



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

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΗ ΛΕΚΑΝΗ ΤΟΥ  
ΒΑΡΝΑΒΑ ΑΤΤΙΚΗΣ ΑΠΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ  
ΚΑΙ Η ΠΗΓΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

ΕΥΔΟΚΙΑ Ε. ΚΑΜΠΟΥΡΟΓΛΟΥ  
ΓΕΩΛΟΓΟΣ  
Α.Μ.2904

Επιβλέπουσα  
Μ. Οικονόμου, Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ 2011

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ




ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΗ ΛΕΚΑΝΗ ΤΟΥ  
ΒΑΡΝΑΒΑ ΑΤΤΙΚΗΣ ΑΠΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ  
ΚΑΙ Η ΠΗΓΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

ΕΥΔΟΚΙΑ Ε. ΚΑΜΠΟΥΡΟΓΛΟΥ  
Γεωλόγος

Τριμελής επιτροπή:  
Μ. Οικονόμου, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)  
Στ. Λόζιος, Επικ. Καθηγητής  
Ι. Μήτσης, Λέκτορας

ΑΘΗΝΑ 2011

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

	<p>ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΚΚΣΧΗ ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ</p>		 <p><b>Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ</b> Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Εκπαίδευσης και Αρχικής Επαγγελματικής Κατάρτισης</p>
---	---	--	---

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>Περίληψη</i>	9
<i>Abstract</i>	10
<i>Ευχαριστίες</i>	11
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	12
1.1 Γεωμορφολογία	14
1.2 Γεωλογία	16
1.3 Γεωλογία της λεκάνης του Βαρνάβα	18
1.4 Τεκτονική	20
1.5 Υδρογεωλογία	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΝΕΣΗ ΤΡΑΒΕΡΤΙΝΩΝ</b>	22
2.1 Ο τραβερτίνης και το περιβάλλον γένεσής του	22
2.2 Εμφάνιση As σε τραβερτίνες	25
2.3 Σχηματισμός τραβερτινώδων ασβεστολίθων (σχηματισμός Καλάμου)	26
2.4 Παλαιογεωγραφικό μοντέλο της ΒΑ Αττικής κατά το Νεογενές	27
2.5 Μεταλλοφορία Γραμματικού	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ &amp; ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ</b>	30
3.1 Αρσενικό (As)	30
3.1.1 As στα εδάφη	33
3.1.2 As στα φυτά	34
3.2 Μολυβδαίνιο (Mo)	35
3.2.1 Mo στα εδάφη	35
3.2.2 Mo στα φυτά	35
3.3 Μαγγάνιο (Mn)	37
3.3.2 Mn στα εδάφη	37
3.3.3 Mn στα φυτά	38

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

3.4 Σίδηρος (Fe)	40
3.4.1 Fe στα εδάφη	40
3.4.2 Fe στα φυτά	41
3.5 Χαλκός (Cu)	42
3.5.1 Cu στα εδάφη	42
3.5.2 Cu στα φυτά	42
3.6 Ψευδάργυρος (Zn)	44
3.6.1 Zn στα εδάφη	44
3.6.2 Zn στα φυτά	44
3.7 Υδράργυρος (Hg)	46
3.7.1 Hg στα εδάφη	46
3.7.2 Hg στα φυτά	47
3.8 Μόλυβδος (Pb)	48
3.8.1 Pb στα εδάφη	48
3.8.2 Pb στα φυτά	48
3.9 Αντιμόνιο (Sb)	50
3.9.1 Sb στα εδάφη	50
3.9.2 Sb στα φυτά	50
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ</b>	51
4.1 Δειγματοληψία Υπαίθρου	51
4.2 Προπαρασκευή Δειγμάτων	52
4.2.1 Εδαφικά δείγματα	52
4.2.2 Δείγματα βλάστησης	52
4.2.3 Δείγματα πετρώματος Βαρνάβα και μεταλλεύματος Γραμματικού	52
4.3 Μεθοδολογία χημικών αναλύσεων	53
4.3.1 Διαλυτοποίηση εδαφικών δειγμάτων	53

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

4.3.2α Διαλυτοποίηση φυτικών δειγμάτων (εργαστήρια Πανεπιστημίου Αθηνών)	53
4.3.2β Διαλυτοποίηση φυτικών δειγμάτων (εργαστήρια ACME του Καναδά)	54
4.3.3 Διαλυτοποίηση δειγμάτων πετρώματος Βαρνάβα και μεταλλεύματος Γραμματικού (εργαστήρια ACME του Καναδά)	54
4.4 Αναλυτικές Μέθοδοι	55
4.4.1 Ποσοτικού προσδιορισμού	55
4.4.2 Ποιοτικού προσδιορισμού	55
4.5 Προσδιορισμός υγρασίας ( $H_2O^-$ ) στα εδαφικά δείγματα	57
4.6 Προσδιορισμός οργανικού υλικού στα εδαφικά δείγματα	57
4.7 Προσδιορισμός του pH/Eh στα εδαφικά δείγματα	57
4.8 Ποιοτικός έλεγχος	58
4.8.1 Επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου (προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων)	58
• Φυτικά δείγματα και μεταλλεύματος από μεταλλείο Γραμματικού	58
• Εδαφικά δείγματα	58
4.8.2 Απόλυτη ακρίβεια (πιθανά συστηματικά σφάλματα)	60
• Εδαφικά δείγματα	60
• Φυτικά δείγματα	60
• Δείγματα μεταλλεύματος μεταλλείο Γραμματικού	61
4.8.3 Προσδιορισμός ορίου ανιχνευσιμότητας	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ</b>	63
5.1 Ποσοτικός προσδιορισμός	63
5.1.1 Φυτικά δείγματα (βλαστός, ρίζα)	63
5.1.2 Εδαφικά δείγματα	68

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

5.1.3 Δείγματα πετρώματος Λατομείο Βαρνάβα	69
5.1.4 Δείγματα μεταλλεύματος Μεταλλείο Γραμματικού	70
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ</b>	71
6.1 Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)	71
6.2 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)	72
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΛΟΜΕΝΩΝ</b>	77
7.1 Περιγραφικά στατιστικά & Σύγκριση με ισχύουσα νομοθεσία	77
7.1.1 Εδαφικά δείγματα	78
7.1.2 Δείγματα φυτών (βλαστός, ρίζα)	81
7.2 Ποιοτική εκτίμηση κατανομής στοιχείων	83
7.2.1.1 Εδαφικά δείγματα	83
7.2.1.2 Δείγματα φυτών (βλαστός, ρίζα)	83
7.3 Ανάλυση παραγόντων (Factor analysis)	84
7.3.1 Εδαφικά δείγματα	84
7.3.2 Φυτικά δείγματα	85
7.4 Ανάλυση συσχέτισης (Correlation analysis)	87
7.4.1 Εδαφικά δείγματα	87
7.4.2 Φυτικά & εδαφικά δείγματα	92
7.5 Προσδιορισμός Συντελεστή Βιο-συσσώρευσης	96
7.6 Χάρτες περιεκτικότητας στοιχείων στο έδαφος & στα φυτά	97
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΕΡΜΗΝΕΙΑ</b>	106
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	108
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>	109
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	110
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	121

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

11.1 Αποτίμηση ακτινοδιαγραμμάτων XRD	121
11.2 Στατιστική επεξεργασία	124
11.3 Ανάλυση Συσχέτισης (Correlation analysis)	147



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η λεκάνη του Βαρνάβα βρίσκεται στη ΒΑ Αττική. Οριοθετείται προς Βορρά από τις κορυφές Πόθες και Σαμάρι και καταλήγει στο ΒΑ τμήμα της λίμνης του Μαραθώνα. Καλύπτεται κυρίως από ποταμοχειμάρριες αποθέσεις (σχηματισμός Καπανδριτίου) και στη ΝΑ περιοχή εμφανίζονται οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι (σχηματισμός Καλάμου). Λόγω έντονου τεκτονισμού κυρίως Α-Δ διεύθυνσης στο Λάκκα ρέμα εμφανίζεται το μεταμορφωμένο υπόβαθρο. Ο τραβερτινώδης ασβεστόλιθος σχηματίστηκε σε λιμναίο περιβάλλον κατά το Αν. Μειόκαινο από κλαστικά υλικά.

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της γεωχημικής ρύπανσης στους τραβερτινώδεις ασβεστόλιθους της λεκάνης του Βαρνάβα Αττικής, ο προσδιορισμός ξενιστών As και μετάλλων και ο υπολογισμός του συντελεστή βιο-συσσώρευσης των ιχνοστοιχείων. Στόχος αυτής της έρευνας είναι η εκτίμηση της έκτασης και του βαθμού ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη με διερεύνηση της πιθανής προέλευσής της, ώστε να συμβάλει στη λήψη κατάλληλων μέτρων από τους αρμόδιους φορείς για την προστασία της υγείας των πολιτών και του περιβάλλοντος.

Για τη διερεύνηση της ρύπανσης της λεκάνης πραγματοποιήθηκε γεωχημική έρευνα, που εστιάστηκε στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των βαρέων στοιχείων As, Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe, Sb, Hg στα εδάφη και στα φυτά. Η δειγματοληψία διενεργήθηκε κυρίως στο λατομείο του Βαρνάβα και εν μέρει στις θέσεις Ντράζαιζα και Πουρίθι. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων της λεκάνης του Βαρνάβα συγκρίθηκαν με δείγματα μεταλλεύματος από τα μεταλλεία Γραμματικού (σίδηρο-μαγγανιούχα) και Λαυρίου (θειούχα). Τα εδάφη του λατομείου εμφανίζουν ενδιάμεση περιεκτικότητα στα στοιχεία Fe, As, Zn, Sb, Hg, Pb, Cu μεταξύ αυτής του μεταλλεύματος του Γραμματικού και αυτής του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου.

Στη λεκάνη του Βαρνάβα παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα του As είναι αυξημένη με εύρος τιμών να κυμαίνεται μεταξύ 33 και 430 ppm. Η περιεκτικότητα του αρσενικού εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη στο λατομείο του Βαρνάβα, όπου από τα εννέα στοιχεία που μελετήθηκαν προέκυψε ότι η περιεκτικότητα του εδάφους σε As είναι 1%, σε Zn 1%, σε Mn 2% και σε Fe 96%. Η μέση περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη για τη θέση του Λατομείου προσδιορίστηκε στα 1.2%. Η ανάπτυξη του νεοτεκτονικού ρηγματογόνου τεκτονισμού (διεύθυνσης Α-Δ) πιθανώς συνέβαλλε στη μεταφορά του As στη λεκάνη σχηματισμού του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου, όπου έχει αποθεθεί μέσω της προσρόφησής του κυρίως από τα υδροξείδια του σιδήρου. Το αλκαλικό pH του εδάφους (pH=8.1) υποδηλώνει ότι το As βρίσκεται στη μορφή  $As^{5+}$ .

Με βάση τα όρια φυτοτοξικότητας (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) η περιεκτικότητα του As στο βλαστό βρίσκεται σε τοξικά επίπεδα. Ο δείκτης βιο-συσσώρευσης παρουσιάζει μεσαίο βαθμό συσσώρευσης σε Mn, Cu, Zn, Pb, Sb και μικρό σε As, Fe.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

**Λέξεις – κλειδιά : αρσενικό, Λεκάνη Βαρνάβα, τραβερτινώδης ασβεστόλιθος, υδροξείδια Fe, σίδηρο-μαγγανιούχα.**

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## ABSTRACT

Varnavas' basin finds in the SE Attica. It begins from the tops Pothos and Samari and leads to the SE department of Marathona's lake. The bigger part is covered by river-floods depositions (Kapandriti's shaping) and in SE region are presented the travertinoid limestones (Kalamo's shaping). Because of the intense tectonic (E-W direction) is presented the transformed background in the Lakka's stream. Travertinoid limestones were created in lacustrine environment in Upper Miocene from detritus.

The object of present postgraduate work is the investigation of geochemical contamination in the travertinoid limestones in Varnavas' basin, the determination of hosts As and metals and calculation of factor of bioaccumulation of trace elements. The objective of this research is to estimate the size of contamination at the carbonic basin and investigate the possible origin. So that it contributes the local authorities to receive the necessary measures, to protect the health of citizens and the environment.

The geochemical research was focused on the determination of As, Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe, Sb, Hg in the ground and the plants. The samples were received mainly from the quarry of Varnavas and also from Ntrazaiza and Pourithi. The results of chemical analyses of Varnavas' basin were compared with samples of ore from the mines in Grammatiko and Lavrion. The soil of quarry presents interim content of the elements Fe, As, Zn, Sb, Hg, Pb, Cu compared with Grammatiko's ore and travertinoid limestone.

In Varnavas' basin it was observed that As is increased with range between 33 and 430 ppm. The content of As was increased in the quarry of Varnavas, where the rates of heavy elements in the ground is 1% As, 2% Mn, 1% Zn and 96% Fe. The average content of soil in organic matter in the Quarry was determined in 1.2%. The tectonism (direction E-W) probably contributed in the transport of As in the basin of travertinoid limestones' formation, where As has been deposited via the adsorption of Fe-hydroxides. The pH of the ground is alkaline (pH=8.1), therefore As is rather found in the form  $As^{5+}$ .

Due to the limits of phytotoxicity (Kabata-Pendias A, Pendias H, 2001) the element As is presented in toxic levels for the plants. The indicator of bioaccumulation presents intermediate degree of accumulation in Mn, Cu, Zn, Pb, Sb and small in As, Fe. It is observed that Mo presents the biggest accumulation in the plant.

The correlation analysis of soils respectively with plants and roots showed that increasing the content of soil in As, the elements As, Mn, Sb are accumulated more in the root than in the shoot.

**Key words : arsenic, Varnavas' basin, travertinoid limestone, Fe - oxydroxide, Fe-Mn ore.**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους με στήριξαν σε όλες τις φάσεις της μεταπτυχιακής μου εργασίας και μοιράστηκαν μαζί μου τους προβληματισμούς και το άγχος μου.

Ευχαριστώ θερμά την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Μαρία Οικονόμου που πρωτίστως μου εμπιστεύτηκε το πρωτοποριακό αυτό θέμα για την περιοχή της ανθρακικής Λεκάνης του Βαρνάβα. Την ευχαριστώ επίσης για την πολύτιμη καθοδήγησή της σε όλες τις φάσεις της εργασίας μου και για την ευγένεια με την οποία μου έκανε τις εύστοχες και ενδιαφέρουσες υποδείξεις, παρατηρήσεις και διορθώσεις.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κο Στυλιανό Λόζιο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, που μου εμπιστεύτηκε τη διδακτορική του διατριβή, προκειμένου να κατανοήσω τη γεωλογία και την τεκτονική της ευρύτερης περιοχής της ΒΑ Αττικής και ιδιαίτερα της Λεκάνης του Βαρνάβα.

Ευχαριστώ τον Λέκτορα Ιωάννη Μήτση, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, που με βοήθησε στο εργαστηριακό κομμάτι της εργασίας μου, αλλά και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του κατά το στάδιο των διορθώσεων.

Ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χαράλαμπο Βασιλάτο για τις σημαντικές επισημάνσεις του στη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων μου.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους δικούς μου ανθρώπους για την κατανόηση και αμέριστη συμπαράστασή τους στη μέχρι σήμερα πορεία μου.

Έχει διαπιστωθεί ότι η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται έντονα από τη χημική τους μορφή με αποτέλεσμα να έχουν αυξηθεί οι μελέτες για τη χημική συμπεριφορά των διαφορετικών σθένων των στοιχείων (Craig, 1986). Οι μεταβολές του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου επηρεάζουν τόσο τη βιοδιαθεσιμότητά του όσο και την τοξικότητα αυτού (Stoerpler, 1992). Σε οξειδωτικό περιβάλλον το As, Sb και Se εμφανίζονται κυρίως ως οξυανιόντα (Cutter, 1992). Η κατάσταση σθένους ενός στοιχείου προσδιορίζει την ικανότητα προσρόφησης του και επομένως την κινητικότητα αυτού στο υδάτινο περιβάλλον. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσίτερου, του υδράργυρου και του μόλυβδου είναι πλέον τοξικές από τις αντίστοιχες ανόργανες ενώσεις (Prange and Jantzen, 1995).

Στα βαρέα μέταλλα ανήκουν κυρίως τα στοιχεία: χαλκός (Cu), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni) και ψευδάργυρος (Zn) και το μεταλλοειδές αρσενικό (As). Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε εδάφη και φυτά σχετίζεται με την ανάπτυξη ρύπανσης και δυνητικής τοξικότητας. Τα μέταλλα αυτά όταν εισέλθουν στο σύστημα των ζώντων οργανισμών μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού, της εισπνοής ή της δερμικής απορρόφησης, δεν αποβάλλονται εύκολα με αποτέλεσμα την εκλεκτική συσσώρευσή τους σε ορισμένους ιστούς και την πρόκληση σημαντικών βλαβών. Οι πηγές προέλευσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες που είναι οι φυσικές και οι ανθρωπογενείς. Ως φυσικές χαρακτηρίζονται οι ηφαιστειακές εκπομπές, η αποσάθρωση εδαφών, τα αερολύματα, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Στις ανθρωπογενείς ανήκουν η εξόρυξη και επεξεργασία ορυκτών, οι καύσεις, οι εκπομπές οχημάτων, η χρήση και η απόρριψη προϊόντων μετάλλων και άλλων αποβλήτων και η χρήση ενεργού ιλύος. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν θεσπιστεί μέγιστες τιμές ανοχής για τα βαρέα μέταλλα όσο αφορά τα τρόφιμα (κανονισμός 1881/2006/EK), το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης (οδηγία 98/83/EK), τη χρήση ιλύος (οδηγία 86/278/EK), τον ατμοσφαιρικό αέρα (οδηγία 2008/50/EK) και για τα απαέρια μονάδων αποτέφρωσης (οδηγία 2000/76/EK).

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της γεωχημικής ρύπανσης στους τραβερτινώδεις ασβεστόλιθους της λεκάνης του Βαρνάβα Αττικής, ο προσδιορισμός ξενιστών As και μετάλλων και ο υπολογισμός του συντελεστή βιο-συσσώρευσης των ιχνοστοιχείων. Η έρευνα βασίστηκε σε εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα εδάφους και βλάστησης από επιλεγμένες θέσεις της περιοχής ενδιαφέροντος προσδιορίζοντας την περιεκτικότητά τους στα στοιχεία As, Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe, Sb, Hg, καθώς και το ποσοστό βιοσυσσώρευσής τους.

Η λεκάνη του Βαρνάβα βρίσκεται στη ΒΑ Αττική και μάλιστα ΒΑ της λίμνης του Μαραθώνα. Το μεγαλύτερο τμήμα της καλύπτεται από ποταμοχειμάρριες αποθέσεις (σχηματισμός Καπανδριτίου) και στη ΝΑ περιοχή εμφανίζονται οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι (σχηματισμός Καλάμου). Γενικά οι τραβερτίνες σύμφωνα με τους Bless et al. (2001) παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε αρσενικό (>41 mg/kg) από όλα τα πετρώματα και κυρίως τα ιζηματογενή. Στόχος αυτής της έρευνας είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του As στους τραβερτινώδεις ασβεστόλιθους και η πιθανή προέλευση αυτού, ώστε να συμβάλει στη λήψη

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

κατάλληλων μέτρων από τους αρμόδιους φορείς για την προστασία της υγείας των πολιτών και του περιβάλλοντος.

Για τη σχεδίαση των ψηφιοποιημένων χαρτών (γεωλογικός, κλίσεων, αναγλύφου, τεκτονικός) χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ArcGIS 9.3 της E.S.R.I. και ως βάση σχεδίασης αποτέλεσαν τα αντίστοιχα τοπογραφικά φύλλα (Κηφισιά, Ερέτρια και Ραφήνα) 1:50.000 της Γ.Υ.Σ., αλλά και ο γεωλογικός και ο τεκτονικός χάρτης από τη διδακτορική διατριβή του Λόζιου (1993). Τα αποτελέσματα των ολικών χημικών αναλύσεων των κύριων στοιχείων παρουσιάστηκαν σε χάρτες χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων τόσο στο έδαφος όσο και στα φυτά με διαβαθμισμένου μεγέθους σύμβολο και ανάλογο της περιεκτικότητας του κάθε δείγματος.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 1.1 Γεωμορφολογία

Η λεκάνη του Βαρνάβα βρίσκεται στο ΒΒΑ τμήμα του νομού Αττικής και συγκεκριμένα βόρεια της λίμνης του Μαραθώνα, όπου και εκβάλλει το δενδριτικής μορφής υδρογραφικό της δίκτυο, το οποίο στη θέση αυτή καλείται Στεφανόρεμα. Με βάση την κατάταξη κατά Strahler χαρακτηρίζεται ως πέμπτης τάξης υδρολογική λεκάνη. Η λεκάνη απορροής έχει μήκος από το βορειότερο σημείο της μέχρι το νοτιότερο 9,5 χιλιόμετρα και πλάτος κατά μέσο όρο 4,5 – 5 χλμ., ενώ αποστραγγίζει 30,9 χλμ<sup>2</sup> (Γκορέγια, 2010) .

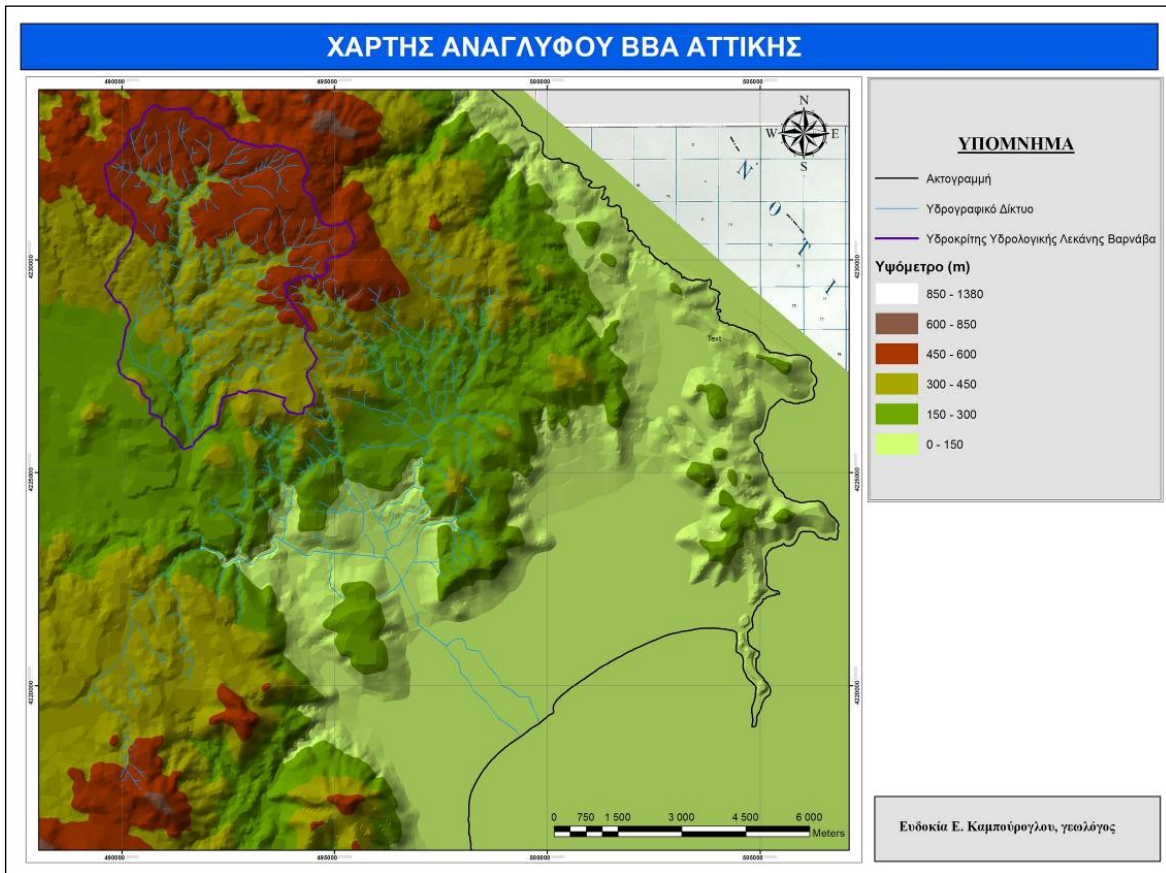
Με βάση τον τοπογραφικό χάρτη (εικ. 1) που προέκυψε από τη σύνδεση και ψηφιοποίηση των τοπογραφικών φύλλων Κηφισιά, Ερέτρια και Ραφήνα κλίμακας 1:50.000 της Γ.Υ.Σ. μέσω του προγράμματος ArcGIS 9.3 της Ε.Σ.Ρ.Ι, δημιουργήθηκε ο χάρτης αναγλύφου (εικ. 2) και ο χάρτης κλίσεων (εικ. 3). Παρατηρώντας τους διαπιστώνουμε ότι η περιοχή δεν υπερβαίνει υψομετρικά τα 600 μέτρα και με ελάχιστο τα 220 μέτρα στο επίπεδο της λίμνης του Μαραθώνα, ενώ οι κλίσεις των πρανών της λεκάνης κυμαίνονται γύρω από τις 15°.



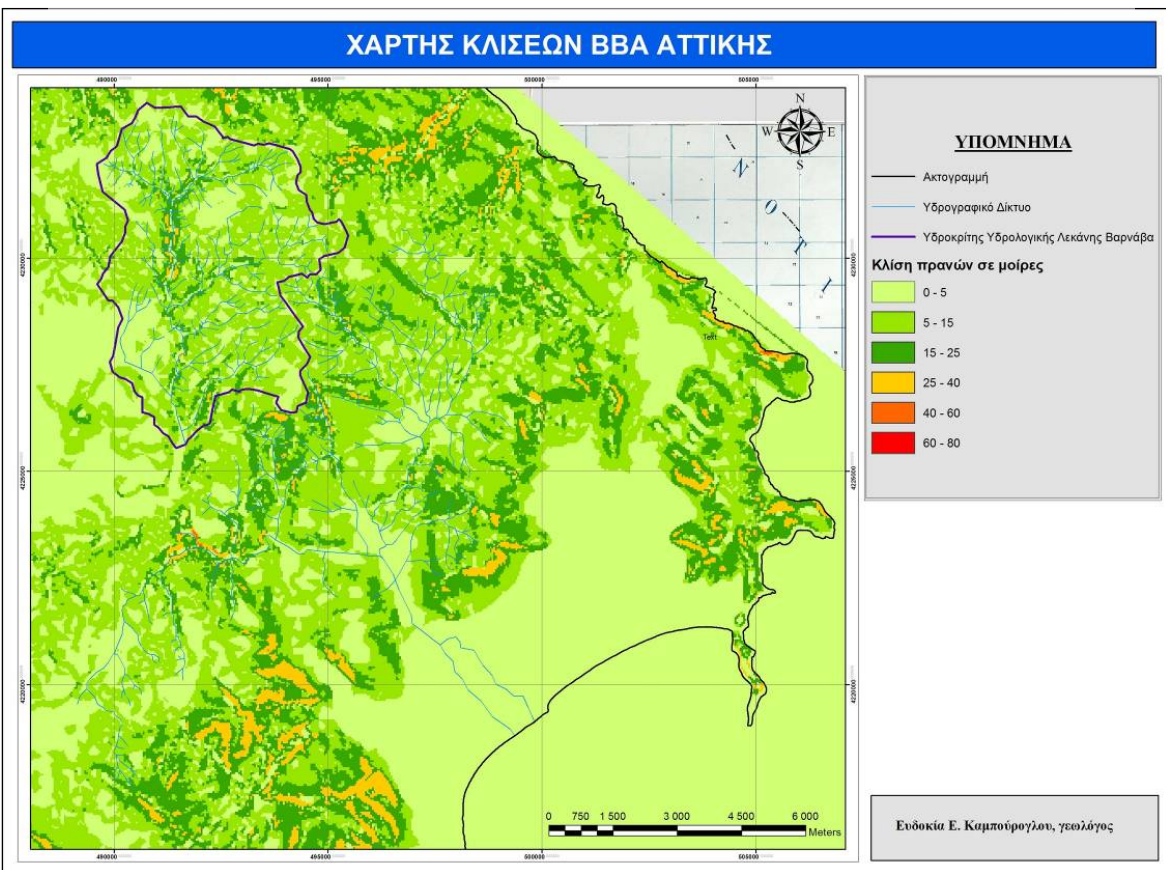
Εικόνα 1. Τοπογραφικός χάρτης ΒΒΑ Αττικής

(τροποποιημένοι οι Τ/Χ Κηφισιά, Ερέτρια, Ραφήνα 1:50.000 της Γ.Υ.Σ.).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Εικόνα 2. Χάρτης αναγλύφου ΒΒΑ Αττικής.



Εικόνα 3. Χάρτης κλίσεων ΒΒΑ Αττικής.

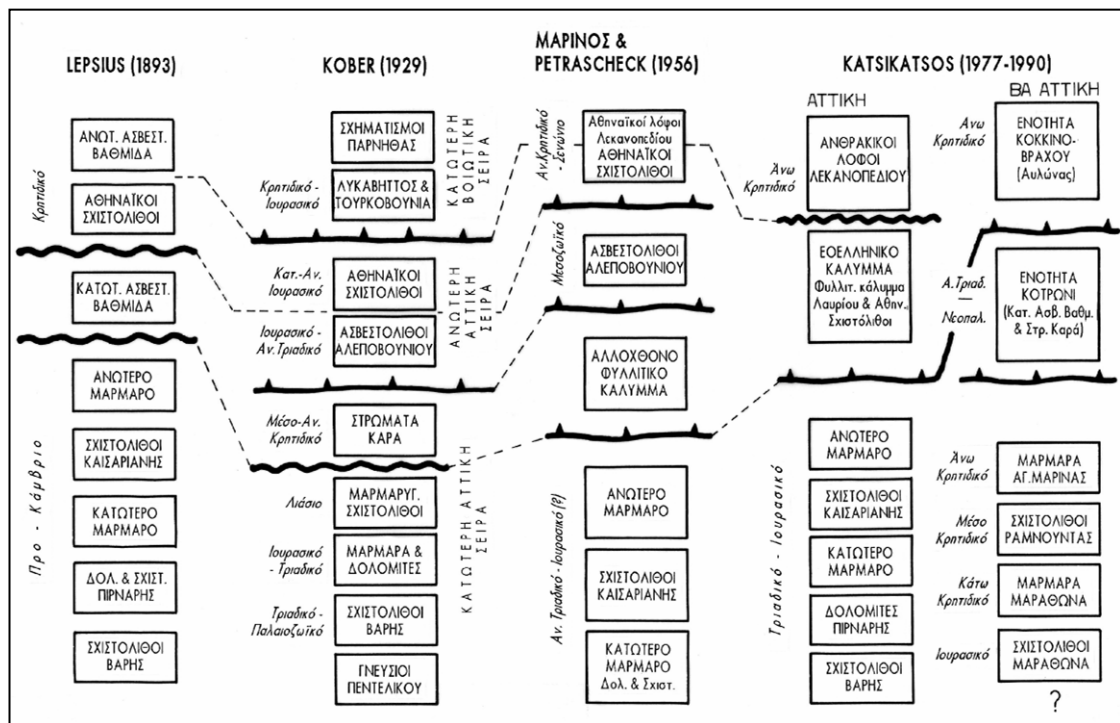


Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 1.2 Γεωλογία

Σήμερα στην υπάρχουσα βιβλιογραφία συναντά κανείς μια πληθώρα απόψεων γύρω από την στρωματογραφική και τεκτονική διάρθρωση της Αττικής (εικ. 4). Ο Lepsius (1893) ήταν ο πρώτος ερευνητής που παρουσίασε μια ολοκληρωμένη λιθοστρωματογραφική άποψη σύμφωνα με την οποία πάνω στο μεταμορφωμένο σύστημα της Αττικής τοποθετείται με ασυμφωνία η κατώτερη ασβεστολιθική βαθμίδα κατωκρητιδικής και ίσως ιουρασικής ηλικίας. Μια δεύτερη ασυμφωνία τοποθετεί από πάνω τους Αθηναϊκούς σχιστόλιθους και τον ανώτερο ασβεστόλιθο του Λυκαβηττού κρητιδικής ηλικίας.

Ο Kober (1929) εισάγει την έννοια των ετάλληλων επωθημένων καλυμμάτων. Οι Μαρίνος & Petrascheck (1956) θέτουν για πρώτη φορά την έννοια του διαχωρισμού της «αλλόχθονης» και «αυτόχθονης» ενότητας για τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Αττικής, ενώ τεκμηρίωσαν και την αλπική τους ηλικία. Ο Κατσιατσός (1977) υποστηρίζει ότι οι μη μεταμορφωμένοι σχηματισμοί της Πάρνηθας, που αποτελούν μέρος της Πελαγονικής ζώνης, έχουν επωθηθεί πάνω στις τεκτονικές ενότητες της Αττικής, που ανήκουν στους σχηματισμούς της ζώνης Γαβρόβου – Τριπόλεως και βρίσκονται υπό μορφή τεκτονικών παράθυρων.



Εικόνα 4. Σχηματική απεικόνιση των απόψεων των κυριότερων ερευνητών για τη λιθοστρωματογραφική δομή της Αττικής. (Λόζιος, 1993)

Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης όπως παρατηρούμε από το γεωλογικό χάρτη (εικ. 5) σύμφωνα με τον Λόζιο (1993) διακρίνεται η σχετικά αυτόχθονη ενότητα της Βορειοανατολικής Αττικής η οποία διαμορφώνει ένα μεγάλο αντίκλινο με διεύθυνση άξονα ΒΒΑ-ΝΝΔ. Αποτελείται από μια μετα-ηφαιστειοζηματογενή ακολουθία στη βάση (τριαδικοί σχιστόλιθοι και μεταβασικά και χαλαζιοαστριούχα πετρώματα αλ-

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

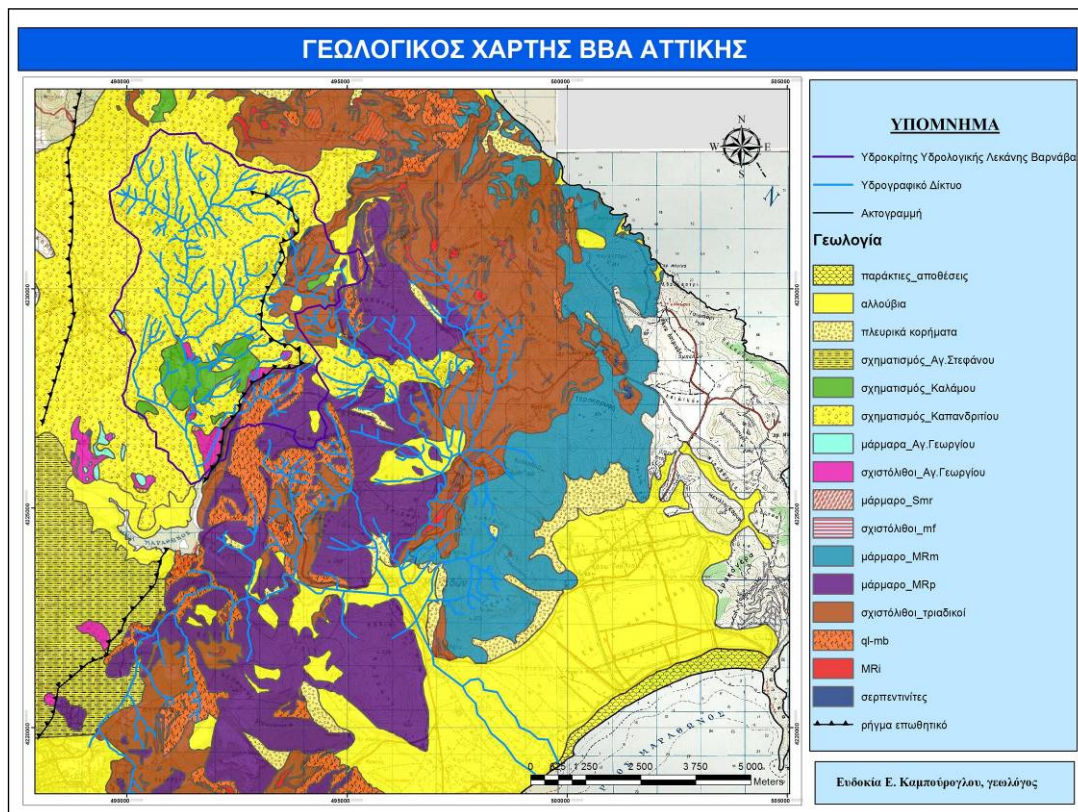
mb) και μια υπερκείμενη Άνω Τριαδική – Άνω Κρητιδική ανθρακική σειρά από διαφορετικές φάσεις μαρμάρων (μάρμαρα MRm και μάρμαρα MRp) και στην οροφή περιλαμβάνει Ηωκαινικούς σερικιτικούς σχιστόλιθους και μετα-φλύσχη (σχιστόλιθοι mf).

Η αλλόχθονη μεταμορφωμένη ενότητα του Αγίου Γεωργίου χαρακτηρίζεται από την παρουσία των κυανοσχιστολίθων, συγκεκριμένα αποτελείται από τράπεζες μαρμάρων και μαρμαρυγικούς γλαυκοφανικούς σχιστόλιθους στους οποίους υπάρχουν μικρού πάχους ενδιαστρώσεις από ακάθαρτο μάρμαρο (μάρμαρα Smr).

Όσο αφορά τα μεταλλικά ιζήματα στην περιοχή, αυτά διακρίνονται σε τεταρτογενείς σχηματισμούς και αποθέσεις και στους νεογενείς σχηματισμούς. Τα ιζήματα αυτά πληρούν κυρίως χώρους νεοτεκτονικών λεκανών που οφείλονται σε ρηξιγενή τεκτονισμό με σχηματισμό τεκτονικών τάφρων και κεράτων. Στους νεογενείς σχηματισμούς ανήκουν οι ακόλουθοι:

- 1) Σχηματισμός Αγίου Στεφάνου με χερσαίες φάσεις από αργίλους, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή.
- 2) Σχηματισμός Καλάμου με λιμναίες φάσεις από τραβερτινώδεις μαργαίους ασβεστόλιθους.
- 3) Σχηματισμός Καπανδριτίου με χερσαίες φάσεις από κροκαλοπαγή που περιέχουν ογκόλιθους.

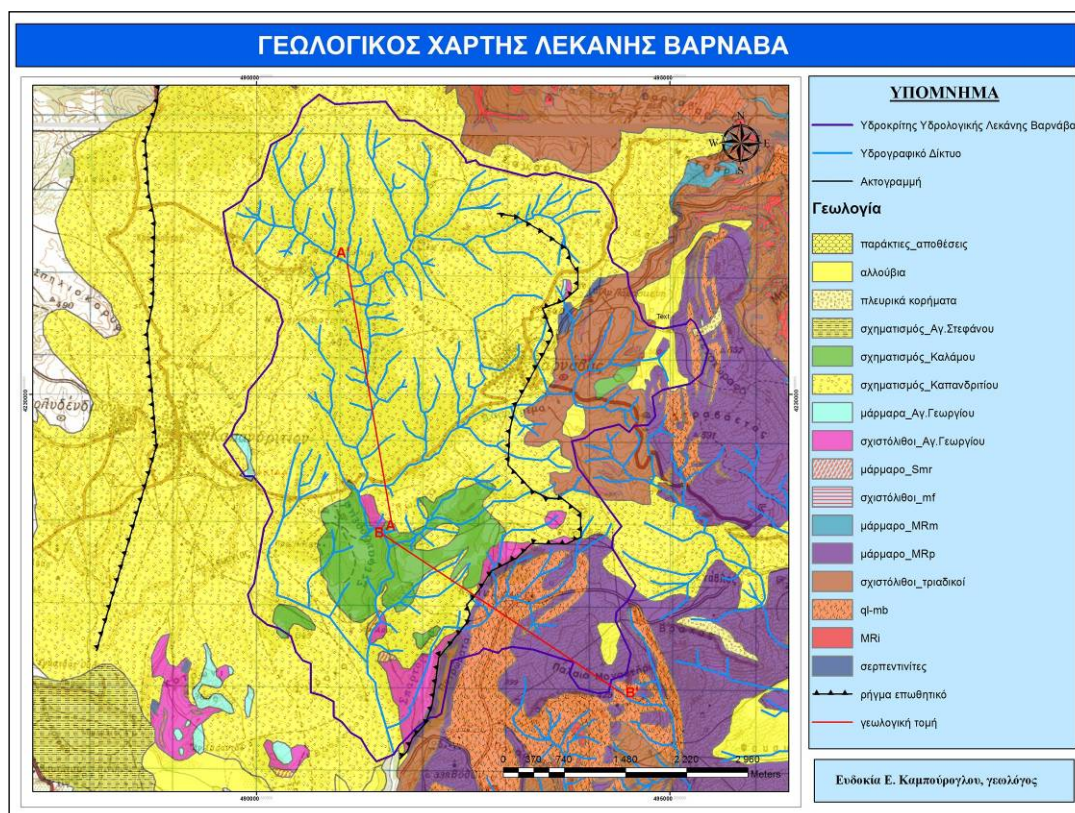
Οι τεταρτογενείς σχηματισμοί αποτελούνται από τις παράκτιες αποθέσεις στον όρμο του Μαραθώνα, τα αλλούβια, τα πλευρικά κορήματα και τους κώνους κορημάτων.



Εικόνα 5. Τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης του Λόζιου, 1993.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 1.3 Γεωλογία της λεκάνης του Βαρνάβα



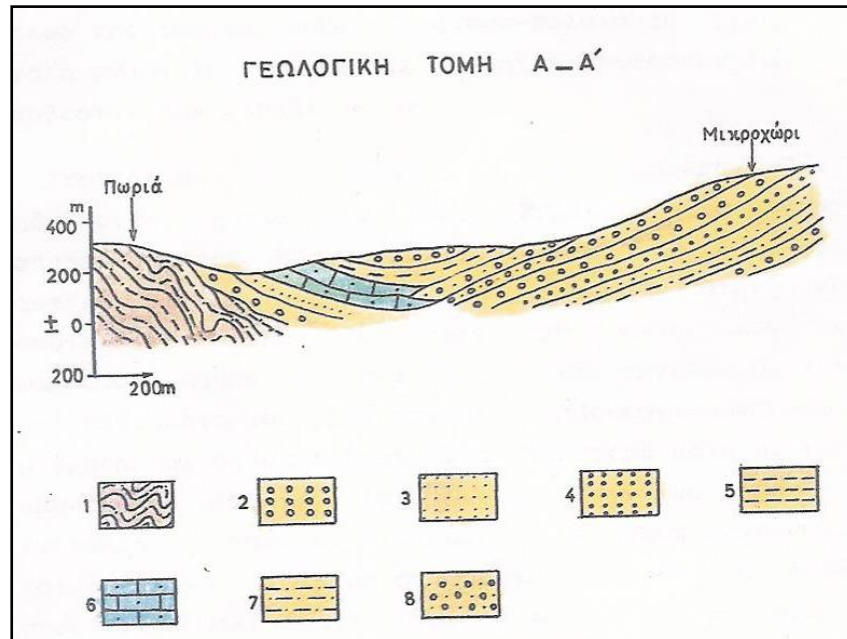
Εικόνα 6. Μεγεθυμένος ο τροποποιημένος γεωλογικός χάρτης του Λόζιου, 1993 για τη θέση της λεκάνης του Βαρνάβα.

Στη λεκάνη του Βαρνάβα αναπτύσσονται κατά κύριο λόγο οι ποταμοχειμάρριες αποθέσεις του σχηματισμού Καπανδριτίου, με τη λιθολογική τους σύσταση να ποικίλει ανάλογα με τη θέση και την πηγή τροφοδοσίας. Κατά τον Μέττο (1992) ο διαμελισμός της περιοχής είναι έντονος και στο βάθος των χαραδρώσεων, ιδιαίτερα ανατολικά του Καπανδριτίου, στο Λάκκα ρέμα, αποκαλύπτεται το μεταμορφωμένο υπόβαθρο (γεωλογική τομή A – A’).

Στα ανατολικά της λεκάνης ο σχηματισμός Καπανδριτίου επικάθεται στο μεταμορφωμένο σύστημα, ενώ στα νότια έρχεται σε επαφή με το σχηματισμό του Καλάμου, που πρόκειται για απόθεση τραβερτινών, μαργών και μαργαϊκών ασβεστόλιθων που στα νοτιοανατολικά βρίσκονται επωθημένα στο μεταμορφωμένο σχετικά αυτόχθονο σύστημα της ΒΑ Αττικής. Ο σχηματισμός Καλάμου σύμφωνα με τον Μέττο έχει συνολικό πάχος που υπερβαίνει τα 400 μέτρα και με ηλικία προσδιορισμένη στο Βαλλέσιο (Άνω Μειόκαινο).

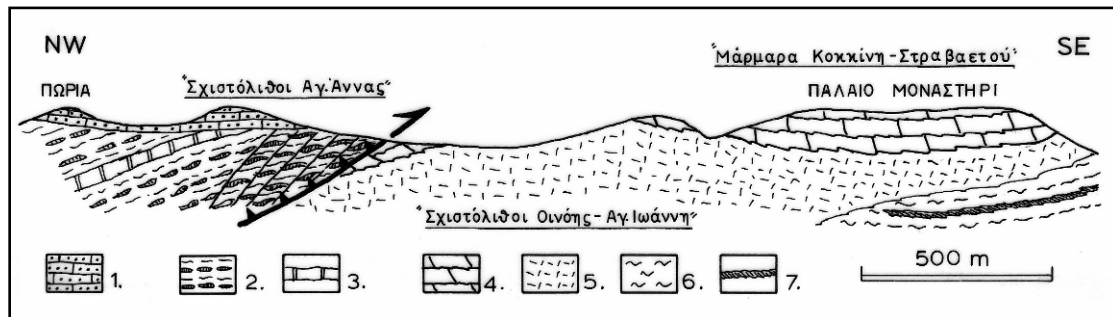
Στο γεωλογικό χάρτη της λεκάνης (εικ. 6) έχουν χαραχθεί οι θέσεις των τομών A – A’ (Πωριά - Μικροχώρι) του Μέττο (εικ. 7) και B – B’ (Πωριά – Παλαιό Μοναστήρι) του Λόζιου (εικ. 8), στην οποία εμφανίζεται η τεκτονική ζώνη της επώθησης που φέρνει σε επαφή την αλλόχθονη ενότητα με τη σχετικά αυτόχθονη.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Εικόνα 7. Γεωλογική τομή Α - Α', Πωριά - Μικροχώρι από Μέττο (1992).

1. Σχιστόλιθοι υποβάθρου, 2. Κροκαλοπαγή, 3. Άμμοι, 4. Ψαμμίτες, 5. Άργιλοι, 6. Τραβερίνης, 7. Αμμούχες άργιλοι, 8. Μη συνεκτικά κροκαλοπαγή.



Εικόνα 8. Γεωλογική τομή Β - Β', Πωριά - Παλιό Μοναστήρι από Λόζιο (1993).

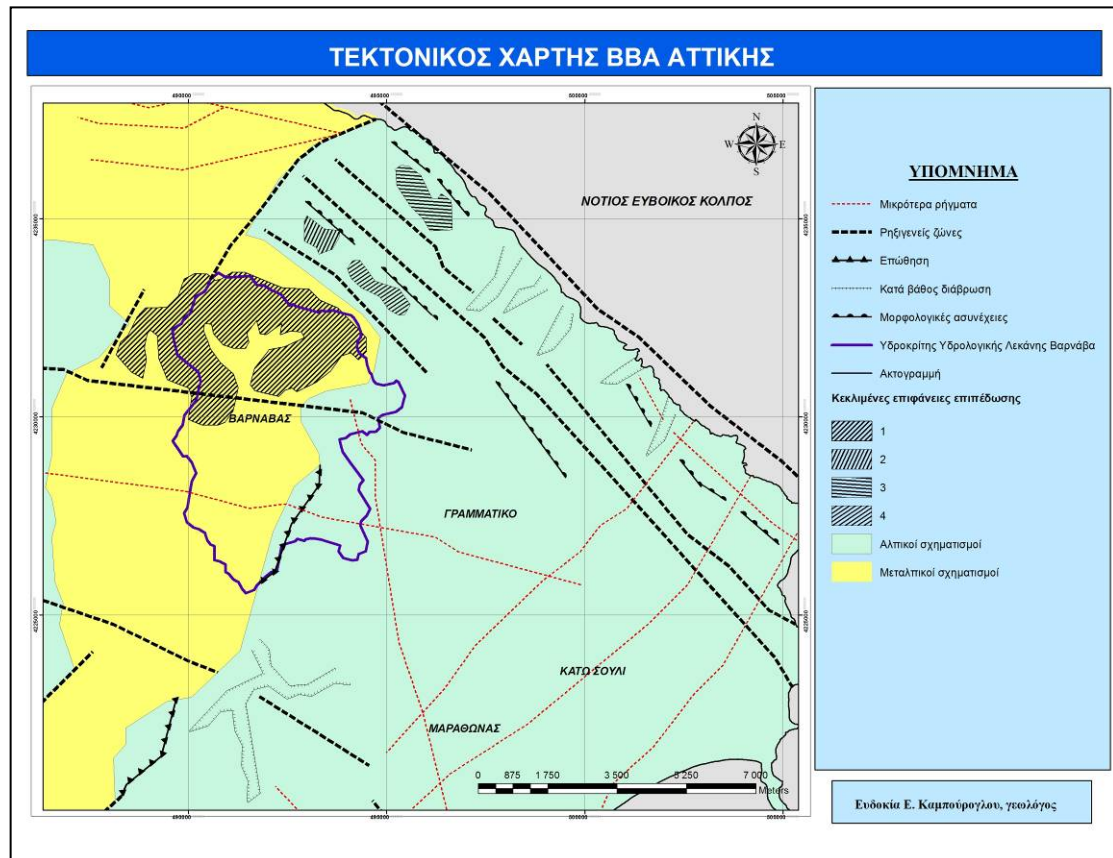
1. Τραβερινώδεις ασβεστόλιθοι (σχηματισμός Καλάμου), 2. Λεπτές εναλλαγές μαρμαρυγιακών, χλωριτικών σχιστόλιθων με σκούρα μαύρα μάρμαρα, 3. Οριζόντες από ακάθαρτα μάρμαρα, 4. Λευκά κρυσταλλικά μάρμαρα, 5. Μεταβασίτες και χαλαζιοαστριούχα, 6. Ασβεστιτικοί, μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι, 7. Ενδιάμεσα μάρμαρα.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 1.4 Τεκτονική

Παρατηρώντας τον τροποποιημένο μορφοτεκτονικό χάρτη του Λόζιου διαπιστώνουμε ότι κυρίως στο βορειοανατολικό τμήμα του αναπτύσσονται μεγάλες ρηξιγενείς ζώνες διεύθυνσης ΒΔ – ΝΑ παράλληλα με τις ακτές του Νότιου Ευβοϊκού. Ενώ εμφανίζονται στην ευρύτερη περιοχή της ΒΑ Αττικής και δύο άλλα συστήματα ρηγματίων διεύθυνσης ΒΑ – ΝΔ και Α – Δ.

Στην λεκάνη του Βαρνάβα οι μεταλλικοί σχηματισμοί χαρακτηρίζονται κυρίως από έντονο ρηξιγενή τεκτονισμό, με ρήγματα κυρίαρχης διεύθυνσης Α – Δ. Βόρεια του Βαρνάβα αναπτύσσονται κεκλιμένες επιφάνειες επιπέδωσης προς τα ΝΔ, λόγω διάβρωσης. Ενώ το ρήγμα επώθησης στα νοτιοανατολικά της λεκάνης φέρνει το αλλόχθονο μεταμορφωμένο σύστημα του Αγίου Γεωργίου πάνω από το σχετικά αυτόχθονο μεταμορφωμένο της ΒΑ Αττικής. Οι σχηματισμοί της σειράς της ΒΑ Αττικής δημιουργούν ένα μεγάλο αντίκλινο με διεύθυνση άξονα ΒΒΑ – ΝΝΔ.



Εικόνα 9. Μορφοτεκτονικά στοιχεία της ευρύτερης περιοχής της ΒΑ Αττικής. (τροποποιημένος του Λόζιου, 1993)

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 1.5 Υδρογεωλογία

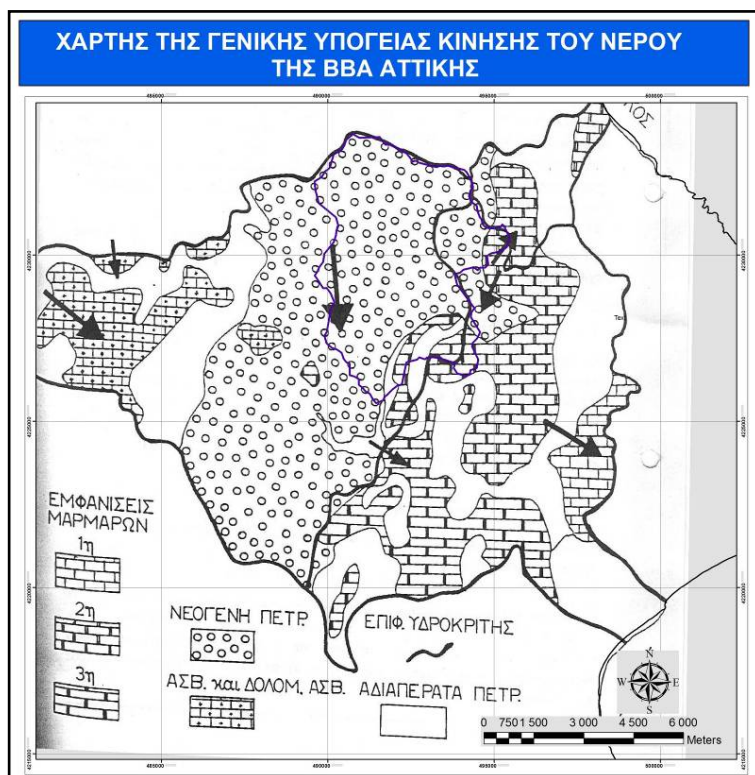
Για την κατάταξη της υδρολογικής συμπεριφοράς ενός γεωλογικού σχηματισμού πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η λιθολογική σύσταση, η κοκκομετρία των κοκκωδών σχηματισμών, το βάθος διαγένεσής του και ο τεκτονισμός σε συμπαγές πέτρωμα.

Γενικά στη ΒΒΑ Αττική ως κύριοι υδροπερατοί σχηματισμοί χαρακτηρίζονται οι τρεις διαφορετικές εμφανίσεις μαρμάρων μιας και είναι έντονα τεκτονισμένα όπως παρουσιάζονται και στο χάρτη από τους Μπερτάκη κ.α. (εικ. 11). Οι πάσης φύσεως σχιστόλιθοι στην περιοχή δεν παρουσιάζουν αξιόλογη υδροφορία και χαρακτηρίζονται ως αδιαπέρατοι - ημιπερατοί σχηματισμοί. Στους νεογενείς ορίζοντες συγκαταλέγονται οι ακόλουθοι που φέρουν τα εξής υδρολιθολογικά χαρακτηριστικά:

i. Σχηματισμός Καπανδριτίου: αποτελείται από κροκαλοπαγή και λίγες ενδιαστρώσεις από ψαμμίτες και αργίλους. Το συνδετικό των κροκαλοπαγών διαφέρει κατά θέσεις μεταβάλλοντας και την υδρολιθολογική συμπεριφορά του σχηματισμού. Έτσι όταν είναι αργιλικό ή αργιλομαργαϊκό χαρακτηρίζεται ως αδιαπέρατο και το ψαμμιτικό ως υδροπερατό.

ii. Σχηματισμός Αγ. Στεφάνου: αποτελείται αποκλειστικά από αργίλους και διαστρώσεις κροκαλοπαγών εμφανίζοντας πηγές μικρής παροχής όταν τα κροκαλοπαγή είναι στην επιφάνεια.

iii. Σχηματισμός Καλάμου: οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται ως περατοί σχηματισμοί λόγω του πρωτογενούς πορώδους και των διαρρήξεων που έχουν υποστεί δευτερογενώς.



Η γενική υπόγεια κίνηση του νερού στην περιοχή παρουσιάζεται στο χάρτη, όπου η κύρια διεύθυνση των υπόγειων υδροφόρων σύμφωνα με Μπερτάκη κ.α. είναι προς τη λίμνη του Μαραθώνα και με δευτερεύουσες προς το Νότιο Ευβοϊκό κόλπο.

Εικόνα 10. Χάρτης της γενικής υπόγειας κίνησης του νερού στην ΒΒΑ Αττική από Μπερτάκη κ.α. (1993).

### 2.1 Ο τραβερτίνης και το περιβάλλον γένεσής του :

Ως τραβερτίνης γενικά χαρακτηρίζεται ένα χημικό και βιογενές ιζηματογενές πέτρωμα κατά τη δημιουργία του οποίου επικρατούσαν τόσο χημικές διεργασίες (οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα την απόθεση ανθρακικών αλάτων, κυρίως ασβεστίου και μαγνησίου που υπήρχαν διαλυμένα στο νερό), αλλά όσο και βιογενείς με την κύρια παρουσία βιογενούς υλικού. Πρόκειται για ένα ασβεστολιθικό πέτρωμα με κύρια σύνθεση  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  αλλά και με αρκετές προσμίξεις. Φέρει ανοιχτό, καστανοκίτρινο χρώμα και χαρακτηριστική πορώδη υφή.

Περιβάλλον σχηματισμού του αποτελούν περιοχές με γλυκά νερά πλούσια σε ιόντα ασβεστίου, όπως είναι τα νερά αβαθών λιμνών, των πηγών, των θερμών πηγών ή των παρόχθιων ζωνών ποταμών ή χειμάρρων. Στις περιοχές αυτές, τα υδροχαρή φυτά, που βρίσκονταν μέσα στο νερό, καθώς και οι σωροί φυτικών λειψάνων (κλαδιά, φύλλα κ.λπ.) διαβρέχονταν συνέχεια από τα νερά με αποτέλεσμα, με την πάροδο του χρόνου, να αποτεθεί επάνω τους ανθρακικό ασβέστιο (περιασβεστώση). Στην απόθεση του ανθρακικού ασβεστίου στα φυτά συνέβαλε η γρήγορη μετατροπή του ευδιάλυτου όξινου ανθρακικού ασβεστίου [ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ] που υπήρχε στο υδάτινο περιβάλλον σε αδιάλυτο ουδέτερο ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ), εξαιτίας είτε της αύξησης της πυκνότητας του διαλύματος σε όξινο ανθρακικό ασβέστιο με την εξάτμιση του νερού, είτε της παρουσίας μέσα στο νερό ανθρακικού αμμωνίου ( $\text{NH}_4$ ) $_2$ CO $_3$  από τη σήψη των φυτικών οργανισμών. Στη συνέχεια, με την καταστροφή των περιασβεστωμένων φυτικών ιστών σχηματίζονταν οι αποθέσεις τραβερτίνη που μπορεί να καταλαμβάνουν πολύ μεγάλες εκτάσεις. Η ηλικία αυτών των πετρωμάτων είναι συνήθως πλειοκαινική ή και νεότερη.

Σύμφωνα με τους Pentecost και Viles (1994) υπάρχουν τρία κριτήρια κατάταξης των τραβερτινών: γεωχημεία, δομή και μορφολογία. Με βάση τη *γεωχημική κατάταξη* οι τραβερτίνες διαχωρίζονται στους μετεογενείς και στους θερμογενείς. Οι παλαιότεροι εμφανίζουν μεγάλη εξάρτηση από τις κλιματικές συνθήκες, εφόσον η κύρια πηγή του μεταφερόμενου διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από το έδαφος. Οι ενεργές μετεογενείς αποθέσεις αναπτύσσονται σε νερά που βρίσκονται σε ισορροπία με την επιφάνεια του εδάφους με αποτέλεσμα να περιέχει συγκεντρώσεις TDIC (ολικού διαλυμένου ανόργανου άνθρακα) της τάξεως των 1-7-(10) mM/l. Στους θερμογενείς, η θερμοκρασία του νερού των πηγών είναι συνήθως χαμηλή, ενώ υψηλή παρατηρείται στην περίπτωση που τα ύδατα έχουν κυκλοφορήσει σε βάθος.

Με βάση τη *δομή*, οι θερμογενείς επηρεάζονται κυρίως από την παρουσία μικροβίων, ενώ οι μετεογενείς από βρυόφυτα που έχουν αποτεθεί και ενταφιασθεί στις αποθέσεις. Οι θερμογενείς συνδέονται κυρίως με πρόσφατη ηφαιστειότητα, βαθιά ρηγμάτωση, μεταμόρφωση και πιο σπάνια με συναθροίσεις υδροθερμικών ορυκτών.

*Γεωμορφολογικά*, οι τραβερτίνες χωρίστηκαν από τους Pentecost και Viles (1994) σε αυτόχθονους και αλλόχθονους. Οι αυτόχθονοι τραβερτίνες διακρίθηκαν στις ακόλουθες οκτώ κατηγορίες (εικ. 11):

i. Αναχώματα πηγών (spring mounds), αποτελούμενα από μικρούς δόμους τραβερτινών που εναποτίθενται στα στόμια των πηγών. Χαρακτηρίζονται από πρόσκαιρη καθίζηση των ανερχόμενων πηγών, όπου η υδροστατική πίεση είναι ικανή να δημιουργήσει δόμους ύψους άνω των 20 μέτρων.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

ii. Ρωγματογενείς ράχες (fissure ridges), αναπτυσσόμενες κατά μήκος ρηγμάτων και κατά τα άλλα παρόμοιες με τα αναχώματα πηγών.

iii. Καταρράκτες (cascades), που μπορούν να διακριθούν σε διάφορες ευδιάκριτες μορφές, αναπτυσσόμενες σε απότομες κλίσεις σε ποικίλες αποστάσεις από την πηγή ύδατος και χαρακτηρίζονται από συμπαγείς, συχνά πολύπλοκες δομές απότομων κλιτύων.

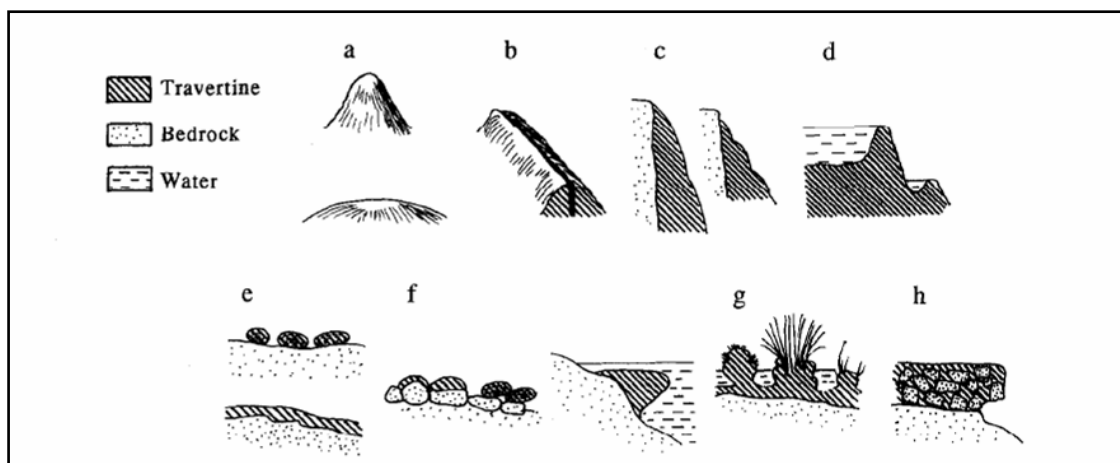
iv. Φράγματα (dams), παρόμοια με τους καταρράκτες αλλά με παραμονή νερού πίσω από την κορυφή του τραβερτίνη.

v. Ποτάμιες κρούστες (fluvial crusts), πλακώδεις αποθέσεις που σχηματίζονται από ρέματα ενδιάμεσης έως χαμηλής κλίσεως συμπεριλαμβανομένου και oncoïds. Αυτές οι αποθέσεις μπορούν να συγχωνευθούν με τους «καταρράκτες» και τα «αναχώματα πηγών».

vi. Λιμναίες κρούστες (lacustrine crusts), αναπτύσσονται σε ρηχά λιμναία ύδατα και συμπεριλαμβάνουν επιφανειακά επιστρώματα, oncoïds και κάποιες φορές συσσωρεύσεις από ύφαλους ή αναχώματα στο επιλίμνιο (στρωματολίθοι).

vii. Ελώδεις αποθέσεις, χαμηλού αναγλύφου συμπεριλαμβανομένου απομονωμένες συγκεντρώσεις γύρω από τα φυτά του έλους και συχνά περιβαλλόμενου από ανθρακική ιλύ.

viii. Επιφανειακοί συμπαγοποιημένοι ρουδίτες, εξαπλωμένοι και αταξινόμητοι με υπόγεια συνδετική ύλη. Αποτελούνται από συγκολλημένα κορήματα, αλλούβια, λατυποπαγή και χαλίκια και συχνά σχηματίζοντας καλά διαμορφωμένους ανθεκτικούς πάγκους στα κατά τα άλλα μη σταθεροποιημένα στρώματα.



**Εικόνα 11. Οι κύριες γεωμορφές τραβερτίνη: a) Αναχώματα, b) Ρωγματογενείς ράχες, c) Καταρράκτες, d) Φράγματα, e) Ποτάμιες κρούστες, f) Λιμναίες κρούστες, g) Ελώδεις αποθέσεις, h) Συμπαγοποιημένοι ρουδίτες. (Pentecost, 1996)**

Κάποιοι τραβερτίνες διαβρώνονται εύκολα και ως αποτέλεσμα οι αλλόχθονες αποθέσεις είναι ιδιαίτερα διαδοσμένες και συχνά εμφανίζουν οικονομική αξία. Κατά τον Pedley (1990) χωρίζονται σε πέντε ομάδες:

- i. Φυτοκλάστες, συμπαγοποιημένοι γύρω από φυτά.
- ii. Oncoidal
- iii. Ενδοκλαστικοί (ιλύς και κλάσμα μεγέθους άμμου).
- iv. Μικροδενδριτικοί συμπεριλαμβάνουν και λιμναία κρητίδα.
- v. Πελωειδείς.

Πολλοί ερευνητές αναφέρονται σε αναβαθμίδες τραβερτίνη, οι οποίες στην πλειοψηφία τους αποτελούν αλλόχθονες αποθέσεις κοιλάδας.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Οι τεταρτογενείς σχηματισμοί τραβερτίνη που συναντώνται στην Ευρώπη, δυτικά από τα Ουράλια, χωρίζονται σε δύο ομάδες στους μετεογενείς που προέρχονται από την εξαέρωση του ένυδρου CO<sub>2</sub> του εδάφους και στους θερμογενείς που οφείλονται στην εξαέρωση θερμικά παραγόμενου CO. Οι μετεογενείς αποθέσεις δεν απαντώνται συχνά πάνω από γεωγραφικά πλάτη των 58°B και σε περιοχές όπου η μέση ετήσια τιμή της θερμοκρασίας του αέρα είναι κάτω από τους 5°C. Οι θερμογενείς κυριαρχούν σε περιοχές με υψηλά επίπεδα CO ως αποτέλεσμα τεκτονικής δράσης, όπως στην Ιταλία και στην Τουρκία, όπου υπάρχει και έντονη ηφαιστειότητα. Οι τραβερτίνες που συνδέονται με μη ανθρακικά πετρώματα, είναι σπάνιοι στην Ευρώπη. Οι αποθέσεις κυμαίνονται από 650 km<sup>2</sup> (Αττάλεια, η μεγαλύτερη εμφάνιση στον κόσμο) μέχρι μερικά m<sup>2</sup> και σε πάχος από μερικά cm έως πάνω από 300 m. Η πλειονότητα των θερμογενών τραβερτινών συνοδεύεται από θερμές πηγές (Pentecost, 1996). Στην περιοχή της Αττάλειας (Τουρκία), το σύστημα των δελταϊκών ριπιδίων τραβερτίνη της Yashca παρουσιάζει συγγενική δημιουργία με αυτή των ιζημάτων που προήλθαν από τη ποτάμιο-καρστική δραστηριότητα των γύρω βουνών του Ταύρου (Erol, 1993).

Οι Herdianita και Mandradewi (2010) μελέτησαν την πρόσφατη εμφάνιση τραβερτίνη στο Cisolok στην Ινδονησία, που συνδέεται με τη δράση ενεργού γεωθερμικού πεδίου στην περιοχή. Το θερμό νερό έχει θερμοκρασία 90-100°C με pH 8 και εξέρχεται από θερμές πηγές. Στη συνέχεια το θερμό αυτό νερό πέφτει στον ομώνυμο ποταμό Cisolok και η τελική θερμοκρασία του αναμειγμένου ύδατος είναι 34 °C. Γύρω από τη βορειότερη θερμή πηγή αναπτύσσεται απόθεση λευκού τραβερτίνη, καλύπτοντας τα περιβάλλοντα πετρώματα και τα αλλούβια. Σύμφωνα με τους Atabey (2002) και Sant'Anna et al. (2004) πρόκειται για μικρικό τραβερτίνη που περιέχει ξένες προσμίξεις από αραγωνίτη, αρσενικό, αντιμόνιο, θείο, πυρίτιο, γκαιίτη, αιματίτη και σμεκτίτη.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 2.2 Εμφάνιση As σε τραβερτίνες

Οι κύριοι παράγοντες ελέγχου της περιεκτικότητας των στοιχείων στα εδάφη είναι τα μητρικά πετρώματα και οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Η περιεκτικότητα του αρσενικού στο υπόβαθρο σε πολλές περιοχές εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη λόγω φυσικών αιτιών, όπως είναι το κλίμα σε συνδυασμό με την παρουσία οργανικού και ανόργανου υλικού και των οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Βάση βιβλιογραφικών δεδομένων (Bless et al., 2001), το αρσενικό είναι ιδιαίτερα αυξημένο (41 mg/kg) στα ιζηματογενή πετρώματα και συγκεκριμένα σε φωσφορίτες και σχηματισμούς σιδήρου. Με ακόμα ψηλότερες τιμές να παρουσιάζονται σε τραβερτίνες και θερμές ηφαιστειακές πηγές.

Στη νότια Τοσκάνη (Ιταλία) στην κοιλάδα «Middle Pecora» εμφανίζονται τεταρτογενείς τραβερτίνες που περιλαμβάνουν υψηλά επίπεδα αρσενικού (πάνω από 257 ppm) φυσικής προέλευσης (Benedetto et al., 2006). Αποτέθηκαν σε λιμναίο περιβάλλον, με ελαφρώς αλκαλικό pH, όπου οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες μπορούν να σταθεροποιήσουν τόσο το τρισθενές όσο και την πεντασθενές αρσενικό. Τα αλλούβια – κολλούβια ιζήματα της περιοχής τοπικά καλύπτονται από λιμναίους και φυτοκλαστικούς τραβερτίνες (μετεογενείς). Έτσι οι τραβερτίνες αποτελούν τον ανώτερο σχηματισμό της περιοχής, αλλά καταλαμβάνουν την κατώτερη τοπογραφική θέση. Το πάχος εμφάνισής τους δεν είναι σταθερό και αποτελούνται κυρίως από μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη συμπαγοποιημένο με ποικίλα ορυκτά όπως υδροξείδια του σιδήρου, στα οποία μάλιστα οφείλεται και το κιτρινόχρου των τραβερτινών. Το ασβέστιο είναι το αφθονότερο στοιχείο, αλλά και η περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  συμφωνεί με την ανάπτυξη χαλαζία και φυλλοπυριτικών ορυκτών. Παρατηρήθηκε μια θετική συσχέτιση μεταξύ του αρσενικού και του  $\text{SiO}_2$  και του ολικού σιδήρου. Βάση των ορυκτολογικών και χημικών δεδομένων οδήγησαν στην άποψη της ανάπτυξης της τραβερτινώδους λίμνης από κλαστική (αλλούβια) προέλευση, όπου το αρσενικό μεταφέρθηκε μέσω της προσρόφησής του στα υδροξείδια του σιδήρου.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### **2.3 Σχηματισμός τραβερτινώδων ασβεστολίθων (σχηματισμός Καλάμου) :**

Στην περιοχή της ΒΑ Αττικής υπάρχουν δύο μεγάλες εμφανίσεις τραβερτινώδων ασβεστολίθων, με τη μία να βρίσκεται στην περιοχή Πωριά που ανήκει στη μελετηθείσα Λεκάνη του Βαρνάβα και μια δεύτερη μεγαλύτερη στην ευρύτερη περιοχή Καλάμου – Αγ. Αποστόλων. Σύμφωνα με τους Μπερτάκη κ.α. (1993) οι δύο θέσεις δεν μπορούν να αποτελούν ενιαίο στρωματογραφικό ορίζοντα λόγω της μεγάλης επιφανειακής εξάπλωσης που προϋποθέτει. Κατά τη διαδρομή Βαρνάβας – Γραμματικό, ο Λόζιος (1993) προσδιορίζει τις μικρότερες απομονωμένες εμφανίσεις από αυτούς τους ασβεστόλιθους ως μικρές απομονωμένες λεκάνες στο ηπειρωτικό περιθώριο της εποχής εκείνης (σχηματισμός Καλάμου).

Οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι του Πωριά καλύπτουν το Στεφανόρεμα (εικ. 6) και φθάνουν ως το δρόμο Καπανδριτίου – Βαρνάβα. Μακροσκοπικά αυτοί οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι παρουσιάζουν φαιό χρώμα, είναι πορώδεις και ελαφρά καρστικοποιημένοι, το δε πάχος τους δεν ξεπερνά τα 100 μ., ενώ χαρακτηριστική είναι η εμφάνιση ενός ανώτερου ορίζοντα πάχους 40-50 μ., που χαρακτηρίζεται από εναλλαγές πάγκων τραβερτινώδων πάχους 0-2 μ. με ενδιάμεσο μαργαϊκό υλικό. Ενώ ο κατώτερος ορίζοντας είναι περισσότερο συμπαγής με συχνές εναλλαγές με τα κροκαλοπαγή του κλαστικού σχηματισμού Καπανδριτίου.

Η εμφάνιση ρηγμάτων στην περιοχή έχει ως αποτέλεσμα οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι είτε απλώς να μετατοπίζονται δημιουργώντας σχετικά ανώμαλο ανάγλυφο είτε να τους οριοθετούν με τα κροκαλοπαγή του σχηματισμού Καπανδριτίου. Στο δρόμο Βαρνάβα – Γραμματικού η εμφάνισή τους βρίσκεται σε υψόμετρο 500 μέτρων, ενώ οι υπόλοιποι δεν ξεπερνούν τα 420 μ. Η ανύψωση αυτή οφείλεται στην παρουσία ρήγματος με διεύθυνση BBA- NNA, του οποίου η εμφάνιση έπεται της ανάπτυξης των τραβερτινώδων κατά το Βαλλέσιο.

Οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι στην περιοχή του Καλάμου καλύπτουν μια αρκετά μεγάλη έκταση, φέρουν μακροσκοπικά το ίδιο φαιό χρώμα με αυτούς του Πωριά, αλλά είναι πιο συμπαγείς και λιγότερο πορώδεις (Μπερτάκη κ.α., 1993).

Γενικά ο σχηματισμός Καλάμου χαρακτηρίζεται ως λιμναία σειρά, η οποία έχει έντονα επηρεαστεί από νεοτεκτονικό ρηγματογόνο τεκτονισμό, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται συνήθως στα κορυφαία τμήματα των επί μέρους ρηξιτεμαχών, που παρουσιάζουν μια κλιμακωτή διάταξη προς την παραλία του Ν. Ευβοϊκού κόλπου. Επίσης αποτελεί το συνδεδετικό κρίκο μεταξύ της ηπειρωτικής λεκάνης διεύθυνσης BBA – NNΔ, που αναπτύσσεται ανάμεσα στην Πάρνηθα και τα μεταμορφωμένα, και της θαλάσσιας λεκάνης διεύθυνσής BBA- NNA του Ν. Ευβοϊκού (Λόζιος, 1993).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### **2.4 Παλαιογεωγραφικό μοντέλο της ΒΑ Αττικής κατά το Νεογενές**

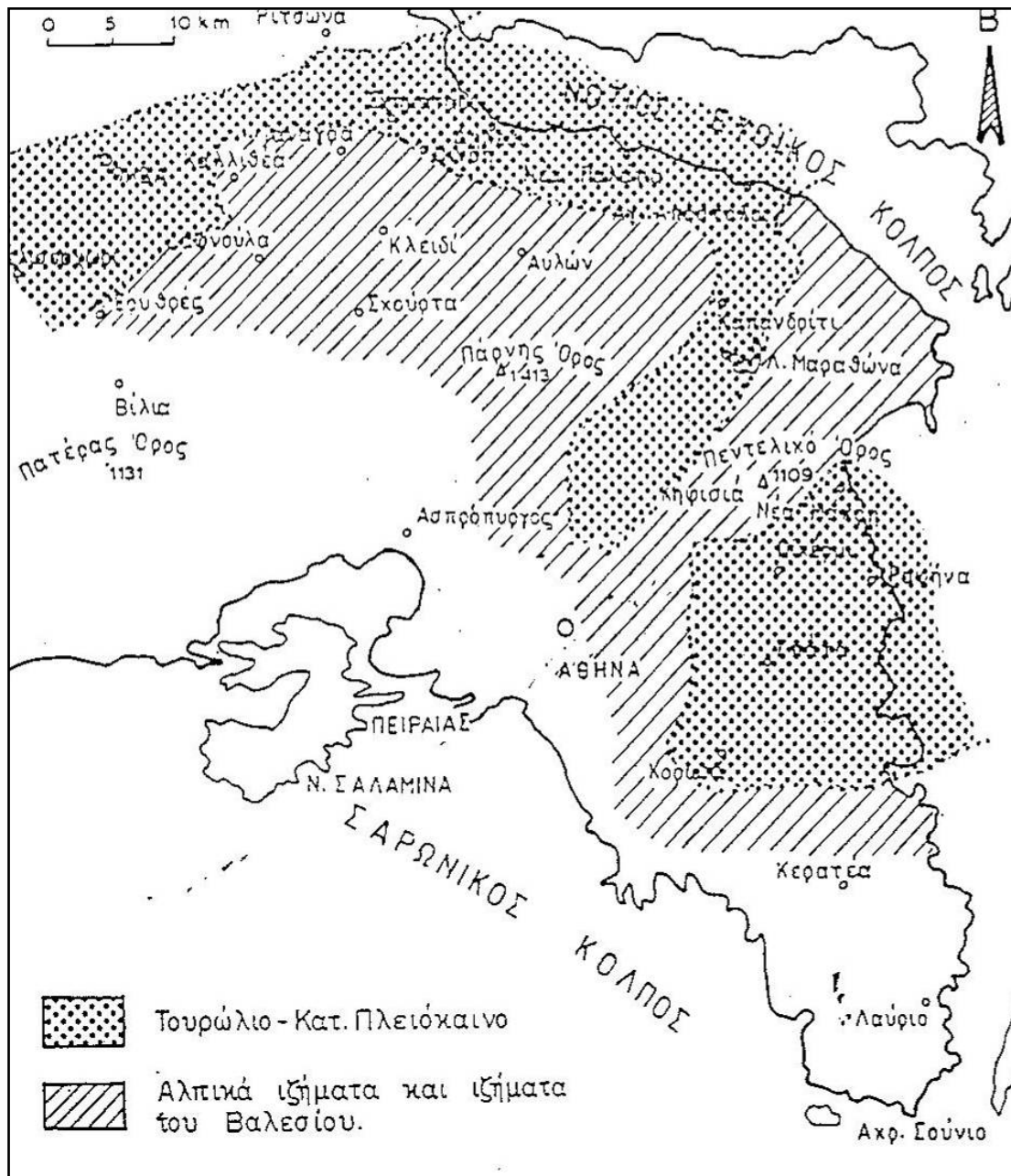
Κατά το Ανώτερο Μειόκαινο στην περιοχή της Αττικής έχουμε την τοποθέτηση των καλυμμάτων των Ελληνίδων και την ανάπτυξη της μεγάλης επιφάνειας επώθησης της Ανατολικής Ελλάδας πάνω στο σχετικά αυτόχθονο και αλλόχθονο σύστημα της Αττικής.

Στην περιοχή του Λαυρίου την περίοδο αυτή αναπτύσσεται το ρήγμα αποκόλλησης (detachment fault) που διαχωρίζει τις δύο τεκτονοστρωματογραφικές ενότητες (αυτόχθονη ενότητα (Basal unit) και την υπερκείμενη αλλόχθονη) με την ανάπτυξη γρανιτικών διεισδύσεων κοντά στο ίχνος του ρήγματος (Skarpelis, 2007). Στην περιοχή της Πλάκας εμφανίζεται επίσης μαγματική διείσδυση γρανοδιοριτικής σύστασης, με μορφή σωρού, όπου οι ραδιοχρονολογήσεις έδειξαν Ανωμειοκαινική ηλικία (Μαράκης, 1968). Θεωρείται ότι πρόκειται για απόφυση κάποιου βαθολίθου, όπως και διάφορες φλέβες και κοίτες γρανοδιοριτικού πορφυρό-δακίτη, που εκτείνονται μέχρι το Σούνιο. Με τον Μειοκαινικό γρανοδιορίτη σχετίζεται μεταλλοφορία τύπου skarn (συμπαγής μαγνητίτης και θειούχα) καθώς και τύπου manto (συμπαγή θειούχα μέσα σε ανθρακικά από αντικατάσταση).

Η αναθόλωση αυτή στα βαθύτερα τμήματα της λιθόσφαιρας είχε και επιπτώσεις στην επιφάνεια της ευρύτερης περιοχής της Αττικής, με επαναδραστηριοποιήσεις προϋπαρχόντων ρηξιγενών επιφανειών (Ανατ. Πάρνηθα) και ταφροποιήσεις, όπου εξακολούθησε η ιζηματογένεση (Ν. Ευβοϊκός) (Μπερτάκη κ.α., 1993).

Κατά το διάστημα Αν. Μειόκαινο – Κ. Πλειόκαινο λόγω διαβρωτικών διεργασιών αρχίζει μια περίοδος απόθεσης ποταμολιμναίων ιζημάτων με μάργες, τραβερτίνες, μαργαϊκούς ασβεστόλιθους και αργίλους σε εναλλαγή με κροκαλοπαγή. Οι κλιματολογικές συνθήκες που επικράτησαν ευνόησαν τη δημιουργία λιγνιτικών κοιτασμάτων κατά θέσεις (Αλμυροπόταμος, Πικέρμι) (Παπαδέας, 2002). Τα βαθύτερα μέλη των νεογενών ιζημάτων (μάργες, τραβερτίνες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι) που είναι λιμναίας φάσης ανήκουν στο Βαλλέσιο, ενώ τα ανώτερα (καστανοκόκκινες ποταμοχερσαίες αποθέσεις) στο Τουρόλιο. Από τη μελέτη της παλαιοχλωρίδας που αναπτύχθηκε στην περιοχή το Αν. Μειόκαινο συμπεραίνεται ότι το κλίμα ήταν υγρό και θερμό (Μέττος, 1992).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

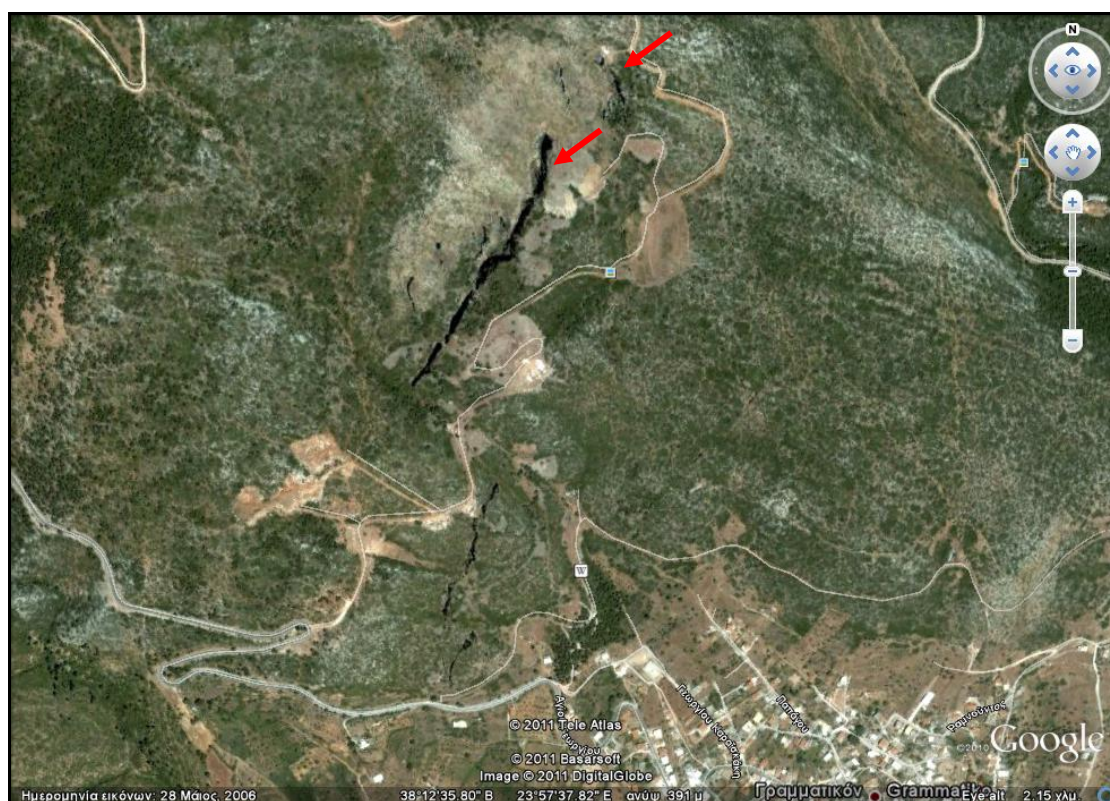


Εικόνα 12. Σχηματική παλαιογεωγραφική ανάπτυξη κατά το Τουρώλιο - Κ. Πλειόκαινο από Μέττο (1992).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 2.5 Μεταλλοφορία Γραμματικού

Στα ανατολικά του υδροκρίτη της λεκάνης του Βαρνάβα και ΒΑ του Γραμματικού, στο όρος Σταυραετός εμφανίζεται η γνωστή μεταλλοφορία σιδήρου του Γραμματικού Αττικής. Το μέταλλευμα έχει πληρώσει έγκοιλα και ρήγματα ΒΒΑ – ΝΝΔ διεύθυνσης. Υπό μορφή φλεβών βρίσκεται μέσα σε άνω τριαδικά μάρμαρα (MRp). Το μέταλλευμα αποτελείται από λειμωνίτη, αιματίτη και λίγο πυρολουσίτη με σύνδρομα ασβεστίτη και χαλαζία. Οι συγκεντρώσεις του μεταλλεύματος διασχίζονται από φλέβες καλά κρυσταλλωμένου ασβεστίτη. Με βάση τις χημικές αναλύσεις του Ι.Γ.Μ.Ε. (1978) διαπιστώθηκε ότι το μέταλλευμα έχει σύσταση  $Fe=45.5\%$  και  $Mn=3.46\%$ , ενώ εμφανίζονται σε ίχνη τα στοιχεία  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Ba$ ,  $Cu$ ,  $Cr$ ,  $V$  (Κατραούρας, 1993).



**Εικόνα 13. Αεροφωτογραφία των μεταλλείων Γραμματικού (πηγή Google). Τα κόκκινα βέλη δείχνουν τις θέσεις των ορυγμάτων.**

Η εκμετάλλευση του κοιτάσματος έχει διακοπή από το 1928, όπου γινόταν με την ανάπτυξη δικτύου υπόγειων έργων. Στην περιοχή σήμερα συναντάς ορύγματα, όπου ειδικά στο μεγαλύτερο που εμφανίζει μήκος περίπου 600 μέτρα και βάθος άνω των 15 μέτρων έχει αποτραπεί η είσοδος για λόγους ασφαλείας με επιχωμάτωση της σήραγγας του κατώτερου σημείου πρόσβασης. Είναι εμφανείς οι σωροί από τα τεμάχια του εκμεταλλευμένου πετρώματος (μάρμαρα).

Το γενετικό και γεωγραφικό περιβάλλον αποτελούν τους κύριους παράγοντες διαμόρφωσης των εδαφών. Εντούτοις πολύ καλά αναπτυγμένα προφίλ μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις κύριους ορίζοντες, που από την επιφάνεια προς τα κάτω συμβολίζονται με A, B, C, R (Κελεπερτζής, 2000).

Στα εδάφη περιλαμβάνονται χημικά στοιχεία διαφορετικής προέλευσης που διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- i. Λιθογενή που προέρχονται από τη λιθόσφαιρα
- ii. Πεδογενή που έχουν προέλθει μέσω των διαδικασιών της αποσάθρωσης, και
- iii. Ανθρωπογενή που η παρουσία τους οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η προέλευση των στοιχείων εντός των εδαφών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την κινητικότητά και την εν συνεχεία φυτό- και βίο-διαθεσιμότητά τους. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι αυτές που καθορίζουν την αυξημένη περιεκτικότητα ορισμένων στοιχείων στα εδάφη αυξάνοντας σημαντικά τις τιμές τους έναντι των φυσικών τους (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Τα στοιχεία ανάλογα με το ποσοστό εμφάνισής τους χαρακτηρίζονται ως κύρια και ως ιχνοστοιχεία. Κύρια είναι αυτά που κυριαρχούν τόσο στη σύσταση των πετρωμάτων όσο και των εδαφών και στα οποία ανήκουν τα Al, Ca, Mg, Si, O, K, C, Na. Ως ιχνοστοιχεία συγκαταλέγονται στοιχεία με ποσοστό συμμετοχής μικρότερο του 1% όπως As, Co, Cu, Cr, F, I, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, V, Zn.

Στο ανθρώπινο σώμα μπορούν να βρεθούν τα ακόλουθα στοιχεία (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007) που χαρακτηρίζονται με βάση τις ανάγκες του οργανισμού μας:

- i. Χρήσιμα: As, B, Br, Co, Cl, Cu, Cr, F, Fe, I, Li, Mn, Mo, Se, Si, V, Zn
- ii. Πιθανώς χρήσιμα: Al, Ba, Ge, Ni, Rb, Sn, Sr, Ti
- iii. Δευτερεύοντα: Ag, Au, Be, Bi, Cd, Cs, Hf, Hg, In, Ir, Pb, Sb, REEs, Ta, Te, Tl, U, Y, Zr. Μάλιστα τα στοιχεία Be, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl μπορούν να χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερα τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι κύριες έννοιες *κινητικότητα* και *βιοδιαθεσιμότητα* των χημικών στοιχείων αναφέρονται η μεν πρώτη στην ικανότητά τους να αλλάζουν θέση μέσα σε ένα μέσο, η δε δεύτερη σχετίζεται άμεσα με το βαθμό συσσώρευσής του σε έναν οργανισμό. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε κυρίως με την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των στοιχείων As, Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe, Sb, Hg σε εδαφικά και φυτικά δείγματα της περιοχής μελέτης.

#### 3.1 Αρσενικό (As)

Μεταλλοειδές που βρίσκεται σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες η πλέον συνηθισμένη είναι η γκρίζα μεταλλική α-μορφή. Η μορφή αυτή είναι εύθρυπτη, οξειδώνεται επιφανειακά και καίγεται στον αέρα. Υπάρχει πλήθος αρσενικούχων ορυκτών (πάνω από 245) από τα οποία τα πλέον κοινά είναι: ο αρσενοπυρίτης, FeAsS, η κίτρινη σανδαράχη As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> και σπανιότερα η ερυθρά σανδαράχη As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Κυρίως αποτελεί παραπροϊόν επεξεργασίας θειούχων ορυκτών άλλων μετάλλων, όπως σιδήρου, μολύβδου και χαλκού. Το As στις ενώσεις του εμφανίζεται με δύο εξίσου σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: ως As(III) (arsenite) κυρίως στο νερό ως H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> aq. και ως As(V) (arsenate) με τα ανιόντα H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> και

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

$\text{HAsO}_4^{2-}$ . Σε αλκαλικό (υψηλό pH) και χαμηλό Eh ευνοείται η κινητοποίηση του αρσενικού στο νερό και στο έδαφος (Deutsch, 1997). Κυρίως το αρσενικό συνοδεύεται από θειούχα ορυκτά (χαλκόφιλα), με κύριο τύπο της μορφής  $\text{M(II)AsS}$  όπου  $\text{M(II)}$  είναι τα μέταλλα Fe, Ni, και Co (Allard, 1995, Reimann and Caritat, 1998, Onishi, 1969) (πίνακας 3.1). Η τοξικότητα των διάφορων ενώσεων του αρσενικού μεταβάλλεται με την ακόλουθη σειρά: arsenite > arsenate > mono-methylarsonate (MMA) > dimethylarsinate (DMA) (Penrose, 1974, Lewis and Tatken, 1978, Stuger et al., 1989).

Η παρουσία του αρσενικού σε φυσικά ύδατα συνδέεται γενικά με γεωχημικά περιβάλλοντα όπως οι αποθέσεις λεκάνης αλλουβιακής – λιμναίας προέλευσης, ηφαιστειακές αποθέσεις, περιεχόμενο γεωθερμικών πηγών, απορρίμματα μεταλλείων και οδοποιίας (Welch et al., 1988, Korte and Fernando, 1991). Η περιεκτικότητά του στα φυσικά νερά εξαρτάται από τη γεωλογία, την υδρογεωλογία και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των υδροφόρων (Bhattacharya et al., 1997). Ο Robertson (1989) προσδιόρισε ότι η περιεκτικότητα και η προέλευση του αρσενικού στο υπόγειο νερό εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως προσρόφηση – εκρόφηση, διάλυση – καθίζηση, οξειδωση – αναγωγή, ανταλλαγή ιόντων, μέγεθος κόκκων, οργανικό περιεχόμενο, βιολογική δραστηριότητα και τα χαρακτηριστικά του υδροφόρου ορίζοντα.

Η συνεχής μακροχρόνια έκθεση στο αρσενικό του ανθρώπινου οργανισμού μέσω της τροφής και του νερού προκαλεί ασθένειες όπως καρκίνο, διαβήτη, ασθένειες του ήπατος, πεπτικά προβλήματα και πάχυνση του δέρματος. Στο νευρολογικό σύστημα μπορεί να προκαλέσει απώλεια ακοής και απώλεια της αίσθησης στα μέλη.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

<b>Πίνακας 3.1. Τα κύρια ορυκτά του As στη φύση</b>		
<b>Ορυκτό</b>	<b>Σύνθεση</b>	<b>Εμφάνιση</b>
Γηγενές αρσενικό	As	Υδροθερμικές φλέβες
Proustite	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	Τελευταίο ορυκτό του Ag σε πρωτογενείς αποθέσεις
Rammelsbergite	NiAs <sub>2</sub>	Φλέβες μεσοθερμικών κοιτασμάτων
Safflorite	(Co,Fe)As <sub>2</sub>	Φλέβες μεσοθερμικών κοιτασμάτων
Seligmannite	PbCuAsS <sub>3</sub>	Κυρίαρχο σε υδροθερμικές φλέβες
Smaltite	CoAs <sub>2</sub>	–
Niccolite	NiAs	Φλεβικά κοιτάσματα και νορίτες
Realgar	AsS	Φλεβικά κοιτάσματα συνοδευόμενα από orpiment, αργίλους και ασβεστόλιθους, καθώς και αποθέσεις θερμών πηγών
Orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Υδροθερμικές φλέβες, θερμές πηγές, προϊόν ηφαιστειακής εξάχνωσης
Cobaltite	CoAsS	Αποθέσεις υψηλών θερμοκρασιών, μεταμορφωμένα πετρώματα
Arsenopyrite	FeAsS	Κύριο ορυκτό
Tennantite	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Υδροθερμικές φλέβες
Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Υδροθερμικές φλέβες
Arsenolite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δευτερογενές ορυκτό από την οξείδωση αρσενοπυρίτη, γηγενούς αρσενικού και λοιπών ορυκτών του As
Claudetite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Δευτερογενές ορυκτό από την οξείδωση realgar, αρσενοπυρίτη και λοιπών ορυκτών του As
Scorodite	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Δευτερογενές ορυκτό
Annabergite	(Ni,Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Δευτερογενές ορυκτό
Hoernesite	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Δευτερογενές ορυκτό, απορρίμματα χύτευσης
Haematolite	(Mn,Mg) <sub>4</sub> Al(AsO <sub>4</sub> ) – (OH) <sub>8</sub>	
Conichalcite	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)	Δευτερογενές ορυκτό
Adamite	Zn <sub>2</sub> (OH)(AsO <sub>4</sub> )	Δευτερογενές ορυκτό
Domeykite	Cu <sub>3</sub> As	Φλέβες και αποθέσεις αντικατάστασης μέτριων θερμοκρασιών
Loellingite αποθέσεις	FeAs <sub>2</sub>	Μεσοθερμικά κοιτάσματα
Pharmacosiderite	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Προϊόν οξείδωσης αρσενοπυρίτη και λοιπών ορυκτών του As

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.1.1 As στα εδάφη

Στο φλοιό της γης εμφανίζεται σε επίπεδα μεταξύ 0.5 και 2.5 ppm και είναι πιθανό να συγκεντρωθεί, μέχρι 13 ppm στα αργιλώδη ιζήματα (πίνακας 3.1.1). Η αυξημένη περιεκτικότητά του σε άνθρακες προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα και έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.5 έως 80 ppm. Η  $As^{5+}$  μορφή προσροφάται ευκολότερα από τα ιζήματα.

Πίνακας 3.1.1. Μέση παγκόσμια σύσταση περιβαλλόντων σε Αρσενικό (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)		
	Περιβάλλον	As (ppm)
	Γήινος φλοιός	0,5 – 2,5
Πυριγενή πετρώματα	Μαφικά	0,5 – 2,5
	Όξινα	1 – 2,5
Ιζηματογενή πετρώματα	Άργιλοι	5 – 13
	Ψαμμίτες	0,5 – 1,2
	Ασβεστόλιθοι	1 – 2,5
Εδάφη	Ελαφρώς αμμώδη	<0,1 – 30
	Μεσαία αργιλώδη	1,3 – 27
	Πολύ αργιλώδη	2 – 23
	Ασβεστολιθικά	-
	Οργανικά	<0,1 - 67

Μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά και τη βιολογική διαθεσιμότητα του αρσενικού στο έδαφος είναι η δυνατότητά του να απορροφάται από στερεά ή μόρια. Η εδαφολογική προσρόφηση ελέγχει την παραμονή, τη δραστηριότητα, και την κυκλοφορία των ενώσεων του αρσενικού. Οι παράγοντες, που καθορίζουν την προσρόφηση του αρσενικού στο έδαφος, είναι το pH και η περιεκτικότητα σε άργιλο, σίδηρο, αργίλιο, ασβέστιο και φώσφορο (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του αρσενικού στα εδάφη είναι οι τιμές Eh-pH (Bissen and Frimmel, 2003). Έτσι σε όξινα εδάφη υπερισχύει το  $H_3As_3O_3^0$  και σε υψηλότερες τιμές pH (>9.0) μπορεί να σχηματιστεί  $H_2As_3O_3^3-$ . Σε περιβάλλον οξειδωσης το  $As^{5+}$  είναι παρόν κυρίως ως  $H_2AsO_4$  (pH <7.0) ή ως  $HAsO_4^{2-}$  (pH >7.0) (Montgomery, 1985; Cotton and Wilkinson, 1989). Το  $As^{3+}$  εμφανίζει μεγαλύτερη ευκινησία και είναι τοξικότερο στα εδάφη από το  $As^{5+}$ . Η κατιοντική μορφή του As, ειδικά  $As^{5+}$  και  $As^{3+}$ , δύνανται σχετικά εύκολα να απορροφηθούν από αργιλικά ορυκτά, οξείδια και υδροξείδια του Fe και του Mn και από οργανικές ενώσεις (Bhattacharya et al., 2002b). Η μέγιστη προσρόφηση  $As^{5+}$  εμφανίζεται σε pH 7.0, ενώ  $As^{3+}$  σε pH 4.0.

Ο συνδυασμός του As με P, Fe, Al, Ca, και Mn, έχει ως αποτέλεσμα σε όξινα εδάφη να κυριαρχούν οι δομές Al-As και Fe-As, ενώ σε αλκαλικές συνθήκες οι Ca-As (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Το αρσενικό και ο φώσφορος είναι χημικά παρόμοια στοιχεία και υπάρχουν ως οξύ-ανιόντα, τα οποία μπορούν να δρουν

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

ανταγωνιστικά για τη σταθεροποίησή τους στο έδαφος και εν συνεχεία την απορρόφησή τους από τα φυτά (Woolson, 1973, Asher and Reay, 1979). Συχνά οξειδία Mn μπορούν να οξειδώσουν το As(III) σε As(V) και να προσροφήσουν το As(V) (Oscarson, 1981a,b, Oscarson, 1983a,b, Manning et al., 2002). Οι καλά κρυσταλλωμένες ποικιλίες του Mn όπως ο πυρολουσίτης και ο ψιλομέλανας γενικά εμφανίζουν μικρότερη ικανότητα συγκράτησης του αρσενικού σε σχέση με το φυσικό ή κακώς κρυσταλλωμένα οξειδία του Mn (Thanabalasingam and Pickering, 1986). Ως κύριος παράγοντας ελέγχου της κινητικότητας του αρσενικού και της πιθανής απελευθέρωσής του στην τροφική αλυσίδα, θεωρείται η διαδικασία προσρόφησης-εκρόφησης του αρσενικού από τις επιφάνειες ορυκτών κυρίως υδροξειδίων του Fe και του Mn (Lenoble et al., 2002, Ouyard et al., 2005, Sherman and Randall, 2003). Κάτω από ελαφρώς όξινες συνθήκες το As(V) ως  $H_nAsO_4^{3-n}$  απορροφάται εύκολα από οξειδία του σιδήρου και υδροξειδία όπως ο γκαιτίτης και ο αιματίτης (Waychunas et al., 1993, Sun and Doner, 1996, Jain et al., 1999). Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αποτελεί μέσο φυσικής μείωσης της περιεκτικότητας του As σε εδάφη και στο υπόγειο νερό (Livesey και Huang, 1981) και σε λιμναία ιζήματα (Aggett and Roberts, 1986, Belzile and Tessier, 1990).

Μερικά βακτήρια είναι γνωστά για την ικανότητά τους να επιταχύνουν την οξείδωση του  $As^{3+}$  σε  $As^{5+}$  στα εδάφη καθώς και να υποκινούν τη μεθυλίωση του As (Dudas, 1987). Η Κοινότητα της Ε.Ε. συστήνει ότι στα καλλιεργήσιμα εδάφη η λίπανσή τους με ιλύ δεν πρέπει να υπερβεί τα 20 ppm σε As, ενώ στην Αγγλία το επιτρεπτό επίπεδο είναι στα 50 ppm (Stoeppler, 2004).

### 3.1.2 As στα φυτά

Το αρσενικό αποτελεί κύριο συστατικό των περισσότερων φυτών, αλλά ο βιοχημικός του ρόλος δεν έχει πλήρως διερευνηθεί. Προφανώς τα φυτά προσλαμβάνουν το As παθητικά μέσω του νερού. Ορισμένα είδη φυτών (π.χ. έλατο Douglas) εμφανίζουν την ικανότητα να το συσσωρεύουν, γι' αυτό και αποτελούν δείκτες επιφανειακής μεταλλογένεσης σε μια γεωχημική έρευνα. Η περιεκτικότητά του ποικίλει ανά είδος φυτού, με εύρος τιμών από 10 έως 60 ppm και αυξάνεται στα πράσινα λαχανικά (λάχανο). Κάποια φυτά είναι ανθεκτικά στην περίσσεια As, όπως τα είδη *Holcus lanatus*, *Calluna vulgaris* και *Silene vulgaris* (Meharg, 1994). Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η μετατροπή από αρσενικό σε αρσενίτες στα φυτά μπορεί να προκαλέσει τη μεθυλίωση κάποιων ειδών προκαλώντας τους οξειδωτική πίεση, πχ. σε κάποια μανιτάρια (*brevicaulis Scopulariopsis*) ή έλλειψη φωσφορικού άλατος σε ντοματιές (Zaman and Pardini, 1996).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.2 Μολυβδαίνιο (Mo)

Μέταλλο που στη φύση δεν υπάρχει ελεύθερο. Παρασκευάζεται από τον μολυβδαινίτη ( $\text{MoS}_2$ ) που αποτελεί και το κύριο ορυκτό του και ως παραπροϊόν της βιομηχανικής παρασκευής χαλκού από τις θειούχες ενώσεις του. Η βιολογική του σημασία είναι μεγάλη, μιας και ίχνη μολυβδαινίου είναι απαραίτητα σε όλους σχεδόν τους οργανισμούς. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις η απουσία βλάστησης από ορισμένα εδάφη οφείλεται στην απουσία του. Επίσης υπάρχει σε ίχνη και στον ανθρώπινο οργανισμό. Πιθανότατα να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην δέσμευση του αζώτου, ενώ ανευρίσκεται σε ορισμένα ένζυμα και σε ένζυμα αναγωγής αζώτου.

#### 3.2.1 Mo στα εδάφη

Η μέση τιμή του Mo στο φλοιό της γης είναι στα 1,1 ppm, με αυξημένη περιεκτικότητα στα 2,5 ppm σε γρανιτικά πετρώματα και αργιλώδη ιζήματα. Παρουσιάζει ασυνήθιστη γεωχημική συμπεριφορά δεδομένου ότι στα περισσότερα περιβάλλοντα είναι πιθανό να διαμορφώσει οξυανιόντα, ενώ κάτω από συνθήκες μείωσης εμφανίζει υψηλή σχέση με το θείο. Στα εδάφη έχει υπολογιστεί η μέση παγκόσμια περιεκτικότητά του στα 1,8 ppm. Γενικά η παρουσία του στα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 7 ppm και σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητά του στα περιβάλλοντα μητρικά πετρώματα. Ειδικά σε ξηρές και ημιάγονες περιοχές με εδάφη οξειδωμένου σιδήρου παρατηρούνται υψηλές περιεκτικότητες σε Mo. Τέτοιου είδους εδάφη και γενικά με αυξημένες τιμές Mo χρειάζονται εξυγίανση, προκειμένου να μειωθεί η συσσώρευσή του στα φυτά.

Το μολυβδαίνιο συμπεριφέρεται και ως χαλκόφιλο και ως λιθόφιλο στοιχείο και η χημική του συμπεριφορά στα εδάφη σχετίζεται με τα ανιόντα, όπως το ανιόν  $\text{MoO}_4^{2-}$  κυριαρχεί σε ουδέτερο έως μέτρια αλκαλικό pH, ενώ το  $\text{HMoO}_4^-$  εμφανίζεται σε χαμηλότερες τιμές pH. Τα δύο αυτά ανιόντα εμφανίζονται μόνο στα εδάφη (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004). Είναι ελαφρώς ευκίνητο σε όξινα εδάφη (pH <4-5) και παρουσιάζει μεγάλη ευκινησία σε αλκαλικά (pH >6.5).

#### 3.2.2 Mo στα φυτά

Το μολυβδαίνιο είναι μια κύρια θρεπτική ουσία για όλα τα φυτά, αλλά η ανάγκη τους για αυτό το στοιχείο είναι σχετικά χαμηλή. Η περιεκτικότητά του στις ζωοτροφές αποτελεί μια ειδική σχέση για τη ζωική διατροφή. Επομένως, τα περισσότερα διαθέσιμα στοιχεία για το Mo έχουν προέλθει από χλόες και όσπρια. Γενικά, αύξηση της περιεκτικότητάς του άνω των 10 ppm μπορεί να προκαλέσει μολυβδαινίωση, μια σοβαρή ασθένεια για τα οπληφόρα ζώα. Εντούτοις, σε περιοχές που παρατηρήθηκαν τοξικά επίπεδα Mo σε ζώα, η αντίστοιχη περιεκτικότητά του στις χλόες και στα όσπρια ήταν μικρή τη τάξεως των 1,5 ppm και 5,2 ppm αντίστοιχα. Αυξημένες ποσότητες Mo έχουν διαπιστωθεί σε χλόες που φύονται πλησίον σε βιομηχανίες επεξεργασίας Mo από μετάλλευμα (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).

Η ευκινησία του Mo στα φυτά είναι μέτρια, και υπάρχει η υπόθεση ότι καθοριστικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία λαμβάνουν οι συνθέσεις των αμινοξέων Mo-S. Οι χημικές ομοιότητες μεταξύ των  $\text{MoO}_4^{2-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  έχουν οδηγήσει στην άποψη ότι η βιολογική αφομοίωση του Mo μπορεί να εμποδιστεί από τις ενώσεις του θείου (Marinino et al., Anbar, 2004). Ο ρόλος του Mo ως συστατικό των ενζύμων που περιλαμβάνονται στο μεταβολισμό του N, έχει αποτελέσει αντικείμενο διάφορων

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

μελετών. Επίσης έχουν υπογραμμιστεί οι ανασταλτικές και ρυθμιστικές λειτουργίες του στη δραστηριότητα του DNA και του RNA (Ivchenko, 1988).

Οι ευκίνητες μορφές του Mo στα εδάφη ( $\text{MoO}_4^{2-}$  και  $\text{HMoO}_4^-$ ) είναι εύκολα διαθέσιμες στα φυτά, εντούτοις, η περιεκτικότητα σε Mo των φυτών δεν είναι μια απλή λειτουργία που σχετίζεται με την αφθονία του στο χώμα, αλλά κυρίως σχετίζεται με το pH του εδάφους. Η μείωση της διαθεσιμότητας μολυβδαίνιου από το περιβάλλον, όπου αναπτύσσονται  $\text{MoS}_4^{2-}$  και  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ , οφείλεται προφανώς στην οξειδωτική δυνατότητα της επιφάνειας της ρίζας (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

Γενικά η περιεκτικότητα του Mo στα φυτά κυμαίνεται από 0,1 έως 0,5 ppm και είναι ικανοποιητική για τον μεταβολισμό τους. Περιεκτικότητες μεταξύ 10 έως 50 ppm είναι τοξικές για τα περισσότερα είδη φυτών. Ανεπάρκεια σε Mo είναι πιθανό να εμφανιστεί σε όξινα εδάφη ( $\text{pH} < 5.5$ ) και σε εδάφη με χαμηλά επίπεδα Mo και υψηλά σε οξείδια Fe (Kabata-Pendias A, Mukherjee A., 2007).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.3 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα αφθονότερα ιχνοστοιχεία της λιθόσφαιρας. Η περιεκτικότητά του στα πετρώματα κυμαίνεται από 350 έως 2000 ppm, με την υψηλότερη τιμή σε μαφικά πετρώματα. Πρόκειται για ένα σκληρό και εύθρυπτο αργυρόχρωμο μέταλλο. Είναι αρκετά δραστικό, αντιδρά με θερμό νερό με έκλυση υδρογόνου και καίγεται εύκολα στον αέρα. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεων του είναι σχετικώς μικρή. Το κύριο ορυκτό του είναι ο πυρολουσίτης ( $MnO_2$ ), ενώ κοινά είναι και τα ορυκτά: αουσμανίτης ( $Mn_3O_4$ ), ψιλομέλας  $[(Mn,Ba)O \cdot 2MnO_2]$ , ροδοχρωσίτης ( $MnCO_3$ ) και μαγγανίτης  $[MnO(OH)]$ .

Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση του Mn σε υδατικά διαλύματα είναι η Mn(II). Επίσης εμφανίζεται και ως Mn(VII), με τη μορφή των οξειδωτικών υπερμαγγανικών ιόντων,  $MnO_4^-$ , εφόσον δεν υπάρχουν αναγωγικές ουσίες στο διάλυμα. Η κατάσταση Mn(III) σταθεροποιείται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων (π.χ. με φωσφορικά ιόντα), ενώ η κατάσταση Mn(VI), υπό τη μορφή μαγγανικών ιόντων,  $MnO_4^{2-}$ , υφίσταται μόνο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα και δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή. Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις π.χ. η Mn(IV) είναι σταθερές στη μορφή στερεών ενώσεων π.χ. το  $MnO_2$ .

Το μαγγάνιο ανήκει στην οικογένεια του σιδήρου και συνδέεται άμεσα με το Fe στις γεωχημικές διαδικασίες. Το Mn μπορεί να κινητοποιηθεί όταν βρίσκεται οξειδωμένο στα ορυκτά κατά τη διαδικασία της διάβρωσης και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα οξείδια Mn μετασχηματίζονται σε δευτερογενή ορυκτά του Mn, συχνά σε μορφές συγκριμάτων και κονδύλων. Κατά τη διάβρωση σε τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, το Mn δημιουργεί υπολειμματικές μορφές, ενώ σε πιο υγρό και ψυχρό κλίμα, το Mn ξεπλένεται κατά την όξινη διάλυση των ιζημάτων και των εδαφών.

Η σύνθετη ορυκτολογική και χημική συμπεριφορά του Mn και η συμμετοχή του σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες έχει οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού οξειδίων και υδροξειδίων μεταβλητής σταθερότητας και ιδιοτήτων. Τα φυσικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των ενώσεων του Mn και των ορυκτών του, ειδικά το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων και η μεγάλη επιφάνεια των άμορφων μορφών του δημιουργούν σημαντικές γεωχημικές και πεδοχημικές συνέπειες.

#### 3.3.1 Mn στα εδάφη

Η περιεκτικότητα του Mn στα εδάφη παρουσιάζει μια ποικιλομορφία με τιμές από 10 έως 9000 ppm. Ο μέση παγκόσμια τιμή στα εδάφη έχει υπολογιστεί στα 437 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 2001). Η μεγάλη αυτή διακύμανση στις τιμές των εδαφών σπάνια συσχετίζεται με την εδαφολογική ταξινόμηση, αλλά συνδέεται θετικά με την περιεκτικότητα σε άργιλο. Τα υψηλά κυρίως επίπεδα Mn συνδέονται με την παρουσία μαφικών πετρωμάτων, με εδάφη πλούσια σε Fe ή/και οργανική ουσία και με εδάφη σε ξηρές ή ημιάγονες κλιματολογικά περιοχές.

Οι κύριες ιοντικές μορφές του Mn που συναντώνται συνήθως στα εδάφη είναι οι ακόλουθες (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004):

- Κατιόντα:  $Mn^{2+}$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnHCO_3^+$ ,  $Mn_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Mn_2OH^{3+}$
- Ανιόντα:  $MnO_4^-$ ,  $HMnO_2^-$ ,  $Mn(OH)_3^-$ ,  $Mn(OH)_4^{2-}$

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Όλες οι ενώσεις του Μn αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά συστατικά για το έδαφος, μιας και αυτό το μέταλλο είναι ουσιαστικό συστατικό της διατροφής των φυτών και παράλληλα ελέγχει τη μικροβιακή δραστηριότητα στα εδάφη. Η κινητικότητα του στα εδάφη εξαρτάται ιδιαίτερα από το pH και την οξειδοαναγωγική ικανότητα, με τιμή στα 7,6 κατά αναλογία σε όξινα εδάφη (pH 2,5) και στα 270 σε αλκαλικά (pH 9-10), ανάλογα με τις εδαφολογικές ιδιότητες (Karczewska, 2002). Γενικά, το Μn είναι ιδιαίτερα ευκίνητο σε όξινο pH. Σε συγκεκριμένες αναγωγικές συνθήκες στο έδαφος όπως στην περίπτωση κακώς αεριζόμενων εδαφών με pH > 6,0 ή καλώς αποστραγγισμένων με pH < 5,5, η κινητικότητα του Μn αυξάνεται και περνάει εύκολα στα φυτά.

### 3.3.2 Μn στα φυτά

Το περιεχόμενο του Μn στα φυτά είναι αποτέλεσμα τόσο των χαρακτηριστικών των φυτών όσο και του διαθέσιμου Μn στο έδαφος, το οποίο ελέγχεται κυρίως από τις εδαφολογικές συνθήκες. Αν και η λήψη του Μn ελέγχεται μέσω μεταβολικών διαδικασιών, ενώ παρατηρείται και παθητική απορρόφησή του, ειδικά σε υψηλά ή/και τοξικά επίπεδα.

Οι περιεκτικότητες του Μn κυμαίνονται ανάλογα με το είδος του φυτού, το μέρος του φυτού και τη φάση του κύκλου του. Μάλιστα αυξημένες περιεκτικότητες έχουν παρατηρηθεί στα γηραιότερα μέρη του φυτού. Μεταξύ των βρώσιμων φυτών, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Μn έχουν βρεθεί στο σιτάρι με ένα μέσο όρο να κυμαίνεται στα 27-50 ppm. Οι σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ριζών και των μικροοργανισμών μπορούν να έχουν επιπτώσεις στη φυτοδιαθεσιμότητα του Μn (Marschner και Rengel, 2005). Από τα κυτταρικά μέρη των φυτών αυτά που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην ανεπάρκεια Μn, είναι οι χλωροπλάστες με αρχικά εμφάνιση μειωμένης χλώρωσης των νέων φύλλων και σταδιακά ανάπτυξη νεκρωμένων, κοκκινωπών και καφετιών σημείων στα φύλλα και αμαύρωση των ριζών. Τα σημεία που έχουν προσβληθεί δεν αναπτύσσουν αντίσταση στις ασθένειες και στον παγετό.

Η περίσσεια φυτοδιαθεσιμότητας σε Μn συνδέεται με διάφορες εδαφολογικές ιδιότητες, όπως είναι η υψηλή οξύτητα (pH < 5.5), οι αναερόβιες συνθήκες και ο φτωχός αερισμός. Η ανάπτυξη τοξικότητας Μn στα φυτά μπορεί να εμφανιστεί επίσης σε ιδιαίτερα αλκαλικά εδάφη με pH ≈ 8, όπου μπορούν να διαμορφωθούν σύνθετα ανιόντα Μn. Υπάρχει μια μεγάλη διαφορά μεταξύ των διάφορων ειδών φυτών και των γενοτύπων τους στην ευαισθησία σε Μn. Μεταξύ των ειδών συγκομιδής, τα δημητριακά, τα όσπρια και οι πατάτες είναι τα πιο ευαίσθητα στην υπερβολική περιεκτικότητα Μn. Η ανάπτυξη τοξικών επιπέδων Μn συνδέεται κυρίως με την εξασθενημένη ανάπτυξη των λειτουργιών μερικών ενζύμων και ορμονών, καθώς επίσης και στη σύνθεση αμινοξέων. Τα φυτά που είναι ανθεκτικά στη υψηλή περιεκτικότητα σε Μn έχουν την δυνατότητα να το συσσωρεύουν στις ρίζες ή/και να το καθιζάνουν στην επιδερμίδα τους υπό τη μορφή ΜnO<sub>2</sub>.

Η βιοχημεία του Μn ελέγχεται από τις αλληλεπιδράσεις με διάφορα στοιχεία και ιδιαίτερα με Fe και Co. Γενικά, ο Fe και το Μn συσχετίζονται στις μεταβολικές

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

λειτουργίες τους, και σε κατάλληλα επίπεδα και αναλογία (η αναλογία Fe/Mn πρέπει να κυμαίνεται από 1,5 έως 2,5) είναι μια προϋπόθεση για την ανάπτυξη υγιών φυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.4 Σίδηρος (Fe)

Αργυρόχρωμο μέταλλο και ένα από τα σημαντικότερα συστατικά της λιθόσφαιρας. Το μέσο περιεχόμενό του στο γήινο φλοιό είναι περίπου 5%. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι περιορισμένη και ο ίδιος αποτελεί ένα από τα βασικά στοιχεία κάθε οργανισμού. Οι ενώσεις του είναι τοξικές εάν ληφθούν σε μεγάλες σχετικά ποσότητες και ειδικά υπό τη μορφή Fe(II) σε σχέση με Fe(III). Κύρια ορυκτά από τα οποία παράγεται το μέταλλο είναι εκείνα που δεν περιέχουν S, P, As, όπως είναι ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ο λειμωνίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 3H<sub>2</sub>O), ο σιδηρίτης (FeCO<sub>3</sub>), και ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>) κ.α.

Η γεωχημική συμπεριφορά του Fe είναι σύνθετη και καθορίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος από την εύκολη αλλαγή της κατάστασης οξειδώσεώς του ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες. Ο σίδηρος εμφανίζεται παρόμοιος στη χημική συμπεριφορά με άλλα μέταλλα, ειδικά με Co και Ni. Η συμπεριφορά του συνδέεται στενά με την κύκλο του O, S, και C. Οι σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του Fe σε υδατικά διαλύματα είναι η Fe(II) και η Fe(III). Τα άλατα του Fe(II) και Fe(III) συμπεριφέρονται ως ήπια αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα, αντιστοίχως. Σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα ισχυρά οξειδωτικά, οξειδώνουν τις ενώσεις του Fe προς τα ασταθή σιδηρικά ανιόντα, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Γενικά κατά την οξείδωση και σε αλκαλικές συνθήκες παρατηρείται καθίζηση Fe, ενώ σε όξινες συνθήκες κυριαρχεί η κινητοποίηση των ενώσεων του Fe. Η σύνθετη γεωχημική συμπεριφορά του Fe που συνδέθηκε με τη συμμετοχή του σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες, οδήγησε όπως και στην περίπτωση του Mn, στο σχηματισμό μεγάλου αριθμού οξειδίων και υδροξειδίων.

#### 3.4.1 Fe στα εδάφη

Η περιεκτικότητα του Fe στα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 10%. Στα εδάφη ο Fe εμφανίζεται κυρίως με μορφές οξειδίων και υδροξειδίων, ως άμορφες ενώσεις, πλήρωση σε ρωγμές και φλέβες και επίστρωμα σε άλλα ορυκτά. Συχνά ο Fe σχηματίζει χηλικές ενώσεις με χουμικές και μη οργανικές ουσίες, κυρίως στα ανώτερα τμήματα των στρωμάτων. Πολλές αντιδράσεις συμμετέχουν στη διαλυτότητα του Fe στο έδαφος, αλλά οι κυριότερες είναι η υδρόλυση και ο σχηματισμός περίπλοκων τύπων. Η κινητικότητά του συνδέεται κυρίως με τη διαλυτότητα των άμορφων ένυδρων οξειδίων του Fe<sup>3+</sup> και του Fe<sup>2+</sup>. Εντούτοις, ο σχηματισμός άλλων ενώσεων του Fe, όπως είναι τα φωσφορικά άλατα, τα σουλφίδια, και τα ανθρακικά άλατα τροποποιούν πολύ τη διαλυτότητά του.

Οι ιοντικές μορφές του Fe που κυρίως εμφανίζονται στα εδάφη είναι (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004):

Κατιόντα : Fe<sup>2+</sup>, FeCl<sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>

Ανιόντα : Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Στα διαποτισμένα εδάφη, η μετατροπή του Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup> επηρεάζεται τόσο από τους αβιοτικούς όσο και από τους βιοτικούς παράγοντες και οδηγεί σε μια αύξηση της κινητικότητάς του. Επίσης μερικοί ανθρωπογενείς παράγοντες, όπως η όξινη βροχή, τα όξινα λιπάσματα, η υψηλή εισαγωγή οργανικού υλικού, μπορούν να

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

αυξήσουν την κινητικότητα του στα περισσότερα εδάφη. Κατά συνέπεια, η γεωχημική και εδαφοχημική ανακύκλωση του Fe συνδεόμενες με την κινητικότητα του και τη φυτοδιαθεσιμότητά του, μπορεί να αλλάξουν σημαντικά (Zonn, 1982).

Ο σίδηρος είναι ένα άριστο μεταλλικό υλικό για την περιβαλλοντική αποκατάσταση, με αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση των ανόργανων ρύπων (Kaplan et al., 2002). Η αυξανόμενη αναλογία του μαγνητικού Fe προς στον κανονικό Fe στα εδάφη, συγκρινόμενος με την περιεκτικότητα του στα μητρικά πετρώματα, παρουσιάζει το μέγεθος της βιομηχανικής ρύπανσης. Η σκόνη από την επεξεργασία μετάλλων εμφανίζει μεγαλύτερη μαγνητική ευαισθησία από τα ορυκτά του Fe.

### 3.4.2 Fe στα φυτά

Τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα της λήψης Fe από τα φυτά και της μεταφοράς του μεταξύ των οργανιδίων των φυτών μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- διάφορα είδη μπορούν να απορροφούν, κυρίως  $Fe^{2+}$ , αλλά και  $Fe^{3+}$ , καθώς και χηλικές ενώσεις του Fe
- στη ριζόσφαιρα είναι δυνατή η μετατροπή του  $Fe^{3+}$  σε  $Fe^{2+}$ , που είναι η θεμελιώδης μορφή που απορροφούν τα περισσότερα είδη
- σε συνθήκες ανεπάρκειας Fe, το ριζικό σύστημα (ειδικά των δημητριακών) απελευθερώνει ειδικά οξέα που είναι ικανά να κινητοποιήσουν τον Fe.

Η εμφάνιση τοξικών επιπέδων Fe και η αντίσταση των φυτών στην περίσσεια αυτού του μετάλλου μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

- φυτά με αυξημένη περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, όπως Ca και  $SiO_2$ , μπορούν να προσαρμοστούν στην αυξανόμενη περιεκτικότητα σε Fe
- το ριζικό σύστημα του ρυζιού, αλλά και άλλων ειδών, είναι σε θέση να οξειδώσουν το Fe και να το αποθέσουν στην επιφάνεια της ρίζας
- η αντίσταση των φυτών στην περίσσεια του Fe εμφανίζεται με οξείδωση, ακινητοποίηση και αποκλεισμό των ευκίνητων μορφών του Fe από τις ρίζες τους.
- φυτά που αναπτύσσονται σε καλά-αερισμένα εδάφη δεν είναι ιδιαίτερα ανεκτικά στα υψηλά επίπεδα Fe.

Η κατάλληλη περιεκτικότητα των φυτών σε Fe είναι σημαντική τόσο για τον μεταβολισμό τους, όσο και για τη θρεπτική αξία στην τροφική αλυσίδα (άνθρωποι, ζώα). Η ικανότητα των φυτών να απορροφούν το Fe ποικίλει και εξαρτάται από τις μεταβαλλόμενες συνθήκες του εδάφους και του κλίματος, από το στάδιο ανάπτυξης του φυτού και από συγκεκριμένες ιδιότητες του γενοτύπου.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.5 Χαλκός (Cu)

Οι ενώσεις του χαλκού είναι τοξικές. Ο Cu στο γήινο φλοιό παρουσιάζει συγκέντρωση μεταξύ 25-75 ppm. Η συσχέτισή του με τα πετρώματα εμφανίζει μια τάση αύξησης της περιεκτικότητας σε μαφικά πυριγενή πετρώματα και σε αργιλώδη ιζήματα, εντούτοις, αποκλείεται από τα ανθρακικά πετρώματα. Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ), ο κυπρίτης ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ο χαλκοσίνης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο μαλαχίτης [ $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ], ο αζουρίτης [ $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ]. Πολύ σπάνια συναντάται και ως μεταλλικός ("αυτοφυής") χαλκός.

Σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cu σε υδατικά διαλύματα είναι η Cu(II), που χαρακτηρίζεται από το κυανό έως κυανοπράσινο χρώμα των διαλυμάτων των διαφόρων αλάτων του. Ο Cu εμφανίζεται και ως Cu(I), αυτή όμως η οξειδωτική κατάσταση δεν είναι σταθερή παρά μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων, π.χ.  $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ , ή υπό τη μορφή στερεών και δυσδιάλυτων αλάτων όπως τα αλογονίδια CuX (X: Cl, Br, I). Σε αντίθεση με τις ενώσεις του Cu(II), οι ενώσεις του Cu(I) είναι άχρωμες.

#### 3.5.1 Cu στα εδάφη

Η μέση συγκέντρωση του Cu στα εδάφη διαφόρων ειδών σε ολόκληρο τον κόσμο υπολογίζεται ότι κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 ppm (Alloway, 1995). Ωστόσο, η μέση τιμή σε όξινα ψαμμιτικά εδάφη είναι στα 8 ppm και 80 ppm στα βαριά πηλώδη εδάφη (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Στα περισσότερα εδάφη διακρίνεται η μορφή του ιόντος  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  κυρίως σε αργιλώδη. Βέβαια ανάλογα με την τιμή του pH ο Cu παρουσιάζεται με ποικίλες μορφές:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{CuCO}_3^0$ ,  $\text{CuCl}^0$  (McBride, 1981; Alloway, 1995).

Η συμπεριφορά, η φυτοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα του Cu επηρεάζονται από τη μορφή εμφάνισής του και δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωσή του (Allen, 1993). Διάφορες εδαφολογικές μεταβλητές (pH, οργανική ουσία, οξείδωση και αναγωγή δυναμικού, εδαφολογική σύσταση, ορυκτή σύνθεση, θερμοκρασία, και καθεστώς ύδατος) ελέγχουν τη διαλυτότητά του και έτσι τη βιολογική διαθεσιμότητά του. Η κινητικότητα του Cu μειώνεται ειδικά παρουσία μεγάλων ορυκτών κολλοειδών με επιστρώματα αλοξυδροξειδίων του Fe από μόρια υδροξειδίων του Al, Mn, Fe και από οργανική ουσία (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

#### 3.5.2 Cu στα φυτά

Η συγκέντρωση του χαλκού στα φυτά ποικίλει και ελέγχεται από διάφορους παράγοντες εκ των οποίων η κινητικότητα του Cu στα εδάφη και οι ιδιότητες των φυτών παίζουν καθοριστικό ρόλο. Η μέση σύσταση του Cu σε σιτηρά είναι στα 3,8-6,7 ppm και σε φυλλώδη λαχανικά στα 3-8 ppm. Ο χαλκός, το ουσιαστικό μέταλλο των φυτών, είναι ένα συστατικό διάφορων «βασικών» ενζύμων και ελέγχει σημαντικές λειτουργίες στις φυσιολογικές διαδικασίες, όπως:

- φωτοσύνθεση και αναπνοή
- μεταβολισμός υδατανθράκων και νιτρικών αλάτων
- περατότητα ύδατος

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

- αναπαραγωγή
- ανθεκτικότητα στις ασθένειες

Ο χαλκός είναι ελαφρώς ευκίνητος στα φυτά μιας και δεσμεύεται έντονα από το άζωτο και τις πρωτεΐνες. Σε περίπτωση ανεπάρκειας Cu, τα φυτά μπορούν να αυξηθούν κανονικά για μια σύντομη περίοδο, αλλά θα υπάρξει μια άνιση ανακατανομή του Cu από τα παλιά φύλλα και τις ρίζες, προκαλώντας χλώρωση και νέκρωση ακρών των νέων φύλλων.

Στη ρίζα ή τη ριζόσφαιρα, ο Cu βρίσκεται με σύνθετη μορφή, αλλά η λήψη και η δυνατότητα διακίνησής του είναι μια λειτουργία του  $\text{Cu}^{+2}$ . Όταν η συνολική περιεκτικότητα του εδάφους σε Cu είναι μεταξύ 25-40 ppm και  $\text{pH} < 5,5$  μπορεί το επίπεδο του  $\text{Cu}^{2+}$  στο έδαφος να γίνει τοξικό για πολλά ψηλά φυτά (Baker et al., 1994). Ως εκ τούτου, το pH στο έδαφος διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στη διαθεσιμότητα και στην τοξικότητα για πολλά είδη φυτών. Τα πιο κοινά χαρακτηριστικά συμπτώματα της τοξικότητας του  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Cu}^+$  είναι: (i) δυσμορφία ρίζας, (ii) ζημία στη διαπερατότητα μεμβρανών, (iii) παρεμπόδιση της φωτοσυνθετικής μεταφοράς ηλεκτρονίων, (iv) ζημία στο DNA, και (v) ακινητοποίηση του Cu στις μεμβράνες και στα πρωτεϊνικά μόρια.

Μερικά φυτά από την οικογένεια της μέντας όπως το είδος *Aeolanthus bifolius* και *Becium homblei* είναι καλοί δείκτες των αποθέσεων Cu και όταν φύονται σε έδαφος πλούσιο σε μέταλλα παρουσιάζουν επίπεδα Cu της τάξεως των 13.700 και 1.000 ppm, αντίστοιχα (Hutchinson, 1979, Jenkins, 1980).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.6 Ψευδάργυρος (Zn)

Αρκετά δραστικό μέταλλο, προσβάλλεται από όλα τα οξέα και τις ισχυρές βάσεις. Οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σχετικά μικρή, ωστόσο μερικές από τις ενώσεις του απεδείχθησαν πειραματικά καρκινογόνες. Είναι πολύ ευκίνητος κατά τη διάρκεια των διαδικασιών διάβρωσης και οι ευκολοδιάλυτες ενώσεις του καθιζάνουν κατά την αντίδραση με ανθρακικά, ή προσροφάται από τα μεταλλεύματα και τις οργανικές ενώσεις, ειδικά κατά την παρουσία ανιόντων θείου. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Zn είναι η Zn(II).

Παρουσιάζεται ομοιόμορφα σε μαγματικά πετρώματα, ενώ στα ιζηματογενή είναι πιθανό να συγκεντρωθεί σε αργιλώδη ιζήματα. Τα πιο κοινά ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης [Zn(Fe)S], ο σμιθσονίτης (ή καλαμίνα) (ZnCO<sub>3</sub>) και πιο σπάνιο ο βιλλεμίτης (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

#### 3.6.1 Zn στα εδάφη

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει άνιση κατανομή στα εδάφη με την περιεκτικότητά του να κυμαίνεται μεταξύ 10 και 300 ppm, με ένα μέσο όρο στα 50 ppm (Malle, 1992). Η μέση παγκόσμια τιμή του Zn στα εδάφη είναι στα 64 ppm, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ασβεστόχαρα και σε οργανικά εδάφη. Στην πλειονότητα των εδαφών ο Zn είναι πολύ ευκίνητος αλλά τα κλάσματα αργίλου και το οργανικό υλικό έχουν την ικανότητα να τον δεσμεύουν ειδικά σε ουδέτερες και αλκαλικές τιμές pH (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Peganova and Edler, 2004; Shtangeeva et al., 2005b). Μάλιστα έχει υπολογιστεί ότι τα κλάσματα αργίλου μπορούν να δεσμεύσουν περίπου το 60% του Zn που υπάρχει στο έδαφος (Kabata-Pendias and Krakowiak, 1995).

Η συμπεριφορά και η φυτοδιαθεσιμότητα του Zn ελέγχονται από διάφορες εδαφολογικές παραμέτρους και ποικίλλουν πολύ στα διάφορα εδάφη (Mukherjee and Hartikainen, 2002). Τα πυριτικά, τα ανθρακικά και τα φωσφορικά άλατα καθώς και τα οξείδια και η οργανική ουσία μπορούν να συμβάλουν στην κατακράτησή του στο έδαφος (McBride et al., 1997). Στην εδαφική σύσταση, ο Zn εμφανίζεται με μορφές ελεύθερων και περιπλεγμένων ιόντων ως ακολούθως:

- κατιόντα: Zn<sup>2+</sup>, ZnCl<sup>+</sup> και ZnOH<sup>+</sup>, ZnHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>
- ανιόντα: ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, και ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

Η ισορροπία του Zn στα επιφανειακά εδάφη έχει συνοψιστεί για τα διάφορα οικοσυστήματα και έχει παρατηρηθεί ότι αυτό το μέταλλο υπερβαίνει την παραγωγή του λόγω της διύλισης του και της παραγωγής της βιομάζας. Εντούτοις, στα περισσότερα οικοσυστήματα η ανθρωπογενής προέλευση του Zn μπορεί ιδιαίτερα να επηρεάσει την υψηλή περιεκτικότητά του, ειδικά στα επιφανειακά εδάφη.

#### 3.6.2 Zn στα φυτά

Αν και η περιεκτικότητα του Zn στα φυτά ποικίλλει αρκετά, απεικονίζοντας την επιρροή των διαφορετικών παραγόντων των διαφόρων οικοσυστημάτων και των γενοτύπων, σε ορισμένα τρόφιμα και σανά εμφανίζει ίδιες τιμές περιεκτικότητας

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

(Siegert et al., 1986). Στα σιτηρά η μέση τιμή της παγκόσμιας περιεκτικότητάς του είναι μεταξύ 18 και 33 ppm, με χαμηλότερες τιμές στο ρύζι και υψηλότερες στη βρώμη.

Ο ψευδάργυρος διαδραματίζει ουσιαστικούς μεταβολικούς ρόλους στην ανάπτυξη των φυτών ως ένα ενεργό συστατικό ποικίλων ενζύμων, όπως διυδρογενάση, πρωτεϊνάσες, πεπτιδάσες και φωσφοϋρολάσες. Κατά συνέπεια, οι βασικές λειτουργίες του Zn συσχετίζονται με το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών, και του φωσφορικού άλατος και επίσης στο RNA και στους ριβοσωμικούς σχηματισμούς. Επηρεάζει τη διαπερατότητα των μεμβρανών και σταθεροποιεί τα κυνελοειδή συστατικά. Υπάρχουν στοιχεία ότι ο Zn υποκινεί την αντίσταση φυτών στον ξηρό και καυτό καιρό και επίσης στις βακτηριακές και μυκητιακές ασθένειες.

Η ανεπάρκεια ψευδάργυρου στα φυτά παρατηρείται γενικά όταν περιέχουν περιεκτικότητα μικρότερη των 20 ppm, ενώ τοξικά επίπεδα αναμένονται όταν υπερβαίνει τα 300-400 ppm (Boawn and Rasmussen 1971; Vitosh et al. 1994). Η φυτοτοξικότητα του Zn αναφέρεται σχετικά συχνά, ειδικά σε όξινα και βαριά λασπώδη εδάφη. Το όριο τοξικότητας εξαρτάται από τα είδη των φυτών και τους γενοτύπους τους, καθώς επίσης και από το στάδιο ανάπτυξης. Τα ευαίσθητα φυτά πεθαίνουν όταν η περιεκτικότητα του εδάφους σε Zn υπερβαίνει τα 100 ppm και η φωτοσύνθεση σταματά όταν είναι υψηλότερη από 178 ppm (Eisler, 1993). Μερικά είδη είναι γνωστά για την υπερσυσσώρευση του Zn, όπως τα είδη του γένους *Thlaspi* που μπορούν να περιέχουν πάνω από 10.000 ppm και χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών (Greger, 1999).

Η κινητικότητα του Zn στα φυτά ποικίλλει ιδιαίτερα ανάλογα με τα είδη και το επίπεδο διατροφής του Zn. Στις περισσότερες περιπτώσεις, εντούτοις, ο Zn είναι πιθανό να συγκεντρωθεί στα ώριμα φύλλα και στις ρίζες. Η ριζόσφαιρα διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση του Zn στις ρίζες.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.7 Υδράργυρος (Hg)

Μέταλλο ημιευγενές, προσβάλλεται από το θείο και τις θειούχες ενώσεις, που μαυρίζουν την αστραφτερή και ανακλαστική του επιφάνεια. Διαλύει πολλά μέταλλα (π.χ. Au, Ag, Zn, Sn, Cu, Pb, Cd) σχηματίζοντας αμαλγάματα (υγρά ή στερεά διαλύματα μετάλλων σε υδράργυρο). Δεν σχηματίζει αμάλγαμα με τον σίδηρο και για τον λόγο αυτό μεγάλες ποσότητες του φυλάσσονται και μεταφέρονται με ασφάλεια σε σιδηρά δοχεία.

Η περιεκτικότητα του υδραργύρου στο γήινο φλοιό είναι στα 0,02-0,06 ppm, αλλά είναι πιθανό να συγκεντρωθεί σε αργιλώδη ιζήματα και σε άνθρακα. Ο Hg στο περιβάλλον εμφανίζεται με διάφορες χημικές και φυσικές μορφές, συμπεριλαμβανομένου  $Hg^0$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgO$ ,  $HgS$ ,  $CH_3HgCl$  and  $(CH_3)_2Hg$  (Schroeder and Munthe, 1998) και κάθε είδος συμπεριφέρεται διαφορετικά στα διάφορα οικοσυστήματα. Κυριότερο ορυκτό του υδραργύρου είναι το κιννάβαρι ( $HgS$ ). Σπάνια ευρίσκεται και ως ελεύθερος υδράργυρος ("αυτοφυής") σε σχισμές και κοιλώματα άλλων ορυκτών.

Οι διαλυτές ενώσεις του είναι τοξικότερες. Εξαιρετικά πιο επικίνδυνες είναι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις, όπως π.χ. ο διμεθυλοϋδράργυρος,  $(CH_3)_2Hg$ , που σε ελάχιστες ποσότητες μπορούν να απορροφηθούν από το δέρμα και να είναι θανατηφόρες. Οι ατμοί του ίδιου του μετάλλου, που παράγονται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, είναι επίσης τοξικοί και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και καλός αερισμός κατά τη χρήση του. Οι ατμοί του είναι αόρατοι, αλλά επειδή απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, η σκιά τους μπορεί να εμφανιστεί σε φθορίζον πέτασμα που φωτίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία. Σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του Hg σε υδατικά διαλύματα είναι η  $Hg(I)$  και η  $Hg(II)$ , αν και ορισμένες ενώσεις (π.χ. οξειδία, θειούχα άλατα) του  $Hg(I)$  δεν είναι σταθερά, υφιστάμενα αυτοοξειδοαναγωγή προς την αντίστοιχη ένωση του  $Hg(II)$  και  $Hg(0)$ , π.χ.  $Hg_2O \rightarrow HgO + Hg$

#### 3.7.1 Hg στα εδάφη

Τις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας παρατηρούνται σε οργανικά εδάφη παρά σε αμμώδη ή πηλώδη. Η συμπεριφορά του Hg στα εδάφη εξαρτάται ιδιαίτερα από τα είδη του, τα οποία είναι αποτέλεσμα διάφορων εδαφολογικών παραμέτρων και αλληλεπιδράσεων με άλλα ιόντα (Yin et al., 1997). Στα εδάφη, οι μορφές του  $Hg^{2+}$  υποβάλλονται σε βιολογική και χημική αντίδραση σχηματίζοντας διαφορετικές ανόργανες και οργανικές ενώσεις, που ελέγχονται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH και η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό (Schuster, 1991). Ο Hg στα εδάφη εμφανίζει συνοπτικά τις ακόλουθες ιδιότητες ανάλογα με τη μορφή του:

- Εύκολη αεριοποίηση:  $Hg^0$  and  $(CH_3)Hg$
- Εύκολη διαλυτότητα:  $HgCl_2$ ,  $Hg(OH)Cl$ , and  $Hg(OH)_2$
- Χαμηλή κινητικότητα:  $CH_3Hg^+$  and  $CH_3HgS^-$

Η περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι πολύ μικρή περίπου στα 2,5 ppm και κυρίως στις κατιοντικές μορφές:  $Hg_2^{2+}$ ,  $HgCl^+$  και  $HgCH_3^-$ . Ωστόσο, μπορεί να σχηματίσει ανιόντα, όπως  $HgCl_3^-$  και  $HgS_2^{2-}$  (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Η φυτοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα του Hg στο σύστημα έδαφος – φυτό εξαρτάται από τις μορφές του στο έδαφος. Τα απλά άλατα Hg ή ο μεταλλικός Hg μπορούν να έχουν επικίνδυνες επιπτώσεις στα φυτά και στο βιόκοσμο του εδάφους λόγω της τοξικής φύσης της αέριας φάσης του Hg. Η εξάτμιση του Hg από τα εδάφη επιταχύνεται γενικά με τις μικροβιακές και μη-μικροβιακές διαδικασίες και το ποσοστό αεριοποίησης γίνεται μέγιστο όταν οι μικροβιακές διαδικασίες είναι εντονότερες (Andersson, 1979).

### 3.7.2 Hg στα φυτά

Η περιεκτικότητα του Hg στα φυτά, ιδίως σε τρόφιμα και σανά, έχει λάβει πρόσφατα πολλή προσοχή, λόγω της μεταβίβασής του στην τροφική αλυσίδα. Εντούτοις, η περιεκτικότητά του ποικίλλει ιδιαίτερα, ανάλογα με τα είδη των φυτών και τις συνθήκες ανάπτυξης και γενικά παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές στα δημητριακά παρά στα φυλλώδη λαχανικά.

Η ικανότητα των φυτών να λαμβάνουν τον Hg και να μπορούν να αναπτύξουν μια ανοχή στις υψηλές περιεκτικότητές του, όταν αυξάνονται σε ρυπασμένες περιοχές, διαφέρει ανάλογα με το είδος του φυτού. Φαίνεται ότι απορροφούν πιο εύκολα τον Hg εν διαλύσει, εντούτοις δεν υπάρχουν πολλά στοιχεία ότι αυξανόμενου του Hg στο έδαφος αυξάνεται αντίστοιχα και η περιεκτικότητα του Hg στα φυτά που να οφείλεται εν μέρει στη μεγάλη συσσώρευσή του στις ρίζες (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). Η αυξημένη περιεκτικότητα του Hg μπορεί να είναι τοξική τόσο για τα ψηλά φυτά όσο και για τους μικροοργανισμούς. Τα συμπτώματα της τοξικότητας από τον Hg συνήθως είναι:

- i. να σταματήσει η αύξηση των σποριόφυτων και των ριζών,
- ii. παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης,
- iii. παρεμπόδιση της λήψης K, και
- iv. μείωση της παραγωγής.

Τα πιο ευαίσθητα φυτά στην υπερβολική αύξηση του Hg είναι σακχαρότευτλα, καλαμπόκι, και τριαντάφυλλα. Βέβαια και μερικοί μικροοργανισμοί μπορούν να υποφέρουν από υψηλή περιεκτικότητα, άνω των 10 ppm Hg στο έδαφος.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.8 Μόλυβδος (Pb)

Μέταλλο ιδιαίτερα χρήσιμο, αλλά από τους γνωστούς περιβαλλοντικούς ρύπους, ο Pb με μεγάλη δραστηριότητα μπορεί να προκαλέσει επιβλαβείς επιπτώσεις σε ανθρώπους, ζώα και οικοσυστήματα. Εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως ως  $Pb^{2+}$  και οι ενώσεις του είναι συνήθως αδιάλυτες στα ύδατα. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II). Επίσης υπάρχει και η οξειδωτική κατάσταση Pb(IV), που δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Τυπική ένωση του Pb(IV) είναι το  $PbO_2$  (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο), όπως και ο  $Pb(CH_3COO)_4$ , που μπορεί να διαλυθεί σε άνυδρο  $CH_3COOH$  χωρίς να διασπαστεί και χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση. Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης (PbS), άλλα ορυκτά του είναι ο κερρουσίτης ( $PbCO_3$ ), ο αγγλεσίτης ( $PbSO_4$ ) και ο κροκοίτης ( $PbCrO_4$ ).

#### 3.8.1 Pb στα εδάφη

Η φυσική περιεκτικότητα του Pb στα εδάφη προέρχεται από τα μητρικά πετρώματα. Η αφθονία του στα ιζήματα οφείλεται στην περιεχόμενη άργιλο και στην κοκκομετρία της και έτσι τα αργιλώδη ιζήματα εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα συγκριτικά με τις άμμους, τους ψαμμίτες και τους ασβεστόλιθους. Η γενική μέση τιμή του στα διάφορα εδάφη έχει υπολογιστεί περίπου στα 25 ppm (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Ο μολύβδος δεν κατανέμεται ομοιόμορφα στους εδαφικούς ορίζοντες και αποκαλύπτει μια μεγάλη συσχέτιση με τα υδροξείδια, ειδικά του Fe και Mn. Οι συγκεντρώσεις τους σε Fe-Mn κονδύλους και σε συγκρίμματα μπορούν να είναι πολύ υψηλές, μέχρι και 20 000 ppm (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

Μεταξύ των διάφορων φυσικών και ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του Pb, οι επιπτώσεις των βιομηχανικών εκπομπών και η προηγούμενη χρήση του στα καύσιμα θεωρούνται ως οι μέγιστοι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσοστό μεταφοράς του Pb στο έδαφος υπερβαίνει τη φυσική αφαίρεσή του κατά 20 φορές και περισσότερο (Nriagu, 1988). Η βελτίωση των ρυπασμένων εδαφών από Pb έχει μελετηθεί ιδιαίτερα, προσδιορίζοντας είδη φυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοσυσσωρευτές όπως *Thlaspi* sp., καλαμπόκι, ηλιάνθος.

#### 3.8.2 Pb στα φυτά

Ο μολύβδος στα φυτά προέρχεται τόσο από το έδαφος όσο και από την ατμόσφαιρα. Η ποικίλη περιεκτικότητά του στα φυτά οφείλεται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Όταν τα φυτά αναπτύσσονται σε μη ρυπασμένες περιοχές, το επίπεδό του είναι σχετικά σταθερό. Η μικρότερη περιεκτικότητα (<1 ppm) είναι στους σπόρους των σιτηρών και στα φρούτα, ενώ η υψηλότερη (>1 ppm) στις ρίζες και στους βολβούς. Ο μολύβδος εμφανίζεται φυσικά σε όλα τα φυτά, εντούτοις δεν έχει ακόμα διαπιστωθεί η συσχέτισή του με κάποιον ουσιαστικό ρόλο στο μεταβολισμό τους. Η απορρόφηση του Pb από τη ρίζα είναι παθητική και έτσι το ποσοστό λήψης του από το έδαφος είναι μάλλον χαμηλό. Η μεταφορά του στα φυτά είναι πολύ περιορισμένη μιας και η μεγάλη αναλογία του συσσωρεύεται στις ρίζες. Εντούτοις, το αυξανόμενο επίπεδο του Pb σε μερικά φυτά έχει χρησιμοποιηθεί ως πολύ καλός δείκτης για γεωχημική έρευνα.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Η βιοδιαθεσιμότητα του εδαφικού Pb στα φυτά είναι περιορισμένη, αλλά μπορεί να ενισχυθεί από το χαμηλό pH του εδάφους, την οργανική ουσία και τα ανόργανα κολλοειδή, τα οξείδια σιδήρου και την περιεκτικότητα σε φώσφορο. Η ικανότητα δέσμευσης και ανταλλαγής των εδαφών είναι κρίσιμη στον καθορισμό της διαθεσιμότητας του Pb στα φυτά (Zimdahl and Koeppe, 1979). Τα κοινά συμπτώματα της υπερβολικής περιεκτικότητας Pb στα φυτά είναι σκούρα πράσινα φύλλα, μάρμαρα παλαιότερων φύλλων και καφετιές κοντές ρίζες.

Ο αερομεταφερόμενος Pb λαμβάνεται από τα φυτά μέσω του φυλλώματος, κατά συνέπεια η περιεκτικότητά του είναι πάντα υψηλότερη στα παλαιότερα μέρη των φυτών παρά στους βλαστούς ή τα λουλούδια (Bunzl and Kracke, 1984). Αυξημένη συγκέντρωση σε Pb έχει καταγραφεί σε διάφορα φυτά πλησίον στις ακόλουθες περιοχές: εργοστάσια χύτευσης μετάλλων, έδαφος δίπλα σε αυτοκινητόδρομο, αποθέματα μεταλλεύματος και εργοστάσια ανακύκλωσης Pb.

Η τοξικότητα του Pb εξαρτάται όχι μόνο από τη συνολική περιεκτικότητα αλλά και από τις μορφές του Pb. Η μεταβαλλόμενη αντοχή των φυτών παίζει σημαντικό ρόλο. Τα επίπεδα τοξικότητας του Pb στα φυτά από το έδαφος δεν είναι εύκολο να αξιολογηθούν, αλλά είναι βέβαιο ότι μια περιεκτικότητα εδαφολογικού Pb που κυμαίνεται από 100 έως 500 ppm θεωρείται ως υπερβολική (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 3.9 Αντιμόνιο (Sb)

Μεταλλοειδές με πολλές αλλοτροπικές μορφές από τις οποίες η πιο σταθερή έχει μεταλλική λάμψη, είναι σκληρή και εύθραπτη. Είναι στοιχείο σταθερό στον αέρα και δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα και βάσεις. Το Sb στις ενώσεις του εμφανίζεται με δύο εξίσου σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: ως Sb(III) και ως Sb(V). Οι ενώσεις του Sb(V) είναι μετρίως ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Οι ενώσεις του είναι τοξικές, λιγότερο όμως από τις αντίστοιχες ενώσεις του αρσενικού. Υπάρχουν πολλά αντιμονιούχα ορυκτά, από τα οποία το σπουδαιότερο είναι ο αντιμονίτης ( $Sb_2S_3$ ). Σχηματίζει μικτά θειούχα ορυκτά με πολλά άλλα μέταλλα, με τυπικά παραδείγματα τον τετραεδρίτη ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ) και τον βουλανζερίτη ( $Pb_5Sb_4S_{11}$ ). Σπάνια βρίσκεται και σε ελεύθερη μεταλλική μορφή ("αυτοφύες" αντιμόνιο).

#### 3.9.1 Sb στα εδάφη

Η περιεκτικότητα του υποβάθρου σε Sb στα επιφανειακά εδάφη κυμαίνεται από 0,05 έως 4,0 ppm. Το αντιμόνιο είναι ελαφρώς ευκίνητο στα εδάφη και στα ιζήματα δεδομένου ότι είναι συνδεδεμένο έντονα με τα μόρια που περιέχουν Fe, Mn και Al. Επίσης προσροφάται εύκολα όταν εμφανίζεται ως οξυανιόν σε τιμές pH ιδιαίτερα χαμηλές (Bhattacharya et al., 2002; Filella et al., 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002). Σε ρυπασμένα εδάφη πλησίον βιομηχανικών περιοχών το Sb εμφανίζει αρκετά υψηλή περιεκτικότητα στα επιφανειακά στρώματα και μειώνεται με το βάθος, που δείχνει ότι είναι μάλλον μη-αντιδραστικό και συνήθως ακίνητο οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου (Próess, 1994).

#### 3.9.2 Sb στα φυτά

Το αντιμόνιο δεν είναι απαραίτητο στα φυτά, εντούτοις είναι γνωστό ότι λαμβάνεται εύκολα από τα φυτά. Η περιεκτικότητά του ποικίλλει από <20 έως 1.130 ppm σε βρώσιμα φυτά που φύονται σε εδάφη μεταλλείων. Σε αυτά τα εδάφη, το Sb εμφανίζεται κυρίως με μορφή σουλφιδίου,  $SbS$ , που είναι ελαφρώς φυτοδιαθέσιμο σε ποσοστό 0,06 – 0,59% της συνολικής περιεκτικότητας σε Sb (Hammel et al., 2000). Η περιεκτικότητα του Sb σε γεωργικά φυτά κυμαίνεται από <2 έως 29 ppm, ενώ στα δέντρα και στους θάμνους που φύονται σε περιοχές μεταλλείων είναι μεταξύ 7 και 50 ppm (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)

Υπάρχει μια έλλειψη ερευνών πάνω στην τοξικότητα του Sb στα φυτά. Τα μόνα αποτελέσματα προέρχονται από το εργαστηριακό πείραμα των He και Yang (1999) που δείχνουν ότι το  $Sb^{3+}$ , στην υψηλότερη περιεκτικότητα των 1.000 ppm κατάφερε να μειώσει σημαντικά την παραγωγή του ρυζιού συγκριτικά με την αντίστοιχη προσθήκη του Sb ως  $Sb^{5+}$ .

### 4.1 Δειγματοληψία Υπαίθρου

Μετά τον προσδιορισμό της περιοχής έρευνας, απαιτείται όπως η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας να είναι προσεκτική, ώστε τα δείγματά να είναι αντιπροσωπευτικά. Η διαδικασία της δειγματοληψίας εδαφικών δειγμάτων και βλάστησης περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- i. Προσδιορισμός των συντεταγμένων της θέσης δειγματοληψίας με εξοπλισμό παγκοσμίου δορυφορικού συστήματος εντοπισμού θέσης (GPS).
- ii. Μετά την συλλογή της βλάστησης (κυρίως βρώσιμων χόρτων), πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος εδάφους με τη βοήθεια απλού δειγματολήπτη χειρός.
- iii. Τοποθέτηση χωριστά σε πλαστική σακούλα τόσο της βλάστησης όσο και των εδαφών με κατάλληλη σήμανση (ημερομηνία, σημείο δειγματοληψίας, κωδικός δείγματος) και μεταφορά στο εργαστήριο για προπαρασκευή και χημική ανάλυση.



Εικόνα 14. Τοπογραφικός χάρτης με τις θέσεις συλλογής δειγμάτων

Έγινε συλλογή δειγμάτων πετρώματος τόσο από την περιοχή του Λατομείου του Βαρνάβα όσο και μεταλλεύματος από την οροφή των ορυγμάτων αλλά και από τους σωρούς από τα τεμάχια του εκμεταλλευμένου πετρώματος (μάρμαρα) στα μεταλλεία Γραμματικού. Τα δείγματα έφεραν πλήρη σήμανση με τα στοιχεία της θέσης απόληψης (συντεταγμένες, υψόμετρο) και την ημερομηνία συλλογής.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

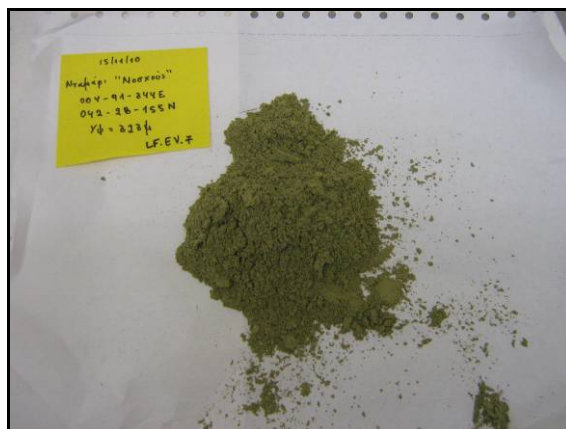
## 4.2 Προπαρασκευή Δειγμάτων

### 4.2.1 Εδαφικά δείγματα

- i. Αρχικά ξηραίνεται το δείγμα σε φούρνο χαμηλής θερμοκρασία (50°C).
- ii. Αποσβόλωση.
- iii. Κοσκίνηση του δείγματος προκειμένου να επιτύχουμε: α) την απομάκρυνση μεγάλων κομματιών από υλικά σχετικά φτωχά σε ιχνο-μέταλλα, β) την παραγωγή ενός λεπτοκοκκώδους ομογενούς προϊόντος.
- iv. Απομάκρυνση του κλάσματος των >2mm.
- v. Κονιοποίηση του κλάσματος των <2mm.
- vi. Διαλυτοποίηση του δείγματος.



Εικόνα 15. Κονιοποιητής.



Εικόνα 16. Κονιοποιημένο δείγμα βλάστησης

### 4.2.2 Δείγματα βλάστησης

- i. Δεν αφήνουμε τα δείγματα μέσα σε κλειστές πλαστικές σακούλες, γιατί αλλοιώνονται. Τα αφαιρούμε από τις σακούλες μεταφοράς και με προσοχή τα ξεπλένουμε καλά για να απομακρυνθεί ότι εδαφικό κλάσμα υπάρχει.
- ii. Τα απλώνουμε και τα αφήνουμε να στεγνώσουν σε κλειστό, αλλά φωτεινό μέρος.
- iii. Τα τοποθετούμε σε φούρνο χαμηλής θερμοκρασία (50°C).
- iv. Αποχωρισμός του υπέργειου τμήματος της βλάστησης από το ριζικό.
- v. Τεμαχισμός της βλάστησης.
- vi. Κονιοποίηση χωριστά του ριζικού από το υπέργειο τμήμα.

### 4.2.3 Δείγματα πετρώματος Βαρνάβα και μεταλλεύματος Γραμματικού

- i. Τα δείγματα αρχικά τεμαχίστηκαν με τη βοήθεια του σπαστήρα.
- ii. Τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 50°C.
- iii. Μέρος τους κονιοποιήθηκε προκειμένου στη συνέχεια να διαλυτοποιηθεί και να αναλυθεί.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

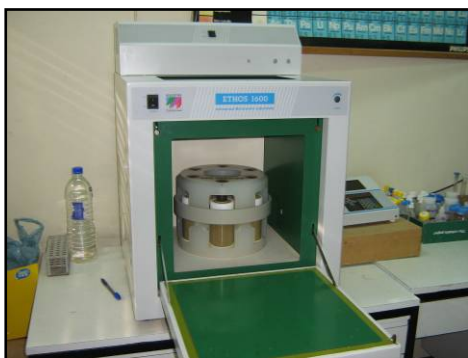
### 4.3 Μεθοδολογία χημικών αναλύσεων

#### 4.3.1 Διαλυτοποίηση εδαφικών δειγμάτων

Η διαλυτοποίηση και η χημική ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα πιστοποιημένα αναλυτικά εργαστήρια AcmeLabs στον Καναδά. Η διαλυτοποίηση έγινε με ζεστό ( $95^{\circ}\text{C}$ ) βασιλικό νερό ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ ). Κατά την αναλυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ICP-MS για τον προσδιορισμό μιας ευρύτερης σειράς στοιχείων (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se, Te) που συνδέεται με τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή διερεύνηση.

#### 4.3.2a Διαλυτοποίηση φυτικών δειγμάτων (εργαστήρια Πανεπιστημίου Αθηνών)

Η διαλυτοποίηση των φυτικών δειγμάτων, τόσο του υπέργειου τμήματος όσο και του ριζικού τους συστήματος έγινε με τη μέθοδο του αυτόκλειστου κάνοντας χρήση της συσκευής ETHOS 1600 Advanced Microwave Labstation χωρητικότητας 6 δειγμάτων και πραγματοποιήθηκε στο χημείο του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας.



Εικόνα 17. Αυτόκλειστο σύστημα διαλυτοποίησης φυτικών δειγμάτων. Αρχικά ζυγίζουμε 0,5 gr φυτικού δείγματος (υπέργειο ή υπόγειο) και το τοποθετούμε σε μία από τις έξι θήκες από teflon της συσκευής. Ενώ βρισκόμαστε στον απαγωγό προσθέτουμε με τη βοήθεια σταγονόμετρου τα οξέα: 6ml  $\text{HNO}_3$  (νιτρικό οξύ) και 1ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (υπεροξειδίο υδρογόνου ή πυκνό οξυζενέ). Εν συνεχεία ασφαλίζουμε τις θήκες στις ειδικές υποδοχές του συνοδευτικού κυλίνδρου και τον τοποθετούμε στην συσκευή ETHOS 1600 Advanced Microwave Labstation. Επιπλέον, στην συνοδευτική οθόνη, η διαλυτοποίηση διαρκεί 20 λεπτά περίπου. Η συσκευή δεν μπορεί να ανοιχτεί πριν το πέρας μιας μέρας, προκειμένου να εκτονωθεί η τελική πίεση των 100 bar.

Ακολουθεί η αραιώση των δειγμάτων, ανοίγοντας προσεκτικά τις κάμες και ξεπλένοντας τα τοιχώματά τους με απεσταγμένο νερό. Με τη βοήθεια των στατόρων και μικρών γυάλινων χωνιών μεταφέρουμε το διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή της φιάλης. Εάν στο διάλυμά υπάρχει ίζημα θα πρέπει να διηθηθεί με τη βοήθεια ηθμού N40, μιας και πρόκειται για οργανικό υλικό που δε μας ενδιαφέρει στις μετρήσεις μας.



Εικόνα 18. Διήθηση διαλυμάτων.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### **4.3.2β Διαλυτοποίηση φυτικών δειγμάτων (εργαστήρια του Καναδά ACME)**

Επιλέχθηκαν φυτικά δείγματα που αποστάλθηκαν για ανάλυση στα εργαστήρια ACME στον Καναδά, μιας και δεν υπήρχε η δυνατότητα πλήρους ανάλυσής τους στην παρούσα φάση στα εργαστήρια του τομέα. Στα εργαστήρια AcmeLabs στον Καναδά, τα φυτικά δείγματα διαλυτοποιούνται αρχικά με  $\text{HNO}_3$  και στη συνέχεια με ζεστό ( $95^\circ\text{C}$ ) βασιλικό νερό ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ ). Προκειμένου να επιτευχθούν χαμηλά όρια ανίχνευσης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ICP-MS για τον προσδιορισμό μιας ευρύτερης σειράς 37 στοιχείων (Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Tl, S, Ga, Se, Te).

#### **4.3.3 Διαλυτοποίηση δειγμάτων πετρώματος Βαρνάβα και μεταλλεύματος Γραμματικού (εργαστήρια του Καναδά ACME)**

Τα δείγματα που στάλθηκαν ήταν από το πέτρωμα του Λατομείου Βαρνάβα και από τα δείγματα μεταλλεύματος των μεταλλείων Γραμματικού. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης και ανάλυσης των δειγμάτων ήταν η ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε για τα εδαφικά δείγματα και διενεργήθηκε από τα εργαστήρια του Καναδά AcmeLabs.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 4.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

##### 4.4.1 Ποσοτικού προσδιορισμού

Ανάλογα με τα στοιχεία που θέλουμε να αναλύσουμε στα δείγματά μας επιλέγουμε την κατάλληλη μέθοδο βάσει των ορίων ανιχνευσιμότητας του κάθε στοιχείου από μια από τις ακόλουθες μεθόδους:

- i. Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS PERKIN ELMER 1100B) με σύστημα ατομοποίησης καυστήρα (φλόγα).
- ii. Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS HGA 400) με σύστημα ατομοποίησης εξαχνωτή θερμαινόμενου γραφίτη.



Εικόνα 19. Συσκευή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

##### 4.4.2 Ποιοτικού προσδιορισμού

- i. Μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)



Εικόνα 20. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή αναλύθηκαν ορυκτολογικά στο εργαστήριο του Πανεπιστημίου με τη βοήθεια της μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDS) τύπου GEOL JSM 5600 που είναι εξοπλισμένο με μικροαναλυτή OXFORD ISIS 300.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων ως μέσο παρατήρησης και μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις από 10 έως 1.000.000 φορές. Επιπλέον χαρακτηρίζεται για την ευκολία μεταβολής της μεγέθυνσης, το μεγάλο βάθος εστίασης και τη στερεογραφική τρισδιάστατη εικόνα του. Το SEM μας προσδιορίζει τη χημική σύσταση του δείγματός μας.

Προκειμένου να αναλυθεί ένα δείγμα με το SEM θα πρέπει πρώτα να προετοιμαστεί



Εικόνα 21. Συσκευές επιμετάλλωσης των δειγμάτων.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

κατάλληλα ως εξής:

- i. Κοπή, λείανση και στίλβωση του δείγματος, ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί η εσωτερική του δομή.
- ii. Επιμετάλλωση του δείγματος, ώστε να μην αποκτήσει ηλεκτροστατικό φορτίο. Τα δείγματά μας επιμεταλλώθηκαν με άνθρακα, προκειμένου να επιτύχουμε καλύτερα ποσοτικά και ποιοτικά αποτελέσματα στη λεπτή τομή του πετρώματός μας.

ii. Μέθοδος Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD = X-Ray Diffraction)



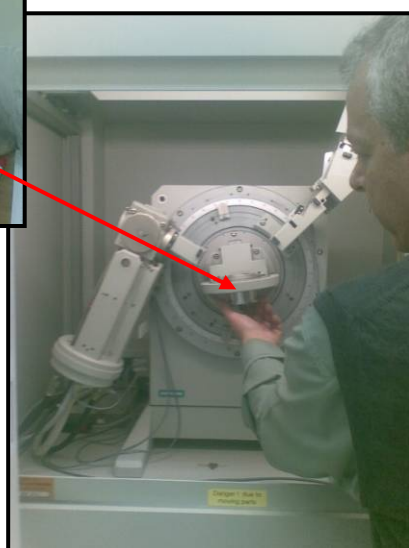
**Εικόνα 22. Κονιοποιημένο δείγμα σε αχάτινο γουδί.**

Επειδή θέλαμε να προσδιορίσουμε επακριβώς τα ορυκτά των δειγμάτων από πηλό, πέρα από τη χημική ανάλυση καταφύγαμε και στον ποιοτικό προσδιορισμό μέσω της μεθόδου XRD. Στο εργαστήριο του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη ανάλυση με χρήση του οργάνου SIEMENS D-5005 με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη.

Θα πρέπει να είναι πολύ καλά κονιοποιημένα, ώστε να μην υπάρχουν κόκκοι και υπάρξει πρόβλημα με τη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X. Ακολουθεί η τοποθέτηση του κονιοποιημένου δείγματος στην ειδική θήκη του XRD και θέτουμε σε εκκίνηση το μηχάνημα, αφού κάνουμε τις απαραίτητες ενέργειες μέσω του προγράμματος χειρισμού του (diffrac<sup>plus</sup>). Τελικό στάδιο της διαδικασίας είναι η αποτίμηση του ακτινοδιαγράμματος μέσω του προγράμματος EVA 10.0 που ανήκει στο πακέτο diffrac<sup>plus</sup>.



**Εικόνα 23. Θήκη τοποθέτησης δείγματος.**



**Εικόνα 24. Τοποθέτηση θήκης στην ειδική μαγνητική υποδοχή.**



**Εικόνα 25. Το XRD (SIEMENS D-500).**

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 4.5 Προσδιορισμός Υγρασίας (H<sub>2</sub>O) στα εδαφικά δείγματα

Αρχικά ζυγίστηκε μια ποσότητα εδαφικού δείγματος κοσκινισμένου (<2μ), της τάξεως των 2 γραμμαρίων, η οποία τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πορσελάνης. Εν συνεχεία τοποθετήθηκε για μία ώρα στον φούρνο στους 100°C. Ακολούθησε νέα ζύγιση και προσδιορίστηκε η υγρασία μέσω της σχέσης:

$$\% \text{ Υγρασία} = \frac{B_{\text{αρχικό}} - B_{\text{τελικό}(100^{\circ} \text{C})}}{B_{\text{εδάφους}}} * 100$$

#### 4.6 Προσδιορισμός Οργανικού Υλικού στα εδαφικά δείγματα

Αφού προσδιορίστηκε η υγρασία, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του οργανικού υλικού στα εδαφικά δείγματα, τοποθετήθηκαν τα χωνευτήρια στον φούρνο στους 350 °C για 90 min και ακολούθησε νέα ζύγιση. Το οργανικό υλικό υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\% \text{ οργανική ύλη} = \frac{B_{(100^{\circ} \text{C})} - B_{(350^{\circ} \text{C})}}{B_{\text{εδάφους}}} * 100$$

#### 4.7 Προσδιορισμός του pH/Eh στα εδαφικά δείγματα

Αρχικά αναδεύτηκαν 8 gr κοσκινισμένου εδαφικού δείγματος (<2μ), με 20 ml απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν για 15 min σε δονούμενη τράπεζα στους 200 κύκλους/ min. Στη συνέχεια το αφήσαμε να ηρεμήσει για 30 min, προκειμένου να καθιζάνει το έδαφος και το διάλυμα μας να διαχωριστεί σε δύο φάσεις. Στην υγρή του φάση βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο που μετρά το pH και το Eh από το πολύμετρο που είναι ειδικά για εδαφικά δείγματα του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας (Jenway, 3040 Ion Analyser).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### **4.8 Ποιοτικός έλεγχος**

Ο ποιοτικός έλεγχος των αναλύσεων στοχεύει στον έλεγχο της αξιοπιστίας της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε, προκειμένου να είναι σίγουρο ότι δεν έχουν επισέλθει είτε τυχαία είτε συστηματικά σφάλματα στις μετρήσεις, με αποτέλεσμα να επηρεάσουν τα συμπεράσματα της ερευνάς μας. Σε περίπτωση σφαλμάτων οι πιθανές πηγές σε κάθε γεωχημική έρευνα είναι κατά: α) τη δειγματοληψία, β) την προπαρασκευή του δείγματος, γ) τη χημική ανάλυση. Στην διαδικασία υπολογισμού του ποιοτικού ελέγχου προβήκαμε στον υπολογισμό της επαναληψιμότητας της αναλυτικής μεθόδου (προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων), της απόλυτης ακρίβειας της μέσω των πιθανών συστηματικών σφαλμάτων και τέλος του προσδιορισμού του ορίου ανιχνευσιμότητας μέσω των τυφλών δειγμάτων.

##### **4.8.1 Επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου (προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων)**

###### **• Φυτικά δείγματα και μεταλλεύματος από μεταλλείο Γραμματικού**

Στα φυτικά δείγματα όπως και αυτά του μεταλλεύματος από το μεταλλείο Γραμματικού δεν κατέσται δυνατόν να υπολογιστεί η πιθανότητα ύπαρξης τυχαίου σφάλματος μέσω του υπολογισμού της επαναληψιμότητας μιας και δεν υπήρχαν διπλές μετρήσεις στα δείγματά μας.

###### **• Εδαφικά δείγματα**

Στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκε έλεγχος στην επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου (analytical precision) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα εδαφικά δείγματα. Πρόκειται για μέθοδο προσδιορισμού τυχαίων σφαλμάτων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν διπλές αναλύσεις (A1, A2) σε n=3 τυχαία εδαφικά δείγματα και υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα με βάση τη μέση τιμή και την απόλυτη διαφορά μεταξύ των ζευγών μετρήσεων. Τα γραφήματα της επαναληψιμότητας 10% βάση των οποίων προσδιορίστηκε η τυπική απόκλιση στον κάτωθι πίνακα, βρίσκονται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Παρατηρούμε ότι η αναλυτική διαδικασία διαλυτοποιώντας με βασιλικό νερό που εφαρμόστηκε στα εδαφικά δείγματα (πίνακας 4.5.1) εμφανίζει γενικά συμφωνία στις μετρήσεις μιας και η επαναληψιμότητα είναι καλή με ποσοστό <10%. Ενώ τα στοιχεία Ti, Na και Hg παρουσιάζουν φτωχή επαναληψιμότητα (>10%), γεγονός που μας καταδεικνύει ότι στην ανάλυση των συγκεκριμένων στοιχείων έχουν επέλθει τυχαία σφάλματα.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

<b>Πίνακας 4.5.1</b>		
<b>Επαναληψιμότητα αναλυτικής μεθόδου για τα εδαφικά δείγματα</b>		
	<b>τυπική απόκλιση s (ppm)</b>	<b>επαναληψιμότητα <math>\rho=2*s</math> (%)</b>
<b>Cu</b>	1	2
<b>As</b>	3.8	7.6
<b>Pb</b>	3	6
<b>Zn</b>	1.8	3.6
<b>Ni</b>	0	0
<b>Co</b>	2	4
<b>Mn</b>	1.5	3
<b>Fe</b>	3.7	7.4
<b>Ca</b>	1.5	3
<b>P</b>	2	4
<b>Cr</b>	2	4
<b>Mg</b>	2	4
<b>Ti</b>	25	50
<b>Al</b>	2	4
<b>Na</b>	20	40
<b>K</b>	1	2
<b>Hg</b>	20	40
<b>Sc</b>	0	0

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 4.8.2 Απόλυτη ακρίβεια (πιθανά συστηματικά σφάλματα)

- **Εδαφικά δείγματα**

Ο υπολογισμός των συστηματικών αναλυτικών σφαλμάτων πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση ειδικά παρασκευασμένων δειγμάτων αναφοράς (HRMs = House Reference Materials) των εργαστηρίων ACME, τα οποία έχουν γνωστή συγκέντρωση, μιας και έχουν αναλυθεί πολλές φορές. Στη συγκεκριμένη αναλυτική σειρά δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν 2 HRMs, που ήταν το STD DS8 και STD OREAS45PA. Η σύγκριση της μετρούμενης συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς, τα οποία αναλύονται συγχρόνως με τα άγνωστα δείγματα, μπορεί να αποκαλύψει συστηματικές διαφορές στα αποτελέσματα της ανάλυσης (bias). Οι διαφορές αυτές μπορεί να είναι σταθερές για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του αναλυτή (translational bias) ή να μεταβάλλονται με αύξηση της συγκέντρωσης (rotational bias) (Αργυράκη, 2007).

Τα στατιστικά στοιχεία για τον υπολογισμό της αναλυτικής ακρίβειας των αποτελεσμάτων βάση των δειγμάτων αναφοράς STD DS8 και STD OREAS45PA, καθώς και η διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης των συστηματικών σφαλμάτων παρουσιάζονται στο παράρτημα (πίνακας 12.1.2). Από τα διαγράμματα αυτά προέκυψε ότι τα στοιχεία Mn, As, Ca, La εμφανίζουν σταθερό σφάλμα για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (translational bias), ενώ μεταβαλλόμενο σφάλμα (rotational bias) τα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Ni, U, Th, Sr, Sb, Bi, V, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, Hg, Ga. Τα στοιχεία Mo, Co, Fe, Cd, P, La, Cr, W, Sc δεν παρουσιάζουν συστηματικό σφάλμα.

Όσο αφορά τις μετρηθείσες τιμές (meas) σε σχέση με τις αντίστοιχες αποδεκτές συγκεντρώσεις (acc) των δειγμάτων αναφοράς εμφανίζουν ικανοποιητική συμφωνία μιας και η διαφορά τους δεν υπερβαίνει το  $\pm 10\%$ . Το μόνο στοιχείο που υπερβαίνει αυτή την αναλογία είναι το αντιμόνιο (Sb) και μόνο στο ένα δείγμα αναφοράς STD OREAS45PA. Μάλιστα η πλειοψηφία των αναλυθέντων στοιχείων παρουσιάζει σχετική αναλυτική ακρίβεια  $< \pm 3\%$ . Τα στοιχεία που η αναλυτική τους ακρίβεια κυμαίνεται μεταξύ  $\pm 3$  και  $\pm 10\%$  είναι τα Mo, Zn, P, Na και μόνο στο δείγμα αναφοράς STD OREAS45PA.

- **Φυτικά δείγματα**

Στα φυτικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν δύο άλλα HRMs, που ήταν το STD V14 και STD V16. Τα στατιστικά στοιχεία για τον υπολογισμό της αναλυτικής ακρίβειας των αποτελεσμάτων βάση των δειγμάτων αναφοράς, καθώς και η διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης (12.1.3). Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα προέκυψε ότι μεταβαλλόμενο σφάλμα (rotational bias) παρουσιάζουν τα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cd, Sr, Sb, Ca, P, La, Cr, Ba, Ti, S, Hg, Sc. Ενώ δεν παρουσιάζουν συστηματικό σφάλμα τα στοιχεία Mo, As, Mg, Al, K.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη συσχέτιση των μετρημένων τιμών (meas) με τις αντίστοιχες αποδεκτές συγκεντρώσεις (acc) των δειγμάτων αναφοράς διαπιστώθηκε η ύπαρξη στοιχείων που στο ένα από τα δύο δείγματα αναφοράς εμφάνιζε διαφορά μεγαλύτερη του  $\pm 10\%$ . Συγκεκριμένα στο δείγμα αναφοράς STD

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

V14 εμφάνιζαν τα στοιχεία Mo, Pb, La, Ba, ενώ στο STD V16 τα στοιχεία Cu, Ni, Fe, Cd, Sr, P, Cr, Hg. Το στοιχείο Sb παρουσιάζει γενικά συστηματική διαφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Γενικά η πλειοψηφία των αναλυθέντων στοιχείων παρουσιάζει σχετική αναλυτική ακρίβεια  $< \pm 10\%$ . Μάλιστα  $< \pm 3\%$  παρουσίασε το **αργίλιο**, ενώ στο δείγμα αναφοράς STD V14 εμφάνιζαν τα στοιχεία Co, Fe, Sr, Cr, Ti, K, Sc και στο STD V16 το La. Τα στοιχεία με έντονη γραφή παρουσίασαν απόλυτη αναλυτική ακρίβεια. Τα στοιχεία που η αναλυτική τους ακρίβεια κυμαίνεται μεταξύ  $\pm 3$  και  $\pm 10\%$  είναι τα Zn, Co, Mn, As, Ca, Mg, Hg, ενώ μόνο στο δείγμα αναφοράς STD V14 τα Cu, Ni, Cd, P, και στο STD V16 τα Mo, Pb, Ba, Ti, K.

Όσο αφορά τα στοιχεία που το συστηματικό σφάλμα τους υπερβαίνει την τιμή του  $\pm 10\%$ , όπως συμβαίνει παρακάτω και στα δείγματα μεταλλεύματος από το Γραμματικό, πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι οι προσδιοριζόμενες και οι αναμενόμενες μετρήσεις στην παρούσα εργασία διαφέρουν κατά πολύ από τις αντίστοιχες των HRMs στα συγκεκριμένα στοιχεία, δηλαδή αναφέρονται σε διαφορετικές τάξεις μεγέθους.

- **Δείγματα μεταλλεύματος μεταλλείο Γραμματικού**

Τα HRMs που στη συγκεκριμένη περίπτωση αναλύθηκαν από το ACME ήταν το STD DS8 και το STD OREAS45CA. Ο υπολογισμός των πιθανών συστηματικών σφαλμάτων παρουσιάζεται στο παράρτημα στον πίνακα 12.1.4. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα διαγράμματα προέκυψε ότι δεν παρουσιάζουν συστηματικό σφάλμα τα στοιχεία Mo, Pb, Fe, As, Mg, Bi. Ενώ τα στοιχεία Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Th, Sr, Sb, V, Ca, La, Cr, Ba, Ti, Al, Na, K, Hg, Sc, Ga εμφανίζουν μεταβαλλόμενο σφάλμα (rotational bias) και τα στοιχεία Cd, P σταθερό σφάλμα (translational bias) για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων.

Όσο αφορά τις μετρηθείσες τιμές (meas) σε σχέση με τις αντίστοιχες αποδεκτές συγκεντρώσεις (acc) των δειγμάτων αναφοράς εμφανίζουν ικανοποιητική συμφωνία μιας και η διαφορά τους δεν υπερβαίνει το  $\pm 10\%$ . Υπάρχουν βέβαια στοιχεία που υπερβαίνουν αυτή την αναλογία όπως είναι το αντιμόνιο (Sb), ο υδράργυρος (Hg) και το σκάνδιο (Sc). Διαπιστώθηκε η ύπαρξη και στοιχείων που φέρουν ποσοστό μεγαλύτερο του  $\pm 10\%$  μόνο στο ένα δείγμα αναφοράς, συγκεκριμένα στο STD DS8 τα στοιχεία Th, La, Ti και στο STD OREAS45CA τα στοιχεία Co, Cd, V, Na, K.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 4.8.3 Προσδιορισμός ορίου ανιχνευσιμότητας

Η χρήση τυφλών δειγμάτων (BLK), (πρόκειται για δείγματα όμοια με τα HRMs μόνο που είναι μηδενικής συγκέντρωσης) βοηθά στον προσδιορισμό του ορίου ανιχνευσιμότητας του κάθε στοιχείου (MDL = Material Detection Limit) και στην παρούσα εργασία αποτυπώνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.5.3					
Φυτικά δείγματα (βλαστός, ρίζα)		Εδαφικά δείγματα & Πέτρες λατομείο Βαρνάβα		Δείγμα μεταλλεύματος μεταλλείο Γραμματικού	
Στοιχείο	MDL	Στοιχείο	MDL	Στοιχείο	MDL
Mo	0.01 ppm	Mo	0.1 ppm	Mo	0.1 ppm
Cu	0.01 ppm	Cu	0.1 ppm	Cu	0.1 ppm
Pb	0.01 ppm	Pb	0.1 ppm	Pb	0.1 ppm
Zn	0.1 ppm	Zn	1 ppm	Zn	1 ppm
Ni	0.1 ppm	Ni	0.1 ppm	Ag	0.1 ppm
Co	0.01 ppm	Co	0.1 ppm	Ni	0.1 ppm
Mn	1 ppm	Mn	1 ppm	Co	0.1 ppm
As	0.1 ppm	As	0.5 ppm	Mn	1 ppm
U	0.01 ppm	U	0.1 ppm	As	0.5 ppm
Th	0.01 ppm	Th	0.1 ppm	Au	0.5 ppm
Sr	0.5 ppm	Sr	1 ppm	Th	0.1 ppm
Cd	0.01 ppm	Cd	0.1 ppm	Sr	1 ppm
Sb	0.02 ppm	Sb	0.1 ppm	Cd	0.1 ppm
Bi	0.02 ppm	Bi	0.1 ppm	Sb	0.1 ppm
V	2 ppm	V	2 ppm	Bi	0.1 ppm
La	0.01 ppm	La	1 ppm	V	2 ppm
Cr	0.1 ppm	Cr	1 ppm	Ba	1 ppm
Ba	0.1 ppm	Ba	1 ppm	W	0.1 ppm
Ti	1 ppm	Ti	0.001 ppm	Hg	0.01 ppm
B	1 ppm	W	0.1 ppm	Sc	0.1 ppm
W	0.1 ppm	Hg	0.01 ppm	Tl	0.1 ppm
Sc	0.1 ppm	Sc	0.1 ppm	Se	0.5 ppm
Tl	0.02 ppm	Ga	1 ppm	Fe	0.01 %
Se	0.1 ppm	Fe	0.01 %	Ca	0.01 %
Ga	0.1 ppm	Ca	0.01 %	P	0.001 %
Fe	0.001 %	P	0.001 %	Mg	0.01 %
Ca	0.01 %	Mg	0.01 %	Al	0.01 %
P	0.001 %	Al	0.01 %	Na	0.001 %
Mg	0.001 %	Na	0.001 %	K	0.01 %
Al	0.01 %	K	0.01 %		
Na	0.001 %				
K	0.01 %				
S	0.01 %				

### 5.1 Ποσοτικός προσδιορισμός

Ακολουθούν οι πίνακες των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων τόσο για τα εδαφικά δείγματα (πίνακας 5.1.4) αλλά και αδημοσίευτα στοιχεία εδαφικών δειγμάτων του λατομείου Βαρνάβα της κ. Μ. Οικονόμου (πίνακας 5.1.8), όσο και των δειγμάτων της βλάστησης (πίνακας 5.1.1, 5.1.2), των πετρωμάτων του Λατομείου Βαρνάβα (πίνακας 5.1.6) και του μεταλλεύματος από τα μεταλλεία Γραμματικού (πίνακας 5.1.7).


Τα εδαφικά δείγματα αναλύθηκαν στα πιστοποιημένα αναλυτικά εργαστήρια του Καναδά ACME και στο κεφάλαιο 7.1 του ποιοτικού προσδιορισμού έχουν αποτυπωθεί και τα όρια ανιχνευσιμότητας (MDL) της αναλυτικής μεθόδου για το κάθε στοιχείο όπως προέκυψε από την μέτρηση των τυφλών δειγμάτων. Στους πίνακες περιεκτικότητας σε ιχνοστοιχεία των εδαφικών δειγμάτων προστέθηκαν και τα αποτελέσματα των διπλών μετρήσεων για τον προσδιορισμό της υγρασίας, του οργανικού υλικού και του pH/Eh που υπολογίστηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας –Γεωχημείας.

Τα δείγματα της βλάστησης αρχικά αναλύθηκαν στα εργαστήρια του Πανεπιστημίου Αθηνών (πίνακας 5.1.1) μόνο για τα στοιχεία Ni, Mn, Zn, Cr και προκειμένου να υπάρξει σύγκριση με τα εδαφικά δείγματα για την κινητικότητα των στοιχείων στην λεκάνη του Βαρνάβα στάλθηκαν κάποια από τα δείγματα στα εργαστήρια του Καναδά ACME (πίνακας 5.1.2, 5.1.3).

Στην παρούσα εργασία ως μονάδα μέτρησης των περιεκτικοτήτων των στοιχείων στα δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί το ppm, όπου αξίζει να διευκρινιστεί ότι:






ppm (στερεό):  $\mu\text{g/g}$  ή  $\text{mg/kg}$  ή  $\text{gr/tn}$   
 ppm (υγρό) :  $\mu\text{g/mL}$  ή  $\text{mg/L}$

#### 5.1.1 Φυτικά δείγματα (βλαστός, ρίζα)




Πίνακας 5.1.1							
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ							
(εργαστήρια του Πανεπιστημίου Αθηνών)							
	ΔΕΙΓΜΑ	Θέση	Ni (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Περιγραφή
	LF.EV 1	Ντράζαιζα	9	79	46	6.8	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 21		7.9	37	39	8.1	υπόγειο τμήμα (ρίζα)



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

	LF.EV 2	Πουρίθι	2.5	36	99	2.1	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 22		1	21	50	2.8	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 3	Πουρίθι	1	53	90	4	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 23		10	38	55	4	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 4	Πουρίθι	4	31	67	4.2	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 24		3.2	29	59	3.3	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 5	Λατομείο Βαρνάβα	7.5	108	51	3.1	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 25		21	179	120	12	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 6	Λατομείο Βαρνάβα	9.1	2420	54	4.2	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 26		26.3	400	160	21	υπόγειο τμήμα (ρίζα)

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

	LF.EV 7	Λατομείο Βαρνάβα	9.2	250	150	4.7	υπέργειο τμήμα
	LF.EV 27		2.4	44	37	3.4	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 8	Λατομείο Βαρνάβα (λιμνούλα)	3.2	68	54	2.5	υπέργειο τμήμα βρούβας
	LF.EV28		1.8	26	40	3.1	υπόγειο τμήμα (ρίζα)
	LF.EV 9	Λατομείο Βαρνάβα (κόσκινο)	9	63	46	3	υπέργειο τμήμα ζωχού
	LF.EV 29		9	40	27	4	υπόγειο τμήμα (ρίζα)

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 5.1.2

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΡΓΕΙΟ ΤΜΗΜΑ ΤΩΝ ΦΥΤΩΝ (εργαστήρια ACME του Καναδά)

	LF.EV1	LF.EV2	LF.EV4	LF.EV5	LF.EV6	LF.EV7	LF.EV8
ppm							
As	1.1	1.3	2.2	7.7	24	28	6.1
Mo	1.03	0.71	0.32	0.80	1.72	2.12	1.56
Cu	16	14	24	7.66	6.62	18	6.84
Pb	2.39	1.71	2.78	1.47	5.10	10	1.75
Zn	47	110	66	59	58	150	57
Ni	7.1	1.9	3.0	6.8	7.3	7.3	2.4
Co	4.98	5.81	4.72	5.78	5.71	5.13	3.96
Mn	84	42	34	120	250	270	77
U	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01
Th	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1
Sr	30	8.3	10	4.9	5.7	13	40
Cd	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.6	0.3
Sb	0.1	0.2	0.2	0.4	1.0	1.3	0.3
Bi	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
V	1	1	2	2	3	4	1
La	0.82	0.27	0.70	0.35	1.02	1.44	0.32
Cr	8.4	2.4	3.6	2.8	4.9	5.4	1.8
Ba	8.0	6.7	8.0	7.6	11	13	18
Ti	21	14	18	11	22	29	22
B	18	22	18	2	3	35	22
W	28	53	41	76	74	51	47
Sc	0.5	0.2	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4
Tl	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.1
Se	0.5	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.5
Ga	0.3	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.1
ppb							
Hg	16	17	3	5	15	30	19
%							
Ca	2.39	1.47	1.83	0.74	1.24	2.13	4.57
P	0.138	0.184	0.126	0.096	0.087	0.142	0.319
Mg	0.243	0.319	0.199	0.077	0.088	0.130	0.154
Fe	0.130	0.051	0.099	0.064	0.189	0.248	0.069
Al	0.09	0.04	0.07	0.04	0.11	0.14	0.03
Na	1.171	1.960	0.089	0.012	0.106	0.307	0.577
K	1.01	2.82	2.35	1.92	1.40	1.23	3.44
S	0.27	0.46	0.18	0.36	0.24	0.26	1.38

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 5.1.3							
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΡΙΖΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΦΥΤΩΝ (εργαστήρια ACME του Καναδά)							
	LF.EV21	LF.EV22	LF.EV24	LF.EV25	LF.EV26	LF.EV27	LF.EV28
<b>ppm</b>							
As	0.8	1.4	1.6	70	110	10	8.6
Mo	1.61	0.83	0.44	0.93	1.66	0.72	1.19
Cu	10	13	71	13	110	6.75	8.84
Pb	0.64	2.03	1.72	14	32	1.67	1.12
Zn	39	53	66	130	160	39	40
Ni	6.1	2.0	2.7	20	24	2.1	1.9
Co	4.74	22	6.07	47	21	31	11
Mn	43	23	35	200	410	52	30
U	0.03	0.02	0.01	0.06	0.09	0.02	0.005
Th	0.22	0.11	0.11	1.01	1.52	0.11	0.10
Sr	22	6.7	10	10	14	3.8	11
Cd	0.17	0.20	0.21	0.19	0.23	0.28	0.13
Sb	0.04	0.11	0.16	2.83	4.86	0.45	0.32
Bi	0.03	0.01	0.01	0.04	0.06	0.01	0.01
V	3	2	1	6	12	1	1
La	0.46	0.36	0.45	2.47	3.99	0.33	0.29
Cr	8.8	2.7	3.0	11	20	2.7	2.5
Ba	5.6	5.3	7.6	22	33	4.4	8.2
Ti	15	12	19	35	50	11	14
B	13	11	17	2	2	3	11
W	13	100	47	100	100	100	100
Sc	0.4	0.4	0.3	0.8	1.3	0.5	0.4
Tl	0.01	0.02	0.02	0.1	0.1	0.01	0.1
Se	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1
Ga	0.2	0.1	0.2	0.9	1.6	0.2	0.1
<b>ppb</b>							
Hg	2	0.5	0.5	35	64	0.5	0.5
<b>%</b>							
Fe	0.11	0.06	0.07	0.48	0.88	0.08	0.07
Ca	1.18	0.83	1.23	2.55	4.83	0.41	1.01
P	0.080	0.111	0.262	0.075	0.068	0.078	0.202
Mg	0.123	0.127	0.399	0.093	0.104	0.034	0.105
Al	0.08	0.04	0.05	0.30	0.56	0.06	0.04
Na	0.810	0.614	0.098	0.032	0.048	0.069	0.557
K	0.80	1.14	1.59	0.95	0.74	0.36	3.44
S	0.14	0.12	0.21	0.13	0.09	0.06	0.70

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 5.1.2 Εδαφικά δείγματα

Πίνακας 5.1.4

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΕΛΑΦΗ (εργαστήρια ACME του Καναδά)

Δειγματοληψία													Αδημοσίευτα στοιχεία κ. Οικονόμου				
	LF. ES1	LF. ES2	LF. ES3	LF. ES4	LF. ES5	LF. ES6	LF. ES7	LF. ES8	LF. ES9	LF. ES10	LF. ES11	LF. ES12	KAP -L-F	KAPAN -L-FA	KAPAN -L-FB	LA. F.S.K	LA. F.S.B
ppm																	
As	33	45	47	36	270	300	320	360	230	340	430	220	290	290	290	210	190
Mo	0.6	0.5	0.5	0.3	1.0	0.9	1.0	0.9	0.8	0.9	1.0	2.2	1	0.9	1	2	0.6
Cu	39	20	16	15	19	18	19	23	18	23	31	21	32	29	30	14	33
Pb	14	66	63	41	64	84	63	86	50	62	65	15	64	64	64	190	64
Zn	64	120	110	80	180	240	240	260	160	220	250	39	180	170	180	270	150
Ni	81	55	44	48	54	53	52	64	50	59	73	36	72	65	69	27	63
Co	23	34	14	23	14	13	13	14	12	15	16	19	19	16	17	9	17
Mn	940	410	310	300	700	640	590	710	630	610	720	450	1000	840	980	1400	900
U	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2
Th	3.2	3.0	2.4	2.3	5.0	4.0	4.1	4.3	4.9	5.8	7.0	5.9	7.3	6.3	6.9	0.7	5.2
Sr	55	35	46	65	40	33	40	33	42	41	37	40	22	20	22	49	31
Cd	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.6	0.5	0.5	0.9	0.5
Sb	0.4	2.5	2.8	1.9	7.3	6.1	6.6	7.0	4.8	7.0	7.1	3.7	7.5	6	7.7	7.6	4.1
Bi	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	0.3
V	56	29	24	21	24	23	21	27	19	25	33	20	46	42	44	13	35
La	10	15	10	11	14	12	12	13	14	15	17	14	22	21	20	2	18
Cr	160	45	33	31	41	42	35	47	36	37	46	26	74	65	71	17	51
Ba	43	87	67	60	72	72	65	74	79	66	85	44	93	90	87	200	90
W	13	20	11	70	9.4	5.8	3.5	1.5	7.7	1.9	0.3	23	0.05	0.05	0.05	7.5	2.9
Hg	0.01	0.03	0.04	0.01	0.13	0.19	0.18	0.21	0.18	0.17	0.22	0.03	0.03	0.14	0.04	0.27	0.07
Sc	5.7	3.2	2.4	2.1	2.8	3.0	2.9	3.2	2.9	3.1	3.8	3.3	4.8	4.2	4.5	0.6	3.9
Ga	5	4	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	5	5	5	0.5	5
%																	
Fe	3.4	2.1	1.8	1.6	2.4	2.4	2.3	2.9	2.2	2.9	3.6	2.7	3.8	3.6	3.6	1.2	3.1
Ca	13	11	17	18	15	19	19	17	17	15	14	14	6.8	6.0	6.7	36	8.0
P	0.08	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.05	0.02	0.10
Mg	1.1	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3
Ti	0.02	0.005	0.004	0.003	0.007	0.006	0.005	0.006	0.004	0.006	0.005	0.003	0.013	0.009	0.01	0.004	0.01
Al	1.9	1.5	1.0	0.9	0.9	0.9	0.7	1.0	0.7	0.9	1.3	0.9	1.5	1.5	1.5	0.2	1.4
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.009	0.007	0.006	0.006	0.006	0.008	0.008	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003	0.02
K	0.18	0.25	0.15	0.18	0.15	0.14	0.11	0.15	0.12	0.15	0.20	0.15	0.33	0.25	0.31	0.01	0.3
% Υγρασία	2.3	2.1	2	1.2	1.1	1	1	1.1	1	1.4	1.7	1.3					
% οργανικό υλικό	4.1	5.7	6.7	4.2	1.3	1.4	1	1.4	0.9	1	1.6	0.6					
pH	8	8	8.1	8.2	8.3	8.2	8	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1					
Eh (mV)	-73	-80	-82	-81	-93	-86	-82	-82	-90	-89	-90	-93					

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 5.1.3 Δείγματα πετρώματος Λατομείο Βαρνάβα

<b>Πίνακας 5.1.5</b>			
<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΤΡΩΜΑ ΤΟΥ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΒΑΡΝΑΒΑ (εργαστήρια ACME του Καναδά)</b>			
	<b>LF.ER1</b>	<b>LF.ER2</b>	<b>LF.ER3</b>
<b>ppm</b>			
<b>As</b>	61	102	34
<b>Mo</b>	1.5	0.3	0.3
<b>Cu</b>	5.1	5.6	2.8
<b>Pb</b>	43	51	78
<b>Zn</b>	87	130	100
<b>Ni</b>	26	22	11
<b>Co</b>	42	9.2	5.9
<b>Mn</b>	2400	210	260
<b>U</b>	0.1	0.1	0.1
<b>Th</b>	0.7	1.1	0.7
<b>Sr</b>	60	39	64
<b>Cd</b>	0.5	1.6	0.4
<b>Sb</b>	1.9	2.7	1.7
<b>V</b>	5	9	3
<b>La</b>	4	25	2
<b>Cr</b>	12	34	14
<b>Ba</b>	432	42	56
<b>W</b>	7.9	14	9.6
<b>Hg</b>	0.2	0.2	0.2
<b>Sc</b>	2.2	2.5	0.7
<b>%</b>			
<b>Fe</b>	0.3	0.7	0.3
<b>Ca</b>	37	32	33
<b>P</b>	0.006	0.012	0.006
<b>Mg</b>	0.1	0.1	0.1
<b>Ti</b>	0.002	0.004	0.002
<b>Al</b>	0.20	0.29	0.19
<b>Na</b>	0.003	0.003	0.003
<b>K</b>	0.03	0.03	0.03

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 5.1.4 Δείγματα μεταλλεύματος Μεταλλείο Γραμματικού

<b>Πίνακας 5.1.6</b>			
<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΟΥ</b> (εργαστήρια του Καναδά ACME)			
	<b>G.ER.108C</b>	<b>G.ER.101A</b>	<b>G.ER.108A</b>
<b>ppm</b>			
<b>As</b>	920	58	1600
<b>Mo</b>	20	0.7	14
<b>Cu</b>	1600	1.2	>10000
<b>Pb</b>	2900	21	7200
<b>Zn</b>	3300	154	900
<b>Ag</b>	37	0.1	2.6
<b>Ni</b>	12	1.6	2.6
<b>Co</b>	15	2.4	0.9
<b>Mn</b>	>10000	>10000	1700
<b>Th</b>	0.1	0.1	0.4
<b>Sr</b>	120	110	19
<b>Cd</b>	12	1.6	61
<b>Sb</b>	1300	15	400
<b>Bi</b>	4.9	0.1	2.3
<b>V</b>	3	1	1
<b>Ba</b>	880	36	9
<b>W</b>	12	8.4	0.2
<b>Hg</b>	6.2	0.06	20
<b>Sc</b>	0.1	0.1	0.7
<b>Tl</b>	4.3	0.1	0.3
<b>Se</b>	0.8	0.3	1.1
<b>ppb</b>			
<b>Au</b>	360	83	1400
<b>%</b>			
<b>Fe</b>	26	40	5.3
<b>Mg</b>	0.08	0.10	0.04
<b>Ca</b>	13	5.4	20
<b>P</b>	0.002	0.001	0.032
<b>Al</b>	0.01	0.01	0.15
<b>Na</b>	0.015	0.009	0.008
<b>K</b>	0.16	0.01	0.02

### 6.1 Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD)

Από τα εδαφικά δείγματα του λατομείου Βαρνάβα επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα (LF.ES 8, LF.ES 10, LF.ES 11, LF.ES 6) και δύο δείγματα μεταλλεύματος από τους σωρούς των τεμαχών του εκμεταλλευμένου πετρώματος (μάρμαρα) των μεταλλείων Γραμματικού (G.ER.101A, G.ER108C) για να αναλυθούν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

Στα δείγματα του Βαρνάβα επικρατούν χαλαζίας, ασβεστίτης, φυλλοπυριτικά ορυκτά και γκαιτίτης. Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά εμφανίζονται: α) στους μαρμαρυγίες ο μοσχοβίτης, β) στην ομάδα του χλωρίτη το κλινόχλωρο, γ) στα αργιλικά ορυκτά ο ιλλίτης. Ενώ στα δείγματα του μεταλλεύματος από τα μεταλλεία Γραμματικού προσδιορίστηκαν το ανθρακικό ορυκτό ασβεστίτης και τα ορυκτά του σιδήρου αιματίτης και γκαιτίτης.

Ο Γκαιτίτης (αγγλ. *goethite*)  $\text{HFeO}_2$  είναι ένυδρο ορυκτό οξείδιο του σιδήρου, το οποίο ανευρίσκεται γενικά στα εδάφη και σε περιβάλλοντα χαμηλών θερμοκρασιών. Η παρουσία του στα εδάφη οφείλεται στη διάβρωση ορυκτών πλούσιων σε σίδηρο.

Το Κλινόχλωρο (αγγλ. *Clinochlore*)  $(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά μέλη της ομάδας του χλωρίτη. Δημιουργείται από τις μεταμορφικές και υδροθερμικές αλλαγές άλλων ορυκτών του σιδήρου και πυριτικών αλάτων του μαγνησίου. Σύνηθες σε περιβάλλοντα μεταμορφωμένων, ειδικά σε αποθέσεις σερπεντίνη, αλλά εμφανίζεται και ως δευτερογενές ορυκτό σε υδροθερμικές εξαλλοιώσεις.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 6.2 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης προέρχονταν από το μεταλλείο Γραμματικού και από το λατομείο Βαρνάβα. Από το μεταλλείο Γραμματικού τα δύο δείγματα είναι in situ μετάλλευμα (G.ER.103A, G.ER.106A) ενώ τα υπόλοιπα τρία προέρχονται από μετάλλευμα στους σωρούς από τα τεμάχια του εκμεταλλευμένου πετρώματος των μαρμάρων (G.ER.101A, G.ER.108C, G.ER.108B).

Στο δείγμα G.ER.103A (εικ.31-32) βρέθηκε γκαϊτίτης και αιματίτης, στον οποίου τη σύσταση συμμετέχει και βάριο.

Στο δείγμα G.ER.106A εκτός από τον αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ), παρατηρούμε και την εμφάνιση πυρολουσίτη ( $MnO_2$ ). Ο πυρολουσίτης εμφανίζεται στο SEM με φυλλώδη δομή (εικ. 35-36), ενώ η πλέον πορώδης δομή ανήκει στην εναλλαγή του σιδηρούχου μέλους με το μαγγανιούχο. Επίσης το μαγγανιούχο μέλος έχει εισχωρήσει και στον ασβεστίτη (εικ.35). Στον ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ) έχει δευτερογενώς αποτεθεί χαλαζίας ( $SiO_2$ ) (εικ.34).

Στο δείγμα G.ER.101A που προέρχεται από τους σωρούς παρατηρούμε ότι στη δομή του αιματίτη έχουν εμφανιστεί και στοιχεία όπως το As, Zn τα οποία δημιουργούν συγκεντρικές δομές (εικ.38). Επίσης ο ασβεστίτης εισέρχεται με ταινιωτή δομή σε αυτή του αιματίτη (εικ.37).

Στο δείγμα G.ER.108B παρατηρούμε πάλι την εμφάνιση του πυρολουσίτη με φυλλώδεις δομές σαν βεντάλια. Ενώ ο ασβεστίτης εισέρχεται και πάλι στον αιματίτη. Η μόνη διαφορά στο δείγμα G.ER.108C είναι ότι στον αιματίτη βρίσκουμε ψευδάργυρο και πάλι έχουμε την εμφάνιση της ενδιάμεσης φάσης μεταξύ αιματίτη και πυρολουσίτη.

Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων των δειγμάτων Γραμματικού υπό μορφή οξειδίων απεικονίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Δείγμα	G.ER.103A			G.ER.106A		
	hem	hem	hem	hem	hem	pyr
MgO	n.d	n.d	n.d	n.d	1.8	n.d
SiO <sub>2</sub>	2.5	2.9	1.9	2.8	3.3	0.3
CaO	0.5	n.d	0.9	0.6	0.9	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.4	95.5	83.4	89.2	78.4	n.d
MnO	3.7	5.6	3.6	1.6	3.1	80.9
BaO	n.d	n.d	0.7	n.d	n.d	n.d
Total	92.1	104	90.5	94.2	87.5	81.7

Δείγμα	G.ER.101A			G.ER.108B		G.ER.108C			
	hem	hem	hem	hem	pyr	hem	hem	hem	pyr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0.4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
SiO <sub>2</sub>	1.6	2.0	1.9	3.4	n.d	3.2	1.5	1.6	0.4
CaO	0.7	0.6	0.6	1.1	0.7	1	0.6	0.7	0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.2	75.2	93.9	89.9	n.d	97.7	79.2	75.5	1.3
MnO	3.5	1.3	3.3	1.3	81.7	n.d	14.2	16.7	69.8
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	2	1.3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
ZnO	n.d	6.3	1.7	n.d	n.d	n.d	n.d	1.2	2.9
K <sub>2</sub> O	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.3	3.9
TiO <sub>2</sub>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.5
Total	101.5	87.8	102.7	95.7	82.4	101.9	95.5	96	79.7

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

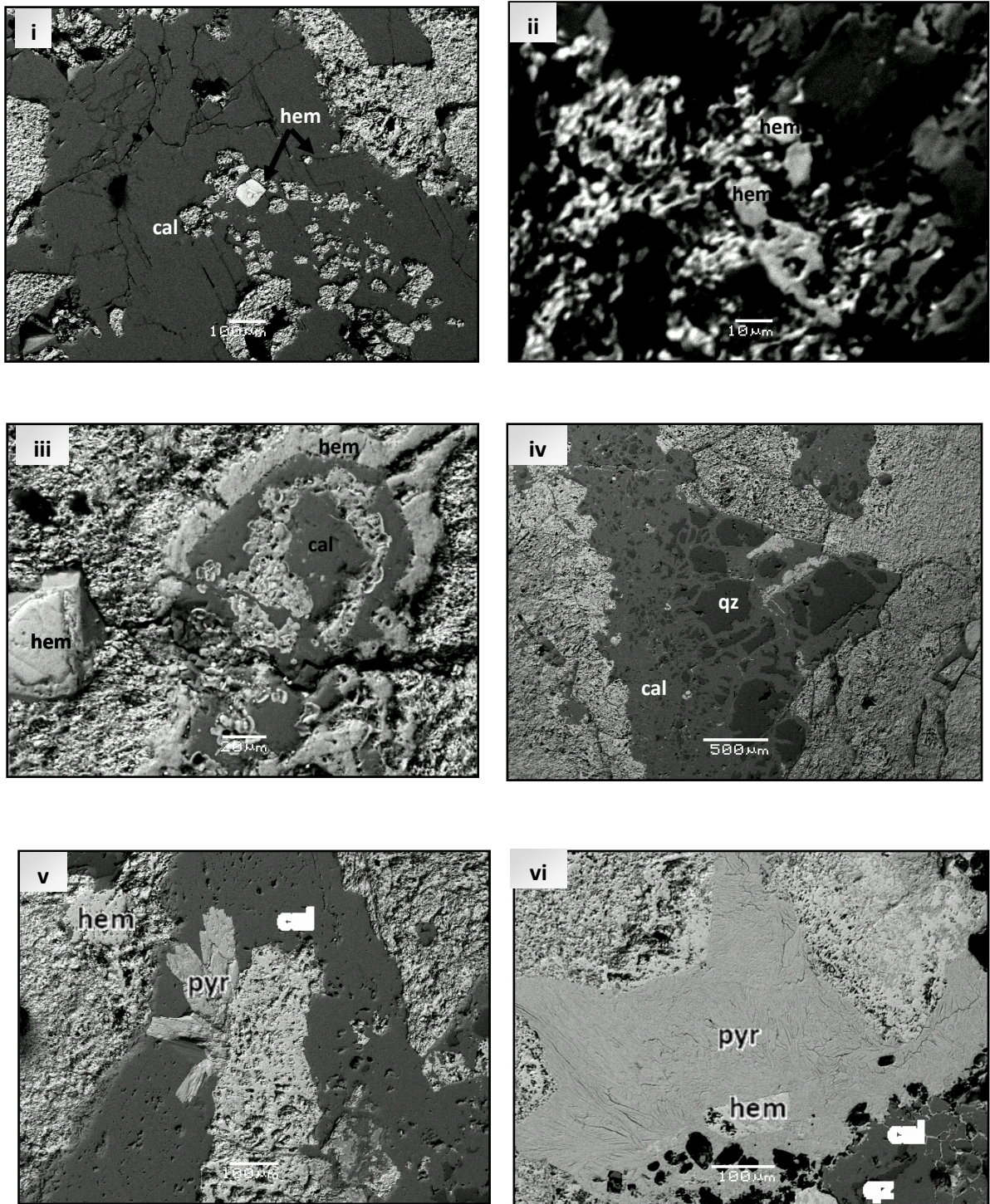
Τα δείγματα από το λατομείο Βαρνάβα αποτελούν το αδρανές υλικό που εκμεταλλεύεται το συγκεκριμένο λατομείο και πρόκειται για τον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο (LF.ER1, LF.ER3). Προσδιορίστηκαν ένυδρα ορυκτά Fe-Mn οξειδίων στο LF.ER1 και στο LF.ER3 επιπλέον κλάσματα από αυγίτη. Η κύρια μάζα τους αποτελείται από ασβεστίτη και εμφανίζεται και λίγος χαλαζίας.

Δείγμα	LF.ER1		LF.ER3			
	Ένυδρα ορυκτά Fe-Mn	Ένυδρα ορυκτά Fe-Mn	Ένυδρα ορυκτά Fe-Mn	calc	aug	Ένυδρα ορυκτά Fe-Mn
K <sub>2</sub> O	0.3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	3.1	3	n.d	19.4	4.2
SiO <sub>2</sub>	6.4	1.5	3.2	0.3	41.2	4
CaO	4.8	3.6	5.7	51.9	22.9	6.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	2.8	8	n.d	15.5	8.9
MnO	39.4	53.6	44.1	n.d	0.8	40.2
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1.4</b>	<b>1.3</b>	<b>n.d</b>	<b>n.d</b>	<b>n.d</b>	<b>n.d</b>
BaO	7.6	8.8	5.8	n.d	n.d	4.9
TiO <sub>2</sub>	0.7	n.d	0.6	n.d	n.d	n.d
ZnO	n.d	1	0.8	n.d	n.d	1.3
PbO	n.d	n.d	8.2	n.d	n.d	7.7
<b>Total</b>	<b>74.1</b>	<b>75.7</b>	<b>79.4</b>	<b>52.2</b>	<b>99.0</b>	<b>77.7</b>

Ακολουθούν οι εικόνες οπισθοσκέδασης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM από τα παραπάνω δείγματα του Γραμματικού και του Βαρνάβα. Τα ορυκτά που παρατηρούνται συμβολίζονται ως εξής σύμφωνα με Donna L. Whitney και Bernard W. Evans (2010):

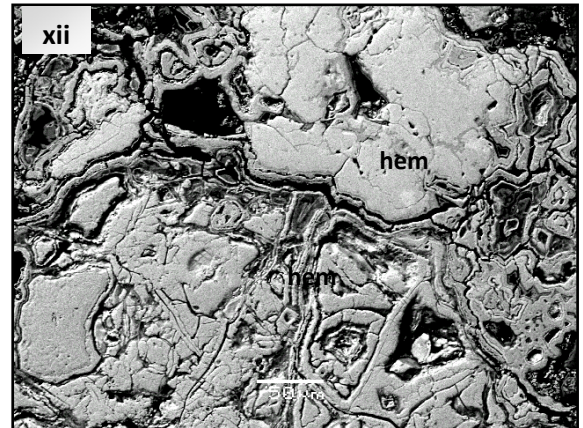
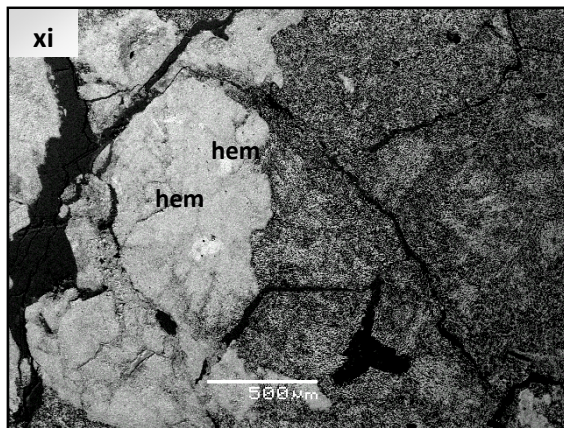
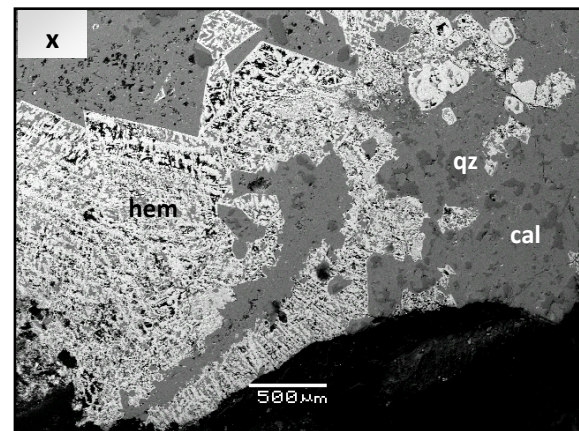
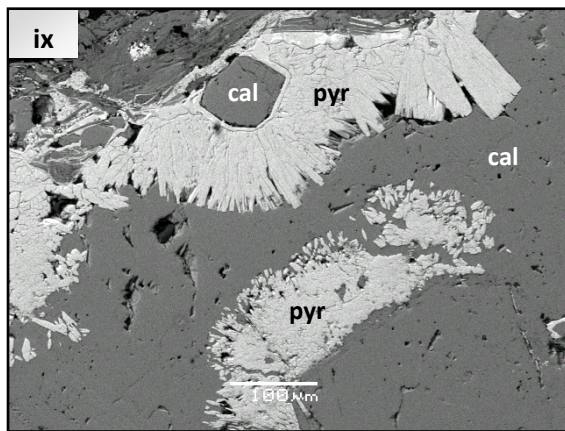
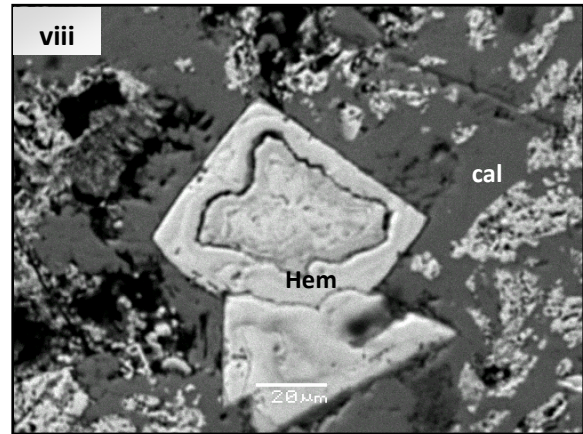
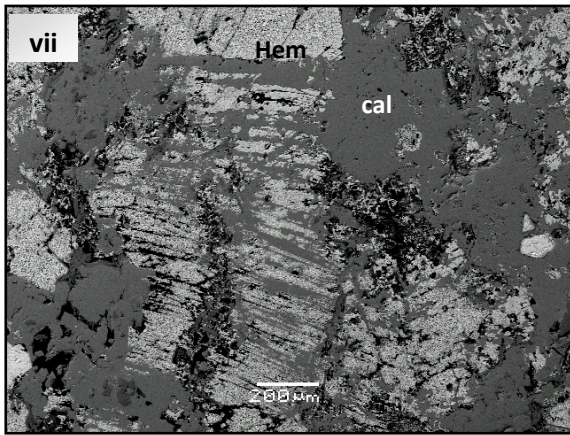
- **hem** = Αιματίτης
- **cal** = Ασβεστίτης
- **aug** = Αυγίτης
- **chl** = Χλωρίτης
- **pyr** = Πυρολουσίτης
- **qz** = Χαλαζίας
- **Fe-Mn oxides** = ένυδρα ορυκτά Fe-Mn οξειδίων

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



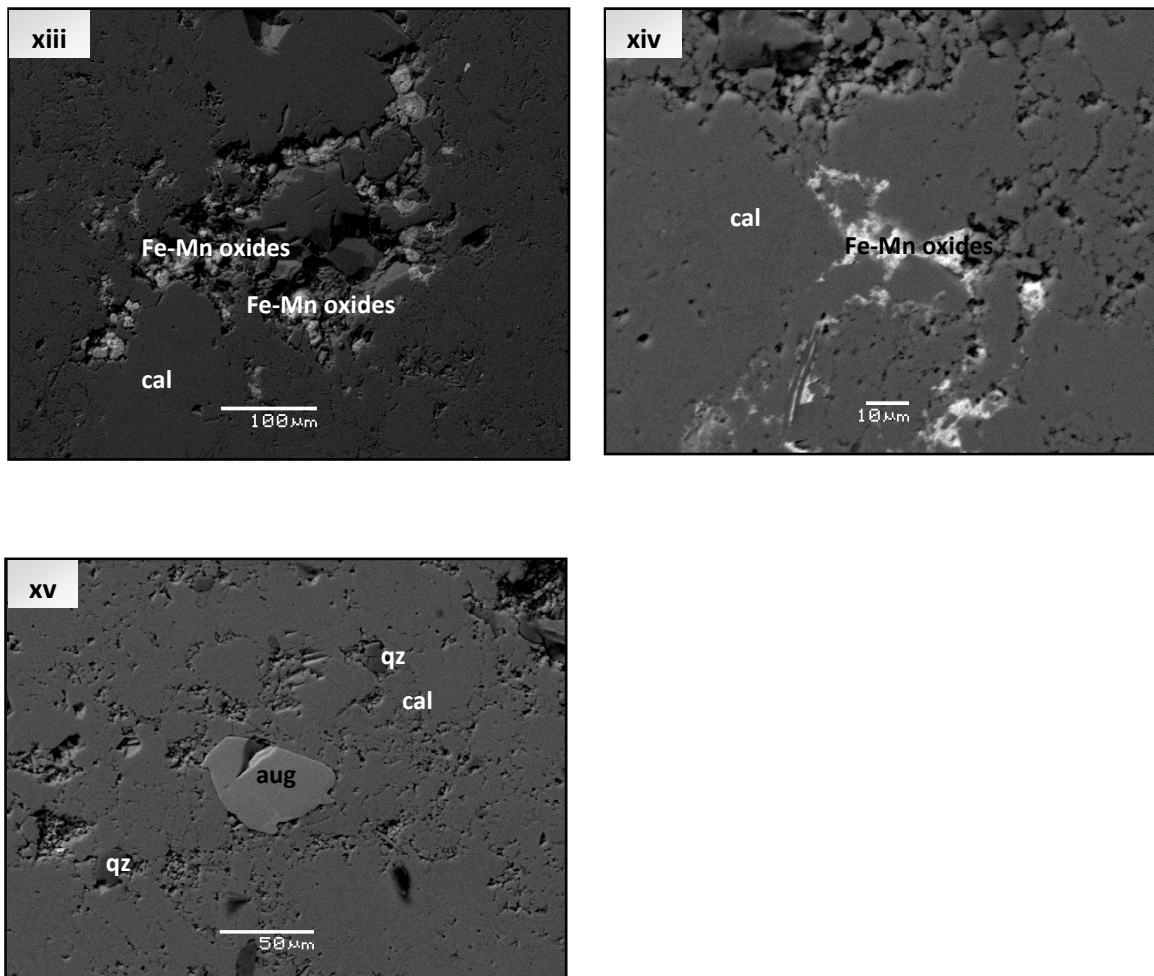
Εικόνα 26. Εικόνες οπισθοσκέδασης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, από τα δείγματα μεταλλεύματος, G.ER.103A (i, ii), G.ER.106A (iii, iv, v, vi), του μεταλλείου Γραμματικού.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



**Εικόνα 27. Εικόνες οπισθοσκέδασης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, από τα δείγματα μεταλλεύματος, G.ER.101A (vii, viii), G.ER.108 B (ix, x), G.ER.108C (xi, xii) του μεταλλείου Γραμματικού.**

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



**Εικόνα 28.** Εικόνες οπισθοσκέδασης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, από τα δείγματα τραβερτινώδη μαργαϊκού ασβεστόλιθου, LF.ER.1 (xiii), LF.ER.3 (xiv, xv) του λατομείου Βαρνάβα.

### 7.1 Περιγραφικά στατιστικά & Σύγκριση με ισχύουσα νομοθεσία

Με τη βοήθεια το λογισμικό πρόγραμμα Excel προσδιορίσαμε τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία του υπό μελέτη πληθυσμού δειγματοληψίας που ήταν τα κάτωθι:

- **Πλήθος τιμών:** αποτελεί το σύνολο των μεταβλητών.
- **Αριθμητικός Μέσος:** περιγράφει την αριθμητική μέση τιμή του συνόλου των μεταβλητών και υπολογίζεται μέσω της σχέσης:  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ .
- **Τυπική απόκλιση:** αποτελεί το μέτρο της διασποράς των τιμών της κάθε παραμέτρου γύρω από το μέσο όρο και υπολογίζεται από τη σχέση :  

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
- **Ασυμμετρία:** αποτελεί μέτρο της συμμετρίας της καμπύλης κατανομής μιας παραμέτρου. Με έμμεσο τρόπο έχουμε ποιοτική εκτίμηση της κατανομής, μιας και τιμές πλησίον του 0 δείχνουν συμμετρία, ενώ τιμές μικρότερες του 0 δείχνουν ασύμμετρη κατανομή ως προς τον αριστερό κλάδο της καμπύλης και μεγαλύτερες του 0 παρουσιάζουν ασυμμετρία ως προς τον δεξιό κλάδο.
- **Κύρτωση:** παρουσιάζει το μέτρο της κυρτότητας της καμπύλης κατανομής, με τιμές πλησίον του 0 να εμφανίζουν κύρτωση σαν της κανονικής κατανομής. Αποτελεί έναν έμμεσο τρόπο ποιοτικής εκτίμησης της κατανομής.
- **Ελάχιστο:** είναι η ελάχιστη τιμή που εμφανίζει η μεταβλητή στις μετρήσεις.
- **Μέγιστο:** είναι η μέγιστη τιμή που εμφανίζει η μεταβλητή στις μετρήσεις.

Ακολούθησε σύγκριση των οριακών τιμών συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τα εδαφικά δείγματα με αυτές που έχουν θεσπιστεί βάση της οδηγίας 86/278/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου για το έδαφος και την ιλύ από επεξεργασία λυμάτων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία (Κ.Υ.Α. 80568/4225/91). Επειδή η συγκεκριμένη Κ.Υ.Α. αναφέρεται μόνο στα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Hg, στη συνέχεια προβήκαμε και στη σύγκριση με τα Ολλανδικά όρια για τα εδάφη του 2000, που καλύπτουν μια μεγαλύτερη ομάδα στοιχείων όπως Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Mo, Ni, Zn.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 7.1.1 Εδαφικά δείγματα

Πίνακας 7.1.1								
Περιγραφικά Στατιστικά Δεδομένα Εδαφικών Δειγμάτων Λεκάνης Βαρνάβα								
	Αριθμητικός Μέσος	Τυπική απόκλιση	Κύρτωση	Ασυμμετρία	Ελάχιστο	Μέγιστο	Πλήθος	Οριακές τιμές εδάφους Κ.Υ.Α 80568/4225/91
<b>ppm</b>								
As	229	122.70	-0.70	-0.53	33	<b>430</b>	17	-
Mo	0.95	0.49	2.83	1.60	0.3	<b>2.2</b>	17	-
Cu	23	7.3	-0.77	0.61	14	<b>39</b>	17	<b>50-140</b>
Pb	66	37.4	8.17	2.23	14	<b>190</b>	17	<b>50-300</b>
Zn	171	70.8	-0.84	-0.36	39	<b>270</b>	17	<b>150-300</b>
Ni	<b>57</b>	13.8	0.01	-0.34	27	<b>81</b>	17	<b>30-75</b>
Co	17	5.7	4.11	1.74	9	<b>34</b>	17	-
Mn	714	280.67	0.85	0.64	300	<b>1400</b>	17	-
U	0.24	0.07	0.75	0.60	0.1	<b>0.4</b>	17	-
Th	4.6	1.86	-0.47	-0.39	0.7	<b>7</b>	17	-
Sr	38	11.68	0.55	0.44	20	<b>65</b>	17	-
Cd	0.46	0.15	4.31	1.53	0.3	<b>0.9</b>	17	<b>1-3</b>
Sb	5.3	2.31	-0.64	-0.78	0.4	<b>8</b>	17	-
Bi	0.20	0.08	-0.70	-0.32	0.05	<b>0.3</b>	17	-
V	30	11.54	0.16	0.91	13	<b>56</b>	17	-
La	14	4.81	1.44	-0.55	2	<b>22</b>	17	-
Cr	50	32.05	9.00	2.72	17	<b>160</b>	17	-
Ba	81	34.19	10.08	2.79	43	<b>200</b>	17	-
W	10	16.85	10.63	3.07	0.05	<b>70</b>	17	-
Hg	0.11	0.09	-1.47	0.20	0.005	<b>0.27</b>	17	<b>1-1,5</b>
Sc	3.3	1.15	1.43	-0.17	0.6	<b>6</b>	17	-
Ga	3.6	1.20	1.22	-0.62	0.5	<b>5</b>	17	-
<b>%</b>								
Fe	2.7	0.78	-0.84	-0.27	1.15	<b>3.75</b>	17	-
Ca	14.8	6.94	4.73	1.57	5.99	<b>35.86</b>	17	-
P	0.04	0.02	3.21	1.85	0.015	<b>0.096</b>	17	-
Mg	0.30	0.21	11.63	3.13	0.08	<b>1.06</b>	17	-
Ti	0.01	0.00	4.90	2.04	0.003	<b>0.021</b>	17	-
Al	1.09	0.41	0.53	-0.19	0.15	<b>1.88</b>	17	-
Na	0.01	0.00	1.01	0.60	0.003	<b>0.02</b>	17	-
K	0.18	0.08	0.19	0.13	0.01	<b>0.33</b>	17	-

Συγκρίνοντας τη μέγιστη τιμή κάθε βαρέους μετάλλου με την αντίστοιχη επιτρεπόμενη για τα εδάφη από την Κ.Υ.Α. 80568/4225/91, διαπιστώνουμε ότι μόνο το νικέλιο υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Ανατρέχοντας στον πίνακα 5.1.4, όπου παρουσιάζονται αναλυτικά οι αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων, παρατηρούμε ότι η αυξημένη τιμή σε νικέλιο ανήκει στο δείγμα LF.ES1 που προέρχεται από τη θέση Ντράζαιζα. Επίσης τα δείγματα LF.ES1 και ΚΑΡ-L-F, που

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

βρίσκονται στο λατομείο Βαρνάβα, η τιμή του νικελίου πλησιάζει το ανώτατο επιτρεπτό όριο.

Πίνακας 7.1.1β				
Εδαφικά Δείγματα Λεκάνης Βαρνάβα				
	Αριθμητικός Μέσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ολλανδικά όρια παρέμβασης σε εδάφη (2000) <sup>(1)</sup>
ppm				(ppm)
As	229	33.1	430	55
Mo	0.95	0.3	2.2	200
Cu	23	14.3	39	190
Pb	66	13.8	190	530
Zn	171	39	270	720
Ni	57	27.4	81	210
Co	17	9.1	34	240
Mn	714	300	1400	-
U	0.24	0.1	0.4	-
Th	4.6	0.7	7	-
Sr	38	20	65	-
Cd	0.46	0.3	0.9	12
Sb	5.3	0.4	8	15
Bi	0.20	0.05	0.3	-
V	30	13	56	-
La	14	2	22	-
Cr	50	17	160	380
Ba	81	43	200	625
W	10	0.05	70	-
Hg	0.11	0.005	0.27	10
Sc	3.3	0.6	5.7	-
Ga	3.6	0.5	5	-
%				
Fe	2.7	1.15	3.75	-
Ca	14.8	5.99	35.86	-
P	0.04	0.015	0.096	-
Mg	0.30	0.08	1.06	-
Ti	0.01	0.003	0.021	-
Al	1.09	0.15	1.88	-
Na	0.01	0.003	0.02	-
K	0.18	0.01	0.33	-
<sup>(1)</sup> = Circular on target values and intervention for soil remediation: DBO/1999226863, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate – General for Environmental Protection, Department of Soil Protection (IPC 625)				

Συγκρίνοντας τις μέσες και μέγιστες τιμές των εδαφικών δειγμάτων με τα αντίστοιχα Ολλανδικά όρια (2000) διαπιστώνουμε ότι το μόνο στοιχείο το οποίο υπέρμετρα υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια στα εδάφη είναι το αρσενικό και ανατρέχοντας στον πίνακα 5.1.4 διαπιστώνουμε ότι οι αυξημένες τιμές προέρχονται όλες από το Λατομείο του Βαρνάβα.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 7.1.1γ Περιγραφικά στατιστικά (Αρ. Μέσος, Ελάχιστο, Μέγιστο) εδαφικών δειγμάτων Λεκάνης Βαρνάβα συγκριτικά με διεθνή όρια ρύπανσης (ppm).										
Στοιχείο	Εδαφικά δείγματα Λεκάνης Βαρνάβα			ICRCL 59/83 <sup>(2)</sup>		Kelly Indices (Former GLC) Guidelines for Contaminated Soils <sup>(3)</sup>				
	Αριθμητικός Μέσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Κήποι σπιτιών	Πάρκα, παιδικές χαρές, ανοιχτοί χώροι	Μη ρυπασμένα	Ελαφρώς ρυπασμένα	Ρυπασμένα	Έντονα ρυπασμένα	Ασυνήθιστα έντονα ρυπασμένα
<b>Sb</b>	5.3	0.4	7.7	-	-	0-30	30-50	50-100	100-500	> 500
<b>As</b>	229	33.1	430	10	40	0-30	30-50	50-100	100-500	> 500
<b>Cu</b>	23	14.3	38.5	-	-	0-100	100-200	200-500	500-2500	> 2500
<b>Pb</b>	66	13.8	190	500	2000	0-200	200-500	500-1000	1000-5000	> 5000
<b>Hg</b>	0.11	0.005	0.27	1	20	0-1	1-3	3-10	10-50	> 50
<b>Mn</b>	714	300	1400	-	-	0-500	500-1000	1000-2000	2000-10,000	> 10,000
<b>Zn</b>	171	39	270	-	-	0-250	250-500	500-1000	1000-5000	> 5000
<b>Ni</b>	57	27.4	81	70	70	0-20	20-50	50-200	200-1000	>1000

<sup>(2)</sup>= *The assessment and redevelopment of contaminated land – ICRCL 59/83*

<sup>(3)</sup>= *Kelly Indices (Former GLC) Guidelines for Contaminated Soils, "Site Investigation and Materials Problems", Proceedings of the Conference on Reclamation of Contaminated Land, Eastbourne, October 1979 (Society of the Chemical Industry, London, 1980).*

Από τον πίνακα 7.1.1γ παρατηρούμε ότι βάσει της κατάταξης των ρυπασμένων εδαφών τα εδάφη στην λεκάνη του Βαρνάβα χαρακτηρίζονται ως έντονα ρυπασμένα σε αρσενικό, ως ρυπασμένα σε νικέλιο, ως ελαφρώς ρυπασμένα σε μαγγάνιο και μη ρυπασμένα όσο αφορά τα στοιχεία αντιμόνιο, χαλκό, μόλυβδο, υδράργυρο και ψευδάργυρο. Εάν εξαιρέσουμε την ακραία τιμή του Ni από την περιοχή της Ντράζαιζας τότε τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς ρυπασμένα σε Ni.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 7.1.2 Δείγματα φυτών (βλαστός, ρίζα)

Πίνακας 7.1.2								Τοξική ποσότητα στοιχείων σε ppm στα φυτά (Kabata-Pendias, Pendias, 2001)
Περιγραφικά Στατιστικά Δεδομένα Υπέργειου Τμήματος Φυτικών Δειγμάτων Λεκάνης Βαρνάβα								
	Αριθμητικός Μέσος	Τυπική απόκλιση	Κύρτωση	Ασυμμετρία	Ελάχιστο	Μέγιστο	Πλήθος	
ppm								
<b>As</b>	<b>10</b>	11.34	-0.78	1.08	1.10	<b>28.20</b>	7.00	<b>5-20</b>
Mo	1.2	0.64	-1.18	0.22	0.32	<b>2.12</b>	7.00	<b>10-50</b>
Cu	13	6.69	-0.79	0.52	6.62	<b>24.30</b>	7.00	<b>20-100</b>
Pb	3.7	3.25	3.90	1.98	1.47	<b>10.48</b>	7.00	<b>30-300</b>
Zn	78	36.81	1.68	1.57	47.20	<b>148.80</b>	7.00	<b>100-400</b>
Ni	5.1	2.53	-2.56	-0.42	1.90	<b>7.30</b>	7.00	<b>10-100</b>
Co	5.2	0.68	0.07	-0.82	3.96	<b>5.81</b>	7.00	<b>15-50</b>
Mn	125	95.71	-1.08	0.90	34.00	<b>266.00</b>	7.00	<b>400-1000</b>
U	0.02	0.01	1.96	1.20	0.01	<b>0.04</b>	7.00	<b>5-50</b>
Th	0.22	0.14	-1.80	0.45	0.07	<b>0.42</b>	7.00	-
Sr	16	13.59	0.02	1.23	4.90	<b>39.90</b>	7.00	-
Cd	0.22	0.20	3.90	1.87	0.05	<b>0.64</b>	7.00	<b>5-30</b>
Sb	0.49	0.46	-0.50	1.12	0.08	<b>1.25</b>	7.00	<b>150</b>
Bi	0.02	0.01	1.95	1.45	0.01	<b>0.05</b>	7.00	-
V	2.00	1.15	-0.15	0.91	1.00	<b>4.00</b>	7.00	<b>5-10</b>
La	0.70	0.43	-0.31	0.74	0.27	<b>1.44</b>	7.00	-
Cr	4.2	2.27	1.01	1.10	1.80	<b>8.40</b>	7.00	<b>5-30</b>
Ba	10	4.08	2.14	1.53	6.70	<b>18.30</b>	7.00	-
Ti	20	5.91	0.08	0.07	11.00	<b>29.00</b>	7.00	-
B	17	11.52	-0.23	-0.06	2.00	<b>35.00</b>	7.00	<b>50-200</b>
W	53	17.27	-0.71	0.21	27.70	<b>75.70</b>	7.00	-
Sc	0.43	0.11	3.23	-1.78	0.20	<b>0.50</b>	7.00	-
Tl	0.04	0.05	6.31	2.47	0.01	<b>0.14</b>	7.00	-
Ga	0.20	0.14	-1.70	0.20	0.05	<b>0.40</b>	7.00	-
Se	0.40	0.13	-1.70	0.65	0.30	<b>0.60</b>	7.00	<b>5-30</b>
Hg	0.015	0.009	0.312	0.228	0.003	0.03	7	<b>1-3</b>
%								
Fe	0.12	0.07	-0.19	0.98	0.05	<b>0.25</b>	7.00	-
Ca	2.05	1.24	3.22	1.59	0.74	<b>4.57</b>	7.00	-
P	0.16	0.08	3.65	1.81	0.09	<b>0.32</b>	7.00	-
Mg	0.17	0.09	-0.37	0.67	0.08	<b>0.32</b>	7.00	-
Al	0.07	0.04	-1.02	0.55	0.03	<b>0.14</b>	7.00	-
Na	0.60	0.72	1.11	1.37	0.01	<b>1.96</b>	7.00	-
K	2.02	0.89	-1.00	0.52	1.01	<b>3.44</b>	7.00	-
S	0.45	0.42	5.96	2.40	0.18	<b>1.38</b>	7.00	-

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 7.1.3							
Περιγραφικά Στατιστικά Δεδομένα Ριζικού Τμήματος Φυτικών Δειγμάτων Λεκάνης Βαρνάβα							
	Αριθμητικός Μέσος	Τυπική απόκλιση	Κύρτωση	Ασυμμετρία	Ελάχιστο	Μέγιστο	Πλήθος
<b>ppm</b>							
Mo	1.05	0.46	-1.22	0.28	0.44	1.66	7.00
Cu	32	39.08	0.77	1.48	6.75	104.74	7.00
Pb	7.6	11.65	3.33	1.92	0.64	31.64	7.00
Zn	74	47.83	-0.14	1.21	38.50	157.10	7.00
Ni	8.4	9.46	-0.51	1.21	1.90	24.10	7.00
Co	20	15.08	0.24	0.86	4.74	46.98	7.00
Mn	113	144.66	3.26	1.90	23.00	411.00	7.00
As	30	44.63	1.17	1.53	0.80	114.00	7.00
U	0.03	0.03	0.77	1.27	0.01	0.09	7.00
Th	0.45	0.57	0.79	1.48	0.10	1.52	7.00
Sr	11	5.71	1.56	0.99	3.80	21.60	7.00
Cd	0.20	0.05	0.86	0.25	0.13	0.28	7.00
Sb	1.25	1.87	1.54	1.60	0.04	4.86	7.00
Bi	0.02	0.02	0.14	1.13	0.01	0.06	7.00
V	3.7	4.07	2.95	1.78	1.00	12.00	7.00
La	1.19	1.46	1.39	1.59	0.29	3.99	7.00
Cr	7.2	6.44	1.37	1.38	2.50	19.50	7.00
Ba	12	10.90	1.05	1.49	4.40	32.80	7.00
Ti	22	14.69	1.12	1.46	11.00	50.00	7.00
B	8.5	6.05	-1.85	0.07	2.00	17.00	7.00
W	80	35.41	1.08	-1.54	13.30	100.00	7.00
Sc	0.59	0.35	2.78	1.75	0.30	1.30	7.00
Tl	0.05	0.04	-2.15	0.51	0.01	0.10	7.00
Se	0.20	0.08	-1.20	0.00	0.10	0.30	7.00
Ga	0.47	0.57	2.12	1.70	0.10	1.60	7.00
<b>ppb</b>							
Hg	15	25.20	1.84	1.67	0.50	64.00	7.00
<b>%</b>							
Fe	0.25	0.31	2.33	1.75	0.06	0.88	7.00
Ca	1.72	1.52	3.11	1.79	0.41	4.83	7.00
P	0.13	0.08	0.29	1.32	0.07	0.26	7.00
Mg	0.14	0.12	5.66	2.25	0.03	0.40	7.00
Al	0.16	0.20	2.49	1.77	0.04	0.56	7.00
Na	0.32	0.33	-1.94	0.58	0.03	0.81	7.00
K	1.25	0.93	3.66	1.80	0.36	3.17	7.00
S	0.21	0.22	6.04	2.41	0.06	0.70	7.00

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias, Pendias, (2001) με τα όρια φυτοτοξικότητας που έχουν θέσει διαπιστώνουμε ότι στην ανάλυση των φυτικών δειγμάτων εμφανίζεται μόνο το αρσενικό με τιμές τοξικές για τα φυτά.

## 7.2 Ποιοτική εκτίμηση κατανομής στοιχείων

### 7.2.1 Εδαφικά δείγματα

Στα εδαφικά δείγματα (πίνακας 7.1.1) από το Λατομείο του Βαρνάβα παρατηρούμε ότι εμφανίζουν συμμετρία στην κατανομή τους τα στοιχεία Cu, Co, As, U, Sr, V, Cr, Mg, K, Hg, ενώ τα στοιχεία Zn, Ni, Fe, Th, Sb, Bi, La, Al, Sc, Ga, παρουσίασαν τιμές μικρότερες του μηδενός και άρα πρόκειται για ασύμμετρη κατανομή ως προς τον αριστερό κλάδο της καμπύλης (θετική ασυμμετρία). Αρνητική ασυμμετρία παρατηρείται στα στοιχεία Mo, Pb, Mn, Cd, Ba, Ca, P, Ti, Na, W, δηλαδή η κατανομή τους είναι ασύμμετρη ως προς τον δεξιό κλάδο.

Όσο αφορά την κύρτωση της κατανομής τα στοιχεία Ni, Fe, Co, As, U, Sr, Sb, Bi, Cr, Mg, K, Ti, Al εμφανίζουν περίπου μηδενική κύρτωση και άρα πρόκειται για κανονική κατανομή. Όμως τα στοιχεία Mo, Pb, Zn, Mn, Th, Ba, Ca, P, La, Na, W, Sc, Ga, Cu, Cd, V, Hg δεν εμφανίζουν κανονική κατανομή (κύρτωση  $\neq 0$ ), άρα υπάρχουν κάποιες εξωτερικές συνθήκες (πετρώματα και υπερκορεσμός στα συγκεκριμένα στοιχεία ή ρύπανση ανθρωπογενούς προέλευσης) στην περιοχή που σε κάποιες θέσεις έχουν επηρεάσει το χημισμό τους με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κανονικότητα στις μετρήσεις.

### 7.2.2 Δείγματα φυτών (βλαστός, ρίζα)

Στο υπέργειο τμήμα των φυτικών δειγμάτων (πίνακας 7.1.2) τα στοιχεία Mo, Cu, Ni, Th, Ti, B, Al, K, W, Hg, Ga εμφανίζουν συμμετρική κατανομή, ενώ θετική ασυμμετρία (ασυμμετρία  $< 0$ ) φέρουν τα στοιχεία Co, Sc. Τα υπόλοιπα μελετημένα στοιχεία (Pb, Zn, Mn, Fe, As, U, Sr, Cd, Sb, Bi, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Na, Tl, S, Se) παρουσιάζουν αρνητική ασυμμετρία (ασυμμετρία  $> 0$ ).

Κανονική κατανομή (κύρτωση  $\approx 0$ ) παρουσιάζουν για το υπέργειο τμήμα μόνο τα στοιχεία Fe, Co, Sr, Sb, V, La, Mg, Ti, B, Hg.

Στο ριζικό τμήμα των φυτών (πίνακας 7.1.3) παρατηρείται συμμετρία στην κατανομή μόνο των στοιχείων Mo, Cd, B, Tl, Se. Το μοναδικό στοιχείο που παρουσιάζει θετική ασυμμετρία (ασυμμετρία  $< 0$ ) είναι το W. Τα υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζουν αρνητική ασυμμετρία.

Τα στοιχεία Zn, Ni, Co, Bi, P είναι τα μοναδικά που φέρουν κανονική κατανομή στις ρίζες των φυτών.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 7.3 Ανάλυση παραγόντων (Factor analysis):

Με το πρόγραμμα SPSS 17 προβήκαμε στην ανάλυση παραγόντων κάνοντας χρήση της επιλογής rotation varimax, προκειμένου να υπάρχει η μέγιστη δυνατή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων του κάθε παράγοντα. Με την εφαρμογή της παραγοντικής ανάλυσης R – τύπου στοχεύουμε στον καθορισμό σχετικά μικρού αριθμού παραγόντων προκειμένου να υπάρξει μια βέλτιστη εξήγηση για τη διακύμανση του μεγάλου αριθμού μεταβλητών. Έτσι ο κάθε παράγοντας συνδέει τις μεταβλητές με κάποια κοινή διαδικασία. Για να υπάρξει καλή ερμηνεία των δεδομένων θα πρέπει η τιμή της συγκέντρωσης της κάθε παραμέτρου στο σύνολο των παραγόντων να υπερβαίνει το 0,80 (communality > 0.80). Για την ανάλυση χρειάστηκε να κανονικοποιηθούν οι τιμές των μεταβλητών ( $\log_{10}$ ). Τα φορτία των παραγόντων καθορίζουν το βαθμό της συσχέτισης με τα υψηλά φορτία να φέρουν τιμές κοντά στο  $\pm 1$ .

#### 7.3.1 Εδαφικά δείγματα

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΕΔΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΒΑΡΝΑΒΑ				
Rotated Component Matrix <sup>a</sup>				
	Component			
VARIABLE	1	2	3	Extraction Communalities
Log Mo	-,377	-,573	-,051	,474
Log Cu	-,154	,955	,088	,944
Log Pb	,528	-,238	,799	,974
Log Zn	,831	-,017	,530	,972
Log Mn	-,070	,021	,987	,980
Log Fe	-,010	,962	-,243	,984
Log As	,800	,399	-,172	,830
Log Sb	,647	,071	,524	,699
Log Hg	,772	-,487	,063	,837
Total	2,796	2,625	2,272	7.693
% of Variance	31,062	29,166	25,246	85.474

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Όπως προαναφέραμε θα πρέπει η τιμή communalities > 0.80 και στην περίπτωση μας το μολυβδαίνιο και το αντιμόνιο φέρουν μικρότερες τιμές, οπότε τα δύο αυτά στοιχεία δεν έχουν ερμηνευθεί πλήρως. Προέκυψαν τρεις παράγοντες που ερμηνεύουν το 85,5% του χημισμού:

**Παράγοντας 1:** Εμφανίζει ισχυρά θετικά φορτία στις παραμέτρους Zn, As, Hg. Αποτελεί τον κύριο παράγοντα που διαμορφώνει τον χημισμό με ποσοστό συνεισφοράς 31%. Ερμηνεύει την ανάπτυξη της σιδηρούχας μεταλλοφορίας, μιας και πρόκειται για συνυπάρχοντα στοιχεία σε τέτοιου είδους μεταλλεύματα.

**Παράγοντας 2:** Περιλαμβάνει τα ισχυρά θετικά φορτία των παραμέτρων Cu, Fe. Ο συγκεκριμένος παράγοντας συμμετέχει στο χημισμό με ποσοστό 29% και ερμηνεύεται από την ανάπτυξη της σιδηρούχας μεταλλοφορίας.

**Παράγοντας 3:** Αποτελείται από τα θετικά φορτία των Pb και Mn. Η συμμετοχή του στον χημισμό είναι της τάξεως του 25% και προσδιορίζει και πάλι τη σιδηρούχα μεταλλοφορία.

### 7.3.2 Φυτικά δείγματα

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΡΙΖΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΕΚΑΝΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑ			
Rotated Component Matrix <sup>a</sup>			
	Component		
VARIABLE	1	2	Extraction Communalities
Log Mo	,292	,859	,822
Log Cu	,604	-,553	,671
Log Pb	,978	-,045	,960
Log Zn	,960	-,172	,951
Log Mn	,963	,185	,962
Log Fe	,962	,220	,973
Log As	,882	,187	,813
Log Sb	,920	,036	,848
Log Hg	,926	,279	,936
Total	6,665	1,271	7.936
% of Variance	74,056	14,118	88.174

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΥΠΕΡΓΕΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΕΚΑΝΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑ				
Rotated Component Matrix <sup>a</sup>				
	Component			
VARIABLE	1	2	3	Extraction Communalities
Log Mo	,539	,816	-,155	,981
Log Cu	-,246	-,312	,901	,968
Log Pb	,771	,219	,568	,966
Log Zn	,211	,312	,713	,650
Log Mn	,849	,432	-,108	,920
Log Fe	,763	,165	,406	,775
Log As	,945	,204	-,122	,949
Log Sb	,932	,147	,003	,890
Log Hg	,135	,971	,164	,988
Total	4,074	2,128	1,886	8.088
% of Variance	45,265	23,639	20,953	89.857

Σκοπός της ανάλυσης παραγόντων τόσο των ριζικών δειγμάτων όσο και των βλαστών ήταν να προσδιοριστούν οι ομάδες βιοσυσσώρευσης των στοιχείων. Στα δείγματα των ριζών προέκυψαν δύο παράγοντες ερμηνεύοντας κατά 88% το χημισμό.

**Παράγοντας 1:** Είναι ο κύριος παράγοντας που διαμορφώνει τον χημισμό με ποσοστό συνεισφοράς 74% και αποτελείται από τα ισχυρά θετικά φορτισμένα Pb, Zn, Mn, Fe, As, Sb.

**Παράγοντας 2:** Εμφανίζει ισχυρά θετικά φορτία στην παράμετρο Mo συμμετέχοντας στο χημισμό με ποσοστό 14%.

Στα υπέργεια τμήματα των φυτικών δειγμάτων (βλαστός) προσδιορίστηκαν τρεις παράγοντες ερμηνεύοντας κατά 89,9% το χημισμό.

**Παράγοντας 1:** Ως κύρια ομάδα βιοσυσσώρευσης με ποσοστό 45%, αποτελείται από τα ισχυρά θετικά φορτία των παραμέτρων Pb, Mn, Fe, As, Sb.

**Παράγοντας 2:** Αποτελείται από τα ισχυρά θετικά φορτισμένα Mo, Hg και συμμετέχει στο χημισμό με ποσοστό 23,6%.

**Παράγοντας 3:** Αντιστοιχεί στο 21% και απαρτίζεται από το ισχυρά θετικό φορτίο του Cu και το μέτρια θετικό Zn.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 7.4 Ανάλυση συσχέτισης (Correlation analysis)

Με το πρόγραμμα EXCEL προσδιορίσαμε την ανάλυση συσχέτισης μεταξύ των κυριότερων στοιχείων που αναλύθηκαν. Προκειμένου να πραγματοποιήσουμε την ανάλυση συσχέτισης θα πρέπει οι τιμές να είναι κανονικοποιημένες, γι' αυτό αρχικά θα τις λογαριθμήσουμε. Η ανάλυση συσχέτισης αποτελεί μια διαδικασία διερεύνησης του βαθμού διασύνδεσης δύο μεταβλητών μέσω του συντελεστή συσχέτισης ( $r$ ). Οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ  $-1$  και  $1$ , όπου σύμφωνα με τους Liu et al., 2003 διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες:

- $0,75 \leq r \leq 1$  (ισχυρή θετική συσχέτιση)
- $0,50 \leq r \leq 0,75$  (μέτρια θετική συσχέτιση)
- $-0,50 \geq r > -0,75$  (μέτρια αρνητική συσχέτιση)
- $-0,75 \geq r \geq -1$  (ισχυρά αρνητική συσχέτιση)

##### 7.4.1 Εδαφικά δείγματα

Η ανάλυση συσχέτισης πραγματοποιήθηκε στα εδαφικά δείγματα από το λατομείο Βαρνάβα σε συνδυασμό με τα αδημοσίευτα στοιχεία για την ίδια θέση της κ. Οικονόμου (παράρτημα πίνακας 12.2.1), όπου προέκυψε ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ των ακόλουθων μεταβλητών:

- ***Cu-Ni, Cu-Co, Cu - Fe, Cu -Bi, Cu-V, Cu-P, Cu-La, Cu-Cr, Cu-Mg, Cu-Al, Cu-Na, Cu-K, Cu-Sc, Cu-Ga***
- ***Pb-Zn, Pb-Cd, Pb-Ba***
- ***Zn-Sb***
- ***Ni-Fe***, Ni-Th, Ni-V, Ni-La, Ni-Cr, Ni-Mg, Ni-Al, Ni-K, Ni-Sc, Ni-Ga
- ***Co-Fe***, Co-U, Co-Th, Co-Bi, Co-V, Co-La, Co-Mg, Co-Al, Co-Na, Co-K, Co-Sc, Co-Ga
- ***Mn-Cd, Mn-Ba***
- ***Fe-U, Fe-Th, Fe-Bi, Fe-V, Fe-La, Fe-Cr, Fe-Mg, Fe-Al, Fe-Na, Fe-K, Fe-Sc, Fe-Ga***
- U-Bi, U-La, U-Al, U-K, U-Sc, U-Ga
- Th-Bi, Th-La, Th-Cr, Th-Mg, Th-Al, Th-Na, Th-K, Th-Sc, Th-Ga
- Sr-Ca, Sr-K
- Bi-V, Bi-La, Bi-Cr, Bi-Mg, Bi-Ti, Bi-Na, Bi-K
- V-P, V-La, V-Cr, V-Mg, V-Ti, V-Al, V-K, V-Sc, V-Ga
- Ca-W
- P-Mg, P-Na
- La-Cr, La-Mg, La-Al, La-Na, La-K, La-Sc, La-Ga
- Cr-Mg, Cr-Ti, Cr-Al, Cr-K, Cr-Sc, Cr- Ga
- Mg-Al, Mg-Na, Mg-K, Mg-Sc, Mg-Ga
- Al-Na, Al-L, Al-Sc, Al-Ga
- Na-K, Na-Sc, Na-Ga
- K-Sc, K-Ga
- Sc-Ga

Το αρσενικό σχηματίζει τα ακόλουθα ζεύγη μέτριας θετικής συσχέτισης:

- ***As-Zn, As-Ni, As-Sb*** και οριακά ***As-Fe***.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Αξίζει να σημειωθεί η ισχυρά αρνητική συσχέτιση του ασβεστίου: Ca-Cu, Ca-Fe, που μας δείχνει ότι ο χαλκός και ο σίδηρος δεν προέρχονται από τον τραβερτινώδη μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λατομείου.

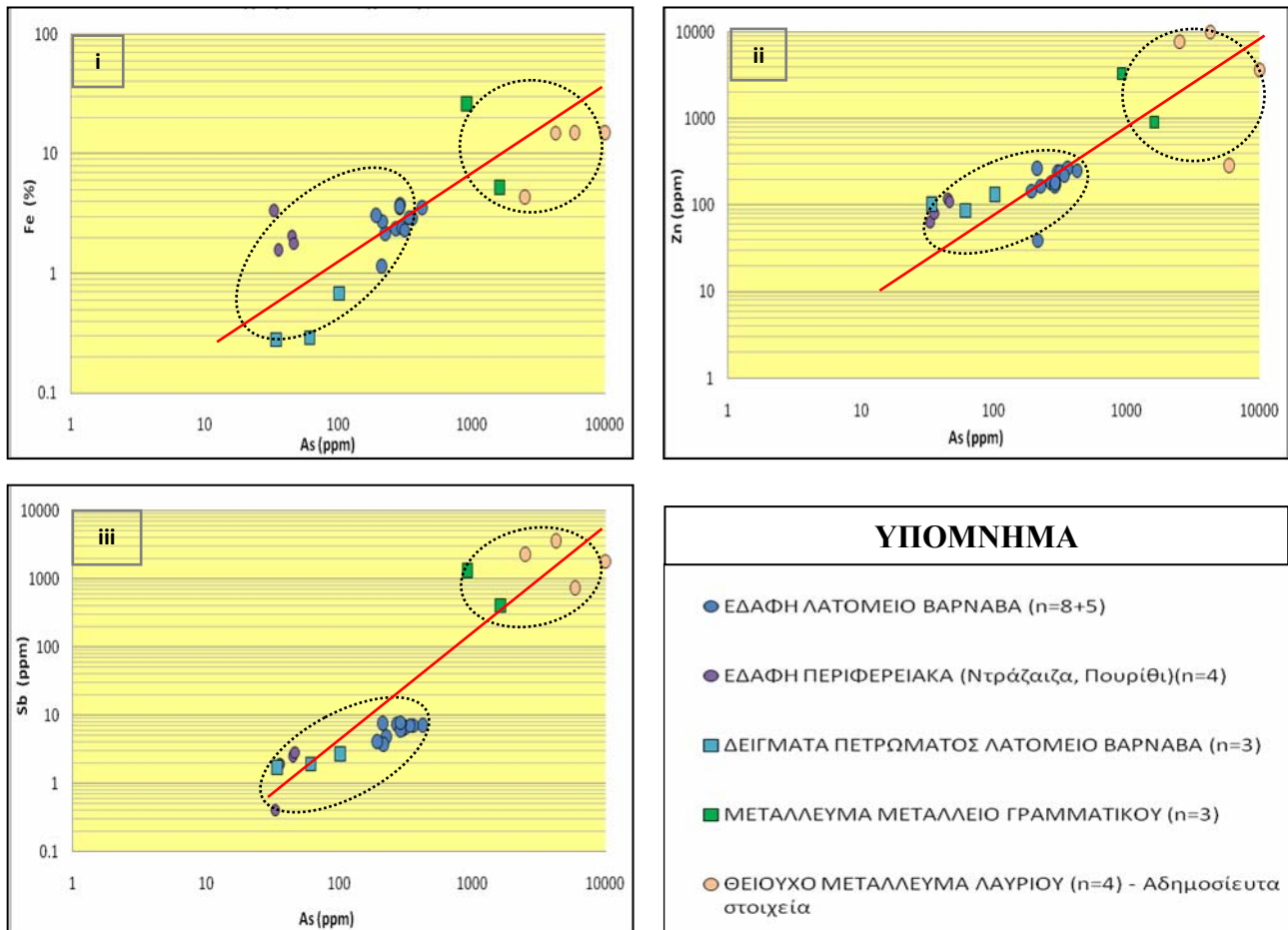
Τα ζεύγη που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα φάση είναι με έντονη γραφή, τα οποία μπορούν να ομαδοποιηθούν στις κάτωθι κατηγορίες και με βάση τη γεωλογία της περιοχής να προσδιοριστούν ως εξής:

- 1<sup>η</sup> κατηγορία : ***Fe-U, Fe-Th, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mg, Fe-Al, Fe-Na, Fe-K, Fe-Sc, Fe-Ga, Cu-V, Cu-P, Cu-Cr, Cu-Mg, Cu-Al, Cu-Na, Cu-K, Cu-Sc, Cu-Ga***. Η προέλευσή τους στα εδάφη οφείλεται στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της ΒΑ Αττικής.

- 2<sup>η</sup> κατηγορία : ***Cu-Ni, Cu-Co, Cu - Fe, Cu -Bi, Pb-Zn, Pb-Cd, Pb-Ba, Zn-Sb, Ni-Fe, Co-Fe, Fe-Bi, As-Zn, As-Ni, As-Sb, As-Fe, Mn-Cd, Mn-Ba*** η παρουσία τους στο έδαφος πιθανώς σχετίζεται με σιδηρούχα μεταλλοφορία, η οποία εμφανίζεται στο όρος Σταυραετός και πρόκειται για τη γνωστή μεταλλοφορία του Γραμματικού.

Στα διαγράμματα που προέκυψαν από την ισχυρή θετική συσχέτιση στα εδαφικά δείγματα προστεθήκαν οι αναλύσεις του μεταλλεύματος του Λατομείου Γραμματικού και αυτές από το πέτρωμα του Λατομείου Βαρνάβα, καθώς και αδημοσίευτα στοιχεία της κ. Οικονόμου από τη θειούχα μεταλλοφορία από τις περιοχές Πλάκα και Καμάριζα Λαυρίου.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

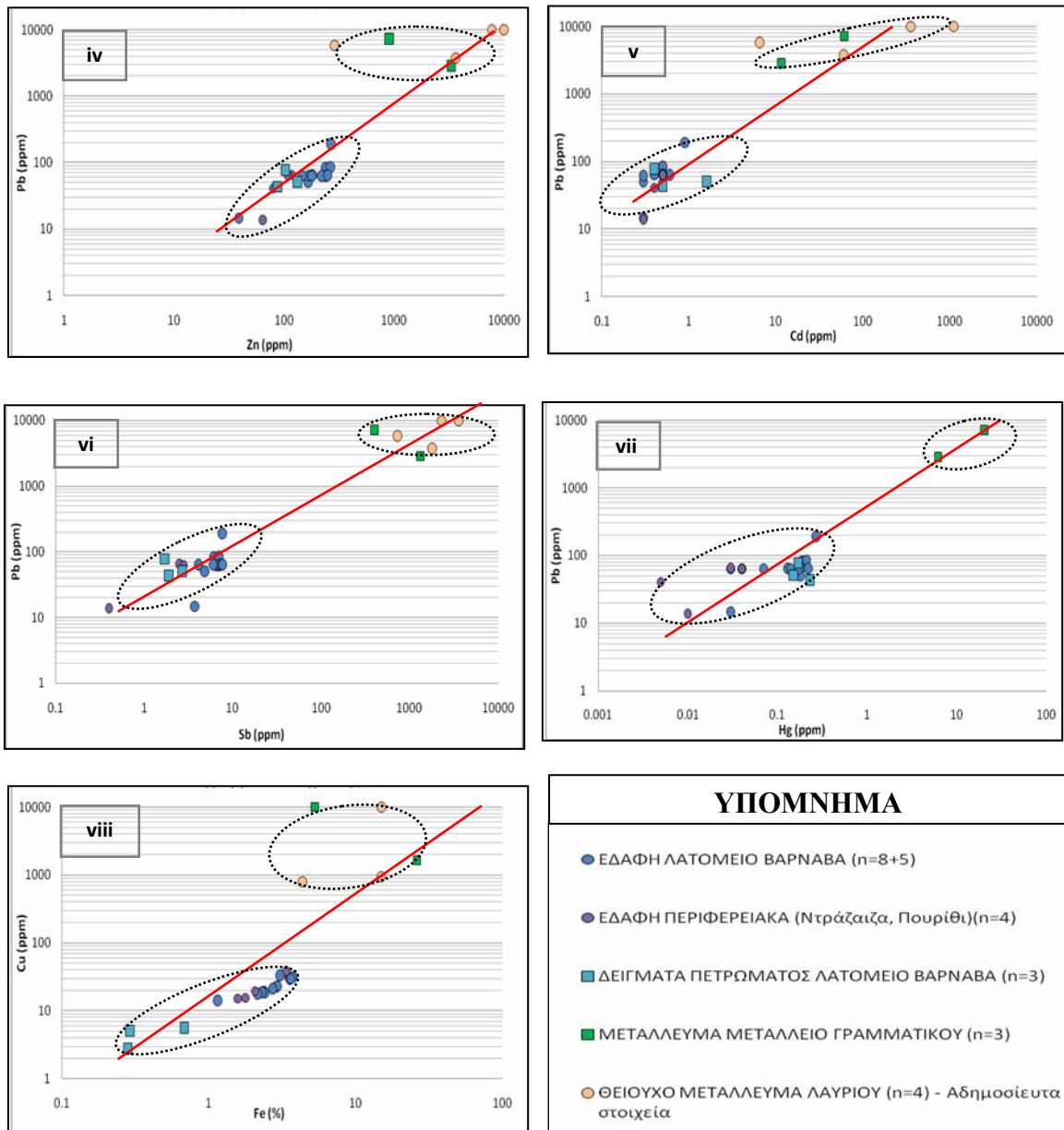


**Εικόνα 29. Διαγράμματα συσχέτισης των εδαφικών δειγμάτων με το μέταλλευμα από τα μεταλλεία Λαυρίου και Γραμματικού και με τον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο από το Λατομείο Βαρνάβα για τα ζεύγη ιχνοστοιχείων As-Fe (i), As-Zn (ii), As-Sb (iii).**

Κατά τη θετική συσχέτιση του αρσενικού με το σίδηρο, τον ψευδάργυρο και το αντιμόνιο όπως παρατηρούμε στα ανώτερα διαγράμματα δημιουργούνται κυρίως δύο ομάδες μεταξύ των συγκρινόμενων δειγμάτων μας, που φέρουν κοινά χαρακτηριστικά. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τα δείγματα των μεταλλευμάτων του Λαυρίου και του Γραμματικού, τα οποία στα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα μιας και εκεί βρίσκεται η πρωτογενής μορφή του μεταλλεύματος.

Η δεύτερη ομάδα απαρτίζεται από τα δείγματα των εδαφών του λατομείου του Βαρνάβα, το πέτρωμα (τραβερτινώδης ασβεστόλιθος) που συναντάμε στο ίδιο λατομείο και τα περιφερειακά εδάφη αυτού. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα εμφανίζουν τα εδάφη του λατομείου. Ενώ το πέτρωμα παρουσιάζει ίδιας τάξεως με αυτή των περιφερειακών εδαφών. Μόνο στην περίπτωση του σιδήρου ο τραβερτινώδης ασβεστόλιθος φέρει την μικρότερη περιεκτικότητα.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

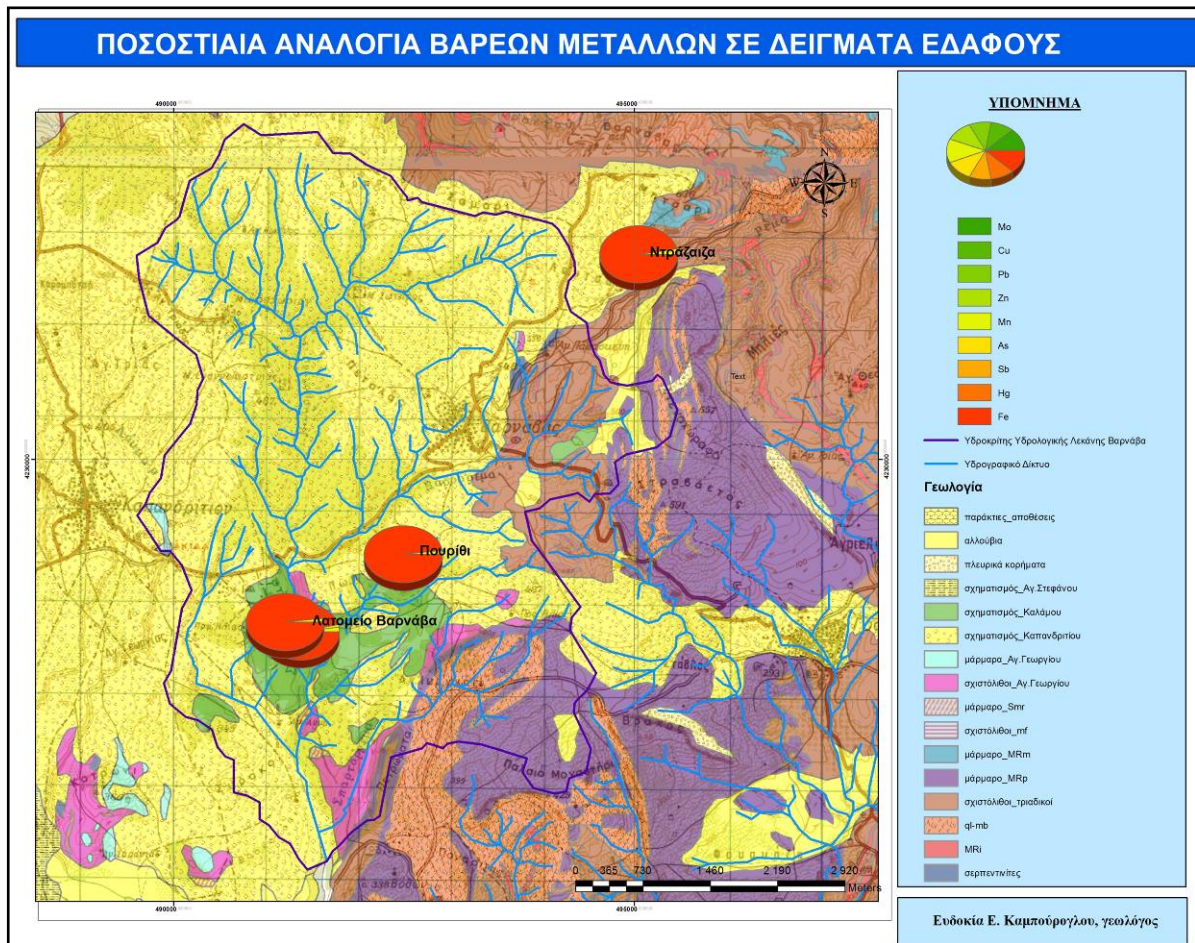


**Εικόνα 30. Διαγράμματα συσχέτισης των εδαφικών δειγμάτων με το μέταλλευμα από τα μεταλλεία Λαυρίου και Γραμματικού και με τον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο από το Λατομείο Βαρνάβα για τα ζεύγη ιχνοστοιχείων Zn-Pb (iv), Cd-Pb (v), Sb-Pb (vi), Hg-Pb (vii), Fe-Cu (viii).**

Στα διαγράμματα συσχέτισης του μολύβδου με τον ψευδάργυρο, το κάδμιο, το αντιμόνιο και τον υδράργυρο παρατηρούμε πάλι την εμφάνιση των δύο ομάδων με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Λαύριο και Γραμματικό. Στην περίπτωση του υδραργύρου διαπιστώνουμε ότι δεν παρουσιάζεται στα δείγματα του Λαυρίου, ενώ η μικρότερη περιεκτικότητα παρατηρείται στα περιφερειακά εδάφη.

Ο χαλκός με το σίδηρο δημιουργούν τρεις διαφορετικές ομάδες με ενδιάμεσες περιεκτικότητες γενικά στα εδάφη και τις μικρότερες στον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Εικόνα 35. Ποσοστιαία αναλογία περιεκτικότητας βαρέων στοιχείων ανά θέση (έδαφος).

Ο χάρτης αποτυπώνει την κυρίαρχη περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος ανά θέση δειγματοληψίας συγκριτικά και με τη γενική γεωλογία της περιοχής. Η ποσοστιαία αναλογία των στοιχείων παρουσιάζεται με τη μορφή διαγραμμάτων πίτας, όπου από τα στοιχεία που μελετάμε (As, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, Sb) το κύριο στοιχείο στα εδάφη είναι ο σίδηρος με αναλογία 97% στην Ντράζαιζα και στο Πουρίθι, ενώ στο λατομείο Βαρνάβα είναι στα 96%. Η Ντράζαιζα βρίσκεται στο όριο της μετάβασης από το σχηματισμό Καπανδριτίου στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο, με αποτέλεσμα στο έδαφος να κυριαρχεί 97% Fe και 3% Mn. Στο Πουρίθι πέφτει το ποσοστό του Mn στα 2% περίπου και υπάρχει εμφάνιση Zn της τάξεως του 1%. Η θέση γεωλογικά ανήκει στο σχηματισμό του Καπανδριτίου (κροκαλοπαγή με ογκόλιθους). Στο Λατομείο Βαρνάβα βρισκόμαστε στο σχηματισμό του Καλάμου με τους τραβερτινώδεις ασβεστόλιθους, όπου παρατηρείται μια αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε As κοντά στο 1%, ενώ το Mn είναι στο 2% και το Zn είναι 1%.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

#### 7.4.2 Φυτικά & εδαφικά δείγματα

Επίσης ακολούθησε συσχέτιση μεταξύ των εδαφών της λεκάνης του Βαρνάβα και των αντίστοιχων φυτικών δειγμάτων τόσο με το υπέργειο τμήμα τους (παράρτημα πίνακας 12.3.2) όσο και με το ριζικό τους (παράρτημα πίνακας 12.3.3). Προέκυψε ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ των ακόλουθων στοιχείων:

- Βίβλαστού-Cu<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Ni<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Mn<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Fe<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-V<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Cr<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Ti<sub>εδάφους</sub>, Βίβλαστού-Sc<sub>εδάφους</sub>.
- Mgβλαστού-Co<sub>εδάφους</sub>, Mgβλαστού-K<sub>εδάφους</sub>.
- Βαβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>.
- Ναβλαστού-Co<sub>εδάφους</sub>, Ναβλαστού-Al<sub>εδάφους</sub>.
- Crβλαστού-Cr<sub>εδάφους</sub>, Crβλαστού-Ti<sub>εδάφους</sub>.
- **Μορίζας-Mn<sub>εδάφους</sub>, Μορίζας-Fe<sub>εδάφους</sub>.**
- Srρίζας-Cu<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-Ni<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-V<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-Cr<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-Mg<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-Ti<sub>εδάφους</sub>, Srρίζας-Sc<sub>εδάφους</sub>.
- Mgρίζας-Sr<sub>εδάφους</sub>, Mgρίζας-W<sub>εδάφους</sub>.
- Naρίζας-Cu<sub>εδάφους</sub>, Naρίζας-V<sub>εδάφους</sub>, Naρίζας-P<sub>εδάφους</sub>, Naρίζας-Al<sub>εδάφους</sub>, Naρίζας-Sc<sub>εδάφους</sub>, Naρίζας-Ga<sub>εδάφους</sub>.
- Wρίζας-Pb<sub>εδάφους</sub>, Wρίζας-Zn<sub>εδάφους</sub>, Wρίζας-Cd<sub>εδάφους</sub>, Wρίζας-Sb<sub>εδάφους</sub>, Wρίζας-La<sub>εδάφους</sub>, Wρίζας-Ba<sub>εδάφους</sub>.
- Tlρίζας-Bi<sub>εδάφους</sub>.

Μέτρια θετική συσχέτιση παρουσίασαν τα ακόλουθα ζεύγη στοιχείων:

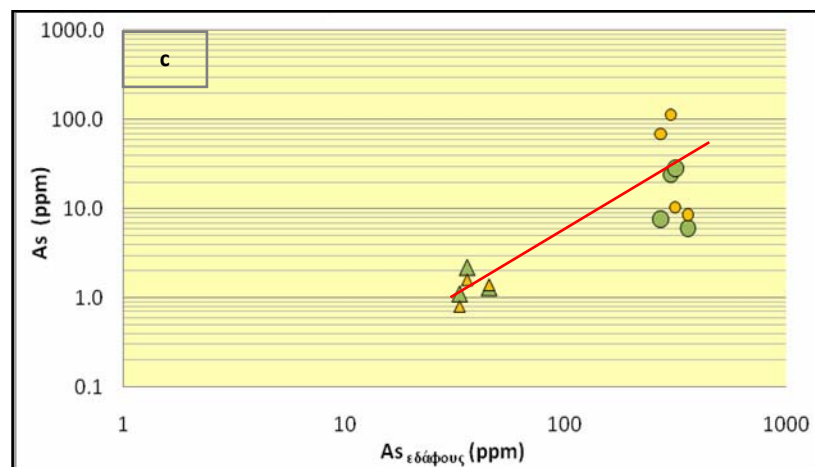
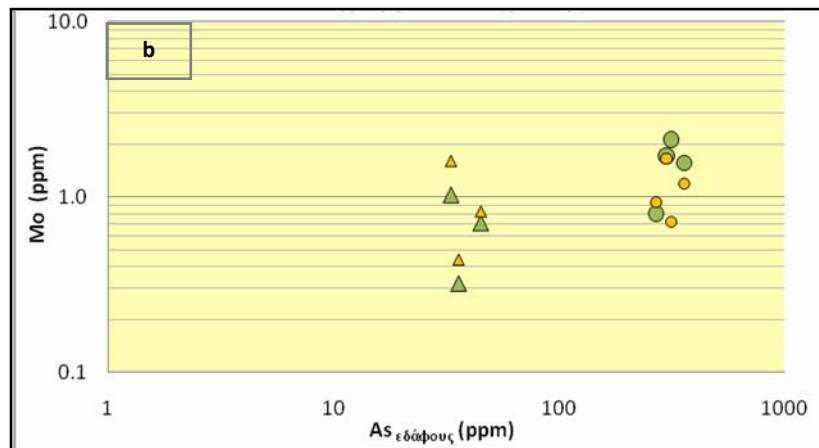
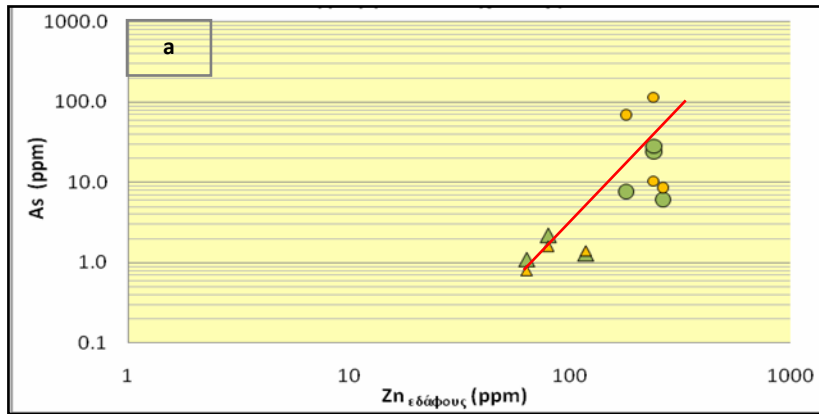
- **Μοβλαστού-Mo<sub>εδάφους</sub>, Μοβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>, Μοβλαστού-As<sub>εδάφους</sub>, Μοβλαστού-Hg<sub>εδάφους</sub>.**
- **Mnβλαστού-Mo<sub>εδάφους</sub>, Mnβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>, Mnβλαστού-As<sub>εδάφους</sub>, Mnβλαστού-Hg<sub>εδάφους</sub>.**
- **Asβλαστού-Mo<sub>εδάφους</sub>, Asβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>, Asβλαστού-As<sub>εδάφους</sub>, Asβλαστού-Hg<sub>εδάφους</sub>.**
- **Sbβλαστού-Mo<sub>εδάφους</sub>, Sbβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>, Sbβλαστού-As<sub>εδάφους</sub>, Sbβλαστού-Hg<sub>εδάφους</sub>.**
- **Μορίζας-Cu<sub>εδάφους</sub>**
- **Asρίζας-Mo<sub>εδάφους</sub>, Asρίζας-Sb<sub>εδάφους</sub>, Asρίζας-Hg<sub>εδάφους</sub>.**
- **Sbρίζας-Mo<sub>εδάφους</sub>, Sbρίζας-Sb<sub>εδάφους</sub>**

Αξίζει να σημειωθεί η μέτρια αρνητική συσχέτιση μεταξύ των ζευγών:

- Cuβλαστού-Mo<sub>εδάφους</sub>, Cuβλαστού-Pb<sub>εδάφους</sub>, Cuβλαστού-Zn<sub>εδάφους</sub>, Cuβλαστού-As<sub>εδάφους</sub>, Cuβλαστού-Hg<sub>εδάφους</sub>.

Ακολουθούν τα διαγράμματα που προέκυψαν κατά την ισχυρή κυρίως θετική ανάλυση συσχέτισης των εδαφικών δειγμάτων με τα αντίστοιχα υπέργεια τμήματα των φυτών. Αφορούν διαγράμματα που συσχετίζουν κατά βάση τα ακόλουθα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα φάση. Σε αυτά εντάχθηκαν και τα αντίστοιχα ριζικά τμήματα για να είναι δυνατή η σύγκριση και μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων των φυτών. Επίσης χωρίστηκαν τα δείγματα σε αυτά που είχαν συλλεχθεί εντός του Λατομείου του Βαρνάβα και σε αυτά που ήταν εξωτερικά αλλά εντός της λεκάνης του Βαρνάβα.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

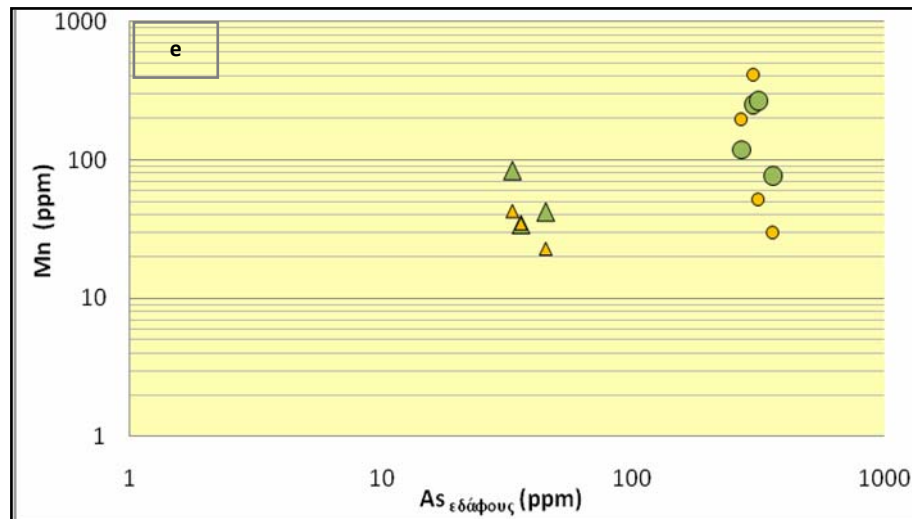
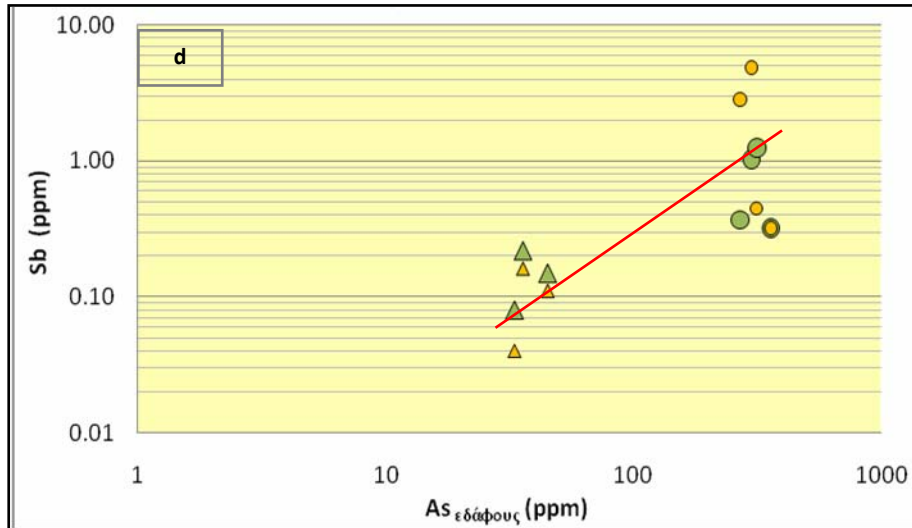


ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- ▲ Δειγματοληψία βλαστού εκτός Λατομείου
- ▲ Δειγματοληψία ριζών εκτός Λατομείου
- Δειγματοληψία βλαστού εντός Λατομείου
- Δειγματοληψία ριζών εντός Λατομείου

Εικόνα 32. Διαγράμματα συσχέτισης των εδαφικών δειγμάτων με τα δείγματα βλαστού και ρίζας για τα ζεύγη ιχνοστοιχείων Zn<sub>εδαφους</sub>-As (a), As<sub>εδαφους</sub>-Mo (b), As<sub>εδαφους</sub>-As (c).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



#### ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- ▲ Δειγματοληψία βλαστού εκτός Λατομείου      ▲ Δειγματοληψία ριζών εκτός Λατομείου
- Δειγματοληψία βλαστού εντός Λατομείου      ● Δειγματοληψία ριζών εντός Λατομείου

Εικόνα 33. Διαγράμματα συσχέτισης των εδαφικών δειγμάτων με τα δείγματα βλαστού και ρίζας για τα ζεύγη ιχνοστοιχείων  $As_{\text{εδαφους}}$ -Sb (d),  $As_{\text{εδαφους}}$ -Mn (e).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι κυρίως τα εδάφη εντός του λατομείου Βαρνάβα, αλλά και τα φυτά που φύονται σε αυτά εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα μελετηθέντα στοιχεία σε σχέση με αυτά που είναι εκτός (Ντράζαιζα, Πουρίθι). Συγκεκριμένα στα εδάφη παρατηρήθηκε ότι τα στοιχεία αρσενικό, ψευδάργυρος, υδράργυρος και μολυβδαίνιο έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα εντός του Λατομείου. Ενώ ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο σίδηρος εμφανίζουν αυξημένη περιεκτικότητα στην Ντράζαιζα, ενώ στο λατομείο παρατηρείται ενδιάμεση περιεκτικότητα και με τη μικρότερη στο Πουρίθι.

Όσο αφορά τα φυτικά δείγματα τα στοιχεία Mo, As, Mn, Sb παρουσιάζονται με αυξημένη περιεκτικότητα εντός του λατομείου. Το Mo είναι το μόνο από τα τέσσερα αυτά στοιχεία που διακρίνεται για τη μεγαλύτερη περιεκτικότητά του στο βλαστό σε σχέση με αυτή στη ρίζα του φυτού για τα δείγματα εντός του Λατομείου. Σε αυτά που βρίσκονται εκτός εμφανίζουν ακριβώς την αντίστροφη σχέση, δηλαδή το Mo είναι το μοναδικό που έχει αυξημένη περιεκτικότητα στη ρίζα του φυτού.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 7.5 Υπολογισμός Συντελεστή Βιο-συσσώρευσης

Γενικά η συσσώρευση των βαρέων στοιχείων (As, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, Sb) που αναπτύσσεται στα φυτικά δείγματα συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα εδαφικά παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα. Ο συντελεστής συσσώρευσης υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\text{Συντελεστής συσσώρευσης} = \frac{\text{Περιεκτικότητα στοιχείου σε βλαστό}}{\text{Περιεκτικότητα στοιχείου σε έδαφος}}$$

Πίνακας 7.4.2 Βιοσυσσώρευση στοιχείων									
	Mo	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe	As	Sb	Hg
Ντράζαιζα	1.70	0.40	0.17	0.74	0.09	0.04	0.03	0.20	1.60
Πουρίθι	1.40	0.70	0.03	0.90	0.10	0.02	0.03	0.06	0.57
Πουρίθι	1.10	1.60	0.07	0.83	0.11	0.06	0.06	0.12	0.60
Λατομείο	0.80	0.40	0.02	0.33	0.18	0.03	0.03	0.05	0.04
Λατομείο	1.90	0.40	0.06	0.24	0.40	0.08	0.08	0.17	0.08
Λατομείο	2.10	1.00	0.17	0.62	0.45	0.11	0.09	0.19	0.17
Λατομείο	1.70	0.30	0.02	0.21	0.11	0.02	0.02	0.05	0.09
0,01 - 0,1 Μικρός βαθμός συσσώρευσης									
0,1 - 1,00 Μεσαίος βαθμός συσσώρευσης									
1,00 - 10,00 Μεγάλος βαθμός συσσώρευσης									

Παρατηρείται ότι το Mo παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συσσώρευση στο βλαστό. Κυρίως επικρατεί ο μεσαίος βαθμός συσσώρευσης σε Mn, Cu, Zn, Pb, Sb και ο μικρός σε As, Fe. Από θέση σε θέση υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση σχετικά με τη σειρά μειούμενης συσσώρευσης στα φυτά ως ακολούθως:

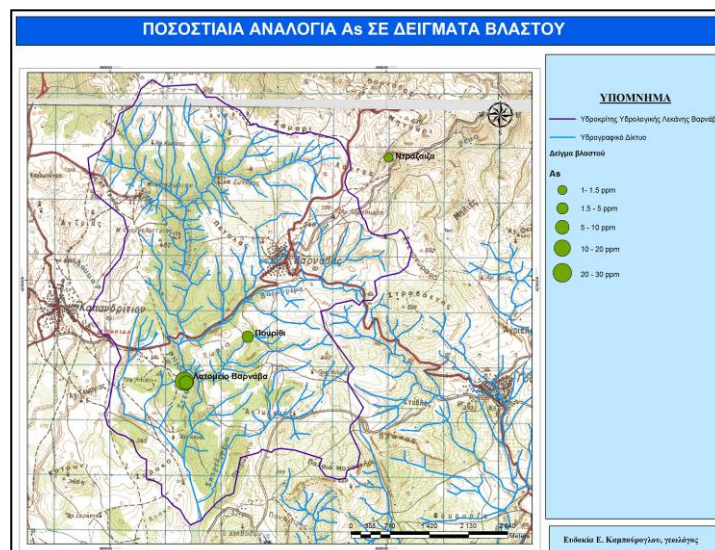
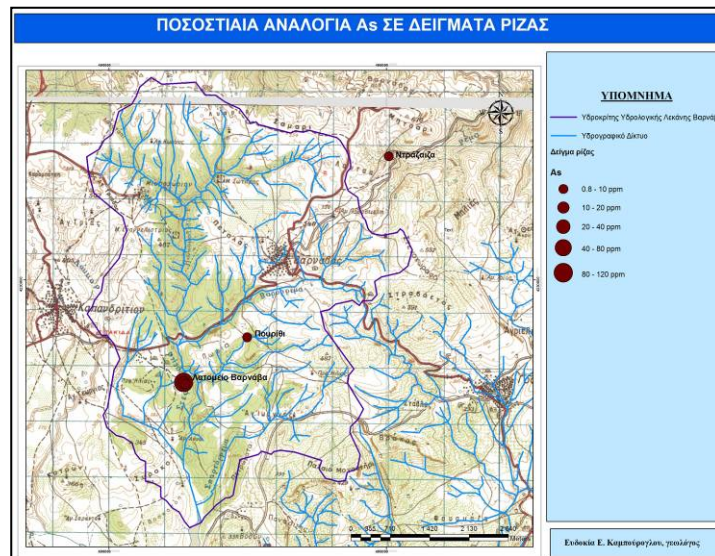
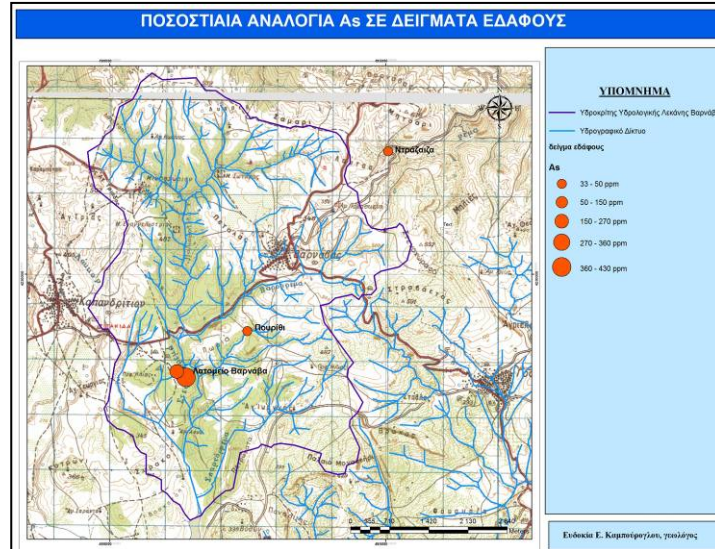
- Ντράζαιζα: Mo > Hg > Zn > Cu > Sb > Pb > Mn > Fe > As.
- Πουρίθι: Mo > Cu > Zn > Hg > Sb > Mn > Pb > As > Fe.
- Λατομείο Βαρνάβα: Mo > Cu > Zn > Mn > Sb > Hg > Pb > Fe > As.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 7.6 Χάρτες περιεκτικότητας στοιχείων στο έδαφος & στα φυτά

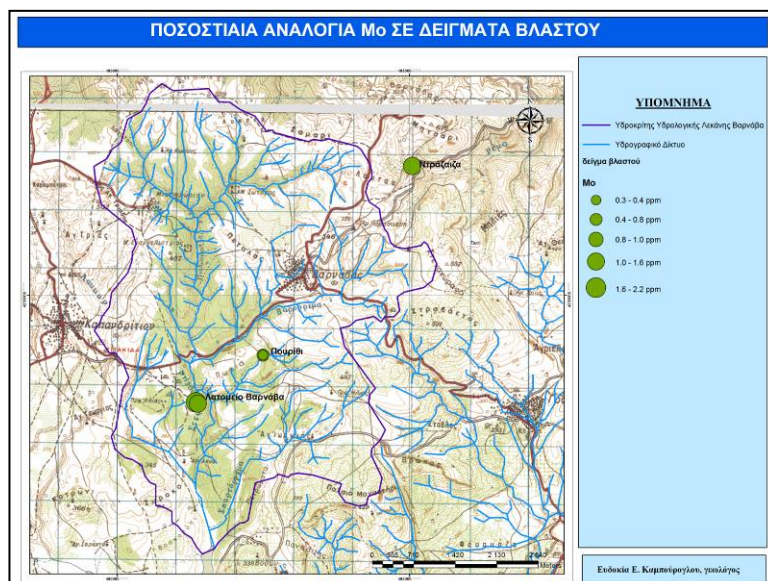
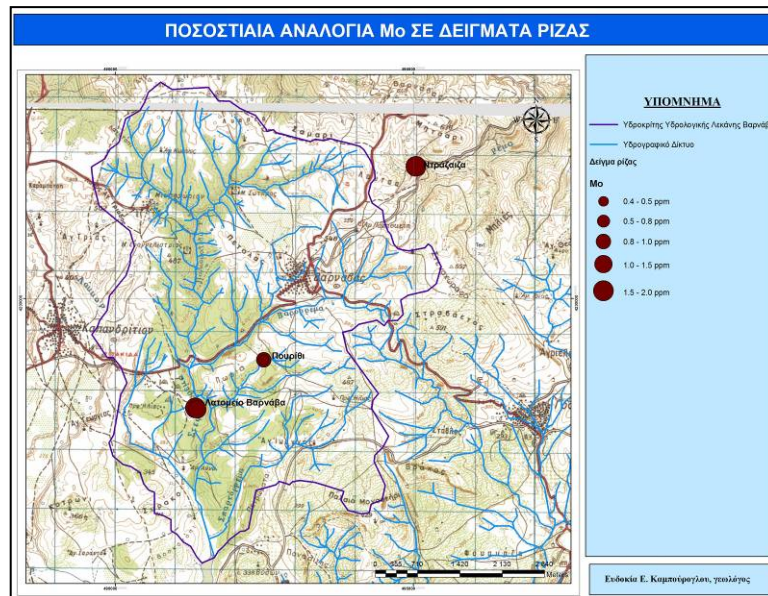
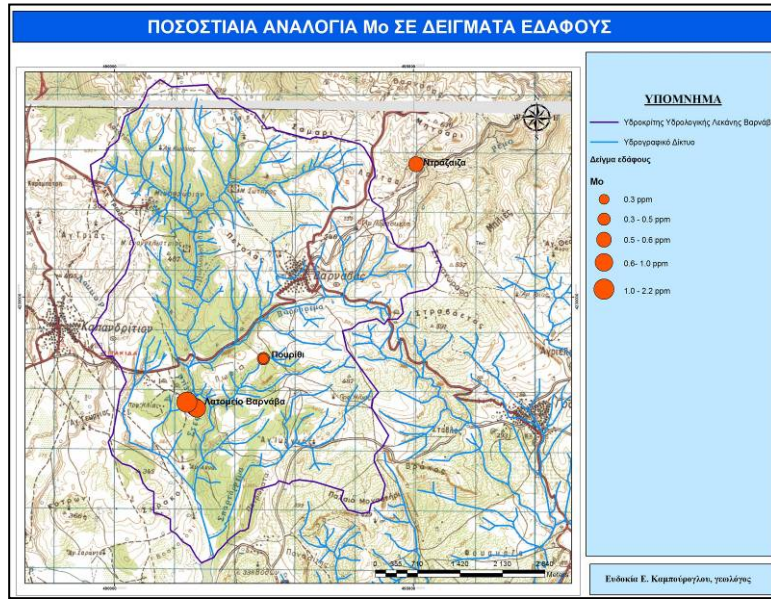
Ακολουθούν οι χάρτες περιεκτικότητας στο εδαφικό και στο φυτικό δείγμα όσο αφορά τα κύρια στοιχεία (As, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, Sb) που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία και παρουσιάζονται με διαβαθμισμένο μεγέθους σύμβολο ανάλογο της περιεκτικότητας του κάθε δείγματος.

- As



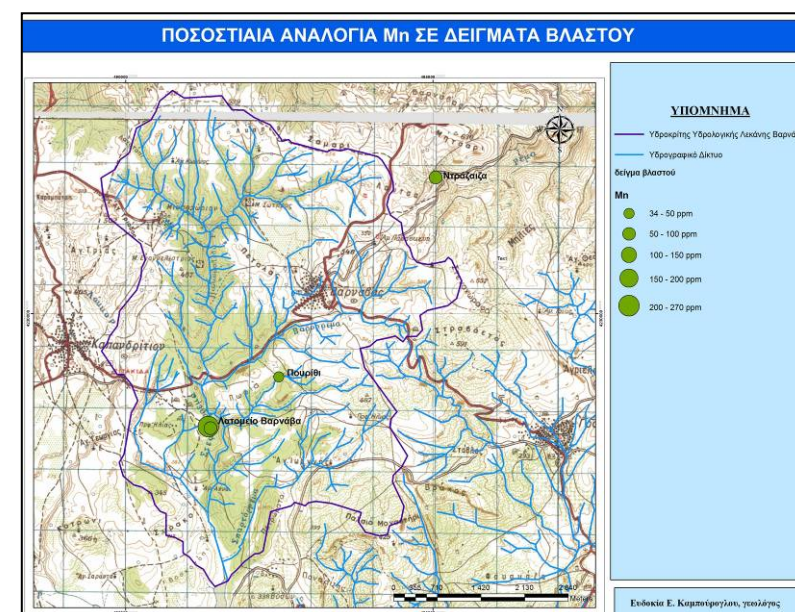
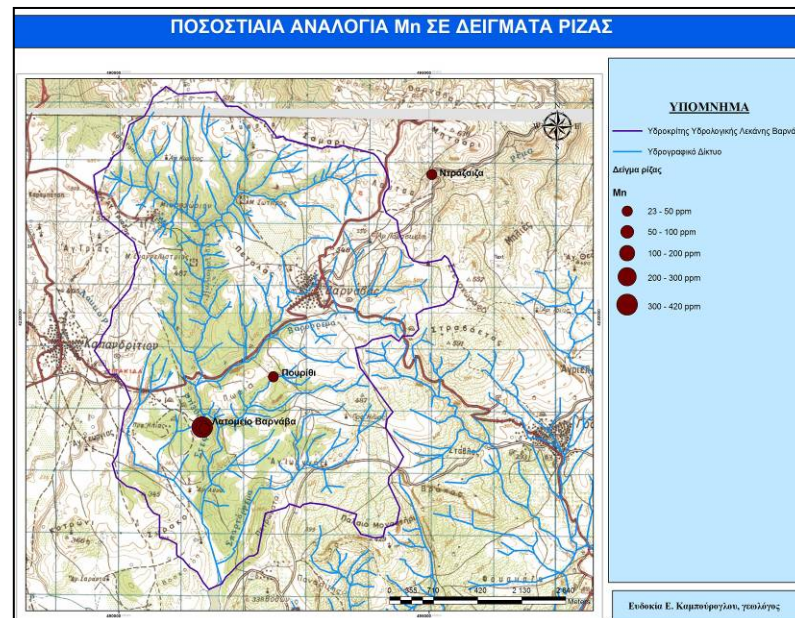
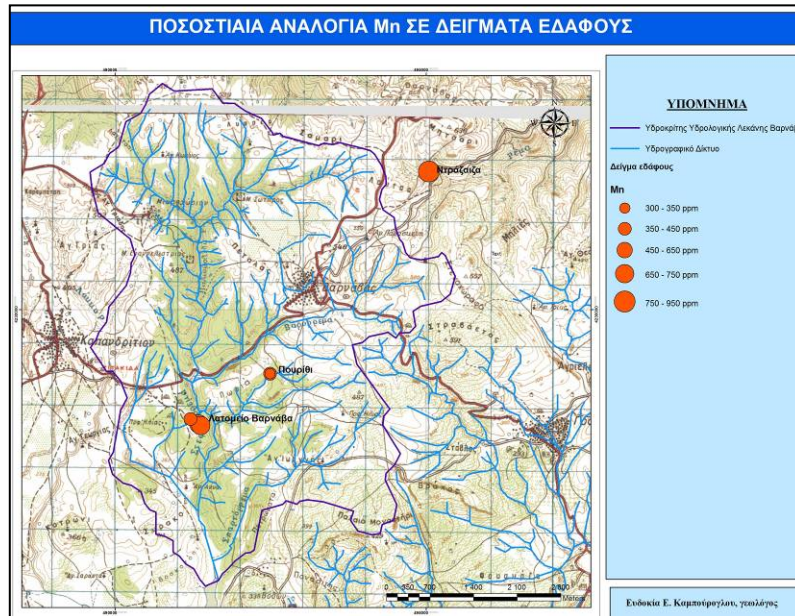
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

•Μο



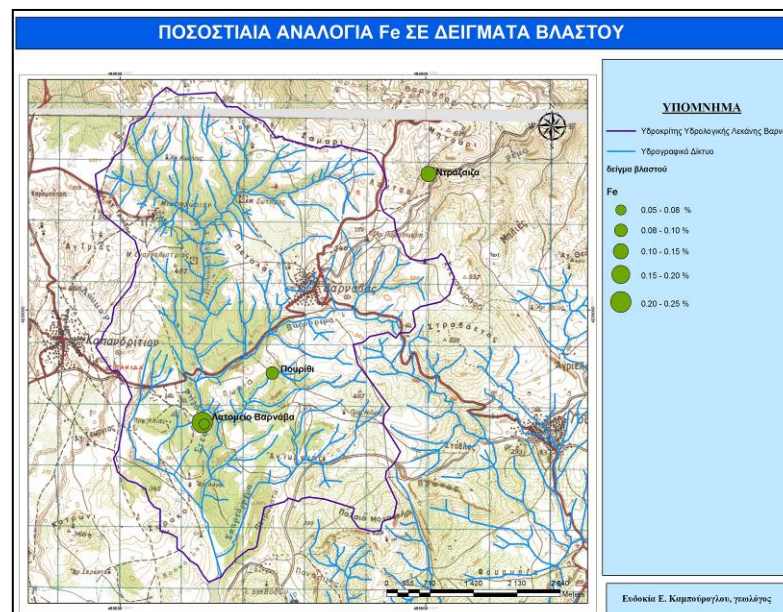
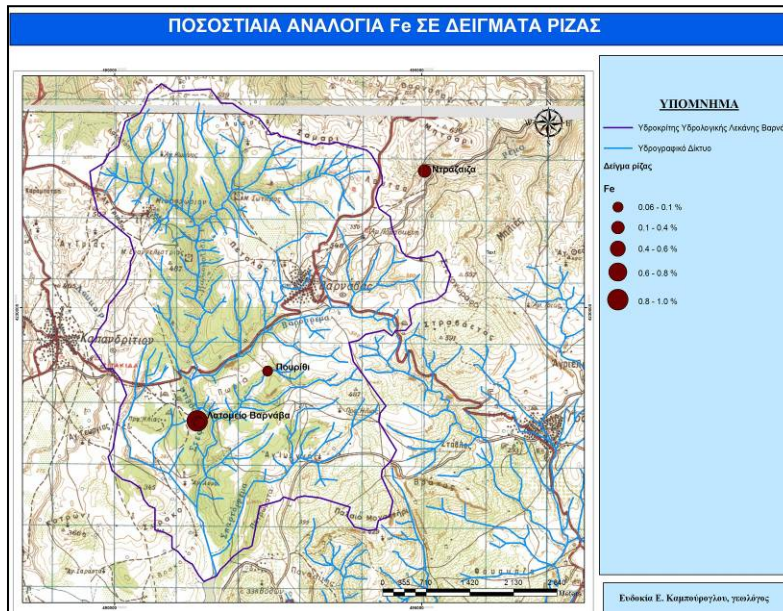
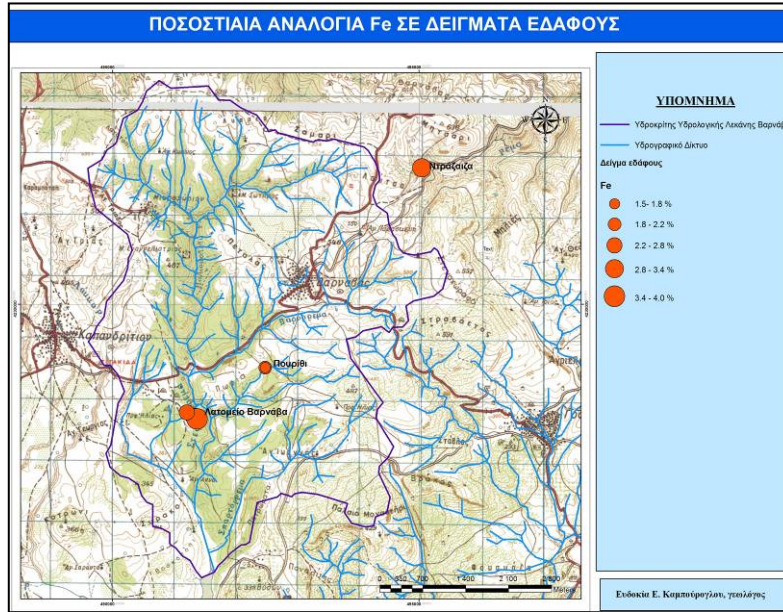
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

• **Mn**



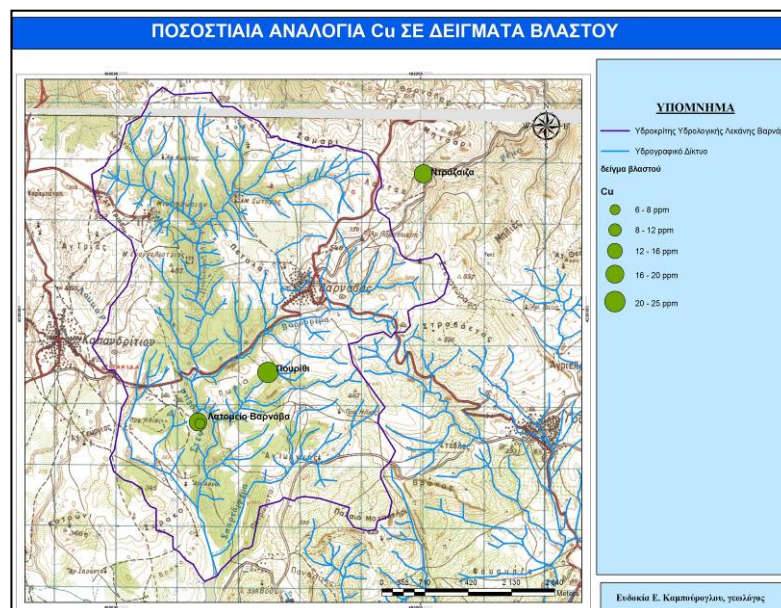
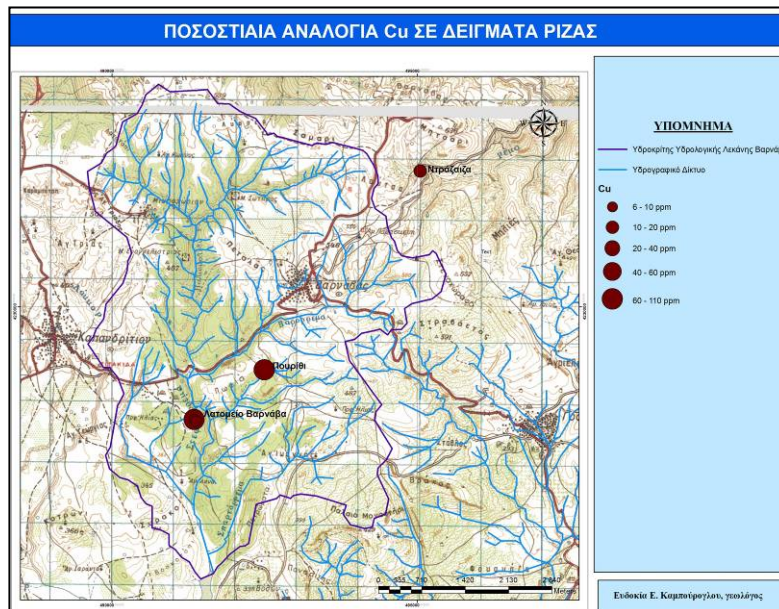
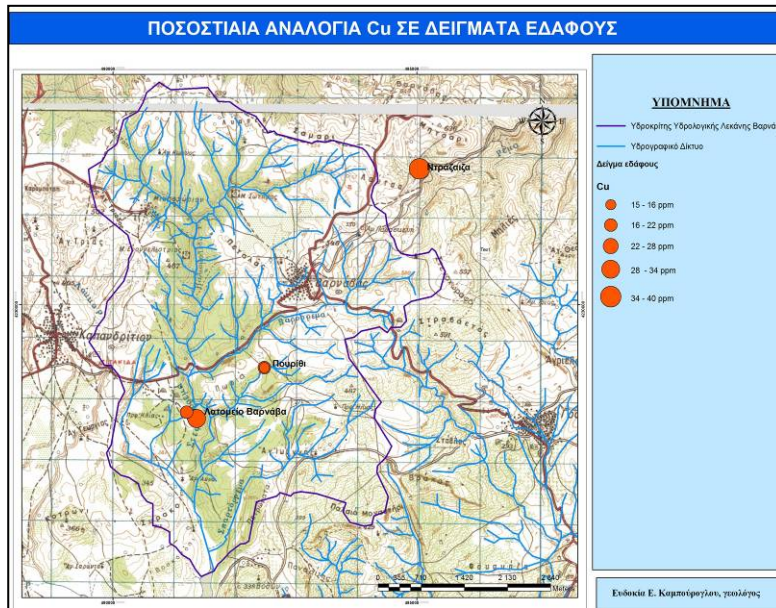
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

• Fe



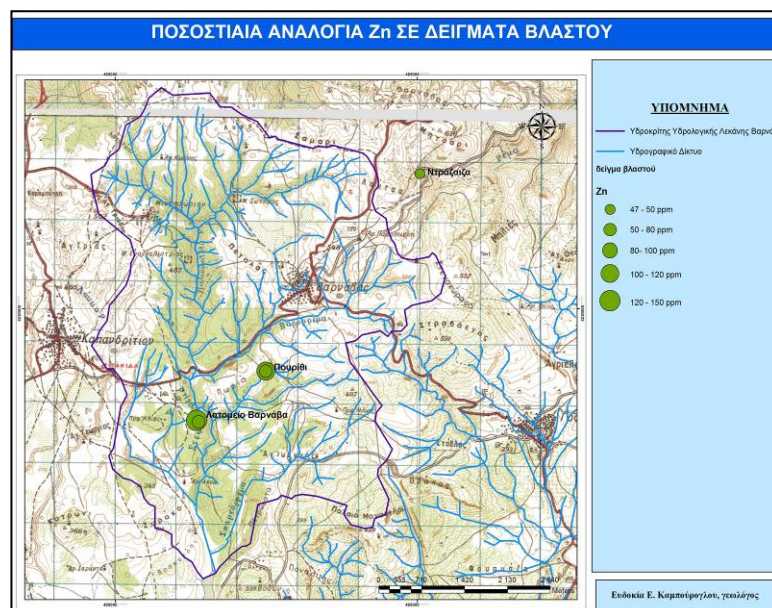
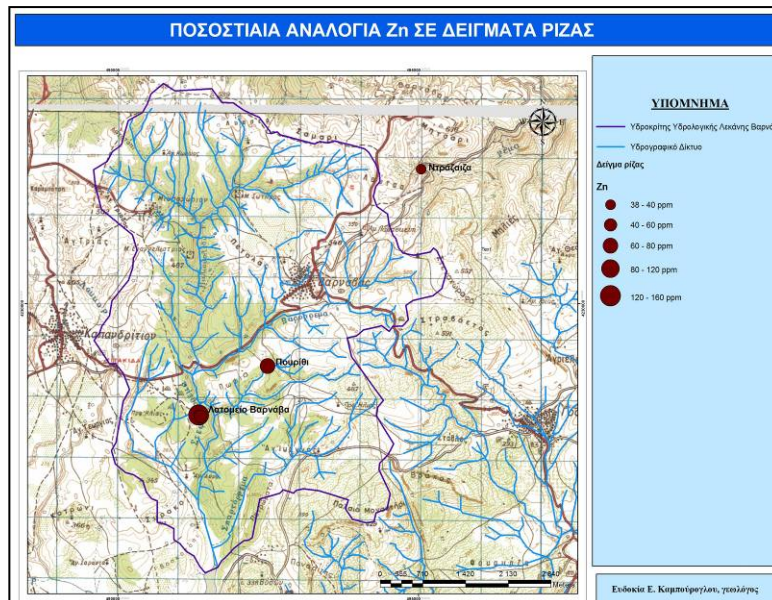
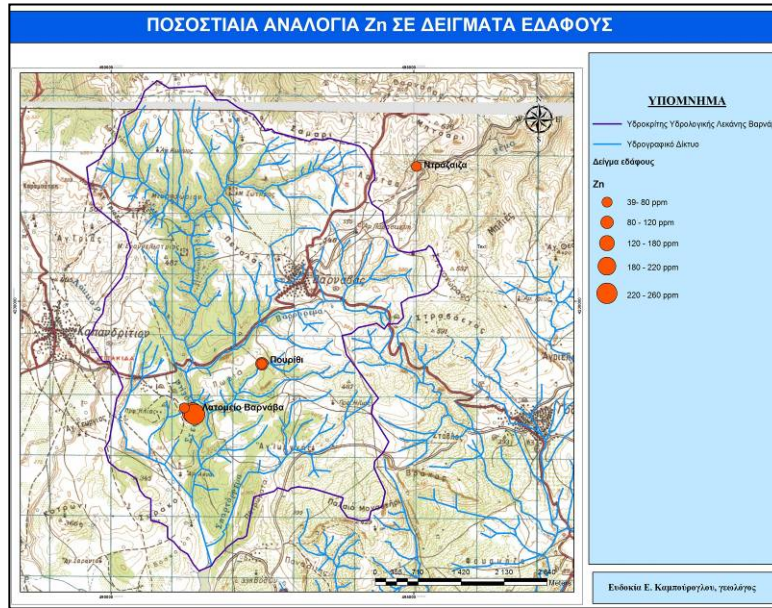
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

• Cu



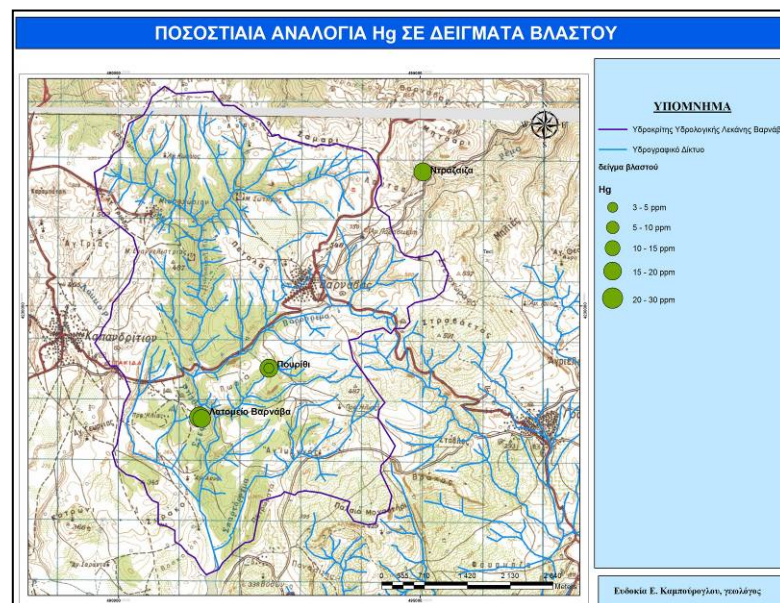
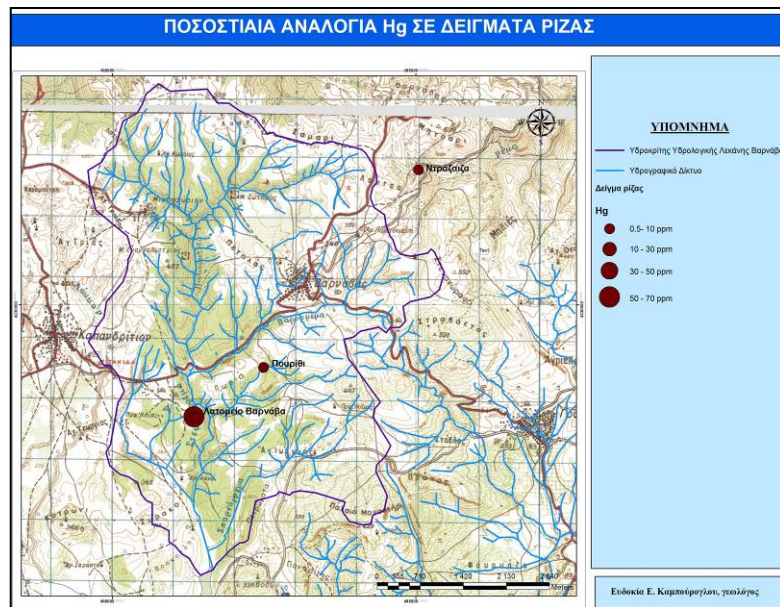
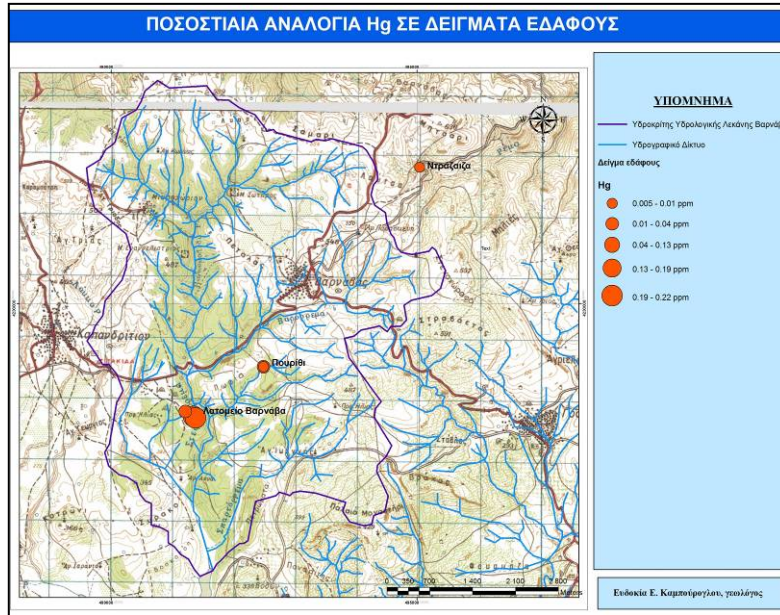
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

• **Zn**



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

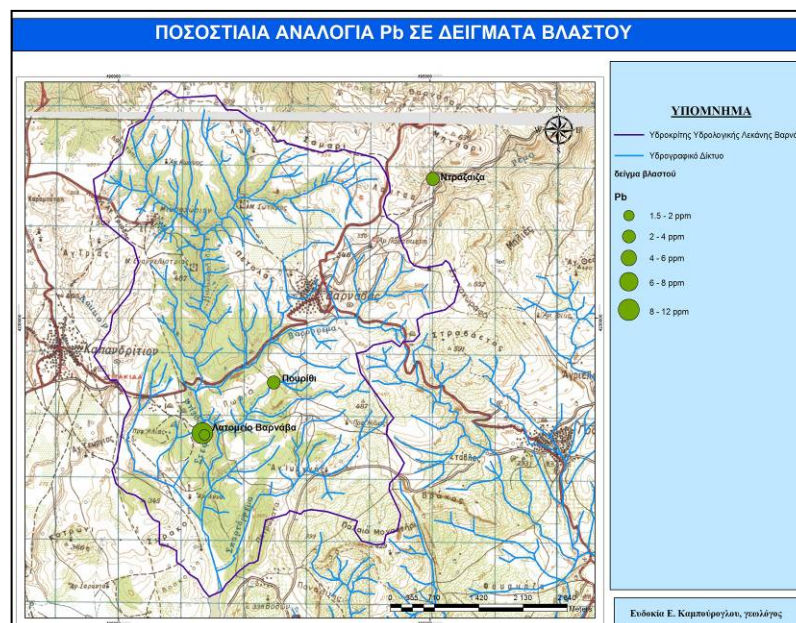
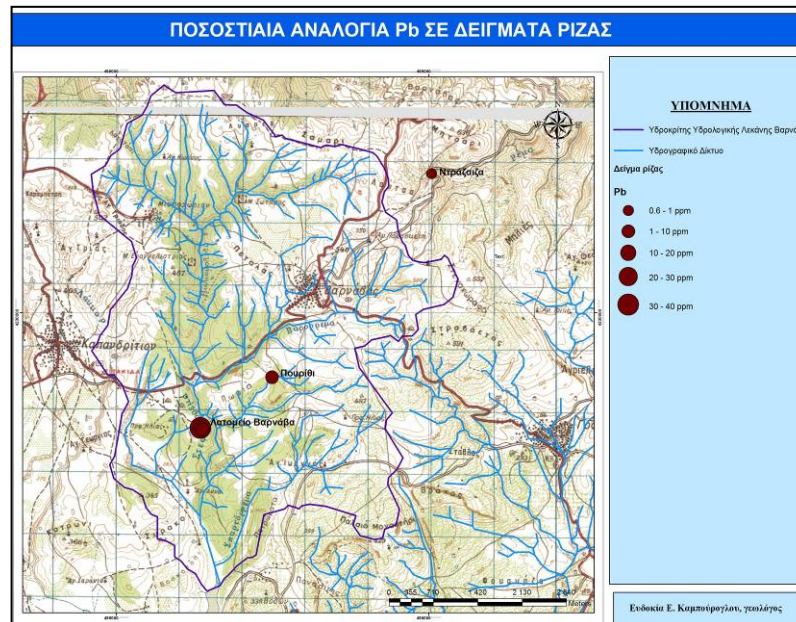
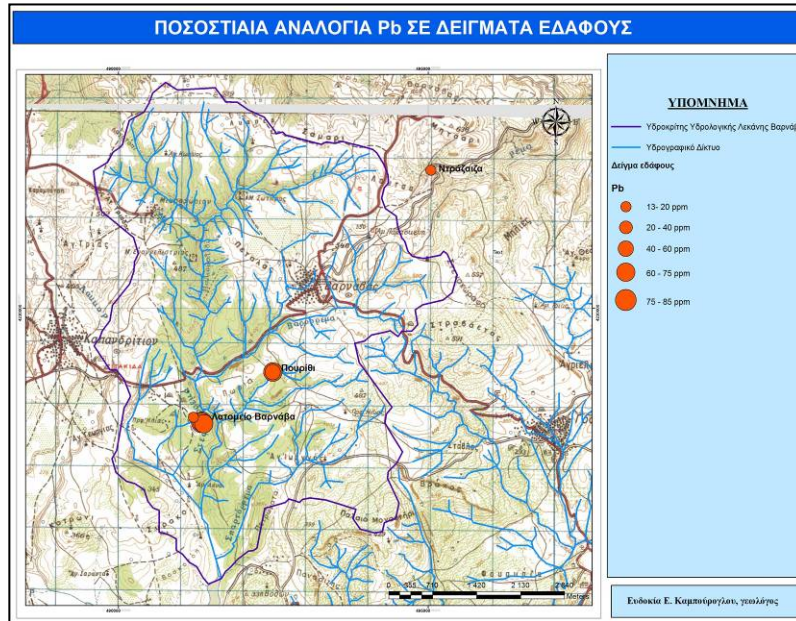
• Hg





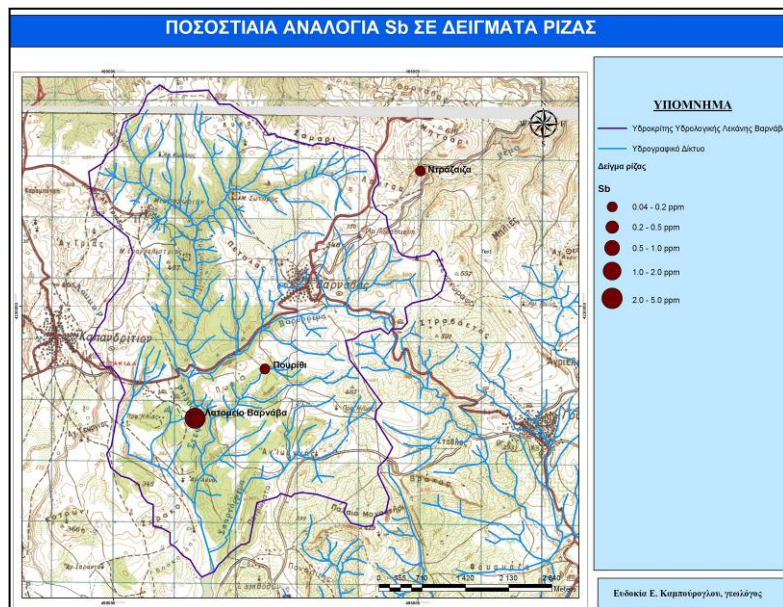
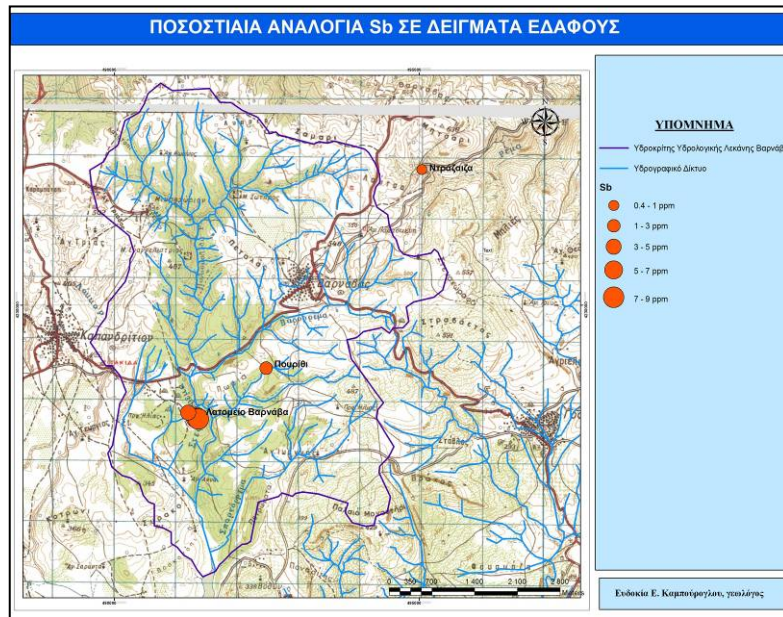
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

• Pb



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

•Sb



Από τα στοιχεία της παρούσας έρευνας προέκυψε ότι τα εδάφη της Λεκάνης του Βαρνάβα εμφανίζονται ειδικά στην περιοχή του λατομείου ως έντονα ρυπασμένα σε As και ελαφρώς ρυπασμένα σε Mn βάσει της Αγγλικής νομοθεσίας για τα ρυπασμένα εδάφη. Επίσης τα Ολλανδικά όρια (2000) επιβεβαιώνουν ότι το μόνο στοιχείο που σε μεγάλο βαθμό υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια στα εδάφη της περιοχής μελέτης είναι το αρσενικό. Το αρσενικό (As) εμφανίζει μέτρια θετική συσχέτιση με τα στοιχεία Zn, Ni, Sb και με το Fe. Κυρίως το As συνοδεύεται από θειούχα ορυκτά (χαλκόφιλα), με κύριο τύπο της μορφής M(II)AsS όπου M(II) είναι μέταλλα όπως Fe και Ni (Allard, 1995, Reimann and Caritat, 1998, Onishi, 1969). Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι η ισχυρά αρνητική συσχέτιση του ασβεστίου: Ca-Cu, Ca-Fe, μας δείχνει ότι ο χαλκός και ο σίδηρος δεν προέρχονται από τον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο του λατομείου.

Οι περιεκτικότητες των στοιχείων Cu, Zn, Hg, Pb και Sb που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη, χαρακτηρίζουν τα εδάφη ως μη ρυπασμένα. Γενικά οι ασβεστόλιθοι εμφανίζουν τις μικρότερες περιεκτικότητες σε Cu και Pb, παρόλο που ο Pb αποκαλύπτει μια μεγάλη συσχέτιση με τα υδροξείδια, ειδικά του Fe και Mn (Kabata-Pendias and Pendias 2001), που στην μελέτη μας τα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζουν αυξημένες περιεκτικότητες. Το Sb είναι ελαφρώς ευκίνητο στα εδάφη και στα ιζήματα δεδομένου ότι είναι συνδεδεμένο έντονα με τα μόρια που περιέχουν Fe, Mn και Al (Bhattacharya et al., 2002; Filella et al., 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002). Οι υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας του Hg παρατηρούνται σε οργανικά εδάφη. Ο Zn στην πλειονότητα των εδαφών είναι πολύ ευκίνητος (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Peganova and Edler, 2004; Shtangeeva et al., 2005b).

Όσο αφορά την ορυκτολογία το έδαφος στο Λατομείο του Βαρνάβα συνιστά προϊόν αποσάθρωσης του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου, ο οποίος αποτελεί λιμναία φάση κλαστικής προέλευσης (μεταλλική). Η κύρια σύσταση του εδάφους είναι ασβεστίτης, χαλαζίας, φυλλοπυριτικά ορυκτά (μοσχοβίτης, κλινόχλωρο, ιλλίτης) και γκαιτίτης. Το μέταλλευμα του Γραμματικού (μεταλλοφορία σίδηρο- μαγγανιούχα) ορυκτολογικά προσδιορίστηκε ότι αποτελείται από αιματίτη, γκαιτίτη και πυρολουσίτη και φλεβίδια ασβεστίτη. Ο αιματίτης περιέχει ίχνη βαρέων στοιχείων As, Zn και Ba.

Στη λεκάνη του Βαρνάβα παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα του As είναι αυξημένη με εύρος τιμών να κυμαίνεται μεταξύ 33 και 430 ppm. Η περιεκτικότητα του αρσενικού εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη στο λατομείο του Βαρνάβα, όπου από τα εννέα στοιχεία που μελετήσαμε (As, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, Sb) σε αναλογία στο έδαφος το 1% είναι As, 2% Mn, 1% Zn και ο Fe είναι 96%. Η As<sup>5+</sup> μορφή προσροφάται ευκολότερα από τα ιζήματα. Οι παράγοντες, που καθορίζουν την προσρόφηση του αρσενικού στο έδαφος, είναι το pH και η περιεκτικότητα σε άργιλο, Fe, Al, Ca και P (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). Το As<sup>3+</sup> εμφανίζει μεγαλύτερη ευκινησία και είναι τοξικότερο στα εδάφη από το As<sup>5+</sup>. Επειδή το εδαφικό pH στην περιοχή του Λατομείου είναι αλκαλικό (pH=8.1), θεωρούμε ότι το αρσενικό που προσδιορίστηκε στο έδαφος θα πρέπει να βρίσκεται στην μορφή As<sup>5+</sup>. Σύμφωνα με Costagliola et al. (2007) στο σχηματισμό του τραβερτινίου το

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

αρσενικό μπορεί να εισέλθει στο πλέγμα του ασβεστίτη μέσω της αντικατάστασης  $\text{CO}_3^{2-}=\text{AsO}_3^{3-}$ , στην παρούσα φάση δεν κατέσται δυνατός ο προσδιορισμός της συγκεκριμένης σχέσης στην περιοχή μελέτης μας.

Η σειρά ελαττωμένου εμπλουτισμού των εδαφών είναι για την θέση Ντράζαιζα  $\text{Fe}>\text{Mn}>\text{Zn}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Pb}>\text{Mo}>\text{Sb}>\text{Hg}$ , στο Πουρίθι  $\text{Fe}>\text{Mn}>\text{Zn}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Cu}>\text{Sb}>\text{Mo}>\text{Hg}$  και στο Λατομείο Βαρνάβα  $\text{Fe}>\text{Mn}>\text{As}>\text{Zn}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{Sb}>\text{Mo}>\text{Hg}$ . Συγκρίνοντας τα εδάφη της λεκάνης του Βαρνάβα και τον τραβερτινώδη ασβεστόλιθο με μεταλλεύματα από το Γραμματικό (σίδηρο-μαγγανιούχα) και το Λαύριο (θειούχα), για τα στοιχεία Fe, As, Zn, Sb, Pb, Cu προέκυψαν τρεις διαφορετικές ομάδες μειούμενης περιεκτικότητας: μεταλλεύματα Λαυρίου και Γραμματικού > εδάφη Λατομείου Βαρνάβα > περιφερειακά εδάφη του λατομείου (Ντράζαιζα, Πουρίθι) και τραβερτινώδης ασβεστόλιθος. Η μέση τιμή περιεκτικότητας σε οργανική ύλη του εδάφους του Λατομείου προσδιορίστηκε ότι είναι 1.2%, της Ντράζαιζας 4.1% και του Πουρίθι 3.9%.

Σύμφωνα με τα όρια φυτοτοξικότητας (Kabata-Pendias, Pendias, 2001) διαπιστώνουμε ότι το αρσενικό χαρακτηρίζεται ως τοξικό για τα φυτά. Παρατηρείται ότι το Mo παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συσσώρευση στο βλαστό. Κυρίως επικρατεί ο μεσαίος βαθμός συσσώρευσης σε Mn, Cu, Zn, Pb, Sb και μικρός σε As, Fe. Από θέση σε θέση υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση σχετικά με τη σειρά μειούμενης συσσώρευσης στα φυτά ως ακολούθως στη Ντράζαιζα:  $\text{Mo}>\text{Hg}>\text{Zn}>\text{Cu}>\text{Sb}>\text{Pb}>\text{Mn}>\text{Fe}>\text{As}$ , στο Πουρίθι:  $\text{Mo}>\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Hg}>\text{Sb}>\text{Mn}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Fe}$  και στο Λατομείο Βαρνάβα:  $\text{Mo}>\text{Cu}>\text{Zn}>\text{Mn}>\text{Sb}>\text{Hg}>\text{Pb}>\text{Fe}>\text{As}$ . Γενικά τα στοιχεία Mo, Mn, Sb εμφανίζουν αυξημένη περιεκτικότητα στα φυτικά δείγματα εντός του λατομείου. Το Mo είναι το μόνο από τα τρία αυτά στοιχεία που διακρίνεται για τη μεγαλύτερη περιεκτικότητά του στο βλαστό σε σχέση με αυτή στη ρίζα του φυτού για τα δείγματα εντός του Λατομείου.

Βάση των ορυκτολογικών και των χημικών δεδομένων, προκύπτει ότι κατά την απόθεση του τραβερτινώδους ασβεστόλιθου κατά το Αν. Μειόκαινο, το αρσενικό μεταφέρθηκε από τα μεταλλεία Γραμματικού και έχει αποθεθεί μέσω της προσρόφησής του κυρίως από τα υδροξείδια του σιδήρου. Στα υδροξείδια του σιδήρου, αποδίδεται το κιτρινωπό χρώμα των τραβερτινώνδων ασβεστόλιθων. Οι τραβερτινώδεις ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται ως περατοί σχηματισμοί λόγω του σχετικά αυξημένου πρωτογενούς πορώδους τους και δευτερογενώς λόγω των διαρρήξεων που έχουν υποστεί από νεοτεκτονικό ρηγματογόνο τεκτονισμό. Σε λιμναίο περιβάλλον, με ελαφρώς αλκαλικό pH, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες μπορούν να σταθεροποιήσουν τόσο το τρισθενές ( $\text{As}^{3+}$ ) όσο και το πεντασθενές αρσενικό ( $\text{As}^{5+}$ ) (Benedetto et al., 2006).

### Εδάφη - Φυτά

- Στα εδάφη της λεκάνης του Βαρνάβα η περιεκτικότητα του As είναι αυξημένη με εύρος τιμών να κυμαίνεται μεταξύ 33 και 430 ppm. Βάση των Ολλανδικών ορίων και της Αγγλικής νομοθεσίας τα εδάφη αυτά χαρακτηρίζονται ως έντονα ρυπασμένα.
- Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών της λεκάνης του Βαρνάβα σε Mn είναι 710 ppm και κατατάσσονται στα ελαφρώς ρυπασμένα
- Σύμφωνα με τα όρια φυτοτοξικότητας (Kabata-Pendias, Pendias, 2001) το αρσενικό χαρακτηρίζεται ως τοξικό για τα φυτά.
- Η κύρια ρύπανση των εδαφών του Λατομείου Βαρνάβα σε As και δευτερευόντως σε Mn αποδίδεται σε φυσικά αίτια και συνδέεται πιθανώς με τη σίδηρο-μαγγανίουχα μεταλλοφορία του Γραμματικού.
- Το pH του εδάφους του Λατομείου Βαρνάβα είναι αλκαλικό (pH=8.1), οπότε το As μάλλον βρίσκεται στην μορφή  $As^{5+}$ .
- Το αρσενικό εμφανίζει μέτρια θετική συσχέτιση με τα στοιχεία Zn, Ni, Sb και Fe, που οφείλεται στην τάση του αρσενικού να συνοδεύεται από θειούχα ορυκτά (χαλκόφιλα), με κύριο τύπο της μορφής  $M(II)AsS$  όπου  $M(II)$  είναι μέταλλα όπως Fe και Ni.
- Ένας από τους κύριους παράγοντες προσρόφησης του αρσενικού στο έδαφος μπορεί να είναι η περιεκτικότητα του εδάφους σε σίδηρο και ασβέστιο. Στη θέση του Λατομείου Βαρνάβα όπου γίνεται εκμετάλλευση του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου, η κατά αναλογία περιεκτικότητα του εδάφους σε βαρέα στοιχεία είναι 96% Fe, 2% Mn, 1% As και 1% Zn.
- Η ανάπτυξη του νεοτεκτονικού ρηγματογόνου τεκτονισμού (διεύθυνσης Α-Δ) πιθανώς συνέβαλλε στη μεταφορά του As στη λεκάνη σχηματισμού του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου, όπου έχει αποθεθεί μέσω της προσρόφησης του κυρίως από τα υδροξείδια του σιδήρου.

1. Διερεύνηση της γεωχημικής ρύπανσης σε όλη την έκταση εμφάνισης των τραβερτινώδων ασβεστολίθων της περιοχής Καλάμου – Αγ. Αποστόλων, καθώς επίσης και στην ενδιάμεση περιοχή μεταξύ Καλάμου και Λεκάνης Βαρνάβα, ώστε να υπολογιστεί η έκταση της ρύπανσης.
2. Προσδιορισμός ξενιστών As και μετάλλων.
3. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε φυτά και στα αντίστοιχα εδάφη των περιοχών αυτών.
4. Προσδιορισμός του σθένους του As, ιδιαίτερα στα βρώσιμα φυτά προκειμένου να αποσαφηνισθεί πλήρως εάν πρόκειται για την πεντασθενή ( $As^{5+}$ ) ή για την τρισθενή μορφή του ( $As^{3+}$ ), που είναι τοξική και ιδιαίτερα ευκίνητη.
5. Διερεύνηση της σύστασης του υδροφόρου ορίζοντα για πιθανή ρύπανσή του από As ή άλλα βαρέα μέταλλα.

1. **Aggett J., Roberts L. S., (1986)** «Insight into the mechanism of accumulation of arsenate and phosphate in hydro lake sediments by measuring the rate of dissolution with ethylenediamine-tetraacetic acid», *Environ. Sci. Technol.* 20, 183–186.
2. **Allard B., (1995)** «Groundwater. Trace elements in natural waters», Salbu B, Steinnes E, editors. Boca Raton: CRC Press, pp. 151-176.
3. **Allen HE, (1993)** «The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards», In: Sloof W, de Kruijf H (eds) Proc 2nd Intern European Conference on Ecotoxicology, *Sci Total Environ, Suppl* 1, pp 23–45.
4. **Alloway BJ (1995)** «Heavy metals in soils», 2nd ed., Blackie Acad, London
5. **Andersson A, (1979)** «Mercury in soils», In: Nriagu JO (ed) The biogeochemistry of mercury in the environment, 3. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, pp 79–112
6. **Αντιβάχη Δ., (2010)** «Περιβαλλοντική – γεωχημική έρευνα εδαφών περιοχών Βοιωτίας», μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.
7. **Αντωνιάδης Δ., (2002)** «Γεωλογικές και γεωμορφολογικές παρατηρήσεις στην Βορειοανατολική Αττική με χρήση μεθόδων G.I.S», διπλωματική εργασία, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Γεωγραφίας – Κλιματολογίας, Ε.Κ.Π.Α.
8. **Αντωνίου Β., (2000)** «Οι γεωπεριβαλλοντικές συνθήκες του λεκανοπεδίου Αθηνών: με χρήση γεωγραφικών πληροφοριακών συστημάτων», διδακτορική διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
9. **Αργυράκη Α., (2007)** «Αναλυτική Γεωχημεία», σημειώσεις μαθήματος.
10. **Asher C.J., Reay P.F., (1979)** «Arsenic uptake by barley seedlings», *Aust. J. Plant Physiol.* 6, pp. 459–466.
11. **Atabey, E., (2002)** «The formation of fissure ridge type laminated travertine-tufa deposits microscopical characteristics and diagenesis, Kirşehir Central Anatolia», *Mineral Resources Exploration Bulletin*, pp 123-124.
12. **Baker AJM, McGrath SP, Sidoli CMD, Reeves RD, (1994)** «The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants», *Resources Conserve Recycling* 11:41–49.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

13. **Belzile N., Tessier A., (1990)** «Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments», *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103–109.
14. **Benedetto F., Montegrossi G., Pardi L.A., Minissale A., Paladini M., Romanelli M., (2005)** «A multifrequency EPR approach to travertine characterisation», *Journal of Magnetic Resonance* 177, pp. 86-92, Elsevier.
15. **Benedetto F., Costagliola P, Benvenuti M., Lattanzi P., Romanelli M., Tanelli G., (2006)** «Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy», *Earth and Planetary Science Letters* 246, pp 458–465.
16. **Bhattacharya P, Mukherjee AR, (2002)** «Management of arsenic contaminated groundwater in the Bengal Delta Plain», In: Chatterwriji M, Arlosoroff S, Guha G (eds) *Conflict management of water resources*. Ashgate Publ Comp, Aldershot, Hampshire, pp 308–348.
17. **Bhattacharya P., Chatterjee D., Jacks G., (1997)** «Occurrence of arsenic contaminated groundwater in alluvial aquifers from Delta Plains, Eastern India: options for safe drinking water supply», *Water Resour. Dev.* 13, 79-92.
18. **Bissen M, Frimmel FH, (2003)** «Arsenic – A review: Part I. Occurrences, toxicity, speciation, and mobility», *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31:9–18.
19. **Bless D., Grosse D., Russell C., (2001)**« U.S. EPA Workshop on Managing Arsenic
20. **Risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal»,** Proceedings and Summary Report, Denver, Colorado May 1–3, 2001.
21. **Boawn LC, Rasmussen PE, (1971)** «Crop response to excessive fertilization of alkaline soil», *Agron J* 63:874–876.
22. **Bunzl K, Kracke W, (1984)** «Distribution of <sup>210</sup>Pb, <sup>210</sup>Po, stable lead and fall out Cs in soil, plants and moorland sheep of a heath», *Sci Total Environ* 39:143–159.
23. **Γκορέγια Α., (2010)** «Εκτίμηση διάβρωσης εδαφών πριν και μετά την πυρκαγιά στην υδρολογική λεκάνη του χειμάρρου Βαρνάβα στην περιοχή του Μαραθώνα Αττικής», πτυχιακή εργασία, τμήμα Γεωγραφίας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

24. **Canadian Environmental Quality Guidelines, (1999)** «Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. ARSENIC (INORGANIC)1997», Canadian Council of Ministers of the Environment.
25. **Costagliola P. et al., (2007)** «Arsenic uptake by natural calcites: preliminary results from sequential extraction of Italian travertines», IMWA Symposium 2007, R. Cidu & F. Frau (Eds), 27th - 31st May 2007, Cagliari, Italy.
26. **Cotton FA, Wilkinson GW, (1989)** «Advanced inorganic chemistry», 5th ed., Wiley, New York.
27. **Craig P. J., (1986)** «Organometallic Compounds in the Environment. Principles and Reactions», Longman Group Limited, Harlow, Essex, UK.
28. **Cutter G. A., (1992)** «Kinetic controls on metalloid speciation in sea water», Marine Chem. 40, 65-80.
29. **Deutsch, W.J. (1997)** «Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination», Lewis Publ. Boca Raton, 221p.
30. **Dudas MJ, (1987)** «Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta», Can J Soil Sci 67:317–331.
31. **Eisler R (1997)** «Zinc hazards to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources», In: Cheremisinoff PN (ed) Ecological issues and environmental impact assessment. Advances in environmental control technology series. Gulf Publ Comp, Houston, TX, pp 443–537.
32. **EROL O., (1993)** «travertine formations in the Antalya area as correlated sediments of karstic erosional phases in the surrounding Taurus mountains», Hydrogeological Processes in Karst Terranes (Proceedings of the Antalya Symposium and Field Seminar, October 1990), IAHS Publ. no. 207.
33. **Filella M, Belzile N, Chen Y-W, (2002)** «Antimony in the environment: a review focused on natural waters», Earth-Science Reviews 57:125–176.
34. **Google Earth**
35. **Greger M, (1999)** «Metal availability and bioconcentration in plants», In: Prasad MN, Hagemeyer J (eds) Heavy metal stress in plants. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 1–27.
36. **Θεολόγου E., (2008)** «Απορρύπανση εδαφών από τοξικά βαρέα μέταλλα με τη χρήση καινοτόμων φυσικών υλικών υψηλής προσροφητικής ικανότητας»,

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.

37. **He M, Yang J, (1999)** «Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue», *Sci Total Environ* 243/244:149–155.
38. **Herdianita N.R., Mandradewi W., (2010)** «Evolution of Cisolok – Cisukarame Geothermal System, West Java – Indonesia, Based on Its Surface Manifestation», *Proceedings World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010*.
39. **Hutchinson TC, (1979)** «Copper contamination of ecosystem caused by smelter activities», In: Nriagu JO (ed) *Copper in the environment. Part I: ecological cycling*. Wiley, New York, pp 451–502.
40. **Ivchenko VI, (1988)** «Molybdenum in metabolism of plants», In: Pais I (ed) *New results in the research of hardly known trace elements and their role in the food chain*. Univ Horticulture Food Ind, Budapest, pp 51–65.
41. **Jain A., Ravan K. P., Loepfert R. H., (1999)** «Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH release stoichiometry», *Env. Sci. Technol.* 33, 1179–1184.
42. **Jain C. K., Ali I., (2000)** «Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques», *Wat. Res. Vol. 34, No. 17*, pp. 4304-4312, Elsevier Science Ltd
43. **Jenkins DW, (1980)** «Biological monitoring of toxic trace metals», *Toxic trace metals in plants and animals of the world. U.S. EPA, Reps. 600/3–80–092*, pp 1130–1148, and 600/3–80–091, pp 504–982.
44. **Kabata-Pendias A, Krakowiak A, (1995)** «Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status», In: Wilkens R-D, Förstner U, Knöchel A (eds) *Heavy metal in the environment*. CEP, Edinburgh, 1, pp 398–401.
45. **Kabata-Pendias A, Mukherjee A. (2007)** «Trace elements from soils to Human», Springer.
46. **Kabata-Pendias A, Pendias H, (2001)** «Trace elements in soils and plants», 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL.
47. **Kabata-Pendias A, Pendias H, (1999)** «Biogeochemistry of trace elements», 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

48. **Kabata-Pendias A, Sadurski W, (2004)** «Trace elements and compounds in soil», In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) Elements and their compounds in the environment, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., pp 79–99.
49. **Καρβούνης Γ., (1998)** «Γεωχημική περιβαλλοντική μελέτη ιζημάτων ρεμάτων της περιοχής Γραμματικού Ν. Αττικής», μεταπτυχιακή εργασία, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, Ε.Κ.Π.Α.
50. **Kaplan DI, Knox SA, Coffey C, (2002)** «Reduction of contaminant mobility at the TNX out fall delta through the use of apatite and zero-valent iron as soil amendments (U)», WSRC-TR-2002-00370, Rev. 0, Westinghouse Savannah River Company, Aiken, SC.
51. **Karczewska A (2002)** «Heavy metals in soils polluted by emissions from copper smelters – forms and solubility», Z Nauk AR Wroclaw 432:1–159 (in Polish).
52. **Katsikatsos G., (1977)** «La structure tectonique d’Attique et de l’île d’Eubee», Reun. Extr, des Soc. Geol. De France et de Grece, 1976, Bull. Soc. Geol. France 19, 75-80.
53. **Κατσιάτσος Γ., Kollmann H., Zapfe H., Brother P., (1990)** «Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50.000, φύλλο Ραφήνα», Εκδόσεις Ι.Γ.Μ.Ε.
54. **Κατραούρας Ν., (1993)** «Η μεταλλοφορία σιδήρου στο Γραμματικό Αττικής», διπλωματική εργασία, τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
55. **Κελεπερτζής Α., (2000)** «Εφαρμοσμένη Γεωχημεία», Μακεδονικές Εκδόσεις.
56. **Kober L., (1929)** «Beitrag zur geologie von Attika», Sitz. Akad Wiss. Mat.-Nat.kl., 138, 199-326.
57. **Κόλλιας Κ., (2008)** «Μελέτη της αντίδρασης όξινων νερών μεταλλείου με επιφάνειες αργιλοπυριτικών και ανθρακικών ορυκτών», μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.
58. **Korte N.E., Fernando Q., (1991)** «A review of arsenic (III) in groundwater», Critical Review of Environmental Control 21, 1-11.
59. **Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.C., (2002)** «Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides», J. Colloid Interface Sci. 255/1, 52–58.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

60. **Lepsius R., (1983)** «Geologie von Attika. Ein Beitrag zur Lehre vom metamorphismus der gesteine», 196s, Berlin 1893 & μετάφραση Γ. Βουγιούκα, βιβλιοθήκη Μαρασλή, 592σ., Αθήνα 1906.
61. **Lewis R. J., Tatken R. L. (1978)** «Registry of Toxic Effects of Chemical Substances», US Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, OH, USA.
62. **Livesey N. T., Huang P. M., (1981)** «Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical-properties and anions», Soil Sci. 131, 88–94.
63. **Λόζιος Στ., (1993)** «Τεκτονική ανάλυση μεταμορφωμένων σχηματισμών Βορειοανατολικής Αττικής», διδακτορική διατριβή, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Δυναμικής Τεκτονικής και Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
64. **Mandal B.K., Suzuki K.T., (2002)** «Arsenic round the world: a review», Talanta 58, pp. 201–235, Elsevier.
65. **Matschullat J., (2000)** «Arsenic in the geosphere-A review», The Science of the Total Environment N° 249, pp 297-312
66. **Malle KG, (1992)** «Zink in der Umwelt», Acta Hydrochim Hydrobiol 20:196–204.
67. **Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L., (2002)** «Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite», Environ. Sci. Technol. 36, 976–981.
68. **Marakis G., (1968)** «Remaks on the age of sulfide mineralization in Cyclades area», Ann. Gel. Pays Hellen., 19: 695-700.
69. **Μαρίνος Γ. & Petracheck W., (1956)** «Λαύριον», Γεωλ. Γεωφ. Μελ., IV/1, 247σ.
70. **Μαρκούλης Μ. & Βέρροιος Γ., (1978)** «Εκθεση για τα αποθέματα, την αξία και τις δυνατότητες χρησιμοποίησεως των απορριμμάτων της εκμεταλλεύσεως του δημόσιου μεταλλείου σιδήρου Γραμματικού Αττικής», Ι.Γ.Μ.Ε.
71. **Marschner P, Rengel Z, (2005)** «Interactions between rhizosphere microorganisms and higher plants for iron and manganese – an overview», ICOBTE, 8th Intern Conf, Adelaide, pp 488–489.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

72. **McBride MB, Sauvi S, Hendershot, W, (1997)** «Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils». *Plant Soil* 188:153–159
73. **Meharg AA, (1994)** «Integrated tolerance mechanisms-constructive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment», *Plant Cell Environ* 17:989–993.
74. **Μέττος Αντ., (1992)** «Γεωλογική και Παλαιογεωγραφική μελέτη των ηπειρωτικών νεογενών και τεταρτογενών σχηματισμών ΒΑ/κης Αττικής και ΝΑ/κης Βοιωτίας», διδακτορική διατριβή, τμήμα Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
75. **Montgomery JM, (1985)** «Water treatment principles and design», Wiley, New York.
76. **Μπερτάκης Γ. Παπαγεωργαντά Μ. Πουλάκης Ν. Χαιδούλη Π., (1993)** «Γεωλογική, νεοτεκτονική και υδρογεωλογική μελέτη λεκάνης της λίμνης Μαραθώνα – συμβολή στην περιβαλλοντική μελέτη και αξιολόγηση πιθανών θέσεων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων της πόλης των Αθηνών», διπλωματική εργασία, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Δυναμικής Τεκτονικής και Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α.
77. **Μπουρίθη Η., (2002)** «Περιβαλλοντική – Υδρογεωχημική μελέτη περιοχών της ΒΑ Αττικής», μεταπτυχιακή διατριβή, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, Ε.Κ.Π.Α.
78. **Mukherjee AB, Hartikainen H, (2002)** «Emissions and occurrence of zinc in Europe with special reference to its behavior in soil, water and plants», In: Kabata-Pendias A, Szteke B (eds) *Zinc in the environment. Ecological and analytical problems*, Polish Acad Sci, Warsaw, pp 19–2.
79. **Nriagu JO, Pacyna JM (1988)** «Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals», *Nature* 1669:14–139.
80. **Νικολάου Σ., (2007)** «Χωρική κατανομή δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της ΝΑ Χαλκιδικής, Β. Ελλάδα», μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.
81. **Onishi H., (1969)** «Arsenic». In: Wedepohl KH, editor. *Handbook of geochemistry*. Berlin: Springer II, pp. 3-33.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

82. **Oscarson D. W., Huang P. M., Defosse C., Herbillon A. (1981a)** «Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments», *Nature* 291, 50–51.
83. **Oscarson D. W., Huang P. M., Liaw W. K. (1981b)** «Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments. Clays», *Clay Miner.* 29, 219–225.
84. **Oscarson D. W., Huang P. M., Hammer U. T., Liaw W. K., (1983a)** «Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate», *Water Air Soil Pollut.* 20, 233–244.
85. **Oscarson D. W., Huang P. M., Liaw W. K., Hammer U. T., (1983b)** «Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides», *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 644–648.
86. **Ouvrard S., Donato PH., Simonnot M.O, Begin S., Ghanbaja J., Alnot M., Duval Y. B., Lhote F., Barres O., Sardin M., (2005)** «Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 11, pp. 2715–2724, Elsevier Ltd.
87. **Παπαδέας Γ., (2002)** «Γεωλογικές έρευνες στην Αττική: στρωματογραφία, πετρογραφία, τεκτονική, μεταλλογένεση, μεταλλοφορία, υδρογεωλογία, υδροχημεία, γεωθερμία», Ε.Κ.Π.Α.
88. **Παπαδέας Γ., (1991)** «Νεότερα πορίσματα στη γεωλογική – τεκτονική εξέλιξη των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Αττικής και στη βαρίσκεια μεταλλοφορία», *Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών* 66, σελ.331-370, Αθήνα.
89. **Pedley, H.M., (1990)** «Classification and environmental models of cool freshwater tufas», *Sedimentary Geology*, 68, pp 143-154.
90. **Peganova S, Edlet K, (2004)** «Zinc», In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) *Elements and their compounds in the environment*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 1203–1239.
91. **Penrose W. R., (1974)** «Arsenic in the marine and aquatic environments. Analysis, occurrence and significance», *CRC Crit. Rev. Environ. Control.* 4, 465-482.
92. **Pentecost, A. and Viles, H.A., (1994)** «A review and reassessment of travertine classification», *Geographie Physique et Quaternaire*, 48, pp 305-314.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

93. **Pentecost, A., (1996)** «The quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor», Quaternary Science Reviews, Vol. 14, pp. 1005-1028, Elsevier Science Ltd.
94. **Pfeifer H. et al, (2002)** «Natural arsenic-contamination of surface and ground waters in Southern Switzerland (Ticino)», Bull. appl. Geol. Vol. 7, Nr. 1, p. 81 – 103, July 2002.
95. **Πλακάκη Α., (2006)** «Μελέτη κινητικότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του Στρατωνίου Χαλκιδικής», μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.
96. **Prange A., Jantzen E., (1995)** «Determination of organometallic species by gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry», J. Anal. At. Spectrom. 10, 105-109.
97. **Reimann C., deCaritat P., (1998)** «Chemical elements in the environment», Berlin: Springer, pp. 398.
98. **Robertson F. N., (1989)** «Arsenic in ground water under oxidizing conditions, south-west United States», Environmental Geochemistry and Health 11, 171-176.
99. **Sant'Anna L., Riccomini C., Rodrigues-Francisco B.H., Sial A.N., Carvalho M.D. and Moura C.A.V., (2004)** «The Paleocene travertine system of the Itaboraí basin, Southeastern Brazil», Journal of South American Earth Sciences, 18.
100. **Schroeder WH, Munthe J, (1998)** Atmospheric mercury – An overview. Atmosph Environ 29:809–822
101. **Schuster E, (1991)** «The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes: A review of the literature». Water Air Soil Pollut 56:667–680
102. **Sherman D.M., Randall S.R., (2003)** «Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) hydroxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy», Geochim. Cosmochim. Acta 67, 4223–4230.
103. **Shtangeeva I, Kehelin H, Laiho H, (2005b)** «Effects of soil fertilization on uptake of macro- and trace elements». Intern Workshop Fate and Impact of Persistent Pollutants in Agroecosystems. IUNG, Pulawy, pp 154–155

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

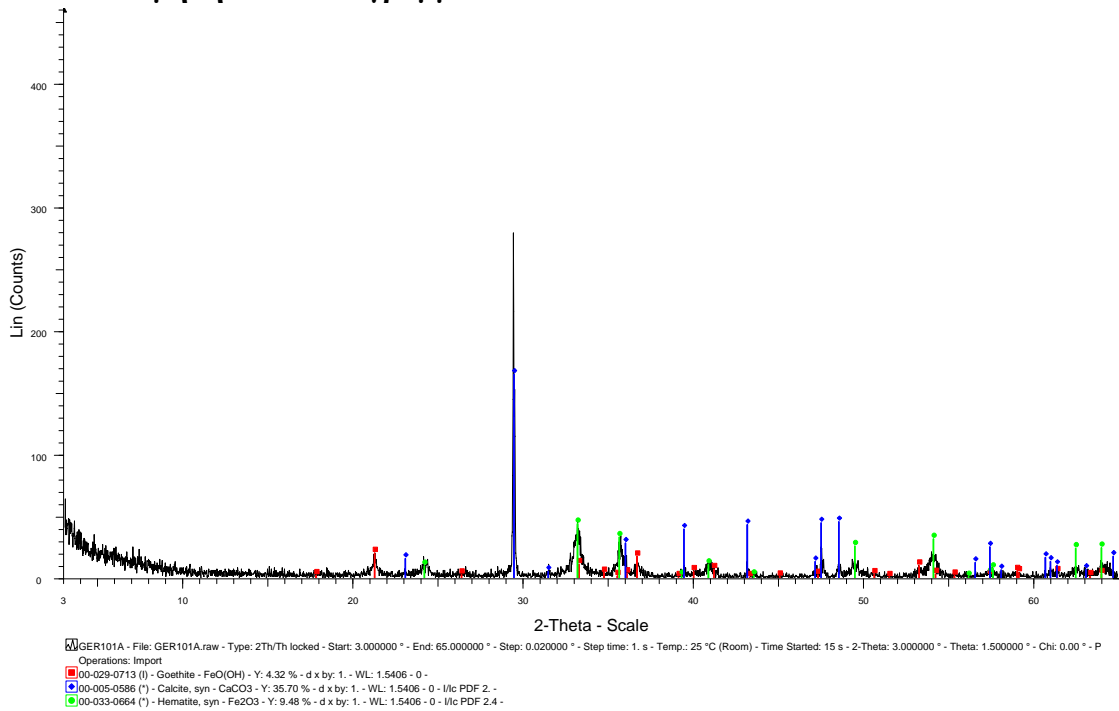
104. **Siebert E, Anke M, Baumann W, Brödnlich H, Bröckner C, Groppel B., (1986)** 5th Symp Zinc supply of plants and animals in middle Europe, Karl-Marx-Univ, Leipzig, Friedrich-Schiller Univ, Jena, pp 487–493.
105. **Skarpelis N., (2007)** «The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): geology, mineralogy and minor elements chemistry», N. Jb. Miner. Abh., Vol.183/3, p. 227–249, Stuttgart.
106. **Smedley PL, Kinniburgh DG, (2002)** «A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters», Appl Geochem 60:517–568.
107. **Stoeppler M., (1992)** «Hazardous Metals in the Environment», Elsevier, pp. 1-198.
108. **Stoeppler M (2004)** «Arsenic», In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) Elements and their compounds in the environment, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 1321–1364.
109. **Stugeron R.E., Siu K.W.M., Willie S.N., and Berman S.H., (1989)** «Quantification of arsenic species in a river water reference material for trace metals by graphite furnace atomic absorption spectrometry technique», Analyst 114, pp 1393-1396.
110. **Sun X. H., Doner H. E., (1996)** «An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR», Soil Science 161, 865–872.
111. **Thanabalasingam P., Pickering W. F., (1986)** «Effect of pH on interaction between As(III) or As(V) and manganese (IV) oxide», Water Air Soil Pollut. 29, 205–216.
112. **Φραγκογεώργη Γ., (2001)** «Φαινόμενα τοξικότητας από τη διασπορά βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Zn και Cd) σε φυτά της αυτοφυούς χλωρίδας της Βόρειας Λαυρεωτικής», μεταπτυχιακό πρόγραμμα ειδίκευσης «Γεωχημική ρύπανση περιβάλλοντος», τμήμα Γεωλογίας, τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, Ε.Κ.Π.Α.
113. **Vitosh ML, Warncke DD, Lucas RE, (1994)** «Secondary and micronutrients for vegetables and field crops» Ext Bull E–486, Michigan State Univ, East Lansing, MI
114. **Waychunas G. A., Rea B. A., Fuller C. C., Davis J. A., (1993)** «Surface chemistry of ferrihydrite. 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate», Geochim. Cosmochim. Acta 57, 2251–2269.



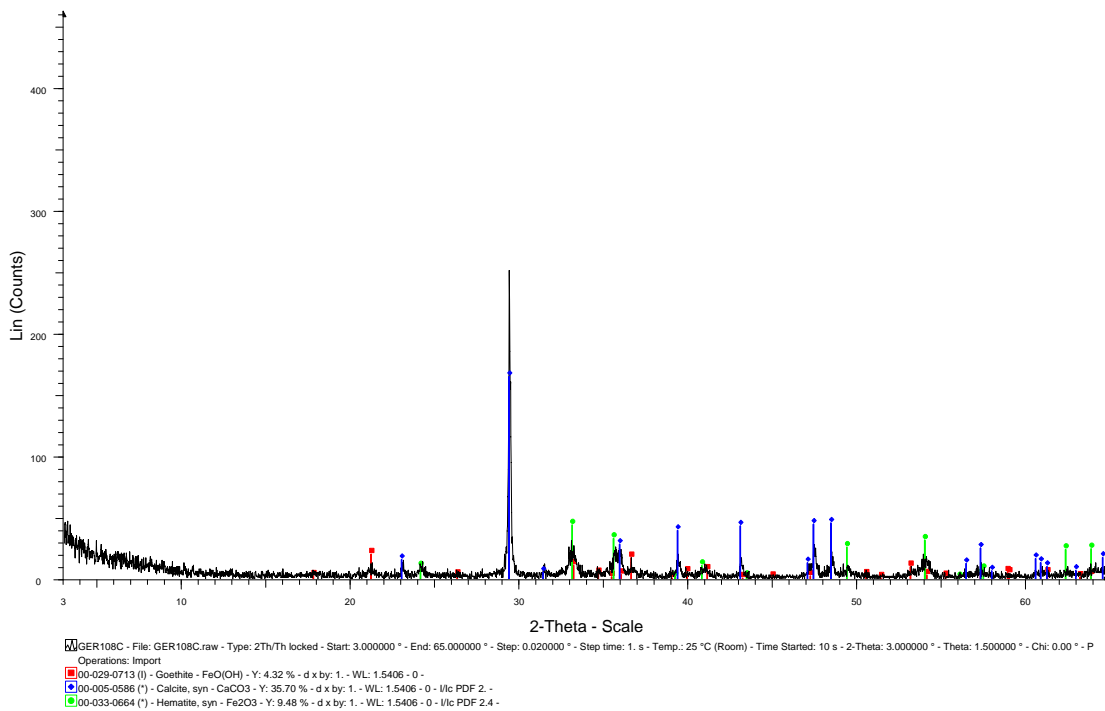
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

115. **Whitney L.D., Evans W. B. (2010)** «Abbreviations for names of rock-forming minerals», *American Mineralogist*, Volume 95, pages 185–187.
116. **Welch A. H., Lico M. S., Hughes J. L., (1988)** «Arsenic in groundwater of the Western United States», *Ground Water* 26, 333-347.
117. **Woolson, E.A., (1973)** «Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops», *Weed Sci.* 21, 524–527.
118. **Yin Y, Allen E, Huang CP, Sanders PF (1997)** «Adsorption/desorption isotherms of Hg (II) by soil». *Soil Sci* 162:35–45
119. **Zaman K, Pardini RS, (1996)** «An overview of the relationship between oxidative stress and mercury and arsenic», *Toxic Subst Mechanisms* 15:151–181.
120. **Zimdahl RL, Koeppe DE (1979)** «Uptake by plants», In: Boggess WR, Wixson BG (eds) *Lead in the environment*. Castle House Publ, Washington, DC, pp 99–104
121. **Zonn SV, (1982)** «Iron in soils», Publ House, Nauka, Moscow (in Russian).

12.1 Αποτίμηση ακτινοδιαγραμμάτων XRD

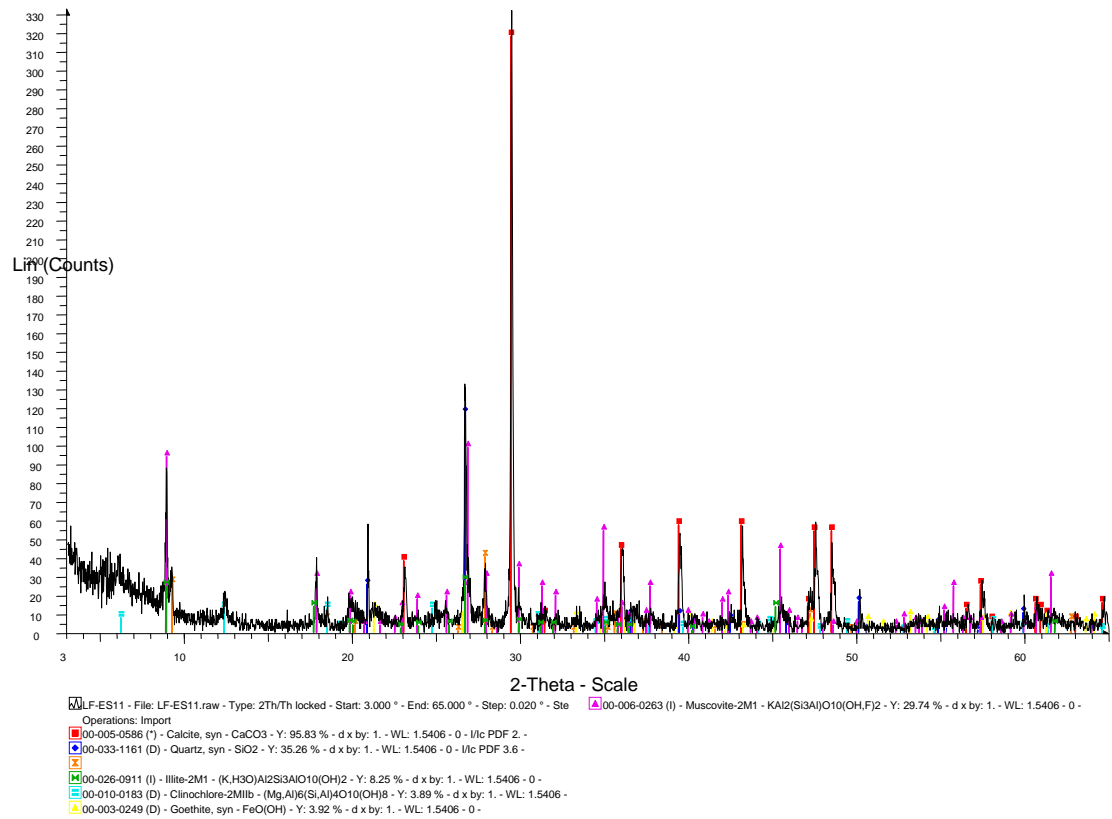


Εικόνα 36. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD δείγματος G.ER 101A.

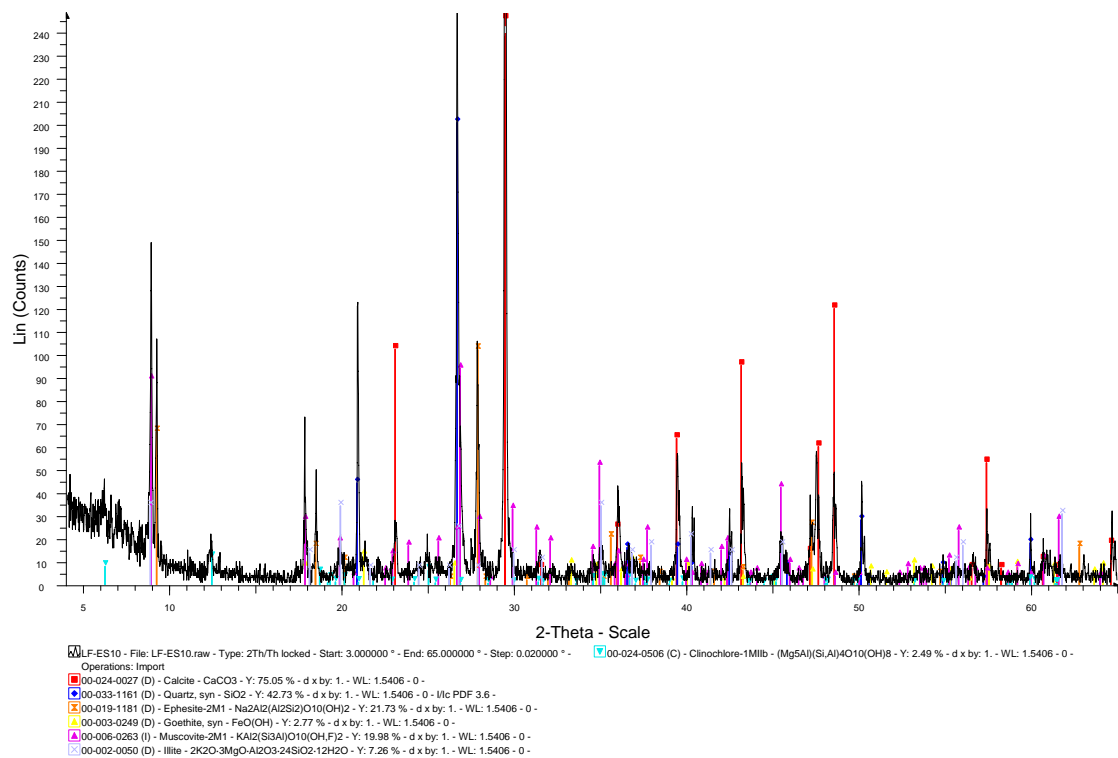


Εικόνα 37. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD δείγματος G.ER 108C.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

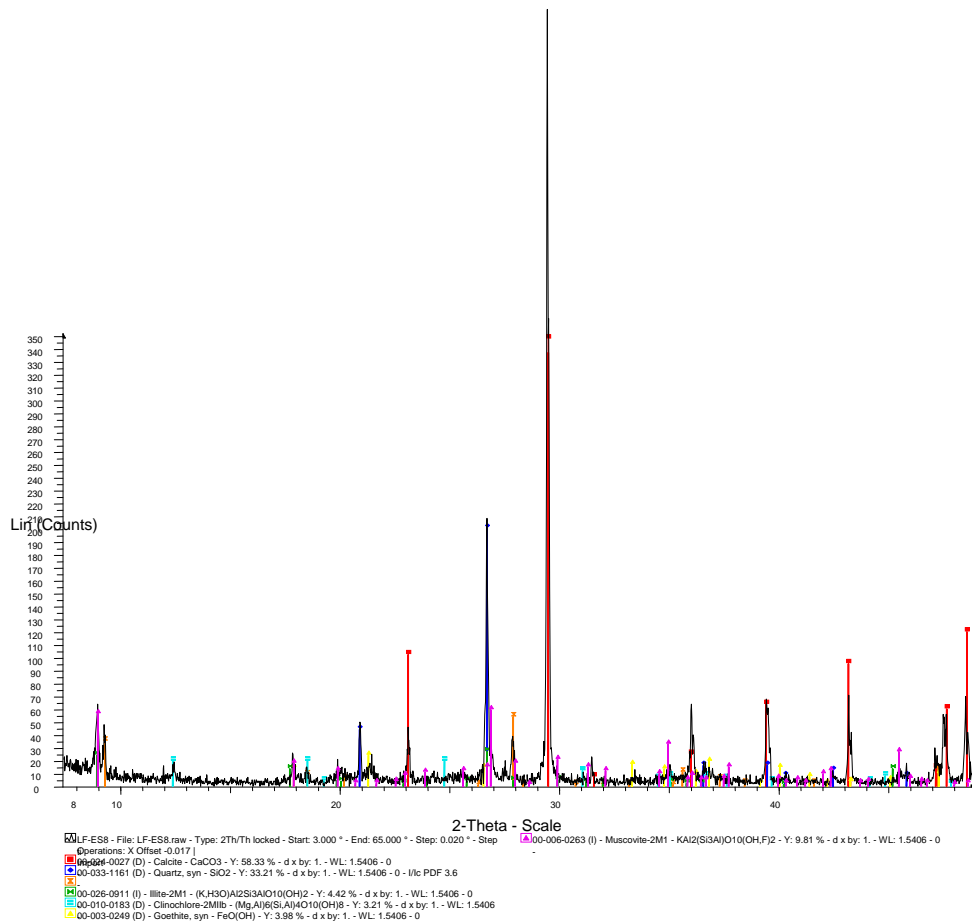


Εικόνα 38. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD, δείγματος LF-ES.11.

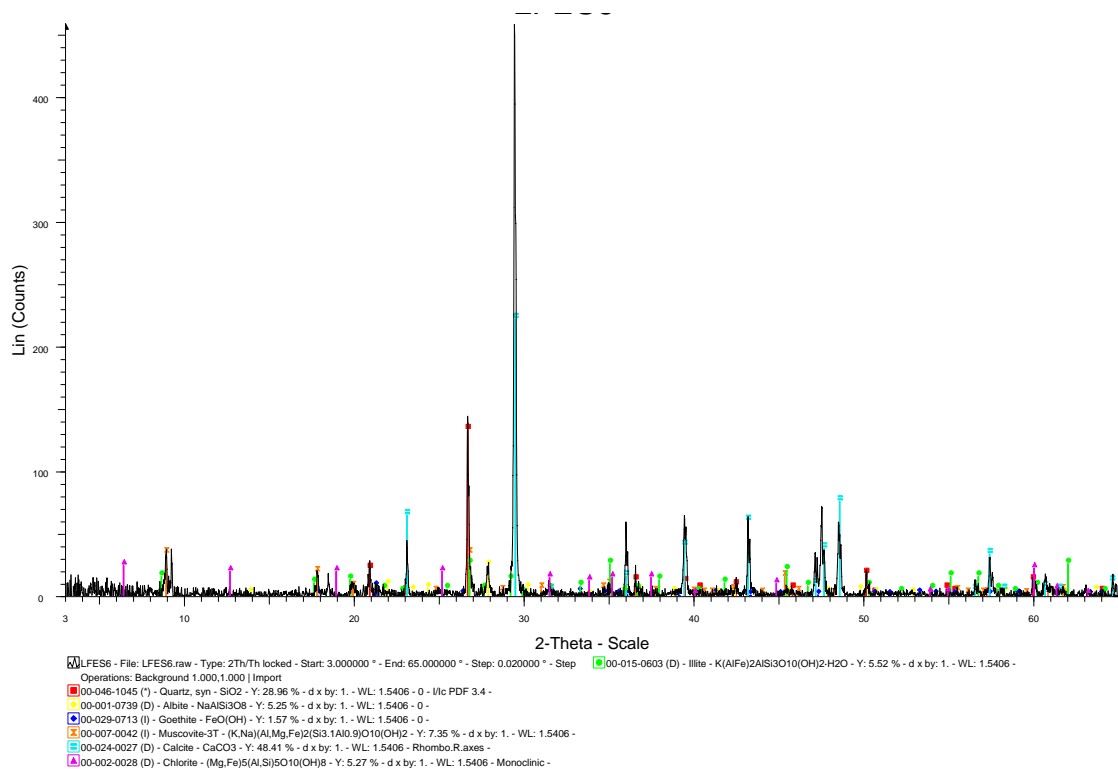


Εικόνα 39. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD, εδαφικού δείγματος LF-ES.10.

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Εικόνα 40. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD δείγματος LF.ES.8



Εικόνα 41. Αποτίμηση ακτινοδιαγράμματος XRD δείγματος LF.ES.6

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

## 12.2 Στατιστική επεξεργασία

**Ποιοτικός έλεγχος:** *Επαναληψιμότητας της αναλυτικής μεθόδου (προσδιορισμός τυχαίων σφαλμάτων):*

Αρχικά προσδιορίστηκαν οι μέσες τιμές και οι διαφορές των διπλών μετρήσεων για τα στοιχεία Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Hg, Sc, Ga (πίνακας 11.2.1) και βάση αυτών δημιουργήθηκαν τα γραφήματα επαναληψιμότητας 10% με τη νέα γραμμή της διάμεσης τιμής των σημείων (διακεκομμένη) να προβάλλεται παράλληλα στη σταθερή του 10% (συνεχόμενη). Η τιμή της διαφοράς που αντιστοιχεί στη μέση τιμή 100 ppm υποθέτουμε ότι αποτελεί μια εκτίμηση της τυπικής απόκλισης  $s$ , οπότε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων της χημικής ανάλυσης υπολογίζεται μέσω της σχέσης:  $p=2*s$ . (Αργυράκη, 2007), οπότε προέκυψε ο πίνακας 7.1

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.2.1 Εδαφικά δείγματα και πέτρες Λατομείου Βαρνάβα					
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Cu (ppm)	A2 Cu (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	42.2	38.4	40.3	3.8	3.8
ΧΑ.S2B	36.1	36.9	36.5	-0.8	0.8
LF.E S5	19.1	18.7	18.9	0.4	0.4
ΔΕΙΓΜΑ	A1 As (ppm)	A2 As (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	463.6	450.3	457.0	13.3	13.3
ΧΑ.S2B	3.5	2.6	3.1	0.9	0.9
LF.E S5	271.9	272.2	272.05	-0.3	0.30
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Pb (ppm)	A2 Pb (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	8.7	8.9	8.8	-0.2	0.2
ΧΑ.S2B	8.2	8.5	8.35	-0.3	0.3
LF.E S5	64.1	62.8	63.45	1.3	1.3
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Zn (ppm)	A2 Zn (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	15	14	14.5	1	1
ΧΑ.S2B	50	51	50.5	-1	1
LF.E S5	177	180	178.5	-3	3
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Ni (ppm)	A2 Ni (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	1110.9	1021.1	1066	89.8	89.8
ΧΑ.S2B	1082.2	1098.2	1090.2	-16	16
LF.E S5	53.5	55.2	54.35	-1.7	1.7

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

ΔΕΙΓΜΑ	A1 Co (ppm)	A2 Co (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	25.7	25.1	25.4	0.6	0.6
ΧΑ.S2B	73	74.6	73.8	-1.6	1.6
LF.E S5	14.1	13.7	13.9	0.4	0.4
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Mn(ppm)	A2 Mn (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	56	51	53.5	5	5
ΧΑ.S2B	996	1008	1002	-12	12
LF.E S5	697	720	708.5	-23	23
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Fe (%)	A2 Fe (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	22.28	21.19	21.735	1.09	1.1
ΧΑ.S2B	4.52	4.5	4.51	0.02	0.02
LF.E S5	2.37	2.46	2.415	-0.09	0.1
ΔΕΙΓΜΑ	A1 U (ppm)	A2 U (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.9	0.9	0.9	0	0
ΧΑ.S2B	0.5	0.5	0.5	0	0
LF.E S5	0.2	0.2	0.2	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Th (ppm)	A2 Th (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	2	2	2	0	0
ΧΑ.S2B	1.8	1.9	1.85	-0.1	0.1
LF.E S5	5	5	5	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Sr (ppm)	A2 Sr (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	28	27	27.5	1	1
ΧΑ.S2B	55	55	55	0	0
LF.E S5	40	40	40	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Cd (ppm)	A2 Cd (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.9	0.8	0.85	0.1	0.1
ΧΑ.S2B	0.1	0.2	0.15	-0.1	0.1
LF.E S5	0.4	0.4	0.4	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Sb (ppm)	A2 Sb (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.6	0.7	0.65	-0.1	0.1
ΧΑ.S2B	0.05	0.05	0.05	0	0
LF.E S5	7.3	7.2	7.25	0.1	0.1
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Bi (ppm)	A2 Bi (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.2	0.3	0.25	-0.1	0.1
ΧΑ.S2B	0.1	0.1	0.1	0	0
LF.E S5	0.2	0.2	0.2	0	0

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

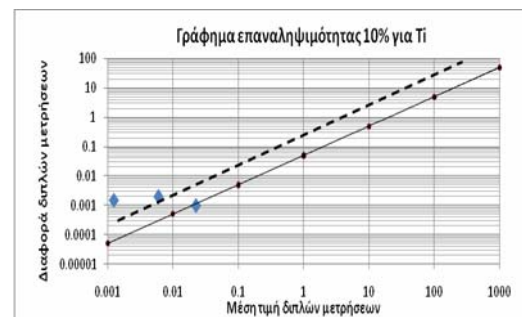
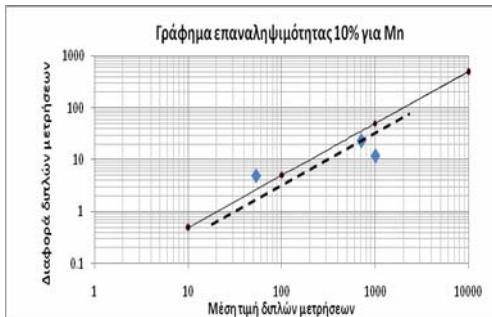
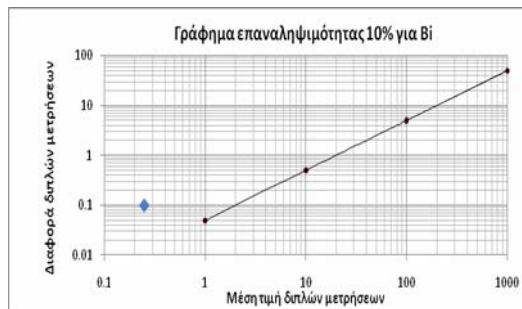
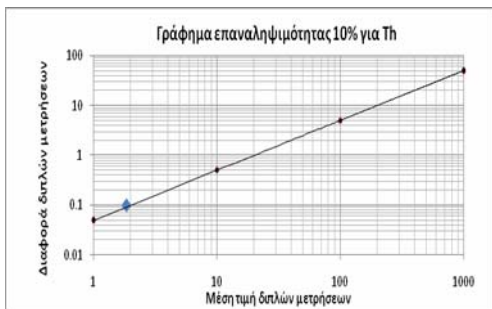
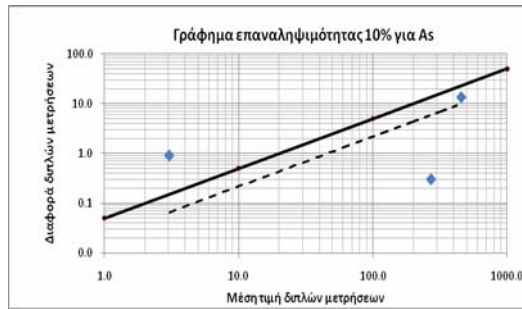
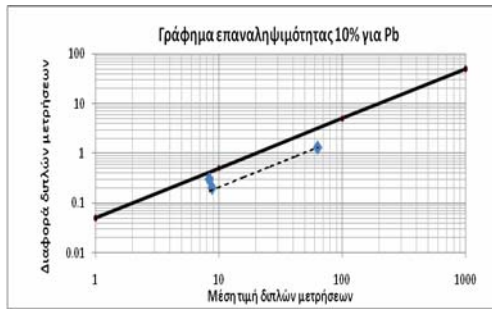
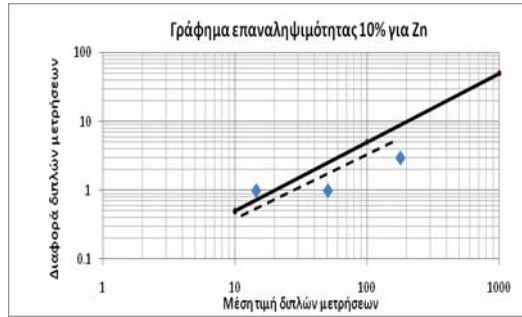
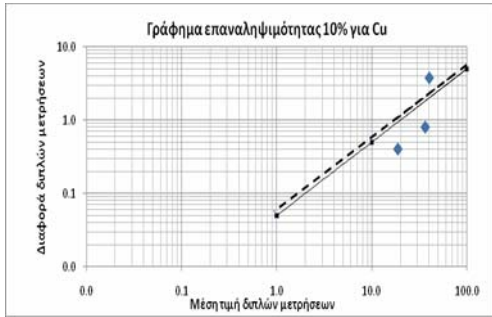
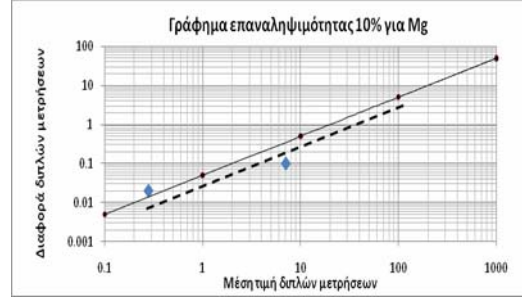
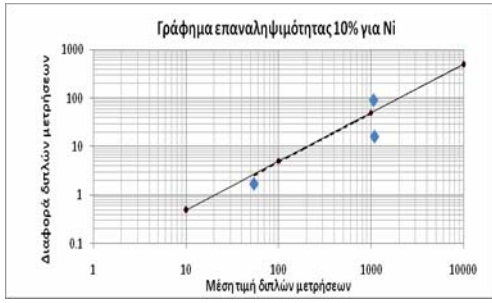
ΔΕΙΓΜΑ	A1 V (ppm)	A2 V (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	47	44	45.5	3	3
ΧΑ.S2B	38	38	38	0	0
LF.E S5	24	25	24.5	-1	1
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Ca (%)	A2 Ca (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.4	0.34	0.37	0.06	0.06
ΧΑ.S2B	3.13	3.11	3.12	0.02	0.02
LF.E S5	14.66	14.84	14.75	-0.18	0.18
ΔΕΙΓΜΑ	A1 P (%)	A2 P (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.006	0.006	0.006	0	0
ΧΑ.S2B	0.048	0.049	0.0485	-0.001	0.001
LF.E S5	0.023	0.022	0.0225	0.001	0.001
ΔΕΙΓΜΑ	A1 La (ppm)	A2 La (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	3	3	3	0	0
ΧΑ.S2B	9	8	8.5	1	1
LF.E S5	14	14	14	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Cr (ppm)	A2 Cr (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	1283	1232	1257.5	51	51
ΧΑ.S2B	320	311	315.5	9	9
LF.E S5	41	42	41.5	-1	1
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Mg (%)	A2 Mg (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.29	0.27	0.28	0.02	0.02
ΧΑ.S2B	7.1	7.15	7.125	-0.05	0.1
LF.E S5	0.25	0.25	0.25	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Ba (ppm)	A2 Ba (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	2	2	2	0	0
ΧΑ.S2B	49	49	49	0	0
LF.E S5	72	71	71.5	1	1
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Ti (%)	A2 Ti (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.0005	0.002	0.00125	-0.0015	0.0015
ΧΑ.S2B	0.022	0.023	0.0225	-0.001	0.001
LF.E S5	0.007	0.005	0.006	0.002	0.002
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Al (%)	A2 Al (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.96	0.88	0.92	0.08	0.1
ΧΑ.S2B	1.73	1.76	1.745	-0.03	0.03
LF.E S5	0.9	0.91	0.905	-0.01	0.01

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

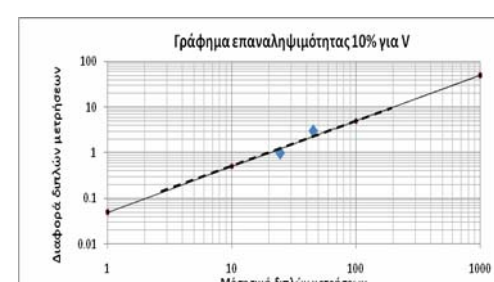
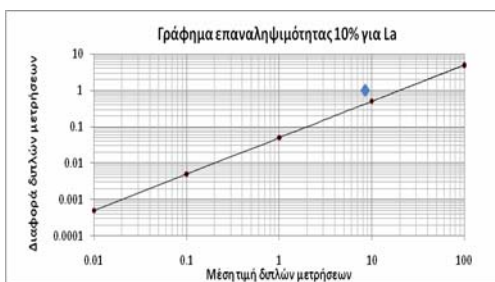
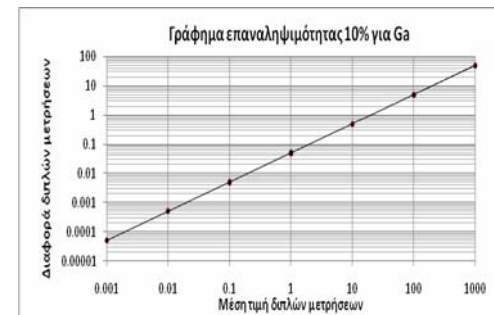
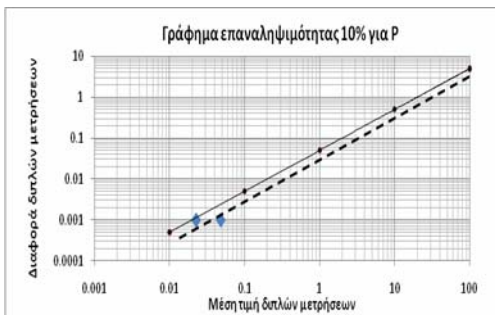
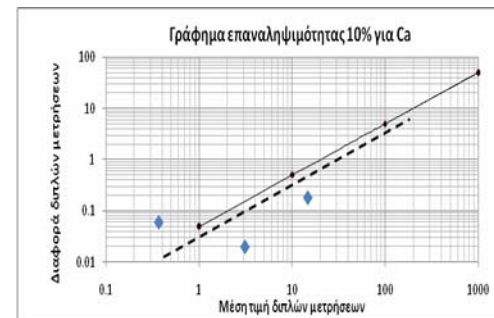
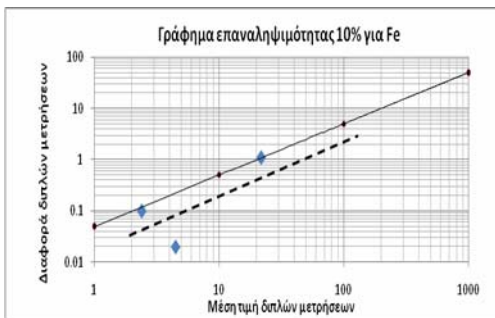
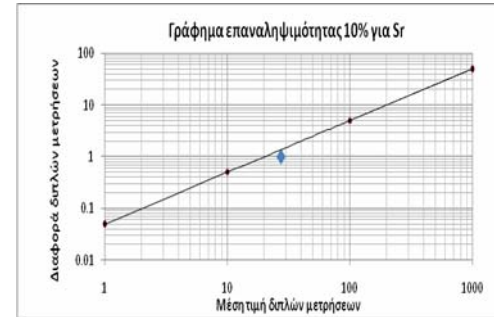
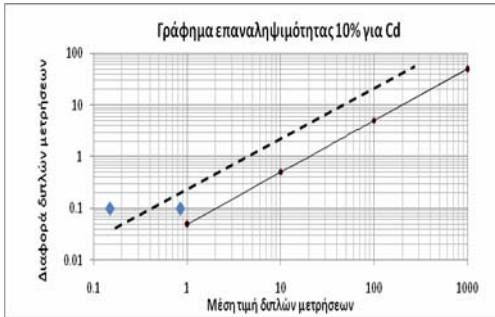
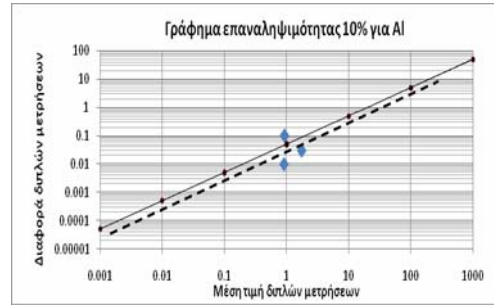
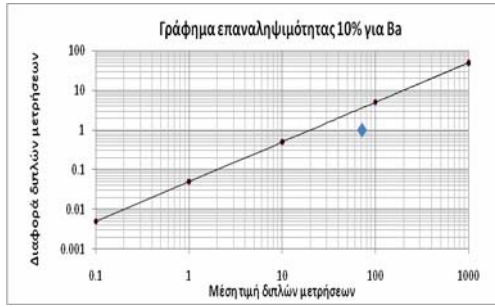
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Na (%)	A2 Na (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.005	0.004	0.0045	0.001	0.001
ΧΑ.S2B	0.008	0.01	0.009	-0.002	0.002
LF.E S5	0.009	0.007	0.008	0.002	0.002
ΔΕΙΓΜΑ	A1 K (%)	A2 K (%)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.2	0.19	0.195	0.01	0.01
ΧΑ.S2B	0.17	0.17	0.17	0	0
LF.E S5	0.15	0.16	0.155	-0.01	0.01
ΔΕΙΓΜΑ	A1 W (ppm)	A2 W (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.4	0.4	0.4	0	0
ΧΑ.S2B	0.8	0.7	0.75	0.1	0.1
LF.E S5	9.4	9.4	9.4	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Hg (ppm)	A2 Hg (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	0.94	0.94	0.94	0	0
ΧΑ.S2B	0.005	0.01	0.0075	-0.005	0.005
LF.E S5	0.13	0.14	0.135	-0.01	0.01
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Sc (ppm)	A2 Sc (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	17.3	16.5	16.9	0.8	0.8
ΧΑ.S2B	7.6	7.2	7.4	0.4	0.4
LF.E S5	2.8	2.8	2.8	0	0
ΔΕΙΓΜΑ	A1 Ga (ppm)	A2 Ga (ppm)	Μέση τιμή	Διαφορά d (A1- A2)	d
N9A	3	3	3	0	0
ΧΑ.S2B	4	4	4	0	0
LF.E S5	3	3	3	0	0



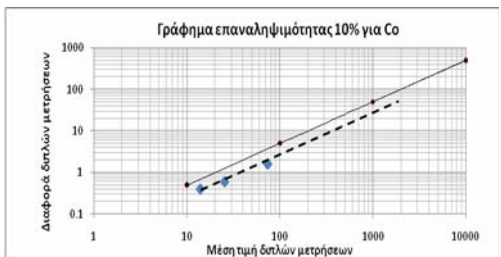
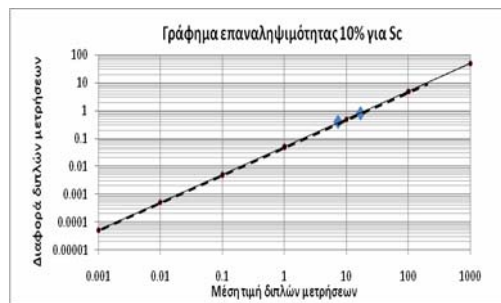
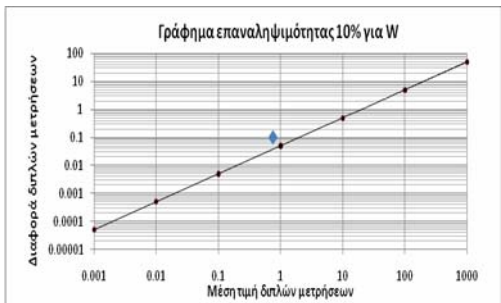
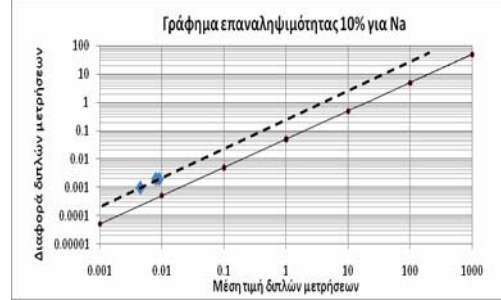
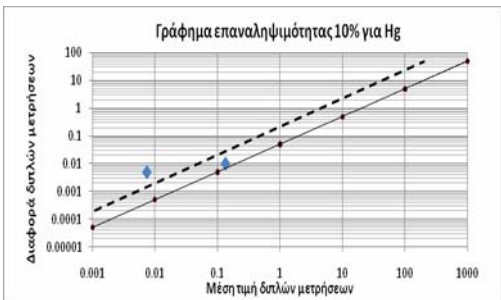
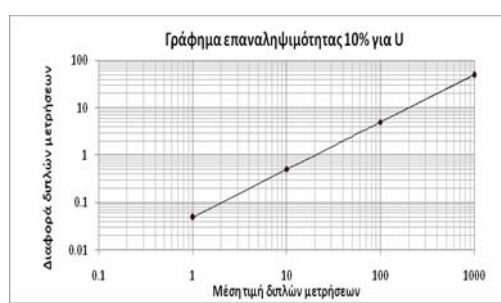
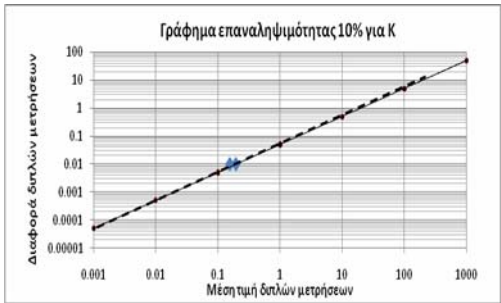
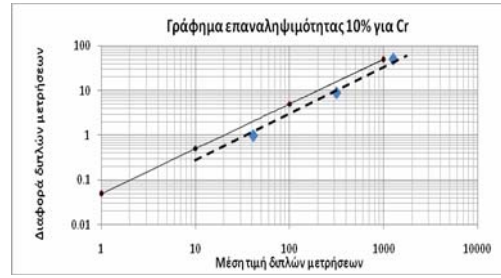
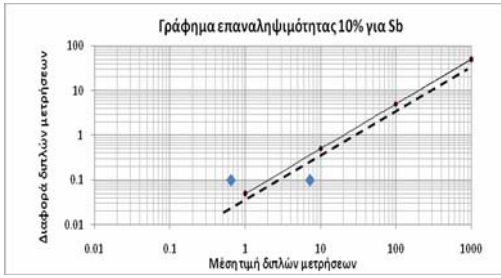
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσής τους.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

**i. Απόλυτη ακρίβεια (πιθανά συστηματικά σφάλματα):**

• **Εδαφικά δείγματα**

Με τη βοήθεια της ανάλυσης ειδικά παρασκευασμένων δειγμάτων αναφοράς (HRMs = House Reference Materials) των εργαστηρίων ACME (STD DS8 και STD OREAS45PA) υπολογίστηκαν τα πιθανά συστηματικά σφάλματα κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων. Η απόλυτη αναλυτική ακρίβεια (bias) και η σχετική αναλυτική ακρίβεια (bias %) προσδιορίστηκαν βάση των εξής τύπων (Αντιβάχη, 2010) :

$$\text{Απόλυτη αναλυτική ακρίβεια (bias)} = \alpha_{\text{μετρ.}} - \alpha_{\text{πραγμ.}}$$

$$\text{Σχετική αναλυτική ακρίβεια (bias \%)} = \frac{\alpha_{\text{μετρ.}} - \alpha_{\text{πραγμ.}}}{\alpha_{\text{πραγμ.}}} * 100$$

Έτσι προέκυψε ο ακόλουθος πίνακας 10.1.2 στατιστικών στοιχείων για τον υπολογισμό της αναλυτικής ακρίβειας των αποτελεσμάτων με βάση τα δείγματα αναφοράς STD DS8 και STD OREAS45PA.

<b>Πίνακας 12.2.2 Προσδιορισμός απόλυτης ακρίβειας σε εδαφικά δείγματα και πέτρες Λατομείου Βαρνάβα</b>					
	<b>Analyte</b>	<b>Μετρούμενη τιμή (meas)</b>	<b>Αποδεκτή τιμή (acc)</b>	<b>bias</b>	<b>bias (%)</b>
	<b>Mo</b>				
STD OREAS45PA		0.95	0.90	0.05	5.6
STD DS8		12.53	12.70	-0.17	-1.3
	<b>Cu</b>				
STD OREAS45PA		551.25	563.20	-11.95	-2.1
STD DS8		104.17	111.60	-7.43	-6.7
	<b>Pb</b>				
STD OREAS45PA		18.00	19.00	-1.00	-5.3
STD DS8		122.60	131.10	-8.50	-6.5
	<b>Zn</b>				
STD OREAS45PA		112.00	105.00	7.00	6.7
STD DS8		305.86	323.00	-17.14	-5.3
	<b>Ni</b>				
STD OREAS45PA		261.10	279.50	-18.40	-6.6
STD DS8		35.73	38.70	-2.97	-7.7
	<b>Co</b>				
STD OREAS45PA		98.50	101.50	-3.00	-3.0
STD DS8		7.14	7.40	-0.26	-3.5
	<b>Mn</b>				
STD OREAS45PA		989.50	1010.00	-20.50	-2.0
STD DS8		579.71	604.00	-24.29	-4.0
	<b>Fe</b>				
STD OREAS45PA		15.24	15.22	0.01	0.1
STD DS8		2.31	2.43	-0.12	-5.1

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

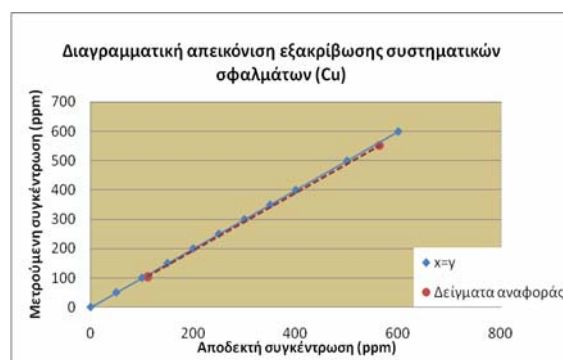
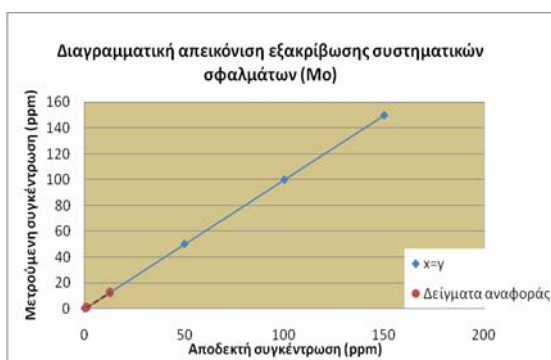
	<b>As</b>				
STD OREAS45PA		4.25	5.10	-0.85	-16.7
STD DS8		25.67	26.90	-1.23	-4.6
	<b>U</b>				
STD OREAS45PA		1.10	1.20	-0.10	-8.3
STD DS8		2.54	2.90	-0.36	-12.3
	<b>Th</b>				
STD OREAS45PA		6.25	6.80	-0.55	-8.1
STD DS8		6.10	7.00	-0.90	-12.9
	<b>Sr</b>				
STD OREAS45PA		13.00	14.00	-1.00	-7.1
STD DS8		61.14	70.00	-8.86	-12.7
	<b>Cd</b>				
STD OREAS45PA		0.05	0.05	0.00	0.0
STD DS8		2.17	2.30	-0.13	-5.6
	<b>Sb</b>				
STD OREAS45PA		0.20	0.10	0.10	100.0
STD DS8		4.94	5.40	-0.46	-8.5
	<b>Bi</b>				
STD OREAS45PA		0.15	0.20	-0.05	-25.0
STD DS8		6.40	6.80	-0.40	-5.9
	<b>V</b>				
STD OREAS45PA		189.50	202.00	-12.50	-6.2
STD DS8		39.00	43.00	-4.00	-9.3
	<b>Ca</b>				
STD OREAS45PA		0.22	0.24	-0.03	-10.4
STD DS8		0.67	0.69	-0.02	-3.5
	<b>P</b>				
STD OREAS45PA		0.03	0.03	0.00	3.4
STD DS8		0.07	0.08	0.00	-4.9
	<b>La</b>				
STD OREAS45PA		15.00	16.00	-1.00	-6.3
STD DS8		12.71	14.00	-1.29	-9.2
	<b>Cr</b>				
STD OREAS45PA		725.50	720.00	5.50	0.8
STD DS8		111.00	118.00	-7.00	-5.9
	<b>Mg</b>				
STD OREAS45PA		0.11	0.11	0.00	-4.5
STD DS8		0.59	0.62	-0.03	-5.3
	<b>Ba</b>				
STD OREAS45PA		166.00	173.00	-7.00	-4.0
STD DS8		270.00	281.00	-11.00	-3.9
	<b>Ti</b>				
STD OREAS45PA		0.11	0.12	-0.01	-10.9
STD DS8		0.10	0.12	-0.02	-14.4
	<b>Al</b>				

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

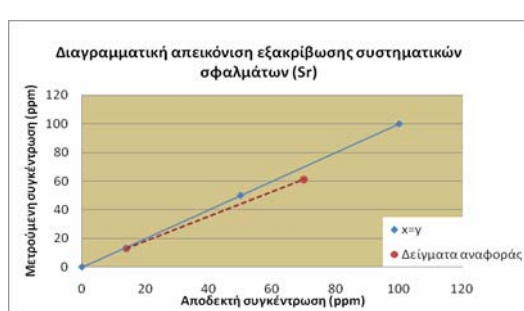
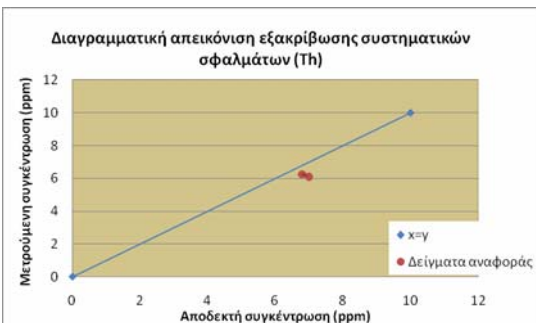
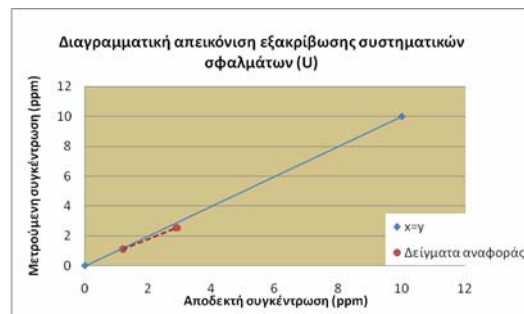
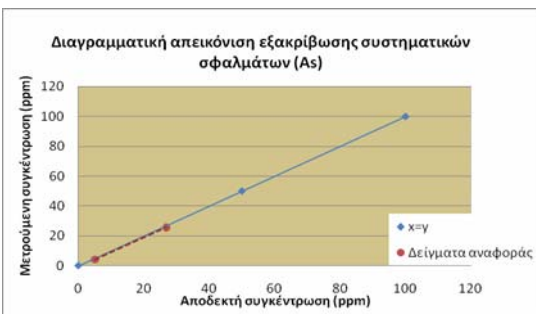
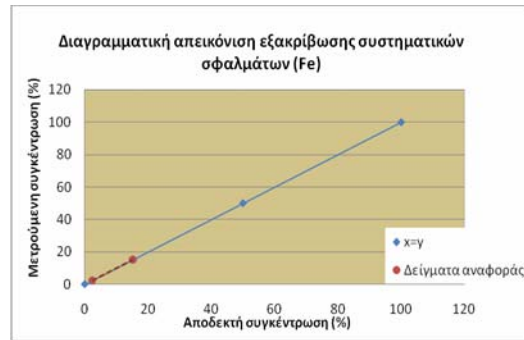
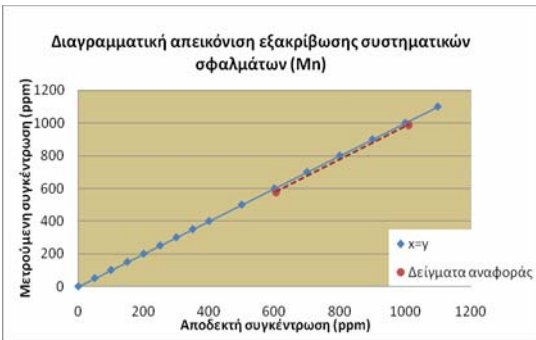
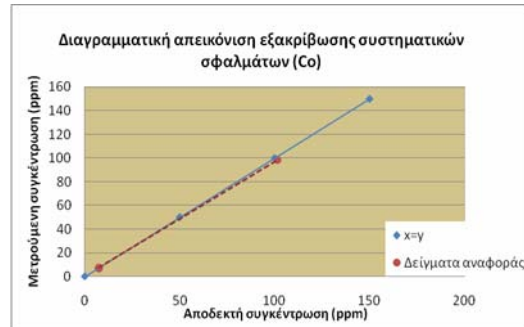
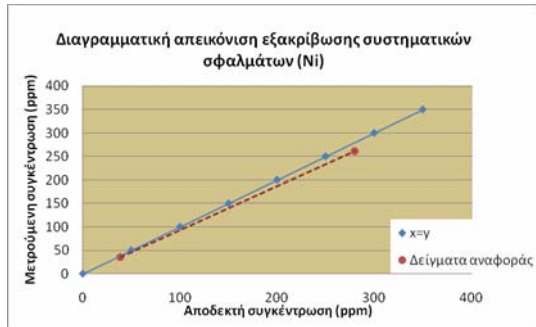
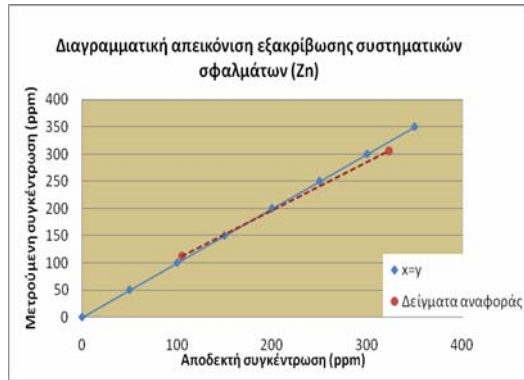
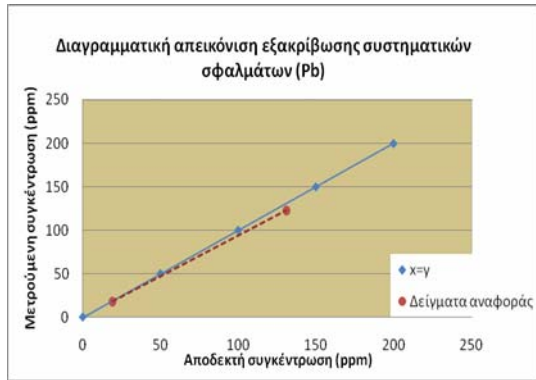
STD OREAS45PA		2.98	3.23	-0.25	-7.7
STD DS8		0.84	0.93	-0.09	-10.1
	<b>Na</b>				
STD OREAS45PA		0.01	0.01	0.00	4.5
STD DS8		0.08	0.09	-0.01	-6.7
	<b>K</b>				
STD OREAS45PA		0.07	0.07	0.00	0.0
STD DS8		0.41	0.43	-0.02	-5.0
	<b>W</b>				
STD OREAS45PA		0.05	0.05	0.00	0.0
STD DS8		2.49	2.50	-0.01	-0.6
	<b>Hg</b>				
STD OREAS45PA		0.03	0.03	-0.01	-16.7
STD DS8		0.18	0.20	-0.02	-7.9
	<b>Sc</b>				
STD OREAS45PA		38.30	37.60	0.70	1.9
STD DS8		1.93	2.00	-0.07	-3.6
	<b>Ga</b>				
STD OREAS45PA		15.50	17.00	-1.50	-8.8
STD DS8		4.43	5.00	-0.57	-11.4

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων κατασκευάστηκαν στη συνέχεια διαγράμματα όπου απεικονίζεται η εξακρίβωση των συστηματικών σφαλμάτων για κάθε στοιχείο με τη χρήση των δύο δειγμάτων αναφοράς. Η διακεκομμένη γραμμή προέκυψε από τις μετρήσεις, ενώ η συνεχόμενη αποτελεί μια σταθερά βάση της οποίας διαπιστώνουμε γραφικά αν υπάρχει:

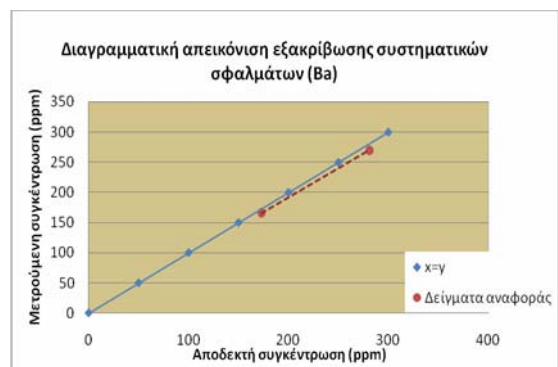
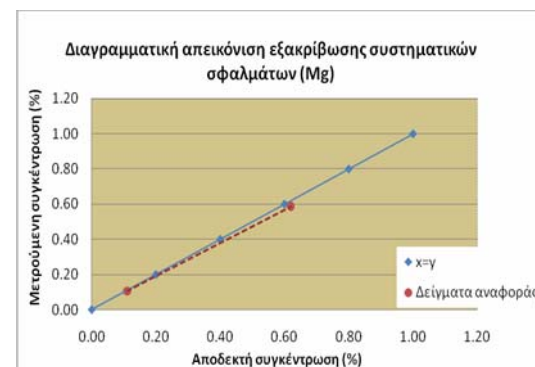
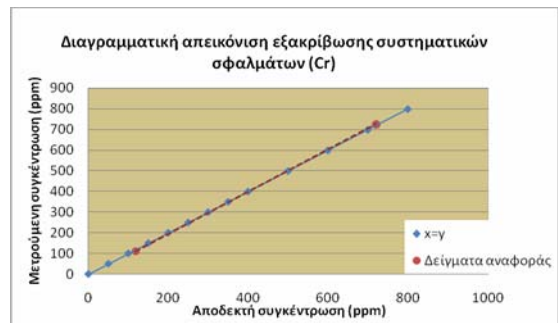
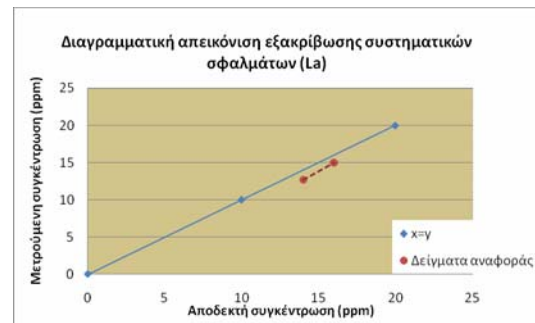
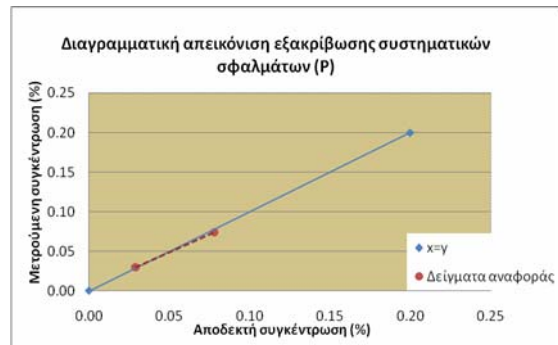
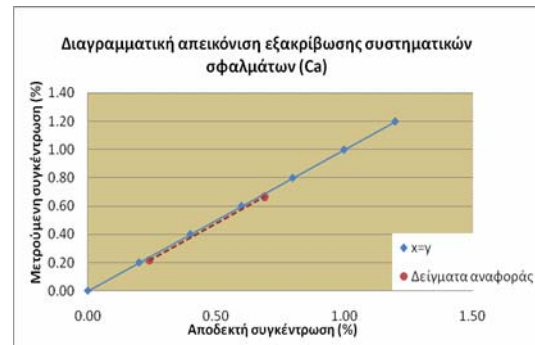
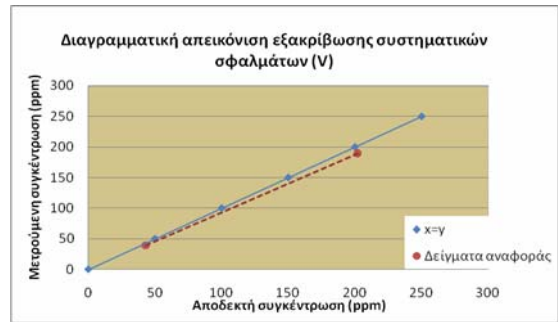
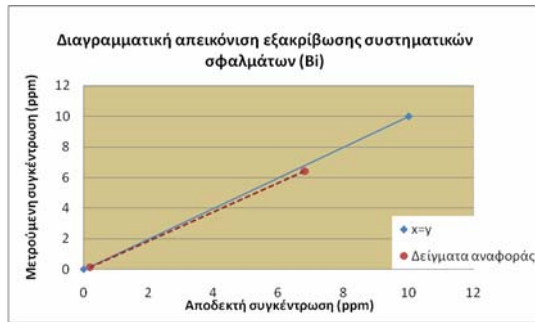
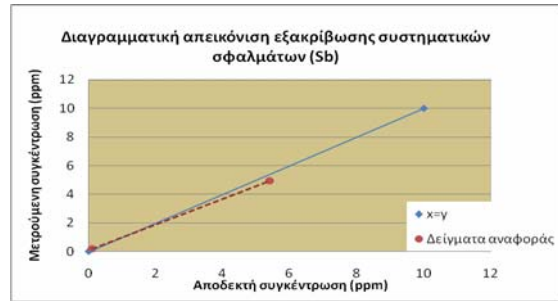
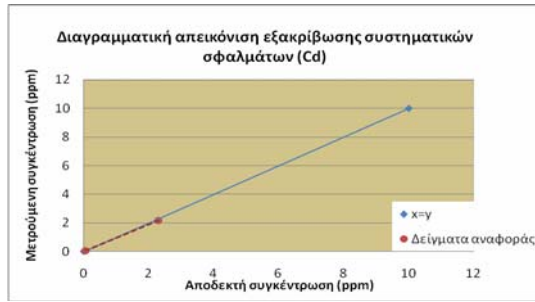
- 1) σταθερό σφάλμα για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (translational bias) όταν η διακεκομμένη ευθεία είναι παράλληλη με τη συνεχόμενη.
- 2) μεταβαλλόμενο σφάλμα στο εύρος συγκεντρώσεων (rotational bias) όταν η διακεκομμένη ευθεία τέμνεται με τη συνεχόμενη.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

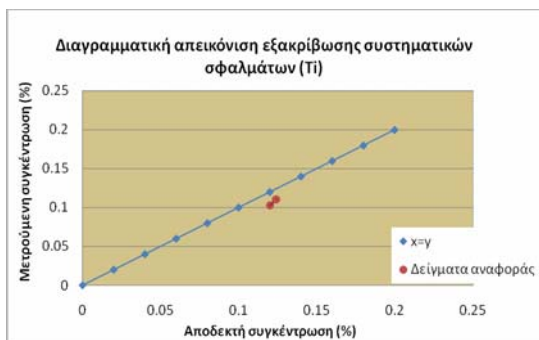
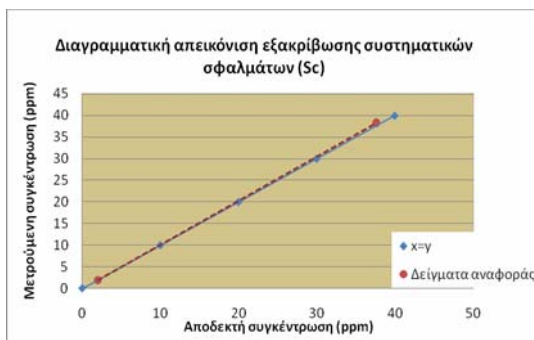
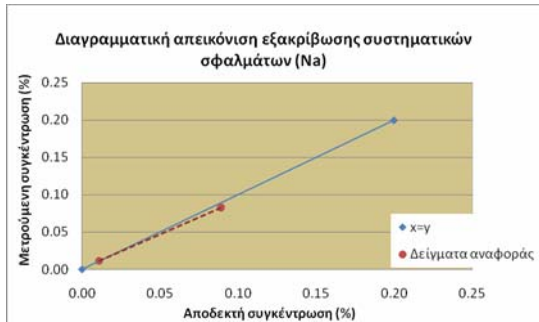
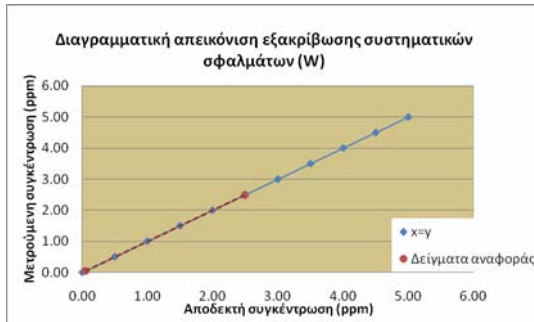
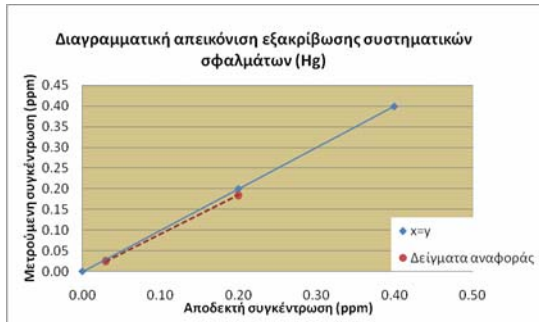
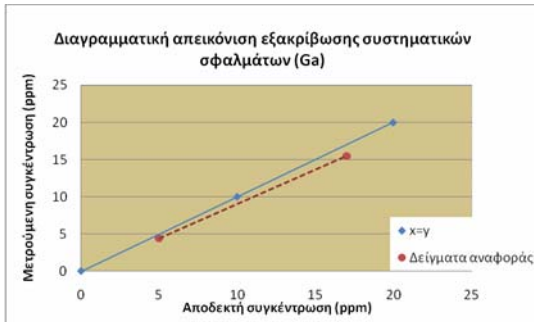
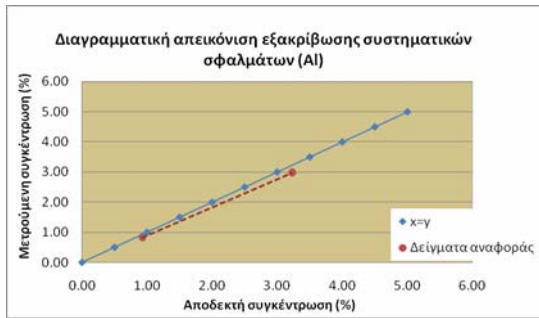
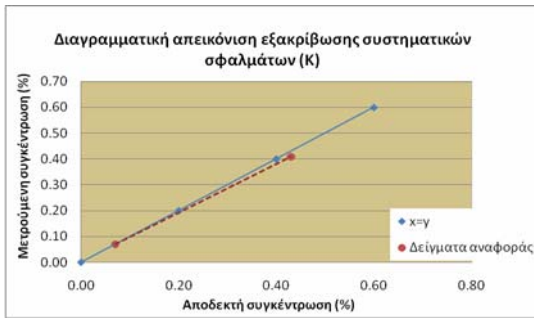


Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.





Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

- **Φυτικά δείγματα**

Στην περίπτωση των δειγμάτων της βλάστησης τα ειδικά παρασκευασμένα δείγματα αναφοράς (HRMs = House Reference Materials) των εργαστηρίων ACME ήταν το STD V14 και το STD V16 με βάση τα οποία υπολογίστηκαν τα πιθανά συστηματικά σφάλματα όπως και στην περίπτωση των εδαφικών δειγμάτων.

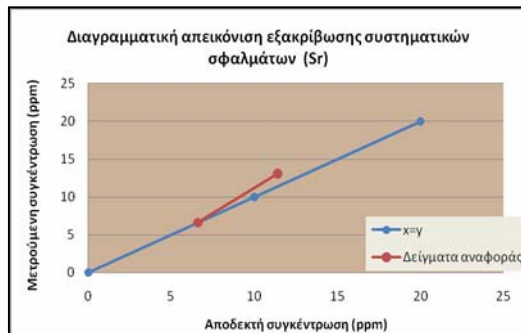
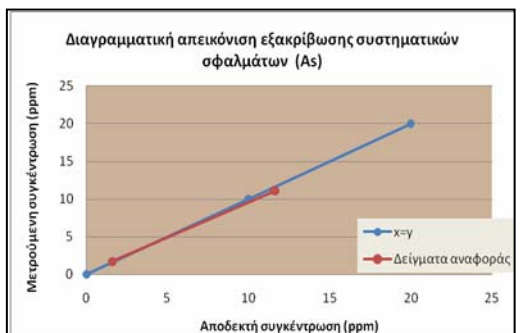
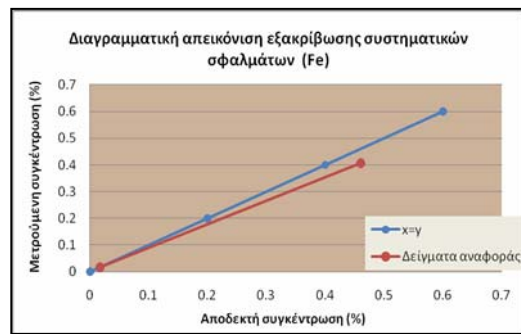
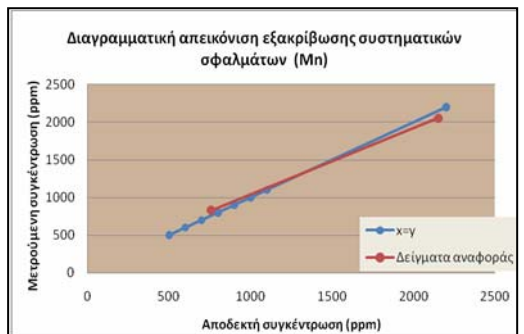
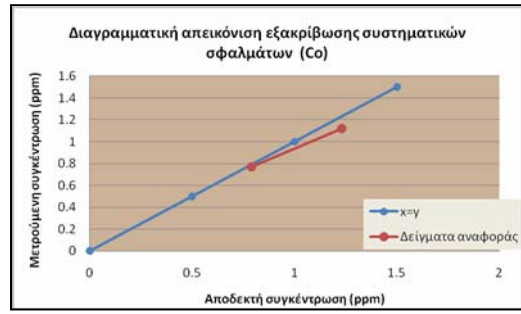
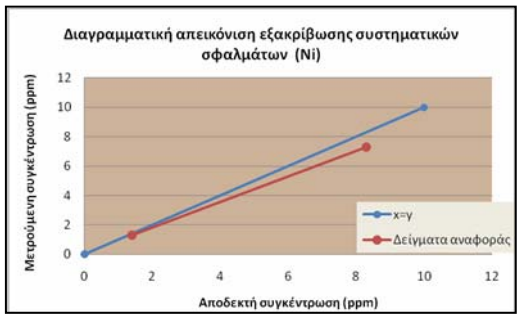
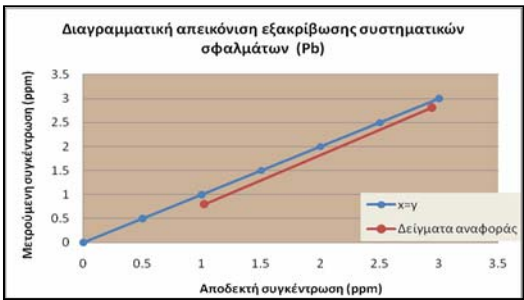
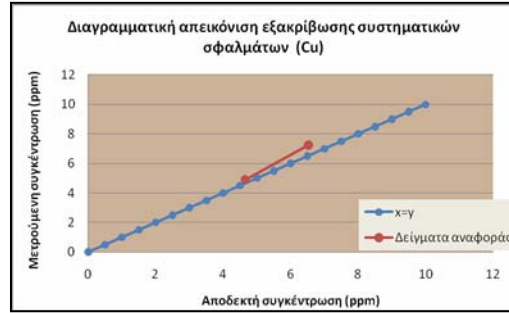
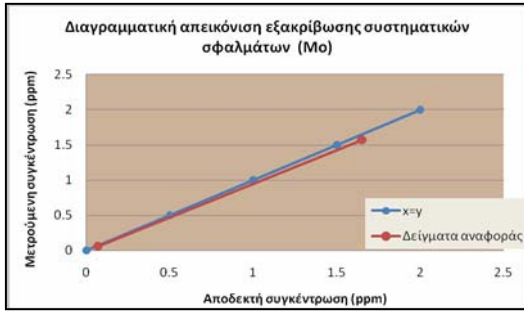
<b>Πίνακας 12.2.3 Προσδιορισμός απόλυτης ακρίβειας σε φυτικά δείγματα</b>					
	<b>Analyte</b>	<b>Μετρούμενη τιμή (meas)</b>	<b>Αποδεκτή τιμή</b>	<b>bias</b>	<b>bias (%)</b>
	<b>Mo</b>				
<b>STD V14</b>		0.06	0.07	-0.01	-14.3
<b>STD V16</b>		1.57	1.65	-0.08	-4.9
	<b>Cu</b>				
<b>STD V14</b>		4.91	4.65	0.26	5.6
<b>STD V16</b>		7.24	6.53	0.71	10.9
	<b>Pb</b>				
<b>STD V14</b>		0.8	1.02	-0.22	-21.6
<b>STD V16</b>		2.81	2.94	-0.13	-4.4
	<b>Zn</b>				
<b>STD V14</b>		13.7	14.2	-0.5	-3.5
<b>STD V16</b>		39.8	37.4	2.4	6.4
	<b>Ni</b>				
<b>STD V14</b>		1.3	1.4	-0.1	-7.1
<b>STD V16</b>		7.3	8.3	-1	-12.1
	<b>Co</b>				
<b>STD V14</b>		0.77	0.79	-0.02	-2.5
<b>STD V16</b>		1.12	1.23	-0.11	-8.9
	<b>Mn</b>				
<b>STD V14</b>		2053	2153	-100	-4.6
<b>STD V16</b>		831	757	74	9.8
	<b>Fe</b>				
<b>STD V14</b>		0.017	0.017	0	0
<b>STD V16</b>		0.406	0.46	-0.054	-11.7
	<b>As</b>				
<b>STD V14</b>		11.1	11.6	-0.5	-4.3
<b>STD V16</b>		1.7	1.6	0.1	6.3
	<b>Sr</b>				
<b>STD V14</b>		6.6	6.6	0	0
<b>STD V16</b>		13.1	11.4	1.7	14.9
	<b>Cd</b>				
<b>STD V14</b>		0.22	0.21	0.01	4.8
<b>STD V16</b>		0.08	0.09	-0.01	-11.1

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

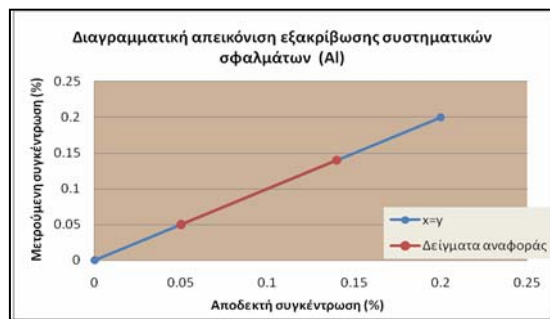
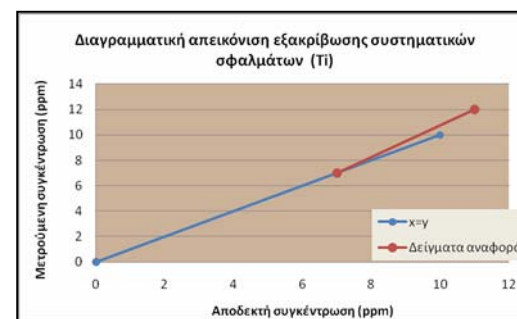
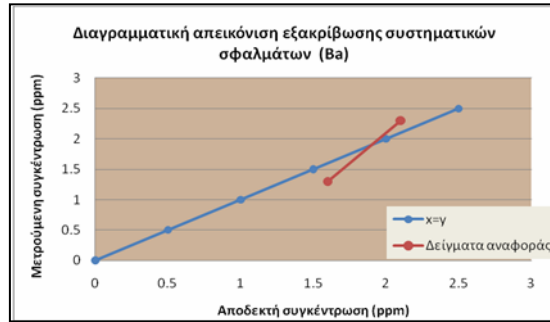
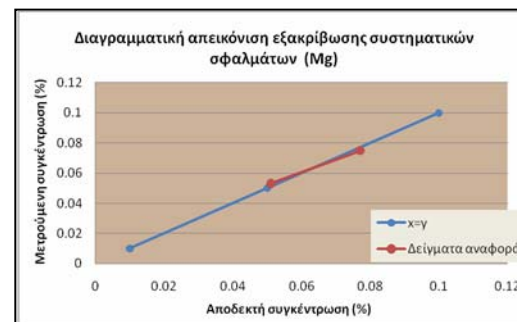
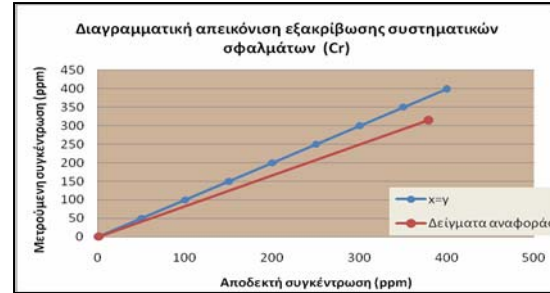
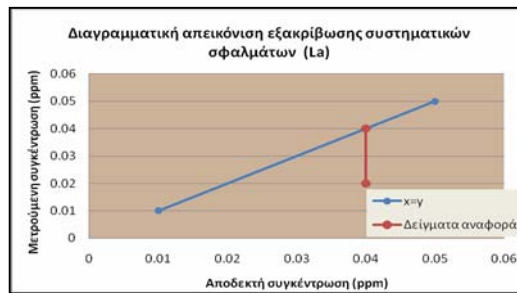
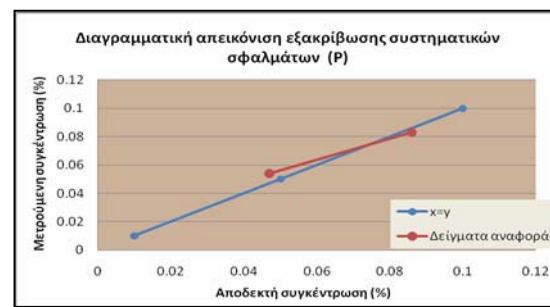
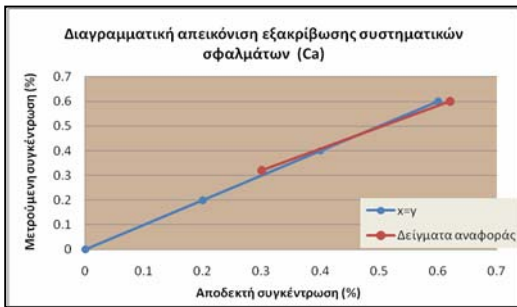
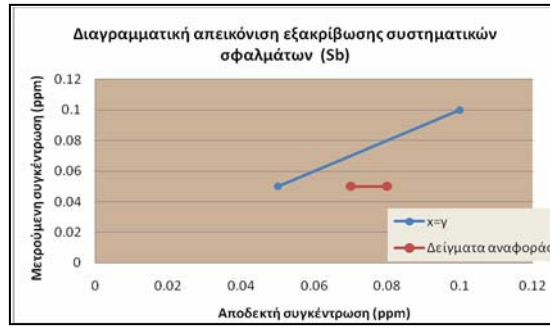
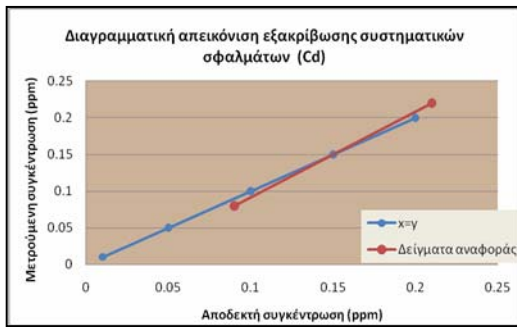
	<b>Sb</b>				
<b>STD V14</b>		0.05	0.07	-0.02	-28.6
<b>STD V16</b>		0.05	0.08	-0.03	-37.5
	<b>Ca</b>				
<b>STD V14</b>		0.6	0.62	-0.02	-3.2
<b>STD V16</b>		0.32	0.3	0.02	6.7
	<b>P</b>				
<b>STD V14</b>		0.083	0.086	-0.003	-3.5
<b>STD V16</b>		0.054	0.047	0.007	14.9
	<b>La</b>				
<b>STD V14</b>		0.02	0.04	-0.02	-50
<b>STD V16</b>		0.04	0.04	0	0
	<b>Cr</b>				
<b>STD V14</b>		1.1	1.1	0	0
<b>STD V16</b>		315	378.9	-63.9	-16.9
	<b>Mg</b>				
<b>STD V14</b>		0.075	0.077	-0.002	-2.6
<b>STD V16</b>		0.053	0.051	0.002	3.9
	<b>Ba</b>				
<b>STD V14</b>		1.3	1.6	-0.3	-18.8
<b>STD V16</b>		2.3	2.1	0.2	9.5
	<b>Ti</b>				
<b>STD V14</b>		7	7	0	0
<b>STD V16</b>		12	11	1	9.1
	<b>Al</b>				
<b>STD V14</b>		0.14	0.14	0	0
<b>STD V16</b>		0.05	0.05	0	0
	<b>K</b>				
<b>STD V14</b>		0.49	0.5	-0.01	-2
<b>STD V16</b>		0.23	0.22	0.01	4.5
	<b>Hg</b>				
<b>STD V14</b>		48	51	-3	-5.9
<b>STD V16</b>		42	38	4	10.5
	<b>Sc</b>				
<b>STD V14</b>		0.3	0.3	0	0
<b>STD V16</b>		0.3	0.4	-0.1	-25
	<b>S</b>				
<b>STD V14</b>		0.06	0.1	-0.04	-40
<b>STD V16</b>		0.04	0.03	0.01	33.3

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα απεικόνισης των συστηματικών σφαλμάτων για κάθε στοιχείο με τη χρήση των δύο δειγμάτων αναφοράς, προβάλλοντας γραφικά τις τιμές της μετρούμενης και της αποδεκτής μέτρησης για το κάθε στοιχείο.

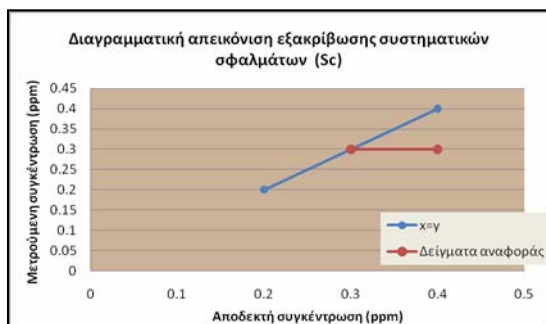
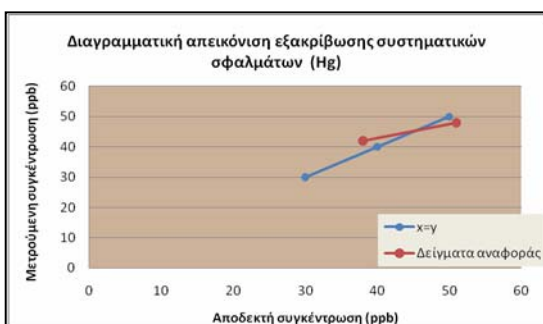
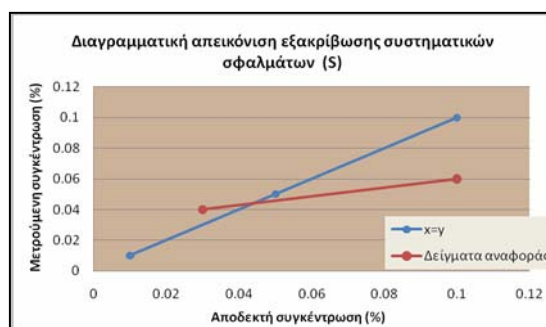
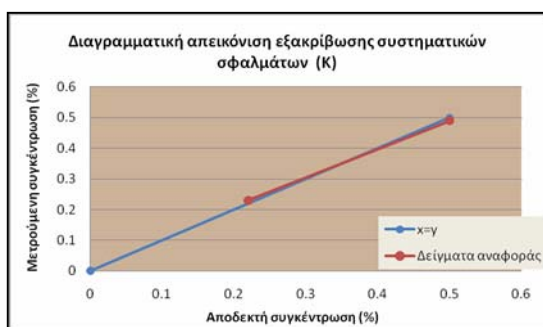
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



• **Δείγματα μεταλλεύματος μεταλλείο Γραμματικού**

Τα HRMs που στη συγκεκριμένη περίπτωση αναλύθηκαν από το ACME ήταν το STD DS8 και το STD OREAS45CA και υπολογίστηκαν τα ακόλουθα πιθανά συστηματικά σφάλματα κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων.

Πίνακας 12.2.4 Προσδιορισμός απόλυτης ακρίβειας σε δείγματα μεταλλεύματος από το μεταλλείο Γραμματικού					
	Analyte	Μετρούμενη τιμή (meas)	Αποδεκτή τιμή	bias	bias (%)
	<b>Mo</b>				
	STD OREAS45CA	1	1	0	0
	STD DS8	12.4	13.44	-1.04	-7.7
	<b>Cu</b>				
	STD OREAS45CA	457.9	494	-36.1	-7.3
	STD DS8	100.4	110	-9.6	-8.7
	<b>Pb</b>				
	STD OREAS45CA	20.3	20	0.3	1.5
	STD DS8	120.8	123	-2.2	-1.8
	<b>Zn</b>				
	STD OREAS45CA	61	60	1	1.7
	STD DS8	294	312	-18	-5.8
	<b>Ni</b>				
	STD OREAS45CA	217	240	-23	-9.6
	STD DS8	35	38.1	-3.1	-8.1
	<b>Co</b>				
	STD OREAS45CA	81.7	92	-10.3	-11.2
	STD DS8	7.2	7.5	-0.3	-4

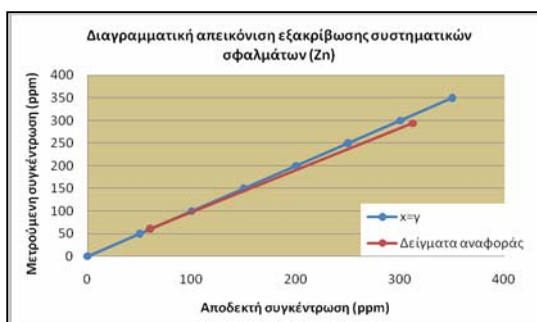
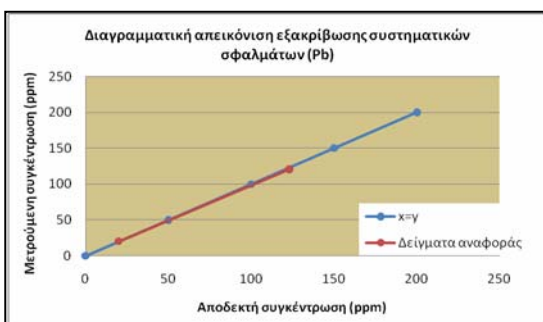
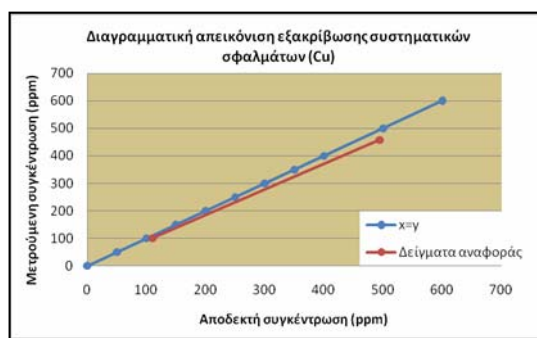
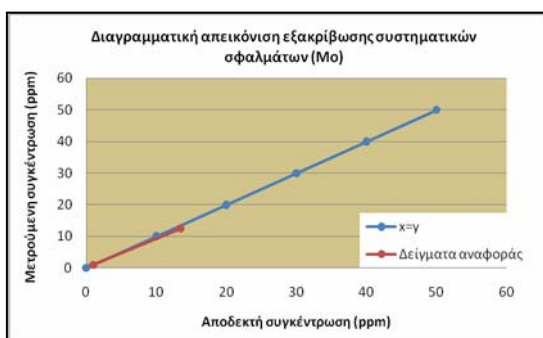
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

	<b>Mn</b>				
STD OREAS45CA		873	943	-70	-7.4
STD DS8		568	615	-47	-7.6
	<b>Fe</b>				
STD OREAS45CA		14.87	15.69	-0.82	-5.2
STD DS8		2.3	2.46	-0.16	-6.5
	<b>As</b>				
STD OREAS45CA		4.1	3.8	0.3	7.9
STD DS8		25.2	26	-0.8	-3.1
	<b>Th</b>				
STD OREAS45CA		6.7	7	-0.3	-4.3
STD DS8		6.1	6.89	-0.79	-11.5
	<b>Sr</b>				
STD OREAS45CA		14	15	-1	-6.7
STD DS8		62	67.7	-5.7	-8.4
	<b>Cd</b>				
STD OREAS45CA		0.2	0.1	0.1	100
STD DS8		2.4	2.38	0.02	0.8
	<b>Sb</b>				
STD OREAS45CA		0.2	0.13	0.07	53.8
STD DS8		4.2	4.8	-0.6	-12.5
	<b>Bi</b>				
STD OREAS45CA		0.2	0.19	0.01	5.3
STD DS8		6.6	6.67	-0.07	-1
	<b>V</b>				
STD OREAS45CA		187	215	-28	-13
STD DS8		37	41.1	-4.1	-9.9
	<b>Ca</b>				
STD OREAS45CA		0.39	0.4265	-0.0365	-8.6
STD DS8		0.64	0.7	-0.06	-8.6
	<b>P</b>				
STD OREAS45CA		0.035	0.0385	-0.0035	-9.1
STD DS8		0.077	0.08	-0.003	-3.8
	<b>La</b>				
STD OREAS45CA		15	15.9	-0.9	-5.7
STD DS8		12	14.6	-2.6	-17.8
	<b>Cr</b>				
STD OREAS45CA		665	709	-44	-6.2
STD DS8		105	115	-10	-8.7
	<b>Mg</b>				
STD OREAS45CA		0.13	0.1358	-0.0058	-4.3
STD DS8		0.57	0.6045	-0.0345	-5.7
	<b>Ba</b>				
STD OREAS45CA		167	164	3	1.8

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

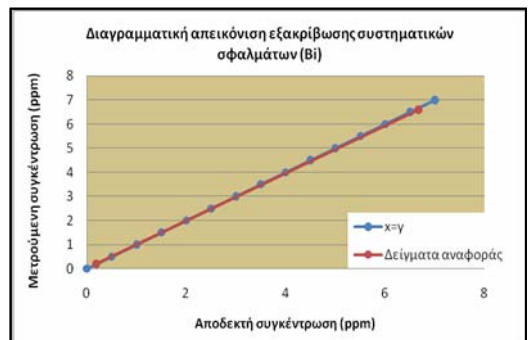
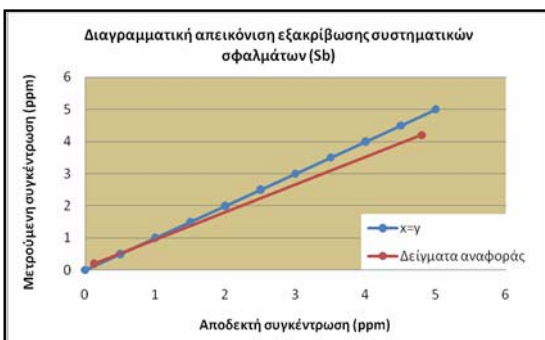
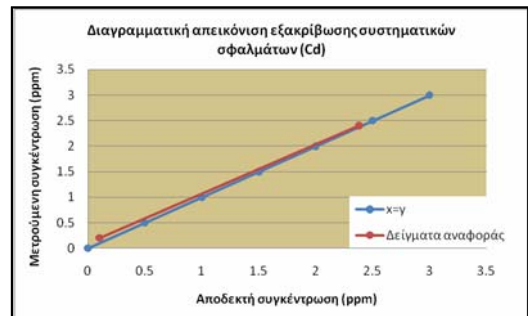
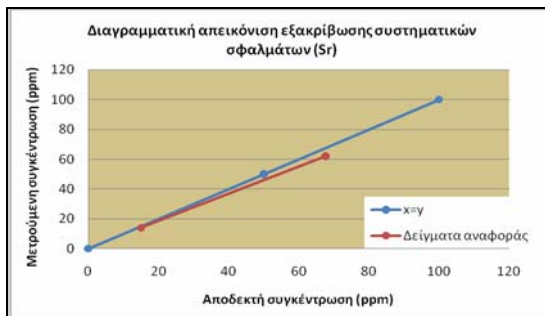
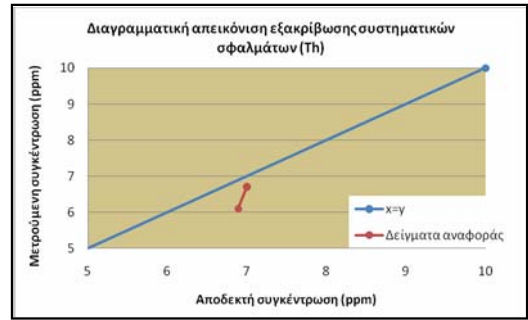
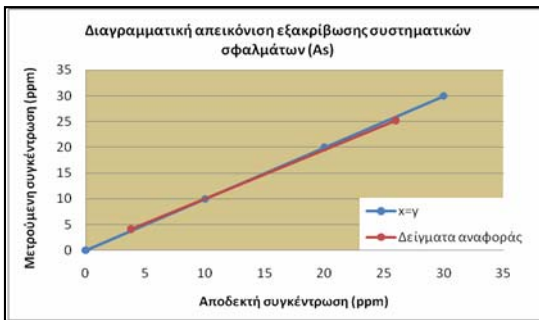
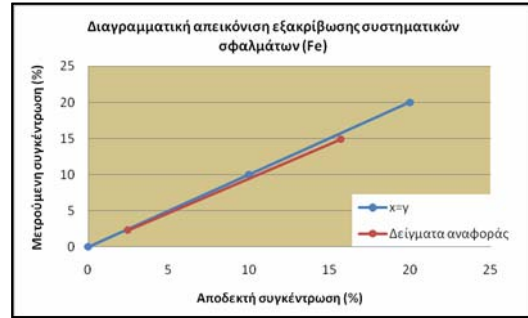
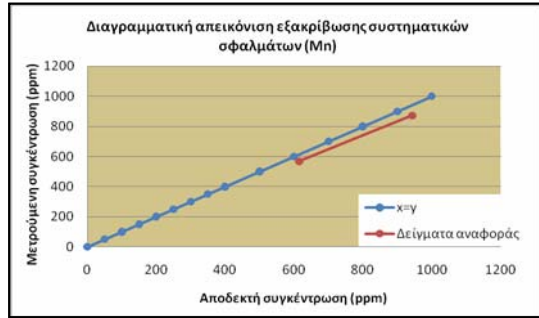
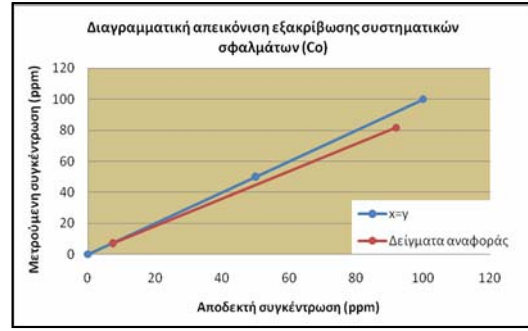
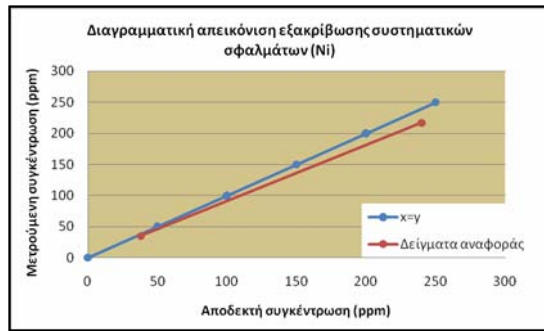
STD DS8		292	279	13	4.7
	<b>Ti</b>				
STD OREAS45CA		0.122	0.128	-0.006	-4.7
STD DS8		0.099	0.113	-0.014	-12.4
	<b>Al</b>				
STD OREAS45CA		3.26	3.592	-0.332	-9.2
STD DS8		0.84	0.93	-0.09	-9.7
	<b>Na</b>				
STD OREAS45CA		0.018	0.0075	0.0105	140
STD DS8		0.091	0.0883	0.0027	3.1
	<b>K</b>				
STD OREAS45CA		0.06	0.0717	-0.0117	-16.3
STD DS8		0.37	0.41	-0.04	-9.8
	<b>Hg</b>				
STD OREAS45CA		0.04	0.03	0.01	33.3
STD DS8		0.23	0.192	0.038	19.8
	<b>Sc</b>				
STD OREAS45CA		34	39.7	-5.7	-14.4
STD DS8		1.8	2.3	-0.5	-21.7
	<b>Ga</b>				
STD OREAS45CA		17	18.4	-1.4	-7.6
STD DS8		5	4.7	0.3	6.4

Ακολούθησε η ίδια πορεία κατασκευής διαγραμμάτων απεικόνισης των συστηματικών σφαλμάτων για κάθε στοιχείο με τη χρήση των δύο δειγμάτων αναφοράς.

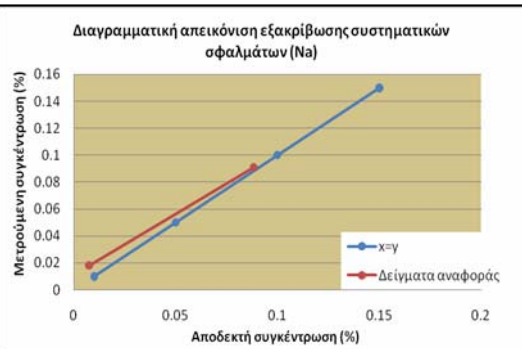
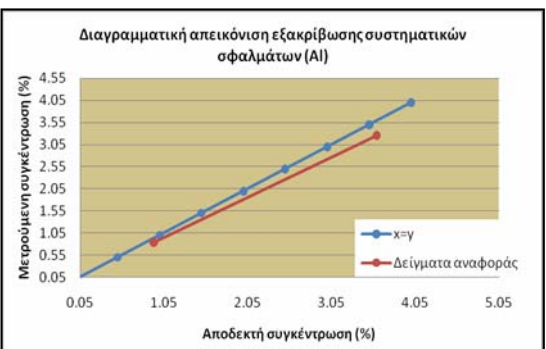
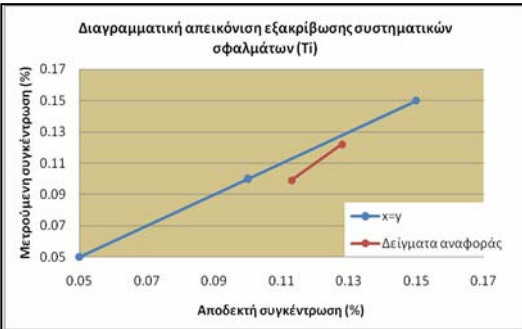
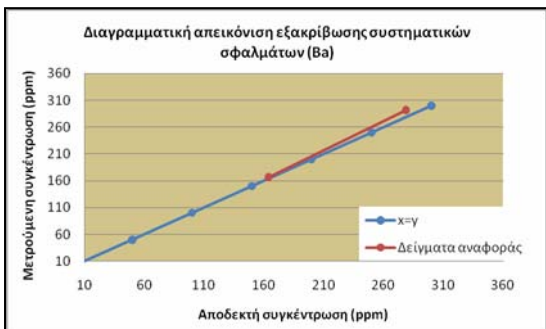
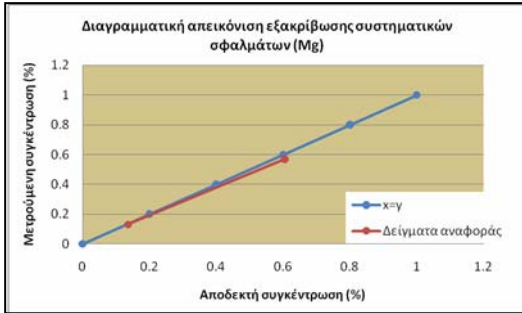
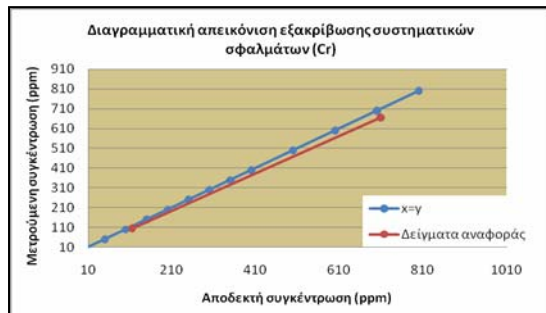
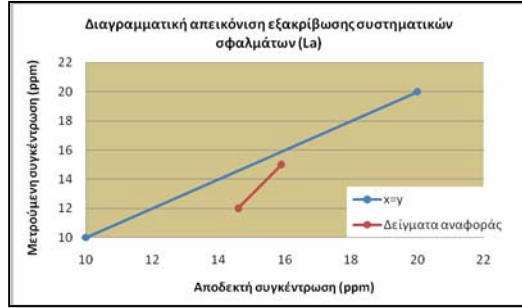
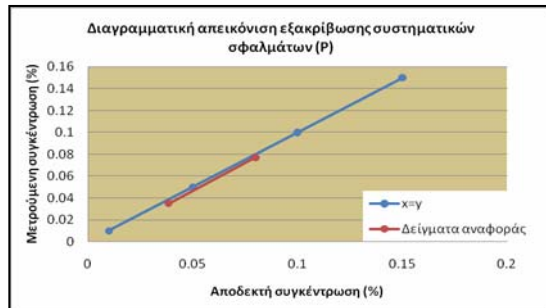
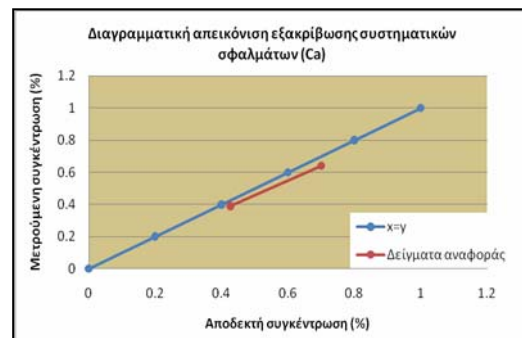
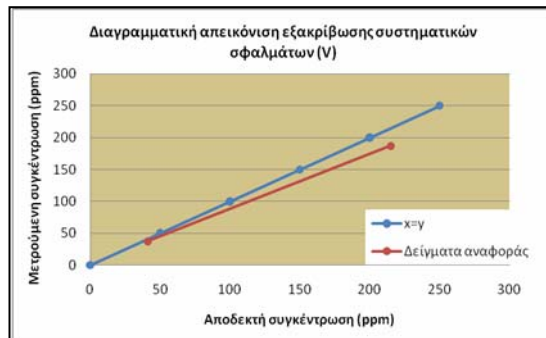




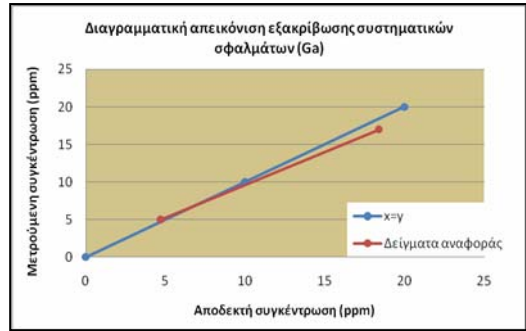
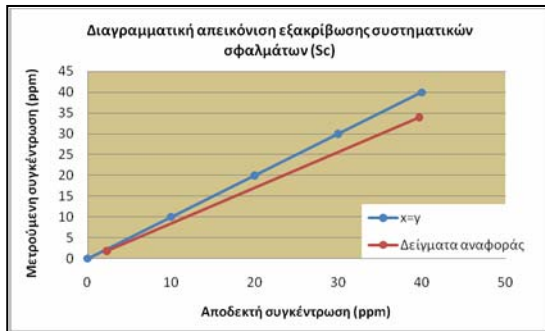
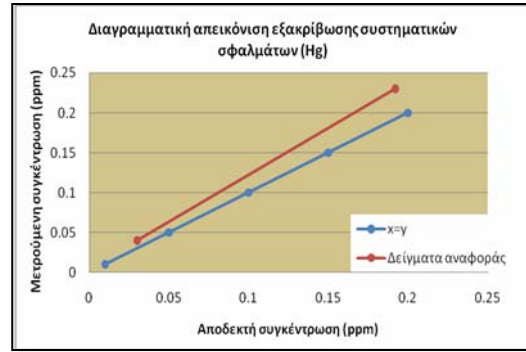
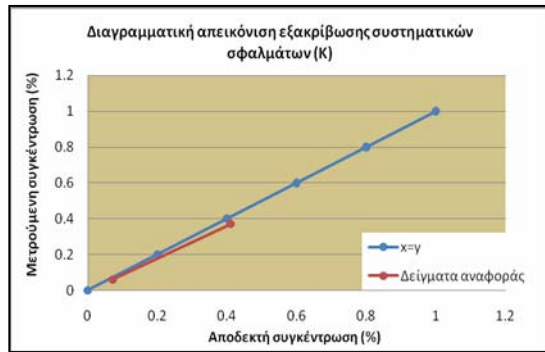
Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

### 12.3 Ανάλυση Συσχέτισης (Correlation analysis)

Ακολουθούν οι πίνακες που προέκυψαν κατά την ανάλυση συσχέτισης μεταξύ των εδαφών στο λατομείο του Βαρνάβα, μεταξύ των εδαφών της λεκάνης του Βαρνάβα με τα αντίστοιχα συλλεχθέντα φυτικά δείγματα διαχωρίζοντας το υπέργειο από το ριζικό τμήμα.

Πίνακας 12.3.1															
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΒΑΡΝΑΒΑ & ΑΔΗΜΟΣΙΕΥΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ κ. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ (n=13)															
	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi
Mo	1.00														
Cu	-0.47	1.00													
Pb	-0.17	-0.23	1.00												
Zn	-0.43	-0.10	0.88	1.00											
Ni	-0.76	0.80	-0.05	0.27	1.00										
Co	-0.20	0.82	-0.69	-0.55	0.61	1.00									
Mn	0.02	0.14	0.74	0.45	-0.05	-0.28	1.00								
Fe	-0.48	0.90	-0.43	-0.17	0.88	0.88	-0.21	1.00							
As	-0.23	0.25	0.15	0.52	0.59	0.11	-0.19	0.45	1.00						
U	-0.01	0.65	-0.78	-0.60	0.50	0.88	-0.44	0.82	0.24	1.00					
Th	-0.49	0.72	-0.63	-0.30	0.80	0.85	-0.49	0.92	0.37	0.85	1.00				
Sr	0.36	-0.74	0.05	0.02	-0.67	-0.60	-0.30	-0.74	-0.17	-0.55	-0.54	1.00			
Cd	0.16	-0.07	0.75	0.47	-0.18	-0.40	0.84	-0.34	-0.11	-0.49	-0.62	-0.21	1.00		
Sb	-0.02	-0.05	0.67	0.76	0.23	-0.31	0.47	-0.03	0.62	-0.29	-0.19	-0.14	0.46	1.00	
Bi	-0.41	0.75	-0.62	-0.48	0.66	0.90	-0.31	0.87	0.06	0.82	0.88	-0.66	-0.50	-0.36	1.00
V	-0.52	0.93	-0.13	0.02	0.88	0.76	0.18	0.91	0.33	0.64	0.74	-0.90	0.01	0.15	0.76
Ca	0.45	-0.87	0.32	0.25	-0.72	-0.80	-0.11	-0.85	-0.03	-0.69	-0.74	0.89	0.11	0.10	-0.83
P	-0.57	0.88	-0.20	-0.15	0.64	0.71	0.17	0.69	-0.09	0.41	0.57	-0.56	-0.07	-0.25	0.64
La	-0.59	0.75	-0.55	-0.25	0.84	0.84	-0.41	0.93	0.32	0.80	0.98	-0.63	-0.53	-0.19	0.90
Cr	-0.66	0.81	-0.08	0.13	0.92	0.67	0.10	0.87	0.37	0.57	0.76	-0.88	-0.03	0.19	0.75
Mg	-0.60	0.87	-0.42	-0.20	0.85	0.84	-0.13	0.91	0.20	0.72	0.91	-0.67	-0.38	-0.13	0.88
Ba	0.08	-0.12	0.84	0.55	-0.24	-0.57	0.93	-0.46	-0.19	-0.64	-0.69	-0.02	0.80	0.45	-0.55
Ti	-0.59	0.70	0.24	0.27	0.71	0.46	0.47	0.60	0.13	0.20	0.41	-0.82	0.33	0.32	0.49
Al	-0.59	0.83	-0.48	-0.20	0.88	0.87	-0.30	0.97	0.35	0.79	0.96	-0.71	-0.41	-0.13	0.91
Na	-0.32	0.78	-0.61	-0.57	0.52	0.92	-0.19	0.75	-0.18	0.72	0.75	-0.56	-0.33	-0.46	0.87
K	-0.60	0.81	-0.50	-0.23	0.86	0.88	-0.32	0.95	0.28	0.78	0.96	-0.68	-0.43	-0.18	0.92
W	0.31	-0.74	-0.16	-0.26	-0.71	-0.44	-0.45	-0.68	-0.44	-0.44	-0.44	0.86	-0.27	-0.46	-0.41
Hg	-0.15	-0.51	0.61	0.69	-0.17	-0.79	0.02	-0.50	0.33	-0.67	-0.49	0.51	0.12	0.31	-0.64
Sc	-0.56	0.77	-0.55	-0.24	0.84	0.86	-0.40	0.94	0.34	0.82	0.98	-0.65	-0.48	-0.18	0.90
Ga	-0.63	0.80	-0.50	-0.21	0.86	0.84	-0.34	0.93	0.29	0.77	0.96	-0.68	-0.44	-0.20	0.89

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 12.3.1 (συνέχεια)															
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΒΑΡΝΑΒΑ & ΑΔΗΜΟΣΙΕΥΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ κ. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ (n=13)															
	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Hg	Sc	Ga
Mo															
Cu															
Pb															
Zn															
Ni															
Co															
Mn															
Fe															
As															
U															
Th															
Sr															
Cd															
Sb															
Bi															
V	1.00														
Ca	-0.93	1.00													
P	0.76	-0.79	1.00												
La	0.80	-0.81	0.64	1.00											
Cr	0.96	-0.88	0.66	0.83	1.00										
Mg	0.88	-0.89	0.79	0.93	0.86	1.00									
Ba	-0.10	0.18	-0.07	-0.62	-0.16	-0.37	1.00								
Ti	0.85	-0.78	0.69	0.53	0.85	0.66	0.20	1.00							
Al	0.87	-0.85	0.70	0.98	0.88	0.94	-0.54	0.61	1.00						
Na	0.70	-0.82	0.83	0.77	0.61	0.83	-0.46	0.53	0.80	1.00					
K	0.85	-0.84	0.71	0.99	0.87	0.95	-0.57	0.61	0.99	0.83	1.00				
W	-0.86	0.75	-0.49	-0.49	-0.80	-0.59	-0.23	-0.74	-0.57	-0.31	-0.52	1.00			
Hg	-0.50	0.65	-0.52	-0.48	-0.40	-0.54	0.32	-0.38	-0.49	-0.79	-0.54	0.29	1.00		
Sc	0.81	-0.80	0.64	0.99	0.84	0.91	-0.63	0.52	0.99	0.77	0.99	-0.51	-0.50	1.00	
Ga	0.84	-0.84	0.70	0.99	0.87	0.94	-0.56	0.58	0.99	0.79	0.99	-0.52	-0.48	0.99	1.00

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 12.3.2

Εδαφικά δείγματα (LF.ES1, LF.ES2, LF.ES4, LF.ES5, LF.ES6, LF.ES7, LF.ES8)														
	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd	Sb	Bi
Mo	0.76	0.04	0.46	0.80	0.07	-0.67	0.41	0.38	0.77	0.54	-0.59	0.51	0.60	0.03
Cu	-0.70	-0.04	-0.66	-0.64	-0.14	0.44	-0.47	-0.45	-0.66	-0.78	0.81	-0.34	-0.65	-0.85
Pb	0.40	-0.21	0.12	0.43	-0.28	-0.45	-0.04	-0.12	0.39	0.13	-0.12	0.37	0.31	-0.45
Zn	0.16	-0.36	0.16	0.23	-0.41	0.07	-0.37	-0.37	0.12	-0.02	-0.22	0.52	0.18	-0.25
Ag	0.30	-0.39	0.55	0.70	-0.27	-0.58	-0.14	-0.08	0.64	0.16	-0.21	0.57	0.52	0.00
Ni	0.56	0.29	-0.20	0.17	0.18	-0.58	0.57	0.36	0.30	0.45	-0.02	-0.30	0.23	-0.25
Co	0.10	-0.19	0.05	-0.14	-0.31	0.21	-0.14	-0.27	-0.16	0.13	-0.24	0.05	0.01	0.29
Mn	0.71	-0.17	0.37	0.65	-0.22	-0.69	0.23	0.08	0.65	0.50	-0.43	0.39	0.57	-0.03
Fe	0.38	-0.01	0.00	0.35	-0.09	-0.50	0.16	0.05	0.34	0.10	-0.03	0.18	0.20	-0.48
As	0.67	-0.34	0.46	0.71	-0.37	-0.68	0.05	-0.07	0.68	0.45	-0.43	0.53	0.61	-0.03
U	0.11	-0.01	-0.19	0.14	-0.10	-0.27	-0.02	-0.07	0.11	-0.17	0.19	0.12	-0.02	-0.72
Au	0.35	-0.04	0.52	0.58	0.14	-0.33	0.17	0.30	0.57	0.40	-0.42	0.39	0.50	0.37
Th	0.30	0.18	-0.17	0.21	0.09	-0.44	0.30	0.19	0.21	0.03	0.07	-0.01	0.04	-0.54
Sr	0.04	0.62	-0.14	0.09	0.74	-0.09	0.56	0.72	0.11	0.02	0.02	-0.18	-0.10	-0.13
Cd	0.32	-0.03	0.09	0.37	-0.05	-0.16	0.01	0.05	0.30	0.10	-0.22	0.41	0.22	-0.38
Sb	0.63	-0.38	0.46	0.70	-0.42	-0.66	-0.01	-0.13	0.66	0.41	-0.40	0.55	0.61	-0.06
Bi	0.06	0.93	-0.47	-0.12	0.94	-0.09	0.84	0.90	-0.07	-0.01	0.14	-0.50	-0.32	-0.33
V	0.47	-0.46	0.25	0.48	-0.54	-0.60	-0.17	-0.33	0.48	0.27	-0.12	0.37	0.48	-0.27
Ca	0.07	0.29	0.13	0.31	0.44	-0.16	0.29	0.47	0.28	0.02	-0.10	0.15	0.09	-0.05
P	0.04	0.12	0.32	0.31	0.28	0.06	0.09	0.31	0.24	0.06	-0.31	0.34	0.15	0.25
La	0.25	0.01	-0.15	0.21	-0.08	-0.43	0.12	0.01	0.20	-0.02	0.14	0.06	0.07	-0.62
Cr	-0.06	0.70	-0.70	-0.36	0.59	-0.04	0.57	0.49	-0.30	-0.21	0.41	-0.60	-0.47	-0.67
Mg	-0.76	0.33	-0.45	-0.67	0.31	0.94	-0.21	-0.02	-0.80	-0.74	0.26	-0.17	-0.80	-0.19
Ba	0.51	-0.04	0.55	0.77	0.11	-0.59	0.25	0.34	0.74	0.41	-0.44	0.49	0.58	0.17
Ti	0.29	0.13	0.05	0.43	0.14	-0.45	0.23	0.25	0.38	0.01	-0.05	0.26	0.15	-0.49
B	-0.13	0.07	-0.15	0.03	0.08	0.19	-0.14	-0.01	-0.07	-0.30	0.09	0.23	-0.16	-0.53
Al	0.22	0.05	-0.18	0.15	-0.05	-0.36	0.13	0.02	0.14	-0.05	0.12	0.04	0.01	-0.58
Na	-0.41	0.42	-0.22	-0.42	0.43	0.82	0.04	0.22	-0.55	-0.40	-0.14	-0.01	-0.56	0.10
K	-0.20	-0.36	0.48	0.16	-0.21	0.26	-0.41	-0.23	0.07	-0.06	-0.25	0.43	0.15	0.52
W	0.58	-0.59	0.70	0.55	-0.58	-0.43	-0.15	-0.29	0.56	0.65	-0.61	0.47	0.72	0.70
Sc	0.55	0.24	-0.16	0.27	0.19	-0.81	0.58	0.38	0.44	0.48	0.15	-0.35	0.33	-0.32
Tl	0.23	-0.04	0.52	0.55	0.15	-0.23	0.11	0.27	0.50	0.24	-0.41	0.45	0.39	0.35
S	0.26	0.06	0.50	0.49	0.24	-0.17	0.21	0.37	0.46	0.33	-0.47	0.36	0.38	0.48
Hg	0.44	0.19	0.22	0.49	0.21	-0.19	0.29	0.35	0.39	0.21	-0.48	0.47	0.24	-0.14
Se	0.37	0.46	-0.13	0.02	0.51	-0.28	0.65	0.60	0.21	0.58	-0.05	-0.49	0.22	0.24
Ga	0.15	0.22	-0.28	0.10	0.13	-0.37	0.25	0.17	0.11	-0.12	0.22	-0.08	-0.08	-0.68

Υπέργειο τμήμα φυτικών δειγμάτων (LF.EV1, LF.EV2, LF.EV4, LF.EV5, LF.EV6, LF.EV7, LF.EV8)

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 12.3.2 (συνέχεια)

Εδαφικά δείγματα (LF.ES1, LF.ES2, LF.ES4, LF.ES5, LF.ES6, LF.ES7, LF.ES8)															
	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Hg	Sc	Ga
Mo	-0.14	0.59	-0.32	-0.10	-0.08	-0.33	0.03	-0.02	-0.38	-0.89	-0.71	-0.74	0.81	0.08	-0.26
Cu	0.06	-0.01	0.36	-0.46	0.08	0.30	-0.44	-0.02	0.15	0.60	0.21	0.76	-0.68	-0.07	0.19
Pb	-0.31	0.63	-0.27	-0.26	-0.23	-0.31	-0.12	-0.20	-0.47	-0.52	-0.63	-0.24	0.42	-0.17	-0.29
Zn	-0.38	0.15	-0.24	0.27	-0.39	-0.35	0.30	-0.40	-0.31	-0.24	-0.10	-0.13	0.14	-0.29	-0.18
Ag	-0.52	0.83	-0.59	-0.14	-0.48	-0.61	0.12	-0.49	-0.67	-0.67	-0.58	-0.08	0.67	-0.45	-0.67
Ni	0.20	0.27	0.08	-0.42	0.31	0.16	-0.49	0.42	-0.08	-0.32	-0.65	-0.42	0.27	0.32	0.06
Co	-0.10	-0.35	-0.06	0.40	-0.11	-0.05	0.32	-0.05	0.05	0.18	0.24	-0.13	-0.15	-0.07	0.09
Mn	-0.30	0.63	-0.41	-0.14	-0.20	-0.39	-0.01	-0.12	-0.51	-0.73	-0.75	-0.54	0.68	-0.10	-0.36
Fe	-0.11	0.64	-0.11	-0.49	0.00	-0.12	-0.34	0.03	-0.32	-0.47	-0.68	-0.25	0.38	0.04	-0.15
As	-0.46	0.73	-0.54	-0.08	-0.37	-0.54	0.10	-0.30	-0.64	-0.75	-0.75	-0.45	0.71	-0.27	-0.50
U	-0.08	0.55	0.02	-0.54	0.01	-0.03	-0.40	0.00	-0.23	-0.27	-0.51	-0.01	0.14	0.01	-0.07
Au	-0.17	0.23	-0.34	0.27	-0.21	-0.35	0.29	-0.21	-0.26	-0.55	-0.21	-0.35	0.56	-0.12	-0.33
Th	0.10	0.54	0.09	-0.63	0.21	0.09	-0.50	0.24	-0.13	-0.35	-0.62	-0.24	0.25	0.23	0.03
Sr	0.52	-0.02	0.38	-0.32	0.50	0.37	-0.35	0.47	0.35	-0.18	-0.08	-0.26	0.12	0.54	0.32
Cd	-0.14	0.28	-0.09	-0.01	-0.12	-0.19	0.02	-0.13	-0.22	-0.45	-0.34	-0.34	0.32	-0.01	-0.07
Sb	-0.51	0.74	-0.56	-0.07	-0.42	-0.57	0.11	-0.35	-0.67	-0.74	-0.74	-0.40	0.70	-0.32	-0.53
Bi	0.85	-0.12	0.71	-0.62	0.88	0.73	-0.69	0.87	0.61	-0.05	-0.14	-0.36	-0.04	0.90	0.66
V	-0.55	0.73	-0.52	-0.17	-0.44	-0.51	-0.02	-0.38	-0.69	-0.52	-0.72	-0.13	0.48	-0.42	-0.55
Ca	0.18	0.21	0.07	-0.18	0.16	0.03	-0.11	0.11	0.05	-0.34	-0.15	-0.20	0.30	0.21	0.02
P	0.04	-0.03	-0.05	0.24	-0.04	-0.11	0.27	-0.09	0.05	-0.28	0.12	-0.23	0.26	0.06	-0.02
La	-0.06	0.61	-0.02	-0.59	0.05	-0.03	-0.45	0.07	-0.27	-0.34	-0.63	-0.11	0.23	0.05	-0.10
Cr	0.69	-0.03	0.69	-0.78	0.77	0.72	-0.83	0.78	0.49	0.17	-0.21	-0.09	-0.28	0.73	0.62
Mg	0.47	-0.71	0.65	0.07	0.37	0.55	0.01	0.24	0.74	0.70	0.87	0.33	-0.74	0.36	0.70
Ba	-0.22	0.59	-0.40	-0.03	-0.20	-0.42	0.12	-0.19	-0.42	-0.78	-0.54	-0.45	0.76	-0.10	-0.42
Ti	0.00	0.66	-0.03	-0.54	0.08	-0.08	-0.34	0.06	-0.23	-0.55	-0.61	-0.27	0.43	0.13	-0.10
B	0.03	0.09	0.16	-0.11	0.01	0.04	-0.08	-0.07	0.03	-0.09	-0.01	0.01	-0.04	0.06	0.12
Al	-0.01	0.53	0.04	-0.57	0.10	0.03	-0.43	0.12	-0.19	-0.28	-0.55	-0.12	0.18	0.11	-0.01
Na	0.52	-0.80	0.59	0.30	0.40	0.49	0.20	0.32	0.76	0.43	0.81	-0.10	-0.48	0.49	0.73
K	-0.33	-0.13	-0.34	0.57	-0.44	-0.38	0.62	-0.50	-0.14	0.00	0.41	0.16	0.08	-0.41	-0.29
W	-0.62	0.21	-0.73	0.58	-0.60	-0.68	0.62	-0.50	-0.59	-0.45	-0.26	-0.34	0.55	-0.53	-0.60
Sc	0.10	0.54	-0.04	-0.60	0.24	0.06	-0.62	0.34	-0.27	-0.42	-0.85	-0.27	0.39	0.19	-0.16
Tl	-0.15	0.24	-0.30	0.21	-0.19	-0.33	0.30	-0.22	-0.21	-0.50	-0.13	-0.29	0.52	-0.10	-0.28
S	-0.04	0.05	-0.22	0.33	-0.11	-0.24	0.34	-0.12	-0.08	-0.44	-0.03	-0.37	0.47	-0.01	-0.18
Hg	0.07	0.21	0.00	0.00	0.07	-0.08	0.06	0.07	-0.04	-0.58	-0.30	-0.63	0.46	0.25	0.09
Se	0.39	-0.30	0.18	0.08	0.38	0.28	-0.22	0.47	0.20	-0.08	-0.15	-0.36	0.11	0.38	0.16
Ga	0.14	0.54	0.17	-0.74	0.25	0.16	-0.59	0.26	-0.08	-0.26	-0.57	-0.10	0.15	0.24	0.08

Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 12.3.3																
	Εδαφικά δείγματα (LF.ES1, LF.ES2, LF.ES4, LF.ES5, LF.ES6, LF.ES7, LF.ES8)															
		Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi
Ριζικό τμήμα φυτικών δειγμάτων (LF.EV21, LF.EV22, LF.EV24, LF.EV25, LF.EV26, LF.EV27, LF.EV28)	Mo	0.33	0.63	0.02	0.17	0.66	-0.23	0.78	0.78	0.19	0.00	0.28	-0.33	-0.17	0.00	0.27
	Cu	-0.20	-0.40	0.20	0.04	-0.42	-0.15	-0.34	-0.41	-0.01	0.00	-0.26	0.13	0.14	-0.03	0.08
	Pb	0.41	-0.28	0.47	0.39	-0.29	-0.44	0.07	-0.07	0.40	0.00	0.40	-0.40	0.24	0.42	0.50
	Zn	0.32	-0.38	0.40	0.26	-0.40	-0.38	-0.05	-0.22	0.30	0.00	0.38	-0.27	0.12	0.40	0.52
	Ni	0.46	-0.13	0.29	0.27	-0.16	-0.46	0.24	0.05	0.35	0.00	0.52	-0.30	-0.03	0.40	0.47
	Co	0.66	-0.40	0.40	0.41	-0.45	-0.37	-0.02	-0.19	0.48	0.00	0.73	-0.48	0.27	0.68	0.39
	Mn	0.44	-0.23	0.43	0.40	-0.25	-0.49	0.13	-0.02	0.42	0.00	0.42	-0.38	0.20	0.42	0.45
	Fe	0.44	-0.22	0.41	0.37	-0.23	-0.47	0.15	-0.01	0.40	0.00	0.44	-0.37	0.15	0.42	0.48
	As	0.52	-0.28	0.49	0.45	-0.29	-0.54	0.13	-0.03	0.49	0.00	0.53	-0.43	0.21	0.53	0.53
	U	0.43	-0.08	0.26	0.25	-0.13	-0.38	0.24	0.07	0.29	0.00	0.43	-0.34	0.03	0.32	0.41
	Th	0.46	-0.20	0.38	0.34	-0.22	-0.47	0.18	0.01	0.39	0.00	0.49	-0.36	0.09	0.43	0.50
	Sr	-0.18	0.79	-0.52	-0.39	0.78	0.04	0.67	0.68	-0.30	0.00	-0.15	0.31	-0.70	-0.47	-0.13
	Cd	0.15	-0.43	0.04	0.14	-0.56	-0.17	-0.36	-0.49	0.09	0.00	-0.05	0.01	0.30	0.14	-0.37
	Sb	0.50	-0.29	0.49	0.44	-0.30	-0.52	0.12	-0.05	0.47	0.00	0.51	-0.42	0.22	0.51	0.52
	Bi	0.39	0.10	0.15	0.17	0.06	-0.40	0.39	0.23	0.25	0.00	0.40	-0.24	-0.14	0.23	0.36
	V	0.37	-0.10	0.33	0.28	-0.12	-0.36	0.21	0.07	0.30	0.00	0.36	-0.36	0.10	0.30	0.47
	Ca	0.30	-0.19	0.37	0.28	-0.19	-0.39	0.12	-0.01	0.30	0.00	0.32	-0.29	0.10	0.31	0.48
	P	-0.58	-0.31	-0.03	-0.19	-0.23	0.19	-0.53	-0.41	-0.22	0.00	-0.51	0.48	0.01	-0.22	-0.18
	La	0.43	-0.24	0.41	0.35	-0.27	-0.46	0.12	-0.04	0.38	0.00	0.45	-0.36	0.14	0.42	0.50
	Cr	0.35	0.08	0.16	0.18	0.04	-0.39	0.36	0.20	0.23	0.00	0.35	-0.23	-0.10	0.20	0.34
	Mg	-0.82	-0.27	-0.36	-0.59	-0.29	0.37	-0.61	-0.57	-0.59	0.00	-0.74	0.78	-0.31	-0.53	-0.35
	Ba	0.43	-0.28	0.46	0.39	-0.28	-0.49	0.11	-0.05	0.43	0.00	0.47	-0.37	0.16	0.47	0.55
	Ti	0.35	-0.26	0.37	0.29	-0.28	-0.45	0.08	-0.08	0.34	0.00	0.38	-0.25	0.07	0.38	0.46
	B	-0.87	0.25	-0.54	-0.68	0.28	0.64	-0.25	-0.08	-0.72	0.00	-0.81	0.66	-0.40	-0.77	-0.40
	Al	0.44	-0.20	0.40	0.36	-0.22	-0.47	0.16	0.00	0.39	0.00	0.43	-0.36	0.14	0.41	0.46
	Na	-0.34	0.76	-0.38	-0.39	0.81	0.57	0.43	0.62	-0.44	0.00	-0.31	0.03	-0.31	-0.57	-0.02
	K	-0.09	-0.06	0.34	0.23	0.11	-0.03	-0.05	0.12	0.20	0.00	0.02	-0.11	0.20	0.16	0.34
	W	0.61	-0.67	0.93	0.79	-0.60	-0.34	-0.28	-0.30	0.71	0.00	0.60	-0.84	0.88	0.82	0.70
	Sc	0.54	-0.22	0.49	0.48	-0.24	-0.51	0.18	0.03	0.49	0.00	0.50	-0.49	0.27	0.49	0.49
	Tl	0.54	-0.26	0.74	0.67	-0.14	-0.57	0.19	0.15	0.69	0.00	0.61	-0.60	0.39	0.67	0.77
	S	0.08	0.05	0.35	0.35	0.23	-0.19	0.14	0.30	0.35	0.00	0.16	-0.19	0.20	0.25	0.30
	Hg	0.45	-0.24	0.43	0.37	-0.25	-0.47	0.14	-0.02	0.41	0.00	0.46	-0.39	0.16	0.44	0.51
Se	-0.44	-0.19	-0.35	-0.61	-0.28	0.27	-0.33	-0.45	-0.51	0.00	-0.25	0.53	-0.52	-0.32	0.00	
Ga	0.43	-0.24	0.40	0.36	-0.27	-0.48	0.13	-0.04	0.39	0.00	0.43	-0.34	0.14	0.42	0.44	



Διερεύνηση της ρύπανσης στην ανθρακική λεκάνη του Βαρνάβα Αττικής από αρσενικό και βαρέα μέταλλα και η πηγή προέλευσης αυτών.

Πίνακας 12.3.3 συνέχεια																
Εδαφικά δείγματα (LF.E51, LF.E52, LF.E54, LF.E55, LF.E56, LF.E57, LF.E58)																
	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Hg	Sc	Ga	
Ριζικό τμήμα φυτικών δειγμάτων (LF.EV21, LF.EV22, LF.EV24, LF.EV25, LF.EV26, LF.EV27, LF.EV28)	Mo	0.57	-0.07	0.33	-0.27	0.60	0.38	-0.25	0.64	0.40	-0.25	-0.14	-0.59	0.25	0.67	0.41
	Cu	-0.34	0.47	-0.31	-0.29	-0.28	-0.26	0.01	-0.30	-0.30	0.04	-0.12	0.37	0.05	-0.36	-0.35
	Pb	-0.30	0.32	-0.44	0.08	-0.24	-0.36	0.23	-0.16	-0.35	-0.34	-0.30	-0.27	0.44	-0.21	-0.35
	Zn	-0.37	0.23	-0.47	0.17	-0.32	-0.38	0.25	-0.23	-0.38	-0.18	-0.22	-0.10	0.30	-0.33	-0.41
	Ni	-0.15	0.16	-0.31	0.08	-0.09	-0.20	0.09	0.02	-0.24	-0.24	-0.31	-0.29	0.34	-0.08	-0.25
	Co	-0.46	0.02	-0.53	0.60	-0.44	-0.49	0.44	-0.32	-0.48	-0.39	-0.31	-0.42	0.41	-0.36	-0.42
	Mn	-0.26	0.35	-0.41	0.02	-0.20	-0.33	0.16	-0.11	-0.34	-0.36	-0.36	-0.29	0.45	-0.17	-0.34
	Fe	-0.24	0.29	-0.39	0.05	-0.18	-0.30	0.16	-0.09	-0.31	-0.33	-0.33	-0.29	0.42	-0.15	-0.32
	As	-0.32	0.33	-0.49	0.13	-0.26	-0.40	0.23	-0.16	-0.40	-0.41	-0.39	-0.33	0.50	-0.22	-0.41
	U	-0.09	0.14	-0.23	0.05	-0.03	-0.15	0.09	0.06	-0.16	-0.24	-0.27	-0.34	0.31	0.00	-0.14
	Th	-0.22	0.23	-0.38	0.09	-0.16	-0.28	0.16	-0.06	-0.29	-0.30	-0.32	-0.30	0.40	-0.14	-0.30
	Sr	0.80	-0.24	0.68	-0.61	0.84	0.76	-0.66	0.83	0.66	0.28	0.08	-0.05	-0.28	0.77	0.63
	Cd	-0.43	0.41	-0.29	-0.09	-0.36	-0.33	0.02	-0.34	-0.43	-0.17	-0.34	0.06	0.11	-0.35	-0.29
	Sb	-0.33	0.34	-0.48	0.12	-0.26	-0.40	0.23	-0.17	-0.40	-0.39	-0.38	-0.31	0.49	-0.23	-0.40
	Bi	0.08	0.11	-0.09	-0.11	0.15	0.01	-0.08	0.24	-0.04	-0.19	-0.28	-0.33	0.26	0.15	-0.03
	V	-0.10	0.18	-0.26	0.02	-0.05	-0.17	0.12	0.03	-0.16	-0.25	-0.23	-0.30	0.34	-0.02	-0.16
	Ca	-0.19	0.27	-0.33	-0.01	-0.14	-0.24	0.13	-0.07	-0.24	-0.23	-0.24	-0.18	0.34	-0.13	-0.27
	P	-0.26	0.21	-0.13	-0.14	-0.29	-0.15	-0.01	-0.39	-0.17	0.28	0.19	0.72	-0.24	-0.42	-0.29
	La	-0.26	0.27	-0.41	0.09	-0.20	-0.32	0.18	-0.11	-0.32	-0.30	-0.31	-0.26	0.40	-0.18	-0.33
	Cr	0.06	0.16	-0.10	-0.14	0.13	0.00	-0.08	0.21	-0.05	-0.19	-0.27	-0.30	0.26	0.14	-0.04
	Mg	-0.13	0.05	0.08	-0.32	-0.13	0.09	-0.22	-0.23	0.01	0.67	0.33	0.97	-0.61	-0.34	-0.09
	Ba	-0.30	0.30	-0.46	0.11	-0.25	-0.37	0.22	-0.16	-0.37	-0.33	-0.32	-0.24	0.44	-0.23	-0.40
	Ti	-0.27	0.29	-0.40	0.03	-0.21	-0.30	0.13	-0.12	-0.33	-0.23	-0.30	-0.15	0.34	-0.22	-0.36
	B	0.36	-0.32	0.53	-0.33	0.31	0.49	-0.31	0.18	0.50	0.70	0.58	0.69	-0.71	0.18	0.41
	Al	-0.23	0.30	-0.38	0.03	-0.16	-0.29	0.14	-0.07	-0.30	-0.33	-0.34	-0.29	0.42	-0.14	-0.30
	Na	0.80	-0.67	0.76	-0.06	0.71	0.71	-0.18	0.64	0.86	0.34	0.58	-0.16	-0.39	0.76	0.82
	K	-0.10	0.08	-0.19	0.16	-0.16	-0.20	0.23	-0.21	-0.09	-0.14	0.11	0.07	0.20	-0.16	-0.23
	W	-0.74	0.27	-0.84	0.78	-0.78	-0.87	0.87	-0.72	-0.67	-0.67	-0.21	-0.47	0.72	-0.62	-0.68
	Sc	-0.27	0.34	-0.43	0.09	-0.21	-0.36	0.22	-0.11	-0.35	-0.45	-0.39	-0.41	0.52	-0.15	-0.33
	Tl	-0.34	0.36	-0.59	0.28	-0.33	-0.52	0.40	-0.26	-0.43	-0.58	-0.34	-0.41	0.70	-0.26	-0.52
S	-0.03	0.16	-0.17	0.09	-0.08	-0.18	0.14	-0.11	-0.10	-0.31	-0.06	-0.11	0.34	-0.05	-0.21	
Hg	-0.26	0.28	-0.41	0.09	-0.20	-0.32	0.19	-0.11	-0.32	-0.33	-0.32	-0.29	0.43	-0.17	-0.33	
Se	-0.05	-0.29	0.07	0.00	-0.04	0.15	-0.10	-0.03	0.08	0.67	0.32	0.63	-0.58	-0.22	0.00	
Ga	-0.26	0.32	-0.41	0.03	-0.20	-0.32	0.14	-0.11	-0.34	-0.32	-0.36	-0.26	0.41	-0.18	-0.34	