεωτική χερσόνησο (Εικόνα από Google maps)

Παρακάτω δίνεται ο τοπογραφικός χάρτης της περιοχής (χάρτης 12), που είναι τμήματα των φύλλων Λαύριον και Πλάκα της Γ.Υ.Σ, ψηφιοποιημένος και απλοποιημένος για την καλύτερη κατανόηση της μελέτης αυτής. Στον χάρτη παρουσιάζονται και οι 45 θέσεις δειγματοληψίας των οποίων η αρίθμηση είναι τυχαία, με τις συντεταγμένες (σύστημα ΕΓΣΑ) να παρατίθενται στον πίνακα 17.

Πίνακας 17. Συντεταγμένες των εδαφικών δειγμάτων που συλλέχτηκαν από την περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου.

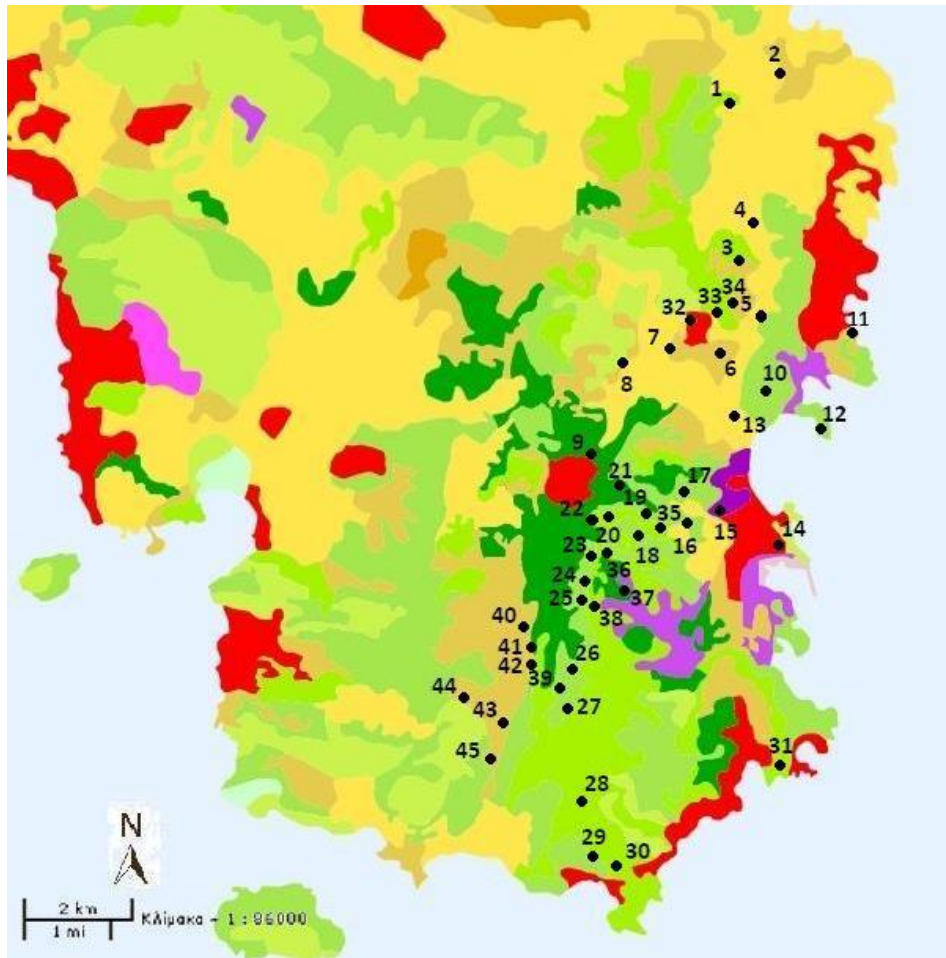
Αριθμός δείγματος	Συντεταγμένη Χ	Συντεταγμένη Ψ	Αριθμός δείγματος	Συντεταγμένη Χ	Συντεταγμένη Ψ
1	504364	4182583	24	501563	4173462
2	505253	4182957	25	501517	4173101
3	504583	4179598	26	501326	4171856
4	504740	4180267	27	501162	4171045
5	504903	4178390	28	501555	4169313
6	504251	4177850	29	501714	4168225
7	503210	4177918	30	501949	4168170
8	502243	4177575	31	505324	4169879
9	501762	4175862	32	503664	4178472
10	505001	4176992	33	504218	4178466
11	506789	4178392	34	504451	4178523
12	505991	4176294	35	502946	4174466
13	504513	4176505	36	501996	4173999
14	505301	4174235	37	502267	4173743
15	504200	4174705	38	501666	4173074
16	503598	4174476	39	501112	4171451
17	503433	4175126	40	500480	4172691
18	502685	4174368	41	500553	4172374
19	502814	4174701	42	500615	4172119
20	502104	4174682	43	500054	4170801
21	502293	4175274	44	499352	4171177
22	501857	4174611	45	499803	4170177
23	501776	4174029			



Χάρτης 12. Τοπογραφικός χάρτης της Λαυρεωτικής χερσονήσου με τα σημεία δειγματοληψίας (Ψηφιοποιημένα αποσπάσματα των φύλλων Λαύριον και Πλάκα Γ.Υ.Σ.)

2.2 Χρήσεις Γης

Στην συνέχεια δίνεται ο χάρτης χρήσεων γης (χάρτης 13) της περιοχής ενδιαφέροντος σύμφωνα με την European Environment Agency, με το πρόγραμμα Corine land cover 2000. Όπως φαίνεται, οι θέσεις δειγματοληψίας βρίσκονται κυρίως σε δασικές και ημι-φυσικές περιοχές. Πιο συγκεκριμένα, 5 εδαφικά δείγματα (9, 21, 22, 36 & 41) βρίσκονται εντός κωνοφόρων δασών, ενώ 14 εδαφικά δείγματα (5,10, 12, 16, 17, 18, 20, 24, 25, 26, 27, 29, 30 & 39) βρίσκονται εντός περιοχών σκληροφυλλικής βλάστησης και 9 εδαφικά δείγματα (19, 23, 28, 31, 33, 34, 35, 38 & 42) βρίσκονται σε μεταβατικές δασώδεις θαμνώδεις εκτάσεις. Επίσης, 13 εδαφικά δείγματα βρίσκονται εντός ετερογενών γεωργικών εκτάσεων και συγκεκριμένα τα εδαφικά δείγματα 1, 2, 4 και 13 βρίσκονται εντός σύνθετων συστημάτων καλλιέργειών, ενώ τα υπόλοιπα 9 (3, 6, 7, 8, 11, 40, 43, 44, 45) βρίσκονται σε γη που καλύπτεται κυρίως από τη γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης. Τέλος, τα εδαφικά δείγματα 14 και 32 βρίσκονται σε περιοχές με διακεκομμένη αστική δόμηση, το 37 σε βιομηχανική ή εμπορική ζώνη και το εδαφικό σημείο 15 βρίσκεται σε χώρο εξόρυξης ορυκτών.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

1. Τεχνητές επιφάνειες

1.1 Αστικός ιστός

- 1.1.1. Συνεχής αστική δόμηση
- 1.1.2. Διακεκομμένη αστική δόμηση

1.2 Βιομηχανικές, εμπορικές και μεταφορικές ζώνες

- 1.2.1. Βιομηχανικές ή εμπορικές ζώνες
- 1.2.2. Οδικά & σιδηροδρομικά δίκτυα & γειτνιαζουσα γη
- 1.2.3. Ζώνες λιμένων
- 1.2.4. Αεροδρόμια

1.3 Ορυχεία, χωματερές και εργοτάξια

- 1.3.1. Χώροι εξόρυξης ορυκτών
- 1.3.2. Χώροι απόρριψης απορριμμάτων
- 1.3.3. Χώροι οικοδόμησης

1.4 Τεχνητές, μη γεωργικές ζώνες πρασίνου

- 1.4.1. Περιοχές αστικού πρασίνου
- 1.4.2. Εγκαταστάσεις αθλητισμού & πρασίνου

2. Γεωργικές περιοχές

2.1 Καλλιεργήσιμες εκτάσεις

- 2.1.1. Μη αρδεύσιμη αρόσιμη γη
- 2.1.2. Μόνιμη αρδευόμενη γη
- 2.1.3. Οριζόνες

2.2 Μόνιμες καλλιέργειες

- 2.2.1. Αμπελώνες
- 2.2.2. Οπωροφόρα δέντρα με φυτείες & σαρκώδεις καρπούς
- 2.2.3. Ελαιώνες

2.3 Λιβάδια

- 2.3.1. Λιβάδια

2.4 Ετερογενείς γεωργικές εκτάσεις

- 2.4.1. Ετήσιες καλλιέργειες που συνδέονται με μόνιμες καλλιέργειες
- 2.4.2. Σύνθετα συστήματα καλλιέργειας
- 2.4.3. Γή που καλύπτεται κυρίως από Γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης
- 2.4.4. Γεωργο-δασικές περιοχές

3. Δάση και ημι-φυσικές περιοχές

3.1 Δάση

- 3.1.1. Δάσος πλατυφύλλων
- 3.1.2. Δάσος κωνοφόρων
- 3.1.3. Μικτό δάσος

3.2 Θαμνώδη και ποώδη βλάστηση

- 3.2.1. Φυσικοί βιότοποι
- 3.2.2. Θάμνοι & χερσότοποι
- 3.2.3. Σκληροφυλλική βλάστηση
- 3.2.4. Μεταβατικές δασώδεις θαμνώδεις εκτάσεις

3.3 Ανοικτοί χώροι με λίγη ή καθόλου βλάστηση

- 3.3.1. Παραλίες, αμμόλοφοι, αμμουδιές
- 3.3.2. Απογυμνωμένοι βράχοι
- 3.3.3. Εκτάσεις με αραιή βλάστηση
- 3.3.4. Αποτεφρωμένες εκτάσεις
- 3.3.5. Παγετώνες - αιώνιο χιόνι

Χάρτης 13. Χρήσεις γης της Λαυρεωτικής χερσονήσου σύμφωνα με το πρόγραμμα Corine land cover 2000

2.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης

Γεωλογική δομή – λιθοστρωματογραφία

Η Λαυρεωτική αποτελεί τμήμα του Αττικοκυκλαδικού Μεταμορφωμένου Συμπλέγματος και ανήκει στην Ενδιάμεση Μεταμορφική Ζώνη των Ελληνίδων (Πελαγονική Ζώνη). Δομείται από τρεις κύριες τεκτονικές ενότητες αλπικής ηλικίας: την Κατώτερη (Παρααυτόχθονη Σειρά ή Σειρά Καμάριζας), την Ενδιάμεση (Κυανοσχιστολιθική Ενότητα που αντιστοιχεί με τη Σειρά Πλάκας της Λαυρεωτικής) και την Ανώτερη (μη μεταμορφωμένη σειρά, ασβεστολιθικά ράκη).

A. Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα (Σειρά Καμάριζας): Θεωρείται αυτόχθονη. Χαρακτηρίζεται από μεταμορφικές διαδικασίες πρασινοσχιστολιθικής και αμφιβολιτικής φάσης. Ηλικία τριαδική-κάτω ιουρασική. Αποτελείται από τους εξής σχηματισμούς: Κατώτερο Μάρμαρο Καμάριζας: Λευκό-τεφροκύανο μάρμαρο, άστρωτο ως παχυπλακώδες, αδρο- κρυσταλλικό, το οποίο στην οροφή του γίνεται λεπτοστρωματώδες και μικροκρυσταλλικό, με ανάπτυξη λατυποπαγοειδούς δομής κατά θέσεις. Πάχος 300-500 m και ηλικία τριαδική.

Σχιστόλιθος Καμάριζας: Επικρατούν μαύροι ως καστανόχρωμοι μαρμαρυγικοί, χαλαζιακοί και γλωριτικοί σχιστόλιθοι με μεταμόρφωση κατώτερης-μέσης πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Στην περιοχή Πλάκα οι σχιστόλιθοι, λόγω γειννίασης με γρανодиוריτική διείδυση, έχουν μετατραπεί σε κερατίτη.

Συμμετέχουν επίσης ηφαιστειακά πετρώματα και βασικά-υπερβασικά σώματα. Η επαφή με το Κατώτερο Μάρμαρο Καμάριζας είναι κανονική και υπάρχει χαρακτηριστική μεταβατική ζώνη από εναλλαγές ασβεστιτικών σχιστόλιθων και λεπτοστρωσιγενών ασβεστιτικών μαρμάρων. Πάχος 20-300 μ. Πιθανή ηλικία ιουρασική (Τσόμπος κ.α., 2009 - Ι.Γ.Μ.Ε.).

Ανώτερο Μάρμαρο Καμάριζας: Λευκό-λευκότεφρο μάρμαρο μεσο- λεπτοπλακώδες, πλούσιο σε κονδυλοειδείς δομές μεταπυριτολίθων και δολομιτών. Πάχος 0-150 μ. Ηλικία ιουρασική. Επικλυσιγενής Ασβεστόλιθος (ή Κατώτερος Ασβεστόλιθος Πλάκας): Συνήθως άστρωτος, χαοτικής μορφής, έντονα καρστικοποιημένος και οξειδωμένος. Αναπτύσσεται επικλυσιγενώς επί του Ανώτερου Μαρμάρου Καμάριζας και απευθείας επί του Σχιστόλιθου Καμάριζας, διά μέσου κροκαλοπαγούς βάσης. Πάχος 0-80 m. Ηλικία άνω ιουρασική-κάτω κρητιδική.

B. Ενδιάμεση Τεκτονική Ενότητα (Σειρά Πλάκας): Είναι αλλόχθονη και βρίσκεται επωθημένη στους σχηματισμούς της αυτόχθονης Ενότητας Καμάριζας. Αποτελεί το Φυλλιτικό ή Νεοελληνικό κάλυμμα στην περιοχή της Λαυρεωτικής. Χαρακτηρίζεται από μεταμορφικές συνθήκες υψηλών

πιέσεων / χαμηλών θερμοκρασιών (γλαυκοφανιτική φάση) ηωκαινικής ηλικίας και από ανάδρομη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης μειοκαινικής ηλικίας. Διαχωρίζεται σε σχιστόλιθους, πρασινίτες (μεταφιολιθικά εκρηξιγενή πετρώματα) και ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους. Σχιστόλιθοι Πλάκας: Καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση στη Λαυρεωτική. Πρόκειται για φυλλίτες με χαλαζία, σερικήτη ως μοσχοβίτη, ασβεστίτη και χλωρίτη. Κατά θέσεις, παρεμβάλλονται πρασινοσχιστόλιθοι (πρασινίτες, μεταφιολίθοι) με γλαυκοφανή καθώς και ανθρακικοί σχηματισμοί. Πάχος 50-180 m. Πιθανή ηλικία ιουρασική. Ασβεστόλιθοι Πλάκας: Διακριτός, υπολειμματικός ορίζοντας. Καταλαμβάνουν τα ανώτερα στρωματογραφικά μέλη του καλύμματος. Πρόκειται για ανακρυσταλλωμένους, κατά κανόνα, λεπτοπλακώδεις, λεπτοστρωσιγενείς ασβεστολίθους, συνήθως λευκού ως τεφρόλευκου χρώματος. Τοπικά έχουν λατυποπαγοειδή υφή, διασχίζονται από πυκνό δίκτυο ασβεστιτικών φλεβών και κατά θέσεις είναι πλούσιοι σε κονδύλους πυριτόλιθων. Πάχος 5-70 m. Ηλικία μεσοκρητιδική.

Γ. Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα (ασβεστολιθικά ράκη): Σε περιορισμένη έκταση της Κεντρικής Λαυρεωτικής αναπτύσσεται ένας ανθρακικός μη μεταμορφωμένος σχηματισμός. Πρόκειται για ασβεστολίθους μικριτικού τύπου, λεπτο-παχυπλακώδεις, οι οποίοι κατά κανόνα είναι αγκεριτιωμένοι και συνοδεύονται συχνά από τεκτονικό πέγμα σερπεντινιτών ή και ερυθρών ραδιολαριτών. Οι ασβεστόλιθοι αυτοί χαρακτηρίζονται ασβεστολιθικά ράκη και σύμφωνα με νεότερες έρευνες, θεωρείται ότι αποτελούν μέρος της μη μεταμορφωμένης Ανώτερης Τεκτονικής Ενότητας του Αττικοκυκλαδικού Συμπλέγματος. Πάχος 0-80 m. και ηλικία μέση-άνωτερη κρητιδική.

Γρανοδιορίτης Πλάκας: Εκτός των προαναφερθέντων, σε ολόκληρη την ανατολική κυρίως Λαυρεωτική εντοπίζονται κατά θέσεις και εμφανίσεις εκρηξιγενών πετρωμάτων όξινου χημισμού, φλεβικής μορφής ή μορφής σωρού. Πρόκειται για τυπικούς μετατεκτονικούς γρανοδιορίτες I-τύπου, μειοκαινικής ηλικίας, με πλέον χαρακτηριστικό εκείνο της Πλάκας. Ο γρανοδιορίτης της Πλάκας είναι μορφής σωρού, περιορισμένης επιφανειακής έκτασης (περίπου 0,5 km²) και θεωρείται ότι αποτελεί τη Δ-ΒΔ απόληξη μεγάλου λακκολίθου που εντοπίζεται στον ευρύτερο χώρο του Αττικοκυκλαδικού Συμπλέγματος. Συναντάται κυρίως εντός των σχιστολιθικών πετρωμάτων της Σειράς Καμάριζας, στα περιθώρια των οποίων έχει δημιουργήσει τόσο άλω μεταμόρφωσης (κερατίτη, τοπική ονομασία πλακίτης), όσο και μετασωματικά φαινόμενα τύπου skarn (κοίτασμα μαγνητίτη). Σύμφωνα με την επικρατούσα άποψη, η μεταλλοφορία της Λαυρεωτικής συνδέεται με τη διακίνηση υδροθερμικών διαλυμάτων, τα οποία έχουν άμεση σχέση με τη διείδυση του γρανοδιορίτη της περιοχής Πλάκας (Τσόμπος κ.α., 2009 - Ι.Γ.Μ.Ε.).

Κοιτασματολογικά στοιχεία – Μεταλλογένεση

Στην περιοχή της Λαυρεωτικής έχουν προσδιορισθεί οι ακόλουθοι τύποι μεταλλοφορίας, οι οποίοι αποτελούσαν οικονομικό στόχο από την αρχαιότητα:

α. Skarn

β. Συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα Pb-Ag-Zn από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων (mantos)

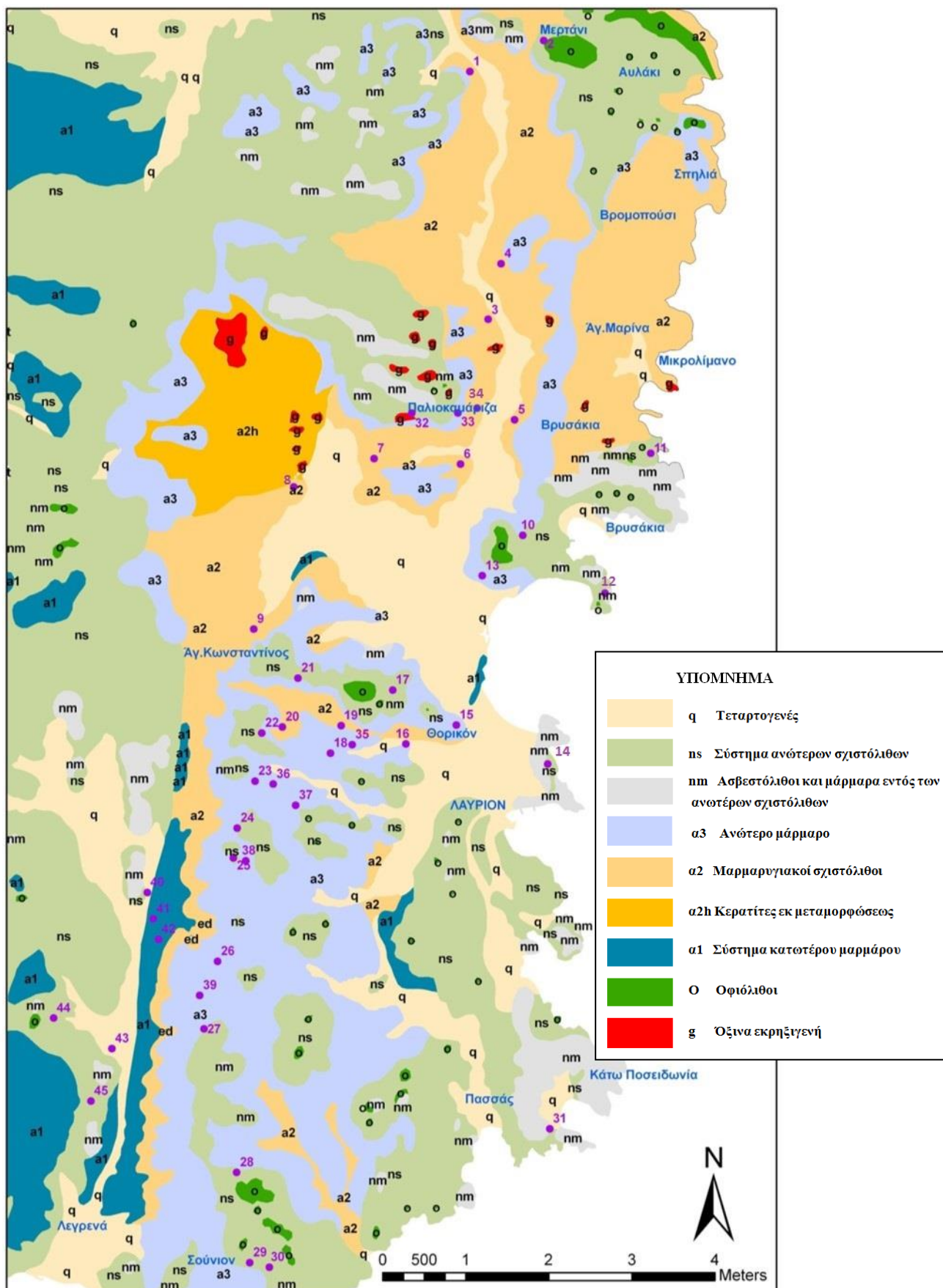
γ. Φλεβική μεταλλοφορία θειούχων Pb-Ag-Zn

δ. Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe (σιδηρομετάλλευμα με τοπικό εμπλουτισμό σε Mn)

ε. Υπεργενετική μεταλλοφορία Zn (καλαμίνα) (Skarpelis, 2007)

Η πρωτογενής θειούχος μεταλλοφορία των μικτών θειούχων, που αποτελεί και τη βασική μεταλλοφορία της περιοχής, χαρακτηρίζεται από την παρουσία γαληνίτη (PbS) πλούσιου σε άργυρο, σφαλερίτη (ZnS) και σιδηροπυρίτη (FeS₂). Πλήθος άλλων θειούχων ορυκτών (π.χ. Cu, As) και θειοαλάτων μετέχουν ως επουσιώδη συστατικά της μεταλλοφορίας. Από τα σύνδρομα ορυκτά επικρατούν ο φθορίτης, ο ασβεστίτης, ο βαρίτης, ο χαλαζίας και ο δολομίτης. Η θειούχος μεταλλοφορία φιλοξενείται κυρίως εντός των ανθρακικών σχηματισμών της «σχετικά αυτόχθονης» σειράς της Λαυρεωτικής ή «σειράς Καμάριζας» («κατώτερο μάρμαρο», «ανώτερο μάρμαρο», «επικλυσιογενής ασβεστόλιθος»), ενώ ως προς τη μορφή των μεταλλοφόρων συγκεντρώσεων, επικρατούν η φλεβοειδής, η φακοειδής και η στρωματόμορφη (η τελευταία κοντά στις επαφές ανθρακικών και σχιστολιθικών πετρωμάτων). Η μεταλλογένεση της θειούχου μεταλλοφορίας, σύμφωνα με την επικρατούσα άποψη, είναι επιγενετική, έχει άμεση σχέση με την ανωμειοκαινική μαγματική δραστηριότητα (υδροθερμική προέλευση), με θερμοκρασία σχηματισμού τους 280°C και ανήκει στην κατηγορία των συμπαγών θειούχων μεταλλευμάτων βασικών μετάλλων (Pb-Zn-Ag) τύπου αντικατάστασης, εντός ανθρακικών σχηματισμών. Επίσης, σαν αποτέλεσμα έντονων φαινομένων οξείδωσης και στη συνέχεια μετακίνησης των συστατικών της πρωτογενούς μεταλλοφορίας, είχαμε τη δημιουργία, στον ευρύτερο χώρο της Λαυρεωτικής, δευτερογενών ορυκτών σε μεγάλες συγκεντρώσεις, για παράδειγμα ανθρακικό ψευδάργυρο ή σμισθονίτη ή «καλαμίνα» (ZnCO₃), αργυρούχο ανθρακικό μόλυβδο ή κερουσίτη (PbCO₃), που υπέστησαν έντονη εκμετάλλευση. Τέλος, στην περιοχή Πλάκα Κερατέας εντοπίστηκε σημαντικό κοίτασμα σιδηρούχου μεταλλεύματος (μαγνητίτης, μαγνητοπυρίτης) μετασωματικού τύπου (Τσόμπος κ.α., 2009 - I.G.M.E.).

Παρακάτω δίνεται ψηφιοποιημένος και απλοποιημένος ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής, με τις θέσεις δειγματοληψίας. Ο γεωλογικός χάρτης είναι τμήματα των φύλλων Πλάκα και Λαύριον του ΙΓΜΕ.



Χάρτης 14. Γεωλογικός χάρτης της Λαυρεωτικής χερσονήσου με τις θέσεις δειματοληψίας (Ψηφιοποιημένα αποσπάσματα των φύλλων Λαύριον και Πλάκα ΙΓΜΕ).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.Εδαφολογικές Παράμετροι

Βάθος 0-10 cm (A)

➤ pH

Ο χαρακτηρισμός των εδαφών βάσει του pH για το βάθος A έγινε σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση του Αλεξιάδη (1967). Έτσι, σύμφωνα με τα αποτελέσματα (πίνακας 18), 2 εδαφικά δείγματα (8A & 9A) χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς όξινα με τιμές 6.5 και 6.4 αντίστοιχα. Επίσης, 3 εδαφικά δείγματα (22A, 27A & 38A) χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα με τις τιμές του pH να κυμαίνονται από 7.1 - 7.3, 24 εδαφικά δείγματα (1A, 4A, 5A, 7A, 10A έως 19A, 21A, 23A, 26A, 28A, 31A, 33A, 35A, 36A, 41A & 44A) χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς αλκαλικά με τις τιμές του pH να κυμαίνονται από 7.4 - 7.8, ενώ τα υπόλοιπα 16 εδαφικά δείγματα χαρακτηρίζονται ως μετρίως αλκαλικά με τις τιμές να κυμαίνονται από 7.9 - 8.2. Έτσι στην πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων (40 από τα 45 δείγματα συνολικά) επικρατούν αλκαλικές συνθήκες.

➤ Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh)

Όσον αφορά τις τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στα υπό μελέτη εδάφη κυμαίνονται από 167 – 320 mV και υποδηλώνουν οξειδωτικές ή αερόβιες συνθήκες, όπου συνήθως τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή κατιόντων.

➤ Οργανική ουσία

Επίσης εξετάστηκε η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος A. Σύμφωνα με τον πίνακα 18 το εδαφικό δείγμα 43A έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία με τιμή 1.7, ενώ 14 εδαφικά δείγματα (2A - 4A, 11A, 14A, 22A, 25A, 29A - 31A, 39A, 41A, 42A & 45A) έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία εδάφη με τις τιμές να κυμαίνονται από 2 – 4. Τα εδαφικά δείγματα 1A, 5A - 10A, 12A, 13A, 15A - 17A, 19A, 20A, 23A, 24A, 26A, 28A, 32A - 36A, 38A, 40A και 44A χαρακτηρίστηκαν ως μέσης περιεκτικότητας με τις τιμές να κυμαίνονται από 4.1 - 9.6 και τα υπόλοιπα 4 (18A, 21A, 27A & 37A) δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως υψηλής περιεκτικότητας εδάφη σε οργανική ουσία με τις τιμές να κυμαίνονται από 10.3 – 13.7. Έτσι η πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων είναι σχετικώς εφοδιασμένα σε οργανική ουσία.

➤ Ισοδύναμο Ανθρακικών (CaCO₃)

Ακολουθεί ο σχολιασμός των τιμών των ολικών ανθρακικών για το βάθος Α της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (πίνακας 18) 16 εδαφικά δείγματα (4Α, 8Α, 9Α, 11Α, 12Α, 14Α, 17Α, 19Α, 22Α, 23Α, 26Α, 27Α, 28Α, 29Α, 30Α & 31Α) έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικά ανθρακικά με τις τιμές να κυμαίνονται από 0.2 % -2.5 %, ενώ 3 δείγματα (7Α, 21Α & 24Α) χαρακτηρίζονται εφοδιασμένα σε ολικά ανθρακικά με τιμές από 3.1 % – 4.3 %, 8 εδαφικά δείγματα (1Α, 13Α, 16Α, 18Α, 25Α, 35Α, 43Α & 44Α) χαρακτηρίζονται ως επαρκώς εφοδιασμένα βάσει της περιεκτικότητας τους σε CaCO₃ με τιμές 5.2 % – 9.2 %. Επίσης, 9 εδαφικά δείγματα (2Α, 3Α, 10Α, 15Α, 33Α, 36Α, 40Α, 42Α & 45Α) χαρακτηρίζονται ως μαργώδη με τις τιμές CaCO₃ % να κυμαίνονται από 11.3 % - 19.9 %, ενώ τα υπόλοιπα 9 εδαφικά δείγματα παρουσιάζουν τιμές CaCO₃ % από 21.7 % – 39.5 % και χαρακτηρίζονται ως μάργα.

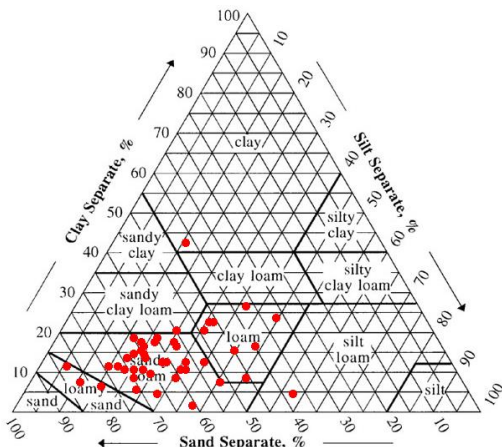
➤ Κοκκομετρική σύσταση

Η τελευταία από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που θα παρουσιαστεί είναι η κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος Α της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Έτσι λοιπόν, 8 εδαφικά δείγματα (6Α, 8Α, 12Α, 19Α, 22Α, 37Α, 40Α & 44Α) χαρακτηρίζονται ως πηλώδη εδάφη (μετρίως χονδρόκκοκα), 3 εδαφικά δείγματα (18Α, 30Α & 38Α) χαρακτηρίζονται ως πηλοαμμώδη (χονδρόκκοκα), το εδαφικό δείγμα 11Α χαρακτηρίζεται ως αργιλώδες (λεπτόκκοκα), το εδαφικό δείγμα 32Α είναι αμμοαργιλοπηλώδες (μέσης σύστασης) και το εδαφικό δείγμα 41Α χαρακτηρίζεται ως ιλιοπηλώδες (μέσης σύστασης). Τα υπόλοιπα 32 εδαφικά δείγματα, όπου αποτελούν και την πλειονότητα, χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη (μετρίως χονδρόκκοκα).

Πίνακας 18. Φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, Eh, οργανική ουσία, ολικά ανθρακικά, κοκκομετρική σύσταση) για την περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για το εδαφικό βάθος 0-10 cm (Α).

Δείγμα	pH	Eh (mV)	Οργανική ουσία (%)	CaCO ₃ %	Άμμος	Ίλύς	Άργιλος	χαρακτηρισμός
L_1A	7.5	260	4.3	9.2	66	20	14	SL
L_2A	7.9	197	2.8	17.5	67	24	9	SL
L_3A	7.9	167	4.0	12.7	66	21	13	SL
L_4A	7.8	169	2.5	1.6	75	14	11	SL
L_5A	7.7	205	5.6	33.2	54	34	12	SL
L_6A	7.9	190	9.6	25.0	41	43	16	L
L_7A	7.7	225	6.6	4.3	62	26	12	SL
L_8A	6.5	254	4.2	0.4	50	30	20	L
L_9A	6.4	320	7.5	0.4	53	40	7	SL
L_10A	7.8	214	4.9	14.0	72	18	10	SL
L_11A	7.8	223	2.0	0.4	43	15	42	C

L_12A	7.6	279	4.1	0.5	47	31	22	L
L_13A	7.7	242	7.0	5.2	59	31	10	SL
L_14A	7.5	275	3.7	0.9	58	30	12	SL
L_15A	7.7	246	5.1	19.9	68	18	14	SL
L_16A	7.8	245	4.4	6.2	68	28	4	SL
L_17A	7.5	281	7.7	1.2	65	18	17	SL
L_18A	7.6	260	10.3	6.2	83	10	7	LS
L_19A	7.5	301	8.8	0.6	46	39	15	L
L_20A	7.9	248	5.4	39.5	60	30	10	SL
L_21A	7.5	281	10.3	3.1	58	26	16	SL
L_22A	7.3	278	4.0	0.2	48	30	22	L
L_23A	7.4	270	4.9	0.3	65	19	16	SL
L_24A	7.9	261	6.0	3.6	62	21	17	SL
L_25A	8.1	227	2.1	6.7	68	22	10	SL
L_26A	7.4	303	5.5	0.2	58	25	17	SL
L_27A	7.1	278	13.7	2.5	71	21	8	SL
L_28A	7.7	225	5.6	0.4	63	25	12	SL
L_29A	8.1	218	4.0	0.2	70	20	10	SL
L_30A	8.0	224	2.1	0.5	84	5	11	LS
L_31A	7.8	250	2.6	0.8	72	23	5	SL
L_32A	8.1	281	8.4	24.4	56	24	20	SCL
L_33A	7.8	287	4.5	12.3	66	16	18	SL
L_34A	8.2	295	4.5	23.9	61	21	18	SL
L_35A	7.8	278	7.5	7.8	66	19	15	SL
L_36A	7.7	274	6.7	12.3	62	30	8	SL
L_37A	7.9	240	11.7	30.0	47	45	8	L
L_38A	7.3	252	6.5	31.3	79	15	6	LS
L_39A	8.0	266	4.0	28.0	62	37	1	SL
L_40A	8.0	300	5.6	11.2	38	36	26	L
L_41A	7.8	250	3.7	21.7	39	57	4	SL
L_42A	8.0	280	3.3	14.8	68	22	10	SL
L_43A	7.9	289	1.7	7.2	73	16	11	SL
L_44A	7.7	286	7.4	5.2	33	44	23	L
L_45A	8.0	296	2.9	11.3	70	17	13	SL



Διάγραμμα 23. Κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος A της Λαυρεωτικής χερσονήσου.

Βάθος 10-30 cm (B)

➤ pH

Αντίστοιχα με το βάθος A, μετρήθηκε το pH στα εδαφικά δείγματα της Λαυρεωτικής χερσονήσου για το βάθος B. Έτσι, τα εδαφικά δείγματα 8B και 9B χαρακτηρίζονται ως ουδέτερα με τιμές 6.6 και 6.7 αντίστοιχα, 21 εδαφικά δείγματα (1B, 6B, 7B, 11B, 12B, 14B, 16B-19B, 21B-24B, 26B-28B, 33B, 38B, 43B και 44B) χαρακτηρίζονται ελαφρά αλκαλικά με τις τιμές του pH να κυμαίνονται από 7.4 έως 7.8, ενώ τα υπόλοιπα 22 εδαφικά δείγματα παίρνουν τιμές από 7.9 – 8.3 και χαρακτηρίζονται ως μετρίως αλκαλικά εδάφη.

➤ Οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh)

Οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού για τα εδαφικά δείγματα του βάθους B ήταν αντίστοιχου μεγέθους με αυτές του βάθους A και κυμάνθηκαν από 165 – 310mV υποδηλώνοντας οξειδωτικές ή αερόβιες συνθήκες, όπου συνήθως τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή κατιόντων.

➤ Οργανική ουσία

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία 7 εδαφικά δείγματα (2B, 4B, 11B, 29B-31B & 36B) έχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία με τιμές από 0.6 - 1.9, ενώ 28 εδαφικά δείγματα (1B, 3B 5B, 8B-10B, 12B -14B, 16B, 17B, 19B, 20B, 22B - 27B, 32B, 34B, 38B-43B & 45B) χαρακτηρίζονται ως χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία με τις τιμές να κυμαίνονται από 2.1 – 3.9. Τα υπόλοιπα 10 εδαφικά δείγματα (6B, 7B, 15B, 18B, 21B, 28B, 33B, 35B 37B, 44B) παρουσίασαν τιμές από 4.2 – 9.7 και χαρακτηρίζονται ως μέσης περιεκτικότητας εδάφη σε οργανική ουσία.

➤ Ισοδύναμο Ανθρακικών (CaCO_3)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τον προσδιορισμό των ολικών ανθρακικών στα υπό μελέτη εδάφη είναι τα εξής: 18 εδαφικά δείγματα (4B, 8B, 9B, 11B, 12B, 14B, 17B-19B, 21B-24B, 26B & 28B-31B) έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικά ανθρακικά με τις τιμές να κυμαίνονται από 0.1 % - 2.7 %, εφοδιασμένα χαρακτηρίζονται τα εδαφικά δείγματα 7B και 44B με τιμές 4.1 % και 5 % CaCO_3 , 7 εδαφικά δείγματα (1B, 13B, 16B, 27B, 35B, 36B και 40B) χαρακτηρίζονται ως επαρκώς εφοδιασμένα με τιμές από 5.5 %- 8.2 %, επίσης 7 εδαφικά δείγματα χαρακτηρίζονται ως μαργώδη με τιμές από 11.6 % -19.9 %, ενώ 9 εδαφικά δείγματα (3B, 6B, 15B, 34B, 38B, 39B, 41B, 43B & 45B) παρουσιάζουν τιμές από 20.7 % -38.5 % και χαρακτηρίζονται ως μάργα. Τέλος, τα δύο εδαφικά δείγματα 5B και 20B παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές 40.5 % και 42.6 % αντίστοιχα και χαρακτηρίζονται ως ασβεστώδη εδάφη.

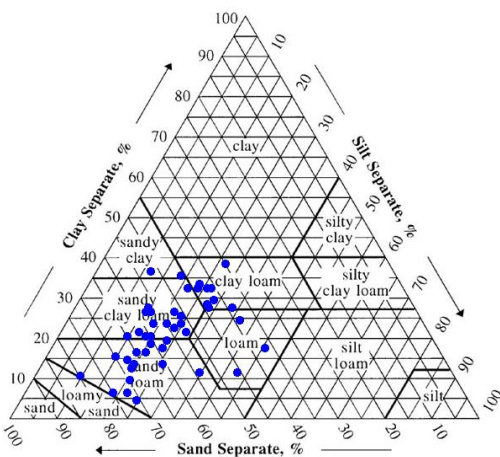
➤ Κοκκομετρική σύσταση

Η κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος Β βρέθηκε: τα εδαφικά δείγματα 1B, 2B και 6B χαρακτηρίζονται ως πηλώδη (μετρίως χονδρόκοκκα), το εδαφικό δείγμα 27B χαρακτηρίζεται ως πηλοαμμώδες (χονδρόκοκκο), 9 εδαφικά δείγματα (11B, 12B, 14B, 19B, 21B, 22B, 26B, 40B & 44B) χαρακτηρίζονται ως αργιλοπηλώδη (μετρίως λεπτόκοκκα), ενώ τα εδαφικά δείγματα 17B και 23B χαρακτηρίζονται ως αμμοαργιλώδη (λεπτόκοκκα). Τέλος, 15 εδαφικά δείγματα (3B-5B, 9B, 10B, 13B, 29B-31B, 35B, 37B-39B, 41B & 45B) χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη (μετρίως χονδρόκοκκα), ενώ τα υπόλοιπα 15 εδαφικά δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοαργιλοπηλώδη (μέσης σύστασης).

Πίνακας 19. Φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, Eh, οργανική ουσία, ολικά ανθρακικά, κοκκομετρική σύσταση) για την περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για το εδαφικό βάθος 10-30 cm (B).

Δείγμα	pH	Eh (mV)	Οργανική ουσία (%)	CaCO ₃ %	Άμμος	Ίλος	Άργιλος	χαρακτηρισμός
L_1B	7.8	184	3.0	6.6	38	45	17	L
L_2B	8.0	166	1.9	12.7	47	42	11	L
L_3B	7.9	165	2.6	21.3	55	34	11	SL
L_4B	7.9	200	1.8	2.1	66	18	16	SL
L_5B	8.0	185	3.5	40.5	69	17	14	SL
L_6B	7.8	196	9.7	20.9	40	36	24	L
L_7B	7.8	216	5.4	4.1	61	19	20	SCL
L_8B	6.6	264	2.5	0.8	52	23	25	SCL
L_9B	6.7	281	2.3	0.8	71	20	9	SL
L_10B	8.0	199	2.3	12.9	58	23	19	SL
L_11B	7.8	261	1.9	2.7	36	26	38	CL
L_12B	7.7	259	3.9	1.1	44	23	33	CL
L_13B	7.9	225	3.2	8.2	60	23	17	SL
L_14B	7.7	242	2.8	0.8	43	25	32	CL
L_15B	8.0	223	4.7	29.9	56	21	23	SCL
L_16B	7.8	225	3.0	7.0	53	24	23	SCL
L_17B	7.7	256	2.1	2.1	47	18	35	SC
L_18B	7.8	237	4.6	2.3	47	21	32	SCL
L_19B	7.6	281	2.6	1.0	40	33	27	CL
L_20B	7.9	222	2.0	42.6	53	26	21	SCL
L_21B	7.8	257	4.2	2.0	45	28	27	CL
L_22B	7.8	247	2.2	0.5	45	23	32	CL
L_23B	7.6	234	3.0	0.2	53	11	36	SC
L_24B	7.8	254	2.0	0.6	59	15	26	SCL
L_25B	8.3	260	2.2	12.7	63	16	21	SCL
L_26B	7.6	292	3.3	0.2	42	26	32	CL
L_27B	7.8	255	3.0	5.5	81	9	10	LS

L_28B	7.7	234	4.5	0.4	62	18	20	SCL
L_29B	8.0	217	0.8	0.4	69	19	12	SL
L_30B	8.1	240	1.2	0.5	68	19	13	SL
L_31B	7.9	264	0.6	0.1	64	20	16	SL
L_32B	8.2	302	2.9	11.6	58	16	26	SCL
L_33B	7.8	303	4.2	13.5	66	14	20	SCL
L_34B	8.1	296	2.8	23.0	53	21	26	SCL
L_35B	7.9	290	4.2	6.6	71	14	15	SL
L_36B	7.9	260	1.7	7.8	55	23	22	SCL
L_37B	7.9	243	6.0	19.9	62	25	13	SL
L_38B	7.4	266	3.3	20.7	76	18	6	SL
L_39B	8.1	270	3.3	27.1	72	24	4	SL
L_40B	7.9	289	3.8	7.5	43	28	29	CL
L_41B	7.9	257	2.8	27.9	73	21	6	SL
L_42B	8.0	257	2.2	13.1	59	18	23	SCL
L_43B	7.7	294	2.9	38.5	58	15	27	SCL
L_44B	7.6	310	8.0	5.0	45	27	28	CL
L_45B	8.1	290	2.1	29.4	62	20	18	SL



Διάγραμμα 24. Κοκκομετρική σύσταση των υπό μελέτη εδαφών για το βάθος Β της Λαυρεωτικής χερσονήσου.

3.2 Γεωχημική κατανομή των μετάλλων στο έδαφος

Νικέλιο

Βάθος 0-10 cm (A)

Η μεγαλύτερη και με διαφορά από τα υπόλοιπα κλάσματα, παρουσία νικελίου συγκεντρώνεται στο υπολειμματικό στάδιο και στα 2 βάθη. Συγκεκριμένα, το εύρος τιμών στο υπολειμματικό στάδιο για το βάθος A είναι από 3 – 500 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 69 %. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι και άλλες μελέτες έχουν επισημάνει τον ίδιο συσχετισμό (δέσμευση Ni στο υπολειμματικό κλάσμα) σε εδάφη περιοχών εξόρυξης Pb – Zn, όπως για παράδειγμα οι Forghani et al, 2015 στο κεντρικό Ιράν καθώς και οι Anju και Banerjee, 2011 στο Rajasthan της Ινδίας. Αυτό συμβαίνει επειδή το νικέλιο υπάρχει πιθανώς σε εγκλείσματα σε πυριτικά δίκτυα σμεκτίτη και ιλλίτη ή από την ισόμορφη αντικατάσταση του Fe και Al στην ομάδα των σπινέλιων ορυκτών (Sposito 1989, Favas et al., 2011). Τα εδαφικά δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Ni άνω των 150 ppm στο υπολειμματικό κλάσμα είναι τα δείγματα 11A, 17A, 25A, 31A και 38A.

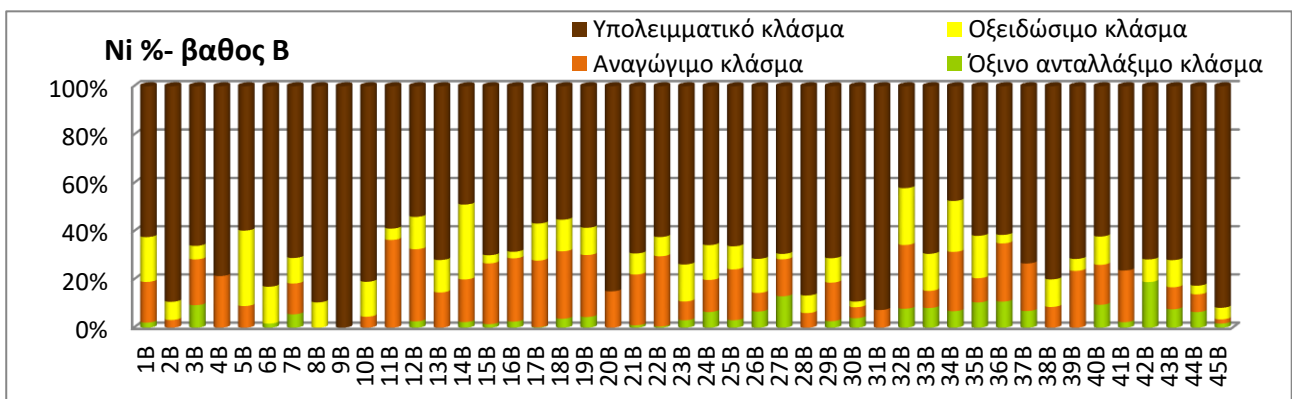
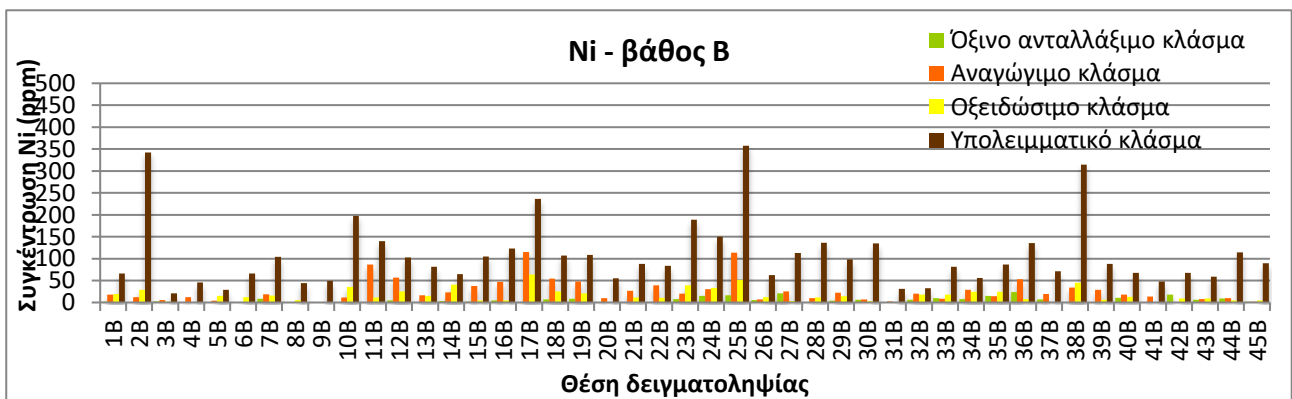
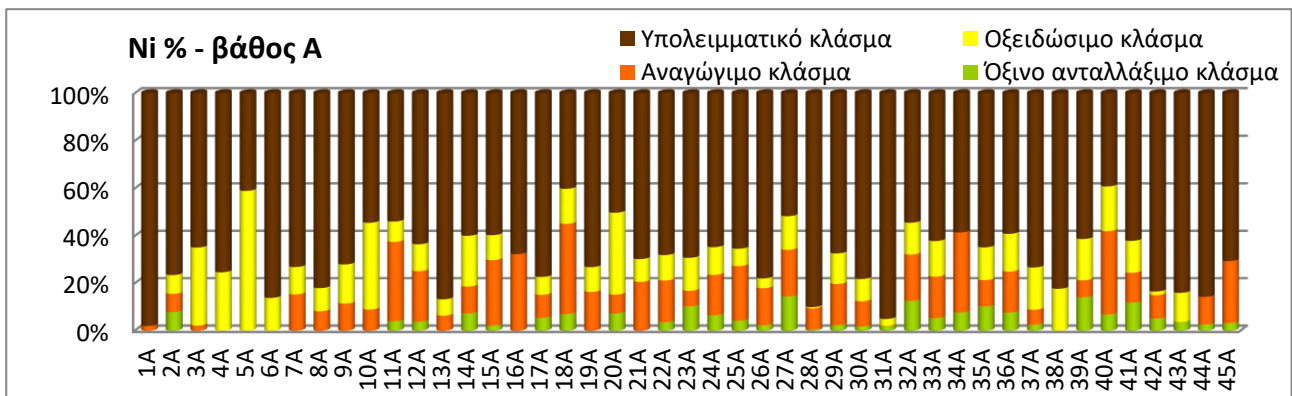
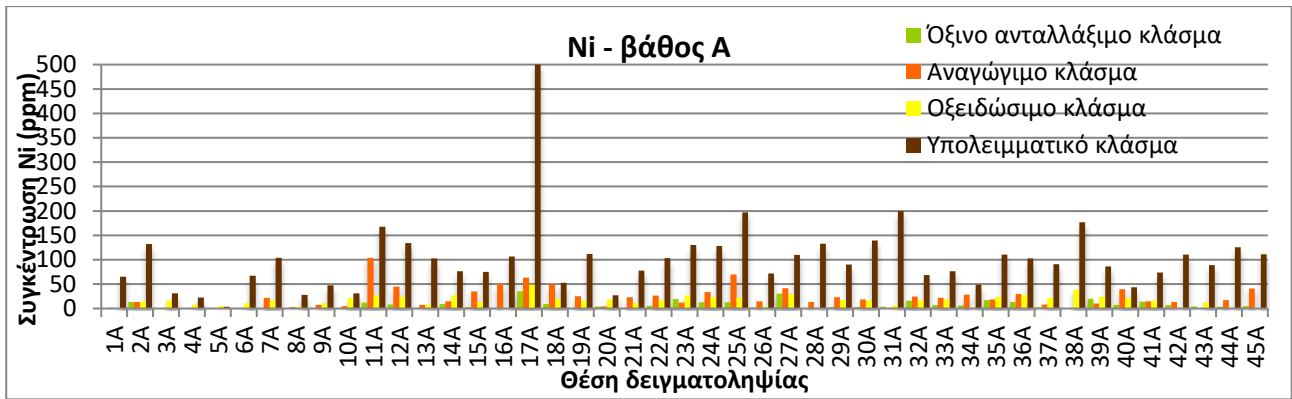
Ένα μικρότερο μέρος του Ni σχετίστηκε και με το αναγώγιμο κλάσμα. Οι τιμές για το βάθος A κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 104 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης φτάνει το 14 %. Η δέσμευση αυτή του Ni στα οξειδία Fe και Mn, πιθανώς οφείλεται στις αλκαλικές συνθήκες που επικρατούν στα υπό μελέτη εδάφη (όπως έχει ήδη αναφερθεί στα 40 από τα συνολικά 45 εδάφη επικρατούν αλκαλικές συνθήκες) καθώς και στα σιδηρόφιλα χαρακτηριστικά του Ni με αποτέλεσμα την ένωση του με τα μέταλλα Fe σε όποια φάση και αν βρίσκονται αυτά (Taylor και Kesterton, 2002, Hang et al., 2009). Όσον αφορά την συγκέντρωση του Ni στο οξειδώσιμο κλάσμα εμφανίζονται χαμηλότερες τιμές και στα δύο βάθη. Στο βάθος A οι τιμές κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 49 ppm, με ποσοστό απελευθέρωσης 13 %. Επίσης, ασθενέστερη παρουσία νικελίου εμφανίζεται στο όξινο ανταλλάξιμο στάδιο με 33 εδαφικά δείγματα από τα 45 συνολικά για το βάθος A να έχουν συγκέντρωση μικρότερη των 10 ppm, γεγονός που δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις των άμεσα διαθέσιμων μορφών Ni θεωρούνται αμελητέες.

Βάθος 10-30 cm (B)

Αντίστοιχα στο βάθος B το εύρος τιμών στο υπολειμματικό στάδιο από 21 – 357 ppm με το ποσοστό απελευθέρωσης να κυριαρχεί και να φτάνει το 71 %. Τα εδαφικά δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Ni άνω των 150 ppm σε αυτό το κλάσμα είναι τα δείγματα 2B, 10B, 17B, 25B και 38B. Οι συγκεντρώσεις Ni στο αναλώσιμο κλάσμα κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτά του βάθους A με εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 115 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 15 %.

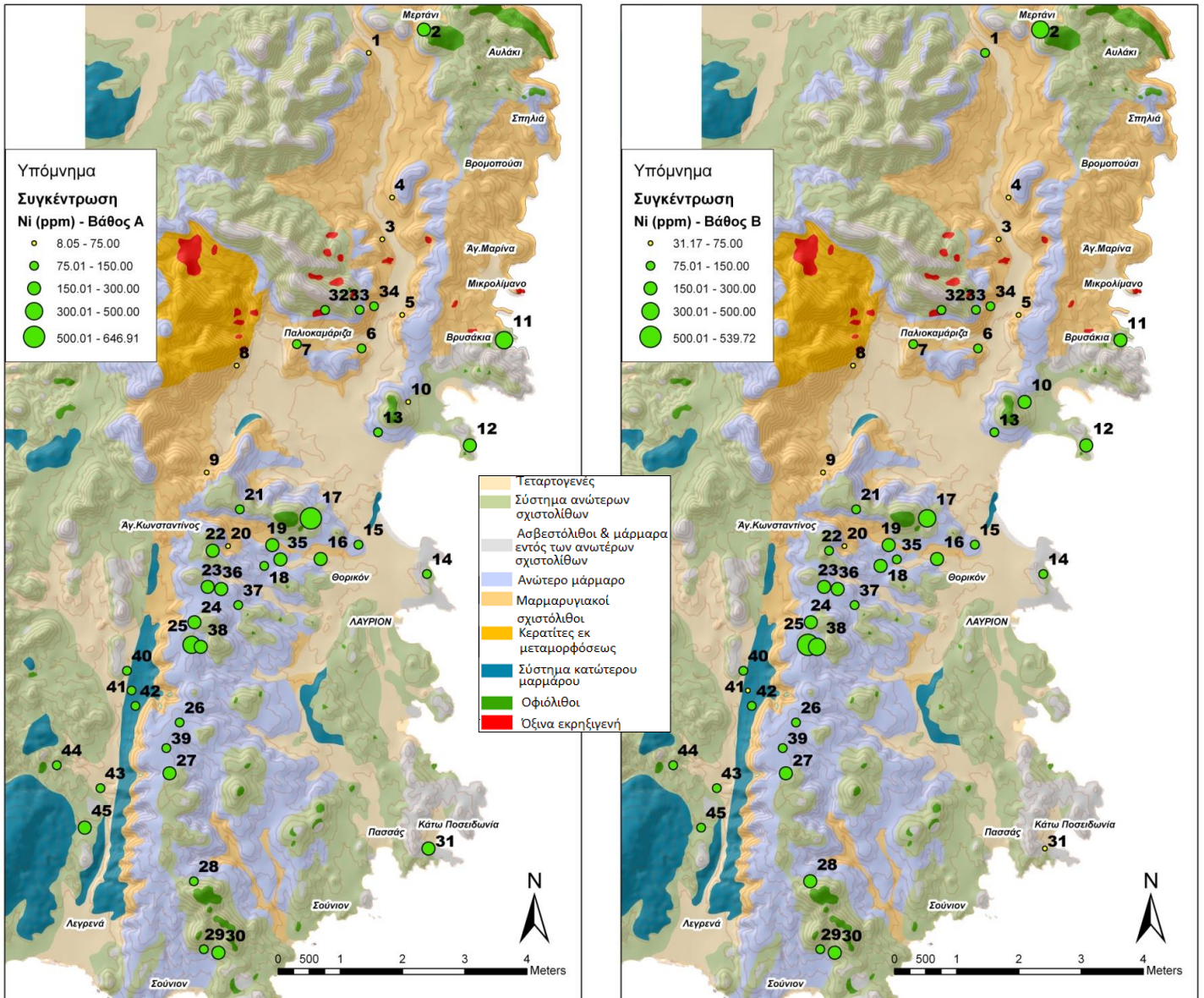
Η συγκέντρωση του Ni στο οξειδώσιμο κλάσμα αποτελεί το 10 % εκ του συνόλου με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 52 ppm. Τέλος το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα εμφανίζει 38 δείγματα με συγκέντρωση μικρότερη των 10 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης φτάνει μόλις το 4 %.

Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Ni στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για το βάθος A κυμαίνεται από 8 ppm – 647 ppm, ενώ για το βάθος B κυμαίνεται από 31 ppm – 540 ppm. Γενικά η περιεκτικότητα των εδαφών σε νικέλιο κυμαίνεται από 5-500 mg/kg (Levinson 1974). Τα 2 σημεία που υπερβαίνουν τα 500 ppm είναι το 17A (647 ppm) και 25B (540 ppm). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία τα επιτρεπτά όρια Ni είναι 30-75 ppm (Selinus et al., 2005). Στο βάθος A 8 εδαφικά δείγματα (1A, 3A, 4A, 5A, 8A, 9A, 10A & 20A) δεν ξεπερνούν το παραπάνω όριο των 75 ppm, και αντίστοιχα για το βάθος B, επίσης 8 εδαφικά δείγματα (3B, 4B, 5B, 8B, 9B, 20B, 31B & 41B) είναι εντός των επιτρεπτών ορίων. Ενώ λοιπόν, σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη της περιοχής μελέτης, η έκταση των πρσινιτών / οφιολίθων είναι σχετικά μικρή, απαντώνται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Ni. Η παρουσία αυτή του νικελίου ίσως οφείλεται στα βασικά μέλη των σχιστολίθων και στην μεταλλοφορία της περιοχής. Εδώ πρέπει να τονισθεί, ότι το μικτό θειούχο μέταλλευμα έχει ένα ποσοστό νικελιούχων ορυκτών, όπως ραμελσβεργίτη, γερσδορφίτη και καβρερίτη (Ζάχος και Μαράτος 1973, Ομάδα Εργασίας ΙΓΜΕ 1987, Βουρλάκος 1992, Κατερινόπουλος και Ζησιμοπούλου 1994). Επίσης, το νικέλιο βρίσκεται και στα ορυκτά του σφαλερίτη (ZnS), γαληνίτη (PbS), χαλκοπυρίτη και πυρίτη (Δημητριάδης κ.α., 2002). Έτσι λοιπόν, βάσει της κυρίαρχης συγκέντρωσης του Ni στο υπολειμματικό κλάσμα και βάσει της γεωλογίας της Λαυρεωτικής χερσονήσου η παρουσία του Ni δείχνει να οφείλεται σε γεωγενή αίτια.



Διάγραμμα 25. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Ni στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Ni (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 15).



Χάρτης 15. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Ni (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0- 10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Χρώμιο

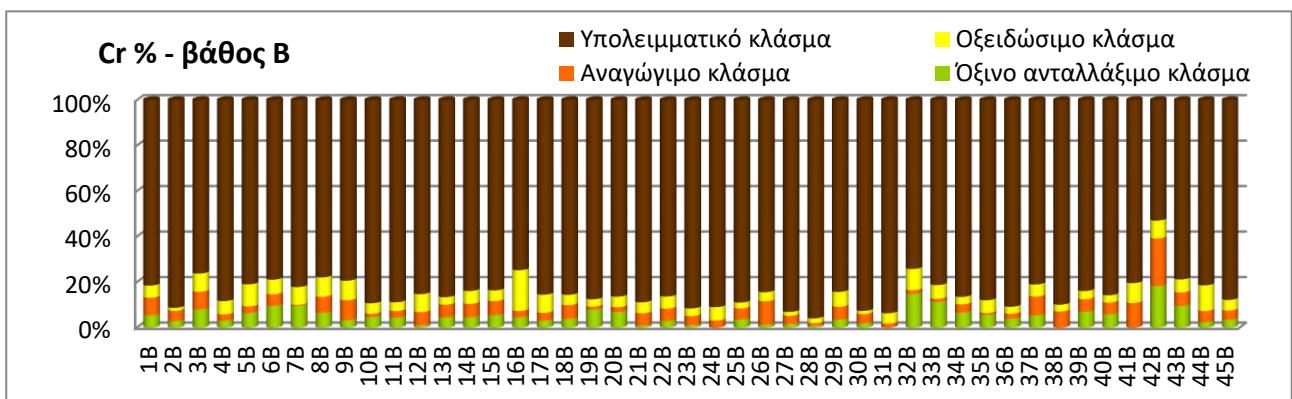
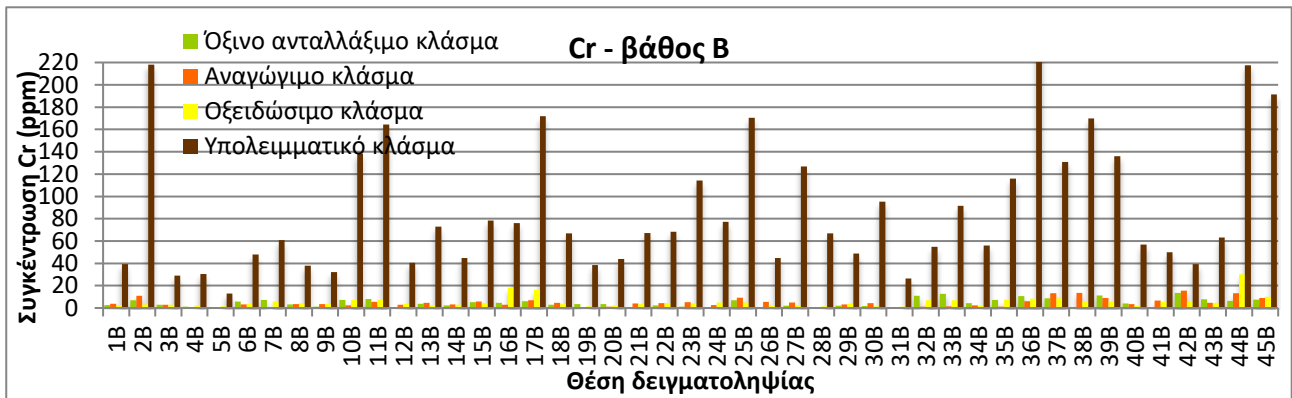
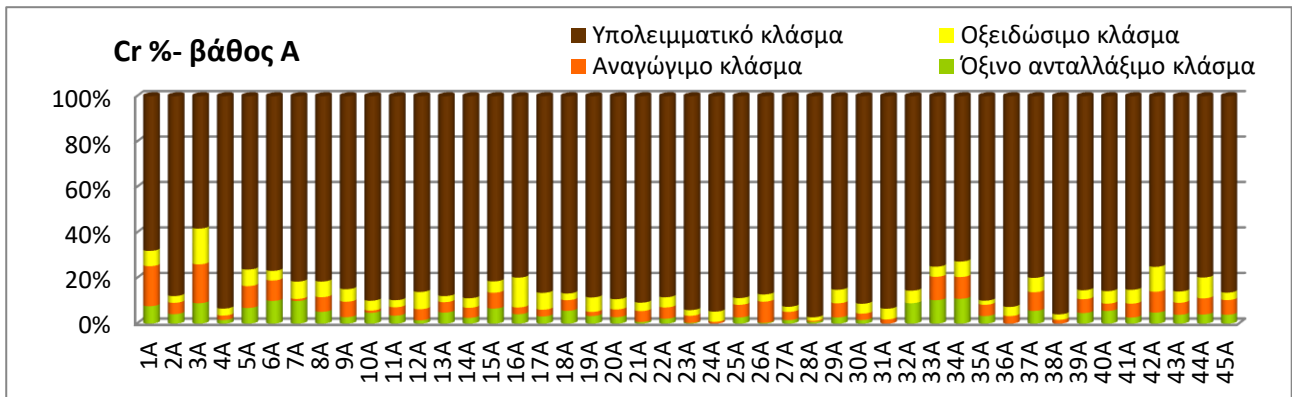
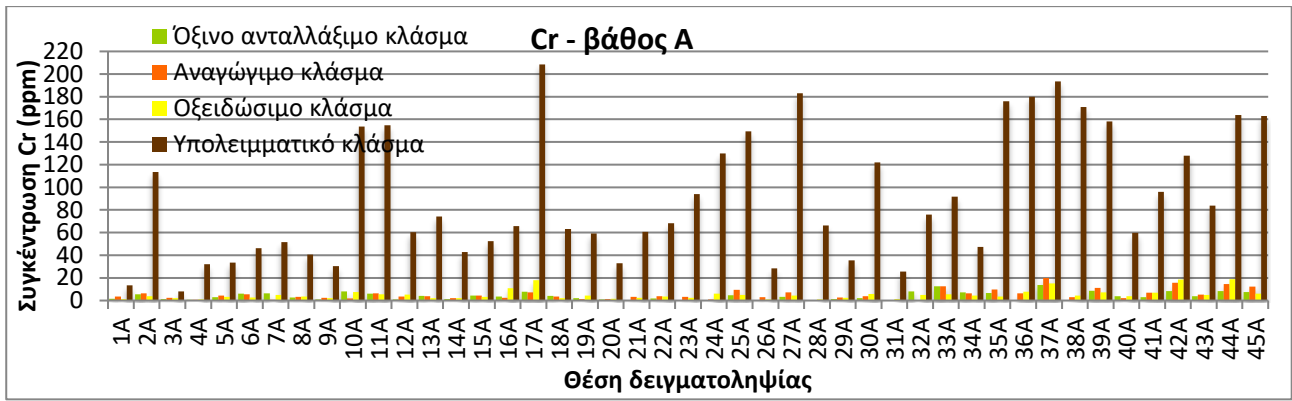
Βάθος 0-10 cm (A)

Η κυρίαρχη παρουσία Cr στην περιοχή μελέτης εντοπίζεται στο υπολειμματικό κλάσμα σε συγκεντρώσεις πολλαπλάσιες από το άθροισμα των υπόλοιπων τριών κλασμάτων με το ποσοστό να φτάνει το 86 %. Συγκεκριμένα για το βάθος A, οι τιμές του υπολειμματικού κλάσματος κυμαίνονται από 8 ppm – 209 ppm. Παρόμοιες μελέτες έχουν δείξει ότι το Cr είναι παρών κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα των εδαφών λόγω του ότι το Cr^{3+} αντικαθιστά τα Fe^{3+} και Al^{3+} στα πυριτικά ορυκτά και κυρίως στην άργιλο (Chen et al., 2005). Ο Wedepohl (1991) δίνει για τον ηπειρωτικό φλοιό μέση περιεκτικότητα Cr τα 88 ppm και ειδικότερα για τους σχιστόλιθους 90 ppm και για τους γνεύσιους 76 ppm, ενώ οι συγκεντρώσεις του στα πυριγενή πετρώματα συνήθως υπερβαίνουν τα 100 ppm.

Όσον αφορά τις τιμές στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα στο βάθος A θεωρούνται αμελητέες με το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 4 % και το εύρος τιμών είναι από μη ανιχνεύσιμο έως 14 ppm, με τα 30 από τα συνολικά 45 εδαφικά δείγματα να μην ξεπερνούν τα 5 ppm. Στο αναγώγιμο και στο οξειδώσιμο κλάσμα για το βάθος A τα ποσοστά απελευθέρωσης (5 %) είναι κοντά με αυτά του όξινου ανταλλάξιμου κλάσματος, με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 20 ppm για το αναγώγιμο και από 1 ppm – 19 ppm για το οξειδώσιμο, με τα 29 και 30 εδαφικά δείγματα αντίστοιχα να μην ξεπερνούν τα 5 ppm.

Βάθος 10-30 cm (B)

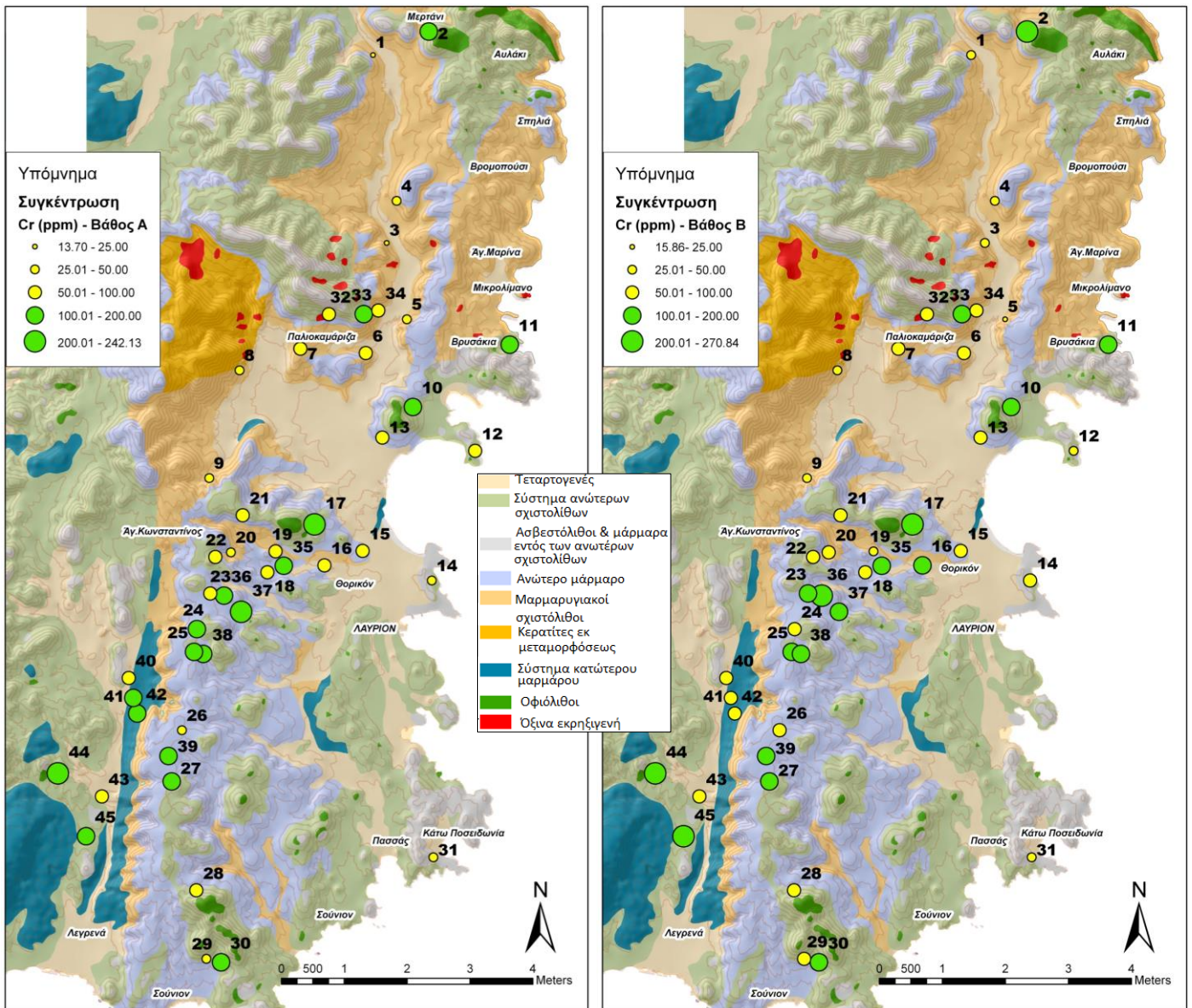
Στο βάθος B, οι τιμές του υπολειμματικού κλάσματος κυμαίνονται από 13 ppm – 246 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης φτάνει το 85 %. Οι τιμές στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα θεωρούνται επίσης αμελητέες με το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 5 % και το εύρος τιμών είναι από μη ανιχνεύσιμο – 14 ppm. Εικόνα ανάλογη με αυτή του βάθους A παρουσιάζεται και στο βάθος B με τις τιμές στο αναγώγιμο κλάσμα να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 13 ppm (5 %) και στο οξειδώσιμο κλάσμα να κυμαίνονται από 1 ppm – 30 ppm (5 %).



Διάγραμμα 26. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Cr στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Φυσιολογικά η συγκέντρωση των εδαφών σε Cr κυμαίνεται από 0-100 mg/kg (McGrath, 1995). Το άθροισμα των 4 σταδίων χρωμίου στην Λαυρεωτική χερσόνησο κυμαίνεται από 14 ppm – 242 ppm για το βάθος A και αντίστοιχα από 16 ppm – 267 ppm για το βάθος B. Σύμφωνα με το (ICDA), 2001 και το Department of Soil Protection, Netherlands (1994) το ανώτερο επιτρεπτό όριο ολικής συγκέντρωσης Cr είναι τα 100 ppm. Τα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν το παραπάνω όριο για το βάθος A είναι τα εξής 18 : 2A, 10A, 11A, 17A, 24A, 25A, 27A, 30A, 33A, 35 – 39A, 41A, 42A, 44A & 45A και για το βάθος B τα εξής 17: 2B, 10B, 11B, 16B, 17B, 23B, 25B, 27B, 30B, 33B, 35 – 39B, 44B & 45B. Η παρουσία του Cr σε αυτά τα επίπεδα πιθανώς οφείλεται στα ίδια αίτια παρουσίας του Ni στην περιοχή της Λαυρεωτικής. Από την εικόνα των διαγραμμάτων του Cr και του Ni διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων παρουσιάζουν όμοια κατανομή, ιδιαίτερα στο υπολειμματικό κλάσμα. Έτσι ενισχύεται η άποψη της γεωγενούς προέλευσης του Cr και του Ni στην περιοχή από την παρουσία τους στα βασικά μέλη των σχιστόλιθων.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Cr (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 16).



Χάρτης 16. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Cr (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0-10 cm (Α) και 10-30 cm (Β).

Κοβάλτιο

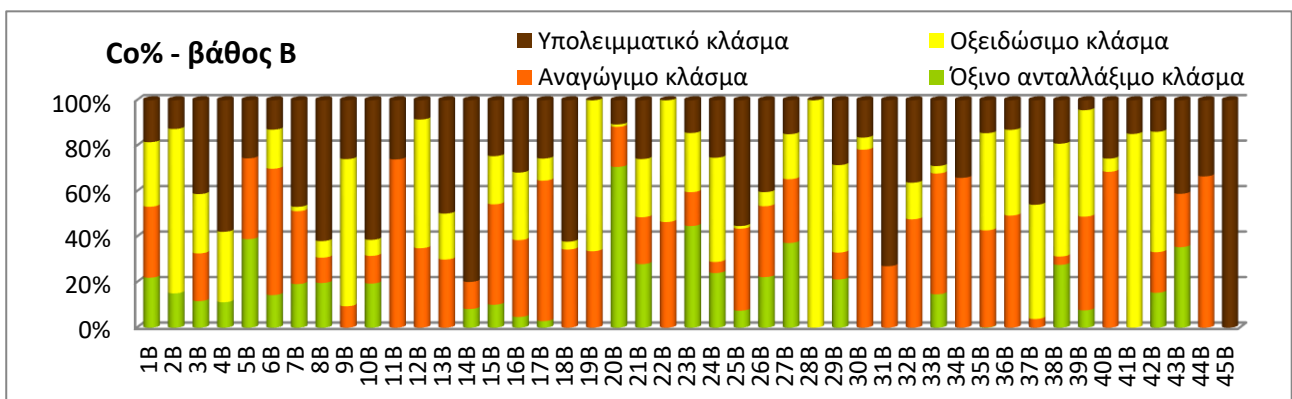
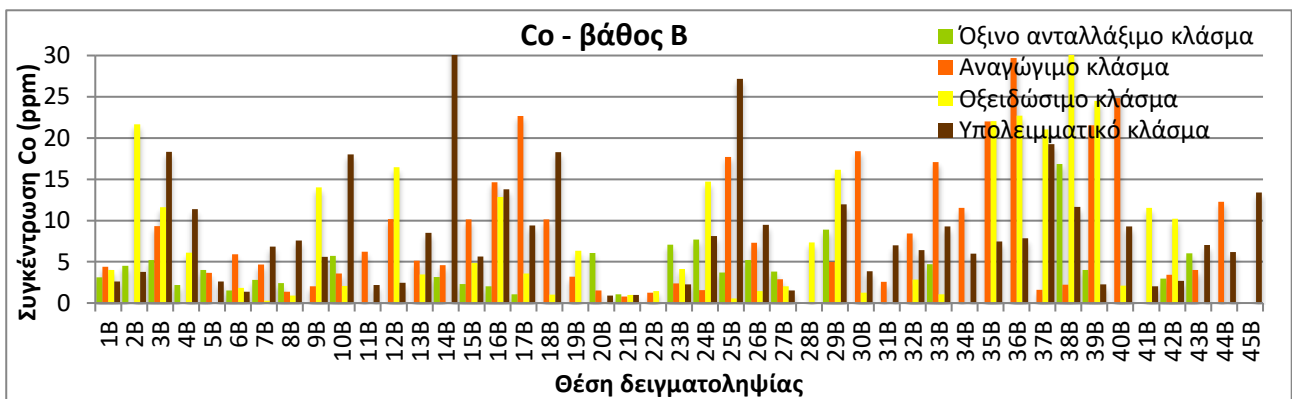
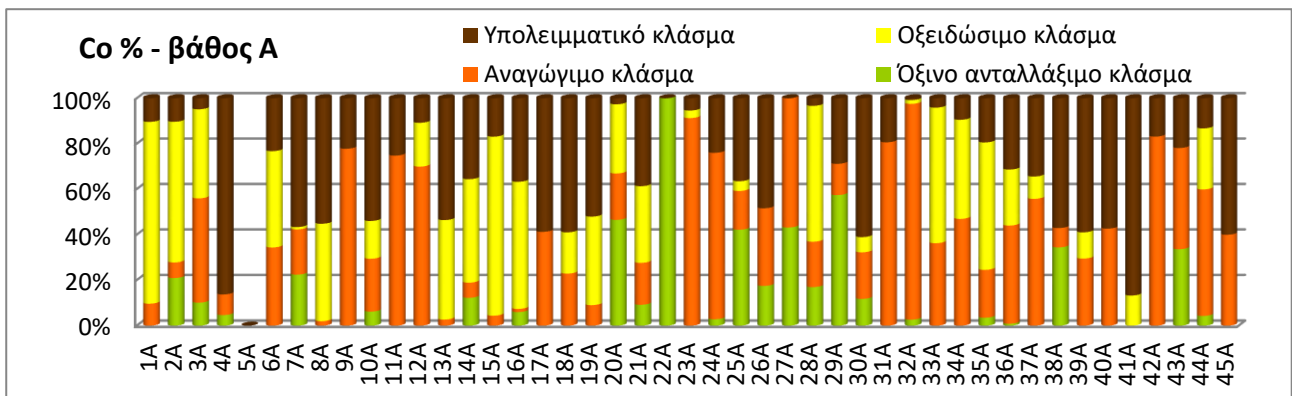
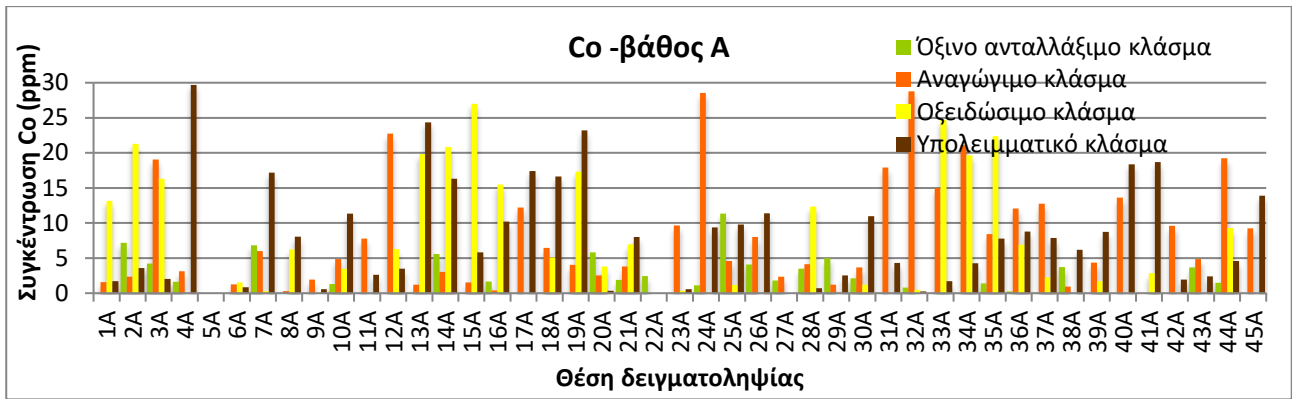
Βάθος 0-10 cm (A)

Όσον αφορά το Co, δεν είναι ξεκάθαρο σε ποιο στάδιο συγκεντρώνεται κυρίως. Ωστόσο, για το βάθος A οι τιμές που αφορούν στο αναγώγιμο κλάσμα η παρουσία του στοιχείου είναι σχετικά πιο έντονη με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 29 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 34 %. Ακολουθεί το υπολειμματικό κλάσμα με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 30 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 32 %. Στο οξειδώσιμο κλάσμα οι συγκεντρώσεις Co έχουν εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 27 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 22 %, ενώ το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα παίρνει τιμές από μη ανιχνεύσιμο – 11 ppm με 22 εδαφικά δείγματα να παρουσιάζουν μηδενική συγκέντρωση και ποσοστό απελευθέρωσης 12 %.

Βάθος 10-30 cm (B)

Αντίστοιχα για το βάθος B, στο αναγώγιμο κλάσμα η παρουσία του Co είναι παρόμοια με αυτή του βάθους A με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 30 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 31 % ενώ παρόμοια εικόνα εμφανίζεται και στο υπολειμματικό κλάσμα με οι τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο – 31 ppm (31 %). Στο οξειδώσιμο κλάσμα το εύρος τιμών κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμο – 30 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 26 % και το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα έχει εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο – 17 ppm, με 18 εδαφικά δείγματα να παρουσιάζουν μηδενικές τιμές.

Το Co είναι ένα φυσικό στοιχείο που κατανέμεται ευρέως στα πετρώματα και τα εδάφη και συνήθως βρίσκεται στην μορφή Co^{2+} . Το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Co γενικά κυμαίνεται από 0.05 – 300 mg/kg, εκ των οποίων το ανταλλάξιμο κλάσμα κυμαίνεται από 0.1 - 2 mg/kg (Hamilton, 1994). Σύμφωνα με το CCME (1999), το ανώτατο επιτρεπτό όριο Co στα εδάφη είναι 50 ppm. Στην παρούσα μελέτη, στο βάθος A το άθροισμα των 4 σταδίων κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμο – 46 ppm και αντίστοιχα στο βάθος B από μη ανιχνεύσιμο – 61 ppm. Έτσι, μόνο στο βάθος B τα εδαφικά δείγματα 36B, 38B & 39B ξεπερνούν το παραπάνω όριο (διάγραμμα 27).

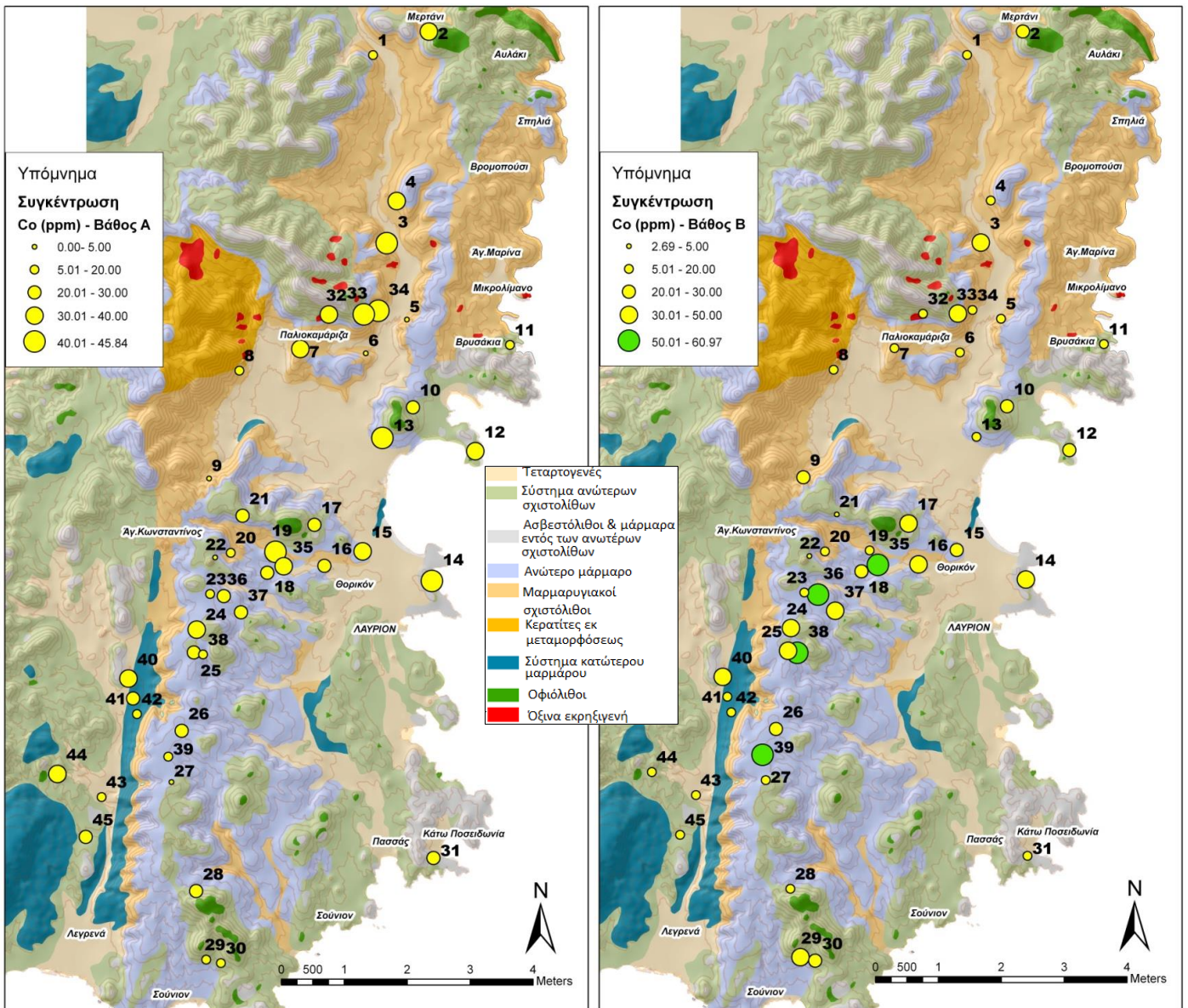


Διάγραμμα 27. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Co στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκτός της μικρής έκτασης πρασινιτών που υφίστανται στην περιοχή μελέτης, τα πετρώματα είναι εμπλουτισμένα λόγω της μεταλλοφορίας και σε Co. Το κοβάλτιο εξάγεται από το ορυκτό τόσο με την διαδικασία της επίπλευσης (στα θειούχα ορυκτά) όσο και με την βαρύτητα (στα αρσενικούχα μεταλλεύματα) (Barceloux, 1999). Τα μεγαλύτερα αποθέματα μεταλλευμάτων Co εμφανίζονται στα θειούχα ορυκτά (Adriano, 2001). Έτσι η πρωτογενής θειούχος μεταλλοφορία των μικτών θειούχων, που αποτελεί και τη βασική μεταλλοφορία της περιοχής ερμηνεύει την παρουσία του Co.

Η προσρόφιση του Co στα ιζήματα και στα εδάφη ρυθμίζεται από την παρουσία Fe και Mn οξειδίων και αργιλικών ορυκτών. Η ισχυρή χημικά συγγένεια του Co με τα οξείδια Mn είναι διαπιστωμένη (Burns, 1976, Trolard, et al., 1995). Όπως έχει αναφερθεί σε άλλες μελέτες (Gal, et al., 2008), παράμετροι όπως η οργανική ουσία, αργιλικά ορυκτά, παρουσία ιόντων συμπλοκοποίησης, προσρόφισης, Eh / pH καθώς και περιεκτικότητα σε υγρασία του εδαφικού υλικού, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κατανομή των μορφών του Co στο έδαφος. Στην παρούσα μελέτη το Co εντοπίζεται κυρίως να είναι δεσμευμένο στα οξείδια Fe και Mn, στην οργανική ουσία και στο υπολειμματικό κλάσμα.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Co (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 17).



Χάρτης 17. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Co (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Ψευδάργυρος

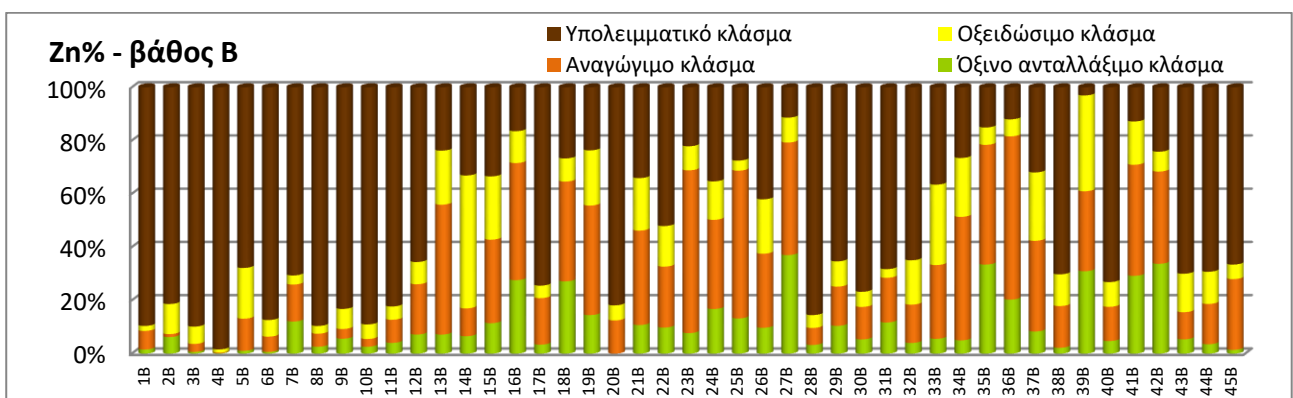
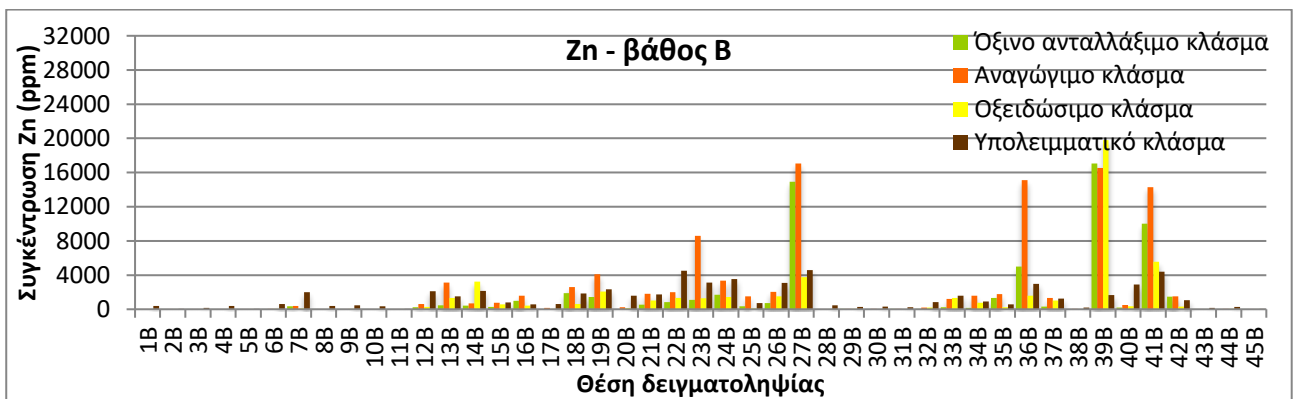
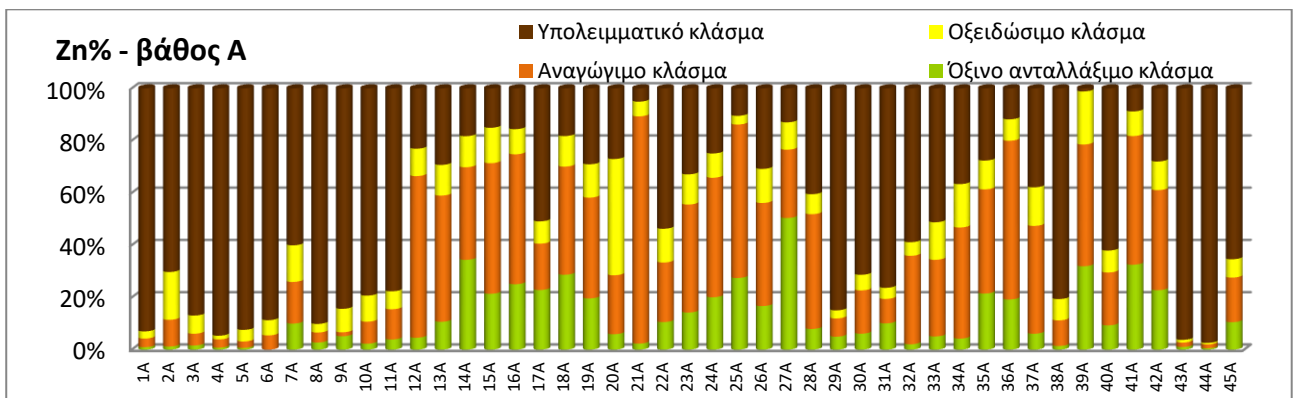
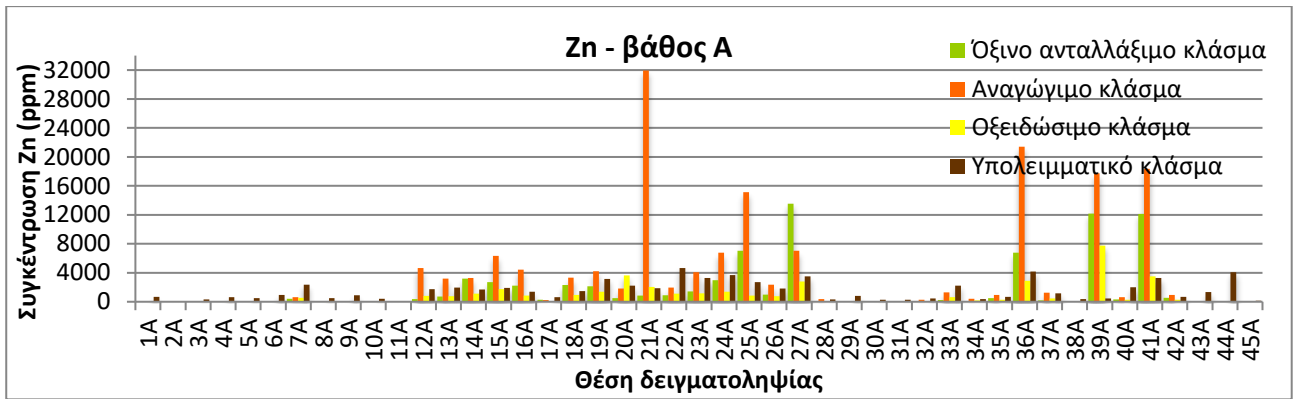
Βάθος 0-10 cm (A)

Η κυρίαρχη παρουσία Zn στην περιοχή μελέτης εντοπίζεται στο υπολειμματικό κλάσμα και στα δύο βάθη. Πιο συγκεκριμένα στο βάθος A, οι συγκεντρώσεις Zn κυμαίνονται από 54 ppm - 4659 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 50 %. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις Zn στο αναγώγιμο κλάσμα με εύρος τιμών από 8 ppm - 31920 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 28 %. Το όξινο ανταλλάξιμο και το οξειδώσιμο κλάσμα εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά απελευθέρωσης Zn (12 % & 10 % αντίστοιχα) με εύρη τιμών από μη ανιχνεύσιμο - 13560 ppm και από 5 ppm - 3620 ppm αντίστοιχα.

Βάθος 10-30 cm (B)

Όσον αφορά το βάθος B, η κατανομή του Zn στις διάφορες γεωχημικές φάσεις είναι παρόμοια με εκείνη του βάθους A. Στο υπολειμματικό κλάσμα, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 43 ppm - 4584 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 54 %, ενώ το εύρος τιμών στο αναγώγιμο κλάσμα κυμαίνεται από 1 ppm - 17040 ppm με το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 24 %. Στο όξινο ανταλλάξιμο και στο οξειδώσιμο κλάσμα οι τιμές των συγκεντρώσεων πήραν τιμές από μη ανιχνεύσιμο - 17036 ppm (10 %) και από 3 ppm - 19800 ppm (12 %).

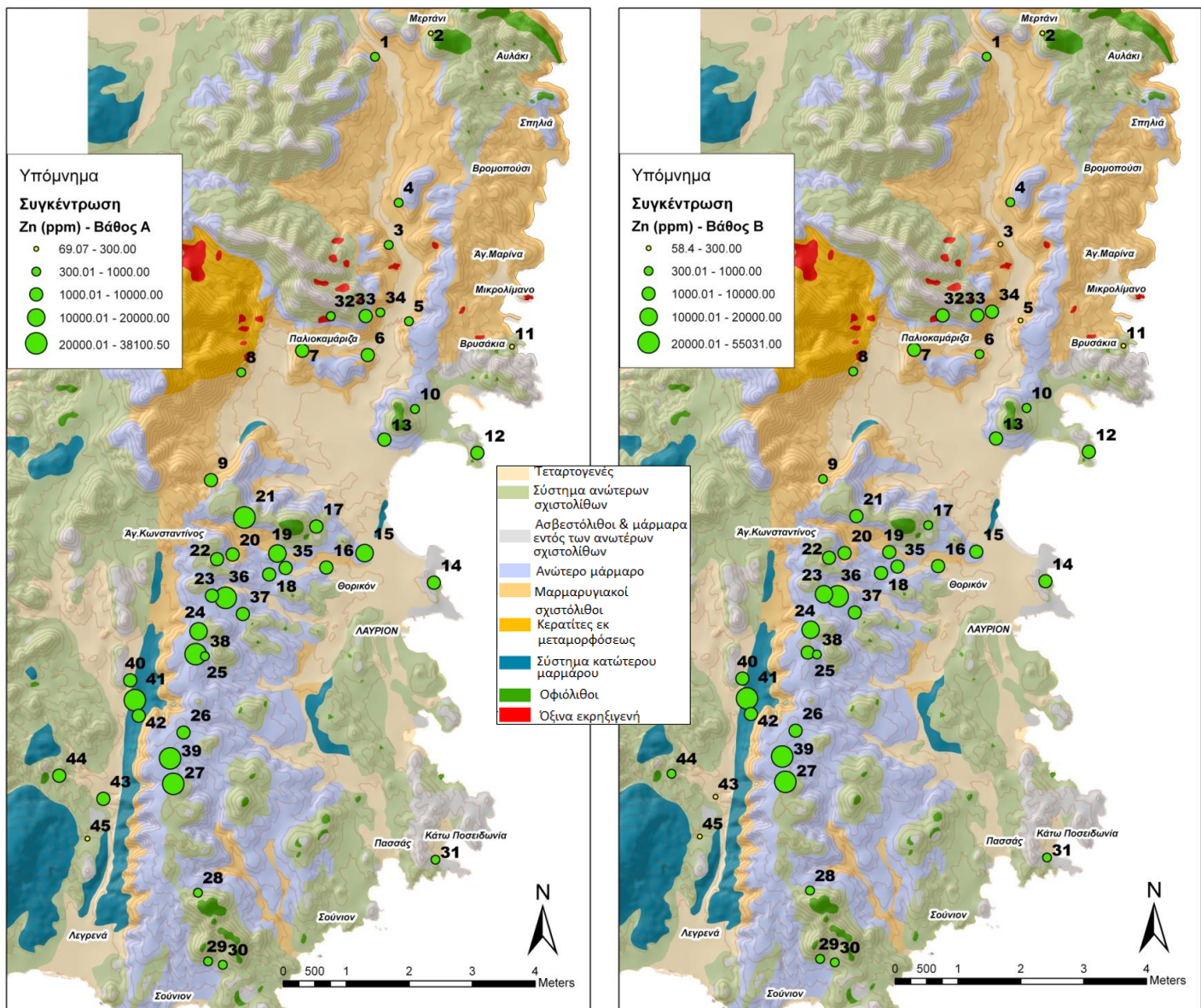
Ο σφαλερίτης ZnS είναι ένα θειούχο μέταλλευμα που συναντάται ευρέως στην Λαυρεωτική χερσόνησο και η περιεκτικότητά του σε Zn μπορεί να φτάσει μέχρι και 67.1 κ.β. %. Έτσι λοιπόν δικαιολογείται η παρουσία του στο υπολειμματικό κλάσμα σε τόσο μεγάλο ποσοστό. Όσον αφορά στην παρουσία του Zn στο αναγώγιμο κλάσμα, είναι αναμενόμενη λόγω της τάσης των υδροξειδίων του Fe και Mn να έχουν σημαντικό δεσμευτικό ρόλο ιδιαίτερα σε εδάφη με αλκαλικές συνθήκες (Korfali & Davies, 2004) όπως και στην περίπτωση των υπό μελέτη εδαφών. Αντίθετο, όμως ρόλο παίζουν οι αλκαλικές συνθήκες για τον Zn στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα αφού δεν ξεπερνά το 12 %, λόγω του ότι ο Zn τείνει να απορροφηθεί με της διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων υπό όξινες συνθήκες (Favas et al., 2001). Επίσης σε ασβεστολιθικά εδάφη, ο βιοδιαθέσιμος Zn μπορεί να είναι ιδιαίτερα περιορισμένος (Adriano, 2001) λόγω του ότι το CaCO₃ μπορεί να δρα ως δεσμευτής του Zn, δημιουργώντας σύμπλοκα στερεάς φάσης όπως για παράδειγμα το CaCO₃-ZnCO₃ (Martinez et al., 2013). Τέλος, η οργανική ουσία είναι σε θέση να δεσμεύσει τον Zn στο οξειδώσιμο κλάσμα, λόγω του ουδέτερου και αλκαλικού περιβάλλοντος pH. (Kabata-Pendias και Mukherjee, 2007).



Διάγραμμα 28. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Zn στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 - 10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Το ανώτερο φυσιολογικό όριο ολικών συγκεντρώσεων Zn είναι 150 - 300 ppm (Selinus et al., 2005). Όσον αφορά το βάθος A το άθροισμα των 4 σταδίων Zn στα υπό μελέτη εδάφη κυμαίνεται από 69 ppm - 38101 ppm, με μόλις 3 εδαφικά δείγματα (2A, 11A & 45A) να βρίσκονται εντός του επιτρεπτού ορίου. Αντίστοιχα για το βάθος B το εύρος τιμών Zn κυμαίνεται από 58 ppm - 55031 ppm, ενώ 6 εδαφικά δείγματα (2B, 3B, 5B, 11B, 43B & 45B) είναι εντός των ορίων. Από τα παραπάνω μπορεί να παρατηρηθεί ότι υπάρχουν σημεία στην Λαυρεωτική χερσόνησο που μπορεί να έχουν συγκέντρωση Zn μέχρι και 183 φορές μεγαλύτερη από το ανώτατο επιτρεπτό (όπως στην παρούσα μελέτη το εδαφικό δείγμα 39B). Έτσι, γίνεται αντιληπτή η έκταση και η σοβαρότητα της επιβάρυνσης που οφείλεται στην εξόρυξη και επεξεργασία των μικτών θειούχων μετάλλων και συγκεκριμένα του σφαλερίτη για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Zn (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 18).



Χάρτης 18. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Zn (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Κάδμιο

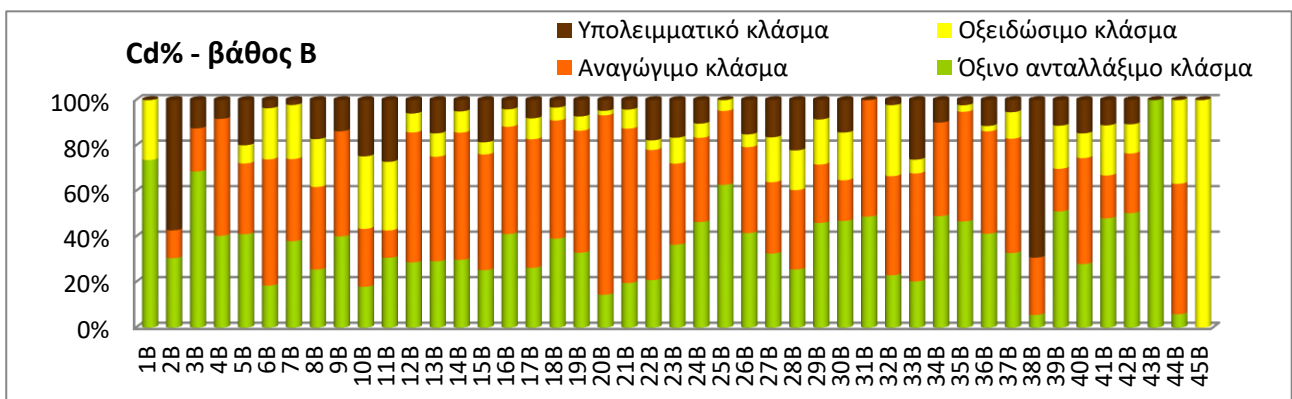
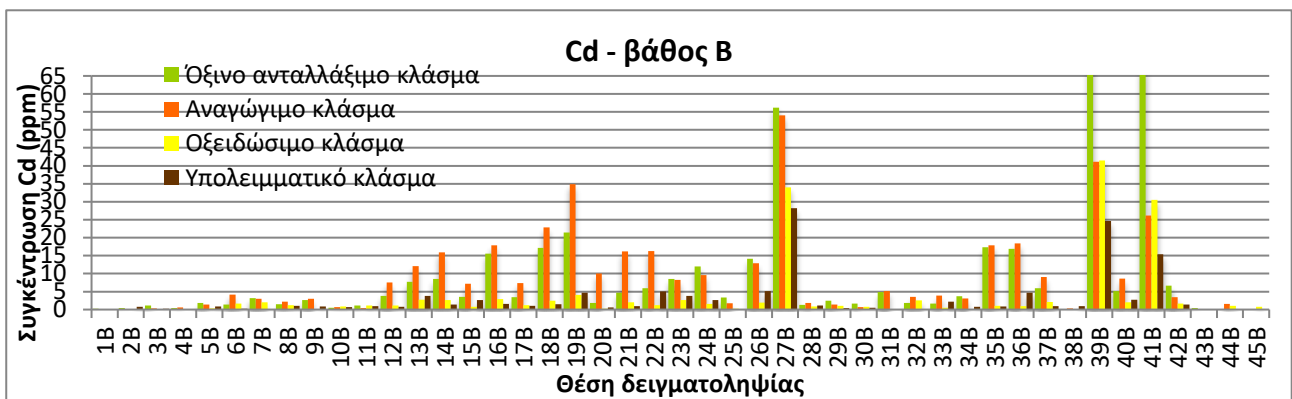
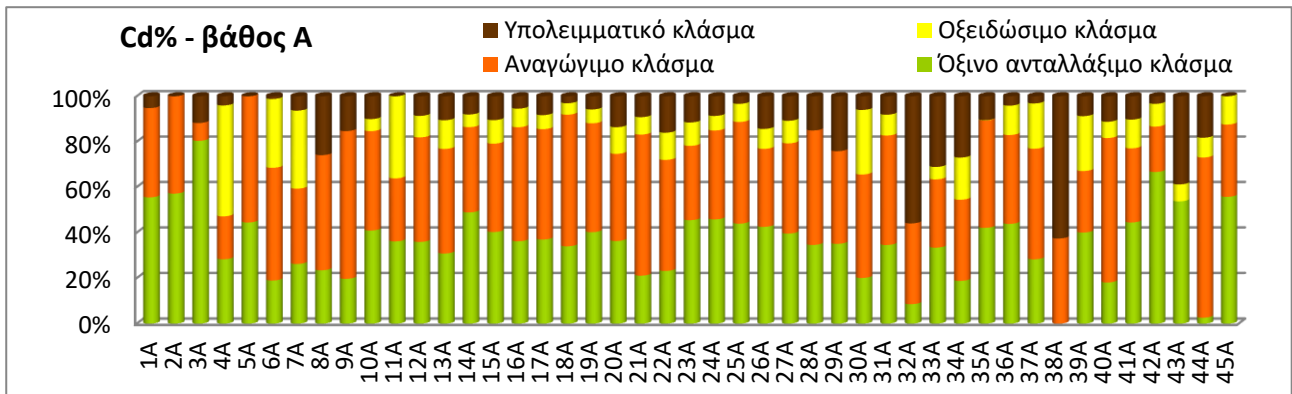
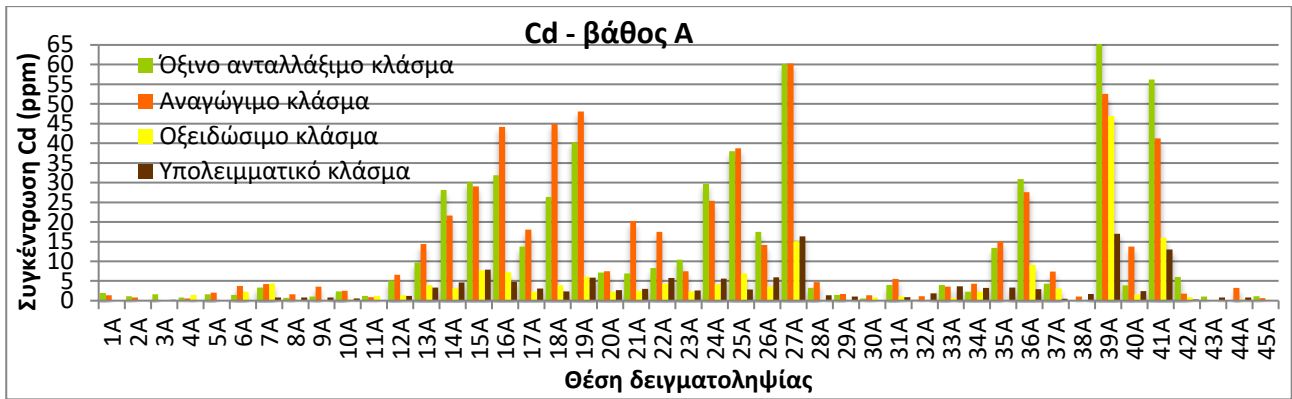
Βάθος 0-10 cm (A)

Το Cd εντοπίζεται κυρίως στο όξινο ανταλλάξιμο και στο αναγώγιμο κλάσμα και στα δύο βάθη. Πιο συγκεκριμένα στο βάθος A οι τιμές στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 78 ppm, ενώ στο αναγώγιμο κλάσμα οι τιμές κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 60 ppm με τα ποσοστά απελευθέρωσης Cd στα δύο κλάσματα να φτάνουν το 36 % και 41 % αντίστοιχα (διάγραμμα 31). Στο οξειδώσιμο κλάσμα το εύρος τιμών είναι από μη ανιχνεύσιμο - 47 ppm με 30 εδαφικά δείγματα να παρουσιάζουν συγκεντρώσεις κάτω των 3 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 10 %. Όσον αφορά το υπολειμματικό κλάσμα οι συγκεντρώσεις που εντοπίζονται είναι επίσης χαμηλές σε σχέση με τα δύο πρώτα κλάσματα, με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 17 ppm και το ποσοστό απελευθέρωσης να φτάνει το 13 %.

Βάθος 10-30 cm (B)

Στο βάθος B, η εικόνα κατανομής των συγκεντρώσεων Cd είναι παρόμοια με αυτή του βάθους A. Οι τιμές Cd στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 112 ppm, ενώ στο αναγώγιμο κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 54 ppm με τα ποσοστά απελευθέρωσης Cd στα δύο κλάσματα να φτάνουν το 36 % και 38 % αντίστοιχα (διάγραμμα 28). Στο οξειδώσιμο κλάσμα οι τιμές κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 42 ppm και στο υπολειμματικό από μη ανιχνεύσιμο - 28 ppm με τα αντίστοιχα ποσοστά να φτάνουν το 13 % & 12 %.

Σύμφωνα με τον Levinson (1974), η περιεκτικότητα καδμίου σε μη ρυπασμένα εδάφη κυμαίνεται από 0.1 - 0.5 mg/kg, ενώ το ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικών συγκεντρώσεων Cd είναι 3 ppm (Selinus et al., 2005). Όπως αναφέρεται παραπάνω, οι τιμές Cd του όξινου ανταλλάξιμου αλλά και του αναγωγικού κλάσματος ξεπερνούν κατά πολύ το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 3 ppm. Σε παρόμοια μελέτη, στην περιοχή Mae Sot District στην Ταϊλάνδη που λειτουργούσαν για τρεις δεκαετίες ορυχεία εξόρυξης ορυκτών Zn, βρέθηκαν τιμές Cd στο πρώτο κλάσμα της BCR έως 100.9 mg/kg, ενώ στο δεύτερο έφτασαν τα 114.9 mg/kg (Akkajit & Tongcumprou, 2010). Έτσι λοιπόν και στην παρούσα μελέτη, παρατηρείται ότι το Cd βρίσκεται ως ένα πιθανώς βιοδιαθέσιμο στοιχείο καθώς ένα μεγάλο ποσοστό (βάθος A 36 % βάθος B 36 %) από την συνολική περιεκτικότητα σχετίστηκε με το ανταλλάξιμο κλάσμα. Αυτό δείχνει ότι το Cd σχημάτισε έναν αδύναμο δεσμό, που έσπασε "εύκολα" στα πρώτα στάδια της BCR. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την μελέτη του Pueyo (2003), όπου το Cd βρέθηκε αρκετά ευκίνητο με εύρος εκχύλισης για τα δύο πρώτα στάδια να κυμαίνονται από 12 % - 75 %.

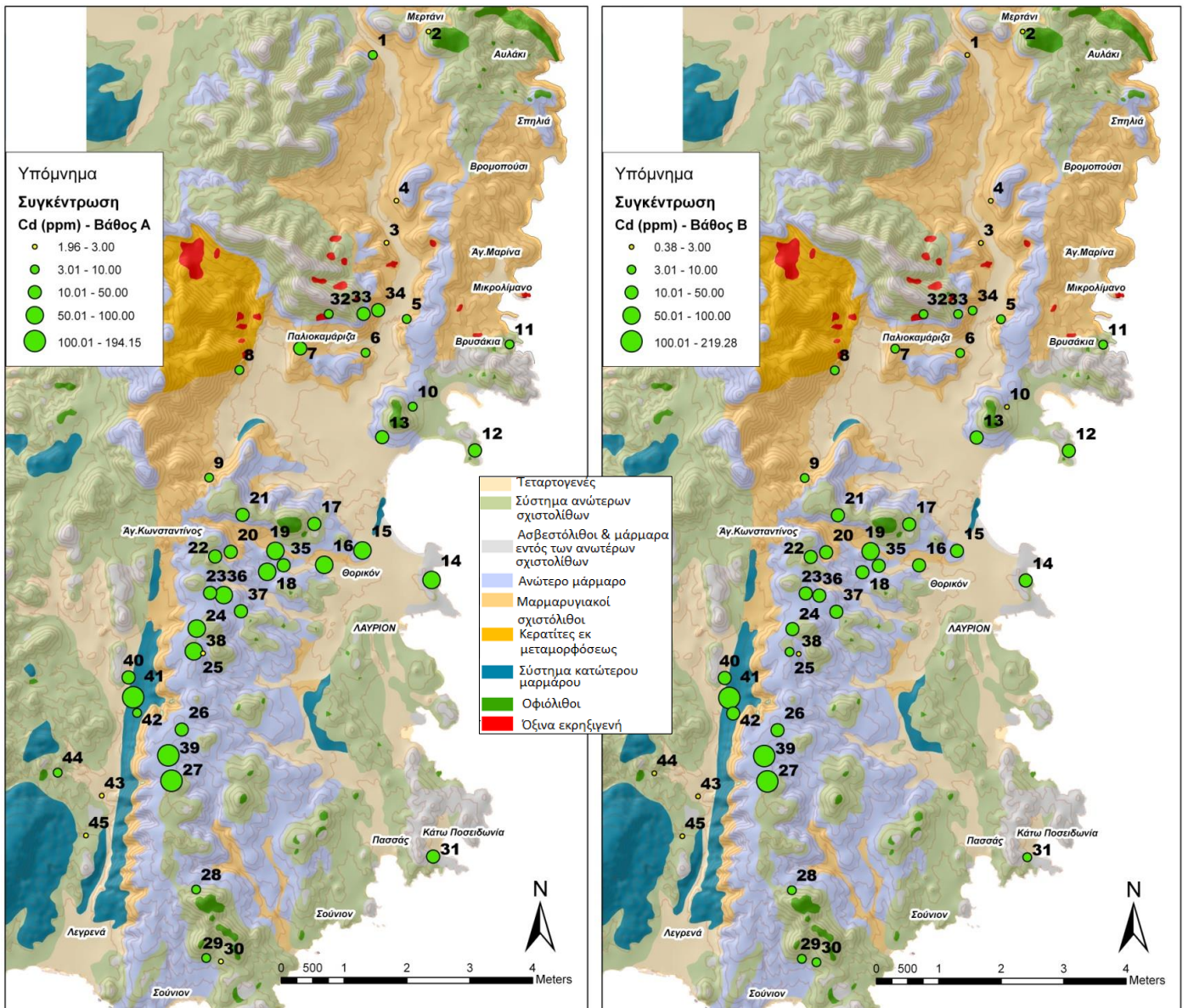


Διάγραμμα 29. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Cd στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Όσον αφορά στο αναγώγιμο κλάσμα, η έντονη παρουσία του Cd που εντοπίστηκε οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο ουδέτερο προς αλκαλικό pH των εδαφικών δειγμάτων (τα υπό μελέτη εδάφη έχουν τιμές pH 6.5 - 8.3). Σε εδάφη που το pH είναι μεγαλύτερο του 7.5, τα υδροξείδια του Fe είναι κατάλληλες θέσεις για την απορρόφηση του Cd (Favas et al., 2011). Αντιθέτως η περιεκτικότητα Cd στο οξειδώσιμο κλάσμα κινείται σε χαμηλότερα επίπεδα με ποσοστό απελευθέρωσης στο βάθος A και B 10 % και 13 % αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει διότι το Cd δεν δεσμεύεται ισχυρά σε αυτό το κλάσμα όπως υποστηρίζει ο Sposito (1982) και ο Banerjee (2003). Οι μικρότερες τιμές των συντελεστών σταθερότητας των οργανικών συμπλόκων του Cd, θα μπορούσαν να συμβάλουν σε αυτό το συμπέρασμα (Mahanta και Bhattacharyya, 2011).

Όσον αφορά το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων Cd στα υπό μελέτη εδάφη, η συντριπτική πλειοψηφία ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 3 ppm. Πιο συγκεκριμένα για το βάθος A, μόνο 4 εδαφικά δείγματα (2A, 3A, 43A & 45A) είναι εντός του ορίου με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 2 - 3 ppm, ενώ τα υπόλοιπα 41 εδαφικά δείγματα ξεπερνούν το παραπάνω όριο με τις τιμές να κυμαίνονται πάνω από 3 ppm έως και 194 ppm. Αντίστοιχα για το βάθος B, 7 εδαφικά δείγματα είναι εντός των ορίων με εύρος τιμών από 0.4 - 2 ppm, ενώ τα υπόλοιπα 38 εδαφικά δείγματα ξεπερνούν το ανώτατο όριο μέχρι και 73 φορές, με τις τιμές να κυμαίνονται από 4 - 219 ppm. Οι τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις Cd είναι αναμενόμενες λόγω του ότι το Cd αποκτάται ως υποπροϊόν της τήξης του σφαλερίτη (ZnS), το οποίο υποκαθιστά σε ορισμένα σημεία τον Zn στον κρύσταλλο του σφαλερίτη (ZnS) και δίνει μικτούς κρυστάλλους (Alloway, 1990). Το Cd είναι στενά συνδεδεμένο γεωχημικά με τον Zn, λόγω του ότι τα δύο στοιχεία έχουν παρόμοιες ιοντικές δομές και ηλεκτραρνητικότητες. Έτσι λόγω της έντονης εκμετάλλευσης της μεταλλοφορίας των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων της περιοχής από τα αρχαία χρόνια και ιδιαίτερα από την αναγέννηση της Λαυρεωτικής από το 1860 μέχρι και το 1989, κατέληξε η περιοχή να είναι βαριά ρυπασμένη με Cd έως και σήμερα.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Cd (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 19).



Χάρτης 19. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Cd (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0-10 cm (A) και 10-30 cm (B).

Μόλυβδος

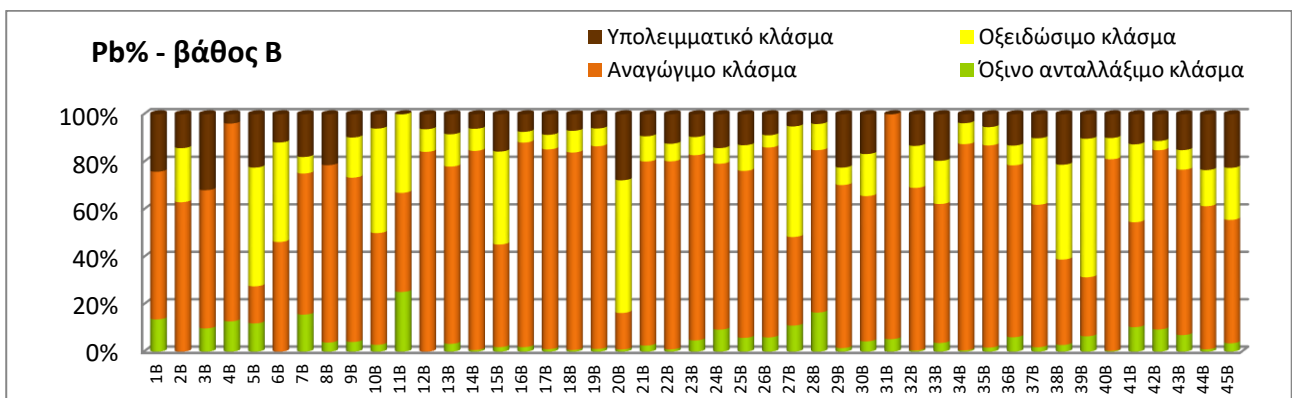
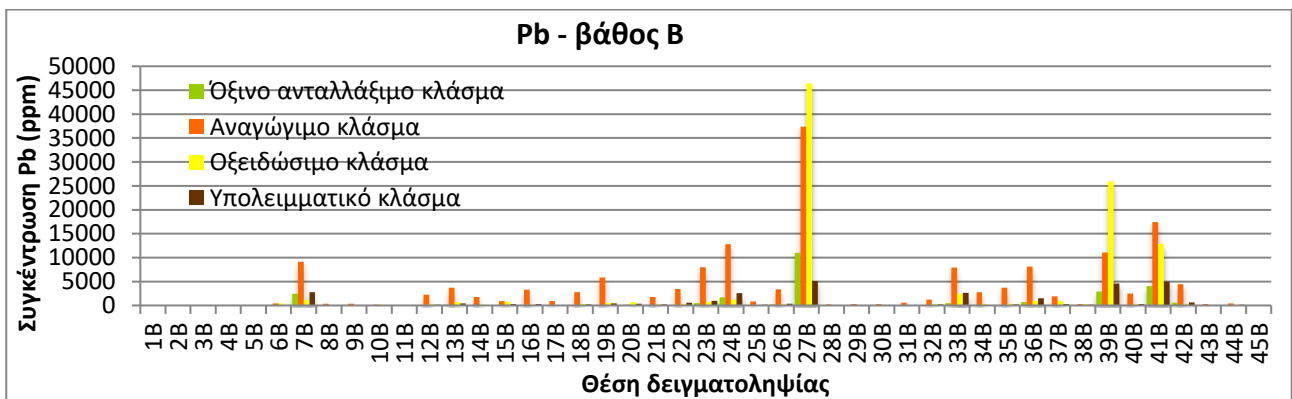
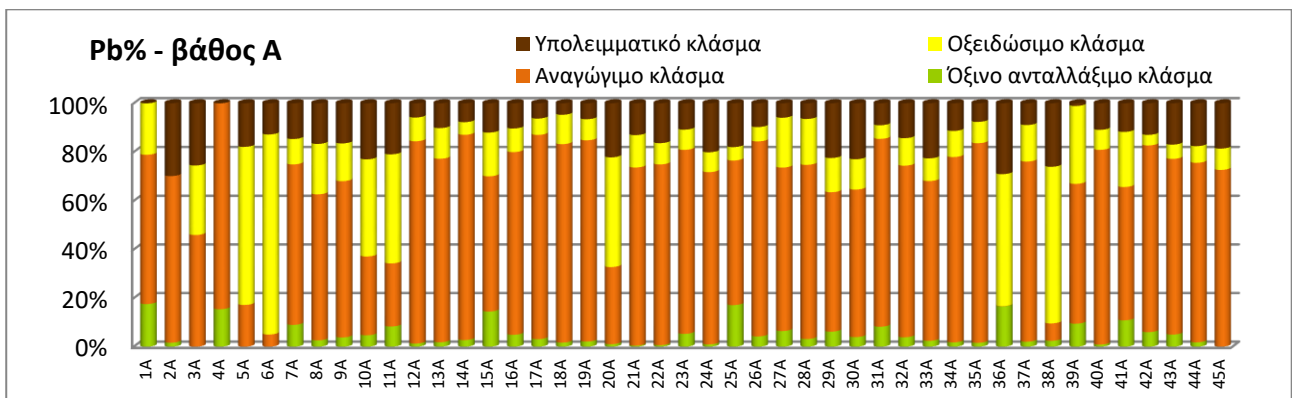
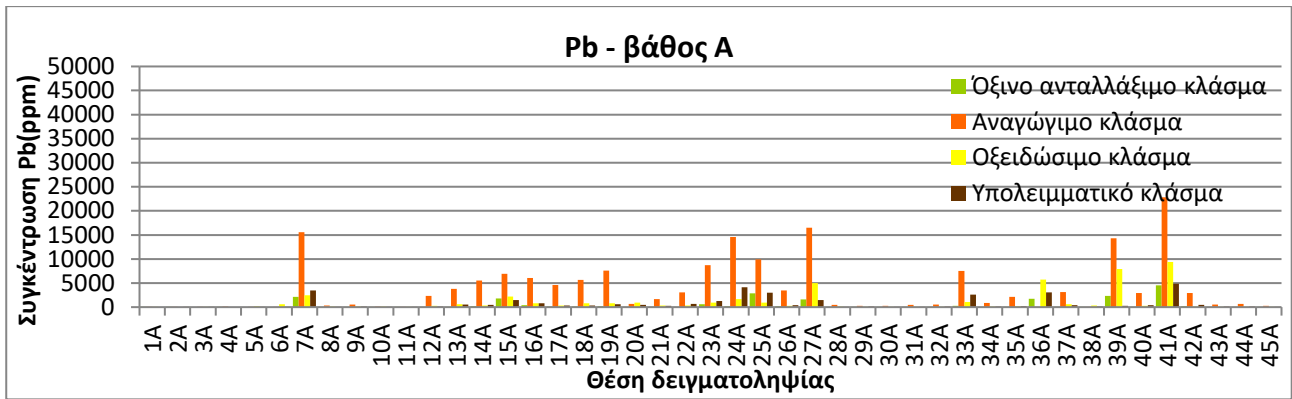
Βάθος 0-10 cm (A)

Η κυρίαρχη παρουσία Pb εντοπίζεται στο αναγώγιμο κλάσμα και στα δύο βάθη. Συγκεκριμένα στο βάθος A, το ποσοστό Pb που βρέθηκε στο αναγώγιμο κλάσμα φτάνει το 62 % επί του συνόλου με τις τιμές να κυμαίνονται από 11 ppm - 22820 ppm. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις στο οξειδώσιμο κλάσμα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξης των μη ανιχνεύσιμο - 9391 ppm και με ποσοστό απελευθέρωσης 19 %. Τα υπόλοιπα κλάσματα κατέχουν εμφανώς μικρότερα ποσοστά με τις τιμές να κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμο - 4133 ppm για το υπολειμματικό κλάσμα και από μη ανιχνεύσιμο - 4518 ppm για το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα με τα ποσοστά απελευθέρωσης να φτάνουν μόλις το 14 % και 5 % αντίστοιχα.

Βάθος 10-30 cm (B)

Όσον αφορά το βάθος B, η παρουσία του Pb ακολουθεί την ίδια κατανομή με αυτή του βάθους A. Στο αναγώγιμο κλάσμα οι συγκεντρώσεις Pb κυμαίνονται από 31 ppm - 37352 ppm με ποσοστό απελευθέρωσης 65 %. Το οξειδώσιμο κλάσμα κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμο - 46370 ppm με αντίστοιχο ποσοστό απελευθέρωσης 17 %. Αντίστοιχα το υπολειμματικό κλάσμα έχει εύρος τιμών από μη ανιχνεύσιμο - 5091 ppm και ποσοστό απελευθέρωσης 13 %, ενώ το όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα από μη ανιχνεύσιμο - 11000 ppm με το ποσοστό να φτάνει μόλις το 5 %.

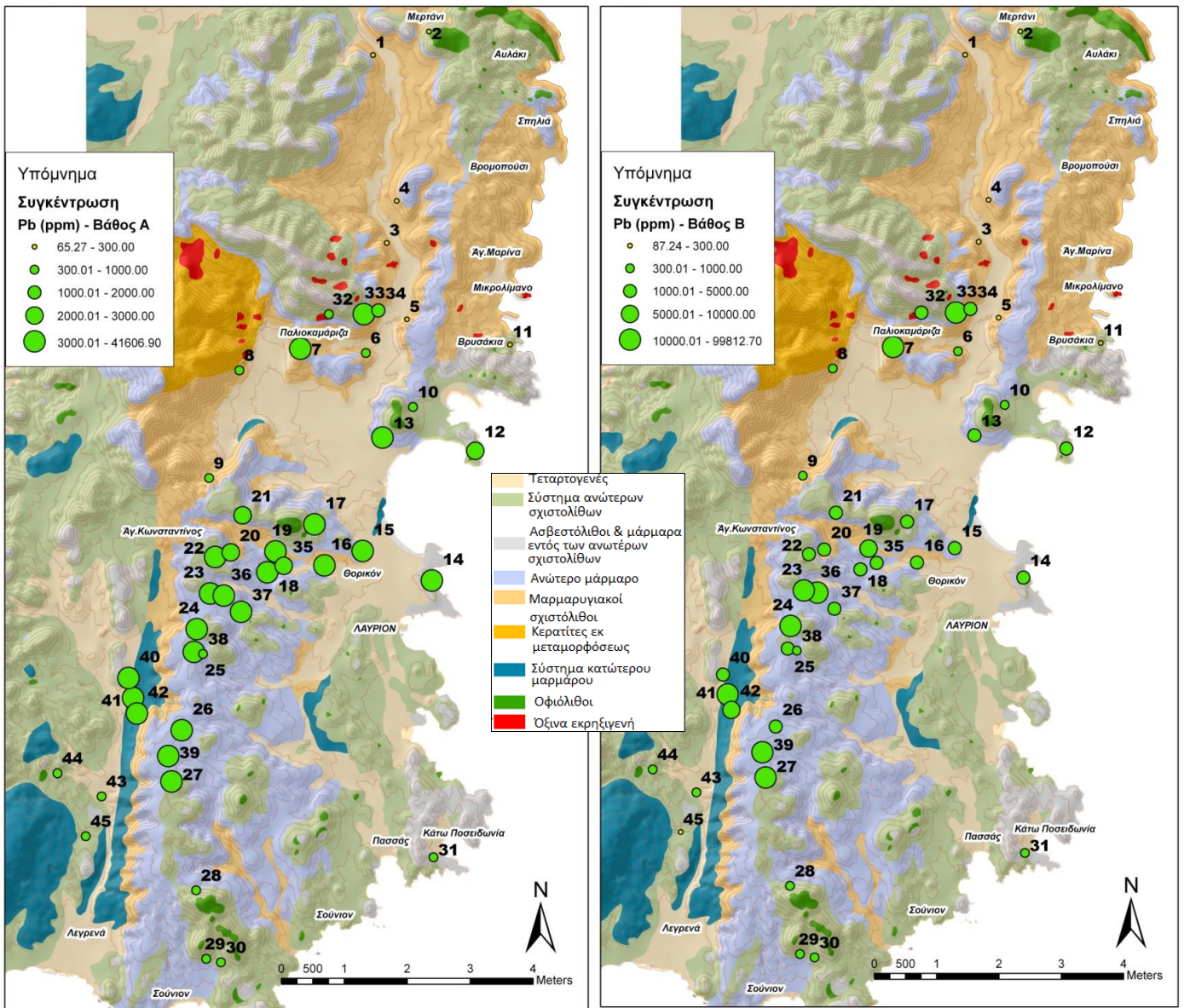
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεγαλύτερη παρουσία Pb έχει δεσμευτεί στα οξείδια Fe και Mn και στα δύο βάθη. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρόμοιων μελετών που πραγματοποιήθηκαν σε περιοχές μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων (Nanomi et al., 2011, Martinez et al., 2013). Αυτό συμβαίνει, διότι ο Pb έχει την τάση να απορροφάται (κυρίως στα αργίλικα ορυκτά, την οργανική ουσία και τα οξείδια Fe και Mn) και να καθιζάνει με τα Fe και Mn οξείδια. Τα οξείδια Fe και Mn είναι σημαντικοί δεσμευτές των μετάλλων σε εδάφη κυρίως με $pH > 7$ (Anju και Banerjee, 2010) και σε αλκαλικά εδάφη μπορεί να προκύψουν σταθερές φάσεις όπως είναι ο αιματίτης και ο γκαιτίτης (Arias et al., 2008). Όσον αφορά την παρουσία του Pb στο οξειδώσιμο κλάσμα θεωρείται αναμενόμενη, καθώς είναι γνωστό ότι η οργανική ουσία μπορεί να χρησιμεύσει ως παράγοντας ακινητοποίησης του Pb, μπορεί όμως και να διευκολύνει τη μεταφορά του στο έδαφος μέσω του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων (Adriano, 2001). Επίσης λόγω του ότι τα πετρώματα είναι εμπλουτισμένα σε Pb από την μεταλλοφορία της περιοχής (χαρακτηριστικό παράδειγμα ο γαληνίτης, PbS) ερμηνεύεται και η μικρή παρουσία Pb στο υπολειμματικό κλάσμα.



Διάγραμμα 30. Συγκεντρώσεις και ποσοστά απελευθέρωσης Pb στα τέσσερα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων BCR στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0 -10 cm (A) και 10 - 30 cm (B).

Γενικά, η περιεκτικότητα των εδαφών σε Pb κυμαίνεται από 2 - 200mg kg⁻¹ (Levinson, 1974). Σύμφωνα με τους Selinus et al. (2005) το ανώτερο επιτρεπτό όριο σε ολικές συγκεντρώσεις Pb ανέρχεται στα 50-300 ppm. Στην παρούσα μελέτη, το εύρος του άθροισματος των διαδοχικών εκχυλίσεων για το βάθος A κυμαίνεται από 65 ppm - 41607 ppm και αντίστοιχα για το βάθος B από 87 ppm - 99813 ppm. Έτσι, μόνο 6 εδαφικά δείγματα (1A, 2A, 3A, 4A, 5A & 11A) για το βάθος A και 7 εδαφικά δείγματα (1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 11B & 45B) για το βάθος B είναι εντός του επιτρεπτού ορίου. Όπως και εισαγωγικά έχει αναφερθεί η πρωτογενής θειούχος μεταλλοφορία του υπεδάφους της Λαυρεωτικής, η εκμετάλλευση από τα αρχαία χρόνια για παραγωγή αργύρου και μολύβδου καθώς και η νεότερη ιστορία με την λειτουργία για πάνω από έναν αιώνα της μεταλλουργικής βιομηχανίας οδήγησαν σε αυτές τις υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι υπάρχουν εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν έως και 138 φορές το ανώτατο επιτρεπτό όριο, καταλαβαίνει κανείς την έκταση της ρύπανσης στην περιοχή.

Γεωγραφική απεικόνιση της κατανομής των συγκεντρώσεων Pb (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων), με αυτά που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο να έχουν σημειωθεί με πράσινο χρώμα (χάρτης 20).



Χάρτης 20. Γεωγραφική κατανομή συγκεντρώσεων Pb (άθροισμα διαδοχικών εκχυλίσεων) στην περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου για τα βάθη 0-10 cm (Α) και 10-30 cm (Β).

3.3 Εκτίμηση Περιβαλλοντικού Κινδύνου

Νικέλιο. Για το βάθος A για τα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο ισχύουν τα εξής: στα εδαφικά δείγματα 6A, 7A, 13A, 16A, 19A, 21A, 28A και 38A δεν υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης Ni, σε 25 εδαφικά δείγματα (2A, 11A, 12A, 14A, 15A, 17A, 18A, 22A-26A, 29A-31A, 33A-37A, 40A, 42A-45A) είναι χαμηλός ο κίνδυνος και σε 4 εδαφικά δείγματα (27A, 32A, 39A και 41A) ο κίνδυνος είναι μέτριος. Αντίστοιχα για το βάθος B, στα εδαφικά δείγματα 2B, 10B, 11B, 13B, 17B, 22B, 28B, 38B και 39B δεν υπάρχει κίνδυνος, στα εδαφικά σημεία, 1B, 6B, 7B, 12B, 14B-16B, 18B, 19B, 21B, 23B-26B, 29B, 30B, 32B-37B, 40B, 41B και 43B-45B ο κίνδυνος είναι χαμηλός και στα εδαφικά δείγματα 27B και 42B ο κίνδυνος ρύπανσης Ni είναι μέτριος.

Χρώμιο. Από τα 18 συνολικά σημεία που ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο, μόνο τα σημεία 23A, 36A και 38A δεν εμφανίζουν κίνδυνο ρύπανσης Cr. Τα υπόλοιπα εδαφικά δείγματα στο βάθος A (2A, 10A, 11A, 17A, 25A, 27A, 30A, 33A, 35A, 37A, 39A, 41A, 42A, 44A και 45A) έχουν χαμηλό κίνδυνο. Αντίστοιχα για το βάθος B, σε 14 εδαφικά δείγματα (2B, 10B, 11B, 16B, 17B, 23B, 25B, 27B, 30B, 35B-37B, 39B, 44B & 45B) ο κίνδυνος είναι χαμηλός και στο εδαφικό δείγμα 33B ο κίνδυνος είναι μέτριος.

Κοβάλτιο. Στην περίπτωση του Co δεν εφαρμόσαμε τον δείκτη επικινδυνότητας, λόγω του ότι οι συγκεντρώσεις των βιοδιαθέσιμων μορφών αλλά και του άθροισματος των διαδοχικών εκχυλίσεων κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα να μην θεωρείται επιβαρυνμένη η περιοχή μελέτης από το συγκεκριμένο στοιχείο.

Ψευδάργυρος. Για τα δείγματα που ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο ισχύουν τα εξής: στο βάθος A, το εδαφικό δείγμα 6A δεν εμφανίζει κίνδυνο, τα εδαφικά δείγματα 1A, 3A-5A, 7A-10A, 12A, 20A, 21A, 28A-34A, 37A, 38A, 40A, 43A και 44A έχουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης Zn, ενώ μέτριο κίνδυνο εμφανίζουν τα εδαφικά δείγματα 3A, 15A-19A, 22A-26A, 35A, 36A και 42A. Τα εδαφικά δείγματα 14A, 39A και 41A εμφανίζουν υψηλό κίνδυνο, ενώ το 27A παρουσιάζει πολύ υψηλό κίνδυνο. Αντίστοιχα για το βάθος B, μόνο το εδαφικό δείγμα 4B δεν παρουσιάζει κίνδυνο ρύπανσης από Zn. Τα εδαφικά δείγματα 1B, 6B, 8B-10B, 12B-14B, 17B, 22B, 23B, 26B, 28B-30B, 32B-34B, 37B, 38B, 40B, και 44B παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο, ενώ τα εδαφικά δείγματα 7B, 15B, 16B, 18B, 19B, 21B, 24B, 25B, 27B, 31B, 36B και 41B παρουσιάζουν μέτριο κίνδυνο. Τα εδαφικά δείγματα 35B, 39B και 42B παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο.

Κάδμιο. Το εδαφικό δείγμα στο σημείο 38A είναι το μόνο που δεν εμφανίζει κίνδυνο ρύπανσης από το Cd. Τα εδαφικά δείγματα 32A και 44A παρουσιάζουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης, ενώ τα 4A, 6A-9A, 21A, 22A, 30A, 34A, 37A και 40A παρουσιάζουν μέτριο κίνδυνο ρύπανσης. Τα εδαφικά δείγματα 5A, 10A-20A, 23A-29A, 31A, 33A, 35A, 36A, 39A και 41A παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο ρύπανσης, ενώ πολύ υψηλό κίνδυνο ρύπανσης παρουσιάζουν τα εδαφικά δείγματα 1A και 42A. Αντίστοιχα για το βάθος B, το εδαφικό δείγμα 44B παρουσιάζει χαμηλό κίνδυνο, ενώ τα εδαφικά δείγματα 6B, 8B, 10B, 12B-15B, 17B, 20B-22B, 28B, 32B, 33B και 40B παρουσιάζουν μέτριο κίνδυνο. Υψηλό κίνδυνο ρύπανσης παρουσιάζουν 19 εδαφικά δείγματα (5B, 7B, 9B, 11B, 16B, 18B, 19B, 23B, 24B, 26B, 27B, 29B-31B, 34B-37B και 41B) και πολύ υψηλό κίνδυνο παρουσιάζουν τα 25B, 39B και 42B.

Μόλυβδος. Για τα εδαφικά δείγματα που ξεπερνούσαν το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 300 ppm ισχύουν τα εξής για το βάθος A: τα εδαφικά δείγματα 5A, 6A, 21A και 45A δεν έχουν κίνδυνο ρύπανσης από Pb, ενώ τα εδαφικά δείγματα 7A-10A, 12A-14A, 16A-20A, 22A-24A, 26A-35A, 37A-40A και 42A-44A έχουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης. Επίσης, τα εδαφικά δείγματα 15A, 25A, 36A και 41A εμφανίζουν μέτριο κίνδυνο. Αντίστοιχα για το βάθος B, το εδαφικό δείγμα 6B, 12B και 40B δεν εμφανίζει κίνδυνο, ενώ τα εδαφικά δείγματα 8B -10B, 13B-26B, 29B-39B και 41B-44B εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο. Τα εδαφικά δείγματα 7B, 27B και 28B εμφανίζουν μέτριο κίνδυνο ρύπανσης Pb.

Πίνακας 20. Χρωματική απεικόνιση βάσει του κινδύνου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στις θέσεις δειγματοληψίας, όπου A: βάθος 0-10 cm και B: βάθος 10-30 cm.

	δεν υπάρχει κίνδυνος		χαμηλός κίνδυνος		μέτριος κίνδυνος		υψηλός κίνδυνος		πολύ υψηλός κίνδυνος			
	NiA	NiB	CrA	CrB	CoA	CoB	ZnA	ZnB	CdA	CdB	PbA	PbB
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												
32												
33												
34												
35												
36												
37												
38												
39												
40												
41												
42												
43												
44												
45												

3.4 Ανάλυση των σχέσεων μεταξύ των μετάλλων στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου

Αρχικά παρουσιάζονται οι περιγραφικές στατιστικές παράμετροι για το βάθος A και B της περιοχής της Λαυρεωτικής χερσονήσου.

Πίνακας 21. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της Λαυρεωτικής για το βάθος 0-10 cm (A)

	Πλήθος (N)	Ελάχιστο	Μέσος	Μέγιστο
ZnA	45	69.07	7738±10997	38100.50
CdA	45	1.96	34±434	194.15
PbA	45	65.27	6203±8811	41606.90
CoA	45	0.00	24±13	45.84
NiA	45	8.05	146±99	646.91
CrA	45	13.70	105±65	242.13

Πίνακας 22. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της Λαυρεωτικής για το βάθος 10-30 cm (B)

	Πλήθος (N)	Ελάχιστο	Μέσος	Μέγιστο
ZnB	45	58.40	6177±11229	55031.00
CdB	45	0.38	26±44	219.28
PbB	45	87.24	7128±16808	99812.70
CoB	45	2.69	25±15	60.97
NiB	45	31.17	154±106	539.72
CrB	45	15.86	103±66	270.84

3.4.1 Factor Analysis

Στην συνέχεια εφαρμόστηκε το στατιστικό εργαλείο Factor Analysis. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι δείκτες για τον έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων για το βάθος A της περιοχής μελέτης, οι οποίοι όπως φαίνεται επιτρέπουν την στατιστική ανάλυση.

Πίνακας 23. Δείκτες ποιότητας δεδομένων KMO και Bartlett's Test για το βάθος A.

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy.		0.704	>0.5
Bartlett's Test of Sphericity	Approx. Chi-Square df Sig.	102.995 15 0.000	<0.05

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών (ενδοσυνάφεια – correlation matrix). Έτσι παρατηρείται ότι ο Zn συσχετίζεται με το Cd με βαθμό 0.798 και με τον Pb με βαθμό 0.723. Επίσης, συσχετίζεται ο Pb με το Cd με βαθμό συσχέτισης 0.777. Τέλος, εμφανίζεται ένας σχετικά ασθενής συσχετισμός μεταξύ του Ni και του Cr με βαθμό 0.559.

Πίνακας 24. Πίνακας συσχετισμών (Correlation Matrix) μεταξύ των μετάλλων για το βάθος A της Λαυρεωτικής.

	ZnA	CdA	PbA	CoA	NiA	CrA
ZnA	1.000					
CdA	0.798	1.000				
PbA	0.723	0.777	1.000			
CoA	-0.015	0.059	0.070	1.000		
NiA	0.083	0.173	0.150	0.076	1.000	
CrA	0.219	0.235	0.218	-0.008	0.559	1.000

Στην συνέχεια εξήχθησαν οι παράγοντες, που εξηγούν τον τρόπο που συσχετίζεται το σύνολο τιμών των βαρέων μετάλλων.

Οι ‘χρήσιμοι’ παράγοντες στην παρούσα μελέτη (δηλ. αυτοί που έχουν ιδιοτιμή πάνω από 1) ερμηνεύουν το 85 % της συνολικής διακύμανσης των μεταβλητών. Έτσι, ο παράγοντας 1 εξηγεί το 45.1 % της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στα μέταλλα Zn, Cd και Pb με συντελεστές βαρύτητας 0.917, 0.925 και 0.897 αντίστοιχα. Ο παράγοντας 2 εξηγεί το 23.2 % της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στα μέταλλα Ni και Cr, με συντελεστές βαρύτητας 0.888 και 0.865. Ο παράγοντας 3 εξηγεί το 16.7 % της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στο κοβάλτιο με συντελεστή βαρύτητας 0.995.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο παράγοντας 1 που συσχετίζει τα Zn, Cd και Pb και αφορά το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής διακύμανσης ερμηνεύεται απόλυτα από την αρχαία και πρόσφατη εκτεταμένη μεταλλευτική δραστηριότητα που επικράτησε στην περιοχή. Η εξόρυξη και επεξεργασία του γαληνίτη και του σφαλερίτη καταλήγουν στην κοινή παρουσία του Pb και του Zn. Η ισχυρή, όπως φάνηκε και από το correlation matrix, σχέση μεταξύ του Cd και του Zn είναι αναμενόμενη λόγω του ότι το Cd αποκτάται ως υποπροϊόν της τήξης του σφαλερίτη, ενώ είναι γνωστή η ισχυρή γεωχημικά σύνδεση τους. Έτσι ο παράγοντας 1 αφορά στα μέταλλα που συμμετείχαν αποκλειστικά στην μεταλλευτική δραστηριότητα του Λαυρίου.

Ο παράγοντας 2 συσχετίζει το Ni και Cr, στοιχεία που βρίσκονται στην περιοχή από την ύπαρξη οφιολίθων / πρασινιτών καθώς και των βασικών μελών των σχιστόλιθων του μητρικού πετρώματος της περιοχής.

Ο παράγοντας 3 αφορά μόνο στο στοιχείο του Co χωρίς να το συνδέει με κάποιο άλλο μέταλλο. Αυτό ίσως συμβαίνει λόγω της ανομοιογενούς κατανομής του Co στο βάθος A. Όπως παρατηρήθηκε και στην γεωχημική του ανάλυση δεν είναι ξεκάθαρο σε ποιο στάδιο συγκεντρώνεται αφού έφτασε στο αναγώγιμο κλάσμα το ποσοστό απελευθέρωσης 34 % και στο υπολειμματικό το 32 %. Για να εντοπιστεί η πιθανή ερμηνεία του συγκεκριμένου παράγοντα θα εφαρμοστεί και η Hierarchical Cluster Analysis για να δώσει καλύτερη εικόνα της υφιστάμενης κατάστασης

Πίνακας 25. Αποτελέσματα του Factor Analysis με την μέθοδο Principal Component Analysis στα εδάφη της Λαυρεωτικής - Βάθος A, παρουσιάζοντας τους παράγοντες που ερμηνεύουν την πλειονότητα των δεδομένων.

Rotated Component Matrix*			
στοιχείο	Παράγοντας		
	1	2	3
ZnA	0.917	0.059	-0.057
CdA	0.925	0.127	0.040
PbA	0.897	0.106	0.062
CoA	0.025	0.020	0.995
NiA	0.040	0.888	0.091
CrA	0.165	0.865	-0.066
% of variance	45.1	23.2	16.7

Extraction Method: Principal Component Analysis.
 Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.
 * Rotation converged in 4 iterations.

Στην συνέχεια εφαρμόστηκε το στατιστικό εργαλείο Factor Analysis και για το βάθος B. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι δείκτες για τον έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων για το βάθος B της περιοχής μελέτης, οι οποίοι όπως φαίνεται επιτρέπουν την συνέχεια της στατιστικής ανάλυσης.

Πίνακας 26. Δείκτες ποιότητας δεδομένων KMO και Bartlett's Test για το βάθος B.

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy.		0.670	>0.5
Bartlett's Test of Sphericity	Approx. Chi-Square df Sig.	195.832 15 0.000	<0.05

Στον πίνακα 27 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών (ενδοσυνάφεια – correlation matrix) για το βάθος B. Έτσι παρατηρείται ότι ο Zn συσχετίζεται πάλι με το Cd με βαθμό 0.959 και με τον Pb με βαθμό 0.828. Επίσης συσχετίζονται ο Pb με το Cd με βαθμό συσχέτισης 0.839. Τέλος, εμφανίζεται ξανά ο σχετικά ασθενής συσχετισμός μεταξύ του Ni και του Cr με βαθμό 0.616.

Πίνακας 27. Πίνακας συσχετισμών (Correlation Matrix) μεταξύ των μετάλλων για το βάθος B της Λαυρεωτικής.

	ZnB	CdB	PbB	CoB	NiB	CrB
ZnB	1.000					
CdB	0.959	1.000				
PbB	0.828	0.839	1.000			
CoB	0.157	0.105	-0.031	1.000		
NiB	-0.026	-0.068	-0.029	0.429	1.000	
CrB	0.164	0.072	0.095	0.419	0.616	1.000

Στην συνέχεια εξήχθησαν οι παράγοντες, που εξηγούν τον τρόπο που συσχετίζεται το σύνολο τιμών των βαρέων μετάλλων για το βάθος B (πίνακας 28).

Οι ‘χρήσιμοι’ παράγοντες για αυτό το βάθος είναι 2 και ερμηνεύουν το 79.2 % της συνολικής διακύμανσης των μεταβλητών. Έτσι, ο παράγοντας 1 εξηγεί το 46.5 % της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στα μέταλλα Zn, Cd και Pb με συντελεστές βαρύτητας 0.970, 0.975 και 0.924 αντίστοιχα. Ο παράγοντας 2 εξηγεί το 32.7 % της συνολικής διακύμανσης και αποδίδεται στα μέταλλα Co, Ni και Cr με συντελεστές βαρύτητας 0.734, 0.854 και 0.844 αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, φαίνεται ότι στο βάθος B οι σχέσεις των μετάλλων είναι πιο ξεκάθαρες ειδικά για τα λιθογενή μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, ο παράγοντας 1 αποδίδει την ίδια πληροφορία με αυτόν του βάθος A με τα ανθρωπογενούς προέλευσης μέταλλα από την μεταλλευτική δραστηριότητα. Ο παράγοντας 2 πλέον έχει συμπεριλάβει το Co μαζί με το Ni και το Cr και πιθανότατα αποδίδεται η γεωγενής τους προέλευση.

Πίνακας 28. Αποτελέσματα του Factor Analysis με την μέθοδο Principal Component Analysis στα εδάφη της Λαυρεωτικής - Βάθος Β, παρουσιάζοντας τους παράγοντες που ερμηνεύουν την πλειονότητα των δεδομένων.

Rotated Component Matrix*

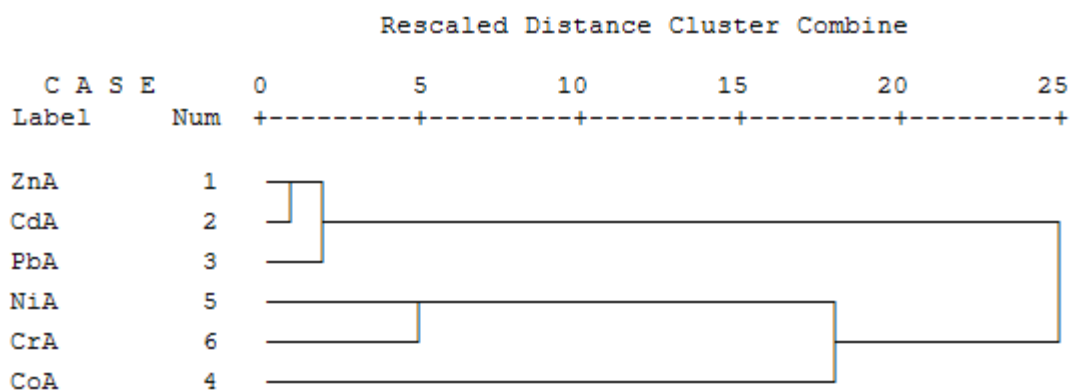
στοιχείο	Παράγοντας	
	1	2
ZnB	0.970	0.094
CdB	0.975	0.015
PbB	0.924	-0.012
CoB	0.067	0.734
NiB	-0.089	0.854
CrB	0.093	0.844
% of variance	46.5	32.7

Extraction Method: Principal Component Analysis.
 Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.
 * Rotation converged in 3 iterations

3.4.2 Hierarchical Cluster Analysis

Στην συνέχεια της εργασίας, τα δεδομένα για το βάθος Α επεξεργάστηκαν με το στατιστικό εργαλείο Hierarchical cluster analysis (ανάλυση κατά συστάδες) με σκοπό να εντοπιστούν οι 'συγγενικές' σχέσεις μεταξύ των μετάλλων και να απεικονιστούν σε δενδρόγραμμα.

Δενδρόγραμμα 3. Σχέσεις των μετάλλων για το βάθος Α της Λαυρεωτικής χερσονήσου, σύμφωνα με την Ward Method.



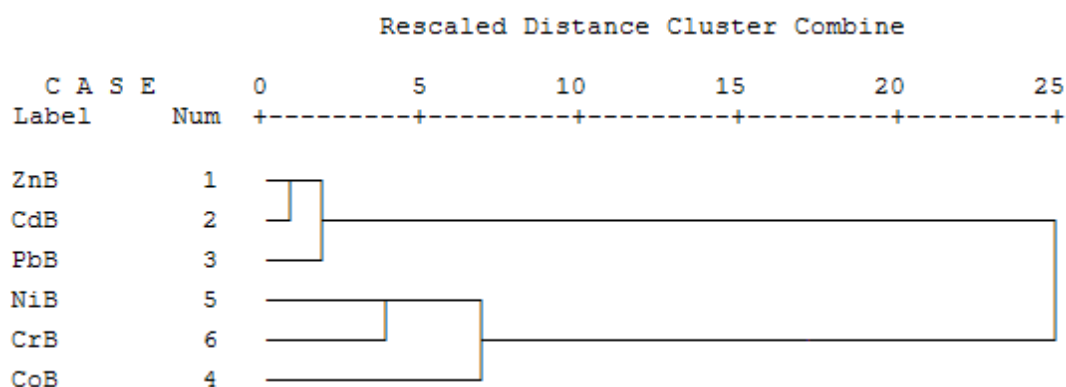
Όπως φαίνεται και στο δενδρόγραμμα 3, οι σχέσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των υπό μελέτη μετάλλων χωρίζονται σε 2 βασικές ομάδες.

Η πρώτη αφορά την ομάδα των Zn, Cd και Pb, με την ισχυρότερη σχέση να παρουσιάζεται μεταξύ των Zn και Cd, επιβεβαιώνοντας τις προαναφερθείσες θεωρίες και διαχωρίζοντας τα ανθρωπογενούς προέλευσης μέταλλα από τα υπόλοιπα.

Η δεύτερη ομάδα, αφορά κυρίως το Ni και Cr σε μία ασθενή μεταξύ τους συσχέτιση, με το Co αφενός να ανήκει στην ίδια ομάδα αλλά αφετέρου να κρατά μεγάλη στατιστικά απόσταση από τα 2 μέταλλα. Έτσι η ομάδα αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιπροσωπεύει τα γεωγενούς προέλευσης μέταλλα.

Τα δεδομένα του βάθους B επεξεργάστηκαν με το στατιστικό εργαλείο Hierarchical cluster analysis όπως και στο βάθος A.

Δενδρόγραμμα 4. Σχέσεις των μετάλλων για το βάθος B της Λαυρεωτικής χερσονήσου, σύμφωνα με την Ward Method.



Όπως φαίνεται στο δενδρόγραμμα 4, οι σχέσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των υπό μελέτη μετάλλων χωρίζονται σε 2 βασικές ομάδες και είναι οι ίδιες με αυτές του βάθους A. Η πρώτη αφορά την ομάδα των Zn, Cd και Pb, με την ισχυρότερη σχέση να παρουσιάζεται πάλι μεταξύ των Zn και Cd, για τους ίδιους λόγους που έχουν αναφερθεί και πρωτύτερα. Η δεύτερη ομάδα, αφορά πάλι κυρίως το Ni και Cr σε μία ασθενή μεταξύ τους συσχέτιση, με το Co όμως αυτή την φορά να έχει μικρύνει την απόσταση του από τα 2 μέταλλα.

3.5 Ομαδοποίηση αποτελεσμάτων βάσει του χάρτη Χρήσεων Γης

Συνδυάζοντας τα παραπάνω κεφάλαια, δίνεται η δυνατότητα να ομαδοποιηθούν τα αποτελέσματα και να εξαχθεί μια συνολική εικόνα βάσει των κατηγοριών χρήσεων γης της περιοχής μελέτης. Οι θέσεις δειγματοληψίας που ανήκουν στις κατηγορίες χρήσεων γης συνοψίζονται στον πίνακα 29, καθώς και οι επικρατούσες εδαφολογικές συνθήκες.

Πίνακας 29. Εδαφολογικές παράμετροι των θέσεων δειγματοληψίας βάσει των χρήσεων γης.

	Σύνθετα συστήματα καλλιέργειας	Γη που καλύπτεται κυρίως από γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης	Σκληροφυλλική βλάστηση	Δάση κωνοφόρων	Μεταβατικές δασώδεις & θαμνώδεις εκτάσεις	Διακεκομμένη αστική ζώνη	Βιομηχανική ή εμπορική ζώνη	Χώρος εξόρυξης ορυκτών
Θέσεις δειγματοληψίας	1, 2, 4, 13	3, 6, 7, 8, 11, 40, 43, 44, 45	5, 10, 12, 16, 17, 18, 20, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 39	9, 21, 22, 36, 41	19, 23, 28, 31, 33, 34, 35, 38, 42	14, 32	37	15
pH 0-10 cm (A)	7.5-7.9	6.5-8.0	7.1-8.1	6.4-7.8	7.3-8.2	7.5-8.1	7.9	7.7
pH 10-30 cm (B)	7.8-8.0	6.6-8.1	7.6-8.3	6.7-7.9	7.4-8.1	7.7-8.2	7.9	8.0
Eh 0-10 cm (A)	169-260	167-300	205-303	250-320	225-301	275-281	240	246
Eh 10-30 cm (B)	166-225	165-310	185-292	247-281	234-303	242-302	243	223
Οργανική ουσία 0-10 cm (A)	2.5-7.0	1.7-9.6	2.1-13.7	3.7-10.3	2.6-8.8	3.7-8.4	11.7	5.1
Οργανική ουσία 10-30 cm (B)	1.8-3.2	1.9-9.7	0.8-4.6	1.7-4.2	0.6-4.5	2.8-2.9	6.0	4.7
CaCO ₃ 0-10 cm (A)	1.6-17.5	0.4-25	0.2-39.5	0.2-21.7	0.3-31.3	0.9-24.4	30.0	19.9
CaCO ₃ 10-30 cm (B)	2.1-12.7	0.8-38.5	0.2-42.6	0.5-27.9	0.1-23.0	0.8-11.6	19.9	29.9

Σύνθετα συστήματα καλλιέργειας. Τα εδαφικά δείγματα που εντοπίζονται στις παραπάνω εκτάσεις παρουσιάζουν ελαφρά έως μέτριο αλκαλικό pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία στο βάθος 0-10 cm είναι χαμηλή προς μέση, ενώ στο βάθος 10-30 cm μειώνεται και τα εδάφη χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλής έως χαμηλής περιεκτικότητας. Όσον αφορά στον ολικό ασβεστόλιθο τα εδάφη χαρακτηρίζονται από μη εφοδιασμένα έως μαργώδη. Η πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων είναι επιβαρυνμένα με Cd, ενώ εμφανίζεται και χαμηλός κίνδυνος Zn και Ni.

Γη που καλύπτεται κυρίως από γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης. Τα εδαφικά δείγματα που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία εμφανίζουν ελαφρά όξινη έως μέτρια αλκαλικές συνθήκες pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία είναι πολύ χαμηλή έως μέση και στα δύο βάθη. Ο ολικός ασβεστόλιθος εμφανίζει και σε αυτή την ομάδα αποκλίσεις με τα εδάφη να χαρακτηρίζονται από μη εφοδιασμένα σε CaCO₃ έως μάργα. Η πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζουν κίνδυνο στο Cd, ενώ σε αρκετά σημεία παρουσιάζεται χαμηλός κίνδυνος στον Zn, τον Pb και στο Ni.

Σκληροφυλλική βλάστηση. Στην συγκεκριμένη κατηγορία χρήσης γης ανήκουν 14 εδαφικά δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν ουδέτερες έως μέτρια αλκαλικές συνθήκες pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία κυμαίνεται από χαμηλή έως υψηλή στο βάθος 0-10 cm και πολύ χαμηλή έως μέση περιεκτικότητα στο βάθος 10-30 cm. Ο ολικός ασβεστόλιθος εμφανίζει μεγάλο εύρος τιμών και στα δύο βάθη, με αποτέλεσμα τα εδάφη να χαρακτηρίζονται μη εφοδιασμένα σε CaCO₃ έως ασβεστώδη. Η πλειονότητα των εδαφικών σημείων εμφανίζει χαμηλό κίνδυνο στο Ni και τον Pb ενώ υπάρχει υψηλός κίνδυνος στον Zn, το Cd.

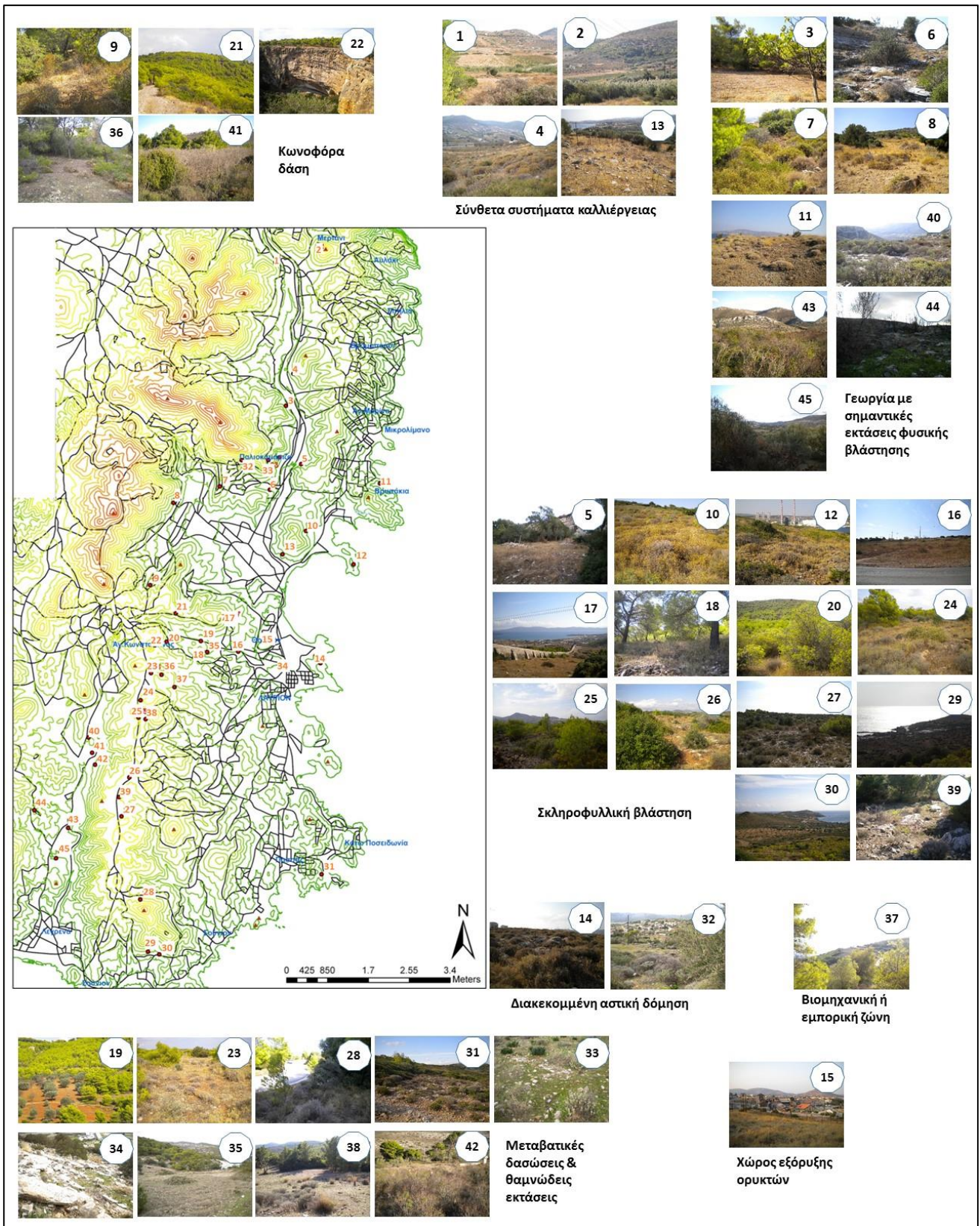
Δάση κωνοφόρων. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται εντός των κωνοφόρων δασών εμφανίζουν αρκετά διαφορετικές συνθήκες pH, εφόσον χαρακτηρίζονται από ελαφρά όξινα έως μέτρια αλκαλικά εδάφη. Οι συνθήκες Eh είναι οξειδωτικές όπως σε όλα τα υπό μελέτη εδάφη. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία στο βάθος 0-10 cm είναι χαμηλή έως υψηλή, ενώ στο βάθος 10-30 cm είναι από πολύ χαμηλή έως μέση. Όσον αφορά τον ολικό ασβεστόλιθο, τα εδαφικά δείγματα χαρακτηρίζονται ως μη εφοδιασμένα σε CaCO₃ έως μάργα και στα δύο βάθη. Όλα τα εδαφικά σημεία είναι ισχυρώς επιβαρυνμένα σε Cd, ενώ υπάρχει κίνδυνος και στον Zn. Το Ni και ο Pb εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο.

Μεταβατικές δασώδεις & θαμνώδεις εκτάσεις. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται εντός των παραπάνω εκτάσεων παρουσιάζουν ουδέτερες έως μέτρια αλκαλικές συνθήκες pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Επίσης τα υπό μελέτη εδαφικά δείγματα έχουν χαμηλή έως μέση περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και στα δύο βάθη. Ο ολικός ασβεστόλιθος παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών, όπως και στην ομάδα της σκληροφυλλικής βλάστησης, με αποτέλεσμα τα εδάφη να χαρακτηρίζονται μη εφοδιασμένα σε CaCO₃ έως μάργα. Το Cd αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την περιοχή, ο Zn μέτριο, ενώ το Ni ο Pb και ελάχιστα το Cr αποτελούν χαμηλό κίνδυνο.

Διακεκομμένη αστική ζώνη. Τα εδαφικά δείγματα που βρίσκονται σε αυτή την ζώνη παρουσιάζουν ελαφρά έως μέτρια αλκαλικό περιβάλλον pH και οξειδωτικές συνθήκες. Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία στο βάθος 0-10 cm είναι χαμηλή έως μέσης περιεκτικότητας, ενώ στο βάθος 10-30 cm είναι χαμηλή. Τα ολικά ανθρακικά εμφανίζουν μεγάλο εύρος τιμών, εφόσον κυμαίνονται στο βάθος 0-10 cm από μη εφοδιασμένα έως μάργα και στο βάθος 10-30 cm από επίσης μη εφοδιασμένα έως μαργώδη. Ο κίνδυνος επιβάρυνσης Ni Zn, και Pb είναι χαμηλός, ενώ το Cd αποτελεί κίνδυνο στα εδάφη.

Βιομηχανική ή εμπορική ζώνη. Το εδαφικό δείγμα που βρίσκεται εντός βιομηχανικής ζώνης, λήφθηκε έξω από τις εγκαταστάσεις της ΕΒΟ-ΠΥΡΚΑΛ. Χαρακτηρίζεται από μέτρια αλκαλικό περιβάλλον pH και οξειδωτικές συνθήκες. Στο βάθος 0-10 cm η οργανική ουσία είναι υψηλή, ενώ στο βάθος 10-30 cm μειώνεται στο μισό και χαρακτηρίζεται μέσης περιεκτικότητας. Ως προς τον ολικό ασβεστόλιθο, το δείγμα χαρακτηρίζεται μάργο. Ο κίνδυνος επιβάρυνσης είναι χαμηλός για το Ni και το Cr, τον Zn και τον Pb ενώ υψηλός για το Cd.

Χώρος εξόρυξης ορυκτών. Το εδαφικό δείγμα που βρίσκεται εντός χώρου εξόρυξης ορυκτών λήφθηκε έξω από τις εγκαταστάσεις της παλαιάς Γαλλικής Εταιρείας Μεταλλείων Λαυρίου (Compagnie Francaise des Mines du Laurium), πλέον Τεχνολογικό Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου. Χαρακτηρίζεται από ελαφρά έως μέτρια αλκαλικό περιβάλλον pH και οξειδωτικές συνθήκες Eh. Είναι μέσης περιεκτικότητας σε οργανική ουσία με μικρή διαφορά ανάμεσα στα δύο βάθη. Ως προς τον ολικό ασβεστόλιθο, το δείγμα χαρακτηρίζεται μάργο. Ο κίνδυνος επιβάρυνσης είναι χαμηλός για το Ni, μέτριος για τον Zn και Pb και υψηλός για το Cd.



Εικόνα 13. Φωτογραφίες από τις θέσεις δειγματοληψίας, ομαδοποιημένες βάσει χρήσεων γης.

Πίνακας 30. Συγκεντρώσεις μετάλλων (ppm) και χρωματική απεικόνιση βάσει του κινδύνου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στις θέσεις δειγματοληψίας βάσει των χρήσεων γης όπου Α: βάθος 0-10 cm και Β: βάθος 10-30 cm.

		δεν υπάρχει κίνδυνος		χαμηλός κίνδυνος				μέτριος κίνδυνος		υψηλός κίνδυνος			πολύ υψηλός κίνδυνος	
		NiA	NiB	CrA	CrB	CoA	CoB	ZnA	ZnB	CdA	CdB	PbA	PbB	
Σύνθετα συστήματα καλλιέργειας	1	67	106	20	48	16	14	742	419	3	0.4	171	116	
	2	173	384	129	239	34	30	80	69	2	1	65	114	
	4	30	58	34	34	34	20	681	375	3	1	173	147	
	13	118	113	84	84	45	17	6606	6428	31	26	5023	4925	
Γη που καλύπτεται κυρίως από γεωργία με σημαντικές εκτάσεις φυσικής βλάστησης	3	48	31	14	38	42	44	348	177	2	2	163	137	
	6	78	80	60	61	4	11	1035	687	8	8	759	956	
	7	142	147	63	74	30	15	3926	2854	13	8	23628	15378	
	8	34	49	50	49	15	12	562	429	3	6	572	528	
	11	310	238	173	185	10	8	69	58	3	4	138	87	
	40	112	109	70	66	32	36	3204	3946	22	18	3670	3099	
	43	106	82	97	80	11	17	1400	241	2	0.4	726	447	
	44	146	139	205	267	35	18	4180	371	5	3	946	723	
Σκληροφυλλική βλάστηση	45	157	98	189	218	23	13	239	64	2	1	358	238	
	5	8	49	44	16	0	10	536	85	4	4	282	196	
	10	57	244	171	155	21	29	533	404	6	3	406	413	
	12	212	190	70	47	33	29	7538	3234	14	13	2826	2633	
	16	158	180	82	102	28	43	8881	3593	88	38	8063	3798	
	17	647	416	241	201	30	37	1209	842	37	13	5508	1053	
	18	131	194	73	78	28	29	8089	6969	77	44	6942	3340	
	20	54	65	37	51	12	9	8135	1942	20	13	2146	1198	
	24	198	228	137	85	39	32	14858	10044	65	26	20582	18290	
	25	302	540	168	192	27	49	25741	2695	87	5	16679	1193	
	26	92	88	32	53	23	23	5948	7343	41	34	4311	4253	
	27	212	163	198	136	4	10	26909	40304	152	172	24531	99813	
	29	133	138	42	58	9	42	957	445	4	5	505	443	
30	178	151	134	103	18	24	383	406	3	4	440	441		
39	141	123	185	162	15	52	38101	55031	194	219	24889	44422		
Δάση κωνοφόρων	9	66	49	36	40	3	22	1056	552	5	7	822	485	
	21	111	128	67	76	21	4	36699	5098	33	24	2303	2260	
	22	152	134	77	79	2	3	8671	8664	36	28	4081	4351	
	36	173	220	194	271	28	60	35218	24656	70	41	10497	11238	
	41	118	63	113	62	22	14	37281	34226	126	139	41607	39357	

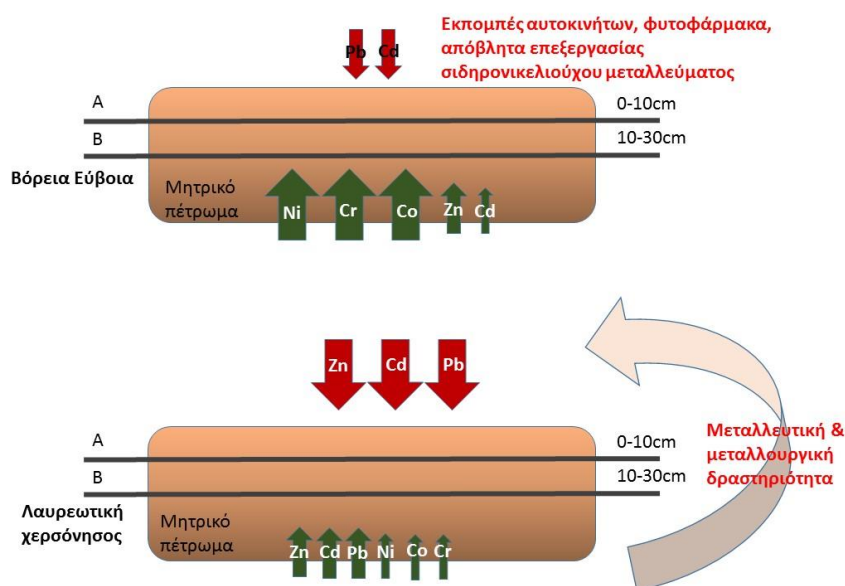
δεν υπάρχει κίνδυνος		χαμηλός κίνδυνος				μέτριος κίνδυνος			υψηλός κίνδυνος			πολύ υψηλός κίνδυνος	
		NiA	NiB	CrA	CrB	CoA	CoB	ZnA	ZnB	CdA	CdB	PbA	PbB
Μεταβατικές δασώδεις & θαμνώδεις εκτάσεις	19	153	186	67	44	45	10	10895	9917	100	65	9143	6822
	23	188	256	100	125	11	16	9910	14065	23	23	11493	10231
	28	148	158	68	70	21	7	815	519	9	5	628	353
	31	210	33	27	28	22	10	362	356	11	10	571	570
	33	123	118	122	113	41	32	4362	4320	12	8	11440	13462
	34	83	118	65	65	45	17	994	3450	12	8	1133	3227
	35	171	140	196	132	40	52	2378	3922	32	37	2615	4345
	38	215	394	178	189	11	61	450	307	3	1	522	771
	42	132	95	170	74	12	19	2465	4399	9	13	3804	5840
Διακεκομμένη αστική ζώνη	14	127	132	48	53	46	38	9287	6472	58	28	6519	2088
	32	126	77	89	74	30	18	770	1275	3	8	805	1776
Βιομηχανική ή εμπορική ζώνη	37	124	97	242	161	23	42	3042	3935	15	18	4236	3204
Χώρος εξόρυξης ορυκτών	15	126	150	64	94	34	23	12666	2378	75	14	12423	2003

Γ. Σύγκριση των δύο περιοχών

Η σύγκριση των δύο περιοχών δεν είναι δυνατή λόγω των παρόμοιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των αντίθετων ροών των μετάλλων (γεωγενής και ανθρωπογενής προέλευση). Στην Εύβοια εντοπίζονται ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις Ni, Cr και Co και χαμηλές συγκεντρώσεις Zn, Cd και Pb, ενώ στην Λαυρεωτική ισχύει η αντίθετη περίπτωση. Οι δυσανάλογες συγκεντρώσεις των μετάλλων δεν μπορούν να δώσουν ασφαλή συμπεράσματα ως προς την συσχέτιση των κλασμάτων με τις εδαφικές ιδιότητες (πίνακας 30).

Πίνακας 31. Εύρος τιμών φυσικοχημικών παραμέτρων και το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων ανά περιοχή μελέτης.

	Βόρεια Εύβοια	Λαυρεωτική χερσόνησος
pH	6.2-7.9	6.4-8.3
Eh	220-298 mV	166-320 mV
Οργανική ουσία	0.8-13.1 %	0.8-13.7 %
CaCO₃	3.4-16.6 %	0.2-42.6 %
Ni	71-4155 ppm	8-647 ppm
Cr	14-2585 ppm	14-271 ppm
Co	28-230 ppm	0-61 ppm
Zn	32-76 ppm	58-55031 ppm
Cd	0-6 ppm	0.4-219 ppm
Pb	0-123 ppm	65-99813 ppm



Εικόνα 14. Σκαρίφημα εισροών των βαρέων μετάλλων στα εδάφη των δύο υπό μελέτη περιοχών.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Το Ni που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 65 % του Ni στο υπολειμματικό κλάσμα, το 20 % στο αναγώγιμο, το 11 % στο οξειδώσιμο και το 4 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 66 % του Ni στο υπολειμματικό, το 20 % στο αναγώγιμο, το 10 % στο οξειδώσιμο και το 4 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Η συνδιακύμανση των συγκεντρώσεων των εδαφικών δειγμάτων στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων και στα δύο βάθη υποδεικνύει ότι η παρουσία του Ni αποδίδεται στους ίδιους παράγοντες. Η παρουσία του Ni στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας οφείλεται σε αμιγώς γεωγενή αίτια. Το μητρικό υλικό της υπό μελέτη περιοχής αποτελείται από βασικά και υπερβασικά πετρώματα, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες Ni. Έτσι κατά την αποσάθρωση τους απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες του μετάλλου.

2) Το Cr που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 82 % του Cr στο υπολειμματικό κλάσμα, το 16 % στο οξειδώσιμο, το 1 % στο αναγώγιμο και το 1 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 83 % του Cr στο υπολειμματικό κλάσμα, το 14 % στο οξειδώσιμο, το 1 % στο αναγώγιμο και το 2 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Η παρουσία του Cr οφείλεται επίσης σε γεωγενή αίτια όπως και το Ni, λόγω του μητρικού πετρώματος. Εδάφη που έχουν σχηματισθεί από βασικά και υπερβασικά πετρώματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr.

3) Το Co που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 69 % του Co στο αναγώγιμο κλάσμα, το 16 % στο υπολειμματικό, το 9 % στο οξειδώσιμο και το 6 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 72 % του Co στο αναγώγιμο κλάσμα, το 16 % στο υπολειμματικό, το 10 % στο οξειδώσιμο και το 2 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Η παρουσία Co οφείλεται σε γεωγενή αίτια λόγω των βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων που εντοπίζονται στην περιοχή. Το γεγονός ότι εντοπίστηκε μεγαλύτερο ποσοστό στο αναγώγιμο κλάσμα οφείλεται στο ότι το Co κινητοποιείται σχετικά εύκολα κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης και δεσμεύεται έντονα στα οξείδια Mn και Fe ιδιαίτερα στις υφιστάμενες τιμές pH 6.2 – 7.9.

4) Ο Zn που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 70 % του Zn στο υπολειμματικό κλάσμα, το 20 % στο αναγώγιμο, το 7 % στο οξειδώσιμο και το 3 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 73 % του Zn στο υπολειμματικό, το 17 % στο αναγώγιμο, το 9 % στο οξειδώσιμο και το 1 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Επίσης, παρατηρείται ομοιογένεια μεταξύ των σημείων

και συνδιακύμανση μεταξύ των δύο βαθών υποδηλώνοντας κοινό παράγοντα προέλευσης. Η προέλευση του Zn, θεωρείται γεωγενής, προερχόμενη από το μητρικό πέτρωμα της Βόρειας Εύβοιας (αμφίβολος, μαγνητίτης).

5) Το Cd που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 33 % του Cd στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα, το 24 % στο αναγώγιμο, το 23 % στο υπολειμματικό και το 20 % στο οξειδώσιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 47 % του Cd στο υπολειμματικό, το 22 % στο όξινο ανταλλάξιμο, το 22 % στο αναγώγιμο και το 9 % στο οξειδώσιμο κλάσμα. Λόγω του ότι δεν υπήρχε καμία ομοιογένεια και συνδιακύμανση των συγκεντρώσεων μεταξύ των σημείων και μεταξύ των βαθών πιθανολογείται ότι μέρος του Cd είναι γεωγενούς προέλευσης από τα βασικά πυριγενή ορυκτά, (όπως ο βιοτίτης και ο ρειβεκίτης) και για αυτό τον λόγο συναντάται και στο υπολειμματικό κλάσμα αλλά κυρίως οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ειδικότερα οι ανθρωπογενείς πηγές Cd είναι από αερομεταφερόμενη εναπόθεση σωματιδίων πιθανώς από τα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος και του μαγνησίτη.

6) Ο Pb που βρέθηκε στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας κατανέμεται στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής: Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 44 % του Pb στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα, το 27 % στο οξειδώσιμο, το 14 % στο αναγώγιμο και το 10 % στο υπολειμματικό κλάσμα. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 39 % του Pb στο οξειδώσιμο, το 35 % στο αναγώγιμο, το 6 % στο υπολειμματικό και το 6 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Οι μηδενικές συγκεντρώσεις του στοιχείου στο υπολειμματικό κλάσμα σε πολλά εδαφικά δείγματα και ιδιαίτερα στο βάθος B υποδεικνύουν την ανθρωπογενή προέλευση του Pb. Έτσι, η μικρή παρουσία του Pb οφείλεται σε αερομεταφερόμενη εναπόθεση σωματιδίων πιθανώς από τις εκπομπές των αυτοκινήτων.

7) Το Ni αποτελεί χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω του μητρικού υλικού της Βόρειας Εύβοιας αναμένονται υψηλές συγκεντρώσεις σε Ni και Cr αλλά και σε Co σε μικρότερα επίπεδα. Το Ni εμφανίζει σε 19 από τα 21 συνολικά εδαφικά δείγματα από 22 έως 55 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 75 ppm. Παρόλα αυτά ο κίνδυνος παραμένει χαμηλός εφόσον κατά την αποσάθρωση το μέταλλο παραμένει στο υπολειμματικό στάδιο και σε συνδυασμό με το pH που είναι πάνω 6.5 σε σχεδόν όλα τα εδαφικά δείγματα η κινητικότητα του μειώνεται δραστικά, δεσμευόμενο στα οξείδια Fe και Mn αλλά και την οργανική ουσία.

8) Το Cr και το Co κατά βάση δεν αποτελούν κίνδυνο για την Βόρεια Εύβοια, αφού σε λίγα σημεία εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο και μόνο σε δύο και τρία σημεία αντίστοιχα χαρακτηρίζεται μέτριος ο

κίνδυνος. Το Cr βρέθηκε σε πολλαπλάσιες συγκεντρώσεις σε σχέση με το ανώτατο επιτρεπτό όριο (έως και 23 φορές μεγαλύτερο), ωστόσο η κινητικότητα του είναι ιδιαίτερα χαμηλή, αφενός γιατί τα ορυκτά που περιέχουν Cr είναι πολύ ανθεκτικά στην χημική αποσάθρωση και αφετέρου γιατί το αλκαλικό pH μειώνει την διαλυτότητα του. Επίσης και το Co εμφάνισε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το ανώτερο επιτρεπτό όριο. Ωστόσο τα οξείδια Fe και Mn είναι μείζονος σημασίας και έχουν ισχυρή συγγένεια με την επιλεκτική προσρόφηση του Co με αποτέλεσμα να υπάρχει χαμηλή κινητικότητα του στοιχείου.

9) Ο Zn και ο Pb δεν αποτελούν κίνδυνο για τα ζώα και τον άνθρωπο στην περιοχή της Βόρειας Εύβοιας. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων των 4 σταδίων είναι χαμηλότερο από το ανώτατο επιτρεπτό όριο, άρα και οι βιοδιαθέσιμες μορφές είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

10) Το Cd στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας μπορεί κατά τόπους να θεωρηθεί ρυπαντής με μεγάλη επικινδυνότητα εφόσον υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο σε 7 και 5 εδαφικά δείγματα στα δύο βάθη αντίστοιχα και παρουσιάζει από μέτριο έως και πολύ υψηλό κίνδυνο ρύπανσης. Ωστόσο η επιβάρυνση αυτή θεωρείται σημειακή και δεν αφορά όλη την περιοχή μελέτης.

11) Το Ni που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 69 % του Ni στο υπολειμματικό, το 14 % στο αναγώγιμο, το 13 % στο οξειδώσιμο και το 4 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 71 % του Ni στο υπολειμματικό κλάσμα, το 15 % στο αναγώγιμο, το 10 % στο οξειδώσιμο και το 4 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη της περιοχής μελέτης, εντοπίζονται μικρής έκτασης πρασινίτες / οφιόλιθοι και σχιστόλιθοι. Επίσης, το μικτό θειούχο μέταλλευμα έχει ένα ποσοστό νικελιούχων ορυκτών αλλά και τα ορυκτά του σφαλερίτη (ZnS) και του γαληνίτη (PbS) περιέχουν Ni. Η παρουσία λοιπόν του Ni οφείλεται σε γεωγενή αίτια.

12) Το Cr που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 86 % του Cr στο υπολειμματικό κλάσμα, το 5 % στο αναγώγιμο, το 5 % στο οξειδώσιμο και το 4 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 85 % του Cr στο υπολειμματικό κλάσμα, το 5 % στο αναγώγιμο, το 5 % στο οξειδώσιμο και το 5 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Επίσης παρατηρείται συνδιακύμανση των συγκεντρώσεων των εδαφικών δειγμάτων στα κλάσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων και στα δύο βάθη. Η παρουσία του Cr στα εδάφη της Λαυρεωτικής οφείλεται σε γεωγενή αίτια, από τους πρασινίτες και οφιόλιθους καθώς και από τα βασικά μέρη των σχιστολίθων.

13) Το Co που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 34 % του Co στο αναγώγιμο κλάσμα, το 31 % στο υπολειμματικό, το 22 % στο οξειδώσιμο και το 11 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 31 % του Co στο αναγώγιμο κλάσμα, το 31 % στο υπολειμματικό, το 26 % στο οξειδώσιμο και το 12 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Το Co είναι επίσης γεωγενούς προέλευσης για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν και για την περίπτωση του Ni.

14) Ο Zn που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 50 % του Zn στο υπολειμματικό κλάσμα, το 28 % στο αναγώγιμο, το 10 % στο οξειδώσιμο και το 12 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 54 % του Zn στο υπολειμματικό, το 24 % στο αναγώγιμο, το 12 % στο οξειδώσιμο και το 10 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Στο μητρικό πέτρωμα της Λαυρεωτικής ο βασικός τύπος μεταλλοφορίας που εντοπίζεται είναι τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα όπως ο ZnS, ο οποίος έτυχε εντατικής εκμετάλλευσης από τα αρχαία χρόνια μέχρι και το πρόσφατο παρελθόν. Η δραστηριότητα αυτή, έχει ως αποτέλεσμα τα πολύ υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης Zn. Έτσι ο Zn φυσιολογικά υπάρχει στα πετρώματα, όμως με τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, η συγκέντρωσή του στην περιοχή πλέον να θεωρείται ανθρωπογενούς προέλευσης.

15) Το Cd που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 41 % του Cd στο αναγώγιμο κλάσμα, το 36 % στο όξινο ανταλλάξιμο, το 13 % στο υπολειμματικό και το 10 % στο οξειδώσιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 38 % του Cd στο αναγώγιμο, το 36 % στο όξινο ανταλλάξιμο, το 13 % στο οξειδώσιμο και το 12 % στο υπολειμματικό κλάσμα. Η παρουσία του Cd είναι αναμενόμενη λόγω του ότι το Cd αποκτάται ως υποπροϊόν της τήξης του ZnS. Το Cd είναι στενά συνδεδεμένο γεωχημικά με τον Zn, λόγω του ότι τα δύο στοιχεία έχουν παρόμοιες ιοντικές δομές και ηλεκτραρνητικότητες. Έτσι λόγω της έντονης εκμετάλλευσης της μεταλλοφορίας των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων της περιοχής από τα αρχαία χρόνια και ιδιαίτερα από την αναγέννηση της Λαυρεωτικής από το 1860 μέχρι και το 1989, η παρουσία του Cd θεωρείται ανθρωπογενούς προέλευσης.

16) Ο Pb που βρέθηκε στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου κατανεμήθηκε στα τέσσερα γεωχημικά κλάσματα ως εξής : Στο βάθος 0-10 cm (A) βρέθηκε το 62 % του Pb στο αναγώγιμο κλάσμα, το 19 % στο οξειδώσιμο, το 14 % στο υπολειμματικό και το 5 % στο όξινο ανταλλάξιμο. Στο βάθος 10-30 cm (B) βρέθηκε το 65 % του Pb στο αναγώγιμο κλάσμα, το 17 % στο οξειδώσιμο, το 13 % στο υπολειμματικό και το 5 % στο όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα. Ο Pb εντοπίζεται στην

πρωτογενή θειούχο μεταλλοφορία του υπεδάφους της Λαυρεωτικής ως PbS. Η παρουσία του λοιπόν οφείλεται στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως και του Zn από την εκτενή εκμετάλλευση του ορυκτού από τα αρχαία χρόνια μέχρι και το 1989, για παραγωγή αργύρου και μολύβδου.

17) Οι συγκεντρώσεις Zn και Pb που εντοπίζονται στο υπολειμματικό κλάσμα, προέρχονται από την αποσάθρωση των ορυκτών που περιείχαν συγκεντρώσεις μετάλλων κάτω από τους βαθμούς αποκοπής. Τα στείρα αυτά πετρώματα όπως τα ονόμαζαν στο παρελθόν, συνήθως απορρίπτονταν μετά την εξόρυξη. Κατά συνέπεια, τα απόβλητα από τις αρχαίες δραστηριότητες εξόρυξης έχουν διασκορπιστεί στις εκτάσεις γύρω από τις περιοχές εξόρυξης και περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις από ένα ευρύ φάσμα βαρέων μετάλλων που επίσης αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για το περιβάλλον.

18) Το Ni, το Cr και το Co δεν αποτελούν ρυπαντές των εδαφών της Λαυρεωτικής χερσόνησου. Το Ni αποτελεί χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των 4 σταδίων να ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο, αλλά η βιοδιαθεσιμότητα του είναι μικρή και έτσι σε μόνο πέντε εδαφικά δείγματα παρουσιάζεται μέτριος κίνδυνος ρύπανσης από Ni. Το Cr στα περισσότερα εδαφικά δείγματα δεν ξεπερνά το ανώτατο επιτρεπτό όριο, αλλά ακόμα και σε αυτά που το υπερβαίνει παρουσιάζει χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης. Όσον αφορά, το άθροισμα των συγκεντρώσεων Co των 4 σταδίων είναι χαμηλότερο από το ανώτερο επιτρεπτό όριο και στα δύο βάθη και δεν υπάρχει κίνδυνος επιβάρυνσης.

19) Ο Zn εντοπίζεται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, με 42 από τα 45 συνολικά εδαφικά δείγματα να ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Ωστόσο, σύμφωνα με τον δείκτη επικινδυνότητας τα μισά σχεδόν εδαφικά δείγματα εμφανίζουν χαμηλό κίνδυνο ρύπανσης, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μέτριο και υψηλό κίνδυνο. Αυτό που πρέπει να τονισθεί σε αυτό το σημείο είναι ότι ο δείκτης επικινδυνότητας υπολογίζεται μεταξύ της αναλογίας του μετάλλου που είναι δεσμευμένο στο ανταλλάξιμο και ανθρακικό κλάσμα με το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων. Στην περίπτωση της Λαυρεωτικής χερσονήσου, οι συγκεντρώσεις Zn που εντοπίστηκαν αφορούν κατά κύριο λόγο πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Έτσι για παράδειγμα στο εδαφικό δείγμα 36B το άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων σε Zn βρέθηκε 24656 ppm, η κλασμάτωση έδειξε 5000 ppm στο ανταλλάξιμο κλάσμα, 15120 ppm στο αναλώσιμο, 1575 ppm στο οξειδωσιμο και 2961 ppm στο υπολειμματικό κλάσμα, ενώ ο περιβαλλοντικός κίνδυνος χαρακτηρίζεται μέτριος σε αυτό το έδαφος. Έτσι γίνεται φανερό ότι το κριτήριο του περιβαλλοντικού κινδύνου από μόνο του δεν αποτελεί ασφαλής εκτίμηση του πραγματικού κινδύνου για μία περιοχή και θα πρέπει να λαμβάνονται και άλλοι παράγοντες υπόψη.

20) Το Cd αποτελεί ρυπαντή στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου, εφόσον υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπτό όριο σε 41 από τα 45 συνολικά εδαφικά δείγματα (έως και 73 φορές) και εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις και στο άμεσα βιοδιαθέσιμο κλάσμα. Έτσι σύμφωνα με τον περιβαλλοντικό δείκτη, το Cd εμφανίζει στην πλειονότητα των εδαφικών δειγμάτων υψηλό κίνδυνο.

21) Ο Pb εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να ξεπερνούν το ανώτερο επιτρεπτό όριο 41 από τα 45 συνολικά εδαφικά δείγματα. Ωστόσο, σύμφωνα με τον δείκτη επικινδυνότητας, η πλειονότητα των εδαφών χαρακτηρίζεται από χαμηλό κίνδυνο και μόνο 7 σημεία εμφανίζουν υψηλό κίνδυνο. Για παράδειγμα το εδαφικό δείγμα 41B χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κινδύνου έδαφος, ενώ εμφάνισε άθροισμα Pb στα στάδια των διαδοχικών εκχυλίσεων 39357 ppm και κατά την κλασμάτωση εντοπίστηκαν 4073 ppm στο ανταλλάξιμο κλάσμα (17432 ppm στο αναγώγιμο, 12880 ppm στο οξειδώσιμο και 4972 ppm στο υπολειμματικό κλάσμα). Έτσι εντοπίζεται το ίδιο πρόβλημα που υπήρχε σε μεγάλο βαθμό στον Zn και σε μικρότερο βαθμό στο Cd, δηλαδή ότι υπάρχουν περιπτώσεις που υποβιβάζεται ο κίνδυνος ρύπανσης.

22) Ο δείκτης επικινδυνότητας των Rodriguez et.al. (2009) λειτούργησε καλύτερα στα εδάφη της Βόρειας Εύβοιας σε σχέση με τα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Ο λόγος πιθανώς που συνέβη αυτό, είναι η ιδιαίτερη περίπτωση της ρύπανσης της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Οι ρυπαντές Zn, Pb και Cd υπήρχαν στο μητρικό υλικό λόγω της πλούσιας μεταλλοφορίας σε μικτά θειούχα μεταλλεύματα. Έτσι είναι φυσιολογικό τα μέταλλα αυτά να είναι δεσμευμένα και στην δομή των ορυκτών, δηλαδή στο υπολειμματικό κλάσμα. Με την έντονη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα τα μέταλλα αυτά απελευθερώθηκαν σε μεγάλο βαθμό στο εδαφικό προφίλ, με αποτέλεσμα πλέον τα αίτια επιβάρυνσης να είναι ανθρωπογενή. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα να εντοπίζονται αφενός υψηλές συγκεντρώσεις στο πρώτο κλάσμα, και αφετέρου υψηλές συγκεντρώσεις στο άθροισμα των διαδοχικών εκχυλίσεων. Κατά συνέπεια, ο λόγος των δύο ποσοτήτων (δείκτης επικινδυνότητας) υποβιβάζει το σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα από τις τόσο μεγάλες βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αλεξιάδης, Κ. 1967: Φυσική και Χημική Ανάλυση του Εδάφους. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.

Arikas, K., Pape, M., Σερέλης, Κ., Τσαγκαλίδης, Α., 2001. Πετρολογική – Ορυκτολογική μελέτη των μεταβασιτών (πρασινιτών) της Λαυρεωτικής & Γεωτεκτονικό περιβάλλον σχηματισμού τους. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας XXXIV/3. Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα.

Ασημακόπουλος, Ι.Ν., 2005. Πανεπιστημιακές παραδόσεις για το μάθημα Λιπάσματα – Λιπάνσεις, Αθήνα.

Βουρλάκος, Ν., 1992. Τα ορυκτά της Λαυρεωτικής και τα ορυκτά συστατικά των πετρωμάτων της. Βιβλιοθήκη της Εταιρείας Μελετών Λαυρεωτικής Αριθμ. 5, Λαύρειο, 31 σελ.

Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Κορωπί - Πλάκα, 1:50.000. Ινστιτούτο Γεωλογίας και Μεταλλευτικών Ερευνών, 1988, Αθήνα.

Γαβαλάς, Ν.Α., 1973. Τροφοπενία φωσφόρου επί ελαιοδέντρων εις τον αγρόν και αναπαραγωγή συμπτωμάτων εις υδατικήν καλλιέργειαν. Χρον. Μπενακείου Φυτοπαθ. Ινστ. 10:293-306.

Γασπαράτος, Δ., και Χαϊντούτη Κ., 2009. Εργαστηριακές Ασκήσεις στο Μάθημα Περιβαλλοντική Εδαφολογία - Προσδιορισμός των Μορφών των Βαρέων Μετάλλων στα Εδάφη με τη Διαδικασία της Κλασμάτωσης, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Γκάρτζος, Ε., Μιγκίρος, Γ., Σερέλης, Κ., Παρχαρίδης, Ι., 1994. Τα υπερβασικά πετρώματα της Εύβοιας – Ανατολικής Θεσσαλίας και οι χρωμιτικές συγκεντρώσεις που φιλοξενούν. Δελτ. Ελ. Γεωλ. Εταιρ. Τομ. XXX/3, σελ.137-153.

Δημάκος, Γ., 1993. Πετρογραφία και Γεωχημεία των υπερβασικών πετρωμάτων της Εύβοιας. ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Δημητριάδης, Α., Βέργου, Α., Τσόμπος, Π., Στεφούλη, Μ., 2002. Η χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων της ρύπανσης της Λαυρεωτικής χερσονήσου στον σχεδιασμό χρήσεων γης. Πρακτικά της Ι' Επιστημονικής Συνάντησης ΝΑ Αττικής, Εταιρεία Μελετών Νοτιοανατολικής Αττικής.

Δημητριάδης, Α., Βέργου, Α., Βλαχογιάννης, Ν., 2000. Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού.

Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία, Κλιματολογική Βάση Δεδομένων, Περίοδος 1974 – 1997.

Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, 2009. Διεύθυνση Γενικής Γεωλογίας και Γεωλογικών Χαρτογραφήσεων, Έρευνα υπαίθρου - κείμενα - φωτογραφίες: Ζ. Τζανικιάν, Συντονισμός έργου - κείμενα - επιμέλεια - σχεδίαση : Ειρ. Θεοδοσίου. Δ/ση Γενικής Γεωλογίας και Γεωλογικών Χαρτογραφήσεων (ΔΓΓΧ).

- Καραγιαννίδης, Π., 1986. Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους. Γιαχούδη - Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, σελ.225.
- Κατερινόπουλος, Αθ. & Ζησιμοπούλου, Ευτ., 1994. Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου. Σύλλογος Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών και Απολιθωμάτων, Αθήνα, 304 σελ.
- Κατσικάτσος, Γ., 1992. Γεωλογία της Ελλάδας, Ακαδημαϊκή έκδοση.
- Κομνίτσας, Κ., 2007, 'Τεχνολογίες Προστασίας & Αποκατάστασης Περιβάλλοντος', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μανουσάκη, Κ., 2012. Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων για τη μέτρηση βιοδιαθεσιμότητας βαρέων μετάλλων. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Μουντράκης, Δ.Μ., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας, University studio press, Θεσσαλονίκη.
- Μουντράκης, Δ.Μ., 2010. Γεωλογία και Γεοτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας. Θεσσαλονίκη, University studio press.
- Μούσουλος, Λ., 1976. Μεταλλουργίαι Μολύβδου - Ψευδαργύρου - Καδμίου. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ.125.
- Νοβά – Καλτσούνη, Χ., 2006. Μεθοδολογία εμπειρικής έρευνας στις Κοινωνικές Επιστήμες – Ανάλυση Δεδομένων με τη χρήση του SPSS 13. Gutenberg, Αθήνα. σελ.283.
- Ομάδα Εργασίας ΙΓΜΕ, 1987. Τα αποτελέσματα της έρευνας στο Λαύριο για τον εντοπισμό Μικτής Θειούχου μεταλλοφορίας (γεωλογία-κοιτασματολογία-πρόδρομη οικονομοτεχνική προσέγγιση). Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Αθήνα, Έκθεση Ε-6411, 124 σελ.
- Πανταζίδου, Μ, Ξενίδης, Α., Παπασιώπη, Ν., 2008, 'Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων', Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Σερέλης, Κ., Γκάρτζος, Ε., Τσαουσίδου, Π., 2004. Μελέτη της εξαλλοίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων που φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη στην Βόρεια Εύβοια. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας XXXVI. Πρακτικά 10ου Διεθνούς συνεδρίου Θεσσαλονίκη.
- Τοσσίδης, Ι.Α. και Συγκολίτου - Κουράκου Α., 1998. Γενική και Ανόργανη Χημεία, τόμος 2ος. Ζήτης, Θεσσαλονίκη, σελ.110.
- Τσελεπίδης, Β., 2006. Τα αμμωνιοειδή τω ασβεστολίθων της φάσης «Hallstat» της Επιδαύρου. Παλαιοντολογική – στρωματογραφική μελέτη και συμβολή στη γνώση της παλαιογεωγραφικής εξάπλωσης τους στις Ελληνίδες. Διδακτορική διατριβή Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. σελ. 350.
- Ζάχος, Κ. & Μαράτος, Γ., 1973. Επεξηγηματικών τεύχος του μεταλλογενετικού χάρτου Ελλάδας. Εθνικό Ίδρυμα Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών, Αθήνα, 254 σελ.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Barberis, R., 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*. 119 177-193.
- Abraham, G.M.S., Parker, R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.* 136, 227–238.
- Adriano, D.C., 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer Verlag, New York.
- Adriano, D.C., 2001. *Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, Bioavailability and risks of metals*. Springer – Verlag, New York. pp. 867.
- Akkajit, P. and Tongcumpou, C., 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma* 156(3-4):126-132.
- Allison, L.E and Moodie, C.D., 1965. Carbonate in: Black C.A. *Methods of soil analysis*, Part 2. ASA, USA.
- Alloway, B. J., 1990. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London, UK,
- Alloway, B. J., 1995. *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and Professional, London, UK, 2nd edition.
- Alloway B.J., 2010. *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Blackie Academic and Professional, London, UK, 3rd edition.
- Alomary, A.A., Belhadj, S., 2007. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environ. Monit. Assess.* 135, 265–280.
- Alvarenga, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C., 2009. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: I Effects on soil characteristics. *Chemosphere*, 74, pp. 1292-1300.
- Alvarez, E.A., Mochon, M.C., Sanchez, J.C.J., Rodriguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from waste-water treatment plants. *Chemosphere* 47, 765–775.
- Anderson, R. E., Babin, B. J., Black, W. C., Hair Jr, J. F., 2010. *Multivariate Data Analysis*, 7th edition, Prentice Hall.
- Angelone, M. and Bini, C., 1992. Trace elements concentration in soils and plants of Western Europe. In Adriano D.C. *Biochemistry of trace metals*. Lewis Publication, Boca Raton, pp 19-60.
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402.

- Anju, M., Banerjee, D.K., 2011. Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb–Zn mining area, India. *Environ. Monit. Assess.* 184, 4191–4206.
- Arias, R., Barona, A., Berastegi, G.I., Aranguiz, I., Elias, A., 2008. Assessment of metal contamination in dredged sediments using fractionation and self-organizing maps. *J. Hazard. Mater.* 151, 78–85.
- Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B. and Mohl, C. (1996). Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci. Total Environ.* 181: 147-159.
- ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 1988. The nature and extent of lead poisoning in children in the United States : a report to congress.
- ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 1994. Toxicological profile for Zinc. U.S Dept of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- ATSDR (Agency of Toxic Substances and Disease Registry), 2002 α . Draft toxicological profile for several trace elements. U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Backes C.A., McLaren R.G., Rate A.W. and Swift R.S., 1995. *Soil Science Society of America Journal.* 59: 778-785.
- Banat, K. M., Howari, F. M., Al-Hamada, A. A., 2005. Heavy Metals in Urban Soils of Central Jordan: Should We Worry about Their Environmental Risks? *Environmental Research*, 97: 258–273.
- Banerjee, A.D.K., 2003. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environ. Pollut.* 123, 95–105.
- Banin A., Navrot J., and Perl A. (1987) Thin-horizon sampling reveals highly localized concentrations of atmophile heavy metals in a forest soil. *Sci. Total Environ.* 61, 145–152.
- Barceloux, D.G., 1999. Cobalt. *Clinical Toxicology*, 37(2):201–216.
- Bartholomew, D. J., Steele, F., Moustaki, I., Galbraith, J. I., 2002. The analysis and Interpretation of Multivariate Data for Social Scientists. (Tests in Statistical Science Series). Chapman and Hall/CRC.
- Bartlett, R.H. and James, F.C., 1979. *J Environ Qual* 8:31-35.
- Berrow, M. L. and Michell, R. L., 1980. *Trans Royal Soc Edinburgh Earth Sci*, 71, 103 – 121.
- Birkeland, P.W., 1999. *Soils and Geomorphology*. Oxford University Press, Oxford, p. 430.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., et al., 2000. Critical Examination of Trace Element Enrichments and Depletions in Soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss Forest Soils. *The Science of the Total Environment*, 249: 257–280.
- Brady, N.C., 1990. *The nature and Properties of Soils*, 10th ed. Macmillan, New York.

- Brookins D.G., 1985. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium. Eh-pH Diagrams for 25oC- 1bar pressure. *Chemical Geology* 54: 271-278.
- Brookins D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer- Xerlag, New York.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., et al., 2006. Heavy Metals in Marine Sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99: 227–235.
- Burns, R.G., 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 95–102.
- Caeiro, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., 2005. Assessing Heavy Metal Contamination in Sado Estuary Sediment: An Index Analysis Approach. *Ecological Indicators*, 5: 151–169
- Calvo, R., Alvarez, E., Lopez, E., 1987. Primeros datos sobre la especiacion de Cr, Ni y Cu existentes en suelos serpentínóticos de Galicia. In *El suelo: Fertilidad y fertilizantes*. ANQUE 41, pp. 151-158.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) 1999. Canadian Environmental Quality Guidelines. Chapter 7. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health.
- Cannon, H.L., 1978. *Geochem Environ* 3:17-31.
- Carlson, C.E., Morrison, G.M., 1992. Fractionation and toxicity of metals in sewage sludge. *Environ. Technol.* 13, 751–759.
- Cary, E.E., Allaway, W.H. and Olson, O. E., 1977. Control of chromium concentrations in food plants. I. Absorption and translocation of chromium by plants: *J. Agric. Food Chem.* 25, 300-304.
- Chao, T.T., 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 : 764-768.
- Chardot, V., Echevarria, G., Gury, M., Massoura, S. and Morel, J.L., 2007. Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France), *Plant Soil* 293 p.7–21.
- Chatterjee, M., Silva, F. E. V., Sarkar, S. K., et al., 2007. Distribution and Possible Source of Trace Elements in the Sediment Cores of a Tropical Macrotidal Estuary and Their Ecotoxicological Significance. *Environment International*, 33: 346–356.
- Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., Fan, K.K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q.Z., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere* 60, 542–551
- Childs, C.W., Leslie, D.M., 1977. Interelement relationships in iron–manganese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils in loess. *Soil Science* 123 (6), 369–376.
- Cresser, M., Killham, K., Edwards T., 1993. *Soil Chemistry OIL & Its Applications*, Cambridge university press. pp192.

- Couturas, S., Bourgeois, S. and Bermond, A. 2000. A critical study of the use of hydrogen peroxide to determine trace metals bound to soil organic matter. *Environ. Technol.* 21 :77-86.
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A., 2005. Methods for speciation of metals in soils: a review, *Journal of Environmental Quality*, 34, no. 5, pp. 1707–1745.
- Darren G. & Mallery P., 2003. *SPSS for Windows step by step- A simple Guide and reference 11.0 update*. Pearson Education Inc, USA. pp 386.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVery, S.E., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta* 291, 277– 286.
- Demetriades, A. and Vergou-Vichou, K., 1999b. Chemistry of metallurgical processing wastes. Στην: Αλ. Δημητριάδης (Συντάκτης), Γεωχημικός Άτλας της Αστικής Περιοχής του Λαυρίου για Περιβαλλοντική Προστασία και Σχεδιασμό. Αποκατάσταση Εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, Τόμος 1, Ερμηνευτικό Κείμενο: 101-128.
- Department of Soil Protection, Netherlands. The Netherlands Soil Contamination Guidelines, Netherlands Intervention Values for Soil Remediation; 1994. Reference #DBO/07494013.
- Dickson, K.L., Giesy, J.P., Parrish, R., Wolfe, L., 1994. Summary and conclusions. In: Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H. (Eds.), *Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions*. Lewis, Boca Raton, FL, USA, pp. 221–230.
- Drever, J.I., 1994. The effects of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2325-2332.
- Duce, R. A., Hoffmann, G. L., Zoller, W. H., 1975. Atmospheric Trace Metals at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites: Pollution or Natural? *Science*, 187: 59–61
- Dudka S. and Adriano D.C., 1997. *Journal of Environmental Quality*. 26: 590-602.
- Evans L.J, Spiers G.A. and Zhao G., 1995. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 59: 291-302.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomez, M.E.P., Cala, V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity. *J. Geochem.Explor.* 111, 160–171.
- Feng, M., Shan, X., Zhang, S., Wen, B., 2005. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59, pp. 939–949.
- Fernandez, A., Perez-Cid, B., Fernandez, E., Falque, E., 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125, 1353–1357.
- Francois, R., 1988. A study on the regulations of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn, Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Mar. Geol.* 83, pp. 285-308.

- Foner H. A., 1993. Anthropogenic and natural lead in soils in Israel. *Isr. J. Earth Sci.* 42, 29–36.
- Forghani, G., Mokhtari, A.R., Kazemi, G.A., Fard, M.D., 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Chemie der Erde* 75, pp. 323–334.
- Frost, B.R., 1985. On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinite, *J. Petrol.* 26 pp.31–63.
- Forstner, U., Salomons, W., 1980. Trace metal analyses on polluted sediments. Part I: Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.* 1, 506–517.
- Gal, J., Hursthouse, A., Tanter, P., Stewart, F., Welton R., 2008. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain. Data review and research gaps to support risk assessment. *Environ Int* 34: 821-838.
- Gál, J., Markiewicz-Patkowska, J., Hursthouse, A., Tatner, P., 2008. Metal uptake by woodlice in urban soils, *Ecotoxicol Environm Saf.*
- Gartzos, E., Dietrich, V.J., Migiros, G., Serelis, K., Lymperopoulou, Th., 2008. The origin of amphibolites from metamorphic soles beneath the ultramafic ophiolites in Evia and Lesvos (Greece) and their geotectonic implication. *Lithos*
- Giasomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., Mentasti, E., 2011. The role of chemometrics in single and sequential assays: A review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques. *Analytica Chimica Acta*, pp.122-139.
- Gommy, C., 1997. Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : Application à des sols pollués du nord de la France. Ph.D. Thesis, Université de Technologie de Compiègne, France, p. 355.
- Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., Yang, L., 2008. Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, Vol 19, Issue 3, pp. 230-241
- Griffeth I.I., 1919. *Journal of Agricultural Science.* 9:366-395.
- Guillén, M.T., Delgado, J., Albanesa, S., Nieto, J.M., Lima, A., De Vivo, B., 2012. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *J. Geochem. Explor.* 119–120, 32–43.
- International Chromium Development Association (ICDA), 2001, Health Safety and Environment Guidelines for Chromium, International Chromium Development Association, December, pp. 19–3
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment logical approach. *Water Res.* 8, 975–1001.
- Hamilton, E.I., 1994. The geobiochemistry of cobalt. *Sci Total Environ* 150 (1–3) :7–39.

- Han, F.X., Banin, A., 1999. Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils: Incubation in field capacity content. *Water Air Soil Pollut.* 114, 221–250.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Du, C., Chen, X., 2009. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *J. Hazard. Mater.* 163, 922–930.
- Holmes, R., 1976. The regional distribution of cadmium in England and Wales. Ph.D. Thesis, University of London, London, UK.
- Hseu, Z.Y., 2006. Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinic toposequence, *Soil Sci.* 171 pp.341–353.
- Huang, R.M., and Gobran, G.R., 2005. *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere.* Elsevier B.V. Amsterdam.
- Hunter B.A., Johnson M.S. and Thompson D.J., 1987a. *Journal of Applied Ecology* 24:573-586.
- Jain, C.K., 2004. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India. *Water Res.* 38, 569–578.
- James, F. C. and Bartlett, R.H., 1983. *J Environ Qual* 12:169-172.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In *Trace Inorganics in Water, Advances in Chemistry*, 73, American Chemical Society, Washington, DC.
- Jørgensen, S., 2000. *Principles of Pollution Abatement* 1st Edition. Elsevier Science, Copenhagen, Denmark.
- Kaasalainen M., and Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, 126, no. 2, pp. 225–233.
- Kabala, C., Singh, B.R., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30, 485–492.
- Kabata-Pendias A., 2001 *Trace elements in soils and plants.* New York: CRC Press LLC.
- Kabata-Pendias A. and Mukherjee A.B., 2007. *Trace elements from soil to human.* Springer, Berlin. pp.550.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1992. *Trace elements in soils and plants.* CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1999. *Biochemistry of trace elements*, 2nd edition, Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).
- Kabata-Pendias A. and Pendias, H., 2001. *Trace Metals in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2nd edition.

- Kabata-Pendias A. and Sadurski W., 2004. Trace elements and compounds in soil. In: Merian E, Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. Elements and their compounds in the environment, Wiley- VCH, Weinheim, second edition, pp.79-99.
- Kalender, L., Uçar, S.C., 2013. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. *J. Geochem. Explor.* 134, 73–84.
- Katsikatsos, G., Migiros, G., Triantaphyllies, M., and Mettos, A., 1986. Geological structures of internal Hellenides (E. Thessaly-SW. Macedonia, Euboea-Attica- Northern Cyclades and Lesbos). *Geol. Geophys. Revs. G.M.E. Spec. Issue*, 191-212.
- Kay, J.T., Conklin, M.H., Fuller, C.C., O'Day, P.A., 2001. Processes of nickel and cobalt uptake by a manganese oxide forming sediment in Pinal Creek, Globe Mining, Arizona. *Environ Sci Technol*; 35 pp. 4719–25.
- Keller, C., Vedy, J.C., 1994. Heavy metals in the environment. *J. Environ. Qual.* 23, 987–999.
- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., and Zhu, Y. G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152, no. 3, pp. 686–692, .
- Kierczak, J., Neel, C., Brill, H., Puziewicz, J., 2007. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma* 142 p.165–177.
- Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Brill, H., Puziewicz, J., 2008. Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere* 73. pp. 776–784.
- Kiratli, N., Erguin, M., 1996. Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Appl. Geochem.* 11, pp 775-788.
- Korfali, S.I., Davies, B.E., 2004. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. *Adv. Environ. Res.* 8, 599–612.
- Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E. and Alesii, B.A., 1976. *Soil Sci* 122:350-359.
- Krishnamurti, G.S.R., McArthur, D.F.E., Wang, M.K., Kozak, L.M. and Huang, P.M., 2005. Biogeochemistry of soil cadmium and the impact on terrestrial food chain contamination. *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*.
- Lagerwerff J.V., and Specht, A.W., 1970. *Environ Sci Technol* 4:583-588.
- Lake, D.L., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., 1984. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. *J. Environ. Qual.* 13, 175–183.
- Le Pichon, X., Angelier, J., 1979. The Hellenic arc and trench system. *Tectonophysics*, 60, 1-42

- Legret, M., 1993. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1–4), 161–165.
- Lei, M., Zeng, M., Zheng, Y.M., Liao, M.H., Zhu, Y., 2008. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province. *Acta Sci. Circum.* 6, 1212–1220 (in Chinese).
- Levinson, A.A., 1974. *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 614 pp.
- Li Y-H., 2000. *A compendium of geochemistry: From solar nebula to the human brain*, Princeton University Press, Princeton, Oxford.
- Li, Z., Shuman, L.M., 1996. Redistribution of forms of zinc, cadmium, and nickel in soils treated with EDTA. *Sci. Total Environ.* 191, 95–107.
- Liu, W. H., Zhao, J. Z., Ouyang, Z. Y., et al., 2005. Impacts of Sewage Irrigation on Heavy Metal Distribution and Contamination in Beijing, China. *Environment International*, 31: 805–812.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1969. Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} and H^+ with EDTA and DTPA in soils. *Proceedings of the Soil Science Society of America* 33, 62–68.
- Long, D.T., 1983. *Geochemical Behavior of Chromium / Water Sediment Systems*. Preliminary Report, EPA grant R808306010, Michigan State Univ, East Lansing, MI.
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2005. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environ. Sci. Technol.* 39, pp. 4673–4684.
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259–264.
- Mahanta, M.J., Bhattacharyya, K.G., 2011. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environ. Monit. Assess.* 173, 221–240.
- Maier R., Pepper I. and Gerba C., 2006. *Environmental Microbiology*. Academic Press, Elsevier, pp. 427.
- Martinez-Martinez, S., Acosta, J.A., Faz Cano, A., Carmona, D.M., Zornoza, R., Cerda, C., 2013. Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Union mining district, SE Spain. *J. Geochem. Explor.* 124, 166–175.
- Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., 2007. Niveles de Fondo y Niveles Genéricos de Referencia de Metales Pesados en Suelos de la Región de Murcia. *Consejería de Desarrollo Sostenible y Ordenación del territorio, Murcia*.
- McBride M., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, p 406.
- McGrath, S.P., 1995. Chromium and nickel, in : B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, 2nd Ed., Blackie, London, UK, pp. 152–177.

- McLaren R.G., Lawson D.M. and Swift R.S., 1987. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 39:101-112.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N., 2000. Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Sciences and Plant Analysis* 31, 1661–1700.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A. and Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2007. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141, pp. 247-259.
- Mingelgrin U., Saltzman, S. and Yaron, B., 1977. *Soil Sci Soc Am J*, 41:519-529.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geol.J.* 2, 108–118.
- Nagpal, N.K., 2004. Water quality guidelines for cobalt. Ministry of Water, Land and Air Protection, Water Protection Section, Water, Air and Climate Change Branch, Victoria.
- Naji, A., Ismail, A., Ismail, A.R., 2010. Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia. *Microchem. J.* 95, 285–292.
- Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F., 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma* 161, 63–73.
- National Academy of Sciences (NAS), 1974. Medical and biological effects of environmental pollutants: chromium. Washington, DC: National Academy Press.
- Nemati, K., Abu Bakar, N. K., Bin Abas M. R., Sobhanzadeh E., Low K. H., 2011. Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environ Monit Assess* 176, pp. 313–320.
- Nelson D.W. and Sommers L.E., 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. Page A.L.(Ed). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Biological Properties*. 2nd edition. Agronomy No 9. American Society of Agronomy, Madison, pp.539-579.
- OECD, Organization for Economic Cooperation and Development, 1993. Risk Reduction. Monograph 1: Lead. OECD, Paris.
- Panagos, A. and Varnavas, S., 1984. Chromites of Greece.
- Paveley C.F., 1988. Heavy metal sources and distribution in soils, with special reference to Wales. Bradford UK: University of Bradford.
- Payne G.G., Martens D.C., Wivarko C. and Perea N.F., 1988. *Journal Environmental Quality*. 17:707-711.
- Peijnenburg, W., Zablotskaja, M., Vijver, M., 2007. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 67, pp. 163-179.

- Perez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1999. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *J. Anal. Chem.* 363 (7), 667–672.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Molina, J., Tudela, M.L., 2009. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). *Geoderma* 148, 307–317
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orio, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea – a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*, pp. 454–456.
- Peterson P.J., 1975. Element accumulation by plants and their tolerance of toxic mineral soils. In: *Symposium Proceedings, Vol. II, International Conference heavy metals in the Environment*, 39–54.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F., 2000. *Soils and Environmental Quality*, CRC Press, London, UK, 2nd edition.
- Pratt P.F., 1966. In H.D. Chapman, ed, *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*. Quality Printing, Abilene, T.X.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2008, ‘Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace elements dynamics in contaminated soils’, *Environmental Pollution*, 152, 330-341.
- Pueyo, M., Rauret, G., Luck, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauville, Ph., Lopez-Sanchez, J.F., 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 3–2, 243–250.
- Puls R.W., Powell R.M., Clark D. and Eldred C.J., 1991. *Water Air Soil Pollution* 57-58: 423-440.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara, J.M., 1989. *Sci Total Environ*, 86:15-23.
- Rashidinejad, F., Osanloo, M., and Rezai, B., 2008. An environmental oriented model for optimum cut-off grades in open pit mining projects to minimize acid mine drainage. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(2), 183-194
- Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Casassas, E., 1989. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 35, 89–100.
- Reimann, C., de Caritat, P., 2005. Distinguishing between Natural and Anthropogenic Sources for Elements in the Environment: Regional Geochemical Surveys versus Enrichment Factors. *The Science of the Total Environment*, 337: 91–107
- Richarme, M. 2001. *Eleven Multivariate Analysis Techniques: Key Tools In Your Marketing Research Survival Kit*. Decision Analyst .

- Richter, P., Grino, P., Ahumada, I., Giordano, A., 2007. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 41, pp. 6729–6738.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90, pp. 1106–1116.
- Ross, S. M., Wood, M. D., Copplestone, D., Warriner, M., and Crook, 2007. UK Soil and Herbage Pollutant Survey, Environmental concentrations of heavy metals in UK Soil and Herbage (Report No7) Bristol: Environment Agency.
- Scancar, J., Milacic, R., Strazar, M., Burica, O., 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 250 (1–3), 9– 19.
- Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U. and Smedley P., 2005. *Essentials of Medical Geology – Impacts of the natural environment on public health*. Elsevier Academic Press, USA. pp. 812.
- Siebielec G. and Chaney R.L., 2006. Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni- phytotoxic soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37:1-17.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol.* 312, 14–27.
- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. 277 pp.
- Sims, J.T., Kline, J.S., 1991. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 20, 387–395.
- Skarpelis, N., 2007. The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): geology, mineralogy and minor elements chemistry. *N. Jb. Miner. Abh.*, 183, 3, 227-249.
- Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C., 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 260–264.
- Sposito G., and A. Page, L., 1984. Cycling of metal ions in the soil environment, in *Metal Ions in Biological Systems*, Sigel, H., Ed., *Circulation of Metals in the Environment*, 18, pp. 287–332, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- SPSS for windows, 2001. Tutorial SPSS 11.0.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York.
- Sutherland, R. A., 2000. Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39: 611–627.

- Tack, F., Vossius, H., Verloo, M., 1996. A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extraction. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 63, 61–66.
- Takeo N., 2005. Atlas of Eh-Ph diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Japan, pp 287.
- Taylor, M.P., Kesterton, R.G.H., 2002. Heavy metal contamination of an arid river environment: Grubon River, Namibia. *Geomorphology* 42, 311–327.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2853-2864.
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., 1994. Threestage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta* 286, 423–429.
- Tewari, P.H., Cambella, A.B., LEE, w., 1971. Adsorption of Co^{2+} by Oxides from Aqueous Solution. *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 1642.
- Thorton, I., 1991. In P. Bullock and P.J. Gregory, eds. *Soils in the Urban Environment*. Blackwell, London
- Tokalioglu, S., Kartal, S., Gunes, A.A., 2004. Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 84, p.691-705.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessments of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.* 33, 566–575.
- Trolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillon, A.J., Martin, H., 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1285–1297.
- Ure, A.M., Quevauviller, P.H., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151.
- USGS, 2004. Mineral commodity summary, Reston, VA.
- Valdares J.M.A.S., Gal M., Mingelgrin U. and Page A.L., 1983. *Journal of Environmental Quality*. 12:49-57.

- Valeton, I., Biermann, M., Reche, R., Rosenberg, F., 1987. Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks. *Ore Geology Reviews* 2, p.359-404.
- Varol, M., 2011. Assessment of heavymetal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *J. Hazard. Mater.* 195, 355–364.
- Waketa, H., Schmitt, R.A., 1970. Cadmium. In: K.H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, vol. 11-2. Verlag, Berlin, p. 48 B.
- Wedepohl K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural circles of Selected Metals. *Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources*. In: Merian E. (ed), *Metals and their compounds in the Environment*, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 3-18.
- WHO, 1988. *Environmental Health Criteria*, 61: Chromium. WHO, Geneva.
- WHO, 1992. Cadmium. *Environmental Health Criteria*, Geneva 134.
- WHO, 1995. Inorganic lead. *Environmental Health Criteria*, Geneva 134.
- WMSY World Meta Statistics Yearbook, World Bureau of Metal Statistics, 2004.
- Xiao - Quan, S. and Bin, C., 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* 65:802-807.
- Yan, C., Li, Q., Zhang, X., Li, G., 2010. Mobility and ecological risk assessment of heavymetals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environ.Earth Sci.* 60, 1469–1479.
- Yucesoy, F., Ergin, M., 1992. Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chem. Geol.* 99, pp. 265-287.
- Zachara, J.M., Ainsworth, C.C., Cowen, C.E. and Resch, C.T., 1989. Absorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53.
- Zhang, L. P., Ye, X., Feng, H., et al., 2007. Heavy Metal Contamination in Western Xiamen Bay Sediments and Its Vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 974–982.
- Zhang, C., Fay, D., McGrath, D., Grennan, E., Carton, O.T., 2008. Statistical analyses of geochemical variable in soils of Ireland. *Geoderma* 146 378–390.
- Zhang, M.K., Liu, Z.Y., and Wang, H., 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, no. 7, pp. 820–831.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R. A., 1974. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*, 183: 198–20.

Πηγές από το διαδίκτυο

- 1) http://www.bbem.edu.gr/lavreotiki/arxaia_lavreot.html
- 2) Οργανισμός Λιμένος Λαυρίου Α.Ε. <http://www.oll.gr/index.php/el/λιμάνι-λαυρίου/ιστορία-ολλ.html>
- 3) Τεχνολογικό Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου, http://www.ltp.ntua.gr/lavrion_park/history
- 4) Βασιλειάδου Ν., 2009. Στην Εύβοια κρύβεται ένα τοξικό μυστικό. Έντυπη Έκδοση Κυριακάτικη Ελευθεροτυπία, <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=84254>
- 5) Ελληνική Στατιστική Αρχή, Πίνακας αποτελεσμάτων ΜΟΝΙΜΟΥ Πληθυσμού-Απογραφής, 2011 <http://www.statistics.gr/el/2011-census-pop-hous>
- 6) Ελληνική Στατιστική Αρχή, Γεωργία, Κτηνοτροφία, Αλιεία, <http://www.statistics.gr/el/statistics/agr>
- 7) Περιοχές NATURA <http://natura2000.eea.europa.eu/#>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ BCR (σε ppm)

ΒΟΡΕΙΑ ΕΥΒΟΙΑ

ΝΙΚΕΛΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγώγιμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	79	333	222	1597	2231
1B	59	408	236	1863	2566
2A	78	564	178	1009	1829
2B	67	309	247	1521	2145
3A	15	4	22	31	71
3B	33	ND	32	26	92
4A	46	535	305	2244	3129
4B	69	960	392	2624	4045
5A	70	808	1018	2147	4044
5B	65	852	312	2174	3403
6A	142	1034	340	2030	3546
6B	136	728	375	2160	3398
7A	126	1319	310	1703	3458
7B	101	1238	265	2551	4155
8A	115	308	124	1919	2465
8B	82	638	205	1810	2735
9A	58	1026	225	1393	2701
9B	51	529	133	1582	2295
10A	82	878	262	1694	2915
10B	53	1013	220	1463	2748
11A	53	896	245	2171	3365
11B	54	1258	159	2181	3652
12A	37	408	318	1203	1967
12B	54	514	209	1192	1970
13A	86	345	322	2021	2773
13B	62	344	273	1917	2596
14A	114	559	188	1694	2554
14B	82	812	243	1924	3060
15A	96	264	136	1759	2255
15B	80	290	162	1607	2138
16A	ND	113	129	1406	1648
16B	66	97	99	1558	1820
17A	10	138	118	571	836
17B	17	150	68	730	965

18A	98	271	103	1709	2181
18B	77	651	179	1855	2762
19A	122	976	287	1979	3364
19B	90	610	304	2098	3102
20A	38	168	208	1671	2085
20B	61	284	220	1762	2327
21A	101	510	164	1530	2305
21B	77	798	232	1968	3075

ΧΡΩΜΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	ND	18	170	1120	1307
1B	3	25	177	1056	1261
2A	2	15	123	533	672
2B	1	7	137	593	739
3A	1	ND	46	47	93
3B	ND	ND	ND	59	59
4A	2	12	126	1066	1206
4B	28	ND	114	896	1038
5A	1	15	59	478	553
5B	ND	12	125	697	834
6A	3	ND	104	1067	1174
6B	2	ND	28	686	716
7A	ND	12	71	124	207
7B	30	15	79	157	281
8A	1	ND	41	856	898
8B	4	ND	87	710	801
9A	4	15	43	171	232
9B	4	7	68	277	357
10A	3	39	141	2401	2585
10B	4	41	137	2083	2264
11A	4	12	44	100	159
11B	ND	10	29	96	135
12A	2	ND	ND	39	41
12B	2	ND	ND	12	14
13A	2	ND	27	145	174
13B	26	ND	29	103	158
14A	2	ND	86	300	389
14B	1	6	89	451	547
15A	3	ND	4	119	126

15B	1	ND	63	75	139
16A	2	ND	112	491	604
16B	2	ND	59	486	547
17A	4	7	71	275	356
17B	ND	8	59	283	351
18A	ND	1	24	753	778
18B	4	ND	74	688	766
19A	3	ND	89	989	1081
19B	1	ND	18	598	617
20A	2	ND	61	181	244
20B	4	ND	20	105	129
21A	2	ND	78	280	360
21B	1	6	78	390	475

ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγώγιμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	ND	64	22	27	113
1B	ND	71	39	14	125
2A	17	80	ND	35	132
2B	ND	145	15	3	163
3A	19	22	ND	ND	41
3B	ND	44	15	ND	59
4A	ND	69	21	5	95
4B	ND	121	2	38	161
5A	ND	97	19	24	140
5B	16	114	14	46	191
6A	ND	112	23	51	185
6B	ND	123	43	64	230
7A	ND	82	ND	39	121
7B	ND	111	25	9	145
8A	23	132	5	31	192
8B	10	90	5	30	134
9A	7	60	ND	10	78
9B	ND	54	ND	23	77
10A	ND	102	ND	37	140
10B	6	107	29	1	143
11A	ND	48	5	20	73
11B	ND	63	ND	21	84
12A	ND	39	48	ND	87

12B	ND	91	20	16	127
13A	ND	70	1	27	98
13B	4	98	19	10	131
14A	10	136	ND	2	148
14B	4	89	3	12	108
15A	5	61	18	19	103
15B	ND	50	ND	11	61
16A	4	43	11	7	65
16B	ND	70	ND	26	96
17A	3	24	1	ND	28
17B	ND	37	12	5	55
18A	17	113	3	24	158
18B	9	84	4	29	125
19A	ND	89	18	45	153
19B	ND	113	36	61	210
20A	3	57	3	13	76
20B	2	76	9	10	97
21A	8	107	4	3	122
21B	4	84	1	15	104

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγώγιμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	2	14	4	46	65
1B	ND	10	2	48	59
2A	ND	9	4	41	55
2B	1	6	2	43	52
3A	2	13	7	42	63
3B	3	13	1	45	62
4A	2	10	2	51	65
4B	ND	9	4	42	55
5A	2	14	3	40	59
5B	1	25	3	47	76
6A	5	5	3	54	67
6B	ND	6	3	54	62
7A	ND	11	3	30	44
7B	ND	11	4	30	45
8A	ND	7	5	51	64
8B	ND	8	3	49	60
9A	4	18	5	29	55
9B	ND	7	3	27	37

10A	ND	10	3	52	65
10B	ND	8	9	51	68
11A	3	12	4	29	49
11B	ND	12	2	31	45
12A	ND	14	4	29	47
12B	ND	7	3	22	32
13A	3	20	6	45	75
13B	1	7	6	30	44
14A	2	20	3	43	68
14B	1	6	4	38	49
15A	2	7	4	30	43
15B	1	15	4	31	51
16A	1	8	7	38	54
16B	1	8	27	40	75
17A	3	20	8	41	72
17B	1	8	6	37	52
18A	ND	4	3	46	53
18B	ND	6	3	50	60
19A	3	4	3	50	59
19B	1	4	3	44	51
20A	1	8	6	41	56
20B	1	7	9	32	49
21A	2	20	4	40	66
21B	1	5	3	35	44

ΚΑΔΜΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	ND	ND	ND	ND	ND
1B	3.0	ND	ND	ND	3.0
2A	ND	ND	0.4	ND	0.4
2B	2.2	2.2	ND	0.4	4.8
3A	1.2	ND	ND	ND	1.2
3B	ND	ND	0.7	ND	0.7
4A	0.5	1.3	1.4	0.7	3.9
4B	ND	ND	ND	ND	ND
5A	ND	ND	ND	ND	ND
5B	ND	0.7	ND	ND	0.7
6A	0.2	3.4	1.6	1.1	6.2
6B	2.0	ND	ND	1.0	3.0
7A	0.1	1.9	ND	ND	2.0

7B	0.5	0.6	ND	1.6	2.6
8A	ND	ND	ND	0.6	0.6
8B	0.1	ND	ND	0.8	0.9
9A	ND	0.2	0.8	0.7	1.6
9B	ND	ND	ND	0.6	0.6
10A	ND	ND	ND	ND	ND
10B	ND	ND	ND	ND	ND
11A	3.4	0.8	ND	1.3	5.4
11B	ND	ND	ND	0.4	0.4
12A	1.2	ND	ND	ND	1.2
12B	ND	ND	ND	ND	ND
13A	2.0	1.6	ND	2.6	6.3
13B	ND	ND	ND	ND	ND
14A	1.2	ND	4.0	1.1	6.2
14B	ND	ND	0.1	3.1	3.2
15A	ND	1.8	0.1	ND	1.9
15B	ND	ND	ND	ND	ND
16A	2.6	1.2	ND	ND	3.8
16B	ND	1.4	ND	ND	1.4
17A	2.2	ND	0.1	ND	2.3
17B	0.1	2.7	1.3	ND	4.1
18A	ND	0.1	0.2	0.8	1.1
18B	ND	ND	ND	0.3	0.3
19A	ND	0.6	0.4	1.1	2.1
19B	1.0	ND	ND	0.3	1.3
20A	1.8	1.1	ND	ND	2.9
20B	ND	ND	ND	ND	ND
21A	0.9	ND	1.6	0.8	3.3
21B	ND	ND	ND	0.9	0.9

ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	14	ND	ND	ND	14
1B	22	ND	10	ND	32
2A	13	ND	36	13	61
2B	22	ND	ND	ND	22
3A	16	23	31	9	78
3B	12	ND	ND	25	37
4A	23	ND	ND	ND	23
4B	ND	ND	ND	ND	ND

5A	12	ND	ND	ND	12
5B	14	ND	11	ND	25
6A	33	32	42	16	123
6B	ND	6	15	ND	21
7A	ND	ND	ND	ND	ND
7B	ND	ND	ND	ND	ND
8A	16	ND	30	ND	47
8B	6	ND	25	ND	31
9A	35	32	26	6	99
9B	12	34	ND	ND	46
10A	36	ND	25	ND	61
10B	9	ND	32	ND	41
11A	31	23	ND	27	81
11B	2	ND	48	34	84
12A	21	ND	ND	ND	21
12B	27	ND	ND	4	31
13A	29	ND	11	ND	40
13B	23	ND	26	ND	48
14A	10	8	ND	14	32
14B	15	1	19	ND	35
15A	11	ND	60	14	85
15B	26	ND	ND	ND	26
16A	ND	5	2	ND	7
16B	8	ND	20	ND	28
17A	6	31	30	10	77
17B	ND	ND	ND	ND	ND
18A	8	ND	20	ND	29
18B	4	ND	18	ND	23
19A	16	11	31	10	68
19B	2	3	11	ND	15
20A	12	1	3	ND	16
20B	11	ND	20	ND	32
21A	8	7	ND	10	25
21B	11	ND	15	ND	26

ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗ ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΣ

ΝΙΚΕΛΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγώγιμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	ND	1	ND	65	67
1B	2	18	20	66	106
2A	13	13	14	132	173
2B	ND	12	29	342	384
3A	ND	1	16	31	48
3B	3	6	2	21	31
4A	ND	ND	7	23	30
4B	ND	12	ND	46	58
5A	ND	ND	5	3	8
5B	ND	4	15	29	49
6A	ND	ND	11	67	78
6B	1	ND	12	66	80
7A	ND	22	16	104	142
7B	8	19	16	104	147
8A	ND	3	3	28	34
8B	ND	ND	5	44	49
9A	ND	7	11	47	66
9B	ND	ND	ND	49	49
10A	ND	5	21	31	57
10B	ND	11	35	197	244
11A	12	104	27	167	310
11B	ND	87	11	140	238
12A	8	45	24	134	212
12B	5	57	26	103	190
13A	ND	7	8	102	118
13B	ND	17	15	81	113
14A	9	14	27	76	127
14B	3	23	41	64	132
15A	3	35	13	75	126
15B	2	38	5	105	150
16A	ND	51	ND	107	158
16B	5	47	5	123	180
17A	35	63	49	500	647
17B	1	115	64	236	416
18A	9	50	19	53	131
18B	7	54	26	107	194
19A	ND	25	16	112	153

19B	8	48	21	109	186
20A	4	4	19	27	54
20B	ND	10	ND	55	65
21A	ND	23	11	78	111
21B	1	27	11	88	128
22A	5	27	16	103	152
22B	1	39	11	84	134
23A	19	12	26	130	188
23B	8	20	39	189	256
24A	13	34	23	128	198
24B	15	30	33	150	228
25A	13	70	22	197	302
25B	17	114	52	357	540
26A	2	14	4	72	92
26B	6	7	12	63	88
27A	31	42	30	110	212
27B	21	25	4	113	163
28A	1	13	1	133	148
28B	ND	10	12	137	158
29A	3	23	17	90	133
29B	4	22	14	98	138
30A	3	19	17	139	178
30B	6	7	4	135	151
31A	4	ND	6	200	210
31B	ND	2	ND	31	33
32A	16	25	17	69	126
32B	6	20	18	32	77
33A	7	22	18	77	123
33B	10	8	18	82	118
34A	6	28	ND	49	83
34B	8	29	25	56	118
35A	17	19	24	111	171
35B	15	14	25	87	140
36A	13	30	28	102	173
36B	24	53	8	135	220
37A	3	8	22	91	124
37B	7	19	ND	71	97
38A	ND	ND	38	177	215
38B	ND	34	45	315	394
39A	20	10	25	86	141
39B	ND	29	6	88	123
40A	8	39	21	44	112
40B	10	18	13	68	109

41A	14	15	16	73	118
41B	1	14	ND	48	63
42A	7	13	2	110	132
42B	18	ND	9	68	95
43A	4	ND	13	89	106
43B	6	7	9	59	82
44A	4	17	ND	125	146
44B	9	10	5	114	139
45A	5	41	ND	111	157
45B	2	2	5	90	98

ΧΡΩΜΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγώγιμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	2	3	1	13	20
1B	3	4	3	39	48
2A	5	6	4	114	129
2B	7	11	3	218	239
3A	1	2	2	8	14
3B	3	3	3	29	38
4A	1	1	1	32	34
4B	1	1	2	30	34
5A	3	4	3	34	44
5B	1	ND	2	13	16
6A	6	5	3	46	60
6B	6	3	4	48	61
7A	6	1	5	52	63
7B	7	ND	6	61	74
8A	3	3	3	41	50
8B	3	3	4	38	49
9A	1	2	2	30	36
9B	1	4	3	32	40
10A	8	2	7	154	171
10B	7	2	7	138	155
11A	6	6	5	155	173
11B	8	5	7	164	185
12A	1	3	5	60	70
12B	ND	3	4	40	47
13A	4	4	2	74	84
13B	4	5	3	73	84
14A	1	2	2	43	48

14B	2	3	3	45	53
15A	4	4	3	52	64
15B	5	6	4	78	94
16A	3	2	11	66	82
16B	5	3	18	76	102
17A	8	7	18	209	241
17B	6	7	16	172	201
18A	4	3	2	63	73
18B	3	5	4	67	78
19A	2	1	4	59	67
19B	3	1	1	38	44
20A	1	1	2	33	37
20B	3	1	2	44	51
21A	ND	3	2	61	67
21B	1	4	4	67	76
22A	2	4	3	68	77
22B	2	4	4	68	79
23A	ND	3	2	94	100
23B	1	5	4	114	125
24A	ND	1	6	130	137
24B	ND	3	5	77	85
25A	5	9	5	149	168
25B	7	9	5	171	192
26A	ND	3	1	28	32
26B	1	5	2	45	53
27A	3	7	4	183	198
27B	2	5	2	127	136
28A	1	ND	1	66	68
28B	1	1	1	67	70
29A	1	3	2	35	42
29B	2	3	4	49	58
30A	2	4	6	122	134
30B	2	4	1	95	103
31A	ND	1	1	25	27
31B	ND	1	1	26	28
32A	8	ND	5	76	89
32B	11	1	7	55	74
33A	13	13	5	92	122
33B	13	2	7	92	113
34A	7	6	4	47	65
34B	4	2	2	56	65
35A	7	10	4	176	196
35B	7	1	7	116	132

36A	ND	6	8	180	194
36B	11	6	8	246	271
37A	14	20	15	193	242
37B	9	13	9	131	161
38A	ND	3	4	171	178
38B	ND	13	6	170	189
39A	9	11	7	158	185
39B	11	9	6	136	162
40A	4	2	4	60	70
40B	4	3	2	57	66
41A	3	7	7	96	113
41B	ND	7	5	50	62
42A	8	16	19	128	170
42B	14	16	6	39	74
43A	4	5	5	84	97
43B	8	5	5	63	80
44A	8	15	19	164	205
44B	6	13	30	218	267
45A	7	12	6	163	189
45B	8	9	10	191	218

ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	ND	2	13	2	16
1B	3	4	4	3	14
2A	7	2	21	4	34
2B	5	ND	22	4	30
3A	4	19	16	2	42
3B	5	9	12	18	44
4A	2	3	ND	30	34
4B	2	ND	6	11	20
5A	ND	ND	ND	ND	ND
5B	4	4	ND	3	10
6A	ND	1	2	1	4
6B	2	6	2	1	11
7A	7	6	ND	17	30
7B	3	5	ND	7	15
8A	ND	ND	6	8	15
8B	2	1	1	8	12

9A	ND	2	ND	1	3
9B	ND	2	14	6	22
10A	1	5	3	11	21
10B	6	4	2	18	29
11A	ND	8	ND	3	10
11B	ND	6	ND	2	8
12A	ND	23	6	4	33
12B	ND	10	16	2	29
13A	ND	1	20	24	45
13B	ND	5	3	9	17
14A	6	3	21	16	46
14B	3	5	ND	31	38
15A	ND	2	27	6	34
15B	2	10	5	6	23
16A	2	ND	16	10	28
16B	2	15	13	14	43
17A	ND	12	ND	17	30
17B	1	23	4	9	37
18A	ND	6	5	17	28
18B	ND	10	1	18	29
19A	ND	4	17	23	45
19B	ND	3	6	ND	10
20A	6	3	4	ND	12
20B	6	2	ND	1	9
21A	2	4	7	8	21
21B	1	1	1	1	4
22A	2	ND	ND	ND	2
22B	ND	1	1	ND	3
23A	ND	10	ND	1	11
23B	7	2	4	2	16
24A	1	29	ND	9	39
24B	8	2	15	8	32
25A	11	5	1	10	27
25B	4	18	1	27	49
26A	4	8	ND	11	23
26B	5	7	1	9	23
27A	2	2	ND	ND	4
27B	4	3	2	2	10
28A	4	4	12	1	21
28B	ND	ND	7	ND	7
29A	5	1	ND	3	9
29B	9	5	16	12	42

30A	2	4	1	11	18
30B	ND	18	1	4	24
31A	ND	18	ND	4	22
31B	ND	3	ND	7	10
32A	1	29	1	ND	30
32B	ND	8	3	6	18
33A	ND	15	25	2	41
33B	5	17	1	9	32
34A	ND	21	20	4	45
34B	ND	12	ND	6	17
35A	1	8	22	8	40
35B	ND	22	22	7	52
36A	ND	12	7	9	28
36B	ND	30	23	8	60
37A	ND	13	2	8	23
37B	ND	2	21	19	42
38A	4	1	ND	6	11
38B	17	2	30	12	61
39A	ND	4	2	9	15
39B	4	22	25	2	52
40A	ND	14	ND	18	32
40B	ND	25	2	9	36
41A	ND	ND	3	19	22
41B	ND	ND	12	2	14
42A	ND	10	ND	2	12
42B	3	3	10	3	19
43A	4	5	ND	2	11
43B	6	4	ND	7	17
44A	1	19	9	5	35
44B	ND	12	ND	6	18
45A	ND	9	ND	14	23
45B	ND	ND	ND	13	13

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	7	24	20	690	742
1B	7	29	8	375	419
2A	1	8	15	56	80
2B	4	1	8	56	69
3A	6	16	24	303	348

3B	1	5	12	159	177
4A	5	21	10	645	681
4B	1	1	4	369	375
5A	4	13	24	495	536
5B	1	10	16	58	85
6A	ND	56	60	918	1035
6B	4	39	43	600	687
7A	392	626	550	2358	3926
7B	344	396	97	2016	2854
8A	15	21	19	507	562
8B	11	21	12	384	429
9A	54	16	95	891	1056
9B	31	20	42	459	552
10A	12	45	53	423	533
10B	10	12	22	360	404
11A	3	8	5	54	69
11B	2	5	3	48	58
12A	344	4664	790	1740	7538
12B	232	611	270	2121	3234
13A	704	3192	775	1935	6606
13B	460	3136	1305	1527	6428
14A	3192	3292	1105	1698	9287
14B	424	676	3230	2142	6472
15A	2708	6332	1715	1911	12666
15B	272	746	565	795	2378
16A	2224	4416	855	1386	8881
16B	992	1580	430	591	3593
17A	276	214	103	615	1209
17B	28	147	39	627	842
18A	2320	3348	945	1476	8089
18B	1892	2612	605	1860	6969
19A	2136	4204	1390	3165	10895
19B	1436	4080	2055	2346	9917
20A	480	1836	3620	2199	8135
20B	ND	242	110	1590	1942
21A	848	31920	2065	1866	36699
21B	548	1808	1005	1737	5098
22A	916	1976	1120	4659	8671
22B	848	1984	1320	4512	8664
23A	1408	4096	1145	3261	9910
23B	1084	8600	1270	3111	14065
24A	2980	6796	1380	3702	14858
24B	1684	3364	1450	3546	10044

25A	7060	15120	855	2706	25741
25B	356	1496	102	741	2695
26A	992	2348	775	1833	5948
26B	712	2044	1500	3087	7343
27A	13560	7036	2815	3498	26909
27B	14920	17036	3760	4584	40300
28A	64	358	62	330	815
28B	17	33	25	444	519
29A	48	67	30	813	957
29B	46	66	42	291	445
30A	23	63	23	273	383
30B	22	50	23	312	406
31A	36	34	15	276	362
31B	42	60	12	243	356
32A	16	261	40	453	770
32B	51	184	213	828	1275
33A	220	1280	627	2235	4362
33B	241	1196	1305	1578	4320
34A	42	423	165	364	994
34B	172	1600	763	915	3450
35A	511	948	262	657	2378
35B	1312	1764	255	591	3922
36A	6760	21400	2885	4173	35218
36B	5000	15120	1575	2961	24656
37A	185	1256	449	1152	3042
37B	328	1340	1010	1257	3935
38A	6	44	37	363	450
38B	7	48	37	216	307
39A	12160	17760	7735	446	38101
39B	17040	16520	19800	1671	55031
40A	298	649	269	1989	3204
40B	187	508	366	2886	3946
41A	12120	18360	3510	3291	37281
41B	10000	14280	5560	4386	34226
42A	561	944	270	690	2465
42B	1484	1524	329	1062	4399
43A	14	24	15	1347	1400
43B	13	25	35	169	241
44A	23	61	25	4071	4180
44B	13	56	45	257	371
45A	25	41	17	156	239
45B	1	17	4	43	64

ΚΑΔΜΙΟ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	1.9	1.4	ND	0.2	3.5
1B	0.3	ND	0.1	ND	0.4
2A	1.1	0.8	ND	ND	2.0
2B	0.4	0.2	ND	0.8	1.3
3A	1.6	0.2	ND	0.2	2.0
3B	1.2	0.3	ND	0.2	1.7
4A	0.8	0.6	1.5	0.1	3.0
4B	0.4	0.6	ND	0.1	1.1
5A	1.6	2.0	ND	ND	3.6
5B	1.8	1.4	0.4	0.9	4.4
6A	1.4	3.8	2.3	0.1	7.6
6B	1.4	4.2	1.7	0.3	7.6
7A	3.4	4.2	4.4	0.8	12.8
7B	3.2	3.0	2.0	0.2	8.4
8A	0.8	1.6	ND	0.8	3.2
8B	1.5	2.2	1.3	1.0	6.0
9A	1.1	3.6	ND	0.8	5.5
9B	2.6	3.0	ND	0.9	6.6
10A	2.3	2.5	0.3	0.6	5.7
10B	0.5	0.7	0.9	0.7	2.7
11A	1.2	0.9	1.2	ND	3.3
11B	1.1	0.4	1.1	1.0	3.7
12A	5.1	6.6	1.4	1.2	14.3
12B	3.8	7.6	1.1	0.8	13.2
13A	9.6	14.4	4.0	3.3	31.3
13B	7.7	12.1	2.7	3.8	26.3
14A	28.1	21.6	3.2	4.6	57.5
14B	8.5	15.9	2.7	1.4	28.5
15A	30.1	29.1	7.8	7.9	74.8
15B	3.6	7.2	0.8	2.6	14.1
16A	31.9	44.2	7.2	4.8	88.1
16B	15.6	17.9	2.9	1.5	37.9
17A	13.8	18.1	2.3	3.1	37.2
17B	3.4	7.4	1.2	1.1	13.1
18A	26.3	44.9	3.9	2.4	77.5
18B	17.2	22.8	2.5	1.4	44.0
19A	40.3	48.0	6.1	5.8	100.2
19B	21.4	34.9	4.1	4.7	65.1

20A	7.1	7.5	2.3	2.7	19.6
20B	1.8	10.0	0.3	0.6	12.7
21A	6.9	20.2	2.5	3.0	32.6
21B	4.7	16.2	2.0	1.0	23.9
22A	8.3	17.5	4.3	5.8	35.9
22B	6.0	16.3	1.2	5.0	28.5
23A	10.4	7.5	2.4	2.6	22.9
23B	8.5	8.3	2.7	3.8	23.3
24A	29.7	25.4	4.2	5.6	64.8
24B	12.0	9.6	1.6	2.7	25.8
25A	38.0	38.7	6.9	2.9	86.5
25B	3.3	1.7	0.3	ND	5.3
26A	17.5	14.1	3.6	5.9	41.1
26B	14.2	12.9	1.9	5.1	34.1
27A	60.1	60.3	15.1	16.4	151.9
27B	56.2	54.0	34.0	28.2	172.4
28A	3.2	4.7	ND	1.4	9.4
28B	1.3	1.8	0.9	1.1	5.2
29A	1.5	1.7	ND	1.0	4.2
29B	2.4	1.4	1.1	0.5	5.3
30A	0.6	1.4	0.9	0.2	3.0
30B	1.7	0.6	0.8	0.5	3.6
31A	4.0	5.5	1.1	0.9	11.5
31B	4.9	5.1	ND	ND	10.0
32A	0.3	1.2	ND	1.8	3.3
32B	1.9	3.6	2.6	0.2	8.2
33A	4.0	3.6	0.7	3.7	11.9
33B	1.7	3.9	0.5	2.2	8.3
34A	2.3	4.3	2.3	3.3	12.1
34B	3.7	3.1	ND	0.8	7.6
35A	13.4	15.1	0.1	3.4	31.9
35B	17.3	17.9	1.1	0.8	37.1
36A	30.9	27.6	9.1	2.9	70.5
36B	16.9	18.4	1.0	4.7	40.9
37A	4.3	7.4	3.1	0.5	15.3
37B	5.9	9.1	2.1	1.0	18.1
38A	ND	1.0	ND	1.7	2.8
38B	0.1	0.4	ND	1.0	1.4
39A	77.7	52.5	46.9	17.0	194.2
39B	112.0	41.1	41.5	24.7	219.3
40A	3.9	13.8	1.6	2.4	21.7
40B	5.2	8.6	2.0	2.7	18.5
41A	56.2	41.2	16.0	13.0	126.4

41B	66.7	26.2	30.6	15.4	138.8
42A	6.0	1.8	0.9	0.3	9.0
42B	6.7	3.5	1.7	1.4	13.3
43A	1.1	ND	0.2	0.8	2.0
43B	0.4	ND	ND	ND	0.4
44A	0.1	3.2	0.4	0.8	4.6
44B	0.2	1.6	1.0	ND	2.7
45A	1.1	0.6	0.3	ND	2.0
45B	ND	ND	0.8	ND	0.8

ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Δείγμα	Όξινο ανταλλάξιμο κλάσμα	Αναγωγίμο κλάσμα	Οξειδώσιμο κλάσμα	Υπολειμματικό κλάσμα	Άθροισμα κλασμάτων
1A	30	105	36	ND	171
1B	16	72	ND	28	116
2A	1	45	ND	19	65
2B	ND	72	26	16	114
3A	ND	75	47	42	163
3B	13	80	ND	44	137
4A	27	147	ND	ND	173
4B	19	122	ND	6	147
5A	ND	48	183	50	282
5B	23	31	98	44	196
6A	ND	38	624	97	759
6B	ND	443	400	113	956
7A	2126	15588	2457	3457	23628
7B	2407	9145	1069	2757	15378
8A	15	343	118	95	572
8B	20	395	ND	113	528
9A	31	529	127	135	822
9B	20	336	82	47	485
10A	19	132	162	93	406
10B	12	195	181	25	413
11A	11	36	62	29	138
11B	22	36	29	ND	87
12A	37	2350	274	165	2826
12B	ND	2218	250	165	2633
13A	92	3790	631	510	5023
13B	163	3680	669	413	4925

14A	179	5499	337	504	6519
14B	14	1753	194	127	2088
15A	1800	6907	2226	1490	12423
15B	39	868	783	314	2003
16A	395	6056	780	832	8063
16B	73	3275	171	280	3798
17A	171	4624	367	345	5508
17B	11	887	64	91	1053
18A	119	5661	836	326	6942
18B	24	2780	305	232	3340
19A	193	7564	789	597	9143
19B	78	5827	509	407	6822
20A	23	681	967	475	2146
20B	11	184	670	332	1198
21A	11	1686	306	300	2303
21B	58	1754	239	209	2260
22A	26	3033	356	666	4081
22B	43	3449	321	539	4351
23A	608	8694	950	1241	11493
23B	488	7986	781	977	10231
24A	200	14577	1673	4133	20582
24B	1704	12789	1200	2597	18290
25A	2859	9910	917	2993	16679
25B	70	840	129	155	1193
26A	182	3456	253	420	4311
26B	256	3404	218	375	4253
27A	1585	16487	5009	1451	24531
27B	11000	37352	46370	5091	99813
28A	20	449	118	40	628
28B	58	242	39	14	353
29A	31	290	71	113	505
29B	7	304	33	99	443
30A	17	267	55	101	440
30B	19	270	78	74	441
31A	47	441	32	51	571
31B	30	540	ND	ND	570
32A	31	568	91	115	805
32B	10	1217	313	236	1776
33A	278	7518	1064	2581	11440
33B	496	7894	2442	2630	13462
34A	20	863	121	128	1133
34B	19	2804	284	120	3227
35A	42	2146	228	199	2615

35B	74	3703	334	234	4345
36A	1746	11	5694	3047	10497
36B	687	8141	934	1477	11238
37A	87	3138	634	377	4236
37B	60	1926	895	323	3204
38A	13	37	336	136	522
38B	22	278	308	163	771
39A	2362	14312	7941	275	24889
39B	2886	11072	25905	4559	44422
40A	33	2937	301	399	3670
40B	11	2502	277	309	3099
41A	4518	22820	9391	4878	41607
41B	4073	17432	12880	4972	39357
42A	228	2919	165	492	3804
42B	548	4412	226	655	5840
43A	36	524	42	123	726
43B	31	312	37	67	447
44A	17	699	65	166	946
44B	7	436	110	169	723
45A	ND	260	31	66	358
45B	8	124	52	54	238