



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων σε ποτάμια ιζήματα από τη λεκάνη
του Ασωπού ποταμού»**

Σκουλικά Αργυρώ
Α.Μ.: 1114201900108

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Ευστράτιος Κελεπερτζής

Αθήνα 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την πολύτιμη βοήθεια του σε όλη αυτή την προσπάθεια καθώς και για την καθοδήγηση που μου προσέφερε, όπως επίσης και τον χρόνο που διέθεσε για οποιοδήποτε βοήθεια κι αν χρειάστηκα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ζαχαρένια Κυπριτίδου, μέλος Ε.ΔΙ.Π. του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, για την σημαντική βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη τη διαδικασία των αναλύσεων των δειγμάτων στο εργαστήριο. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την κατανόηση τους και την ψυχολογική βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας αυτής.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Κεφάλαιο 1: Αντικείμενο της έρευνας και θεωρητικό υπόβαθρο της περιοχής	6
1.1. Στόχος Έρευνας	6
1.2. Περιοχή Μελέτης.....	9
1.3. Κλιματολογικές Συνθήκες.....	10
1.4. Γεωλογία της περιοχής μελέτης	10
1.5. Υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής.....	13
1.5.1. Υδροφόροι Ορίζοντες.....	15
1.6. Χρήσεις Γης (καλλιέργειες και άλλα).....	17
1.7. Είδη βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινοφύτων.....	17
Κεφάλαιο 2: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	19
2.1. Χαρακτηριστικά των ιχνοστοιχείων	19
2.1.1. Χρώμιο Cr.....	19
2.1.2. Ψευδάργυρος Zn.....	20
2.1.3. Μόλυβδος Pb.....	21
2.1.4. Χαλκός Cu	22
2.1.5. Μαγγάνιο Mn.....	22
2.1.6. Νικέλιο Ni	23
2.1.7. Σίδηρος Fe	24
2.1.8. Κάδμιο Cd	25
2.2. Βιογεωχημικοί κύκλοι των ιχνοστοιχείων	26
2.2.1. Φυσικός κύκλος.....	27
2.2.2. Πηγές και τοξικότητα ιχνοστοιχείων.....	30
2.3. Ιζήματα	31
2.3.1. Κατανομή των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα	34
2.3.2. Οικο-Τοξικολογική Συγκέντρωση στα Ιζήματα	37
Κεφάλαιο 3: Εργαστηριακή Μελέτη	39
3.1. Δειγματοληψία	39
3.2. Εργαστηριακή προετοιμασία	40
3.3. Περίθλαση Ακτίνων - Χ (X – ray Diffraction, XRD).....	41

3.3.1. Αποτίμηση ακτινοδιαγραμμάτων (XRD – patterns) με τη χρήση του 45	45
προγράμματος EVA 10.0..... 45	45
3.4. Περιγραφή της μεθόδου διαλυτοποίησης..... 45	45
3.5. Μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (F – AAS) 47	47
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων..... 50	50
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων 52	52
5.1. Ποιοτικός Έλεγχος Αποτελεσμάτων 52	52
5.1.1. Συγκεντρώσεις τυφλών δειγμάτων 52	52
5.1.2. Συγκεντρώσεις διπλών δειγμάτων 52	52
5.1.3. Συγκεντρώσεις πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (CRM)..... 53	53
5.2. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία 55	55
5.3. Όρια ποιότητας ιζημάτων (Sediments Quality Guidelines) 56	56
5.4. Σύγκριση με παλαιότερες έρευνες..... 58	58
5.5. Παραγοντική Ανάλυση και Ανάλυση σε Συστάδες 60	60
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα 65	65
Βιβλιογραφία..... 67	67
Παράρτημα 1: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από τις θέσεις δειγματοληψίας 72	72
Παράρτημα 2: Μετατροπή των mg/l σε mg/Kg..... 74	74

Περίληψη

Η γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιζήματος στη λεκάνη του Ασωπού ποταμού, πραγματοποιήθηκε με τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Ni, Cr, Cu, Pb, Zn και Mn, σε 13 δείγματα επιφανειακών ιζημάτων, σε θέσεις πριν, μετά και κατά μήκος της βιομηχανικής ζώνης, κατά μήκος του ποταμού. Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ και οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων της γεωχημικής έρευνας πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (F-AAS). Η μέθοδος μερικής διαλυτοποίησης (ψευδόολικού περιεχομένου) 21 συνολικά δειγμάτων, που αφορούν στις 13 θέσεις δειγματοληψίας, τα διπλά και τα πρότυπα δείγματα αναφοράς (CRM), πραγματοποιήθηκε σε 4 στάδια με χρήση της μεθόδου EPA METHOD 3050B.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις των Cr, Ni και Mn, στα δείγματα των ιζημάτων οφείλεται στον εμπλουτισμό των ιζημάτων από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων (οφιόλιθοι) που δομούν την περιοχή μελέτης. Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις για το Cr, Ni, Mn παρουσιάζουν εύρη συγκεντρώσεων 110851mg/kg, 141-1303mg/kg και 181-816mg/kg αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του Cr υπερβαίνουν τόσο τις συγκεντρώσεις των διεθνή περιβαλλοντικών ορίων (SQGs και PEC) ενώ το Ni υπερβαίνει μόνο τις συγκεντρώσεις των PEC για τα ποτάμια ιζήματα.

Στα δείγματα που ελήφθησαν εντός της βιομηχανικής ζώνης οι συγκεντρώσεις των Zn, Pb και Cu, προκύπτουν ως αποτέλεσμα του χαμηλού βαθμού επιβάρυνσης από το σύνολο των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που συνδέονται με την εκτεταμένη βιομηχανική παραγωγή της περιοχής μελέτης, με αντίστοιχα εύρη συγκεντρώσεων, 21-284mg/kg, 27-311mg/kg και 8229mg/kg.

Abstract

Geochemical analysis of potentially toxic sediment elements in the Asopos river basin, was performed by determining the content of heavy metals Ni, Cr, Cu, Pb, Zn and Mn in 13 surface sediment samples, along side the river. Mineralogical analysis of the samples was performed by the X-ray diffraction method and trace element content of the geochemical research was performed by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (F-AAS) method. Partial dissolution method (semi-total content) applied in total 21 sediment samples referring to 13 samples collected together with duplicate samples and reference standard samples, and was performed in 4 steps using EPA METHOD 3050B.

Statistic analysis of the results, indicated that concentrations of Cr, Ni and Mn in the sediment samples are due to the enrichment of the surface sediments from the weathering of the ultramafic structures (ophiolite complexes), of the study area. Metal concentration of Cr, Ni and Mn in collecting samples are 110851mg/kg, 141-1303mg/kg and 181-816mg/kg. It is noted that Cr concentrations exceed both the international environmental limits (SQGs and PECs) while Ni exceeds only the PEC concentrations for river sediments.

In the industrial zone's collected samples, concentrations of Zn, Pb and Cu, are the result of the low degree impact of human activities associated with the extensive industrial zone production of the study area. The corresponding concentrations rates, from the above metals 21-284mg/kg, 27-311mg/kg and 8229mg/kg.

Κεφάλαιο 1: Αντικείμενο της έρευνας και θεωρητικό υπόβαθρο της περιοχής

1.1. Στόχος Έρευνας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο την γεωχημική έρευνα, καταγραφή και προσδιορισμό των επιπέδων συγκεντρώσεων στα ιζήματα της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού, από τα μέταλλα Ni, Cr, Cu, Pb, Zn και Mn λόγω της εκτεταμένης βιομηχανικής δραστηριότητας, στην ευρύτερη περιοχή μελέτης. Η πιθανή ρύπανση που ίσως εντοπιστεί οφείλεται στην εκτεταμένη βιομηχανική δραστηριότητα που παράγει απόβλητα υψηλών συγκεντρώσεων, (τα οποία διοχετεύονται ανεξέλεγκτα στον ποταμό) καθώς και στη σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής που περιέχουν σημαντικές περιεκτικότητες σε κάποια από αυτά (π.χ. Χρώμιο).

Τις τελευταίες δεκαετίες, η ευρύτερη περιοχή του Ασωπού έχει μελετηθεί από πληθώρα επιστημόνων διαφορετικών ειδικοτήτων αναφορικά με την ρύπανσή της από τοξικά μέταλλα (Τζαναβάρη (2019), Botsou et al. (2011), Γέρου, Β. (2022) και Υπουργείο Γεωργίας (2020)). Από το σύνολο των εργασιών προκύπτει ότι τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται εκτεταμένη ρύπανση του ποταμού Ασωπού και της ευρύτερης περιοχής που απασχολεί τόσο την επιστημονική όσο και την τοπική κοινωνία. Το αποτέλεσμα αυτής είναι η σημαντική περιβαλλοντική υποβάθμιση του ποταμού αλλά και του ευρύτερου οικοσυστήματος (Γέρου, Β. (2022)). Η ταυτοποίηση των πηγών ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων της περιοχής από τους τοξικούς ρύπους καθώς και η ανάπτυξη του περιβαλλοντικού πλαισίου βάσει γεωλογικών και υδρογεωλογικών κριτηρίων είναι απαραίτητα για την κατανόηση του μεγέθους της περιβαλλοντικής υποβάθμισης και την λήψη κατάλληλων μέτρων για την αποκατάσταση και την παρακολούθηση της (Τζαναβάρη, (2019)). Σύμφωνα με εργασίες του Τμήματος Σχεδιασμού Εγγειοβελτικών Έργων και Αξιοποίησης Εδαφοδατικών Πόρων του Υπουργείου Γεωργίας, το 2020, η κατάσταση της ποιότητας των αρδευτικών υδάτων (επιφανειακών και υπόγειων) καθώς και των ιζημάτων σε κλίμακα λεκανών απορροής, των ποταμών της Στερεάς Ελλάδας, χαρακτηρίζεται από σημαντικές παρεκκλίσεις στις φυσικοχημικές ιδιότητες (pH με ελάχιστη τιμή 3,24), στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, στη συγκέντρωση της χλωροφύλλης και το BOD στη συγκέντρωση Cl^- στη συγκέντρωση NO_2^- και NH_4^+ και στα βαρέα μέταλλα Cu, Ni, Cr. Επίσης ανιχνεύθηκαν και προσδιορίστηκαν πολλές δραστικές ουσίες γεωργικών φαρμάκων με πολλές υπερβάσεις των νομοθετικών ορίων για το πόσιμο νερό, λόγω των οποίων η κατάσταση θεωρείται αρκετά ως πολύ επιβαρυνμένη. Όσον αφορά στην ποιοτική κατάσταση ιζημάτων, στην υδατική τους φάση βρέθηκαν υψηλές τιμές EC και τις συγκεντρώσεις Cl^- , NO_3^- και NH_4^+ και στις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, Cu, Pb, Ni και Cr. Επίσης βρέθηκαν πολλές και

σε σημαντικές συγκεντρώσεις υπολείμματα φυτοφαρμάκων λόγω των οποίων η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως αρκετά επιβαρυνμένη. Στα πλαίσια των ως άνω εργασιών, αναλύονται επίσης, οι επιπτώσεις της ρύπανσης του Ασωπού ποταμού στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία, καθώς τα ιχνοστοιχεία αποτελούν εν δυνάμει τοξικές ουσίες που θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των ανθρώπων. Σημαντική είναι η ευαισθητοποίηση των κατοίκων της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού που συνδέονται άμεσα με τις επιπτώσεις της ρύπανσης του.

Ωστόσο, τα στοιχεία από πρόσφατες έρευνες που διενεργήθηκαν στην περιοχή του Ασωπού έδειξαν ότι η κατάσταση του φαίνεται να βελτιώνεται τα τελευταία χρόνια και τα ποσοστά των ιχνοστοιχείων να έχουν μειωθεί. Βέβαια οι συνέπειες του στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο είναι αισθητές και δύσκολα αναστρέψιμες. Το πρόβλημα σαφώς εμμένει σε ένα μεγάλο βαθμό, γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητη η λήψη μέτρων απορρύπανσης του περιβάλλοντος, επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από τις βιομηχανίες μέσω καινοτόμων μονάδων και μείωσης των αποβλήτων κατά την παραγωγική διαδικασία μέσω σύγχρονων τεχνολογιών. Επίσης είναι σημαντική, η συστηματική παρακολούθηση από την επιστημονική κοινότητα, για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των μέτρων απορρύπανσης και την συνεχή ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού. Εξίσου σημαντική είναι και η ευαισθητοποίηση των κατοίκων της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού που συνδέονται άμεσα με τις επιπτώσεις της ρύπανσης του.

Καταλήγοντας, αν και τα τελευταία δεδομένα είναι ενθαρρυντικά, καθώς οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων και κυρίως το εξασθενές χρώμιο έχει μειωθεί και φαίνεται ότι η κατάσταση του Ασωπού μπορεί να βελτιωθεί, η περαιτέρω μελέτη και η συνεχής παρακολούθηση του φαινομένου κρίνεται αναγκαία προκειμένου να διαφυλαχθεί ο φυσικός πλούτος της λεκάνης του και να αποτελέσει στο μέλλον ένα βιώσιμο περιβάλλον τόσο για την χλωρίδα και την πανίδα όσο και για τον άνθρωπο (Γέρου, Β. (2022).

Η υφιστάμενη κατάσταση ποιότητας των υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) σε κλίμακα λεκάνης απορροής του ποταμού, χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και ενίοτε τοξικών. Οι συγκεντρώσεις αυτές οφείλονται στη συνδυασμένη δράση γεωλογικών και ανθρωπογενούς φύσεως παραγόντων.

Η σημαντική αύξηση του πληθυσμού τα τελευταία χρόνια, κυρίως στις μεγάλες πόλεις, έχει ως αποτέλεσμα να σημειώνονται σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη της βιομηχανίας με τα εργοστάσια, η

καθημερινή χρήση των οχημάτων καθώς και τα αστικά απορρίμματα, οδηγούν στην αύξηση της ρύπανσης. Κι ενώ οι βιομηχανικές δραστηριότητες αυξάνονται με σκοπό την κάλυψη των ανθρωπίνων αναγκών, παρατηρείται συνεχής και αυξανόμενη μόλυνση των υδάτων, των εδαφών και των ιζημάτων, με ασύμμετρες, αρνητικές επιπτώσεις (Γέρου, Β. (2022).

Στις βιομηχανικές περιοχές, η διαχείριση των απορριμμάτων αποτελεί ένα από τα σοβαρά, δύσκολα και πιο απαιτητικά ζητήματα. Σε πολλά ανεπτυγμένα κράτη τα απόβλητα των βιομηχανικών περιοχών απορρίπτονται, μετά τη διύλισή τους, σε κάποιον κοντινό ποταμό, με ζωτικής σημασίας αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα των γύρω περιοχών, αφού μολύνονται όχι μόνο το νερό αλλά και τα παρακείμενα, στον ποταμό, ιζήματα και τελικά επηρεάζεται, πολλές φορές μη αναστρέψιμα, η υδρόβια ζωή.

Η μη ορθή διαχείριση των βιομηχανικών λυμάτων οδηγεί μακροπρόθεσμα, σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών προβλημάτων, με σοβαρούς, περίπλοκους και κρίσιμους κινδύνους τόσο για την δημόσια υγεία όσο και το περιβάλλον. Τα εδάφη και τα εγχώρια ύδατα αποτελούν κομμάτι του φυσικού πλούτου κάθε χώρας και η ποιότητά τους θα πρέπει να διαχειρίζεται με τον βέλτιστο τρόπο, στα πλαίσια στρατηγικού σχεδιασμού και αντίστοιχης οργάνωσης.

Σημείο αναφοράς, αποτελεί η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων. Η μόλυνση του νερού και των ιζημάτων από τοξικά ιχνοστοιχεία, είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, το οποίο αποτελεί ένα καίριο ζήτημα και αντικείμενο σε ένα μεγάλο αριθμό περιβαλλοντικών ιχνοστοιχείων. Η συσσώρευση των χημικών στοιχείων και των ενώσεων στα ποτάμια ιζήματα έχουν αρνητικές συνέπειες στους ζωντανούς οργανισμούς. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό ο άνθρωπος να γνωρίζει και να ενημερώνεται για τις διάφορες πηγές μόλυνσης που μπορούν να αποτελέσουν σοβαρότατο κίνδυνο για εκείνον και το οικοσύστημά του, καθώς και για τα πιθανά μέτρα που θα πρέπει να ληφθούν για την επίλυση και την αποφυγή των αρνητικών επιπτώσεων.

Στην ευρύτερη περιοχή της έρευνας, έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν μελέτες για τα εδάφη, τα ιζήματα και το νερό, στις οποίες όμως δεν είχε διερευνηθεί η γεωχημική σύσταση των ιζημάτων κατά μήκος του Ασωπού, από τα ανάντη έως τα κατόντη. Η μελέτη των Botsou et al (2011), έχει επικεντρωθεί στο Δέλτα του ποταμού Ασωπού και σε κάποια περιορισμένα δείγματα στα ανάντη του. Πιο συγκεκριμένα μόνο 3 από τις 18 θέσεις δειγματοληψίας της συγκεκριμένης μελέτης γειτνιάζουν με αντίστοιχες θέσεις δειγματοληψίας της παρούσας διπλωματικής, και τα δεδομένα τους λαμβάνονται ως στοιχεία για σύγκριση στην παράγραφο 5.4 των αποτελεσμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της γεωχημικής έρευνας δειγμάτων ιζημάτων, που ελήφθησαν από την περιοχή του Ασωπού και συγκεκριμένα από θέσεις, πριν, μετά και κατά μήκος της περιοχής της βιομηχανικής ζώνης, στα οποία θα μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των εξής έξι (6) βαρέων μετάλλων, το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb) και ο ψευδάργυρος (Zn).

Εικόνα 1.1: Θέσεις δειγματοληψία ιζημάτων κατά μήκος του Ασωπού ποταμού



Όπως προαναφέρθηκε, στα πλαίσια των ερευνών υπαίθρου, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 13 δειγματοληψίες, οι θέσεις των οποίων και η αντίστοιχη κωδικοποίηση, φαίνονται στην Εικόνα 1.1. Στα πλαίσια των εργαστηριακών δοκιμών, τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν με βάση τη θέση δειγματοληψίας, και στη συνέχεια μετά την ξήρανση, το κοσκίνισμα, την αποσβόλωση, την κονιοποίηση και τη διαλυτοποίησή τους πραγματοποιήθηκαν δοκιμές Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης και Περιθλασιμετρία Ακτίνων - Χ (XRD). Τα αναλυτικά φύλλα-διαγράμματα των εργαστηριακών δοκιμών δίνονται **στο Κεφάλαιο 4**.

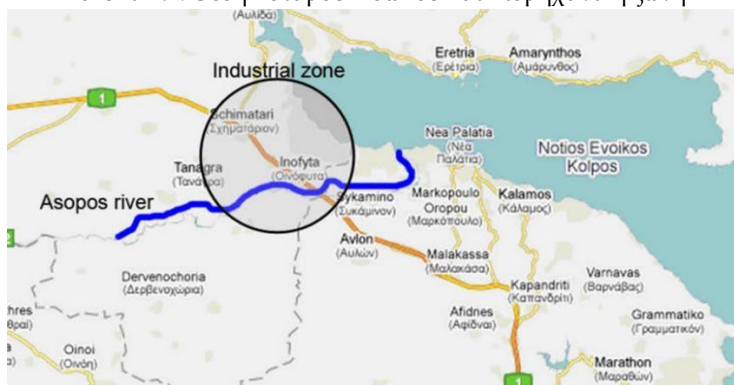
Με βάση τις αντίστοιχες τιμές για καθένα από τα ιχνοστοιχεία, από τις εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, τα δείγματα επεξεργάστηκαν στατιστικά, ομαδοποιήθηκαν (Παραγοντική Ανάλυση και Ανάλυση σε Συστάδες) και στη συνέχεια προέκυψαν τα συμπεράσματα που αφορούν στην συγκέντρωση και διασπορά για κάθε ένα από αυτά στην ευρύτερη περιοχή της μελέτης.

1.2. Περιοχή Μελέτης

Η περιοχή μελέτης είναι η λεκάνη απορροής του Ασωπού, η οποία έχει συνολική έκταση περίπου 721km² και περίμετρο 170 km, βρίσκεται 100km βόρεια της Αθήνας, οριοθετείται από τις πόλεις Θήβα - Αυλίδα - Αυλώνα - Ωρωπός, συμπεριλαμβανομένων των Δήμων Τανάγρας, Σχηματαρίου και Οινοφύτων και ανήκει στην περιφέρεια της Στερεάς Ελλάδας (Εικόνα 1.2).

Ο Ασωπός ποταμός, κατατάσσεται ως ο 26^{ος} κατά σειρά μεγέθους, με συνολικό μήκος τα 57km, έχει γενική διεύθυνση Δ-Α και διασχίζει τις περιοχές της Θήβας, του Αυλώνα, της Τανάγρας, του Σχηματαρίου, των Οиноφύτων (νομός Βοιωτίας), του Συκαμίνου και του Ωρωπού (νομός Ανατ. Αττικής) έως ότου να εκβάλει στον Ευβοϊκό κόλπο. Συνεπώς, στη λεκάνη απορροής του Ασωπού συμπεριλαμβάνονται επτά (7) δήμοι, με συνολικό πληθυσμό περίπου 200.000 κατοίκους. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τις τελευταίες τρεις (3) δεκαετίες υπάρχει έντονη εκβιομηχάνιση στη λεκάνη απορροής του, στην οποία σήμερα καταγράφονται περισσότερες από 450 βιομηχανίες (βιομηχανική ζώνη στη περιοχή των Οиноφύτων). Η λεκάνη απορροής του Ασωπού περιβάλλεται από τα όρη Λεύκτρα, Πάρνηθα, Κιθαιρώνα και Πάστρα, ενώ η κύρια πηγή που τροφοδοτεί τον Ασωπό ποταμό είναι στον Κιθαιρώνα, ο οποίος βρίσκεται περίπου 30km Νότια από τη Θήβα. Τροφοδοσία παρέχεται και από άλλα ρέματα των ορεινών περιοχών της Πάρνηθας.

Εικόνα 1.2: Θέση ποταμού Ασωπού και Βιομηχανική ζώνη



1.3. Κλιματολογικές Συνθήκες

Στην λεκάνη απορροής του Ασωπού, επικρατεί κυρίως Μεσογειακό κλίμα, με ήπιους και υγρούς χειμώνες και ξηρά και θερμά καλοκαίρια. Χαρακτηριστικό του κλιματικού αυτού τύπου είναι η έντονη ηλιοφάνεια σε όλη τη διάρκεια του έτους καθώς και το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ ημέρας και νύχτας.

Σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα στοιχεία της ΕΜΥ και τα δεδομένα από μετεωρολογικούς σταθμούς της Τανάγρας, της Αλιάρτου, της Ελευσίνας και του Τατοΐου, η μέση ετήσια θερμοκρασία στην ευρύτερη περιοχή μελέτης κυμαίνεται από 16 έως 18°C ενώ το αντίστοιχο μέσο ετήσιο ύψος βροχής κυμαίνεται από 500 έως 600χλστ. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κλίματος κάθε περιοχής, βέβαια, διαμορφώνονται ανάλογα με το υψόμετρο και την τοπογραφική ποικιλομορφία της.

1.4. Γεωλογία της περιοχής μελέτης

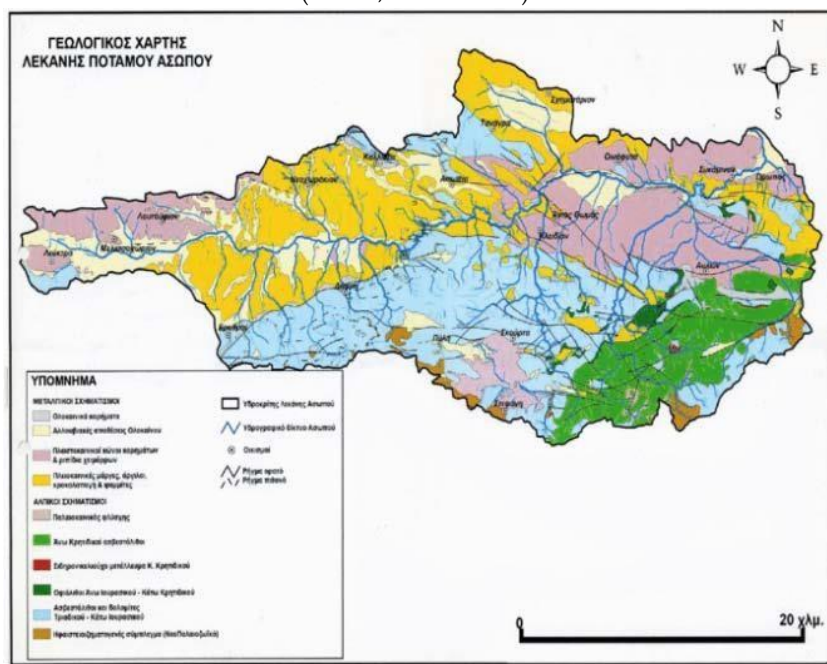
Η λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού εντάσσεται γεωτεκτονικά στην ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας με το παλαιοτεκτονισμένο κατώτερο τμήμα

Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού

της Υποπελαγονικής, όπου σε γενικές γραμμές συναντώνται μη μεταμορφωμένοι αλπικοί σχηματισμοί, οι οποίοι αποτελούν το υπόβαθρο και τα περιθώρια του τεκτονικού βυθίσματος της λεκάνης του Ωρωπού και μεταλπικές αποθέσεις, νεογενών και πλειστοκαινικών ιζημάτων, οι οποίες το πληρώνουν (ΙΓΜΕ και Γιαννουλόπουλος Π. (2008).

Παρακάτω, παρουσιάζονται οι γεωλογικοί σχηματισμοί που αποτελούν τη στρωματογραφική στήλη της περιοχής, με σειρά από τους παλαιότερους έως τους νεότερους σχηματισμούς (Τζαναβάρη Ι. (2019).

Εικόνα 1.3: Γεωλογικός χάρτης λεκάνης απορροής Ασωπού ποταμού με τις κύριες λιθολογίες. (ΥΠΕΝ, 2010: σελ. 22)



ΑΛΠΙΚΟΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

1. **Παλαιοζωικό υπόβαθρο (C-P-T):** Περιλαμβάνει σχηματισμούς ηλικίας Αν. Λιθανθρακοφόρου έως και Μέσου Τριαδικού, αποτελούμενους από αρκόζες, γραουβάκες, αργλικούς σχιστόλιθους και ψαμμίτες σε εναλλαγές με φυλλίτες και χαλαζιακά κροκαλοπαγή. Ο σχηματισμός της αποτελεί το πρακτικά αδιαπέρατο υπόβαθρο των Τριαδικό-Ιουαρασικών ασβεστολίθων της Πελαγονικής και αναδύεται σε αντικλινική μορφή κατά μήκος της οροσειράς της Πάρνηθας.

2. **Σχιστοκερατόλιθοι (Ti-m.sh):** Πρόκειται για ένα σχηματισμό που περιλαμβάνει ψαμμίτες, μικροκροκαλοπαγή και αργλικούς σχιστόλιθους. Είναι ελαφρά μεταμορφωμένη σειρά που περιλαμβάνει τις ενστρώσεις ασβεστολίθων και ηφαιστειακών σχηματισμών (οπιλίτες, βασάλτες, και διάφορους τοφφίτες)

3. **Τριαδικοί-Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι (Tm-Ji.k):** Είναι ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, μέσο έως παχυστρωματώδεις, και μερικές φορές άστρωτοι και έντονα τεκτονισμένοι. Νότια της Τανάγρας και της Ασωπίας εμφανίζονται μελανότεφροι δολομιτικοί ασβεστόλιθοι με κονδύλους κερατολίθων.

4. **Υπερβασικά πετρώματα (O) και ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί (b.sh),** είναι επωθημένοι πάνω στην παλαιο-τεκτονισμένη νηριτική πλατφόρμα και αποτελούνται από υπερβασικά πετρώματα (σερπεντινωμένους περιδοτίτες οι οποίοι εγκλείουν κοιτάσματα λευκόλιθου).

5. **Σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα (Fe - Ni):** Αναπτύσσονται σε φακοειδή μορφή, κατά θέσεις και κατά μήκος της επαφής των Άνω - Κρητιδικών ασβεστολίθων με τους υποκείμενους Τριαδικούς - Ιουρασικούς ασβεστολίθους. Η περιεκτικότητα σε Ni είναι γενικά χαμηλή, τα κοιτάσματα αυτά αναφέρονται ως 'πισολιθικός χρωμονικελιούχος λειμωνίτης'.

6. **Ασβεστόλιθοι Κρητιδικού (K5-6.k):** Διακρίνονται στο ανώτερο και στο κατώτερο τμήμα, το ανώτερο αποτελείται από λεπτο - μέσοστρωματώδεις και κάποιες φορές από φυλλώδεις ασβεστόλιθους πάχους έως 100m. Κάποιες φορές εναλλάσσονται με κλαστικούς ψαμμούχους και κρυσταλλικούς ασβεστολίθους του κατώτερου τμήματος. Το κατώτερο τμήμα αποτελείται κυρίως από νηριτικούς μεσοστρωματώδεις και κατά θέσεις παχυστρωματώδεις ασβεστολίθους.

7. **Φλύσχης (fg):** Αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα αργιλικών σχιστολίθων και ψαμμιτών με ενστρώσεις λεπτοστρωματώδων ασβεστολίθων καθώς και τεφρών ασβεστολίθων Παλαιοκαινικής ηλικίας.

ΜΕΤΑΛΠΙΚΟΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

8. **Ιζήματα Νεογενούς:** Είναι κυρίως του Ανώτερου Μειοκαίνου, τα οποία αλλάζουν από περιοχή σε περιοχή. Συγκεκριμένα, από την περιοχή Δήλεσι - Αυλίδα έως την περιοχή του Ωρωπού εντοπίζονται κροκαλοπαγή ανθρακικής και πηλητικής σύστασης, μικρής έως μεγάλης συνεκτικότητας σε εναλλαγή με ψαμμίτες και ερυθρο-καστανούς αργίλους με πάχος 300m. Εμφανίζονται ακόμα, αποθέσεις μαργών, πηλών, αργίλων, άμμων και κροκάλων στην περιοχή των Οινοφύτων και Σχηματαρίου, πάχους περίπου 600m. Τέλος εμφανίζονται άργιλοι, ψαμμίτες, μάργες και κροκάλες της περιοχής Θηβών - Ασωπίας - Τανάγρας, λιμναίας φάσης, με πάχος περίπου 250m.

9. Πλειστοκαινικοί καστανόχρωμοι άμμοι και πηλοί και τα μη συνεκτικά κροκαλοπαγή, πάχους 120 - 150m, τα οποία είναι τοποθετημένα ασύμφωνα πάνω στις υποκείμενες αποθέσεις του Άνω Μειόκαινου.

10. Η περίοδος του Ολοκαινίου: Χαρακτηρίζεται από αλλουβιακές αποθέσεις και κώνους κορημάτων από κροκάλες και λατύπες ποικίλης σύστασης και μεγέθους, από άμμους και αργίλους, οι οποίες επικαλύπτουν της ήπιας κλίσης εκτάσεις, της περιοχής μελέτης.

1.5. Υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής

Για να χαρακτηρίσουμε υδρογεωλογικά μια περιοχή πρέπει να αναφερθούμε στην επιμέρους διαπερατότητα των σχηματισμών που την δομούν.

Η περατότητα ή υδραυλική αγωγιμότητα, εκφράζει την ικανότητα που έχει κάθε γεωλογικός σχηματισμός να επιτρέπει τη διείσδυση και την κυκλοφορία του νερού μέσα στη μάζα του, λόγω επίδρασης της βαρύτητας. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που εντοπίζονται στην λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού διακρίνονται σε γενικές γραμμές σε υδροπερατούς (μικροπερατούς και μακροπερατούς) και αδιαπέρατους σχηματισμούς. Μικροπερατοί ονομάζονται οι σχηματισμοί που μπορεί να είναι συμπαγείς ή χαλαροί αλλά η σύνδεση και η συγκόλληση των κόκκων έχει γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει πρωτογενές πορώδες (κενά μεταξύ των κόκκων) οπότε το νερό κυκλοφορεί εύκολα μέσα στο πέτρωμα. Μακροπερατοί ονομάζονται οι γεωλογικοί σχηματισμοί που δεν έχουν πρωτογενές πορώδες (δεν έχουν δηλαδή πόρους), αλλά δευτερογενές (δηλ. ρωγμές και έγκοιλα) οπότε η κίνηση του νερού γίνεται σε ορισμένες κατευθύνσεις και όχι σε όλη την έκταση του πετρώματος, με εξαίρεση την περίπτωση που το πέτρωμα να είναι κατακερματισμένο οπότε και συμπεριφέρεται ως μικροπερατός σχηματισμός. Τέλος, αδιαπέρατοι, ονομάζονται οι σχηματισμοί που δεν επιτρέπουν την διείσδυση και την κίνηση του νερού μέσα στη μάζα της. (Λέκκας και Αλεξόπουλος, 2009).

Το ποσοστό των κενών των γεωλογικών σχηματισμών εκφράζεται από το πραγματικό πορώδες, που ορίζεται ως ο λόγος του όγκου των κενών του σχηματισμού της τον συνολικό όγκο του σχηματισμού ($V_{κεν}/V_{ολ}$). Στους μικροπερατούς σχηματισμούς το πορώδες εξαρτάται από το σχήμα, τη διάταξη και το μέγεθος των κόκκων ενώ στους μακροπερατούς σχηματισμούς το πορώδες ρυθμίζεται από το άνοιγμα και την πυκνότητα των ρωγμών. Στα ανθρακικά πετρώματα, το δευτερογενές πορώδες αυξάνεται καθώς αυτά διαλύονται στο νερό. Αντίθετα, σε πετρώματα που δεν διαλύονται στο νερό είναι ο φλύσχος και τα αργίλικα πετρώματα, το δευτερογενές πορώδες μειώνεται με το βάθος (Λέκκας και Αλεξόπουλος, 2009).

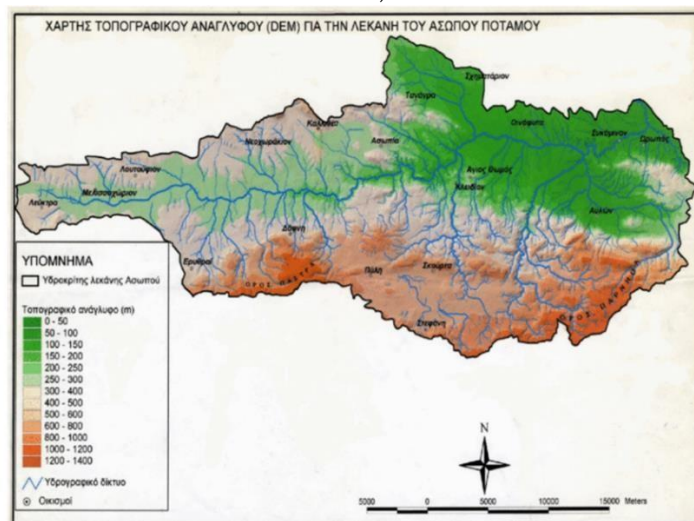
Πιο αναλυτικά, στην περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού, ξεκινώντας από τους παλαιότερους έως τους νεότερους γεωλογικούς σχηματισμούς, μπορούμε να τις κατατάξουμε ως εξής με βάση την υδρογεωλογική της συμπεριφορά (Λέκκας και Αλεξόπουλος, 2009):

- Οι κλαστικοί σχηματισμοί (αργιλικοί σχιστόλιθοι, ψαμμίτες, φυλλίτες, χαλαζιακά κροκαλοπαγή), που λιθολογικά ομοιάζουν με φλύσχη παρουσιάζουν ένα πυκνό δίκτυο ασυνεχειών μέσω των οποίων το νερό κυκλοφορεί στα βαθύτερα στρώματα, διαλύοντας το μητρικό πέτρωμα ενώ τα προϊόντα της διάλυσης παρασύρονται και αποτίθενται σε θέσεις που φράσουν τελικά τη διόδό του.
- Οι κονδυλώδεις μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι φάσης *Ammonitico rosso*, που συνδέονται με υποθαλάσσια ηφαιστειότητα αποτελούν σε γενικές γραμμές υδροπερατούς σχηματισμούς και μάλιστα μακροπερατούς. Οι ασβεστόλιθοι διαλύονται στο νερό οπότε δημιουργούνται ρωγμές και έγκοιλα και οι ηφαιστειακές ενστρώσεις παρουσιάζουν ρωγμές και διακλάσεις και επιτρέπουν τη διείσδυση του νερού σε βάθος. Η μαργαϊκή φύση των εν λόγω ασβεστόλιθων τους καθιστά κατά θέσεις ημιπερατούς.
- Οι ανοιχτόχρωμοι ασβεστόλιθοι με παρεμβολές δολομιτικών ασβεστολιθών, αποτελούν έναν ενιαίο υδροπερατό σχηματισμό, με υψηλό βαθμό καρστικοποίησης λόγω τεκτονισμού.
- Κερατόλιθοι, αργιλικοί σχιστόλιθοι και ψαμμίτες με ασβεστολιθικές ενδιαστρώσεις παρουσιάζουν τοπικού χαρακτήρα υδροφορία λόγω των ασβεστολιθικών ενστρώσεων, που ενισχύονται κατά μήκος ρηξιγενών ζωνών και διαρρήξεων.
- Το κάλυμμα των οφιολίθων που αποτελείται εξολοκλήρου από υπερβασικά πετρώματα (σερπεντινωμένους περιδοτίτες) χαρακτηρίζονται ως ημιπερατοί – αδιαπέρατοι σχηματισμοί, ανάλογα με το ποσοστό του δευτερογενούς πορώδους.
- Τα κροκαλοπαγή και οι ψαμμιτικοί ασβεστόλιθοι του Κενομανίου είναι υδροπερατά πετρώματα με πρωτογενές αλλά και δευτερογενές πορώδες.
- Οι κονδυλώδεις και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι δημιουργούν έναν υδρογεωλογικό σχηματισμό που κατά βάση είναι υδροπερατός με αξιόλογη συμμετοχή στη λειτουργία του καρστικού συστήματος της Πάρνηθας.
- Οι μεταβατικοί προς τον φλύσχη σχηματισμοί μπορούν να χαρακτηριστούν και ως μακροπερατοί αναλόγως του δευτερογενούς τους πορώδους.
- Ο Φλύσξης (εναλλαγές αργιλικών σχιστολίθων, ψαμμιτών, με ενστρώσεις λεπτοστρωματώδων και τεφρών ασβεστολιθών), αποτελεί σε γενικές γραμμές έναν αδιαπέρατο σχηματισμό.
Τα νεογενή – τεταρτογενή ιζήματα διαφοροποιούνται αρκετά ως της την υδρογεωλογική της συμπεριφορά από περιοχή σε περιοχή. Στην περιοχή

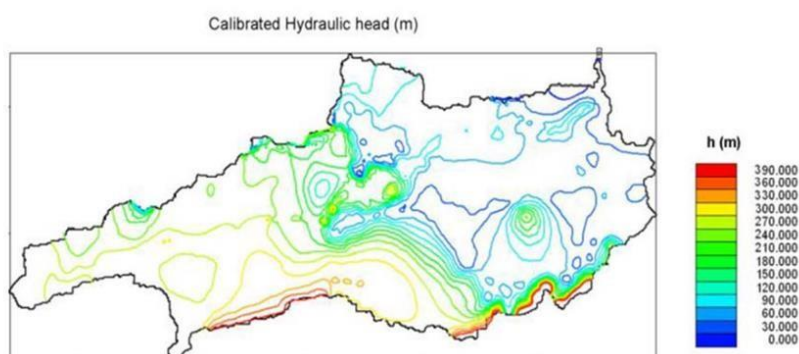
Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού επιφάνεια ως και 200m βάθος. (Γιαννουλόπουλος 2008, Λέκκας και Αλεξόπουλος 2009)

Από τον χάρτη τοπογραφικού αναγλύφου της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού (Εικόνα 1.5), φαίνεται ότι στο Νοτιοανατολικό τμήμα της ευρύτερης περιοχής μελέτης, υπάρχει λοφώδης έξαρση, με υψόμετρο 800-1000m, ενώ στο Βόρειο τμήμα της λεκάνης η μορφολογία είναι ήπια με υψόμετρα μικρότερα των 150m πλησιάζοντας τις ακτές του Ευβοϊκού Κόλπου. Στον χάρτη υδραυλικών φορτίων που ακολουθεί (Εικόνα 1.6), φαίνεται ότι οι μέγιστες τιμές της μεταβλητής εντοπίζονται στο ΝΑ τμήμα της λεκάνης απορροής (390m) και οι ελάχιστες στο Βόρειο (<90m) επομένως η κίνηση του υπόγειου νερού συμβαίνει από περιοχές υψηλού σε περιοχές χαμηλού υδραυλικού φορτίου.

Εικόνα 1.5: Χάρτης τοπογραφικού αναγλύφου Λεκάνης απορροής Ασωπού ποταμού (ΥΠΕΝ, 2010: σελ.6)



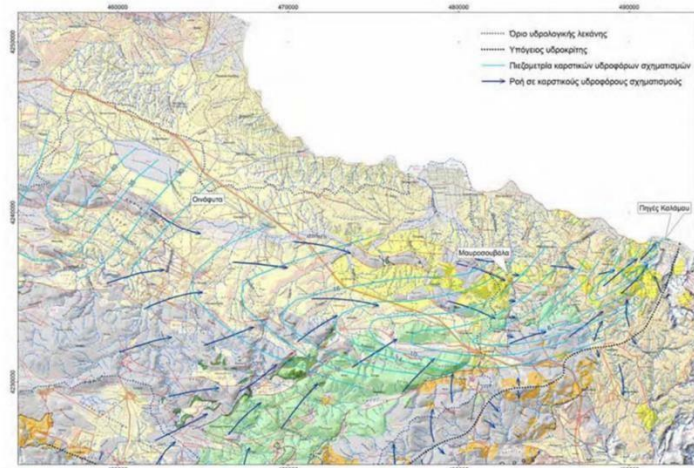
Εικόνα 1.6: Χάρτης υδραυλικού φορτίου υπόγειων υδροφορέων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού (Dokou et al., 2015)



Όσον αφορά στον κατώτερο υδροφόρο ορίζοντα, τροφοδοτείται από κατακόρυφες διηθήσεις σε περιοχές όπου παρουσιάζει επιφανειακή ανάπτυξη. Τα ύδατα που καταλήγουν από τον κοκκώδη στον καρστικό υδροφόρο ακολουθούν την ροή των υπόγειων υδάτων ΒΑ στην περιοχή της Μαυροσουβάλας και εκβάλλουν ανατολικά σε υφάλμυρες πηγές στην περιοχή

του Καλάμου. Τα ετήσια ανανεώσιμα υδατικά αποθέματα εκτιμώνται στα 111 εκ. m³. Η κατεύθυνση ροής του υπόγειου νερού είναι ΝΔ – ΒΑ και ΝΑ- ΒΑ και φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα (Εικόνα 1.7). Το υδραυλικό φορτίο του κατώτερου υδροφορέα είναι μεγαλύτερο από του ελεύθερου υδροφορέα λόγω της μεγαλύτερης πίεσης που υφίσταται το αποθηκευμένο νερό εντός αυτού (περιορισμένος υδροφόρος ορίζοντας) (Μπέλλου, 2010).

Εικόνα 1.7: Ροή υπόγειου νερού Καρστικών υδροφόρων σχηματισμών (ΤΕΕ, 2009)



1.6. Χρήσεις Γης (καλλιέργειες και άλλα)

Οι χρήσεις της γης μιας περιοχής καθορίζουν και τη σημασία που αποκτά η εκτεταμένη μόλυνση των υδάτων, των εδαφών και των ιζημάτων. Ο υδροφόρος ορίζοντας της περιοχής αποτελεί πηγή υδροδότησης. Πρωταρχικό ρόλο έχει η άντληση του νερού προκειμένου να εξασφαλιστεί πόσιμο νερό για την περιοχή, μέσω των δημοτικών δικτύων ύδρευσης. Παράλληλα, αντλείται νερό με σκοπό να εξασφαλισθεί νερό για τις καλλιέργειες στα τοπικά χωράφια, την κτηνοτροφία και τα πτηνοτροφία της περιοχής. Τέλος, γίνεται άντληση νερού το οποίο χρησιμοποιείται ως κύρια πηγή υδροδότησης για την παραγωγή τροφίμων και αναψυκτικών.

Χρηρίζει ειδικής αναφοράς ότι στην περιοχή του Ασωπού οι γεωτρήσεις, οι αντλήσεις ύδατος σε κάθε μια γεώτρηση γίνεται αυθαίρετα και ανεξέλεγκτα με βάση τις ανάγκες του ιδιοκτήτη της.

1.7. Είδη βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οиноφύτων

Η γεωγραφική περιοχή που εκτείνεται ΒΑ της κοίτης του ποταμού Ασωπού χαρακτηρίζεται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, η οποία ξεκίνησε από τα τέλη του 1960 και αυξάνεται συνεχώς τις τελευταίες δεκαετίες. Από μελέτη που εκπόνησε το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, το 1997, καταγράφηκαν επίσημα, 281 βιομηχανίες εκ των οποίων οι 208 είχαν καθαρά βιομηχανική – βιοτεχνική δραστηριότητα. Το 2007, ο αριθμός των βιομηχανικών μονάδων, όπου προέκυψε από το Μητρώο Αδειών της

Πυροσβεστικής Υπηρεσίας Οινοφύτων, ήταν 407 (Μασούρα, 2008). Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία, σήμερα, στην ευρύτερη περιοχή Οινοφύτων – Σχηματαρίου δραστηριοποιούνται πάνω από 700 βιομηχανίες και βιοτεχνικές μονάδες διαφόρων κλάδων, της επεξεργασίας μετάλλων, χημικών προϊόντων, χυτήρια παραγωγής προϊόντων αλουμινίου, βαφεία – φινιριστήρια κλωστοϋφαντουργίας και βυρσοδεψίας, με της 385 από αυτές να είναι δυνητικά ρυπογόνες βιομηχανίες (Καραγιώργη, 2013). Ο πολλαπλασιασμός των βιομηχανικών μονάδων έχει σαν αποτέλεσμα και τον αντίστοιχο πολλαπλασιασμό των παραγόμενων βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα τοξικά απόβλητα των βιομηχανιών της περιοχής καταλήγουν στο επιφανειακό υδρογραφικό δίκτυο, τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες και με τους μηχανισμούς μεταφοράς, οδηγούνται στην θαλάσσια περιοχή μεταξύ Αυλίδας και Ωρωπού, είτε με απευθείας απόρριψη στον ποταμό Ασωπό είτε με εναπόθεσή τους στο έδαφος. Πιθανές πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης της περιοχής, εκτός από τα απόβλητα των βιομηχανιών, αποτελούν οι 7 ενεργοί χώροι εξόρυξης μετάλλων, το εθνικό σιδηροδρομικό δίκτυο, λόγω της χρησιμοποίησης σκύρων που προέρχονται από τον σερπεντινιωμένο περιδοτίτη και τέλος οι 12 Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Αποβλήτων (ΧΑΔΑ) και οι 2 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, τα οποία επιδεινώνουν ακόμα περισσότερο την ποιότητα των εδαφών, των ιζημάτων και των υπόγειων υδάτων (Καραγιώργη 2013, Κουτούπη 2009, Οικονόμου 2008, ΤΕΕ 2009, Τέττας 2012).

Κεφάλαιο 2: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1. Χαρακτηριστικά των ιχνοστοιχείων

Ως ιχνοστοιχεία ορίζονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα συγκριτικά με το νερό. Αν και τα ιχνοστοιχεία είναι φυσικά στοιχεία που βρίσκονται σε όλο το φλοιό της γης, η περισσότερη περιβαλλοντική μόλυνση και η ανθρώπινη έκθεση προκύπτουν από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τη βιομηχανική παραγωγή. Πιο συγκεκριμένα για τα μέταλλα Cr, Mn, Cu, Pb, Zn και Ni, η υψηλότερη συγκέντρωσή τους στα οικοσυστήματα, μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση, σε επίπεδο τοξικών ποσοστών, με άμεσο κίνδυνο τόσο για το περιβάλλον όσο και για τη δημόσια υγεία.

2.1.1. Χρώμιο Cr

Το χρώμιο θεωρείται σημείο μετάπτωσης της πρώτης σειράς και της ομάδας 6 του Περιοδικού Πίνακα. Είναι μεταλλικό στοιχείο και το πιο άφθονο σταθερό ισότοπο, έχει ατομικό αριθμό 24, ατομική μάζα 51,9 και σημείο τήξης στους 1857°C. Το μέταλλο αυτό έχει χρώμα ασημί, είναι σκληρό αλλά και εύθραυστο, με ισχυρά αντιδιαβρωτική και αντιοξειδωτική δράση. Σε κάποια ορυκτά, όπως ο χρωμίτης (FeCr_2O_4), το χρώμιο συναντάται σε υψηλά ποσοστά, ενώ υπάρχουν και ορυκτά του, όπως ο σπινέλιος, ο αμφίβολος, ο πυρόξενος και ο γρανάτης, στα οποία το χρώμιο συναντάται σε χαμηλότερα ποσοστά (Καββαδάς και Πανταζίδου, (2007).

Το χρώμιο μπορεί να υπάρχει σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης με πιο σημαντικές τις μορφές από άποψη σταθερότητας, το τρισθενές +3 και το εξασθενές +6. Το τρισθενές χρώμιο δεν διαλύεται εύκολα στο νερό, δεν παρουσιάζει κινητικότητα και συνεπώς δεν προκαλεί κάποια ρύπανση στα ύδατα. Η προέλευση του τρισθενούς χρωμίου οφείλεται κυρίως στη φυσική αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο είναι ευδιάλυτο στο νερό και επομένως παρουσιάζει κινητικότητα εντός των υδάτων, με τοξικές συνέπειες για τον άνθρωπο.

Οι βασικές πηγές προέλευσης του χρωμίου στο περιβάλλον είναι η καύση του άνθρακα, η παραγωγή χάλυβα και η χαλυβουργία, η οποία παρουσιάζει και τις μεγαλύτερες εκπομπές Cr. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές χρωμίου στην ατμόσφαιρα, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, και οι δασικές πυρκαγιές αποτελούν τις κύριες πηγές.

Το χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο, καθίσταται επικίνδυνο όταν μεταβάλλεται ο βαθμός οξείδωσης του και η αντίστοιχη συγκέντρωσή του.

Αυξημένες συγκεντρώσεις του Cr σε οργανισμούς από πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων, οδηγεί σε βλάβες στο ήπαρ, της νεφρούς, τους πνεύμονες, το πεπτικό σύστημα, το δέρμα, ενώ επηρεάζει το κυκλοφορικό σύστημα και δημιουργεί γαστρεντερικά προβλήματα και γενετικές ανωμαλίες. (Καραγιώργη, (2013).

2.1.2. Ψευδάργυρος Zn

Ο ψευδάργυρος αποτελεί το 24^ο σε αφθονία στοιχείο στη γη και οι τυπικές συγκεντρώσεις του στη λιθόσφαιρα, κυμαίνονται από 10 έως 100mg/kg. Οι διαφορετικοί παράγοντες φυσικής και χημικής αποσάθρωσης που οδηγούν στο σχηματισμό των ιζημάτων, καθορίζουν αντίστοιχα τη χημική σύσταση και τα ποσοστά συμμετοχής του Zn στο ιζημα που προκύπτει. Έτσι, ιζήματα που έχουν σχηματισθεί κυρίως από την αποσάθρωση βασικών πετρωμάτων είναι εμπλουτισμένα σε Zn, συγκριτικά με τα ιζήματα που προέρχονται από όξινα πετρώματα όπως οι γρανίτες, στα οποία το ποσοστό συμμετοχής του Zn είναι περιορισμένο. Υψηλά ποσοστά συμμετοχής του Zn παρατηρούμε σε ιζήματα που προέρχονται από ασβεστολιθικά πετρώματα με υψηλό ποσοστό συμμετοχής οργανικής ύλης. Η περιεκτικότητα του Zn εξαρτάται και από την κοκκομετρική διαβάθμιση των ιζημάτων, με χαμηλότερη περιεκτικότητα στα αμώδη ιζήματα.

Τα κύρια ορυκτά του ψευδαργύρου με ποσοστό συμμετοχής που υπερβαίνει το 50%, είναι ο σφαλερίτης ZnS, ο βουρτοίτης ZnS, ο σμιθονίτης ZnCO₃ και ο ψευδαργυρίτης ZnO. Ο Zn είναι χαλκόφιλο στοιχείο και χαρακτηριστική ιδιότητά του είναι η κινητικότητα του σε όξινες συνθήκες, η οποία όταν μεταβάλλεται σε αναγωγικές συνθήκες προκαλεί την καθίζηση του μετάλλου (Mertens and Smolders, 2012).

Η κατανομή του ψευδαργύρου σε μαγματικά πετρώματα είναι ομοιόμορφη ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα ποσοστά συμμετοχής του Zn που φτάνουν τα 120mg/kg, συναντώνται κυρίως σε αργιλώδη ιζήματα. Ο ψευδάργυρος είναι στοιχείο ευκίνητο κατά τη διαδικασία της αποσάθρωσης και οι εν διαλύσει χημικές ενώσεις του, είτε καθιζάνουν εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων με τα ανθρακικά άλατα, είτε απορροφώνται από ορυκτά και οργανικές ενώσεις.

Ο ψευδάργυρος αποτελεί σημαντικό στοιχείο σε πολλές βιομηχανίες, κυρίως για την προστασία από την διάβρωση του χάλυβα, αποτελεί συστατικό για τη δημιουργία διαφόρων κραμάτων και τέλος χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε διάφορες χημικές διαδικασίες.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που σχετίζονται κυρίως με τις βιομηχανίες αλλά και τη γεωργία, οδηγούν στον εμπλουτισμό των εδαφών και κατ'

επέκταση των ιζημάτων σε Zn μέσω, των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και της ευρείας χρήσης λιπασμάτων. Τα ιζήματα με υψηλές συγκεντρώσεις Zn έχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στα οικοσυστήματα όσο και στον άνθρωπο (Kabata-Pendias, 2001).

2.1.3. Μόλυβδος Pb

Ο Μόλυβδος είναι γνωστό μέταλλο ήδη από την αρχαιότητα. Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης, PbS , από το οποίο ο Μόλυβδος λαμβάνεται με φρύξη, δηλ. «ψήσιμο» του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια. Άλλα ορυκτά του είναι ο αγκλεσίτης ($PbSO_4$), ο κερουσίτης ($PbCO_3$), ο πυρομορφίτης ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) και το μίνιο (Pb_3O_4).

Ο μόλυβδος έχει χαλκόφιλες ιδιότητες και δύο καταστάσεις οξείδωσης, +2 και +4, αλλά βρίσκεται κυρίως σε μορφή Pb^{2+} . Σε πυριτικά πλέγματα το κατιόν Pb^{2+} , αντικαθιστά το K^+ , ενώ σε ανθρακικά άλατα αντικαθιστά το Ca^{2+} , με ισομορφική υποκατάσταση (Steinnes, 2013).

Η μέση περιεκτικότητα σε Pb στο φλοιό της Γης, εκτιμάται περίπου στα 15mg/kg. Όταν βρίσκεται σε αφθονία, δείχνει μία τάση να συγκεντρώνεται εντός των πυριγενών πετρωμάτων και των αργιλικών ιζημάτων, στα οποία οι μέσες συγκεντρώσεις Pb κυμαίνονται από 10-25 και από 14-40mg/kg, αντίστοιχα. Σε υπερμαφικά πετρώματα και σε ασβεστολιθικά ιζήματα, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται σε 0,1-8 και 3-10mg/kg, αντίστοιχα. Ο μόλυβδος συγκεντρώνεται σε επιφανειακούς εδαφικούς ορίζοντες δημιουργώντας σταθερά σύμπλοκα, με οργανικά κολλοειδή (Kabata-Pendias, 2011)

Είναι αρκετά σήνηθες χημικό στοιχείο, στα αστικά κέντρα λόγω των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Το αποτέλεσμα της ευρείας χρήσης του στοιχείου αυτού από τον άνθρωπο, είναι η εκτεταμένη ρύπανση τόσο των εδαφών όσο και του υπόγειου νερού, που οφείλονται κυρίως στην εξόρυξη και στην κατεργασία των προϊόντων της. Αντίστοιχες επιπτώσεις ρύπανσης οφείλονται και στην προσθήκη Pb στη βενζίνη των αυτοκινήτων. Στο περιβάλλον, ο Pb και οι ενώσεις του συνηθίζουν να συσσωρεύονται σε εδάφη και ιζήματα, τα οποία της παραμένουν βιοδιαθέσιμα για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι ενώσεις του Pb, οδηγούν σε επιβλαβείς επιπτώσεις σε μεγάλες πληθυσμιακές ομάδες. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, αυξάνονται οι φόβοι πως το ανθρώπινο σώμα μπορεί να επιβαρύνεται από την έκθεση σε μόλυβδο, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται σημαντικά προβλήματα διανοητικής δυσλειτουργίας, κυρίως σε μικρά παιδιά, λόγω της τοξικότητάς του (Kabata-Pendias και Sadurski, 2004).

2.1.4. Χαλκός Cu

Ο χαλκός Cu είναι το 26^ο στοιχείο σε αφθονία στη λιθόσφαιρα, ενώ η μέση περιεκτικότητά του στο φλοιό της γης, είναι 60mg/kg. Ο χαλκός Cu έχει ατομικό αριθμό 29, αποτελεί το πρώτο στοιχείο της ομάδας Ib στον περιοδικό πίνακα, καθώς ανήκει και στα στοιχεία μετάπτωσης, ενώ πιθανοί αριθμοί οξείδωσης μπορεί να είναι τα +1 και +2. Βασικό χαρακτηριστικό του Cu αποτελεί το γεγονός ότι είναι ένα από τα λίγα μέταλλα που εμφανίζονται φυσικά, ως μη σύνθετα ορυκτά, φυσικός χαλκός. Ο χαλκός εμφανίζεται συνήθως στη διοθενή του κατάσταση Cu^{2+} σχηματίζει πολλά ορυκτά, όπως ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), ο κοβελλίτης (CuS), ο χαλκοσύνης (Cu_2S), ο βορνίτης (Cu_5FeS_4) και ο μαλαχίτης [$Cu_2CO_3(OH)_2$]. Ο χαλκός Cu ανήκει στα μη ευκίνητα στοιχεία και επομένως στις συγκεντρώσεις του δεν εντοπίζονται μεγάλες διακυμάνσεις (Oorts, 2013).

Ο χαλκός Cu βρίσκεται σε αφθονία είτε σε πυριγενή πετρώματα είτε σε αργιλώδη ιζήματα. Στα βασαλτικά πυριγενή πετρώματα, καταγράφεται μέση συγκέντρωση Cu, 90mg/kg ενώ η αντίστοιχη μέση συγκέντρωσή του στα γρανιτικά πετρώματα, είναι 15mg/kg. Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα, εντοπίζονται συγκεντρώσεις Cu παρόμοιες με αυτές των πυριγενών πετρωμάτων. Ενώ οι άργιλοι και οι σχιστόλιθοι έχουν συγκεντρώσεις Cu που υπολογίζονται μεταξύ 20 και 200 mg/kg, στην άμμο ή στον ασβεστόλιθο περιέχονται συγκεντρώσεις Cu, που κυμαίνονται μεταξύ 1 και 20mg/kg (Kabata-Pendias, 2001)

Η διαλυτότητα του χαλκού μπορεί και ελέγχεται μέσω των διεργασιών απορρόφησης στις περισσότερες περιβαλλοντικές συνθήκες και τα ιζήματα χαλκού Cu μπορούν να σχηματίσουν αλκαλικά εδάφη.

Ο χαλκός Cu μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως σε ηλεκτρικές εφαρμογές αλλά και σε κατασκευές. Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση του χαλκού Cu από τον άνθρωπο έχει ως αποτέλεσμα τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις του στα εδάφη, εξαιτίας της διασποράς του στην ατμόσφαιρα αλλά και των διάφορων γεωργικών διεργασιών της λιπάσματα, φυτοφάρμακα κ.λπ.

2.1.5. Μαγγάνιο Mn

Το μαγγάνιο αποτελεί ένα από τα ιχνοστοιχεία που εμφανίζονται στη λιθόσφαιρα με αφθονία. Είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Mn, ατομικό αριθμό 25 και βρίσκεται σε ορυκτά σε συνδυασμό με σίδηρο. Η εμφάνιση του μαγγανίου σε πετρώματα μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 350 – 2000 mg/kg, ενώ σε μαφικά πετρώματα εντοπίζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Τα υψηλά επίπεδα μαγγανίου εντοπίζονται κυρίως σε πιο αργιλώδη και ασβεστολιθικά ιζήματα και εδάφη (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

Ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των μετάλλων μετάπτωσης του περιοδικού Πίνακα και μπορεί να βρεθεί σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης από +2 έως και +7. Το μαγγάνιο ανήκει στα λιθόφιλα στοιχεία με πιο κοινό ορυκτό του Mn τον πυρολουσίτη (MnO₂). Άλλα ορυκτά του Mn είναι ο μαγγανίτης [MnO(OH)], ο ροδοχρωσίτης (MnCO₃) και ο χαουσμανίτης (Mn₃O₄). Το Mn²⁺ αποτελεί το πιο συνηθισμένο κατιόν που μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα άλλα κατιόντα, της είναι αυτά του Fe²⁺, Mg²⁺ (Sparrow and Uren, 2014).

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του Mn παρατηρούνται σε μαφικά πετρώματα, σε εδάφη και ιζήματα πλούσια σε Fe αλλά και οργανική ύλη, όπου το μαγγάνιο συγκεντρώνεται σε οριζόντες εμπλουτισμένους με οξειδία ή υδροξειδία του Fe. Η συγκέντρωση του μαγγανίου διαμορφώνεται από τη δομή και τη σύσταση του ιζήματος και του εδάφους που το φιλοξενεί.

Η προέλευση του μαγγανίου είναι κυρίως ανθρωπογενής όσο και γεωγενής, οφειλόμενη σε μεταλλευτικές, μεταλλουργικές και μηχανολογικές εργασίες, στην κυκλοφορία οχημάτων και σε αγροτικές δραστηριότητες.

Η φωσφορική επικάλυψη μαγγανίου χρησιμοποιείται για την αποτροπή διάβρωσης και οξείδωσης στη διαδικασία παραγωγής χάλυβα. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται βιομηχανικά ως χρωστική σε διάφορα χρώματα, με το χρωματισμό να εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης των ιόντων. Το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου (δηλαδή δέκτης ηλεκτρονίων) σε αλκαλικές μπαταρίες άνθρακα-ψευδαργύρου.

Στη βιολογία, το μαγγάνιο ανήκει στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία για όλους τους ζώντες οργανισμούς, αποτελεί επίσης νευροτοξίνη σε μεγαλύτερες ποσότητες. Ιδιαίτερα αν εισπνευσθεί, μπορεί να προκαλέσει μαγγανίαση, μια κατάσταση στην οποία τα θηλαστικά οδηγούνται σε νευρολογική βλάβη που είναι ενίοτε μη αναστρέψιμη.

2.1.6. Νικέλιο Ni

Το νικέλιο (Ni) αποτελεί ένα στοιχείο που εντοπίζεται σε μεγάλο πλήθος πετρωμάτων. Όσον αφορά στη γεωχημική του σύσταση ανήκει στα σιδηρόφιλα στοιχεία και μπορεί να εντοπισθεί στα διάφορα εδαφικά διαλύματα και σε διαλύματα ιζήματος ως Ni²⁺, NiOH⁺, HNiO²⁻, Ni(OH)³⁻ και NiHCO³⁺. Το νικέλιο (Ni) εντοπίζεται μεταξύ του κοβαλτίου (Co) και του χαλκού (Cu) στην ομάδα X του Περιοδικού Πίνακα. Τιμές οξείδωσης του νικελίου (Ni) μπορεί να είναι το 0 και το +2, βέβαια, υπό ορισμένες συνθήκες, έχουν εντοπισθεί και

οξειδωτικές φάσεις όπως είναι το +1 και το +3 υπό ορισμένες συνθήκες. Το νικέλιο εντοπίζεται κυρίως σε πυριγενή πετρώματα και μπορεί να συσχετιστεί με τον ορυκτολογικό κύκλο κάποιων γεωχημικών φάσεων.

Η συγκέντρωση του νικελίου (Ni) οφείλεται κυρίως στους γεωλογικούς σχηματισμούς και στην υφή του εδάφους. Λεπτόκοκκα ιζήματα και εδάφη, με συμμετοχή αργιλικού κλάσματος, είναι πλουσιότερα σε νικέλιο από ιζήματα και εδάφη, με μεγαλύτερη συμμετοχή του αδρόκοκκου κλάσματος. Σε αμμόδη υλικά οι συγκεντρώσεις του νικελίου είναι χαμηλότερες απ' ό,τι σε ηφαιστειακά πετρώματα όπου τα ποσοστά νικελίου είναι εμφανώς πιο αυξημένα (Kabata Pandias, 2001)

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως στη σύγχρονη βιομηχανία, για την δημιουργία νομισμάτων και στην κατασκευή αυτοκινήτων και κοσμημάτων. Η σημαντικότερη χρήση του, είναι στην κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, ενώ είναι σπουδαίος καταλύτης για τις αντιδράσεις και συνεπώς χρησιμοποιείται αρκετά τόσο σε βιομηχανίες όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές μαζί με κάποια άλλα μέταλλα. Οι πιο σημαντικές πηγές νικελίου είναι οι εκπομπές από εργασίες επεξεργασίας μετάλλων αλλά και από αναθυμιάσεις από την καύση άνθρακα και πετρελαίου. Όσον αφορά στη γεωργία, τα φωσφορικά λιπάσματα αποτελούν σημαντική πηγή νικελίου.

Το νικέλιο αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για βακτήρια, φυτά και ζώα. Για τον άνθρωπο δεν έχουν αποδειχθεί αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του, αφού η τοξικότητα και η καρκινογένεση λόγω υψηλών συγκεντρώσεων νικελίου εξαρτώνται σημαντικά από την πιθανότητα βλάβης τόσο των πρωτεϊνών όσο και των νουκλεϊκών οξέων.

2.1.7. Σίδηρος Fe

Ο σίδηρος (Fe) είναι στοιχείο με ατομικό αριθμό 26 και ατομική μάζα 55,847. Είναι μέταλλο που ανήκει στην πρώτη κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης της ομάδας 8 του Περιοδικού Πίνακα, με πυκνότητα 7,874 gr/cm³ και σημείο βρασμού τους 2862°C. Κατά μάζα είναι το πιο συνηθισμένο χημικό στοιχείο στη Γη, σχηματίζοντας πολύ μεγάλο ποσοστό τόσο του εξωτερικού όσο του εσωτερικού πυρήνα της Γης. Είναι το τέταρτο αφθονότερο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης (σε ποσοστό περίπου 5%), μετά το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al).

Ο καθαρός μεταλλικός σίδηρος είναι μαλακός, ενώ σκληραίνει σημαντικά όταν απορροφά διάφορες προσμίξεις. Βρίσκεται σπάνια σε αυτή τη μορφή στην επιφάνεια της Γης, διότι οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία O₂ και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο μέρος του εδαφικού σιδήρου βρίσκεται στο πλέγμα ποικίλων πρωτογενών και δευτερογενών αργιλικών ορυκτών. Συνήθως

απαντάται ως συστατικό του πλέγματος των 2:1 αργιλικών ορυκτών, ως συστατικό του πλέγματος των πρωτογενών σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών, όπως ο ολιβίνης, οι πυρόξενοι, οι αμφίβολοι, οι μαρμαρυγίες, ως συστατικό σιδηρούχων, ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων. Εμφανίζεται και σε ελεύθερα οξείδια του Fe, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο γκαιτίτης ($\gamma\text{-FeOOH}$).

Η διαλυτότητα των περισσότερων μορφών σιδήρου είναι πάρα πολύ μικρή ειδικότερα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Οι διαλυτές ανόργανες μορφές του σιδήρου είναι Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Η απελευθέρωσή του κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της υγρασίας, του pH, του Eh και της βιολογικής δραστηριότητας. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η υγρασία, ο ρυθμός αποσάθρωσης αυξάνεται, ενώ το pH και το Eh καθορίζουν τη μετακίνηση του μέσα στο εδαφικό περιβάλλον (Καράμπελας, 2010).

Είναι στοιχείο το οποίο είναι απαραίτητο για όλους τους οργανισμούς συμβάλλοντας στην εύρυθμη λειτουργία του καθώς έχει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό και είναι απαραίτητα προσθετική ομάδα για εκατοντάδες ένζυμα και πρωτεΐνες. Οι υψηλές του συγκεντρώσεις μπορεί να καταστούν από επιζήμιες ως και θανατηφόρες αφού ο άνθρωπος δεν διαθέτει μηχανισμούς με τους οποίους μπορεί να απομακρύνει μαζικά σίδηρο από τον οργανισμό του. Έχει αποδειχθεί ότι η υπερφόρτωση του οργανισμού με σίδηρο μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κυκλοφορικό σύστημα, στην καρδιά και εγκεφαλικά επεισόδια, ενώ προκαλεί βλάβες και σε άλλα όργανα, όπως το ήπαρ, οι πνεύμονες, ο μυελός των οστών και ενδοκρινή όργανα με κίνδυνο εκδήλωσης θανάσιμων ασθενειών. Η παγκόσμια παραγωγή σιδήρου ανέρχεται σε 500 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ ο ανακυκλωμένος σίδηρος προσθέτει άλλα 300 εκατομμύρια τόνους.

2.1.8. Κάδμιο Cd

Το Cd ανήκει στην δεύτερη δευτερεύουσα ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Στη φύση βρίσκεται σε ορυκτά ψευδαργύρου ή μικτά ορυκτά χαλκού-μολύβδου-ψευδαργύρου. Αποτελεί σπάνιο στοιχείο του φλοιού της γης και με μέσες συγκεντρώσεις από 0,15 έως 0,20 ppm, συνήθως με τη μορφή αλάτων του (Κουτσελίνης, 1997).

Το Κάδμιο έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών της ως συστατικό σε κράματα μετάλλων, σε βαφές, σε μπαταρίες, ως σταθεροποιητής PVC, σε φωτοβολταϊκά, λιπάσματα, τοιμέντο καθώς και αλλού.

Δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη βιολογική λειτουργία των οργανισμών και συμπεριλαμβάνεται στον κατάλογο των επικινδυνών σε παγκόσμια κλίμακα ουσιών του ΟΗΕ. Πηγή εισόδου του Cd στον ανθρώπινο

οργανισμό είναι οι τροφές, το νερό, ο αέρας και το κάπνισμα καθώς βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο στα περισσότερα είδη διατροφής, ακόμα και απουσία περιβαλλοντικής ρύπανσης ενώ η αθροιστική του συσσώρευση στον ανθρώπινο οργανισμό (βιοσυσσώρευση) έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν συγκεντρώσεις καδμίου πολύ υψηλές που μπορεί να ξεπερνούν το ανεκτό επίπεδο ολικής πρόσληψης ανά εβδομάδα (7μg/kg σωματικού βάρους) που έχει θεσπιστεί από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) (Σιδέρης, 2009).

Η χρόνια έκθεση και οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσουν διάφορα σύνδρομα και ασθένειες του πνεύμονα και αναπαραγωγικές βλάβες (Scoulllos et al. 2001).

2.2. Βιογεωχημικοί κύκλοι των ιχνοστοιχείων

Με την έννοια βιογεωχημικοί κύκλοι εννοούμε τις κυκλικές πορείες των χημικών στοιχείων στα οικοσυστήματα, οι οποίες διεκπεραιώνονται με τη συμμετοχή βιολογικών, γεωλογικών και χημικών διαδικασιών. Υπάρχουν περίπου 30 χημικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, ο άνθρακας, το άζωτο, ο φώσφορος, το κάλιο, το ασβέστιο, το θείο κ.α., χαρακτηρίζονται ως θρεπτικά και είναι απαραίτητα για την κάλυψη των λειτουργικών αναγκών στους ζωντανούς οργανισμούς. Η παρουσία των στοιχείων αυτών και η χημική μορφή με την οποία συναντώνται- άρα και η διαθεσιμότητά τους στους οργανισμούς δεν είναι ισόποσα κατανεμημένη στα οικοσυστήματα. Αντίθετα παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο αβιοτικό περιβάλλον (εδάφη, ιζήματα, νερά, ατμόσφαιρα), που αποτελούν τις δεξαμενές αποθήκευσής τους (λιθοσφαιρική, υδροσφαιρική και ατμοσφαιρική αντίστοιχα). Από τις δεξαμενές αποθήκευσης, με πολύ αργούς ρυθμούς διατίθενται διαμέσου της πρωτογενούς παραγωγής και των τροφικών αλυσίδων στους ζωντανούς οργανισμούς, για να επιστρέψουν πάλι, με φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες στην αβιοτική τους δεξαμενή. Το νερό μολονότι αποτελεί ένωση μελετάται ως ιδιαίτερος κύκλος εξαιτίας του σημαντικού ρόλου του στη διαλυτότητα, στη μεταφορά και ως εκ τούτου στη διαθεσιμότητα των άλλων στοιχείων.

Η μετακίνηση των διαφόρων στοιχείων στο φυσικό περιβάλλον δεν συμβαίνει μόνο μέσω βιολογικών διεργασιών. Υπάρχουν φυσικές ή/και χημικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων και η ιζηματοποίηση του πυθμένα στα υδάτινα συστήματα, οι οποίες βοηθούν την μετακίνηση στοιχείων χωρίς σημαντικές ενεργειακές απαιτήσεις.

Τα μέταλλα αποτελούν φυσικό συστατικό της Γης και μετακινούνται μεταξύ δεξαμενών στο περιβάλλον, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται βιογεωχημική ανακύκλωση. Συμμετέχουν στα πετρώματα του φλοιού της Γης,

από τη διάβρωση των οποίων, οδηγούνται στα εδάφη. Έτσι τα ιχνοστοιχεία, μέσω της διαδικασίας της φυσικής και χημικής αποσάθρωσης, εμφανίζονται σε ρέματα, ποτάμια και λίμνες σε διαλυμένες μορφές και συνδέονται με σωματιδιακό υλικό. Εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε σωματίδια και σε κάποιες περιπτώσεις, ως αέρια.

Το φορτίο (σε g ή kg) είναι όρος που προσδιορίζει τη μάζα του ιχνοστοιχείου σε μία δεξαμενή, ενώ ο όρος ροή περιγράφει τον ρυθμό κίνησης του ιχνοστοιχείου προς τη δεξαμενή αυτή (π.χ. μετακίνηση του στοιχείου στην ατμόσφαιρα μέσω μιας ανθρωπογενούς δραστηριότητας). Οι ροές επιτρέπουν τον ποσοτικό προσδιορισμό των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στους φυσικούς βιοχημικούς κύκλους των ιχνοστοιχείων.

2.2.1. Φυσικός κύκλος

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες στη Γη ελέγχονται από φυσικές, χημικές, βιολογικές και ανθρωπογενείς αλληλεπιδράσεις που μετασχηματίζουν και μεταφέρουν υλικά και ενέργεια. Αυτό το «γήινο σύστημα» χαρακτηρίζεται από πολύπλοκες διαδικασίες μεταξύ των διαφόρων δεξαμενών του (Jickells et. al., 2015).

Οι βιογεωχημικοί κύκλοι των ιχνοστοιχείων περιλαμβάνουν κινητοποίηση τόσο εντός όσο και μεταξύ των πετρωμάτων και των εδαφών, των ποταμών και των ρεμάτων, των εκβολών των ποταμών και των ωκεανών, καθώς και της ατμόσφαιρας. Οι ροές μεταξύ των δεξαμενών χαρακτηρίζουν τους βιογεωχημικούς κύκλους και οι ανθρωπογενείς διαδικασίες της επιταχύνουν. Ακραίες περιπτώσεις επιταχυνόμενων ροών (π.χ. αποστράγγιση όξινων ορυχείων) μπορούν να εξαλείψουν όλη τη ζωή εκτός από ορισμένες μορφές βακτηρίων.

Τα στοιχεία του συστήματος της Γης συνδέονται με πολύπλοκους τρόπους. Η ατμόσφαιρα αλληλοεπιδρά με τους ωκεανούς και τα χερσαία τμήματα με πολλούς τρόπους που διευκολύνουν την μεταφορά ιχνοστοιχείων μεταξύ τους (Nriagu, 1979). Οι ροές ιχνοστοιχείων από την ατμόσφαιρα μπορεί να περιοριστούν σε τοπική ή περιφερειακή κλίμακα, ενώ ίχνη μετάλλων που σχετίζονται με μεγαλύτερα σωματίδια καθιζάνουν εκτός ατμόσφαιρας σχετικά γρήγορα (Salomons and Förstner, 1984).

Τα ιχνοστοιχεία είναι δυνατόν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις όπως π.χ. συμβαίνει με τις καταιγίδες σκόνης στις ερήμους της Κίνας, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα ανιχνεύσιμες εισροές στον Ειρηνικό Ωκεανό. Οι μηχανισμοί του ποταμού μεταφέρουν τη μεγαλύτερη μάζα μετάλλων από τη στεριά στη θάλασσα, τα οποία και απομακρύνονται γρήγορα από τη στήλη του νερού στα

παράκτια συστήματα, λόγω της τάσης της να συσσωρεύονται στα ιζήματα του πυθμένα. Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να απορροφηθούν από ζωντανούς οργανισμούς στα επιφανειακά ύδατα (π.χ. φυτοπλαγκτόν) και να περάσουν σε τροφικά πλέγματα, να ανακυκλωθούν ή να καθιζάνουν στον πυθμένα.

Τα ιχνοστοιχεία έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών και διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Ένα στοιχείο θεωρείται απαραίτητο για έναν οργανισμό όταν μείωση της έκθεσης του κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο έχει σαν αποτέλεσμα σταθερή μείωση σε μία φυσιολογική ή σημαντική λειτουργία ή εναλλακτικά όταν το στοιχείο αυτό είναι αναπόσπαστο μέρος μιας ζωτικής λειτουργίας στον οργανισμό. Μη απαραίτητα θεωρούνται αυτά που μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί κάποια θετική επίδραση στη ζωή.

Ωστόσο, η τοξικότητα των ιχνοστοιχείων είναι ανεξάρτητη από το βιογεωχημικό του ρόλο (WHO, 1996). Η τοξικότητα μιας ουσίας, όπως τα ιχνοστοιχεία, αφορά την ικανότητά της να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες του βιολογικού συστήματος ή του ζωντανού οργανισμού. Η τοξικότητα των ιχνοστοιχείων στα υδάτινα οικοσυστήματα εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Σημαντικός παράγοντας είναι η μορφή και το σθένος στα οποία βρίσκεται το μέταλλο, καθώς οι διαλυτές οργανικές μορφές μπορεί να εισχωρήσουν στους οργανισμούς. Εξίσου σημαντική είναι και η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνεργασίας μεταξύ ιχνοστοιχείων για συμπλοκοποίηση.

Φυσικοχημικοί παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, το φως και το pH μπορούν να επηρεάσουν τις φωτοχημικές μορφές των ιχνοστοιχείων, και κατ'επέκταση τον τρόπο αλληλεπίδρασης της με τους οργανισμούς. Παράλληλα, η τοξικότητα του ιχνοστοιχείου εξαρτάται και από την ευαισθησία των οργανισμών που καθορίζεται από την ηλικία, το φύλο και τη διατροφή. Η τοξικότητα των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή της στο οικοσύστημα και τη συνδυαστική δράση με άλλα ιχνοστοιχεία.

Η τοξικότητα των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από την ικανότητά της για βιοσυγκέντρωση, βιοσυσσώρευση και βιομεγέθυνση (IUPAC, 2002) και οι τοξικές επιδράσεις μπορεί να εκφραστούν ως νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις) και επιδράσεις στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα (Kabata-Pendias and Pendias, 2007).

Ο κυριότερος μηχανισμός με τον οποίο ασκείται η τοξική δράση των ιχνοστοιχείων είναι η ενζυμική αναστολή, με το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων ποικίλων ενζύμων. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων, όπως αρσενικά,

αντιμονιακά, σεληνιακά ή βορικά ιόντα, έχουν την ικανότητα να δράσουν σαν αντιμεταβολίτες αντικαθιστώντας φωσφορικά ή νιτρικά ιόντα. Τα παραπάνω ιόντα μπορούν να σχηματίσουν σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού των έμβιων όντων. Τέλος, κάποια ιχνοστοιχεία το κάδμιο και ο χαλκός, αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητα της, με αποτέλεσμα την περιορισμένη μεταφορά ιόντων και οργανικών μορίων (Γκέκας Β. et al, 2002).

Υπάρχουν οργανισμοί που έχουν αναπτύξει μηχανισμούς προσαρμογής, ανθεκτικότητας και απομάκρυνσης των ιχνοστοιχείων για την επιβίωση της σε τοξικά περιβάλλοντα. Στους μηχανισμούς αυτούς ανήκουν:

- αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ή υδρόλυσης
- ενσωμάτωση των ιχνοστοιχείων σε μη τοξικές ενώσεις, όπως η δέσμευση του καδμίου στη μεταλλοθειονίνη
- σύνδεση των ιχνοστοιχείων με χηλικούς υποκαταστάτες που ευνοούν την απέκκριση (Luoma SN. and Carter JL., 1991).

Συνήθως, υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας μετάλλων που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς και αυτή που αποβάλλεται. Λόγω της τοξικής επίδρασης των ιχνοστοιχείων στα υδάτινα οικοσυστήματα έχουν θεσπιστεί νομοθετικά πλαίσια για τις επιτρεπτές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα ιζήματά της.

Η γνώση των φυσικών βιογεωχημικών κύκλων είναι απαραίτητη για την ποσοτικοποίηση των ανθρωπογενών εισροών. Ο βαθμός αλλαγής καθορίζεται συγκρίνοντας είτε τα ποσοστά εκπομπών είτε τις ροές σε περιβάλλοντα μη διαταραγμένα από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις. Στις περιπτώσεις που οι έρευνες αφορούν στο παρελθόν υποθέτουμε ότι οι φυσικοί βιογεωχημικοί κύκλοι παρέμεναν σε σταθερή κατάσταση (Nriagu, 1979).

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες επιταχύνουν τις εισροές σε μία ή περισσότερες δεξαμενές και ως εκ τούτου επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε όλες τις δεξαμενές, με διαδικασία η οποία ονομάζεται πολυμεσική φύση της μόλυνσης. Αυτό συμβαίνει επειδή οι δεξαμενές αποθήκευσης (λιθοσφαιρική, υδροσφαιρική, ατμοσφαιρική) συνδέονται μεταξύ τους. Για παράδειγμα, εάν κάποιο στοιχείο εκπέμπεται στον αέρα σε μεγάλες ποσότητες από ανθρώπινες δραστηριότητες, αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, μέρος της αύξησης θα εξισορροπηθεί καθώς τα ιχνοστοιχεία εναποτίθενται από την ατμόσφαιρα στο νερό, το έδαφος και τα ιζήματα.

2.2.2. Πηγές και τοξικότητα ιχνοστοιχείων

Η κυριότερη πηγή ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα ιχνοστοιχεία και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα συστήματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν τους σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από ιχνοστοιχεία, από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Πηγή εκπομπής ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα αποτελεί και η καύση στερεών καυσίμων, τα οποία τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά (Waldron,1980; Fergusson,1990; Mance,1987). Σύμφωνα με τις στατιστικές από το 1970 η παραγωγή ιχνοστοιχείων ήταν, περίπου, 600 εκατομμύρια τόνοι, ενώ το 2000 ανήλθε σε 900 εκατομμύρια τόνους (US Geological Survey,2001).

Τοξικότητα είναι η ικανότητα των ιχνοστοιχείων να επηρεάζουν τις ζωτικές λειτουργίες του βιολογικού συστήματος ή του ζωντανού οργανισμού. Βιογεωχημικά, ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης της οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των κατιόντων των ιχνοστοιχείων με το θείο. Έτσι οι σουφρυδρυλικές ομάδες -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των ιχνοστοιχείων που προσλαμβάνονται με την τροφή ή με μόρια που περιέχουν ιχνοστοιχεία. Ο χημικός δεσμός μετάλλου-θείου που προκύπτει επηρεάζει το ένζυμο και τη λειτουργία του, με αποτέλεσμα ο ανθρώπινος οργανισμός να προσβάλλεται επικίνδυνα. Επιπλέον, τα ιχνοστοιχεία που ανήκουν στα μεταβατικά στοιχεία και έχουν δύο ή περισσότερους βαθμούς οξειδωσης, μπορούν υπό κατάλληλες συνθήκες να συνεισφέρουν στους βιολογικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους και να διευκολύνουν τον σχηματισμό ριζών οξυγόνου ή υδροξυλίου, διαδραματίζοντας κάποιες φορές καθοριστικό ρόλο στις βλάβες βασικών βιομορίων της το κυτταρικό DNA.

Γενικά πάντως σε κάθε οργανισμό, μέσω ομοιοστατικών μηχανισμών, επικρατεί μια σχετική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας που εισάγεται και κυκλοφορεί στο αίμα, που αποθηκεύεται και που απεκκρίνεται.

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια, τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- (α) μη επικίνδυνα,
- (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood, 1974).

Επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης αποτελεί και η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων (Nieboer and Richardson, 1980).

Πίνακας 2.1: Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων με βάση τα ιόντα των στοιχείων

ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
πολύ τοξικά	Au ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Cu ⁺ , Pd ⁺² , Pt ⁺² , Hg ⁺² , Pb ⁺⁴ , Bi ⁺³
ενδιάμεσης τοξικότητας	Cd ⁺² , Pb ⁺² , Sn ⁺² , Cu ⁺² , Co ⁺² , Fe ⁺² , Ni ⁺² , Cr ⁺² , Ti ⁺² , Zn ⁺² , V ⁺² , Sb, As, Sn ⁺⁴ , Fe ⁺³ , Mn ⁺² , Ga ⁺³
χαμηλής τοξικότητας	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Mg ⁺² , Sc ⁺³ , σπάνιες γαίες

Στα υδατικά οικοσυστήματα η τοξικότητα των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, (Bryan 1976, Cambell et al. 1988, Brezonik et al. 2020):

- Η μορφή στην οποία βρίσκεται το ιχνοστοιχείο (speciation) (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).
- Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργειας μεταξύ των ιχνοστοιχείων για συμπλοκοποίηση.
- Παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή / και τις φωτοχημικές μορφές των ιχνοστοιχείων (θερμοκρασία, αλατότητα, φως, pH, pE).
- Η φύση του οργανισμού (είδος, φάση στον αναπαραγωγικό κύκλο, ηλικία, φύλο, διατροφή, θέση στο τροφικό πλέγμα κλπ).
- Το είδος της μετρούμενης αντίδρασης (οξεία τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιπτώσεων κλπ).

2.3. Ιζήματα

Κάθε υδάτινο περιβάλλον διαχωρίζεται σε τρία τμήματα, τα οποία βρίσκονται σε άμεση εξάρτηση μεταξύ τους, την υδάτινη στήλη, τον πυθμένα (ιζήματα) και της οργανισμούς που ζουν στα δύο προηγούμενα.

Με τον όρο ιζήματα περιγράφονται μίγματα κόκκων διαφορετικής προέλευσης, χημικής σύστασης ή μεγέθους, τα οποία καλύπτουν τον πυθμένα των υδάτινων οικοσυστημάτων και σχηματίζονται από την καθίζηση των κόκκων διαμέσου της υδάτινης στήλης. Πρόκειται για οργανικούς και ανόργανους κόκκους, τα μεγέθη των οποίων ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος, το βάρος αλλά και το είδος τους. Η συνεχής εναπόθεση ιζημάτων κατά την πάροδο του γεωλογικού χρόνου, δημιουργεί ένα κάλυμμα, τον πυθμένα (Ντούλα Μ., 2004).

Τα ιζήματα κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, τη σύσταση και το περιβάλλον απόθεσής τους. Στις μελέτες ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων, οι παράγοντες αυτοί πρέπει πάντα να αξιολογούνται καθώς από αυτούς εξαρτάται, σε διαφορετικό ποσοστό, ο

βαθμός διασποράς των ρύπων και η επίδραση του στο οικοσύστημα, σε τοπικό επίπεδο ή διευρυμένο επίπεδο. Για το λόγο αυτό πρέπει να εξετάζεται κάθε φορά ο βαθμός στον οποίο, οι μεταβολές στο οικοσύστημα επηρεάζουν ή καθορίζουν μεταβολές στα αλληλοεπιδρώντα τμήματα του υδάτινου περιβάλλοντος (Ζαχαρίας Ι. κ.α., 2004).

Η κατάταξη των ιζημάτων με βάση το μέγεθος των κόκκων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2: Κατάταξη ιζημάτων με βάση την κοκκομετρική της διαβάθμιση

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΤΑΞΗ	ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΛΑΣΗ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΟΚΚΩΝ (mm)
Ογκόλιθοι (boulders)	Ψηφίτες (gravel)	256 – 1,024
Κροκάλες (cobbles)		64 – 256
Βότσαλα (pebbles)		4 – 64
Ψηφίδες (granules)		2 – 4
Άμμος (sand)	Άμμος (sand)	0,062 – 2
Πηλός (silt)	Ιλύς (mud)	0,004 – 0,062
Άργιλος (clay)		< 0,004

Ιζήματα που συναντώνται συχνότερα, από πλευράς κοκκομετρικής διαβάθμισης είναι η άμμος, η ιλύς, η άργιλος και μίγματα της. Το μέγεθος των κόκκων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την προέλευση του ιζήματος και τον τρόπο μεταφοράς του στη θέση που απαντάται. Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά του ιζήματος είναι η πυκνότητα των κόκκων, το σχήμα της, το χρώμα και το πάχος τους. Από πλευράς χημικής σύστασης, τα ιζήματα που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι πυριτικά, ανθρακικά, οξειδία και υδροξείδια, φωσφορικά και θειικά.

Η σύσταση των ιζημάτων σχετίζεται σε μεγάλο ποσοστό με την πηγή προέλευσης της, η οποία μπορεί να είναι:

1. Η αποσάθρωση και διάβρωση χερσαίων πετρωμάτων (συνήθως ανήκουν στην κλάση της ιλύος)
2. Η βιογενής δραστηριότητα των οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα
3. Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα
4. Οι ηφαιστειακές εκρήξεις
5. Η σκόνη που προέρχεται από το διάστημα

Τα ιζήματα συχνά επιβαρύνονται με ρύπους, καθώς η φυσική ή η ανθρωπογενής δραστηριότητα έχει σαν αποτέλεσμα την εισαγωγή στο οικοσύστημα χημικών ή άλλων παραγόντων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, κάθε ιζημα λειτουργεί σαν αποθήκη για χημικές ουσίες, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και τα ιχνοστοιχεία, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους σε αυτό να είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις τους στην υδάτινη στήλη (Bryan and Langston, 1992).

Όπως προαναφέρθηκε, τα ιχνοστοιχεία, αν και είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά, μία από τις κυριότερες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον. Η βιοδιαθεσιμότητα τους στα ιζήματα μπορεί να φτάσει σε συγκεντρώσεις, επικίνδυνες για την επιβίωση των οργανισμών, γι' αυτό και η ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων από τα βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα οικολογικού προβληματισμού και απαιτεί συνεχή παρακολούθηση για να περιοριστούν οι δυσμενείς επιπτώσεις στο οικοσύστημα.

Τα ιχνοστοιχεία μπορεί να είναι ενσωματωμένα στο ίζημα με τις ακόλουθες μορφές:

- Ενσωματωμένα στο πλέγμα των αργιλικών και άλλων πυριτικών ορυκτών
- Προσορημένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών
- Προσορημένα στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου
- Προσορημένα στο οργανικό υλικό ή συνδεδεμένα με οργανομεταλλικές ενώσεις

Η παρουσία οργανικού υλικού στο περιβάλλον ρυθμίζει τόσο τη συγκέντρωση και όσο και την κατανομή πολλών ιχνοστοιχείων, ενώ η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανικό υλικό εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των κόκκων, με τα λεπτόκοκκα ιζήματα να χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικού κλάσματος.

Μερικά ιχνοστοιχεία μεταφέρονται στα ιζήματα αρχικά από το οργανικό υλικό και στη συνέχεια ενσωματώνονται της θειούχες ενώσεις. Τα ιχνοστοιχεία δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στα κοκκομετρικά κλάσματα του ιζήματος. Το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης συγκεντρώνεται στο πολύ λεπτόκοκκο υλικό. Αντίθετα, στο κλάσμα του πηλού και της λεπτόκοκκης άμμου, τα περιεχόμενα των βαρέων μετάλλων γενικά ελαττώνονται, αφού τα κλάσματα αυτά αποτελούνται από χαλαζιακούς κόκκους (Salomons and Förstner, 1984).

Σε ένα ίζημα το αδρομερές κλάσμα αποτελεί, εν δυνάμει, τον καλύτερο δείκτη των ανθρώπινων δραστηριοτήτων λόγω της μικρής μεταφορικής του ικανότητας και της μεγαλύτερης παραμονής του σε μία περιοχή, αντίστοιχα (Tessier et al., 1984, Salomons and Förstner 1984, Moore et al., 1989).

Τα ιζήματα παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο χώρο απόθεσής της και επομένως δίνουν πολλά στοιχεία για την προέλευσή τους, αλλά και για το χώρο απόθεσής της, αποτελούν επομένως ένα πολύ αξιόπιστο δείκτη της ρύπανσης μιας περιοχής και της εξέλιξης της στο χρόνο (Γκαραγκούνη, 2005).

2.3.1. Κατανομή των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα

Τα ιζήματα των υδάτινων οικοσυστημάτων είναι θέσεις απόθεσης όλων των ρυπογόνων παραγόντων που εισέρχονται σε αυτά. Από τους πιο κοινούς περιβαλλοντικούς ρύπους είναι τα βαρέα μέταλλα, τα οποία υπάρχουν φυσικά στο φλοιό της γης, της αναφέρθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους, αλλά σημαντικές συγκεντρώσεις τους απελευθερώνονται στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, καθιστώντας τα δυνητικά τοξικά για το περιβάλλον και τους οργανισμούς. Να επισημανθεί εκ νέου ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα υδάτινων οικοσυστημάτων είναι, 3 – 5 τάξεις μεγέθους υψηλότερες σε σχέση με την υδάτινη στήλη. Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα ιζήματα κυρίως προσροφημένα σε οξείδια Fe και Mn, σε επιφάνειες αργιλικών ορυκτών και σε οργανικό υλικό.

Τα ιχνοστοιχεία κατανέμονται ανάμεσα σε τρεις φάσεις τη διαλυτή, την κολλοειδή και την σωματιδιακή. Η διαλυτή φάση περιλαμβάνει τα πραγματικά διαλυτά χημικά είδη και τα μικρά κολλοειδή μεγέθους μικρότερου από τα 0,45μm ενώ η σωματιδιακή φάση δηλαδή το αιωρούμενο ίζημα περιλαμβάνει σωματίδια και κολλοειδή μεγαλύτερα των 0,45μm. Η ακριβής γνώση της χημικής κατανομής των μετάλλων έχει αποδειχθεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής τους συμπεριφοράς και της διαθεσιμότητάς τους για διάφορους οργανισμούς, αφού η περιβαλλοντική επίδραση του μπορεί να είναι πιο σημαντική από την ολική συγκέντρωσή του.

Τα ιχνοστοιχεία στην διαλυτή φάση μπορεί να βρίσκονται στη μορφή ελεύθερων ενυδατωμένων ιόντων, ιοντικών ριζών, ανόργανων ιοντικών ζευγών και συμπλόκων, οργανικών συμπλόκων και χημικών ενώσεων, μικρών κολλοειδών, ενωμένα με οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ή τέλος προσροφημένα σε διαλυτά κολλοειδή (Stumm and Brauner 1975). Η τελική κατάληξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η καθίζηση με αποτέλεσμα των σχηματισμό ιζήματος στον πυθμένα.

Η κατανομή των ιχνοστοιχείων στις διάφορες φάσεις ρυθμίζεται από διεργασίες φυσικές, όπως η αραίωση και η διασπορά, χημικές όπως η καθίζηση, η προσρόφηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση, και οι βιολογικές που περιλαμβάνουν την πρόσληψη και το μεταβολισμό των μετάλλων από τους υδρόβιους οργανισμούς.

Πίνακας 2.3: Διάγραμμα Κατανομής βαρέων μετάλλων

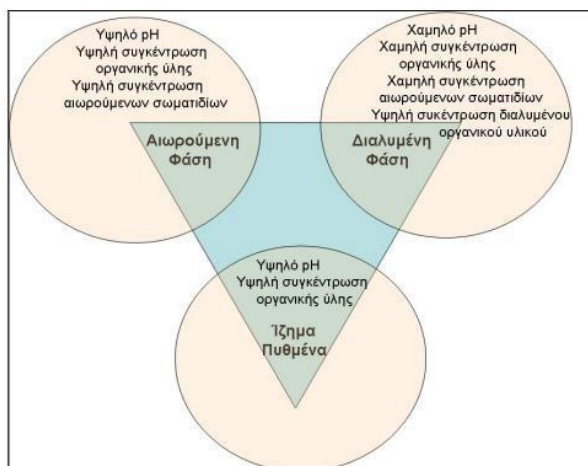
Φυσικές Διεργασίες	Χημικές Διεργασίες	Βιολογικές Διεργασίες
•Αραίωση •Διασπορά	•Καθίζηση •Προσρόφηση •Συγκαταβύθιση •Κροκίδωση	•Πρόσληψη •Μεταβολισμός των μετάλλων από τους υδρόβιους Οργανισμούς

Οι υδροδυναμικές συνθήκες και οι φυσικοχημικές (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς η οποία εκφράζεται με την αλατότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη συγκέντρωση και τη σύσταση οργανικής ύλης, την παρουσία ανόργανων υποκαταστατών) διαφοροποιούν τα ιζήματα αλλά και την συμμετοχή των ιχνοστοιχείων μέσα σ' αυτά.

Ιδιαίτερα σε περιοχές όπου διαμορφώνονται έντονες βαθμίδες (gradients) των προηγούμενων συνθηκών, οι διεργασίες κατανομής επηρεάζονται σημαντικά, με αποτέλεσμα τη δραστική απομάκρυνση των ιχνοστοιχείων από το ίζημα (Förstner and Wittman 1983, Shumilina et al. 1993). Τέτοιες περιοχές είναι οι ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων νερών. Αποτέλεσμα των προηγούμενων μηχανισμών είναι η συσσώρευση των ιχνοστοιχείων στη σωματιδιακή φάση και η απομάκρυνσή της από την υδατινή στήλη, μέσω της διαρκούς καταβύθισης των σωματιδίων.

Τα ιχνοστοιχεία όταν εισέρχονται στο νερό προσροφούνται σε οργανικά ή άλλα αιωρούμενα σωματίδια και καθιζάνουν εμπλουτίζοντας τα ιζήματα. Αύξηση της αλατότητας έχει σαν αποτέλεσμα την επαναδιαλυτοποίηση ιχνοστοιχείων καθώς τα κύρια ιόντα του νερού ανταγωνίζονται και τείνουν να πάρουν τη θέση άλλων ιχνοστοιχείων. Μείωση στο pH, που μπορεί να προέρχεται από όξινη βροχή ή από βιομηχανικά απόβλητα, οδηγεί στη διάλυση των ανθρακικών και των υδροξειδίων αλλά και απορρόφηση των μεταλλικών κατιόντων λόγω αυξημένου ανταγωνισμού από τα H^+ . Τέλος, οι συνθήκες έλλειψης οξυγόνου ευνοούν τη διαλυτοποίηση των οξειδίων Fe και Mn απελευθερώνοντας τα ενσωματωμένα ή προσροφημένα μέταλλα (Fu F and Wang Qi, 2011).

Εικόνα 2.1: Συνθήκες από τις οποίες εξαρτάται η εναλλαγή φάσεων των μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα

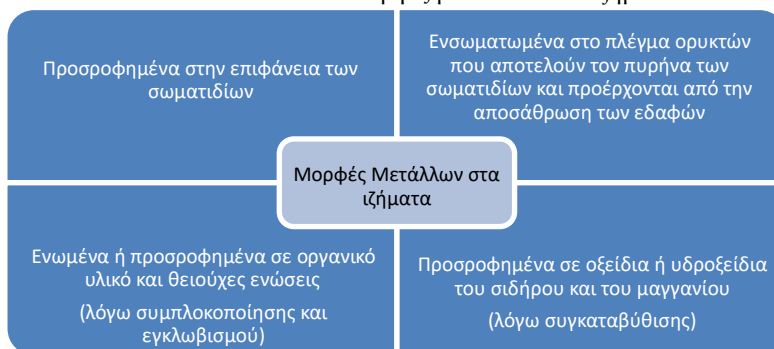


Ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης τους, τα ιχνοστοιχεία κατανέμονται στη διαλυτή και τη σωματιδιακή φάση της υδάτινης στήλης (Ζαχαρίας Ι. et al., 2004). Τελικά τα αιρούμενα σωματίδια οδηγούνται σε καθίζηση στα ιζήματα του πυθμένα, όπου αλληλοεπιδρώντας με τα συστατικά των ιζημάτων οδηγούν στην συγκράτηση των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα.

Τα ιχνοστοιχεία στα ιζήματα συνδέονται με διάφορους τρόπους και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ανιχνεύονται σε διαφορετικές μορφές:

- Διαλυτά στο νερό των πόρων
- Ανταλλάξιμα με ιοντοανταλλαγή ή με προσρόφηση. Η προσρόφηση είναι κυρίαρχη διεργασία στα ιζήματα, βασίζεται σε ηλεκτροστατικής φύσεως αλληλεπιδράσεις και εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων, το οποίο επηρεάζεται από το pH (Δαμικούκα Ι., 2011).
- Ενωμένα με ανθρακικά άλατα. Τα ιχνοστοιχεία καθιζάνουν ως αδιάλυτα ανθρακικά άλατα.
- Προσροφημένα σε οξείδια ή υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Οι οξειδοαναγωγικοί κύκλοι αυτών των δύο στοιχείων είναι σημαντικοί για τη δέσμευση και την ανακύκλωση των ιχνοστοιχείων μεταξύ υγρής και στερεής φάσης.
- Ενωμένα με θειικά άλατα ή οξείδια.
- Προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών.
- Ενωμένα ή προσροφημένα σε οργανικό υλικό ή συνδεδεμένα με οργανομεταλλικές ενώσεις
- Ενσωματωμένα στο πλέγμα ορυκτών όπως τα αργιλικά και πυριτικά άλατα.

Εικόνα 2.2: Μορφές μετάλλων στα ιζήματα



Η σχετική ικανότητα κατακράτησης μετάλλων σε συστατικά του ιζήματος ακολουθεί την εξής σειρά:

οξείδια του Mn > οργανική ύλη > οξείδια του Fe > αργιλικά ορυκτά

Όσον αφορά στην κοκκομετρία των ιζημάτων, τα ιχνοστοιχεία δεν κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλα τα κλάσματα του ιζήματος, με το μεγαλύτερο ποσοστό της να συγκεντρώνεται στο λεπτόκοκκο υλικό (<63mm), το οποίο αποτελείται από αργιλικά ορυκτά. Με το μέγεθος των κόκκων των ιζημάτων μεταβάλλεται και το περιεχόμενο της σε φορείς ιχνοστοιχείων. Τα ιζήματα γενικά αποτελούν ένα πολύ καλό δείκτη της ρύπανσης μιας περιοχής και της εξέλιξης της στο χρόνο (National Geographic, 2013).

2.3.2. Οικο-Τοξικολογική Συγκέντρωση στα Ιζήματα

Τα ιζήματα αποτελούν ζωτικής σημασίας τμήμα για τη λειτουργία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Είναι εξαιρετικά σημαντικά για την τροφική αλυσίδα καθώς χρησιμεύουν ως δεξαμενή, όπου οι ρύποι βιοσυσσωρεύονται και εισέρχονται σε αυτή. Κάθε στοιχείο του οικοσυστήματος (αέρας, ιζημα, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, βιοτικό περιβάλλον) είναι σε συνεχή αλληλεπίδραση με τα υπόλοιπα, για αυτό υψηλή συγκέντρωση ρύπων σε ένα μόνο από αυτά μπορεί να οδηγήσει σε συνολική υποβάθμιση ολόκληρου του οικοσυστήματος. Η μελέτη των συνολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα αποτελεί δείκτη του βαθμού επιβάρυνσης του οικοσυστήματος. Μέχρι τη δεκαετία του 1980 τα επίπεδα ρύπανσης των ιζημάτων προσδιορίζονταν συγκριτικά με τη συγκέντρωση μιας ουσίας σε δείγματα – ιζήματα αναφοράς (Burton Allen G., 2002). Σήμερα, η οικο – τοξικολογική εκτίμηση βασίζεται στα Sediment Quality Guidelines (SQGs). Τα συμπεράσματα για τις συγκεντρώσεις των ρύπων, που υπολογίζονται εμπειρικά, προέρχονται από περιοχές με μείγματα τοξικών ρυπαντικών ουσιών. Οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το βιοαποδομήσιμο κλάσμα, αναφέρονται σε ξηρό βάρος ιζήματος.

Οι οδηγίες αυτές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ιζημάτων που έχουν υψηλές, μεσαίες ή χαμηλές πιθανότητες να συσχετιστούν με δυσμενείς

επιπτώσεις σε υδάτινους οργανισμούς. Και έχουν ευρεία χρήση γιατί συμβάλλουν στην ερμηνεία δεδομένων χημείας ιζημάτων, στο σχεδιασμό προγραμμάτων, στην αξιολόγηση κινδύνου ρυπασμένων περιοχών και στην ανάπτυξη προσεγγίσεων για την αποκατάστασή τους (Burton Allen G., 2002).

Οι SQGs παρέχουν τη βάση για την ερμηνεία των σχέσεων μεταξύ της χημείας των ιζημάτων και των βιολογικών επιπτώσεων. Στον πίνακα 2.4 που ακολουθεί παρατίθενται οι συγκεντρώσεις TEC (Threshold Effect Concentration) και PEC (Probable Effect Concentration), σε μονάδες mg/kg, για τα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται ευρέως στα ιζήματα υδάτινων οικοσυστημάτων (MacDonald DD. et al., 2000). Ουσίες που δεν υπερβαίνουν το PEC είναι λιγότερο πιθανό να συμμετέχουν σε παρατηρούμενη τοξικότητα (MacDonald DD. et al., 2000).

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις TEC και PEC, για τα πιο διαδεδομένα βαρέα μέταλλα στα ιζήματα

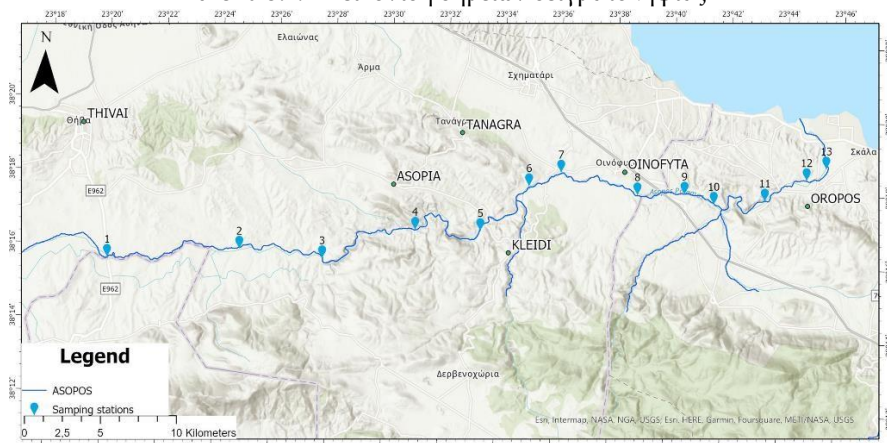
Heavy Metals	TEC (mg/kg)	PEC (mg/kg)
Χρώμιο	43,4	111
Χαλκός	31,6	149
Μόλυβδος	35,8	128
Νικέλιο	22,7	48,6
Ψευδάργυρος	121	459

Κεφάλαιο 3: Εργαστηριακή Μελέτη

3.1. Δειγματοληψία

Στα πλαίσια των εργασιών υπαίθρου πραγματοποιήθηκε συνολικά δειγματοληψία 13 ιζημάτων, κατά μήκος του ποταμού Ασωπού, σε θέσεις χιλιομετρικά πριν, κατά μήκος, και μετά τα όρια της βιομηχανικής ζώνης, οι οποίες, μαζί με την αντίστοιχη κωδικοποίησή τους. Τα δείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν από την ανάντη περιοχή, στην Θήβα έως την κατάντη περιοχή του Ωρωπού. Στην εικόνα 3.1 παρατίθενται όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού.

Εικόνα 3.1: Απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας



Στις φωτογραφίες που ακολουθούν φαίνονται ενδεικτικά οι θέσεις και η διαδικασία της δειγματοληψίας στα ιζήματα.

Εικόνα 3.2: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από τη διαδικασία της δειγματοληψίας





3.2. Εργαστηριακή προετοιμασία

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων και τη μεταφορά τους στο εργαστήριο, ξεκίνησε η διαδικασία της προετοιμασίας τους.

Πρώτο στάδιο, η ξήρανση των δειγμάτων, η οποία περιλάμβανε την τοποθέτησή τους σε ταψάκια αλουμινίου αναγράφοντας τον εκάστοτε κωδικό και στην συνέχεια την τοποθέτησή τους, ανά ζεύγη, σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας στους 50°C για 1 – 3 ημέρες, ανάλογα με την περιεχόμενη υγρασία και την περιεκτικότητα σε άργιλο.

Μετά την ξήρανση, ακολούθησε η αποσβόλωση των δειγμάτων. Σε κονίαμα πορσελάνης, τοποθετήθηκε σιγά-σιγά μικρή ποσότητα δείγματος έως ότου να αποσβολωθούν τυχόν μεγαλύτερες μάζες ή συσσωματώματα που προέκυψαν μετά την ξήρανση. Συγχρόνως απομακρύνθηκαν χάλικες, πέτρες, ή μικρά τεμάχια ξύλου καθώς και άλλα ανεπιθύμητα υλικά, οπότε κάθε δείγμα ήταν έτοιμο για να περάσει το κόσκινο.

Στη συνέχεια ακολούθησε το κοσκίνισμα κάθε δείγματος, διαδικασία που πραγματοποιήθηκε κάτω από τον επαγωγό, με σκοπό να αποφευχθεί η εισπνοή της σκόνης. Κάθε δείγμα που διήλθε από το κόσκινο των 2mm, τοποθετήθηκε σε πλαστικό σακουλάκι με τον κωδικό της θέσης δειγματοληψίας του.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν σκεύη από πορσελάνη και όχι μεταλλικά καθώς ο σκοπός της γεωχημικής ανάλυσης ήταν ο προσδιορισμός των μετάλλων. Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίστηκαν πολύ προσεκτικά, κάτω από τον επαγωγό, με τη βοήθεια ακετόνης, για την αποφυγή μόλυνσης από ανάμειξη των υλικών των δειγμάτων.

Επόμενο εργαστηριακό βήμα ήταν η κονιοποίηση των δειγμάτων, κατά τη διάρκεια της οποίας και χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως των 100ml ως δοσομετρητή, συλλέχθηκε ποσότητα ίση με 60ml από κάθε δείγμα ποτάμιου ιζήματος. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα τοποθετήθηκε προσεκτικά και ομοιόμορφα, σε ένα γουδί από καρβίδιο του βολφραμίου (WC) και τέθηκε στον κονιοποιητή. Μετά από μερικά λεπτά το δείγμα αφαιρέθηκε από τον κονιοποιητή και το λεπτόκοκκο σαν πούδρα κλάσμα που προέκυψε, μεταφέρθηκε σε ξεχωριστά μικρά σακουλάκια.

Για την αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων, πριν την κονιοποίηση κάθε δείγματος γινόταν προσεκτικός καθαρισμός με μικρή ποσότητα σκόνης χαλαζία, η οποία και αυτή τοποθετήθηκε και στο γουδί και στον κονιοποιητή. Η σκόνη χαλαζία ρίχθηκε σε ειδικά απορρίμματα, το γουδί καθαρίστηκε προσεκτικά και με ακετόνη και η διαδικασία συνεχίστηκε μέχρι την κονιοποίηση του τελευταίου δείγματος.

Σε κάθε σακουλάκι λεπτόκοκκου υλικού σημειώθηκε ο κωδικός του αρχικού δείγματος και τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο χώρο του εργαστηρίου όπου βρίσκεται ο ηλεκτρονικός ζυγός.

Για τη διαδικασία της ζύγισης, τοποθετήθηκε στο κέντρο του ζυγού ένα μικρό κομμάτι χαρτί και αφού έγινε μηδενισμός της συσκευής, προστέθηκε σταδιακά, με τη χρήση πλαστικού κουταλιού, ποσότητα ιζήματος, μέχρι η ένδειξη του ζυγού να σταθεροποιηθεί στο 1g (με σφάλμα απόκλισης 0,0010g). Η τιμή αυτή αποδίδεται, σύμφωνα με το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, σε όλα τα δείγματα, εκτός από τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς. Αφού ζυγίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες, στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στα ποτήρια ζέσεως, που έφεραν τον αντίστοιχο αριθμό με αυτόν του κωδικού του δείγματος. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας συγκεντρώθηκαν 17 ποτήρια ζέσεως σε σύνολο, με ποσότητα ιζήματος 1g, τα 13 ήταν τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην ύπαιθρο και τα 4 ήταν τα διπλά δείγματα. Τα υπόλοιπα 6 από τα 23 δείγματα συνολικά, διαχωρίστηκαν στα 2 πιστοποιημένα δείγματα και στα 4 blank. Από τα πιστοποιημένα δείγματα, επιλέχθηκε το 2709a, από το οποίο ζυγίστηκε ποσότητα 1g και το 2711a, από το οποίο ζυγίστηκε ποσότητα 0,25g. Τα 4 τυφλά (blanks) περιείχαν μόνο το πυκνό νιτρικό οξύ.

3.3. Περίθλαση Ακτίνων - Χ (X - ray Diffraction, XRD)

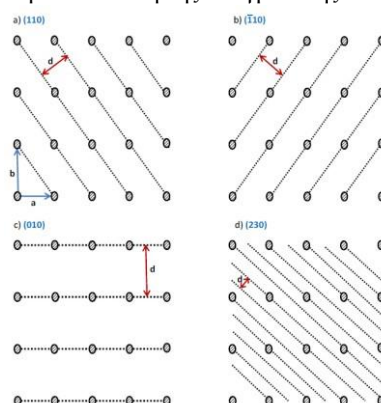
Η μέθοδος της περίθλασης Ακτίνων - Χ σε κρυσταλλική σκόνη θεωρείται μία από τις πλέον χρήσιμες μεθόδους και ευρέως διαδεδομένες, για την ορυκτολογική ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης διαφόρων υλικών.

Ορυκτολογική ταυτοποίηση είναι ο προσδιορισμός των ορυκτών από τα οποία συνίστανται ένα υλικό, αντιστοιχεί δηλαδή στην ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση, ενώ αντίστοιχα ορυκτολογική σύσταση είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών από τα οποία συνίσταται ένα υλικό (αντιστοιχεί δηλαδή σε ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση).

Για την κατανόηση της διαδικασίας απαιτείται η γνώση ορισμένων βασικών εννοιών της κρυσταλλογραφίας που αναφέρονται στη συνέχεια,

1. Τα ορυκτά είναι χημικές ενώσεις, κι επομένως αποτελούνται από άτομα
2. Η κρυσταλλικότητα των ορυκτών οφείλεται στην περιοδική διάταξη των ατόμων στο χώρο σε συγκεκριμένες διευθύνσεις.
3. Η βασική μονάδα της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών είναι η μοναδιαία κυψελίδα, το σχήμα της οποίας καθορίζει το σύστημα κρυστάλλωσης του ορυκτού και δεν αποτελείται από ένα μόριο. Το μέγεθος της κυψελίδας καθορίζεται από παραμέτρους των πλεγματικών επιπέδων.
4. Πλεγματική απόσταση (d-spacing) σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα είναι η απόσταση d σε Angstrom ($\text{\AA}$) μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller (Εικόνα 3.3).

Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πλεγματικής απόστασης (d – spacing)



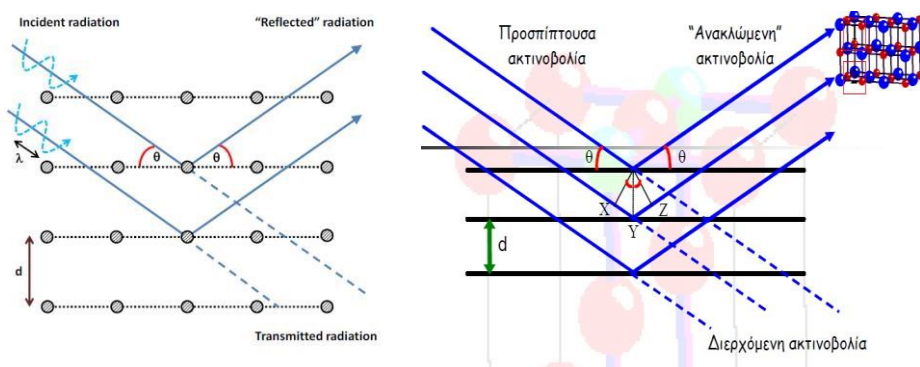
Αξίζει να αναφερθεί πως σε κάθε κρυσταλλικό πλέγμα υπάρχουν αρκετές οικογένειες παράλληλων πλεγματικών επιπέδων όπου η κάθε μια χαρακτηρίζεται από τον ίδιο δείκτη (hkl).

Βασικός νόμος που ισχύει και στον οποίο βασίζεται η περίθλαση των ακτίνων X είναι ο νόμος ή συνθήκη του Bragg. Σύμφωνα με τον νόμο αυτό η περίθλαση των ακτίνων – X παρατηρείται όταν κάθε αντικείμενο της περιοδικής διάταξης ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος σκεδάζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Οι πλεγματικές αποστάσεις πρέπει να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των διαδοχικών κυμάτων (π.χ. των ακτίνων – X) μέσα σ' αυτό. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενισχυτικής συμβολής υπό συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.

Η συνθήκη της ενισχυτικής συμβολής συμβαίνει μόνο όταν η διαφορά «οπτικού» δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων-Χ ανάμεσα σε δύο παράλληλα (πλεγματικά) επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της συγκεκριμένης ακτινοβολίας (Εικόνα 3.4β).

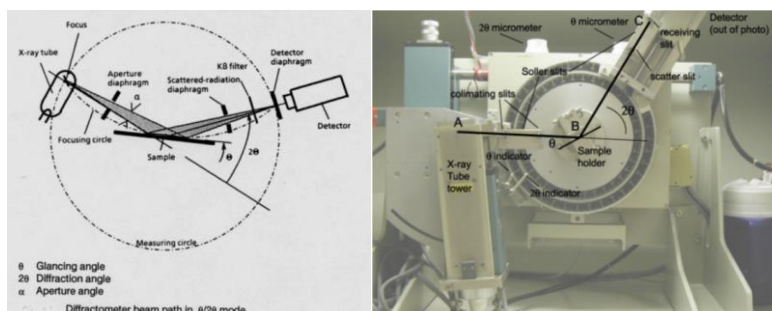
Η ενισχυτική συμβολή θα συμβαίνει μόνο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$). Κατά συνέπεια, μια οικογένεια παραλλήλων επιπέδων (συγκεκριμένης απόστασης d) παράγει κορυφή περίθλασης (ανάκλαση στο ακτινοδιάγραμμα) μόνον σε καθορισμένη γωνία 2θ , η οποία άλλωστε αντιστοιχεί στην ίδια την απόσταση d σε Angstrom $\text{\AA}$ (Εικόνα 3.4α, 3.4β).

Εικόνες 3.4α και 3.4β: Γραφικές απεικονίσεις της ενισχυτικής συμβολής



Στη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων - Χ σε κρυσταλλική σκόνη (PXRD Powder X- Rays Diffraction), το κονιοποιημένο δείγμα ακτινοβολείται από δέσμη ακτίνων Χ, συγκεκριμένου μήκους κύματος λ , υπό συνθήκες αυστηρά καθορισμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και διατάξεων. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι τα περιθλασίμετρα (Diffractometers) (Εικόνα 3.5α, 3.5β).

Εικόνα 3.5α και 3.5β: Περιθλασίμετρα



Η ακτινοβολία του δείγματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης είναι συνεχής, ενώ ταυτόχρονα μετράται και καταγράφεται η ανακλώμενη - περιθλώμενη ακτινοβολία (υπό γωνία 2θ) καθώς μεταβάλλεται συνεχώς και με καθορισμένο και σταθερό ρυθμό η γωνία πρόσπτωσης θ της δέσμης των ακτίνων Χ πάνω στο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, σ' ένα συνεχές διάγραμμα καταγράφονται οι θέσεις

3.3.1. Αποτίμηση ακτινοδιαγραμμάτων (XRD – patterns) με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0

Η ορυκτολογική ταυτοποίηση των ακτινοδιαγραμμάτων που προκύπτουν, γίνεται με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0 που είναι αρκετά εύκολο στη χρήση και στην ταυτοποίηση. Για την ταυτοποίηση των ακτινοδιαγραμμάτων με το πρόγραμμα EVA 10.0 ακολουθούνται τα εξής βήματα:

Επιλέγουμε και εισάγουμε (import scan file) στο βασικό παράθυρο του EVA, το ακτινοδιάγραμμα .rawfile (ακτινοδιάγραμμα) που θέλουμε να αποτιμηθεί. Για την αποτίμηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο βασικά πλήκτρα του toolbar του πιο βασικού παραθύρου του EVA: το Search / Match και το Search by Name or Number. Η επιλογή Search / Match εμφανίζει στη συνέχεια το Search / Match Bar, στο οποίο περιέχεται μεγάλη ποικιλία παραμέτρων και κριτηρίων για την αναζήτηση που θα ακολουθήσει. Η αναζήτηση ενεργοποιείται πατώντας το πλήκτρο Search και ανάλογα με την πορεία που θα ακολουθήσει η αποτίμηση καθώς και τα αποτελέσματα που χρειάζεται ο ερευνητής, η λειτουργία του Search μπορεί να εφαρμοστεί αρκετές φορές με διάφορους συνδυασμούς και αλλαγές των παραμέτρων που έχουν τεθεί εξ αρχής (στο Search / Match Box , για παράδειγμα, συγκεκριμένο χημισμό, simple patterns).

Με την λειτουργία Search / Match, το πρόγραμμα προτείνει μετά την αναζήτηση, ορισμένα ορυκτά είτε ενώσεις, που τα πρότυπα ακτινοδιαγράμματα ταιριάζουν με κάποιες περιοχές του υπό μελέτη ακτινοδιαγράμματος. Τα patterns των προτεινόμενων ορυκτών δεν είναι συνεχή διαγράμματα, αλλά παρουσιάζονται υπό μορφή στηλών. Η κάθε στήλη αντιστοιχεί σε θέση ανάκλασης (peak) του πρότυπου ορυκτού. Ο εκάστοτε ερευνητής λοιπόν θα επιλέξει εάν θα δεχτεί τα κατάλληλα ορυκτά ή ενώσεις με κριτήρια, αρχικά το ταιρίασμα της μορφής των προτεινόμενων από το EVA στηλών με το υπό μελέτη ακτινοδιάγραμμα.

Καθοριστική είναι η γνώση του ερευνητή σχετικά με τις ευρύτερες παραμέτρους (περιβάλλον, συνθήκες δημιουργίας, γεωλογία, χημισμός). Στην περίπτωση που ενεργοποιηθεί το Search by Name or Number, ο ερευνητής πληκτρολογεί στο εμφανιζόμενο Search Box το όνομα του ορυκτού ή της ένωσης που τον ενδιαφέρει. Το EVA εμφανίζει τη μορφή των στηλών του ορυκτού αυτού πάνω στο υπό μελέτη ακτινοδιάγραμμα και ο ερευνητής με κριτήρια ανάλογα με τα προηγούμενα το αποδέχεται ή το απορρίπτει.

3.4. Περιγραφή της μεθόδου διαλυτοποίησης

Με τη μέθοδο του ψευδό – ολικού περιεχομένου των δυνητικά τοξικών στοιχείων σκοπός είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων για τα υπό μελέτη στοιχεία μέσω της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Στη

συγκεκριμένη γεωχημική έρευνα που πραγματοποιήθηκε μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των εξής ιχνοστοιχείων: Cr, Pb, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd και Fe μέσω της συμβολής της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame-Atomic Absorption Spectroscopy, F-AAS). Για να πραγματοποιηθεί με όσο το δυνατόν καλύτερο τρόπο η διαδικασία της μεθόδου EPA 3050B, η διαλυτοποίηση των 21 συνολικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε 4 στάδια, τα 3 στάδια ήταν ανά 6 δείγματα και το 4^ο στάδιο ήταν ανά 3 δείγματα.

Τα δείγματα μας καθώς και τα πρότυπα δείγματα αναφοράς ζυγίστηκαν με προσοχή στο ζυγό ακριβείας έως ότου είχαμε 1g και στη συνέχεια, έγινε προσθήκη 10ml αραιού διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3), 1:1 με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου και τα ποτήρια, καλυμμένα με γυάλινη ύελο για προστατευτικό, τοποθετήθηκαν στην απαγωγό εστία για τουλάχιστον 24ώρες. Σε επόμενο βήμα, τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη τράπεζα, προκειμένου να ζεσταθούν για 15 λεπτά έως ότου φτάσουν στους $90^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, προσέχοντας να μην αναβράσουν. Στη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, τα ποτήρια ζέσεως παρέμειναν καλυμμένα με τις υέλους.

Εικόνα 3.7: Τα ποτήρια ζέσεως με τι ζυγισμένο ποτάμιο ίζημα και 10ml αραιού HNO_3 , καλυμμένα με υέλους ωρολογίου και τοποθετούνται στη θερμοτράπεζα της $85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.



Μετά το πέρας των 15 λεπτών προστέθηκαν ακόμα 5ml πυκνού διαλύματος HNO_3 και τα ποτήρια ζέσεως παρέμειναν στη θερμοτράπεζα για επιπλέον 30 λεπτά (σε περίπτωση αναβρασμού του διαλύματος, θα ήταν αναγκαίο να μειωθεί η θερμοκρασία). Στα τελευταία 10 λεπτά, η ύελος ωρολογίου απομακρύνθηκε, αφού πρώτα εξασφαλίστηκε ότι τα τοιχώματά των ποτηριών ζέσεως δεν είχαν ενδείξεις χρώματος (γιατί σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση δεν θα είχε ολοκληρωθεί και η διαδικασία θα έπρεπε να επαναληφθεί). Τα ποτήρια ζέσεως παρέμειναν για να κρυώσουν, εκτός της θερμοτράπεζας αλλά κάτω από την απαγωγό για την αποφυγή αναθυμιάσεων από τα οξέα.

Μόλις τα δείγματα απέκτησαν θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστέθηκαν ακόμη 5ml HNO_3 και τοποθετήθηκαν πάλι στην θερμοτράπεζα για 30 λεπτά μέχρις ότου να μην εμφανίζονται πλέον χρωματικές ενδείξεις τόσο στα τοιχώματα όσο και στην επιφάνειά τους. Όταν τα διαλύματα έγιναν διαυγή, τοποθετήθηκαν στη θερμοτράπεζα για περίπου 2 ώρες, έως ότου η τελική ποσότητα σε κάθε ποτήρι να μην ξεπερνούσε τα 5ml.

Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας και αφού το διάλυμα είχε κρυώσει, έγινε προσθήκη 2ml απιονισμένο νερού και 3ml 30% H_2O_2 σε κάθε ποτήρι ζέσεως, το οποίο τοποθετήθηκε και πάλι στη θερμαινόμενη τράπεζα. Τη στιγμή εκείνη παρατηρήθηκε η δημιουργία φυσαλίδων στα διαλύματα. Ακολούθησε σταδιακή προσθήκη 1ml 30% H_2O_2 μέχρι να σταματήσουν να αναβράζουν (η συνολική ποσότητα του διαλύματος H_2O_2 δεν θα έπρεπε να ξεπερνά τα 10ml). Τα ποτήρια ζέσεως παρέμειναν στη θερμοτράπεζα μέχρι η τελική ποσότητα των διαλυμάτων μέσα σε αυτά να φθάσει τα 5ml.

Ακολούθησε διήθηση των διαλυμάτων με τη χρήση φίλτρων No.41 (125mm) σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml και 1 των 25ml για το ένα εκ των δύο πιστοποιημένων δειγμάτων. Προστέθηκε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού στα χωνιά με τα φίλτρα και αυτά παρέμειναν εκεί μέχρι να μείνει μόνο το ίζημα στα φίλτρα. Ακολούθησε η προσθήκη απιονισμένου νερού στις ογκομετρικές φιάλες μέχρι η στάθμη του διαλύματος να φτάσει την χαραγή της φιάλης, με σκοπό την αραιώση των διαλυμάτων. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια των 100ml, τα οποία σφραγίστηκαν και φυλάχθηκαν στο ψυγείο μέχρι να γίνει η μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων Pb, Ni, Mn, Cr, Cu, Cd, Fe και Zn με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F – AAS).

3.5. Μέτρηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (F – AAS)

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων της συγκεκριμένης γεωχημικής έρευνας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση μιας από τις πλέον εφαρμόσιμες ενόργανες τεχνικές χημικής ανάλυσης διαλυμάτων, της Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (Flame - Atomic Absorption Spectroscopy, F – AAS).

Όταν πολυχρωματική υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία περάσει από υλικό που περιέχει άτομα σε αέρια κατάσταση, κάποιες συγκεκριμένες συχνότητες θα απορροφηθούν. Αυτό γίνεται γιατί τα άτομα χρησιμοποιούν τις ενέργειες αυτές για να διεγερθούν, δηλαδή για να μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας σε άλλη στοιβάδα πιο μακριά από τον πυρήνα. Η ατομική απορρόφηση βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται ελεύθερα στην θεμελιώδη κατάσταση δηλαδή

εκμεταλλευόμαστε την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από άτομα, με σκοπό τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό τους.

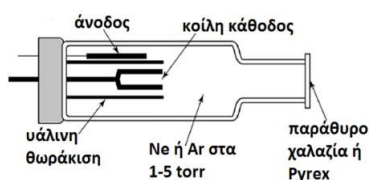
Η λειτουργία της μεθόδου στηρίζεται, αρχικά, σε ένα σύστημα που ονομάζεται εκνεφελωτής και μετατρέπει το προς ανάλυση διάλυμα σε μορφή αεροζόλ. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του διαλύματος με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η εξάτμισή του. Στη συνέχεια, το αεροζόλ «ψεκάζεται» με φλόγα και στο σημείο αυτό προκαλείται ατμοποίηση των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος (Εικόνα 3.8). Τα καύσιμα αέρια της φλόγας είναι συνήθως το μείγμα αέρα και ασετιλίνης ή οξειδίου του αζώτου και ασετιλίνης.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η ποσότητα δείγματος που απαιτείται (σχετικά μεγάλη) και η καλή επαναληψιμότητα ενώ στα μειονεκτήματα είναι η μικρή ευαισθησία της μεθόδου (αφού μέρος του δείγματος χάνεται στα απόβλητα).

Με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρονικής τάσης, ακολουθεί η παραγωγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το κάθε μέταλλο που αναλύεται, η οποία περιέχει ένα έλασμα καθόδου του μετάλλου, που αναλύεται σε ευγενές αέριο (αργό ή νέον). Γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως λυχνία καθόδου (hollow cathode lamp). Όταν η ακτινοβολία εξέρχεται από τη φλόγα, οδηγείται στον μονοχρωμάτορα, όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του φάσματος του στοιχείου που θα προσδιοριστεί από τα φάσματα των υπολοίπων στοιχείων αλλά και των παρεμβολών που εντοπίζονται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Για κάθε στοιχείο του οποίου την απορρόφηση θέλουμε να μελετήσουμε σε κάποιο μήκος κύματος, θα πρέπει να έχουμε ως προσπίπτουσα το ίδιο μήκος κύματος το οποίο θα προέρχεται από την εκπομπή του ίδιου στοιχείου. Δηλαδή για την απορρόφηση του ασβεστίου χρειάζεται λυχνία ασβεστίου και για κάθε στοιχείο αντιστοιχεί μία λυχνία.

Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση λυχνίας κοίλης καθόδου (Hollow Cathode Lamp)



Η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καταγράφεται ως ηλεκτρονικό σήμα στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών και τα αποτελέσματα που προκύπτουν εμφανίζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, συνδεδεμένο με το υπόλοιπο σύστημα με δυνατότητα επεξεργασίας τους οποιαδήποτε στιγμή.

Μία συσκευή ατομικής απορρόφησης αποτελείται από:

- Μια πηγή ακτινοβολίας
- Θάλαμος δείγματος
- Επιλογέας μήκους κύματος
- Ανιχνευτής
- Ενισχυτής σήματος
- Καταγραφέας

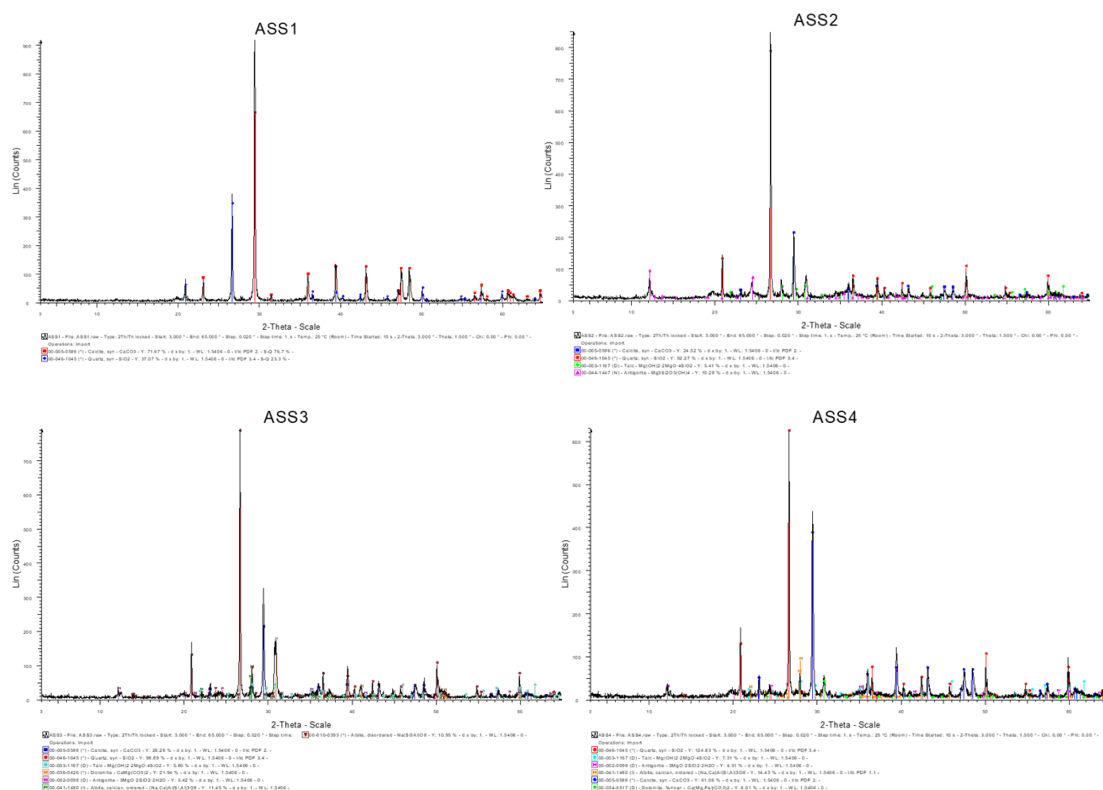
Τα φάσματα ατομικής απορρόφησης αποτελούνται από οξείες και καλοσχηματισμένες κορυφές (οι μεταπτώσεις είναι συγκεκριμένες), ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός της ατομικής απορρόφησης προκύπτει μετρώντας τη μονοχρωματική ακτινοβολία καθώς και αυτή που διαπερνά το μέσο.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων

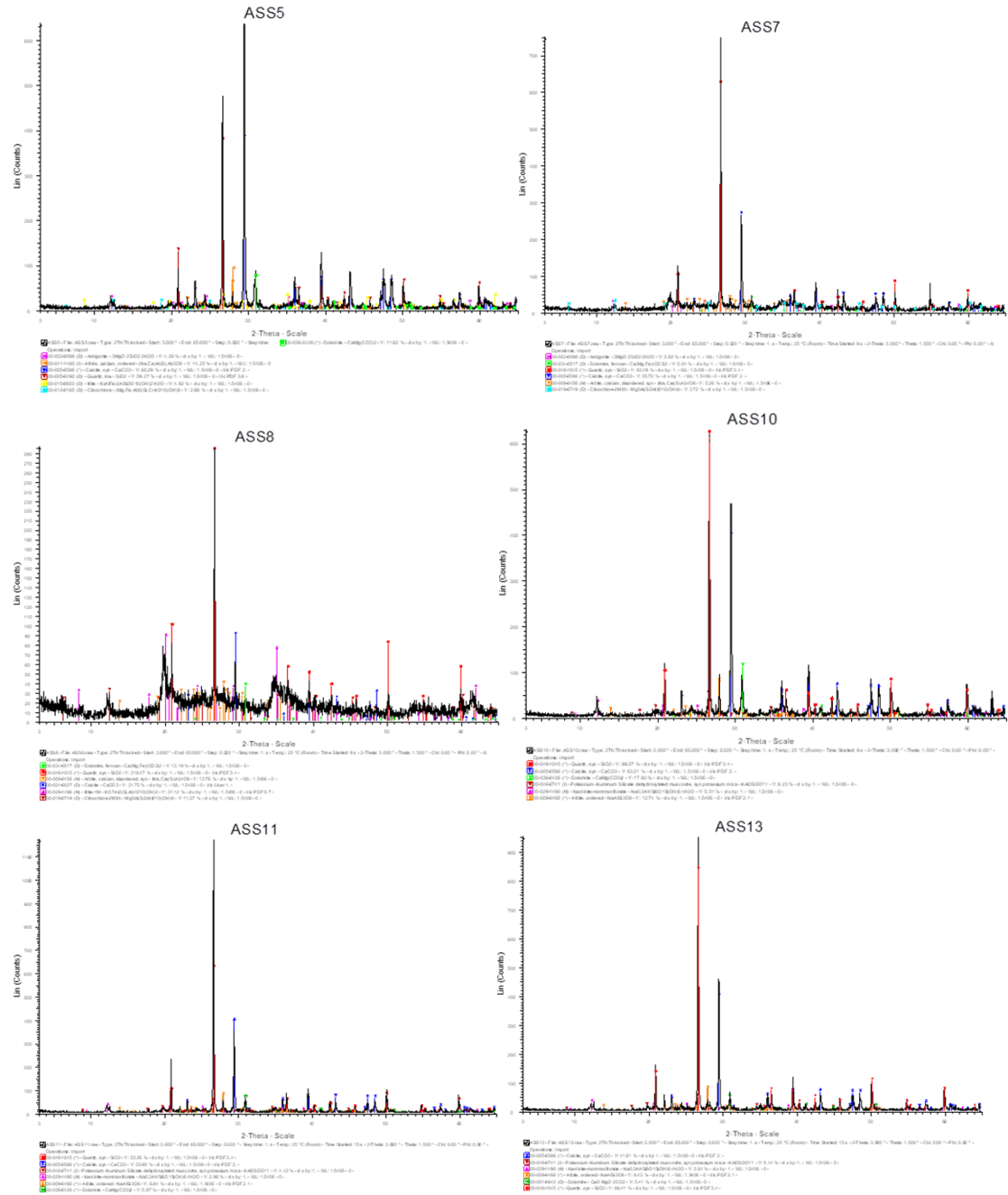
Από τα 13 συνολικά δείγματα που συλλέχθηκαν, και παρατηρώντας τις θέσεις δειγματοληψίας έγινε, τελική επιλογή 10 δειγμάτων με βάσει τις αποστάσεις των σημείων δειγματοληψίας μεταξύ τους. Στα 10 δείγματα που μελετήθηκαν με τη μέθοδο XRD, επικρατούν κυρίως ο χαλαζίας, τα αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης/ υλλίτης, το φυλλοπυριτικό ορυκτό χλωρίτης, από την ομάδα των αστρίων εντοπίζονται ο αλβίτης, ο ανορθίτης και ο μικροκλινής, από τα ανθρακικά ορυκτά ο ασβεσίτης, ο δολομίτης και ο σερπεντίνης και τέλος από τα νησοπυριτικά ορυκτά ο ολιβίνης.

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί πως τα παραπάνω αποτελέσματα συμβαδίζουν με τη γεωλογία της περιοχής (Κεφάλαιο 1, 1.4) καθώς τα ορυκτά αυτά που εντοπίστηκαν είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή μελέτης. Πιο συγκεκριμένα, από τα ανθρακικά πετρώματα προκύπτουν ο ασβεσίτης και ο δολομίτης, από τους σχιστοκερατολίθους προκύπτουν ο χαλαζίας, τα φυλλοπυριτικά ορυκτά και οι άστριοι, τέλος, ο ολιβίνης και ο σερπεντίνης είναι αποτέλεσμα αποσάθρωσης των υπερβασικών πετρωμάτων που μεταβάλλονται στη σχιστοψαμμιτοκερατολιθική διάπλαση (Αντιβάρχη Δ.Ν., 2010).

Εικόνες: Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων μετά το XRD



Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού



Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων

5.1. Ποιοτικός Έλεγχος Αποτελεσμάτων

Για να ελεγχθεί η αξιοπιστία των χημικών αναλύσεων είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθεί ποιοτικός έλεγχος στα δείγματα, στον οποίο θα βοηθήσουν τα τυφλά και τα διπλά δείγματα καθώς και τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην διαδικασία. Στα τυφλά δείγματα (4) δεν περιέχεται καθόλου δείγμα, και σκοπός είναι να ελεγχθεί το όριο ανίχνευσης του οργάνου. Τα διπλά δείγματα (4) αποσκοπούν ώστε να εξετασθεί η επαναληψιμότητα και η αξιοπιστία της μεθόδου. Τέλος, τα πρότυπα δείγματα αναφοράς (2) είναι χρήσιμα στην πειραματική διαδικασία καθώς εντοπίζουν το σφάλμα, λόγω των γνωστών συγκεντρώσεων.

5.1.1. Συγκεντρώσεις τυφλών δειγμάτων

Από τον παρακάτω πίνακα είναι εμφανές πως οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που μετρήθηκαν παρουσιάζουν κάποια απόκλιση μεταξύ τους, επομένως είναι χρήσιμο να υπολογισθεί η τυπική απόκλιση των μετρήσεων των στοιχείων δηλαδή, η διασπορά των μετρήσεων ως προς τη μέση τιμή. Επιπλέον, κρίθηκε αναγκαίος ο υπολογισμός του κατώτερου ορίου ανιχνευσιμότητας, (όπου προκύπτει αν πολλαπλασιαστούν οι τιμές της τυπικής απόκλισης με τον αριθμό 3), ο υπολογισμός του οποίου απέδειξε την καλή λειτουργία του οργάνου. Είναι επιπλέον σημαντικό να αναφερθεί πως τα όρια ανιχνευσιμότητας αφορούν στις συγκεντρώσεις των στοιχείων που μετρήθηκαν και όχι των τυφλών δειγμάτων.

Πίνακας 5.1: Όριο ανιχνευσιμότητας τυφλών δειγμάτων

Κωδικός Δειγμάτων	Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/L							
		Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Fe
9	BLANK A	0,256	0,012	0,001	0,03	0,153	0,079	0,027	-0,247
21	BLANK B	0,517	0,016	0,001	0,023	0,203	0,105	0,034	-0,226
23	BLANK C	0,16	0,007	-0,007	0,021	0,225	0,068	0,014	-0,268
24	BLANK D	0,258	0,009	-0,001	0,031	0,092	0,1	0,023	-0,286
Standard Deviation		0,153	0,004	0,004	0,005	0,059	0,017	0,008	0,026
Όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου		0,459	0,012	0,011	0,015	0,177	0,052	0,025	0,078

5.1.2. Συγκεντρώσεις διπλών δειγμάτων

Τα διπλά δείγματα είναι σημαντικά όσον αφορά στην επανάληψη των υπολογισμών των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που πραγματοποιήθηκαν. Για να επιβεβαιωθεί η ορθότητα των υπολογισμών

Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού

υπολογίστηκε η παράμετρος της επαναληψιμότητας (RPD) σύμφωνα με τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$RPD = [| \text{πρώτη μέτρηση} - \text{δεύτερη μέτρηση} | / \text{Μέση τιμή των 2 μετρήσεων}] * 100$$

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή όλων των παραμέτρων, έτσι ώστε να αξιολογηθεί η αξιοπιστία της μεθόδου.

Οι τιμές του μέσου όρου των παραμέτρων επαναληψιμότητας (RPD) όπως φαίνεται στον πίνακα 5.2, είναι μικρότερες του 20% (<20%), για όλα τα στοιχεία που μετρήθηκαν και οδηγούν στην επιβεβαίωση της αξιοπιστίας των μετρήσεων (πολύ καλή επαναληψιμότητα).

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα αναλύσεων διπλών δειγμάτων

Κωδικός Δειγμάτων	Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/Kg							
		Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Fe
5	ASS4 A	164	12	462	278	32	34	4	11302
6	ASS4 B	139	10	269	224	28	33	4	8134
RPD%		16	21	53	21	11	3	6	33
11	ASS8 A	862	33	835	1161	41	70	4	13189
12	ASS8 B	839	36	797	1446	42	75	4	14996
RPD%		3	9	5	22	2	6	5	13
15	ASS10 A	234,0	19	537	339	313	63	5	15361
16	ASS10 B	232	18	542	328	309	60	4	15611
RPD%		1	7	1	3	1	4	2	2
19	ASS13 A	149	10	169	172	31	30	4	6869
20	ASS13 B	169	13	192	210	35	35	4	9608
RPD%		12	25	13	20	11	18	7	33
MEAN RPD%		8	15	18	17	6	8	5	20

5.1.3. Συγκεντρώσεις πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (CRM)

Τα πρότυπα δείγματα αναφοράς χρησιμεύουν ώστε να προκύψουν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα που θα αφορούν στην ακρίβεια της μεθόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι τιμές για τα δείγματα αυτά είναι ευρέως γνωστές και παρατίθενται στον πίνακα 5.3 συγκριτικά με τις μετρήσεις που

Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού

πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Είναι αναγκαίο να αναφερθεί πως για το πρότυπο δείγμα αναφοράς 2711a παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση στις μετρήσεις συγκριτικά με τις τιμές αναφοράς, αυτό οφείλεται κυρίως στη ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα λοιπόν, για να αξιολογηθεί η ακρίβεια της μεθόδου χρειάζεται 1g από κάθε δείγμα ενώ για το συγκεκριμένο πρότυπο δείγμα ζυγίσθηκε ποσότητα ίση με 0,25g και αποτελεί πιθανό αίτιο για την απόκλιση των τιμών που μετρήθηκαν.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αναλύσεων σε πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (NIST 2709a / NIST 2711a)

Pseudo-Total									
Sample	SRM	Value	Pb mg/Kg	Recovery Pb%	Zn mg/kg	Recovery Zn%	Ni mg/kg	Recovery Ni%	Cr mg/Kg
14	NIST 2709a	AAS	22,991		65,274		72,471		143,892
		Certified / Reference	17,3	133	103	63	85	85	130
		Leachable	9,2	250	79	83	66	110	53

4	NIST 2711a	AAS	1033,692		370,813		26,316		94,498
		Certified	1400	74	414	90	21,7	121	52,3
		Leachable	1300	80	350	106	15	175	15

Recovery Cr%	Cd mg/Kg	Recovery Cd%	Cu mg/Kg	Recovery Cu%	Mn mg/Kg	Recovery Mn %	Fe mg/Kg	Recovery Fe %
	3,798		23,291		378,151		19512,2	
111	0,371	1024	33,9	69	529	71	33600	58
271	0,4	950	27	86	420	90	24000	81

	40,171		88,915		376		14114,83	
181	54,1	74	140	64	675	56	28200	50
630	47	85	130	68	460	82	15000	94

Με την ολοκλήρωση του ποιοτικού ελέγχου, συγκεκριμένα τον σχολιασμό των πρότυπων δειγμάτων αναφοράς, προκύπτει πως οι τιμές του Cd που μετρήθηκαν συγκριτικά με τις τιμές αναφοράς, παρουσιάζουν σημαντικά μεγάλη απόκλιση. Συγκεκριμένα, λόγω της μεγάλης διαφοράς που εντοπίστηκε κρίνεται σκόπιμο να μην συμπεριληφθεί σε οποιονδήποτε περαιτέρω σχολιασμό.

5.2. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία

Προτού συνεχισθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών δοκιμών των δειγμάτων και ο υπολογισμός των στατιστικών παραμέτρων που κρίνονται απαραίτητοι, θεωρείται αναγκαίος ο υπολογισμός του μέσου όρου για τα διπλά δείγματα, ο οποίος φαίνεται για κάθε στοιχείο και θέση δειγματοληψίας στον ακόλουθο πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Πίνακας με το μέσο όρο των διπλών δειγμάτων

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
ASS1	109	19	446	141	38	256	7879
ASS2	241	14	771	464	27	34	14746
ASS3	165	11	551	291	31	26	9592
ASS4	152	11	366	251	30	33	9719
ASS5	136	8	331	196	31	21	5899
ASS6	165	15	448	271	36	34	13929
ASS7	679	229	484	366	65	284	23693
ASS8	851	34	816	1303	42	73	14092
ASS9	216	28	391	311	43	73	16042
ASS10	233	18	539	333	311	62	15486
ASS11	182	13	331	239	35	38	11322
ASS12	211	13	403	278	39	43	14026
ASS13	159	12	181	191	33	32	8238

Στον παρακάτω πίνακα 5.5 παρατίθενται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της μελέτης που πραγματοποιήθηκε με σκοπό να προκύψουν κάποια περαιτέρω χρήσιμα αριθμητικά συμπεράσματα, που αφορούν στις συγκεντρώσεις σε mg/Kg κάθε στοιχείου που μετρήθηκε.

Πίνακας 5.5: Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία για τα στοιχεία που αναλύθηκαν από τα δείγματα ιζημάτων

Variable (mg/Kg)	Mean	StDev	Minimum	Median	Maximum
Cr	269	226	110	182	851
Cu	33	59	8	15	229
Mn	466	175	181	446	816
Ni	357	296	141	278	1303
Pb	59	76	27	36	311
Zn	78	87	21	38	284
Fe	12666	4646	5899	13929	23693

Με βάση τα στοιχεία αυτά γίνεται εύκολα κατανοητό ότι το εύρος των τιμών που παίρνει ένα στοιχείο, προκύπτει από την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή που μετρίεται. Επιπλέον, μπορεί να υπολογισθεί εύκολα ο μέσος όρος δηλαδή ο

αριθμητικός μέσος των στοιχείων που μετρήθηκαν καθώς και η διάμεσος. Τέλος, ένα σημαντικό περιγραφικό στατιστικό στοιχείο είναι ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης, η οποία αποτελεί μέτρο της διασποράς των τιμών του δείγματος που μετρήθηκαν σε σχέση με την τιμή του μέσου όρου.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι το Cr παρουσιάζει εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ 110 και 851 mg/Kg, με μέσο όρο 269mg/kg και τυπική απόκλιση 226. Κατ' αντιστοιχία, για το Cu το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων είναι από 8 έως 229mg/Kg, με μέσο όρο 33 και τυπική απόκλιση 59, ενώ για το Mn, το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων είναι από 181 έως 816mg/Kg, με μέσο όρο 466 και τυπική απόκλιση 175. Για το Ni, οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις είναι από 141 έως 1303mg/Kg με μέσο όρο 357 και τυπική απόκλιση 296. Για το Pb, το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων 27 έως 311, με μέσο όρο 59 και τυπική απόκλιση 76 ενώ για το Zn, υπολογίστηκε εύρος συγκεντρώσεων από 21 έως 284, με μέσο όρο 78 και τυπική απόκλιση 87. Τέλος, για το Fe, υπολογίστηκε εύρος συγκεντρώσεων από 5899 έως 23693, με μέσο όρο 12666 και τυπική απόκλιση 4646.

5.3. Όρια ποιότητας ιζημάτων (Sediments Quality Guidelines)

Για να προκύψει ένας ακόμα χαρακτηρισμός καταλληλότητας για τα δείγματα και τις τιμές που μετρήθηκαν, πρέπει να χρησιμοποιηθούν πρότυπα όρια με σκοπό να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα για τις μετρήσεις και τα πιθανά σφάλματα. Επιπλέον, μπορούν να προκύψουν και ορισμένα συμπεράσματα για τους λόγους που κάποιες τιμές παρεκκλίνουν από τα πρότυπα όρια αναφοράς αυτά.

Τα όρια ποιότητας ιζημάτων που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Καναδικά (Canadian Sediments Quality Guidelines) καθώς προάγουν αξίες για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

Πίνακας 5.6: Canadian Sediments Quality Guidelines

	Measured Values mg/Kg						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
ASS1	110	19	446	141	38	256	7879
ASS2	241	15	771	464	27	34	14746
ASS3	165	11	551	291	32	26	9592
ASS4	152	11	366	251	30	33	9719
ASS5	136	8	331	197	31	21	5899
ASS6	165	15	448	271	36	34	13929
ASS7	679	229	484	366	65	284	23693

ASS8	851	34	816	1303	42	73	14093
ASS9	216	29	391	311	43	74	16042
ASS10	233	18	539	333	311	62	15486
ASS11	182	13	331	239	35	38	11322
ASS12	211	13	403	278	39	43	14026
ASS13	159	12	181	191	33	32	8238
Canadian Guidelines	90	197	-	-	91	315	-

Συνεπώς, από τον παραπάνω πίνακα 5.6 προκύπτει πως κάποιες τιμές υπερβαίνουν τα όρια αναφοράς με πιθανότερη αιτιολογία της γεωλογία της περιοχής αναφοράς (Cr). Επιπλέον, για ορισμένες τιμές δεν υπάρχουν όρια αναφοράς άρα δεν μπορούν να χαρακτηρισθούν.

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στα βαρέα μέταλλα που ξεπερνούν τις συγκεντρώσεις TEC και PEC που θεσπίζονται σύμφωνα με τις SQG. Οι SQGs παρέχουν τη βάση για την ερμηνεία των σχέσεων μεταξύ της χημείας των ιζημάτων και των βιολογικών επιπτώσεων.

Χωρίς καμία αμφιβολία τα ιζήματα είναι ζωτικής σημασίας τμήμα για τη λειτουργία των υδάτινων συστημάτων. Είναι εξαιρετικά σημαντικά για την τροφική αλυσίδα καθώς χρησιμεύουν ως δεξαμενή, όπου οι ρύποι βιοσυσσωρεύονται και εισέρχονται σε αυτή. Κάθε στοιχείο του οικοσυστήματος (αέρας, ιζημα, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, βιοτικό περιβάλλον) είναι σε συνεχή επίδραση με τα υπόλοιπα επομένως υψηλή συγκέντρωση ρύπων σε ένα μόνο από αυτά, μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση ολόκληρου του οικοσυστήματος.

Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση Wisconsin Department of Natural Resource, σύμφωνα με την οποία αξιολογούνται οι ακόλουθοι δείκτες:

TEC – Threshold Effect Concentration: Ο δείκτης αυτός αναφέρεται στις συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών κάτω από τις οποίες δεν αναμένονται βιολογικές επιδράσεις στους οργανισμούς των ιζημάτων

PEC – Probable Effect Concentration: Ο δείκτης αυτός ορίζει τις συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών πάνω από τις οποίες αναμένονται αρνητικές επιδράσεις στους οργανισμούς των ιζημάτων (MacDonald, D. D. et al., 2000).

Στον πίνακα 5.7 που ακολουθεί παρατίθενται οι συγκεντρώσεις TEC και PEC για τα πιο διαδεδομένα στα ιζήματα βαρέα μέταλλα σε mg/Kg.

Πίνακας 5.7: TEC και PEC συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και δειγμάτων σε τιμές αναφοράς

	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
TEC	43,4	31,6	22,7	35,8	121
PEC	111	149	48,6	128	459
Minimum	109,5	8	140,8	27	20,9
Maximum	850,5	228,8	1303,3	310,8	283,8
Average	181,7	14,5	277,9	36,4	37,9
Samples <TEC	0	12	0	6	11
Samples between TEC and PEC	1	0	0	6	2
Samples > PEC	12	1	13	1	0
Samples <TEC	0 (0%)	12 (92,3%)	0 (0%)	6 (46,2%)	11 (84,6%)
Samples between TEC and PEC	1 (7,7%)	0 (0%)	0 (0%)	6 (46,2%)	2 (15,4%)
Samples > PEC	12 (92,3%)	1 (7,7%)	13 (100%)	1 (7,7%)	0 (0%)

Όταν μια ρυπογόνος ουσία ξεπερνά το PEC όριο σε ένα δείγμα ιζήματος, τότε θεωρείται τοξική. Ανάμεσα στα όρια που θεσπίζουν οι δύο παραπάνω δείκτες είναι πιθανώς να υπάρχουν δυομενείς επιπτώσεις ωστόσο αυτό αποδεικνύεται κάθε φορά από ερευνητικά και πειραματικά δεδομένα.

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στα βαρέα μέταλλα που ξεπερνούν τις συγκεντρώσεις TEC και PEC που θεσπίζονται σύμφωνα με τις SQG.

Αυτά είναι, για το όριο PEC, το Cr και το Ni, οι συγκεντρώσεις των οποίων βρέθηκαν στο 92,3% και 100% των δειγμάτων αντίστοιχα, να το υπερβαίνουν. Επομένως, οι συγκεντρώσεις τους στα δείγματα των ιζημάτων θεωρείται τοξική. Για το όριο TEC, ο Cu και ο Zn, οι συγκεντρώσεις των οποίων βρέθηκαν στο 92,3% και 84,6% των δειγμάτων αντίστοιχα, να είναι μικρότερες του ορίου TEC δεν επηρεάζουν αρνητικά τα ιζήματα. Τέλος, ο Pb, παρουσιάζει σε 6 δείγματα συγκεντρώσεις χαμηλότερες του TEC και σε 6 δείγματα συγκεντρώσεις μεταξύ TEC και PEC ενώ σε 1 δείγμα μόνο υπερβαίνει το όριο PEC (Varol M., 2011).

5.4. Σύγκριση με παλαιότερες έρευνες

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται σύγκριση αποτελεσμάτων ερευνητικών και πειραματικών δεδομένων με την μελέτη Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece) των Botsou et al. (2011).

Στην εν λόγω μελέτη των Botsou et al., (2011), η δειγματοληψία (σε 18 θέσεις) αφορά κυρίως στο Δέλτα του ποταμού Ασωπού, λιγότερα δείγματα στην ανάντη περιοχή του ποταμού και δεν εντοπίζεται συλλογή δειγμάτων εντός της βιομηχανικής ζώνης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε θέσεις, πριν, μετά και κατά μήκος της περιοχής της βιομηχανικής ζώνης. Επομένως, συγκριτική μελέτη αποτελεσμάτων και δεδομένων μεταξύ της παρούσας διπλωματικής εργασίας και της μελέτης Botsou et al., (2011) αφορά σε 3 μόνο θέσεις δειγματοληψίας (A1, A2, A3) έτσι ώστε να έχει πρακτικό αποτέλεσμα η σύγκριση αυτή.

Σημειώνεται ότι, τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων όπως παρουσιάζονται στους τελικούς πίνακες αφορούν το μέσο όρο αποτελεσμάτων 3^{ων} δειγμάτων στην μελέτη των Botsou et al., (2011) και 13^{ων} δειγμάτων στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, με αναμενόμενες αποκλίσεις στις τιμές των συγκεντρώσεων καθώς και τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων.

Κατά τη διάρκεια του πειραματικού σταδίου, στα πλαίσια της μελέτης των Botsou et al., (2011), πραγματοποιήθηκε ολική διαλυτοποίηση με την χρήση ισχυρών οξέων (HNO₃, HClO₄, HF), ενώ στην αντίστοιχη πειραματική διαδικασία στα πλαίσια της παρούσας, πραγματοποιήθηκε μερική διαλυτοποίηση (ψευδο-ολική) με χρήση HNO₃ και στη συνέχεια H₂O₂. Η παραπάνω διαδικασία, η οποία στην περίπτωση της ολικής διαλυτοποίησης οδηγεί στο προσδιορισμό της συνολικής ποσότητας κάθε στοιχείου που συμμετέχει στο δείγμα καθώς και η διαφορά στη χρήση διαλυτικού μέσου, δικαιολογεί τις περιπτώσεις ιχνοστοιχείων που παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση μεταξύ των 2 μελετών (δηλαδή όλων των μετάλλων εκτός του Pb).

Στον ακόλουθο πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις σε mg*kg¹ όπως προκύπτουν από τον πίνακα Table 3 p550 της μελέτης των Botsou et al. (2011), για τις θέσεις δειγματοληψίας RIV, δηλαδή τις θέσεις κατά μήκος του ποταμού καθώς και οι μέσες συγκεντρώσεις των στοιχείων στις θέσεις δειγματοληψίας ASS1-ASS13, της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πρόκειται επομένως για σύγκριση 3^{ων} θέσεων έναντι 13^{ων} θέσεων της παρούσας.

Πίνακας 5.7: Συγκριτικός πίνακας συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων – μετά από στατιστική επεξεργασία

Μέσες συγκεντρώσεις σε mg/Kg		
Βαρέα Μέταλλα	Μελέτη Botsou et. al	Δειγματοληψία ASS1-ASS13
Cr	422	269
Cu	36	33
Mn	1066	466
Ni	655	357

Pb	33	59
Zn	108	78
Fe	47900	12666

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων που προκύπτουν για κάθε ένα από τα ιχνοστοιχεία, παρατηρούμε ότι στην παρούσα διπλωματική, οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες για όλα τα μέταλλα με μόνη εξαίρεση τον Pb (του οποίου η συγκέντρωση παρουσιάζεται αυξημένη από 33mg/kg σε 59mg/kg). Ενδεικτικά η συγκέντρωση του Zn από 108mg/kg μετρήθηκε 78mg/kg στη παρούσα ενώ αντίστοιχα η συγκέντρωση του Cu από 36mg/kg μετρήθηκε 33mg/kg στη παρούσα. Αντίστοιχα για τα στοιχεία Cr, Mn και Ni η εμφάνιση των οποίων στα ιζήματα οφείλεται στην αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων που δομούν την ευρύτερη περιοχή μελέτης οι συγκεντρώσεις τους μετρήθηκαν για το Cr από 422mg/kg σε 269mg/kg, για το Mn από 1066mg/kg σε 466mg/kg και τέλος, για το Ni από 655mg/kg σε 357mg/kg.

Συμπερασματικά, η γενική εικόνα των χαμηλότερων τιμών των συγκεντρώσεων αξιολογείται ως συνδυαστικό αποτέλεσμα, της μεταχρονολογημένης δειγματοληψίας που αφορά σε πιθανώς βελτιωμένη εικόνα της ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής, καθώς και στην διαφορετική μέθοδο διαλυτοποίησης κατά την διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών. Βέβαια είναι αναγκαία η επανεξέταση της περιοχής με ολική διαλυτοποίηση και σε περισσότερες από 3 θέσεις για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της περιοχής μελέτης.

5.5. Παραγοντική Ανάλυση και Ανάλυση σε Συστάδες

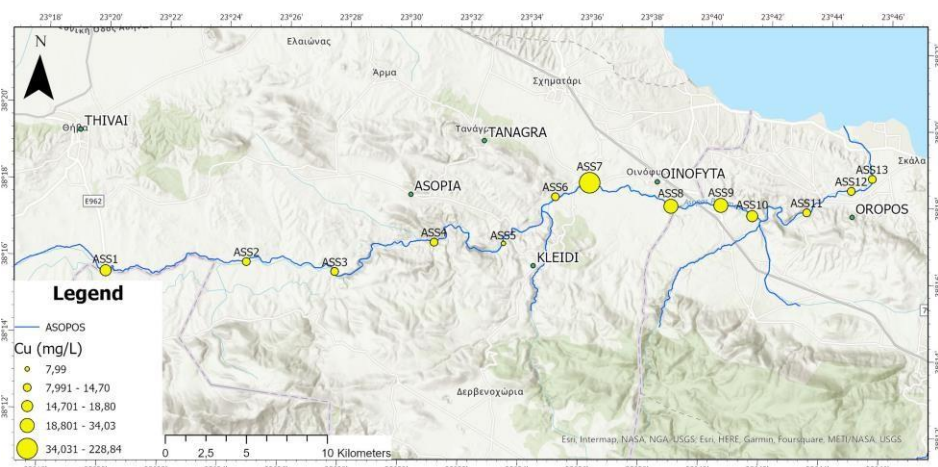
Τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8 και στην Εικόνα 5.5, ενώ τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε ομάδες εντοπίζονται στην Εικόνα 5.6.

Η παραγοντική ανάλυση αποτελεί μια στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων, και ομαδοποιεί τις παραμέτρους με βάση κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Ο παράγοντας 1 αποτελεί την πρώτη και πιο σημαντική ομαδοποίηση, και στην παρούσα διπλωματική συμπεριλαμβάνει τις τιμές των logCr, logMn και logNi. Η ομαδοποίηση αυτή αφορά τη γεωλογία της περιοχής και πιο συγκεκριμένα τις εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων, η αποσάθρωση των οποίων οδηγεί σε εμπλουτισμό στα εν λόγω βαρέα μέταλλα. Ο παράγοντας 2 αποτελεί τη δεύτερη ομαδοποίηση που περιλαμβάνει τις τιμές των logCu, logPb και logZn και είναι αποτέλεσμα της ελαφριάς επιβάρυνσης από το σύνολο των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που συνδέονται με την βιομηχανική

δραστηριότητα στην περιοχή. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και στους χάρτες κατανομής οι οποίοι παρατίθενται στη συνέχεια. Πρόκειται για τα στοιχεία που μετά την στατιστική επεξεργασία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης στην περιοχή της βιομηχανικής ζώνης όπως αυτή οριοθετείται στην εικόνα 21.

Στην εικόνα 5.1, η οποία αφορά στο χάρτη κατανομής του Cu, παρατηρούμε ότι οι θέσεις ASS7- ASS10, αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του, οι οποίες κυμαίνονται από 18,8 – 228,8mg/kg με μέγιστη τιμή τη συγκέντρωση στη θέση ASS7 (228,8mg/kg).

Εικόνα 5.1: Χωρική κατανομή Cu στα ποτάμια ιζήματα από την περιοχή έρευνας



Αντίστοιχα στην εικόνα 5.2, η οποία αφορά στο χάρτη κατανομής του Pb, παρατηρούμε ότι οι θέσεις ASS7- ASS10, αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του στοιχείου αυτού, οι οποίες κυμαίνονται από 42,9 – 310,8mg/kg με μέγιστη τιμή τη συγκέντρωση στη θέση ASS10 (310,8mg/kg).

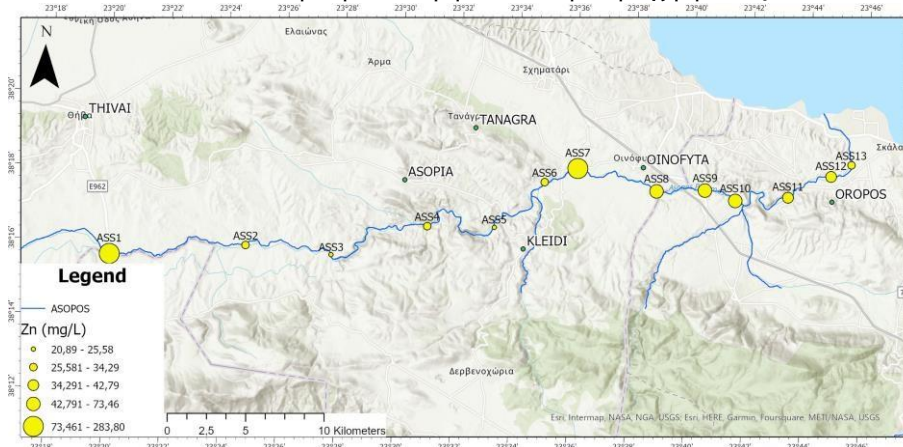
Εικόνα 5.2: Χωρική κατανομή Pb από την περιοχή έρευνας



Στην εικόνα 5.3, η οποία αφορά στο χάρτη κατανομής του Zn, παρατηρούμε ότι οι θέσεις ASS7- ASS10, αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις

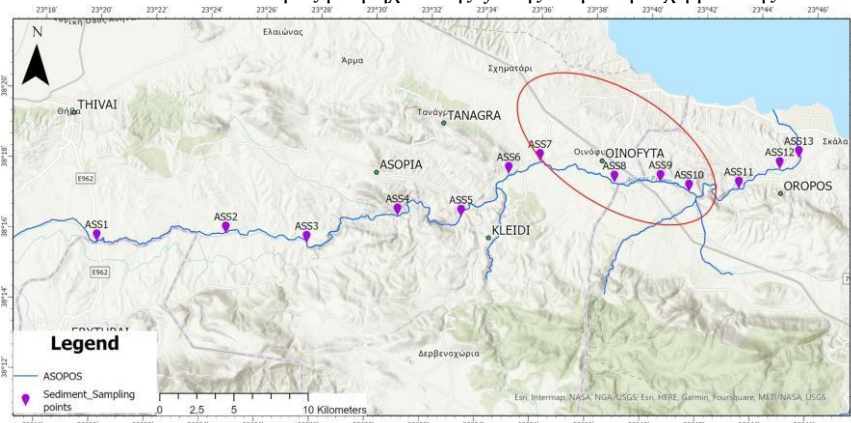
Γεωχημική ανάλυση ιχνοστοιχείων στα ιζήματα από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού του, οι οποίες κυμαίνονται από 42,8 – 283,8mg/kg με μέγιστη τιμή τη συγκέντρωση στη θέση ASS7 που είναι 283,8mg/kg

Εικόνα 5.3: Χωρική κατανομή Zn από την περιοχή έρευνας



Στην εικόνα 5.3 αντιστοιχεί η οριοθέτηση των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν εντός της βιομηχανικής περιοχής, πιο συγκεκριμένα είναι οι ASS7, ASS8, ASS9 και ASS10.

Εικόνα 5.4: Εντοπισμός βιομηχανικής ζώνης στην περιοχή μελέτης



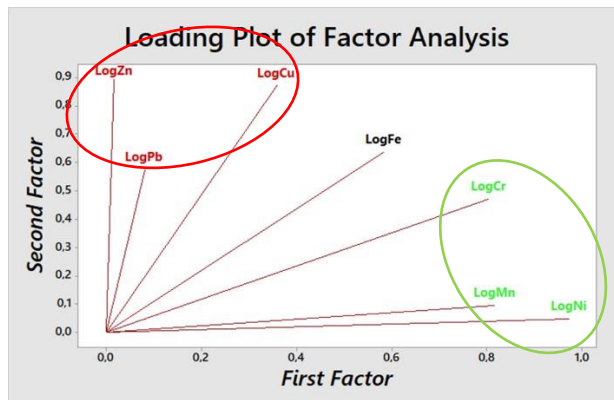
Όσον αφορά το στοιχείο του Fe, το logFe συμμετέχει και στους δύο παράγοντες Παράγοντας 1 και Παράγοντας 2 επομένως δεν χρειάζεται να αποδοθεί κάποιος περαιτέρω σχολιασμός, για το στοιχείο αυτό.

Πίνακας 5.8: Τιμές παραγοντικής ανάλυσης

Variable	Παράγοντας 1	Παράγοντας 2
logCr	0.804	0.470
logCu	0.358	0.871
logMn	0.816	0.095
logNi	0.972	0.048
logPb	0.080	0.574

logZn	0.016	0.892
logFe	0.583	0.635

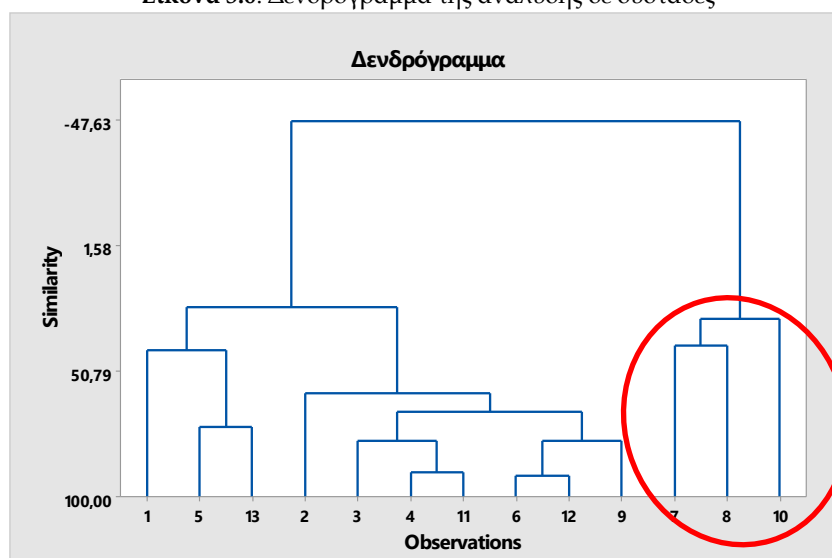
Εικόνα 5.5: Παραγοντικά φορτία της παραγοντικής ανάλυσης για τους 2 πιο σημαντικούς παράγοντες



Η cluster analysis ή ανάλυση κατά συστάδες είναι μια τεχνική η οποία χρησιμεύει για την επεξεργασία δεδομένων. Με την εφαρμογή λοιπόν της ανάλυσης σε συστάδες, μπορούν να ομαδοποιηθούν όλα τα δεδομένα με βάση την κατηγορία τους.

Στο δένδρόγραμμα που παρατίθεται παρακάτω απεικονίζονται οι πληροφορίες που υπάρχουν στο συσσωρευτικό σχέδιο αποτυπώνονται με τις αποστάσεις – συντελεστές να επανακλιμακώνονται σε κλίμακα εύρους 0-25. Σε αυτό οι κάθετες γραμμές δηλώνουν συνδυασμούς ομάδων παρατηρήσεων, ενώ το μήκος κάθε γραμμής δηλώνει την απόσταση κατά την οποία οι συνδυάζονται. Διαφορετική ομάδα σχηματίζεται όταν εμφανίζεται κενό στο δένδρόγραμμα και η απόσταση είναι μικρότερη ή ίση μιας τιμής «κατωφλίου» όπως ονομάζεται.

Εικόνα 5.6: Δένδρόγραμμα της ανάλυσης σε συστάδες



Με βάση το παραπάνω δένδρογραμμα καθώς και την παραγοντική ανάλυση προκύπτει πως έχουμε δύο ομαδοποιήσεις, στη μια είναι τα δείγματα που αφορούν τη γεωλογία της περιοχής και πιο συγκεκριμένα τις εμφανίσεις των υπερβασικών πετρωμάτων, η αποσάθρωση των οποίων οδηγεί σε εμπλουτισμό στα εν λόγω ιχνοστοιχεία (θέσεις δειγματοληψίας από 1-6, 9, 11-13). Ενώ η δεύτερη ομαδοποίηση αφορά τα αποτελέσματα της ελαφριάς επιβάρυνσης από το σύνολο των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που συνδέονται με τη βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή (θέσεις δειγματοληψίας 7,8,10).

Αναφορικά με τη θέση 9 μπορεί στο δένδρογραμμα να ομαδοποιείται στη κατηγορία της επιρροής των δειγμάτων από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων, αλλά ανήκει στην βιομηχανική περιοχή, επομένως επηρεάζεται και από τις δύο παραμέτρους εξίσου.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται σε συνοπτική μορφή τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την αξιολόγηση και μελέτη των ερευνών υπαίθρου και των αντίστοιχων εργαστηριακών δοκιμών στα πλαίσια της παρούσας έρευνας. Σύμφωνα με τα Canadian Sediments Quality Guidelines (SQGs), δηλαδή τα πρότυπα αναφοράς του Καναδά, όπου προάγουν την προστασία του περιβάλλοντος και την ανθρώπινη υγεία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που τα υπερβαίνουν (Cr), οφείλονται στη γεωλογία της περιοχής μελέτης, όπου πρόκειται για υπερβασικά πετρώματα, η αποσάθρωση των οποίων οδηγεί σε εμπλουτισμό των ιζημάτων στα στοιχεία αυτά.

Η οικο-τοξικολογική εκτίμηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, πραγματοποιήθηκε με βάση τις συγκεντρώσεις TEC και PEC. Για το όριο PEC, όπου ορίζεται ως η συγκέντρωση των ρυπογόνων ουσιών πάνω από τις οποίες αναμένονται αρνητικές επιδράσεις στους οργανισμούς των ιζημάτων, οι συγκεντρώσεις του Cr και του Ni, βρέθηκαν στο 92,3% και 100% των δειγμάτων αντίστοιχα, να το υπερβαίνουν. Επομένως, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στα δείγματα των ιζημάτων θεωρείται τοξική. Για το όριο TEC, όπου ορίζεται ως η συγκέντρωση των ρυπογόνων ουσιών κάτω από τις οποίες δεν αναμένονται βιολογικές επιδράσεις στους οργανισμούς των ιζημάτων, οι συγκεντρώσεις Cu και Zn, των οποίων βρέθηκαν στο 92,3% και 84,6% των δειγμάτων αντίστοιχα, να είναι μικρότερες του ορίου TEC δεν επηρεάζουν αρνητικά τα ιζήματα. Τέλος, ο Pb, παρουσιάζει σε 6 δείγματα συγκεντρώσεις χαμηλότερες του TEC και σε 6 δείγματα συγκεντρώσεις μεταξύ TEC και PEC ενώ σε 1 δείγμα μόνο υπερβαίνει το όριο PEC.

Η συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων μεταξύ προηγούμενης έρευνας που έχει λάβει χώρα και της παρούσας διπλωματικής εργασίας οδηγεί σε σημαντικά συμπεράσματα. Παρόλες τις διαφοροποιήσεις σε σχέση με τη γεωγραφική θέση των δειγματοληψιών καθώς και την μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας, και από τις δύο μελέτες, προκύπτει ότι, ο εμπλουτισμός των συγκεντρώσεων των ιζημάτων στα ιχνοστοιχεία (Ni, Mn, Cr) οφείλεται κυρίως στο γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής (υπερβασικά πετρώματα). Οι ανθρωπογενείς πηγές επιβάρυνσης (γεωργία, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα) περιορίζονται σε μικρότερο ποσοστό. Είναι σημαντικό να επισημανθεί πως λόγω του διαφορετικού πλήθους δειγμάτων καθώς και της πειραματικής διαδικασίας η σύγκριση των αποτελεσμάτων δεν μπορεί να δώσει ακριβή συμπεράσματα.

Η παραγοντική ανάλυση 1 αποτελεί την πρώτη και πιο σημαντική ομαδοποίηση, και περιλαμβάνει τις τιμές των Cr, Mn και Ni. Η ομαδοποίηση αυτή αφορά τη γεωλογία της περιοχής και πιο συγκεκριμένα τις εμφανίσεις

υπερβασικών πετρωμάτων, η αποσάθρωση των οποίων οδηγεί στον εμπλουτισμό των ιζημάτων στα εν λόγω ιχνοστοιχεία. Η παραγοντική ανάλυση 2 αποτελεί τη δεύτερη ομαδοποίηση που περιλαμβάνει τις τιμές των Cu, Pb και Zn και είναι αποτέλεσμα της ελαφριάς επιβάρυνσης από το σύνολο των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που συνδέονται με την βιομηχανική. Ενώ οι ανάλυση σε συστάδες ξεχωρίζει τα δείγματα που βρίσκονται εντός της βιομηχανικής ζώνης από τα υπόλοιπα δείγματα που βρίσκονται εξωτερικά της βιομηχανικής περιοχής.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Αλεξόπουλος Ι., Λέκκας Σ. (2009), Σημειώσεις Υδρογεωλογίας, Αθήνα: Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.
- Αντιβάχη Δ.Ν. (2010), Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, Περιβαλλοντική – Γεωχημική Έρευνα Εδαφών Περιοχών Βοιωτίας.
- Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, φύλλο "ΑΘΗΝΑΙ - ΕΛΕΥΣΙΣ", κλίμακας 1/50.000.
- Γιαννουλόπουλος Π. (2008), Αναγνωριστική υδρογεωλογική – υδροχημική έρευνα ποιοτική επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας. Αθήνα, Εκδόσεις: ΙΓΜΕ.
- Γέρου Β. (2022), Μελέτη της ρύπανσης του Ασωπού ποταμού. Η επίδρασή της στο περιβάλλον και την κοινωνία. Θεσσαλονίκη, ΑΠΘ
- Γκαραγκούνη Α. (2005), Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων και φυσικών ραδιενεργών νουκλιδίων στα ιζήματα του στενού Ψυττάλειας – Κερατσινίου, Σαρωνικός κόλπος, Διατριβή Ειδικευσης, Πάτρα.
- Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε. (2002), Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Δούνας, Α. (1971): ΙΓΕΥ, Γεωλογική Γεωμορφολογική Μελέτη, XV, Νο2 σελ. 129-263, Αθήνα, Η γεωλογία της μεταξύ Μεγάρων και Ερυθρών περιοχής.
- Ζαχαρίας Ι., Κουτσικόπουλος Κ., Παπαθεοδώρου Γ., και Φερεντίνος Γ. (2004). Φυσικό Περιβάλλον και Ρύπανση – Το θαλάσσιο περιβάλλον ως αποδέκτης αποβλήτων. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
- Καββαδάς Μ. and Πανταζίδου Μ., Στοιχεία Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής, ΕΜΠ, Σεπτέμβριος 2007
- Καραγιώργη Β. (2013), Χαρακτηρισμός – Μοντελοποίηση και προσομοίωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στην περιοχή του Ασωπού ποταμού στην Βορειοανατολική Αττική. (Διπλωματική εργασία), Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κατσικάτσος, Γ., Μέττος, Α., Βιδάκης, Μ., Δούνας, Α. (1986): ΙΓΜΕ, Αθήνα
- Κονισπολιάτης, Ν., McArthur, J. (1993): Γεωχημική Μελέτη των Ιζημάτων των Εκβολών του Ποταμού Ασωπού της Βοιωτίας. Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Ρόδος.
- Κουτσελίνης Τοξικολογία (1997), WHO – Cadmium in Drinking Water/Cadmium Review/Chapter 6.3/Poison information Monograph 89, ATSDR 2019 Toxicological Profiles Cadmium, Casarett and Doull Basic Toxicology
- Κυπριτίδου, Ζ. : Μέθοδοι Ανάλυσης Μεταλλευμάτων – Ρευστά εγκλείσματα
- Μασούρα Γ.(2008), Ρυπαντική υδροχημεία της Λεκάνης του ποταμού Ασωπού Νομού Βοιωτίας, Αθήνα: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μήτσης, Ι.: Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) ως ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος

○

- Μπέλλου Α. (2010) Μοντελοποίηση της υπόγειας ροής και της μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου στην περιοχή του Ασωπού ποταμού, νομού Αττικής (Διπλωματική εργασία), Χανιά: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ντούλα Μ. (2004). Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα, Πηγές προέλευσης, διασπορά και τύχη των μετάλλων. Εκτίμηση βαθμού ρύπανσης, Ινστιτούτο εδαφολογίας Αθηνών, Αθήνα.
- Οικονόμου Μ. (2008), Αλληλεπίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος – υδροφόρος ορίζοντας- φυτά της λεκάνη του Ασωπού: Δυνατότητες αντιμετώπισης. Αθήνα: Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.
- Όρκουλα Μ. (2015), Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και εκπομπής, Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.
- Σιδέρης Α. Χ. (2009). Διερεύνηση της δράσεως του καδμίου και άλλων βαρέων μετάλλων στη συμπεριφορά, αντιοξειδωτική κατάσταση, ένζυμα και βιογενείς άμυνες εγκεφάλου επιμυών. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Ιατρικής ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Τέττας Κ. (2012), Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού. (Διπλωματική εργασία), Αθήνα: Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (2009), Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού. Προτάσεις αντιμετώπισής του., Αθήνα
- Τζαναβάρη Ι. (2019), Μελέτη ταυτοποίησης πηγών ρύπανσης & ανάπτυξη περιβαλλοντικού πλαισίου βάσει γεωλογικών & υδρογεωλογικών κριτηρίων – Η περίπτωση του Ασωπού
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ και ΤΡΟΦΙΜΩΝ
- **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:**
- Botsou, F., Karageorgis, A. P., Dassenakis, E., & Scoullou, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece). *Marine Pollution Bulletin*, 62(3), 547–563.
- Brezonik P L., King S O., Mach C E., The influence of water chemistry on metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1, in *Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications*, M C Newman and A W McIntosh Eds, Lewis Publishers, Michigan, 1992
- Bryan G.W. (1976) Heavy metal concentration in the sea. in: *Marine Pollution*, Johnston R (ed.), Academic Press, London and N.Y., pp185-302.
- Bryan G.W. and Langston W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76, 89-131.

○

- Burton, J. G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3(2), 65-76.
- Campbell P.G.C., Tessier A., (1988) Commentson the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.*, 60: 1475- 1476.
- Dokou, Z., Karagiorgi, V., Karatzas, G. P., Nikolaidis, N. P., & Kalogerakis, N. (2015). Large scale groundwater flow and hexavalent chromium transport modeling under current and future climatic conditions: the case of Asopos River Basin. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 5307-5321
- Fergusson, J.E. (1990) *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, 85-547.
- Förstner, U., and Salomons, W. (1983). Trace Element Speciation in Surface Waters: Interactions with Particulate Matter. (pp. 245-273)
- Förstner U. and G. T. W. Wittmann, (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environment – 2nd Revised Edition*, p.486
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- IUPAC (2002), *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- Jickells, T., & Moore, C. M. (2015). The importance of atmospheric deposition for ocean productivity. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 46(1), 481-501.
- Kabata-Pendias A., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 413 pp.
- Kabata-Pendias Alina, 2011. Trace elements in soils and plants , fourth edition
- p. 201-203 , 237-240, 253-258, 275-280, 338-341.
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A.B., 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, 550 pp.
- Luoma S.N. and Carter J. L. (1991), Effects of trace metals on aquatic benthos, chap.10, in *metal Ecotoxicology: concepts & applications*, M. C. Newman and A. W. McIntosh Eds, Lewis Publishers Inc, Michigan,.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. (2000). Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20-31.
- Matiatos, I. (2016). Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 541, 802-814.
- Mance, G. 1987. Pollution threat of heavy metals in aquatic environment. Elsevier. London.

○

- Mertens, J., and Smolders, E. (2012). Zinc. In *Environmental Pollution* (pp. 465–493).
- Moore J.N., Brook E.J. and Johns C. (1989). Grain size partitioning of metals in contaminated, coarse-grained river floodplain sediment: Clark Fork River, Montana, USA. *Environmental Geology*, 14, 107-114.
- National Geographic, 2013
- Nieboer, E., & Richardson, D. H. S. (1980). The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1(1), 3–26.
- Nriagu J.O. (1979), *The Biogeochemistry of Lead in the Environment, Part A. Ecological Cycles*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam.
- Oorts K. (2013). Copper. *Heavy Metals in Soils, Environmental Pollution*,
- Springer, Dordrecht (2013), pp. 367-394
- Salomons, W., and Förstner, U. (1984). Metals in the hydrocycle.
- Scoullou, M., Vonkeman, G. H., Thornton, I., & Makuch, Z. (2001). Mercury – Cadmium – Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation. In *Environment & policy*.
- Shumilina E.N., Anikieva V.V., Goryacheva N.A. , Kassatkina A.P. and Fazlullin S.M., (1993), Estimation of the role of biogeochemical barriers in trace metal migration in the river-sea system, vol. 43, Issues 1–4, p. 217-224
- Sparrow, L., & Uren, N. C. (2014). Manganese oxidation and reduction in soils: effects of temperature, water potential, pH and their interactions. *Soil Research*, 52(5), 483-500
- Tessier A., Campbell P. G. C., Auclair J. C. and Bisson M. (1984). Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 41, 1463-1471.
- Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 355–364.
- Waldron, H.A. (1980) Metals in the Environment. *Science of the Total Environment*, 20, 287-287.
- WHO (World Health Organization) (1996) Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd Edition, World Health Organization, Geneva.
- Wood, J. M. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, 183(4129), 1049–1052.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ:

Χαρτογραφική πόλη ΙΓΜΕ: <http://www.igme.gr/geoport/>

Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (Κλιματικά δεδομένα για επιλεγμένους σταθμούς στην Ελλάδα): http://www.emy.gr/emv/el/climatology/climatology_city



Εικόνα 1: http://micro-kosmos.uoa.gr/gr/magazine/ergasies_foititon/ettap/2011-12/agia-paraskevi/asopos_river.htm

Βιογεωχημικοί κύκλοι: [BIOΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ \(auth.gr\)](http://auth.gr) Canadian Quality Guidelines:

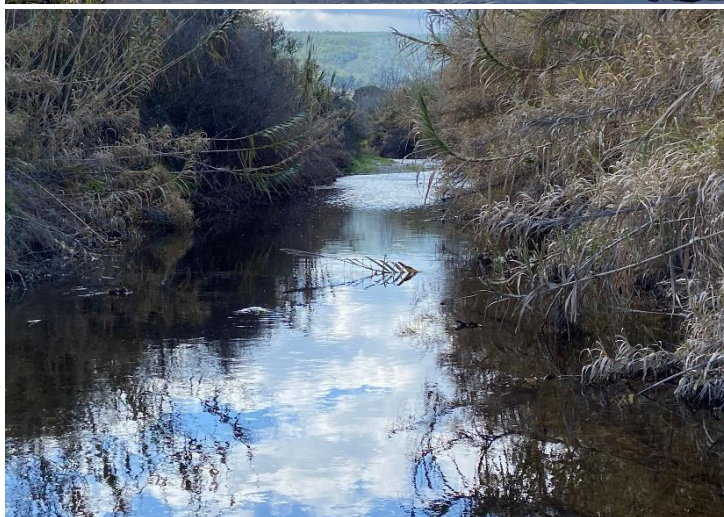
https://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html

Ελληνική Στατιστική Υπηρεσία (Δημογραφικά Δεδομένα περιόδου 1961-2001,

Εθνικός κατάλογος χρήσεων γης): <http://www.statistics.gr/>

Παράρτημα 1: Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από τις θέσεις δειγματοληψίας







Παράρτημα 2: Μετατροπή των mg/l σε mg/Kg

Κωδικός Δειγμάτων	Δείγμα	Στοιχεία που μετρήθηκαν mg/Kg							
		Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Fe
1	ASS1	109,5	18,8	446,0	140,8	37,7	256,0	4,3	7879,2
2	ASS2	240,7	14,5	771,2	464,2	27,0	34,3	3,2	14745,6
3	ASS3	165,3	10,9	551,4	291,0	31,5	25,6	3,6	9592,3
4	CRM A	94,5	88,9	23,6	26,3	1033,7	370,8	40,2	14114,8
5	ASS4 A	164,0	12,0	462,3	277,7	31,6	33,5	3,7	11302,1
6	ASS4 B	139,0	9,7	269,1	224,4	28,3	32,6	3,5	8135,9
7	ASS5	136,2	8,0	331,1	196,5	30,6	20,9	3,7	5898,8
8	ASS6	164,8	14,7	448,0	271,0	36,4	34,2	3,7	13928,6
9	BLANK A								
10	ASS7	678,5	228,8	484,3	365,7	65,0	283,8	4,2	23693,4
11	ASS8 A	862,3	32,6	834,7	1161,1	41,3	70,3	3,8	13189,4
12	ASS8 B	838,7	35,5	797,2	1445,6	42,1	75,0	4,0	14995,5
13	ASS9	216,0	28,5	391,2	311,0	42,9	73,5	4,4	16042,0
14	CRM B	143,8	23,3	378,2	72,5	23,0	65,3	3,8	19512,2
15	ASS10 A	234,0	19,0	536,3	338,9	312,8	62,8	4,5	15360,8
16	ASS10 B	231,6	17,8	542,3	328,0	308,8	60,3	4,4	15610,6
17	ASS11	181,7	12,8	331,2	238,8	35,3	37,9	4,0	11322,1
18	ASS12	210,6	13,4	403,1	277,9	39,0	42,8	4,5	14025,8
19	ASS13 A	149,4	10,1	169,0	172,1	31,3	29,5	3,9	6868,6
20	ASS13 B	169,2	13,0	192,0	210,0	34,6	35,3	4,2	9608,1
21	BLANK B								
23	BLANK C								
24	BLANK D								