

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΕΛΕΜΗΝΙΑΔΟΥ ΧΑΡΙΣ

**ΎΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΙΣ ΠΗΓΕΣ ΤΟΥ
ΠΟΤΑΜΟΥ ΑΓΓΙΤΗ΄**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΑΣΤΑΡΑΣ

Θεσσαλονίκη 2008

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΕΛΕΜΗΝΙΑΔΟΥ ΧΑΡΙΣ
ΑΕΜ 3550

**‘ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΙΣ ΠΗΓΕΣ ΤΟΥ
ΠΟΤΑΜΟΥ ΑΓΓΙΤΗ’**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΑΣΤΑΡΑΣ

Θεσσαλονίκη 2008



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αισθάνομαι την υποχρέωση να μνημονεύσω το όνομα του αείμνηστου Καθηγητή μου Ελευθέριου Βαβλιάκη, η συμβολή του οποίου όχι μόνο στην ανεύρεση και τελειοποίηση του τίτλου της εργασίας μου, αλλά κυρίως στην όλη εκπαίδευσή μου στην επιστήμη της Γεωλογίας, υπήρξε σημαντική.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας μου, Καθηγητή κύριο Θεόδωρο Αστάρα, για τη σωστή καθοδήγησή του και τις συνεχείς υποδείξεις του σε όλα τα στάδιά της.

Ήταν τιμή μου που συνεργάστηκα με την κυρία Ελένη Τσούκαλη, Καθηγήτρια της Τοξικολογίας και τον κύριο Νικόλαο Ράικο, Επίκουρο Καθηγητή της Τοξικολογίας του Εργαστηρίου της Ιατροδικαστικής, της Ιατρικής Σχολής του Α.Π.Θ., και οφείλω να τους ευχαριστήσω για το ζήλο με τον οποίο περιέβαλλαν ευθύς εξ' αρχής την εργασία μου, για τις επιστημονικές συζητήσεις που είχα μαζί τους και τις ακούραστες παρατηρήσεις και διορθώσεις τους στις εργαστηριακές αναλύσεις.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κύριο Ανέστη Φιλιππίδη, για την πρόθυμη διάθεση δικού του υλικού και γνώσεων, στοιχείων απαραίτητων για την περάτωση της εργασίας μου.

Τέλος, πρέπει να αναφέρω τον κύριο Στέργιο Τσίλιο, Γεωλόγο, και να τον ευχαριστήσω για την συμβολή του στη συγκέντρωση και αξιολόγηση της βιβλιογραφίας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	3
1.1 Εισαγωγή	3
1.2 Σκοπός της μελέτης	4
2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	5
2.1 Γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής μελέτης	5
2.2 Γεωλογία ευρύτερης περιοχής (Μάζα Ροδόπης)	7
2.2.1 Γεωτεκτονική θέση	7
2.2.2 Λιθοστρωματογραφία	7
2.2.3 Μαγματισμός	8
2.2.4 Τεκτονική δομή και ορογενετική εξέλιξη	9
2.3 Γεωλογία της περιοχής μελέτης (Σπήλαιο Μααρά)	11
2.4 Γεωλογία κοιλάδας Αγγίτη ποταμού	13
2.5 Καρστική διάβρωση	15
2.5.1 Γενικά περί καρστικής διάβρωσης	15
2.5.2 Χημική και μηχανική δράση του νερού	16
2.5.3 Επιφανειακές καρστικές μορφές	20
2.5.4 Υπόγειες καρστικές μορφές	22
3. ΥΛΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ	25
3.1 Υλικά και όργανα	25
3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων	27
3.3 Ιδιότητες προσδιοριζόμενων ιόντων	28
3.3.1 Αρσενικό (As)	28
3.3.2 Κάδμιο (Cd)	29
3.3.3 Μόλυβδος (Pb)	30
3.3.4 Ψευδάργυρος (Zn)	31
3.3.5 Υδράργυρος (Hg)	32
3.3.6 Χαλκός (Cu)	33
3.4 Μέθοδος ανάλυσης – Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης	34
3.4.1 Εισαγωγικά	34
3.4.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης	36
3.4.3 Μέθοδοι ατομοποίησης	36
3.4.4 Πηγές ακτινοβολίας στη Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	37
4. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	39
4.1 Γενικά περί ρύπανσης υπογείων υδάτων	39
4.2 Ανώτατα όρια περιεκτικότητας ιχνοστοιχείων σύμφωνα με τις απαιτήσεις της Ε.Ε	40
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΗΚΑΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤΑ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΑΓΓΙΤΗ	43
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	51



Στα πλαίσια του μαθήματος 'Διπλωματική εργασία' του Η' Εξαμήνου, μου ανατέθηκε από τον αείμνηστο Καθηγητή του τμήματος της Γεωλογίας, Ελευθέριο Βαβλιάκη, η ανάπτυξη του θέματος : 'Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων στις πηγές του ποταμού Αγγίτη', με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (ποτάμια, λίμνες) ορισμένων περιοχών της Ελλάδας.

Η υποβάθμιση της ποιότητας των νερών αυτών μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη αυξημένης συγκέντρωσης ανόργανων ιόντων, οργανικών ενώσεων και διαλυμένων αερίων, ή στην παρουσία διαφόρων μικροοργανισμών, όπως βακτηριδίων, ιών ή μυκήτων.

Έρευνες για την ανίχνευση των παραπάνω παραγόντων υποβάθμισης και ρύπανσης έχουν γίνει σε μεγάλα ποτάμια (Έβρος, Νέστος, Στρυμόνας, Αξιός, Αλιάκμονας, Πηνειός, Σπερχειός, Αχελώος, κ.ά) και λίμνες (Βόλβη, Βεγορίτιδα, Μικρή και Μεγάλη Πρέσπα, λίμνη της Καστοριάς, Παμβώτιδα κ.ά) της Ελλάδας.

Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και στον ποταμό Αγγίτη, οι οποίες όμως περιορίζονται στην εύρεση της περιεκτικότητας ορισμένων μόνο ιόντων (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} , HCO_3^{-} , CO_3 , SO_4^{-2} , Cl^{-} , SiO_2 κ.ά.), ενώ δεν έχουν ανακοινωθεί συστηματικές μελέτες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (Skoulikidis N.T. κ.ά , 1998).

1.2 Σκοπός της μελέτης

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), αρσενικού (As), υδραργύρου (Hg), χαλκού (Cu) και καδμίου (Cd) των υδάτων του ποταμού Αγγίτη στις πηγές του, καθώς και η διερεύνηση των αιτίων που προκαλούν τυχόν υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων αυτών.

Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού, όπως θα αναφερθεί με λεπτομέρειες στη συνέχεια, ελήφθησαν δείγματα νερού από την περιοχή μελέτης, τα οποία, μετά από κατάλληλη προετοιμασία, αναλύθηκαν εργαστηριακά.

Έπειτα από την εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, γίνεται μια προσπάθεια ερμηνείας αυτών, με βάση τη γεωλογία και υδρολογία του οροπεδίου του Κ. Νευροκοπίου, του Ν. Δράμας, καθώς και την πιθανή παρέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα.

2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

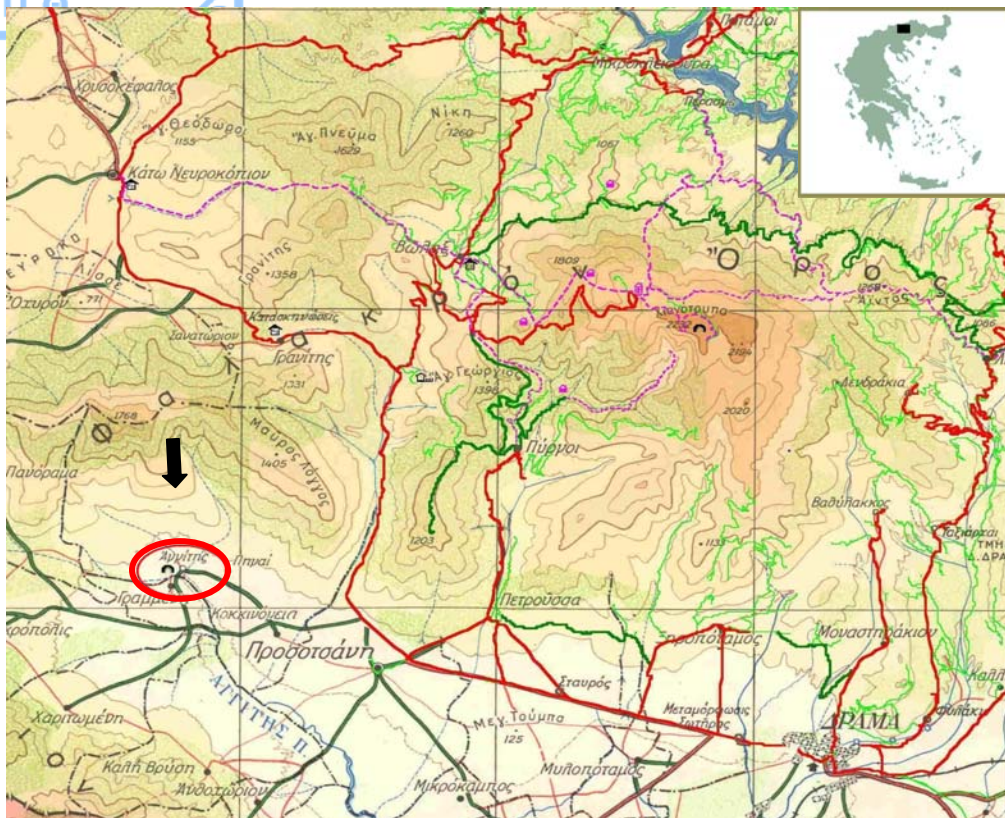
2.1 Γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής μελέτης

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιείται ο προσδιορισμός πιθανής υπερβολικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), υδραργύρου (Hg), χαλκού (Cu), καδμίου (Cd) και ιδιαίτερα του αρσενικού (As), στα ύδατα των πηγών του ποταμού Αγγίτη.

Συγκεκριμένα, η περιοχή μελέτης οριοθετείται στις πηγές του ποταμού Αγγίτη (Σπήλαιο Μααρά), βορειοδυτικά του νομού Δράμας, στους νοτιοδυτικούς πρόποδες του όρους Φαλακρού.

Η καρστική πηγή Αγγίτη ή Μααρά, βρίσκεται 25 km περίπου ΒΔ της πόλης της Δράμας, στους πρόποδες του Φαλακρού όρους, σε υψόμετρο 129 m και αποτελεί την κυριότερη πηγή τροφοδοσίας του Αγγίτη ποταμού (σχήμα 1). Το νερό της πηγής εξέρχεται από ένα μεγάλο σωληνοειδή καρστικό αγωγό, διαμέτρου από 5-25 m, το γνωστό Σπήλαιο Μααρά.

Η πηγή έχει αποδειχθεί ότι επικοινωνεί με τις καταβόθρες του κλειστού οροπεδίου (πόλγη) του Κάτω Νευροκοπίου, το οποίο βρίσκεται 9 km από την πηγή και σε μέσο υψόμετρο 545 m (σχήμα 2).



Σχήμα 1: Με το βέλος ορίζεται η περιοχή των πηγών του Αγγίτη ποταμού (σπήλαιο του Μασρά), απ' όπου ελήφθησαν τα δείγματα του νερού.

2.2 Γεωλογία ευρύτερης περιοχής (Μάζα Ροδόπης)

2.2.1 Γεωτεκτονική θέση

Στη μάζα της Ροδόπης ανήκει η Θράκη, η Ανατολική Μακεδονία με όριο τη γραμμή του Στρυμώνα ποταμού, η Θάσος, καθώς και ένα τμήμα της Βουλγαρίας.

Σήμερα για την περιοχή Ροδόπης, γίνεται αποδεκτή η άποψη του Dimitron, που την ονόμασε 'Μάζα της Ρίλα-Ροδόπης' από τις ομώνυμες οροσειρές Βουλγαρίας και Ελλάδας.

Ο γεωτεκτονικός χαρακτήρας της μάζας Ρίλα-Ροδόπης, σύμφωνα με τα πιο νέα μοντέλα λιθοσφαιρικών πλακών για την εξέλιξη της Μεσογείου, είναι καθαρά ηπειρωτικός και θεωρείται ότι η προέλευση της μάζας είναι από την πλάκα της Λαυρασίας (Μουντράκης Δ. Μ., 1985).

2.2.2 Λιθοστρωματογραφία

Η όλη μάζα κυριαρχείται από κρυσταλλοσχιστώδη και πυριγενή πετρώματα. Έτσι οι περισσότερες έρευνες περιστράφηκαν κυρίως γύρω από τη λιθολογική εξέλιξη του κρυσταλλοσχιστώδους, το πάχος του οποίου υπολογίζεται στα 10-20 km.

Η πρώτη μελέτη της Ελληνικής Ροδόπης έγινε από τον Osswald (1938), ο οποίος διαίρεσε το κρυσταλλοσχιστώδες σε τέσσερις σειρές (ορίζοντες), που από τις βαθύτερες προς τις ανώτερες είναι οι εξής :

- Η σειρά Ε των γνευσίων της βάσης, με πάχος περίπου 7 km κατέχει τη Δυτική Ροδόπη και περιλαμβάνει κατά σειρά μοσχοβιτικούς γνεύσιους , βιοτιτικούς και διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες και λεπτές

ενστρώσεις μαρμάρων και σιπολινών. Η σειρά αυτή είναι μια παλιά ιζηματογενής σειρά με βαθμιαία μετάβαση προς την υπερκείμενη σειρά μαρμάρων.

- Η σειρά F των μαρμάρων, που εκτείνεται στην Ανατολική Μακεδονία μέχρι το Νέστο. Αποτελείται κυρίως από μάρμαρα με ενστρώσεις σιπολινών, μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, ασβεστούχων μαρμαρυγιακών σχιστολίθων και αμφιβολιτών. Το πάχος της σειράς υπολογίζεται σε $5\frac{1}{2}$ - 7 km.

- Η σειρά G των μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, που εμφανίζεται στην περιοχή του Νέστου με πάχος 5 km και αποτελείται από μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους που συχνά μεταπίπτουν σε γνεύσιους, ενώ σπάνια παρεμβάλλονται και αμφιβολίτες καθώς και φακοί μαρμάρων.

- Η σειρά H των σχιστολίθων και μαρμάρων, που αναπτύσσεται στη ΒΑ πλευρά του Νέστου, με πάχος περί τα 3 km και συνίσταται κυρίως από σχιστόλιθους και μάρμαρα.

Τις δυο παλιότερες σειρές E και F ο Osswald θεωρεί ηλικίας Αλγωγκίου, ενώ τις δυο νεώτερες G και H τοποθετεί στο Κάτω Κάμβριο. Η μεταμόρφωση των παλιών αυτών ιζημάτων είχε ήδη λήξει το Λιθανθρακοφόρο.

Οι καθορισμοί των ηλικιών των μεταμορφωμένων πετρωμάτων, από τους ερευνητές τόσο του Ελληνικού όσο και του Βουλγαρικού χώρου της μάζας της Ροδόπης, στηρίχθηκαν σε λιθολογικές και τεκτονικές συγκριτικές παρατηρήσεις και όχι σε στρωματογραφικά στοιχεία (Μουντράκης Δ. Μ., 1985).

2.2.3 Μαγματισμός

Στη μάζα 'Ρίλα-Ροδόπης' πολύ σημαντική είναι η παρουσία όξινων πυριγενών πετρωμάτων, πλουτωνιτών και ηφαιστιτών.

Οι πλουτωνίτες είναι κυρίως γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες, χαλαζιακοί μονζονίτες και διορίτες. Η ηλικία των πλουτωνιτών έχει διαπιστωθεί με πολλές ραδιοχρονολογήσεις ως Ηωκαινική-Ολιγοκαινική. Οι κυριότεροι πλουτωνικοί όγκοι της Ελληνικής Ροδόπης αυτής της ηλικίας είναι του Παγγαίου, του Παρανεστίου, της Ξάνθης, της Βροντούς, του Πανοράματος κ.ά.

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Ροδόπης είναι κυρίως ρυόλιθοι, ανδεσίτες, δακίτες και δολερίτες και κατανέμονται κατά το μεγαλύτερο μέρος τους σε δυο κύριες περιοχές εμφανίσεων, μία στην περιοχή Φερρών-Σαππών του Έβρου και μία βόρεια της Ξάνθης στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα. Η ηλικία της ηφαιστειότητας είναι ανάλογη με τον πλουτωνισμό, δηλαδή Ηωκαινική-Ολιγοκαινική (Μουντράκης Δ. Μ., 1985).

2.2.4 Τεκτονική δομή και ορογενετική εξέλιξη

Πτύχωση, μεταμόρφωση και πλουτωνισμός στην περιοχή αυτή της Ροδόπης είναι, κατά τον Kronberg και τους συνεργάτες του, αλπικής ηλικίας και τοποθετείται ειδικότερα μεταξύ Κάτω Κρητιδικού και Ολιγοκαίνου.

Πρόσφατες έρευνες διαχωρίζουν τη μάζα της Ελληνικής Ροδόπης σε δυο τεκτονικές μονάδες : την ανώτερη 'ενότητα του Σιδηρονέρου' στα βόρεια κατά μήκος των ελληνοβουλγαρικών συνόρων και την κατώτερη 'ενότητα του Παγγαίου' που καταλαμβάνει τη δυτική, νοτιοδυτική Ροδόπη.

Η ενότητα Σιδηρονέρου αποτελείται κυρίως από ορθογνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματίτες.

Η ενότητα Παγγαίου συγκροτείται από έναν κατώτερο ορίζοντα με ορθογνεύσιους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες, ένα μεσαίο

ορίζοντα μαρμάρων μεγάλου πάχους και ένα ανώτερο ορίζοντα με εναλλαγές σχιστολίθων και μαρμάρων.

Η ενότητα Σιδηρόνερου εφφιπεύει την ενότητα Παγγαίου από Βορρά προς Νότο κατά μήκος μιας μεγάλου μήκους τεκτονικής γραμμής γενικής διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ (περίπου 110°).

Η τεκτονική ανάλυση του κρυσταλλοσχιστώδους, που έγινε μέχρι τώρα σε ορισμένες περιοχές της Ροδόπης, διαπίστωσε τρεις φάσεις πτυχώσεων των σχηματισμών.

Η πρώτη φάση προκάλεσε πτυχές ισοκλινείς, συμμεταμορφικές, γενικής αξονικής διεύθυνσης Β-Ν και η ηλικία της υποθέτεται ότι είναι Παλαιοζωική, σύγχρονη της πρώτης κύριας μεταμόρφωσης του κρυσταλλοσχιστόδους.

Η δεύτερη φάση με πτυχές υποισοκλινείς και άξονες διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ έως ΑΒΑ-ΔΝΔ συνοδεύεται από μια πολύ εμφανή γράμμωση που προέρχεται από την τομή της Παλαιοζωικής φύλλωσης των πετρωμάτων με μια δεύτερη σχιστότητα που συνόδευσε αυτή την δεύτερη φάση πτυχώσεων. Οι δομές της φάσης αυτής είναι εκείνες που κυριαρχούν στα πετρώματα της Ροδόπης και τα περισσότερα πλουτωνικά σώματα εμφανίζονται προσανατολισμένα κατά τη διεύθυνση των αξόνων αυτών κατέχοντας κυρίως τους πυρήνες των μεγααντικλίνων.

Η τρίτη φάση πτυχώσεων έχει πτυχές ανοιχτές, διεύθυνσης αξόνων ΒΔ-ΝΔ (συνήθως 120°) που επαναπτυχώνουν τις προγενέστερες πτυχές.

Η ηλικία της τρίτης φάσης πιστεύεται ότι είναι Τριτογενής, ίσως Ολιγοκαινική, και με αυτήν μάλλον συνδέεται η μεγάλη εφιππευτική κίνηση της 'ενότητας Σιδηρόνερου', που αναφέρθηκε παραπάνω, πάνω στην 'ενότητα Παγγαίου', η τεκτονική επαφή των οποίων συμπίπτει γενικά με την αξονική διεύθυνση της τρίτης φάσης.

Πολλές άλλες, μικρότερης κλίμακας, εφιππεύσεις και επωθήσεις που παρατηρούνται στην Ροδόπη, έχουν επίσης την ίδια γενική διεύθυνση (Μουντράκης Δ. Μ., 1985).

2.3 Γεωλογία της περιοχής μελέτης (Σπήλαιο Μααρά)

Το τεκτονικό βύθισμα της περιοχής Κάτω Βροντού-Κάτω Νευροκοπίου βρίσκεται 35-40 km βορειοανατολικά της πόλης των Σερρών, σε υψόμετρο 540-580 m. Η λεκάνη απορροής του βυθίσματος έχει σχήμα αχλαδιού με εμβαδό περίπου 200 km².

Σήμερα τα νερά της λεκάνης αποστραγγίζονται μέσω ενός συστήματος καταβοθρών, οι οποίες βρίσκονται στο νότιο τμήμα της βάσης της. Κάθε χρόνο, από το Νοέμβριο μέχρι το Μάιο, συγκεντρώνονται νερά σε μια περιοχή εμβαδού 5-6 km², στα νοτιοανατολικά όρια της λεκάνης, σχηματίζοντας μια εφήμερη λίμνη βάθους 10-15m.

Ο σωληνοειδής καρστικός αγωγός (σπήλαιο Μααρά) διανοίχτηκε στην κατώτερη σειρά των μαρμάρων του όρους Φαλακρού. Το Φαλακρό ανήκει στη νοτιοδυτική μάζα της Ροδόπης και μαζί με τα όρη Μενοίκιο (Δυτικά), Παγγαίο (Νότια), και Λεκάνης (Ανατολικά), οριοθετούν την Τριτογενή-Τεταρτογενή λεκάνη της Δράμας. Το Φαλακρό αποτελείται κατά το μεγαλύτερο μέρος του από μάρμαρα ενώ η συμμετοχή των γνευσίων και σχιστολίθων είναι περιορισμένη. Μικρή είναι επίσης και η συμμετοχή των γρανιτών και γρανοδιοριτών στην όλη μάζα του όρους.

Η στρωματογραφική στήλη που είναι σήμερα αποδεκτή για την περιοχή παρουσιάζει στη βάση γνευσίους επικαλυπτόμενους από την ενότητα των εναλλαγών σχιστολίθων και μαρμάρων, πάνω στην οποία έχει αποτεθεί η κύρια σειρά των μαρμάρων. Οι δολομίτες εμφανίζονται σαν φακοειδείς ενστρώσεις μέσα στα μάρμαρα και κυρίως κοντά στην επαφή μαρμάρων-σχιστολίθων. Οι γρανοδιορίτες είναι πολύ νεότεροι και διασχίζουν τους άνω σχηματισμούς.

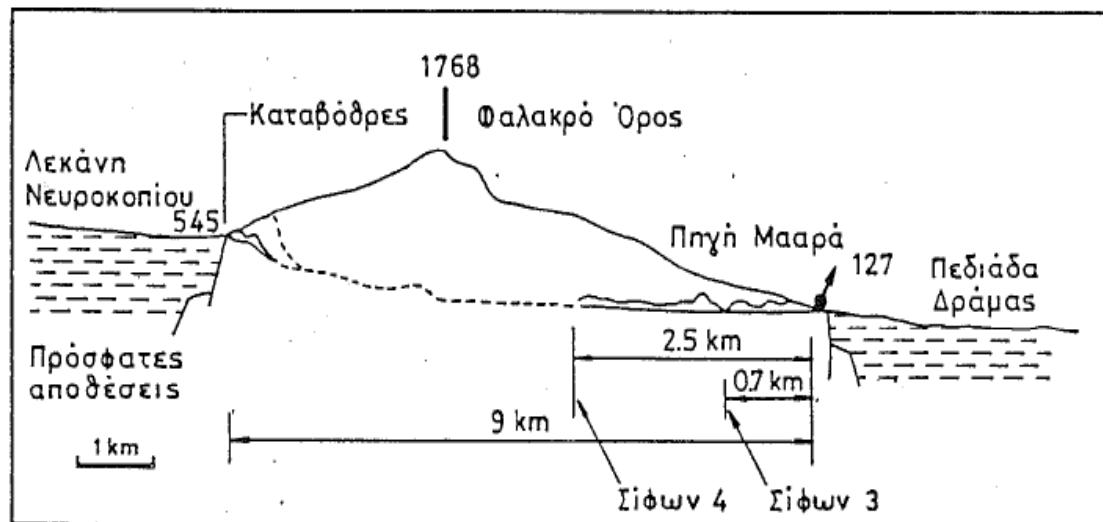
Η ενότητα των μαρμάρων χωρίζεται σε α. τανιωτά-σιπολινικά μάρμαρα, με λεπτές ενστρώσεις μαρμαρυγία, που βρίσκονται στη βάση της σειράς, β. δολομιτικά μάρμαρα (φακοειδείς ενστρώσεις) και

γ. λευκά ασβεστιτικά μάρμαρα, που αποτελούν και την κύρια μάζα της ενότητας.

Τα μάρμαρα παρουσιάζουν δυσδιάκριτη ελαστική παραμόρφωση (ελάχιστες πτυχές ΒΑ-ΝΔ, ή εφιππεύσεις). Αντίθετα η παρουσία της ρηξιγενούς τεκτονικής είναι έντονη και εμφανίζεται με ρήγματα ΒΑ-ΝΔ, Β-Ν και Α-Δ διεύθυνσης. Τα ρήγματα αυτά έχουν ευνοήσει την ανάπτυξη των υπόγειων καρστικών αγωγών και ρυθμίζουν την υπόγεια κυκλοφορία του νερού.

Τα μεταμορφωμένα αυτά πετρώματα υπολογίζεται ότι είναι Παλαιοζωικής ή ακόμα προγενέστερης ηλικίας (Osswald K., 1938).

Στη βάση της λεκάνης και στις κοιλάδες των ρεμάτων Βουρκόρεμα, Μακροπόταμος, Βαθύτοπος και Μυλόρεμα, αποτέθηκαν πλειστοκαινικά και Ολοκαινικά κορρήματα από άμμους, χαλίκια, λατυποπαγή και κροκαλοπαγή (Vavliakis E. κ.ά, 1983).



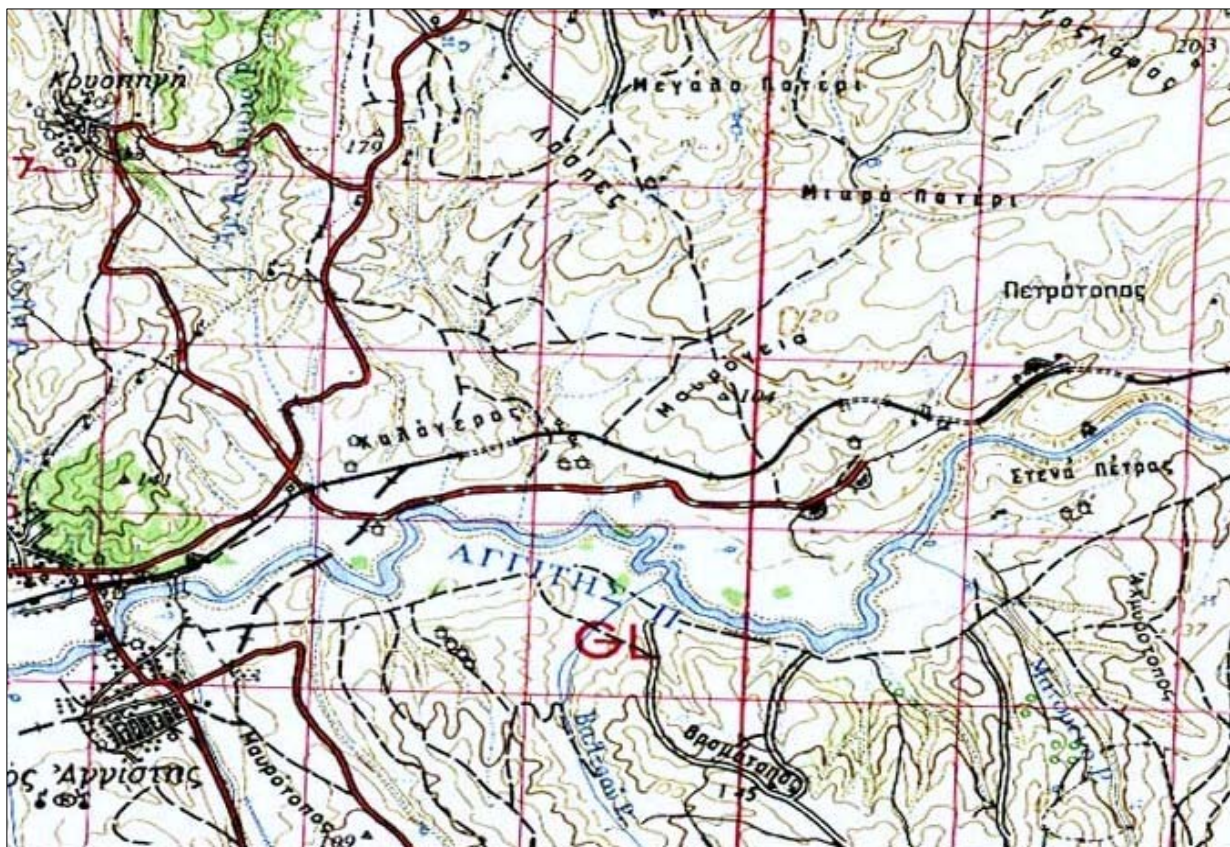
Σχήμα 2: Σκαρίφημα σύνδεσης των πηγών του Αγγίτη ποταμού (σπήλαιο Μααρά) με τις καταβόθρες της λεκάνης του Κάτω Νευροκοπίου (Marinos et al., 1987).

2.4 Γεωλογία κοιλάδας Αγγίτη ποταμού

Μεταξύ των ορεινών όγκων του Παγγαίου και του Μενοικίου έχουν σχηματιστεί τρεις ομοαξονικές ποτάμιες κοιλάδες. Η μητρική κοιλάδα Παγγαίου-Μενοικίου και οι θυγατρικές κοιλάδες του Παλαιοαγγίτη και Νεοαγγίτη.

Η κοιλάδα του ποταμού Αγγίτη είναι μια επιγενετική κοιλάδα, μήκους περίπου 15 km, με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ. Ο όρος επιγενετική αναφέρεται κατά κανόνα σε μια στενή και βαθειά ποτάμια κοιλάδα που έχει σχηματιστεί μέσα σε σκληρά πετρώματα. Ο σχηματισμός της επιγενετικής κοιλάδας οφείλεται στην ανανεωτική δράση ενός ποταμού, ο οποίος παλαιότερα διέσχισε χαλαρά υλικά, υπερκείμενα των σκληρών πετρωμάτων και σχημάτιζε μια παλαιότερη ποτάμια κοιλάδα.

Η επιγενετική κοιλάδα του Αγγίτη ποταμού έχει σχηματιστεί μέσα στα μάρμαρα της Ρίλα-Ροδόπης, στο χώρο της εξόδου του Αγγίτη από τη λεκάνη της Δράμας προς τη λεκάνη των Σερρών. Η κοιλάδα του ποταμού, η οποία δημιουργήθηκε σε τέσσερα εξελικτικά στάδια κατά τη διάρκεια του Νεογενούς και Τεταρτογενούς, είναι γνωστή με τις ονομασίες "Στενά Πέτρας" ή "Διώρυγα" (σχήμα 3) (Vavliakis E. κ.ά, 1986).



Σχήμα 3: Τμήμα της κοιλάδας του ποταμού Αγγίτη, γνωστό με την ονομασία "Στενά Πέτρας".

2.5.1 Γενικά περί καρστικής διάβρωσης

Το νερό εμπλουτίζεται με διάφορα συστατικά, κυρίως με CO_2 που προέρχεται από την ατμόσφαιρα και το έδαφος και μετατρέπεται σε σπουδαίο διαλυτικό μέσο, που συντελεί στη χημική αποσάθρωση – διάλυση επιδεκτικών πετρωμάτων. Τέτοια πετρώματα είναι κυρίως τα ανθρακικά πετρώματα, τα συστατικά των οποίων (άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου) μετατρέπονται σε διαλυτά όξινα ανθρακικά άλατα. Η διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων με αυτόν τον τρόπο, ασβεστολίθων και μαρμάρων κυρίως, καλείται καρστική διάβρωση.

Η επιφάνεια μιας καρστικής περιοχής παρουσιάζει μερικούς σαφείς μορφολογικούς χαρακτήρες που την διαφοροποιούν από την επιφανειακή μορφολογία άλλων λιθολογικών τύπων. Οι χαρακτηριστικές επιφανειακές μορφές των καρστικών περιοχών είναι: 1. Κλειστά βυθίσματα διαφόρων μεγεθών και διάταξης

2. Τμηματική – διακοπτόμενη ανάπτυξη του υδρογραφικού δικτύου

3. Σπήλαια και ανάπτυξη υπόγειου δικτύου αποστράγγισης

Ο βαθμός ανάπτυξης αυτών των επιφανειακών και υπόγειων μορφών ποικίλει από περιοχή σε περιοχή . Μερικές καρστικές περιοχές έχουν έντονο ανάγλυφο με μεγάλου βάθους βυθίσματα, απομονωμένους πυργοειδούς μορφής σχηματισμούς και μυτερούς λόφους. Σε άλλες περιοχές το ανάγλυφο παρουσιάζεται ομαλό, με μερικές επιφανειακές κοιλότητες που καλύπτονται πολλές φορές από ένα στρώμα εδάφους.

Για να χαρακτηριστεί μια περιοχή ως καρστική θα πρέπει η διάλυση να αποτελεί τον κύριο παράγοντα διαμόρφωσης του επιφανειακού αναγλύφου. Παρά το ότι η μεταφορά των αδιάλυτων

υλικών από την ποτάμια δράση δημιουργεί μέρος του αναγλύφου, η διάλυση εξακολουθεί να αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία δημιουργίας αναγλύφου των καρστικών περιοχών.

Στις καρστικές περιοχές η υγρασία της ατμόσφαιρας είναι περιορισμένη και η βλάστηση, αν δεν απουσιάζει, είναι κυρίως θαμνώδης (Βουβαλίδης Κ., 2002).

2.5.2 Χημική και μηχανική δράση του νερού

Τα ανθρακικά πετρώματα τα οποία υπόκεινται στην καρστική διάβρωση είναι οι ασβεστόλιθοι και τα μάρμαρα. Αποτελούνται και τα δύο από CaCO_3 . Τα μάρμαρα ανήκουν στα μεταμορφωμένα πετρώματα, αφού έχουν υποστεί μεταμόρφωση, και έχουν κοκκώδη ιστό. Οι ασβεστόλιθοι είναι θαλάσσια ιζήματα ανθρακικού ασβεστίου που δεν έχουν μεταμορφωθεί και σε πολλές περιπτώσεις έχουν έντονη την παρουσία απολιθωμάτων. Είναι πετρώματα μονόμικτα και οι μηχανικές και χημικές τους ιδιότητες ποικίλουν, με αποτέλεσμα να συναντώνται σε ποικίλες μορφές στη φύση.

Η χημική σύσταση των ασβεστόλιθων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς τις ξένες προσμίξεις που περιέχουν. Ανάλογα με τις διάφορες ουσίες που περιέχουν χαρακτηρίζονται σαν αμιγείς όταν $\text{CaCO}_3 > 90\%$ και μη αμιγείς όταν $\text{CaCO}_3 < 90\%$. Οι ουσίες με τις οποίες σχηματίζει προσμίξεις ο ασβεστόλιθος, τον χαρακτηρίζουν σαν αργιλούχο, ασβεστιτικό, ψαμμιτικό, σιδηρούχο, πυριτικό κλπ. Τα ποσοστά τους στη μάζα του πετρώματος διαμορφώνουν τις χημικές και μηχανικές ιδιότητές τους.

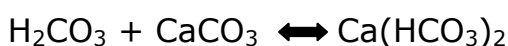
Οι δολομίτες χαρακτηρίζονται σαν διπλά άλατα του Ca και του Mg ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ και CaCO_3 διακρίνουμε τον δολομίτη, τον ασβεστιτικό δολομίτη, δολομιτικό ασβεστόλιθο και μαγνησιούχο ασβεστόλιθο.

Ο ασβεστόλιθος είναι λίγο διαλυτός στο καθαρό νερό. Σε αποσταγμένο νερό και σε συνήθη θερμοκρασία η διαλυτότητά του ανέρχεται σε 16 mg/ lt. Η διαλυτική του δράση αυξάνεται με τον εμπλουτισμό του νερού σε CO₂. Ο εμπλουτισμός του γίνεται είτε απευθείας από την ατμόσφαιρα κατά την πτώση της βροχοσταγόνας, είτε από το βιογενές CO₂ του εδάφους όταν το νερό της βροχής διηθηθεί πρώτα μέσα σε αυτό. Η αντίδραση διάλυσης του CO₂ στο νερό είναι:



Η διαλυτική ικανότητα του νερού αυξάνεται μέχρι τον κορεσμό του σε CO₂. Νερά με θερμοκρασία 0°C και συνηθισμένη περιεκτικότητα σε CO₂ μπορούν να διαλύσουν 70 mg/lt περίπου. Στη φύση οι τιμές διαλυτικής ικανότητας του νερού ανέρχονται περίπου σε 100-200 mg/lt (Σωτηριάδης, 1984).

Το όξινο ανθρακικό διάλυμα που εισέρχεται τώρα στην ανθρακική μάζα μεταβάλλει το ανθρακικό ασβέστιο σε δισανθρακικό ασβέστιο διαλυτό στο νερό και πολύ ασταθές.



Αν έχουμε περίσσεια ποσότητα CO₂ στο νερό, η παραπάνω αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά και αυξάνεται η σε διάλυση ποσότητα του Ca(HCO₃)₂. Αντίθετα, διαφυγή CO₂ από το διάλυμα προκαλεί τη μετατροπή του Ca(HCO₃)₂ σε αδιάλυτο CaCO₃. Ο κορεσμός των νερών σε διαλυμένο CaCO₃ στη φύση γίνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα και κατά κύριο λόγο σε νερά που κυκλοφορούν μέσα σε πόρους και μικρορωγμές. Στις μικρορωγμές τα νερά κορένονται σε CaCO₃ σε μικρές σχετικά αποστάσεις. Έτσι, δεν μπορούν παραπέρα να διαλύσουν ανθρακικό ασβέστιο παρά μόνο αν αλλάξουν ορισμένες συνθήκες.

Για να γίνει δυνατή η διάλυση στο εσωτερικό της ανθρακικής μάζας έτσι ώστε να δημιουργηθούν υπόγεια έγκοιλα και σπήλαια θα πρέπει να υπάρξουν νερά ακόρεστα σε CaCO₃. Τα ακόρεστα αυτά νερά μπορούν να δημιουργηθούν όταν δύο κορεσμένα νερά

αναδευτούν μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα τρίτο νέο διάλυμα το οποίο για κάποιο ελάχιστο χρόνο παραμένει ακόρεστο. Έτσι διαλύοντας το CaCO_3 που χρειάζεται ώστε να κορεστεί, αφαιρεί τμήμα του ανθρακικού όγκου κοντά στο σημείο που δημιουργήθηκε. Τα εσωτερικά αυτά έγκοιλα διευρύνονται ακόμα περισσότερο πάντοτε όμως σε μια ζώνη ανάμιξης κορεσμένων σε CaCO_3 νερών του ασβεστόλιθου. Η ζώνη αυτή βρίσκεται πολύ κοντά ή ταυτίζεται με την επιφάνεια του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Μια πτώση του υδροφόρου ορίζοντα εξαιτίας της γεωμορφολογικής εξέλιξης και της καρστικής διάβρωσης δημιουργεί ζώνες υπόγειων εγκοίλων στον ασβεστολιθικό όγκο.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διάλυση των ασβεστόλιθων είναι η θερμοκρασία και η πίεση. Η διαλυτική ικανότητα του ασβεστόλιθου αυξάνεται με την πτώση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, σε αύξηση της θερμοκρασίας, η αντίδραση μετατοπίζεται προς την απόθεση ανθρακικού ασβεστίου και μείωση της διαλυτικής ικανότητας του νερού. Η μερική πίεση του CO_2 όταν αυτή αυξάνεται στο νερό τότε αυξάνει και η διαλυτική του ικανότητα. Έτσι το κρύο νερό χειμερινών βροχοπτώσεων είναι πλουσιότερο σε διοξείδιο του άνθρακα και συνεπώς η επιφανειακή διάλυση των ασβεστόλιθων είναι μεγαλύτερη στις ψυχρές περιοχές παρά στις θερμές.

Εκτός από τους παραπάνω παράγοντες η διαλυτική ικανότητα εξαρτάται και από την παρουσία στο νερό ορισμένων ιόντων σε κάποιες αναλογίες. Έτσι η παρουσία ιόντων Mg^+ και Na^+ αυξάνει την διαλυτική ικανότητα ενώ η παρουσία SO_4^{-2} την ελαττώνει.

Η διάλυση των ασβεστόλιθων τόσο επιφανειακά όσο και υπόγεια δεν εξαρτάται μόνο από τους φυσικούς και χημικούς παράγοντες, αλλά και από την καθαρότητα του ασβεστόλιθου σε ανθρακικό ασβέστιο. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι σε καρστικές περιοχές η περιεκτικότητα των ασβεστολίθων σε CaCO_3 κυμαίνεται από 64-98%. Το καλά αναπτυγμένο καρστ σχηματίζεται όταν η

Περιεκτικότητα του ασβεστόλιθου σε CaCO_3 είναι μεγαλύτερη του 90%. Αντίθετα το καρστ είναι περιορισμένο όταν η περιεκτικότητα σε CaCO_3 είναι μικρότερη του 60%. Όσο μεγαλύτερη είναι η παρουσία αδιάλυτων υλικών, τόσο πιθανότερο είναι τα υλικά αυτά να φράξουν τις διάφορες κοιλότητες και τους αγωγούς του καρστ, με αποτέλεσμα να εμποδίσουν τόσο την επιφανειακή όσο και την υπόγεια καρστική διάβρωση.

Ο συμπαγής ασβεστόλιθος σε υγιή κατάσταση, λόγω του χαμηλού πορώδους του χαρακτηρίζεται ως αδιαπέρατος πετρογραφικός σχηματισμός. Οι ασβεστόλιθοι όμως είναι σπάνιο να βρίσκονται στην επιφάνεια της γης χωρίς να έχουν υποστεί κατακερματισμό ή πτύχωση. Οι ασβεστόλιθοι είναι θαλάσσια ιζήματα που σχηματίζονται σε βάθη 600-800m. Όταν στον ελλαδικό χώρο τους συναντάμε σε υψόμετρα 1000 έως και μεγαλύτερα των 2000m, καταλαβαίνουμε ότι οι μεγάλης κλίμακας ορογενετικές κινήσεις δεν τους άφησαν τεκτονικά ανεπηρέαστους.

Οι ασυνέχειες λοιπόν των ασβεστόλιθων (διακλάσεις, κατατμήσεις, ρήγματα κλπ.) δημιουργούν ένα δευτερογενές πορώδες, καθιστώντας τους ασβεστόλιθους διαπερατά πετρώματα. Στην αρχή το εύρος των διακλάσεων είναι μικρό και το νερό έχει υδραυλική επικοινωνία με τριχοειδή φαινόμενα. Η μηχανική δράση του νερού διευρύνει τις αρχικές ρωγμές στο πέτρωμα. Η μεταβολή του όγκου του εξαιτίας της διαστολής του από τη μετατροπή του σε πάγο, προκαλεί μηχανική θραύση των ασβεστόλιθων και διεύρυνση των ρωγμών τους. Στη συνέχεια οι ρωγμές διευρύνονται ακόμα περισσότερο από την επιφανειακή διάλυση που προκαλεί το εμπλουτισμένο σε CO_2 νερό της ατμόσφαιρας. Όταν οι ρωγμές διευρυνθούν τόσο ώστε στο κενό που δημιουργείται να έχουμε το σχηματισμό εδάφους, τότε η καρστική διάβρωση αυξάνεται κατακόρυφα εξαιτίας του εμπλουτισμού του νερού σε βιογενές CO_2 .

Η καταπόνηση των ανθρακικών πετρωμάτων εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων του νερού συναντάται κυρίως σε μεγάλα

γεωγραφικά πλάτη ή σε περιοχές μεγάλου υψομέτρου όπου οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές. Τα φαινόμενα κατακερματισμού των ασβεστόλιθων και η συσσώρευση κλαστικών υλικών, λόγω κλιματικών μεταβολών ονομάζονται κρυογενετικά.

Η συμμετοχή των μηχανικών παραγόντων στην ανάπτυξη του καρστ είναι μεγάλη. Βοηθά στην ανάπτυξη της διαπερατότητας των ασβεστολιθικών σχηματισμών και ανοίγει τον δρόμο στη χημική αποσάθρωσή τους.

Η ταχύτητα της καρστικής διάβρωσης απασχόλησε πολλούς ερευνητές. Ο υπολογισμός της είναι εξαιρετικά πολύπλοκος αφού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (κλιματολογικούς, μορφολογικούς, πετρογραφικούς κλπ.). Τόσο στις παραμεσόγειες χώρες όσο και στην Ελλάδα η μέση ταχύτητα ταπείνωσης του επιφανειακού αναγλύφου υπολογίζεται από διάφορους ερευνητές σε 60-80 mm ανά 1000 χρόνια περίπου (Σωτηριάδης, 1984).

2.5.3 Επιφανειακές καρστικές μορφές

Τις επιφανειακές καρστικές μορφές αποτελούν οι γλύφες, τα καρστικά φρέατα ή χύτρες, οι δολίνες, οι ουβάλες και οι πόλγες (Βουβαλίδης Κ., 2002).

Καρστικά φρέατα ή χύτρες

Πρόκειται για μικρές ή μεγάλες κοιλότητες, διαφόρου σχήματος, που δίνουν τη μορφή φρεάτων μέσα στα οποία συγκεντρώνονται τα αδιάλυτα υλικά της καρστικής διάβρωσης. Συγχέονται πολλές φορές με τις καταβόθρες γιατί δίνουν την εντύπωση στον παρατηρητή απότομων κάθετων προς τον ασβεστολιθικό όγκο βυθισμάτων.

Το εύρος τους ποικίλλει και πολλές φορές υπερβαίνει τα 100m. Το βάθος τους μπορεί να φτάσει έως τα βαθύτερα τμήματα της ασβεστολιθικής μάζας.

Στην Ελλάδα συναντώνται συχνά τέτοιοι σχηματισμοί και πολλές φορές βρίσκονται σε επικοινωνία με το υπόγειο καρστ.

Πόλγες

Ως πόλγες μπορούμε να αποδώσουμε στα ελληνικά τα μεγάλα καρστικά επίπεδα. Είναι ευδιάκριτες κλειστές κοιλότητες – λεκάνες με σχήμα κυρίως ελλειπτικό. Έχουν συνήθως μεγάλη επιφάνεια, που κυμαίνεται από λίγα έως εκατοντάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα. Περιβάλλονται παντού από όρη και βρίσκονται σε διάφορα υψόμετρα, από πολύ κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας έως και πάνω από 1000 m. Οι πόλγες που βρίσκονται σε χαμηλά υψόμετρα κατακλύζονται συνήθως από νερά και μετατρέπονται σε λίμνες και έλη. Ο πυθμένας τους αποτελείται κυρίως από εύφορα αλλουβιακά υλικά (αδιάλυτα υλικά του ασβεστόλιθου που μεταφέρθηκαν με την ποτάμια δράση), πάνω στα οποία έχουν κτισθεί χωριά και πόλεις.

Το πεδινό τμήμα πολλές φορές διαρρέεται από ξένο μικρό υδρογραφικό δίκτυο, που καταλήγει σε καταβόθρες στα περιθώρια της λεκάνης. Τα επιφανειακά νερά διαμέσου των καταβοθρών και του υπόγειου δικτύου αποστράγγισης είτε καταλήγουν στη θάλασσα με τη μορφή υποθαλάσσιων πηγών, είτε σε πλαγιές των γύρω βουνών με τη μορφή καρστικών πηγών.

Πολλές φορές συμβαίνει το αντίθετο. Καταβόθρες που επικοινωνούν με περιοχές υψηλότερου υψομέτρου αναβλύζουν νερό, όταν στις υψηλές αυτές περιοχές επικρατούν έντονες βροχοπτώσεις ή τήξη των χιονών της χειμερινής περιόδου.

Αν ο υδροφόρος ορίζοντας στην περιοχή της πόλγης παρουσιάσει πτώση, λόγω παρατεταμένης ξηρασίας, τα επιφανειακά νερά δεν φτάνουν μέχρι τις καταβόθρες αλλά διηθούνται μέσα στα

χαλαρά υλικά του πυθμένα. Μερικές φορές η ικανότητα αποστράγγισης μέσω των καταβολών είναι περιορισμένη με αποτέλεσμα τα επιφανειακά νερά να μεταβάλλουν το χαμηλότερο σημείο του πυθμένα της πόλγης σε λίμνη.

Η πόλγη είναι ένας μικτός μορφολογικός σχηματισμός τεκτονικής δράσης και καρστικής διάβρωσης. Ο αρχικός σχηματισμός οφείλεται στην τεκτονική που δημιουργήσε την αρχική επιφανειακή ταπείνωση. Η τελική όμως διαμόρφωση γίνεται στη συνέχεια από την καρστική διάβρωση. Επίσης ο σχηματισμός μιας πόλγης μπορεί να οφείλεται και στην προοδευτική αύξηση και συνένωση δολίνων προς ουβάλες και στη συνέχεια σε πόλγη. Μέσα στις πόλγες αυτές παραμένουν υπολείμματα αδιάλυτων ασβεστόλιθων με τη μορφή λόφων που ονομάζονται Hum.

2.5.4 Υπόγειες καρστικές μορφές

Οι υπόγειες καρστικές μορφές είναι οι καταβόθρες, οι μικροί και μεγάλοι οχετοί, τα σπήλαια και τα έγκοιλα. Σχηματίζονται από την είσοδο του επιφανειακού νερού προς το εσωτερικό του πετρώματος και αποτελούν το δευτερογενές του πορώδες (Βουβαλίδης Κ., 2002).

Η διατομή των υπόγειων αυτών καρστικών μορφών εξαρτάται από δύο παράγοντες. Τις υδραυλικές δυνάμεις που διαμορφώνουν ομαλές επιμήκεις μορφές υπόγειων καρστικών εγκοίλων και την τεκτονική (διακλάσεις, διαστρώσεις κλπ) που ελέγχει σε μεγάλο βαθμό το σχήμα της διατομής των εγκοίλων, όπου αυτή υπάρχει.

Υψηλές ταχύτητες υπόγειων νερών σε μεγάλου πάχους ομογενείς ασβεστόλιθους τείνουν να διαμορφώσουν ομαλά επιμήκη έγκοιλα που οφείλονται στην υδραυλική δράση. Αντίθετα χαμηλές

ταχύτητες σε κερματισμένα ή με στρώσεις πετρώματα δημιουργούν υπόγειους αγωγούς με πολύπλοκες διατομές.

Τα υπόγεια καρστικά έγκοιλα που διαμορφώθηκαν από την υδραυλική δράση των υπόγειων νερών, τείνουν να σχηματίσουν φαραγγοειδούς ή ελλειπτικής διατομής αγωγούς. Στην πρώτη περίπτωση το υπόγειο έγκοιλο έχει τη μορφή ενός πολύ στενού με απότομα, σχεδόν κάθετα, τοιχώματα αγωγού. Οι αγωγοί αυτοί μπορούν να σχηματιστούν από την προοδευτική κατά βάθος διάβρωση ενός ελεύθερας ροής (όχι υπό πίεση) υπόγειου υδάτινου ρεύματος (σχήμα 4).

Οι ελλειπτικοί αγωγοί δημιουργούνται όταν η υπόγεια ροή είναι υπό πίεση. Το μέγεθός τους ποικίλλει, από πολύ μικρές διαμέτρους μερικών εκατοστών έως μεγάλες που ξεπερνούν τα 10 m. Οι ελλειπτικοί υπόγειοι αγωγοί σχηματίζονται σε οριζόντιας στρώσης ασβεστόλιθους χαμηλού κυρίως αναγλύφου. Όταν το ανάγλυφο είναι πιο απότομο τότε η ελλειπτική μορφή τους τείνει σε κυλινδρική. Η τάση δημιουργίας κυλινδρικών διατομών υποδηλώνει συνήθως αύξηση της ταχύτητας ροής του υπόγειου νερού.

Η δημιουργία υπόγειων εγκοίλων στο εσωτερικό της ασβεστολιθικής μάζας, εξαρτάται από τη θέση του υδροφόρου ορίζοντα και μειώνεται προοδευτικά προς το εσωτερικό της.

Καταβόθρες

Καταβόθρες ονομάζονται οι καρστικοί αγωγοί ή έγκοιλα, που ανεβαίνουν μέχρι την επιφάνεια του εδάφους κατακόρυφα ή με μεγάλη κλίση. Βρίσκονται συνήθως στον πυθμένα ή στα περιθώρια μικρών και μεγάλων καρστικών βυθισμάτων ή λεκανών (πόλγες) και δέχονται, μόνιμα ή περιοδικά, επιφανειακά και υπόγεια νερά, τα οποία αποστραγγίζουν. Προχωρούν στο εσωτερικό των ασβεστολιθικών πετρωμάτων και σχηματίζουν ένα σύστημα αγωγών και οχετών με πολύπλοκο προσανατολισμό.

Τα εισερχόμενα στις καταβόθρες νερά, εξαφανίζονται προς τα βαθύτερα σημεία προς άγνωστες πολλές φορές κατευθύνσεις.



Σχήμα 4: Ενδεικτική μορφή του συστήματος των καταβοθρών της λεκάνης του Κάτω Νευροκοπίου, με σχήμα που ελέγχεται από την υδραυλική δράση του τρεχούμενου νερού (φαραγγοειδής αγωγός).

3.1 Υλικά και όργανα

A. Γεωλογικοί και τοπογραφικοί χάρτες της ευρύτερης περιοχής

Για την πραγματοποίηση της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν γεωλογικοί και τοπογραφικοί χάρτες της ευρύτερης περιοχής.

Συγκεκριμένα, για τη γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής μελέτης χρησιμοποιήθηκε ο τοπογραφικός χάρτης του νομού Δράμας, κλίμακας 1:150.000 (ΓΥΣ 1971), για δε τη γεωλογία, τεκτονική και στρωματογραφία της περιοχής οι γεωλογικοί χάρτες των φύλλων Προσοτσάνης και Κ. Νευροκοπίου, κλίμακας 1:50.000 (ΙΓΜΕ 1974).

B. Δειγματοληψία

Συλλέχθηκαν συνολικά εννέα δείγματα νερού, όγκου 0,5 lt έκαστο, από τις πηγές του Αγγίτη ποταμού και συγκεκριμένα από το σημείο εξόδου του νερού από το Σπήλαιο του Μααρά (φωτογραφία 1), τα οποία διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 4°C. Η συλλογή των δειγμάτων ήταν μηνιαία και έγινε την χρονική περίοδο Νοέμβριος 2005 - Ιούλιος 2006.

Γ. Εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων του νερού

Η εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων του νερού πραγματοποιήθηκε την περίοδο Οκτώβριος 2006 – Δεκέμβριος 2006, στο Εργαστήριο Ιατροδικαστικής και Τοξικολογίας της Ιατρικής

σχολής του Α.Π.Θ, υπό την επίβλεψη και συνδρομή του Δρ Νίκου Ράικου, Επίκουρου Καθηγητή του τμήματος της Τοξικολογίας.

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων έγινε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, τύπου "Varian SpectrAA-300", απλής δέσμης.



Φωτογραφία 1: Σημείο εξόδου του νερού του Αγγίτη ποταμού από το σπήλαιο του Μασρά.

3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μελετηθέντων στοιχείων (βαρέα μέταλλα) στα δείγματα νερού που ελήφθησαν, πραγματοποιήθηκε αρχικά μια προεργασία-προετοιμασία αυτών, ώστε να εφαρμοστεί στη συνέχεια η μέθοδος της ατομοποίησης.

Η προεργασία αυτή διέφερε, ανάλογα με το μέταλλο που πρόκειτο να προσδιοριστεί.

Κατά συνέπεια, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του καδμίου (Cd) και του μολύβδου (Pb), σημειώθηκε η παρακάτω εργαστηριακή προετοιμασία (σύμφωνα με τις οδηγίες του Δρ Νίκου Ράικου, Επίκουρου Καθηγητή του τμήματος της Τοξικολογίας):

- Σε κάθε δείγμα νερού προστέθηκαν 0,4 ml APDC 4%, δηλαδή 0,2 gr APDC σε 5 ml αποσταγμένου νερού (APDC: πυρρολιδικό-1-διθειοκαρβουνικό αμμώνιο ($C_5H_{12}N_2S_2$)), με αποτέλεσμα την δημιουργία των συμπλόκων Pb-APDC και Cd-APDC.

- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε συσκευή Vortex, όπου αναμίχθηκαν 3 λεπτά το καθένα.

- Προστέθηκε MIBK, ποσότητας 5 ml, το οποίο παραλαμβάνει το σύμπλοκο Pb-APDC και , Cd-APDC στην οργανική φάση (MIBK: μέθυλ-ισοβουτύλο-κετόνη ($C_6H_{12}O$)).

- Τα δείγματα επανατοποθετήθηκαν σε συσκευή Vortex για 3 λεπτά το καθένα.

- Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση των δειγμάτων για 5 λεπτά.

- Τέλος, λήφθηκε με πιπέτα η πάνω στιβάδα κάθε δείγματος.

Στην τελική αυτή ποσότητα εφαρμόστηκαν οι ατομικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), υδράργυρος (Hg) και αρσενικό (As), πραγματοποιήθηκε η παρακάτω εργαστηριακή προεργασία (σύμφωνα

με τις οδηγίες του Δρ Νίκου Ράικου, Επίκουρου Καθηγητή του τμήματος της Τοξικολογίας):

- Ελήφθησαν 50 ml κάθε δείγματος με τη χρήση ογκομετρικού σωλήνα τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικά δοχεία.
- Τα δοχεία αυτά τοποθετήθηκαν σε θερμαντική πλάκα στους 90°C, όπου και παρέμειναν περίπου 4 ώρες.
- Σε κάθε δοχείο απέμειναν 2-3 ml από την αρχική ποσότητα των δειγμάτων, στα οποία πραγματοποιήθηκε η χημική ατομοποίηση με τη μέθοδο σχηματισμού υδριδίων.

3.3 Ιδιότητες προσδιοριζόμενων ιόντων

3.3.1 Αρσενικό (As)

Χημικό στοιχείο της πέμπτης ομάδας του περιοδικού συστήματος, με ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 74,91.

Το αρσενικό βρίσκεται στην φύση με την μορφή διαφόρων ενώσεων/ορυκτών από τις οποίες σημαντικότερες είναι ο αρσеноπυρίτης ή διπλά θειούχα άλατα αρσενικού και σιδήρου, το τριθειούχο άλας του αρσενικού, που λέγεται και κίτρινη σανδαράχη, ο κοβαλτίτης, διπλό θειούχο άλας αρσενικού και κοβαλτίου, τα αρσενικόδη άλατα σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου, που ονομάζονται αντίστοιχα, λαιλλινζήτης, σμαλτίτης και νικελίτης.

Τα άλατα του αρσενικού είναι πολύ τοξικά και στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκαν στα εντομοκτόνα. Το αρσενικό δρα σαν ισχυρή τοξική ουσία, ακόμα και σε συγκέντρωση πεντηκοστού του χιλιοστογράμμου σε ένα κυβικό μέτρο αέρα. Πολύ σημαντικά είναι τα

οργανικά παράγωγα του αρσενικού, που έχουν εισαχθεί στην θεραπευτική με το όνομα αρσеноβενζόλια.

Η τοξική δράση του αρσενικού μπορεί να προκαλέσει αναιμία, γαστρικές διαταραχές, νεφρικές παθήσεις, έλκωση, καρκινογένεση κ.ά (Clarke & Sloss 1992, από Φιλιππίδη Α., 2003).

3.3.2 Κάδμιο (Cd)

Χημικό στοιχείο της δεύτερης ομάδας του περιοδικού συστήματος, με ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41 και 8 σταθερά ισότοπα.

Παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο σμιθσωνίτη (ανθρακικό ψευδάργυρο) και βρίσκεται γενικά σε μικρές ποσότητες στα ορυκτά του ψευδαργύρου (τα καθαρά ορυκτά του καδμίου είναι πολύ σπάνια). Το κάδμιο διαχωρίζεται με εξάτμιση κατά την διάρκεια της διαδικασίας για την εξαγωγή του ψευδαργύρου.

Έχει εμφάνιση αργυρόλευκου μετάλλου με σημείο τήξης 320,9°C. Είναι μαλακό, εύκαμπτο και σφυρηλατήσιμο. Συμπεριφέρεται γενικά ως δισθενές. Από τις διάφορες ενώσεις του περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το θειούχο κάδμιο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή κίτρινου χρώματος. Έχει έντονη τάση να δίνει σύμπλοκα άλατα.

Στη μεταλλική κατάσταση απορροφά νετρόνια και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής στις πυρηνικές αντιδράσεις. Σχηματίζει μερικά ευδιάλυτα κράματα. Μπορεί επίσης να αντικαταστήσει τον ψευδάργυρο στις επιμεταλλώσεις, για την επικάλυψη του σιδήρου ή άλλων μετάλλων (επικαδμίωση).

Το κάδμιο εφαρμόζεται πρόσφατα και στην κατασκευή συσσωρευτών (μπαταρίες καδμιονικελίου) που χρησιμοποιούνται στην αστροναυτική, εξαιτίας του μικρού βάρους τους.

Το κάδμιο επιδρά στην υγεία προκαλώντας εμφύσημα και ίνωση, νεφρικές βλάβες, πιθανές καρδιοαγγειακές παθήσεις κ.ά (Clarke & Sloss 1992, από Φιλιππίδη Α., 2003).

3.3.3 Μόλυβδος (Pb)

Χημικό στοιχείο της τέταρτης ομάδας του περιοδικού συστήματος, της πρώτης υποομάδας, με ατομικό αριθμό 82, ατομικό βάρος 207,241 και τέσσερα σταθερά ισότοπα, ένα από τα οποία, Pb^{206} , είναι το τελικό προϊόν της ραδιενεργής μεταστοιχείωσης του ραδίου. Είναι αρκετά διαδεδομένο στην φύση, περιέχεται σε διάφορα ορυκτά, όπως στον αγγελοσίτη, κερουσίτη και κυρίως στον γαληνίτη. Είναι μέταλλο κυανόφαιο, λίγο λαμπερό με ειδικό βάρος 11,34, τήκεται στους $327,4^{\circ}C$, βράζει στους $1750^{\circ}C$ και έχει μικρή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι λίγο εύπλαστο, αρκετά ελατό, εξολκείται εύκολα σε σύρματα ή ελάσματα και διαθέτει μικρή μηχανική αντοχή. Στον αέρα επικαλύπτεται ταχύτατα από ένα στρώμα οξειδίου, που το προστατεύει από βαθύτερη οξείδωση. Σε κατάσταση λεπτής κονιοποίησης προσβάλλεται από το θειικό και υδροχλωρικό οξύ και ευκολότερα από το νιτρικό οξύ και από διάφορα οργανικά οξέα, μεταξύ των οποίων από το οξικό οξύ.

Όλες οι ενώσεις του μολύβδου είναι δηλητηριώδεις.

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται σε διάφορα κράματα: μόλυβδος-κασσίτερος για συγκολλήσεις, μόλυβδος-κασσίτερος-αντιμόνιο για τυπογραφικά στοιχεία, μόλυβδος-αρσενικό για σκάγια κυνηγιού. Οι κύριες ενώσεις του είναι το μίνιο ή οξείδιο μικτό Pb_3O_4 , που χρησιμοποιείται για αντιοξειδωτικά βερνίκια, ο λιθάργυρος PbO , με εφαρμογές στην υαλουργία και στην κεραμική, το βασικό ανθρακικό (λευκό μολύβδου), που χρησιμοποιείται ως λευκό χρώμα για

βερνίκια, το οξικό, για την παρασκευή του μολυβόνερου, ο τετρααιθυλικός μόλυβδος, πολύ δηλητηριώδης, ως αντιεκτονωτικό.

Ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει αναιμία, καρδιοαγγειακές- νευρολογικές- γαστρεντερικές παθήσεις, καθυστέρηση ανάπτυξης κ.ά (Clarke & Sloss 1992, από Φιλιππίδη Α., 2003).

3.3.4 Ψευδάργυρος (Zn)

Χημικό στοιχείο της δεύτερης ομάδας, δεύτερης υποομάδας του περιοδικού συστήματος, με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65,37 και δεκατρία ισότοπα, από τα οποία πέντε είναι σταθερά. Δεν βρίσκεται ελεύθερο στην φύση, αλλά είναι αρκετά διαδεδομένος στα ορυκτά του, όπως ο θειούχος ψευδάργυρος, η καλαμίνα, ο σμιθσωνίτης και ο ψευδαργυρίτης, που συναντιέται σπανιότερα.

Ο ψευδάργυρος είναι ουσιώδες στοιχείο για την ανάπτυξη πολλών ζωικών και φυτικών οργανισμών. Ίχνη του βρίσκονται στην ινσουλίνη. Τα ορυκτά του τα χρησιμοποιούσαν για την παραγωγή ορείχαλκων.

Είναι μέταλλο κυανόλευκο, μαλακό και ελατό, τήκεται στους 419,5°C, βράζει στους 906°C και έχει ειδικό βάρος 7,14. Στον αέρα, στη συνήθη θερμοκρασία, η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται με το βασικό ανθρακικό παράγωγο του, που το προστατεύει από βαθύτερη αλλοίωση και το καθιστά ανθεκτικό στην περαιτέρω προσβολή από τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει διάφορους τύπους ενώσεων, από τις οποίες διακρίνονται το οξειδίο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωμάτων, στην βιομηχανία του συνθετικού ελαστικού και στα καλλυντικά ως στυπτικό και απολυμαντικό. Ο θειούχος ψευδάργυρος βρίσκεται στην φύση ως σφαλερίτης και ως βουρτσιίτης. Ο θειικός ψευδάργυρος με κατάλληλη ξήρανση και με

παρουσία ελάχιστης ποσότητας βαρέων μετάλλων, φωσφορίζει και χρησιμοποιείται στις τηλεοπτικές οθόνες, στα ταλαντοσκόπια και στις συσκευές ακτινών Χ.

Ο ψευδάργυρος έχει πάρα πολλές χρήσεις. Εφαρμόζεται κυρίως ως προστατευτική επένδυση άλλων μετάλλων, κατασκευάζονται από αυτών πλάκες ανθεκτικές στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες, ως αναγωγικό σε πολλές αντιδράσεις, σε πολλά κράματα στην τυπογραφία κλπ.

3.3.5 Υδράργυρος (Hg)

Ανήκει στην δεύτερη ομάδα του περιοδικού συστήματος, δεύτερη υποομάδα, έχει ατομικό αριθμό 80, ατομικό βάρος 200,61 και επτά σταθερά ραδιενεργά ισότοπα. Ο υδράργυρος βρίσκεται στην φύση είτε σε ελεύθερη κατάσταση –μικρότατα σταγονίδια συνοδεύουν τα ορυκτά του- είτε με την μορφή ενώσεων, σημαντικότερη από τις οποίες είναι το κιννάβαρη, η μόνη από την οποία εξάγεται βιομηχανικά το μέταλλο.

Έχει χρώμα καθαρό φαιό, στιλπνό. Είναι το μοναδικό μέταλλο το οποίο είναι υγρό στη συνήθη θερμοκρασία. Είναι αρκετά πτητικό και οι ατμοί του είναι τοξικοί για τον άνθρωπο. Στερεοποιείται στους $-38,87^{\circ}\text{C}$, βράζει στους $356,95^{\circ}\text{C}$ και έχει πυκνότητα $13,59 \text{ gr/cm}^3$. Προσβάλλεται πολύ δύσκολα από τα ανόργανα οξέα. Ενώνεται απευθείας με το θείο και τα αλογόνα και διαλύει τα περισσότερα μέταλλα, εκτός από το σίδηρο, το κοβάλτιο και το νικέλιο, δίνοντας χαρακτηριστικά διαλύματα, τα αμαλγάματα. Οι κύριες ενώσεις είναι ο χλωριούχος μονοσθενής υδράργυρος, ουσία λευκή, αδιάλυτη στο νερό, η οποία αλλοιώνεται στο φώς.

Ο χλωριούχος δισθενής υδράργυρος, λευκοί κρύσταλλοι διαλυτοί στο νερό και πολύ δηλητηριώδης, χρησιμοποιείται ως

αντισηπτικό για την παρασκευή υδραργυρικών παραγώγων, στην ηλεκτρολογία και για την διατήρηση του ξύλου. Στην μεταλλική του κατάσταση χρησιμοποιείται στην μεταλλουργία του χρυσού και του αργύρου, ως καταλύτης σε πολλές οργανικές αντιδράσεις, σε επιστημονικά όργανα (βαρόμετρα, θερμόμετρα κλπ), στις αντλίες κενού, στην παραγωγή αμαλγαμάτων και στις λάμπες φθορισμού.

Ο υδράργυρος μπορεί να προκαλέσει νευρικές και νεφρικές βλάβες, καρδιοαγγειακές ασθένειες κ.ά (Clarke & Sloss 1992, από Φιλιππίδη Α., 2003).

3.3.6 Χαλκός (Cu)

Ανήκει στην πρώτη ομάδα, δεύτερη υποομάδα του περιοδικού συστήματος των στοιχείων, έχει ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 63,54, δύο σταθερά ισότοπα (Cu^{63} και Cu^{65}) και εννέα ραδιενεργά, από αριθμό μάζας 58 έως 68. Βρίσκεται στη φύση σε ελεύθερη κατάσταση (φυσικός χαλκός) ή σε μορφή ενώσεων στο χαλκοσίνη, χαλκοπυρίτη, χαλκίτη, μαλαχίτη, αζουρίτη και σε άλλα ορυκτά.

Είναι μέταλλο ανοιχτοκόκκινο, πολύ ευήλατο, σφυρηλατήσιμο και ευλύγιστο. Αποτελεί τον καλύτερο αγωγό ηλεκτρισμού και θερμότητας μετά τον άργυρο, τήκεται στους 1083°C , βράζει στους 2595°C και έχει ειδικό βάρος 8,95. Παραμένει αναλλοίωτος στον ξηρό αέρα, αλλά όταν υπάρχει υγρασία καλύπτεται από ένα στρώμα βασικού ανθρακικού, που του προσδίδει μια χαρακτηριστική υποπράσινη επίστρωση και τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή. Αντιδρά εν ψυχρώ με το νιτρικό οξύ και με τα οργανικά οξέα. Η αμμωνία σε παρουσία οξυγόνου τον διαλύει σχηματίζοντας το οξυαμμωνιούχο του χαλκού, παράγωγο ικανό να διαλύσει την κυτταρίνη. Σχηματίζει ενώσεις με το θείο, τον άνθρακα, τα αλογόνα και τα κυανούχα αλκάλια.

Ο χαλκός σχηματίζει επίσης πολλά σημαντικά κράματα με διάφορα μέταλλα, όπως τον μπρούντζο (χαλκός και κασσίτερος), τον ορείχαλκο (χαλκός και ψευδάργυρος), το μέταλλο δέλτα (χαλκός-ψευδάργυρος-μόλυβδος-μαγγάνιο), που παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην επίδραση του θαλασσινού νερού κ.ά.

3.4 Μέθοδος ανάλυσης – Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

3.4.1 Εισαγωγικά

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.

Οι ατομικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης στηρίζονται στο γεγονός ότι τα φάσματα των ατόμων, σε αντίθεση με αυτά των μορίων, έχουν μορφή οξείας γραμμής εύρους μικρότερου από 0,01 nm (0,002-0,005 nm), σε συνδυασμό με ότι το κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα με αποτέλεσμα τη μικρή πιθανότητα αλληλοεπικάλυψης των φασματικών γραμμών διαφόρων στοιχείων του ίδιου δείγματος.

Η αρχή των ατομικών φασματοσκοπικών τεχνικών περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης, της εκπομπής ή του φθορισμού στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου.

Οι ατομικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση

και για το λόγο αυτό βρίσκονται στις πρώτες θέσεις των κυριότερων αναλυτικών τεχνικών για συγκεντρώσεις της τάξης των ppm και των ppb.

Στον πίνακα 1 δίνονται συγκριτικά οι τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

<i>Τεχνικές Ατομικής Φασματοσκοπίας</i>		
Τεχνική	Πηγή ενέργειας	Μετρούμενη ιδιότητα
Απορρόφηση	Πηγή ατομοποίησης	Μετρούμενη ιδιότητα
ΦΑΑ (AAS)	Φλόγα (1700-3200 °C)	Απορρόφηση ακτινοβολίας
ΦΑΑ ηλεκτροθερμική ατομοποίηση (HG-AAS)	Φούρνος 1200-3000 °C	Απορρόφηση ακτινοβολίας
Εκπομπή	Πηγή διέγερσης	
Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (FES)	Φλόγα 1700-3200 °C	Ένταση ακτινοβολίας
Φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού (AFS)	Φλόγα 1700-3200 °C	Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
Ηλεκτρικού τόξου	Πλάσμα τόξου dc 4000-6500 °C	Ένταση ακτινοβολίας
Ηλεκτρικού σπινθήρα	Πλάσμα ac spark 4500 °C	Ένταση ακτινοβολίας
Επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP	Πλάσμα Ar που παράγεται από επαγωγή από υψηλής συχνότητας μαγνητικό πεδίο 6000-8500 °C	Ένταση ακτινοβολίας
ICP-AFS	Πλάσμα Ar που παράγεται από επαγωγή από υψηλής συχνότητας μαγνητικό πεδίο 6000-8500 °C	Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας
Πλάσμα Ar συνεχούς ρεύματος	Πλάσμα Ar που παράγεται από τόξο dc (6000-10500 °C)	Ένταση ακτινοβολίας

Πίνακας 1: Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

Στη συμβατική μοριακή φασματοσκοπία μετριέται η απορρόφηση του δείγματος το οποίο τοποθετείται στη φωτεινή δέσμη ή μετριέται η φωταύγειά του, ο φθορισμός ή ο φωσφορισμός σε διεύθυνση κάθετη της αρχικής δέσμης που ακτινοβολεί το δείγμα. Οι ίδιες διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα με νέφος ατόμων και επιπρόσθετα μπορεί να μετρηθεί και η εκπομπή φωτονίων όταν τα

άτομα από τη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, επανέρχονται σε χαμηλότερες στάθμες.

Οι διεργασίες αυτές αποτελούν τα τρία είδη ατομικής φασματοσκοπίας :

1. Τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
2. τη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής
3. τη φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού

3.4.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

Τα όργανα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης, μπορούν να είναι απλής ή διπλής δέσμης.

Ο τύπος του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε είναι "Varian SpectrAA-300", απλής δέσμης.

Ένα όργανο απλής δέσμης αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, πηγή ενέργειας, έναν ατομοποιητή, ένα μονοχρωμάτορα και έναν ανιχνευτή φωτοπολλαπλασιαστή. Το πέτασμα που χρησιμοποιείται πριν τον φωτοπολλαπλασιαστή ελαχιστοποιεί το σκοτεινό φως. Το σχήμα ενισχύεται και καταγράφεται.

3.4.3 Μέθοδοι ατομοποίησης

Το κύριο στάδιο που χωρίζει την ατομική φασματοσκοπία από τη συμβατική μοριακή φασματοσκοπία είναι αυτό της ατομοποίησης, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με φλόγα, με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη ή πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων.

Το στάδιο αυτό καθορίζει την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου καθώς επίσης και το είδος των παρεμποδίσεων, για το λόγο αυτό αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο.

Η μέθοδος της ατομοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους:

1. Ατομοποίηση με φλόγα
2. Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση
3. Χημική ατομοποίηση
 - A. Μέθοδος σχηματισμού υδριδίων
 - B. Μέθοδος προσδιορισμού Hg- Τεχνική Ψυχρού Ατμού

Η ατομοποίηση των βαρέων μετάλλων μόλυβδος (Pb), χαλκός (Cu), κάδμιο (Cd) και ψευδάργυρος (Zn), έγινε με φλόγα, ενώ για τα μέταλλα αρσενικό (As) και υδράργυρος (Hg) πραγματοποιήθηκε χημική ατομοποίηση με τη μέθοδο σχηματισμού υδριδίων.

3.4.4 Πηγές ακτινοβολίας στη Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως λυχνίες γραμμωτού φάσματος κοίλης καθόδου (HCL) και εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL), κατά προτίμηση, έναντι των λυχνιών συνεχούς φάσματος, τόξου Xe, κλπ.

Στην παρούσα εργασία για την παραγωγή φασματικών γραμμών χρησιμοποιήθηκαν οι λυχνίες κοίλης καθόδου (HCL).

Οι λυχνίες κοίλης καθόδου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που καλύπτονται από γυάλινο περίβλημα με παράθυρο από χαλαζία στο ένα άκρο. Εσωτερικά υπάρχει καθαρό μονοατομικό αέριο (για αποφυγή μοριακών συνεχών φασμάτων, συνήθως Ne ή Ar, σε πίεση 130-700 Pa (1-5 Torr)). Όταν ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο εφαρμοστεί υψηλή διαφορά δυναμικού, το αέριο πλήρωσης ιονίζεται

και τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο, η οποία είναι κατασκευασμένη από το μέταλλο που πρόκειται να προσδιοριστεί. Καθώς συγκρούονται με την κάθοδο, με αρκετή ενέργεια, εκδιώκονται άτομα του στοιχείου στην αέρια φάση. Πολλά από τα άτομα αυτά που βρίσκονται στην διεγερμένη κατάσταση εκπέμπουν φωτόνια και επανέρχονται στην βασική κατάσταση. Η ακτινοβολία αυτή είναι της ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα του προσδιοριζόμενου συστατικού στη φλόγα ή στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Το δε εύρος της φασματικής γραμμής είναι αρκετά στενό, ώστε να θεωρείται μονοχρωματική.

Τα περισσότερα από τα άτομα, στη συνέχεια, συμπυκνώνονται και εναποτίθενται πάνω στην κάθοδο, ενώ ένα μέρος εναποτίθεται στα γυάλινα τοιχώματα της λυχνίας καταστρέφοντάς τη. Για κάθε στοιχείο απαιτείται διαφορετική λυχνία, οπότε και χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες λυχνίες για κάθε μέταλλο, ενώ υπάρχουν μερικές πολλαπλές λυχνίες κατασκευασμένες από περισσότερα από ένα στοιχεία στην κάθοδο π.χ κράματα ή αποσυμπιεσμένη σκόνη μετάλλων ή δακτυλίους διαφόρων μετάλλων. Οι λυχνίες αυτές έχουν το μειονέκτημα της μειωμένης ευαισθησίας αλλά ο χρόνος ανάλυσης ρουτίνας περιορίζεται σημαντικά. Τέτοιες πολλαπλές λυχνίες είναι αυτές των συνδυασμών: Ca-Mg-Al-Fe-Cu-Mn, Cu-Zn-Pb-Sn, Kr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni (Παπαδογιάννης Ν. , Σαμανίδου Φ. , 2001)

4.1 Γενικά περί ρύπανσης υπογείων υδάτων

Με τον όρο 'ρύπανση υπόγειου νερού' (όπως δίνεται με την επίσημη υγειονομική διάταξη, Φ.Ε.Κ 189/16-4-1968), εννοείται η ύπαρξη σε αυτό κάθε ξένης ουσίας (ανόργανης, οργανικής, ακτενεργής, βιολογικής) ή η υπερβολική περιεκτικότητά του σε συνήθεις ουσίες ή ιόντα, που υποβαθμίζει την ποιότητά του και μπορεί να το καταστήσει ακατάλληλο για ορισμένες ή για όλες τις προβλεπόμενες χρήσεις, ή και ακόμα επιβλαβές για την υγεία του ανθρώπου.

Με τον όρο 'μόλυνση υπόγειου νερού', εννοείται η ύπαρξη σε αυτό παθογόνων μικροοργανισμών ή στοιχείων που δείχνουν έμμεσα δυνητικό κίνδυνο ύπαρξης τέτοιων μικροοργανισμών.

Ρύπος ή ρυπαντής ή ρυπαντική ουσία αποτελεί κάθε ουσία διαλυτή (υδρόφιλη, όπως π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, όπως π.χ. υδρογονάνθρακες, λάδια) στο νερό, η οποία εισάγεται στα υδροφόρα στρώματα από δραστηριότητες του ανθρώπου ή με φυσικές διαδικασίες, και προκαλεί ρύπανση ή/και μόλυνση του υπόγειου νερού και γενικά δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (Σούλιος Γ.Χ., 2006)

Οι πηγές της ρύπανσης των υπογείων νερών μπορούν να είναι φυσικής, αλλά και ανθρωπογενούς προέλευσης, προκαλώντας την υποβάθμιση της ποιότητας των υπογείων υδάτων (Κατσογιάννης Ι., 2002).

Η υποβάθμιση αυτή οφείλεται κυρίως:

1. Στην μικροβιακή μόλυνση των υπογείων νερών, που προκαλείται από την παρουσία διαφόρων μικροοργανισμών, όπως π.χ. βακτηριδίων, ιών ή μυκήτων.

2. Στην οργανική ρύπανση των υπογείων νερών, η οποία οφείλεται στην παρουσία οργανικών ενώσεων που βρίσκονται συνήθως στα υπόγεια νερά και είναι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα.

3. Στην ρύπανση υπογείων νερών από ποσότητες διαλυμένων αερίων, που μπορεί να περιέχουν, όπως π.χ. μεθάνιο, άζωτο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

4. Στην ρύπανση των υπογείων νερών από ανόργανα ιόντα, η οποία εξετάζεται στα πλαίσια της εργασίας αυτής στα ύδατα της περιοχής μελέτης. Η παρουσία των ανόργανων ιόντων στα υπόγεια νερά, η οποία είναι κυρίως φυσικής προέλευσης, αποτελεί σημαντική παράμετρο ρύπανσής τους. Κύρια αιτία αποτελούν διάφορες γεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στους υπόγειους υδροφορείς. Τα κυριότερα ανόργανα ιόντα που βρίσκονται στα υπόγεια νερά είναι ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο κ.ά, ενώ σε μικρότερη έκταση απαντώνται τα νιτρικά, το αρσενικό, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, ο χαλκός, το σελήνιο, το ουράνιο κ.ά. Ο σίδηρος και το μαγγάνιο προκαλούν κυρίως αισθητικά προβλήματα στο νερό, εξαιτίας δημιουργίας γεύσης ή χρώματος, ενώ άλλα ιόντα όπως το αρσενικό και το σελήνιο μπορεί να έχουν δυσάρεστες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία όταν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές (Κατσογιάννης Ι., 2002)

4.2 Ανώτατα όρια περιεκτικότητας ιχνοστοιχείων σύμφωνα με τις απαιτήσεις της Ε.Ε

Με το γεωχημικό κύκλο τα εδάφη αποκτούν ιχνοστοιχεία μέσω φυσικών διεργασιών, η ρύπανση όμως που προκαλείται οφείλεται

κατά κύριο λόγο στο σύνολο των δραστηριοτήτων του ανθρώπου (Πίνακας 2, Φιλιππίδης Α., 2002-2003).

Η διασπορά των ιχνοστοιχείων έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αλλά το σημαντικότερο είναι ότι επηρεάζει σοβαρά και την ανθρώπινη υγεία.

	Μέση τιμή εδαφών (1,2)	Λιπάσματα (2)	Φυτοφάρμακα Εντομοκτόνα (2)
As	7	2-1200	22-60%
B	32	0-115	δ
Cd	1	0,04-170	δ
Co	9	0,4-24	δ
Cr	55	3,2-245	δ
Cu	23	1-300	12-50%
Hg	0,1	0,01-2,9	0,8-42%
Mn	500	0-2000	δ
Mo	1,4	0,05-60	δ
Ni	21	7-38	δ
Pb	24	2-1250	0-60%
Se	0,4	0-25	δ
Zn	67	1-1450	1,3-25%

(1): Swaine (1990)

(2): Kabata-Pendias & Pendias (1992)

δ: δεν δίνονται τιμές

Πίνακας 2: Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων σε εδάφη και λιπάσματα (τιμές σε ppm), καθώς και σε φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα (τιμές %).

Απαιτείται λοιπόν η λήψη μέτρων προστασίας με νόμους και όχι μέσω οδηγιών. Τα ανώτατα όρια περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων θεσπίστηκαν τα τελευταία χρόνια και είναι βέβαιο ότι στο μέλλον θα γίνουν αυστηρότερα. Σήμερα τα όρια αυτά κυμαίνονται από χώρα σε χώρα και από νομό σε νομό, αποτελώντας

αλλού οδηγίες και αλλού νομοθετικές ρυθμίσεις (Πίνακας 3)
(Φιλιππίδης Α., 2002-2003).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (mg/l)	ΕΥΡΩΠΗ (MULLER 1971)
Sb ⁺³	-
As ⁺³	0,05
Ba ⁺²	-
Cd	0,01
Cr ⁺³	0,05
Pb ⁺²	0,1
Se	0,01
Ag ⁺	-
Zn ⁺²	5
Cu	0,05
Fe ⁺²	1
Mn	0,05
NH ₄ ⁺	0,05
Na ⁺	175
K ⁺	12
Ca ⁺²	100
Mg ⁺²	50
HCO ₃ ⁻	500
Cl ⁻	200
SO ₄ ⁻²	250
NO ₂	Ιχνη
NO ₃ ⁻	< 50
CO ₂	0
CN ⁻	0,05
F ⁻	1,5
O ₂	5
H ₂ S	0,05

Πίνακας 3: Ανώτατα επιτρεπόμενα όρια ορισμένων ιχνοστοιχείων για το πόσιμο νερό, όπως έχει καθοριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση το 1971.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΗΚΑΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤΑ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΑΓΓΙΤΗ

Από τις εργαστηριακές αναλύσεις των δειγμάτων των βαρέων μετάλλων μόλυβδος (Pb), κάδμιο (Cd), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), ψευδάργυρος (Zn) και αρσενικό (As) της περιοχής μελέτης, παρατηρήθηκαν τα εξής (πίνακες 2,3):

- Η συγκέντρωση των δειγμάτων του νερού σε **μόλυβδο** βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας, από τον μήνα Νοέμβριο μέχρι και τον Ιούλιο (**βλ. παρακάτω Πίνακας 5α**).

Η μικρότερη συγκέντρωση σημειώνεται τον μήνα Ιανουάριο (0,000011 ppm), ενώ η μεγαλύτερη τον μήνα Ιούνιο (0,000026 ppm), και ο μέσος όρος συγκέντρωσης του μολύβδου υπολογίζεται στα 0,000017 ppm (**βλ. παρακάτω Πίνακας 4**).

- Η συγκέντρωση των δειγμάτων του νερού σε **χαλκό** κυμαίνεται σε ελάχιστες τιμές γενικά, σημειώνει πολύ μικρή αύξηση από το Νοέμβριο στον Δεκέμβριο μήνα, ενώ στη συνέχεια έως και τον Ιούνιο μήνα, μειώνεται σταδιακά (**βλ. παρακάτω Πίνακας 5β**).

Η ελάχιστη συγκέντρωση παρουσιάζεται το μήνα Μάρτιο (0,0009 ppm), η μεγαλύτερη το μήνα Δεκέμβριο (0,0067 ppm) και ο μέσος όρος υπολογίζεται στα 0,004 ppm (**βλ. παρακάτω Πίνακας 4**).

- Η συγκέντρωση των δειγμάτων του νερού σε **ψευδάργυρο** βρίσκεται σε ελάχιστα επίπεδα σε όλη την περίοδο των εννέα μηνών, παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις, με εξαίρεση τον μήνα

Ιανουάριο στον οποίο σημειώνεται απότομη αύξηση (**βλ. παρακάτω Πίνακας 5γ**).

Η μικρότερη συγκέντρωση σημειώνεται το μήνα Απρίλιο (0,00023 ppm), η μέγιστη το μήνα Ιανουάριο (0,00318 ppm), ενώ ο μέσος όρος υπολογίζεται στα 0,001 ppm (**βλ. παρακάτω Πίνακας 4**).

- Η συγκέντρωση των δειγμάτων του νερού σε **αρσενικό** παρουσιάζεται σε αυξημένες τιμές, σημειώνοντας δύο μέγιστα τους μήνες Νοέμβριο και Μάιο, με ενδιάμεσες διακυμάνσεις, ενώ το δίμηνο Ιούνιος – Ιούλιος παρατηρείται απότομη πτώση στην τιμή της (**βλ. παρακάτω Πίνακας 5δ**).

Η ελάχιστη συγκέντρωση σημειώνεται τον μήνα Ιούλιο (0,026 ppm), η μέγιστη τον μήνα Νοέμβριο (0,083 ppm) και ο μέσος όρος υπολογίζεται στα 0,05 ppm (**βλ. παρακάτω Πίνακας 4**).

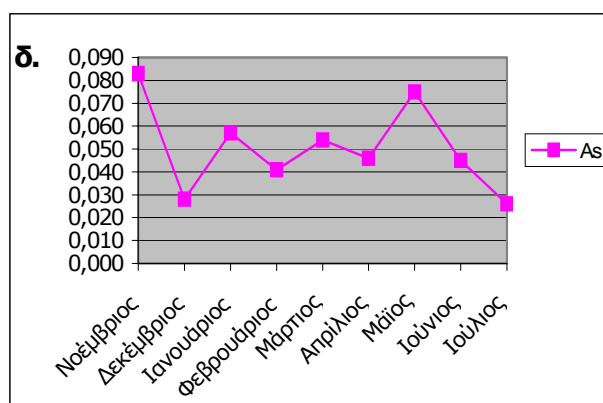
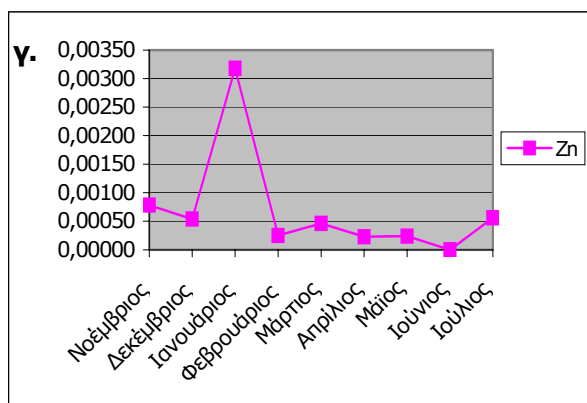
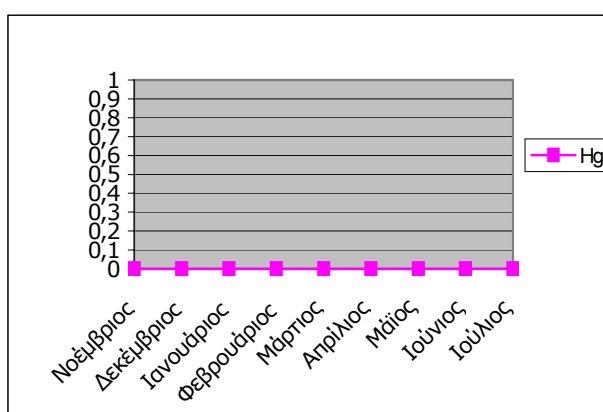
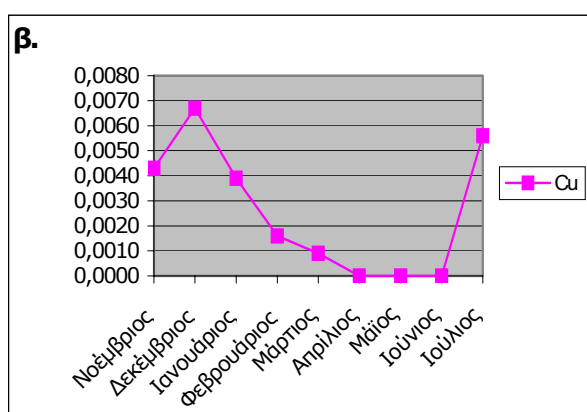
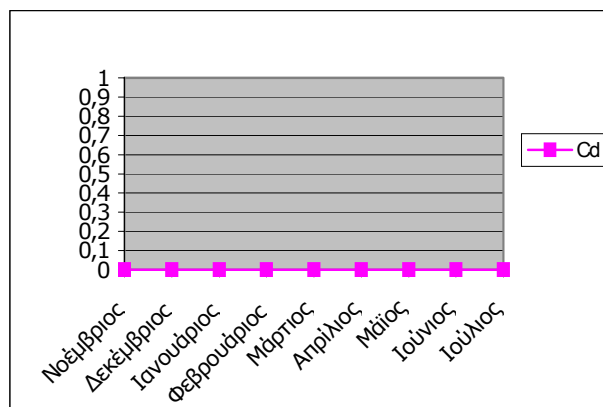
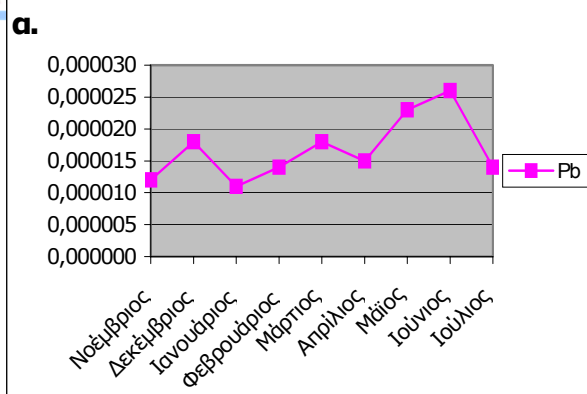
Αγγίτης

(από 22.11.2005 έως 22.07.2006)

Βαρέα μέταλλα (ppm) Μήνες	Pb	Cd	Cu	Hg	Zn	As
Νοέμβριος	0,000012	-	0,0043	-	0,00078	0,083
Δεκέμβριος	0,000018	-	0,0067	-	0,00054	0,028
Ιανουάριος	0,000011	-	0,0039	-	0,00318	0,057
Φεβρουάριος	0,000014	-	0,0016	-	0,00025	0,041
Μάρτιος	0,000018	-	0,0009	-	0,00046	0,054
Απρίλιος	0,000015	-	-	-	0,00023	0,046
Μάιος	0,000023	-	-	-	0,00024	0,075
Ιούνιος	0,000026	-	-	-	-	0,045
Ιούλιος	0,000014	-	0,0056	-	0,00056	0,026

Βαρέα μέταλλα (ppm)	Pb	Cd	Cu	Hg	Zn	As
Min	0,000011	-	0,0009	-	0,00023	0,026
Max	0,000026	-	0,0067	-	0,00318	0,083
Average	0,000017	-	0,004	-	0,001	0,05

Πίνακας 4: Η ' - ' δηλώνει πως τα δείγματα του νερού περιείχαν μικρότερες συγκεντρώσεις σε Cd, Hg και, σε ορισμένους μήνες, Cu και Zn, απ' αυτές των ορίων ανίχνευσης, οπότε και δεν προσδιορίστηκαν.



Πίνακας 5: Διαγράμματα μεταβολής των τιμών της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και των μηνών κατά τους οποίους ελήφθησαν τα δείγματα του νερού. Οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι σε ppm.

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μηνιαία δειγματοληψία τη χρονική περίοδο Νοέμβριος 2005–Ιούλιος 2006 στα ύδατα του ποταμού Αγγίτη στις πηγές του, με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), αρσενικού (As), υδραργύρου (Hg), χαλκού (Cu) και καδμίου (Cd) και τη διερεύνηση των αιτιών που προκαλούν τυχόν υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων αυτών.

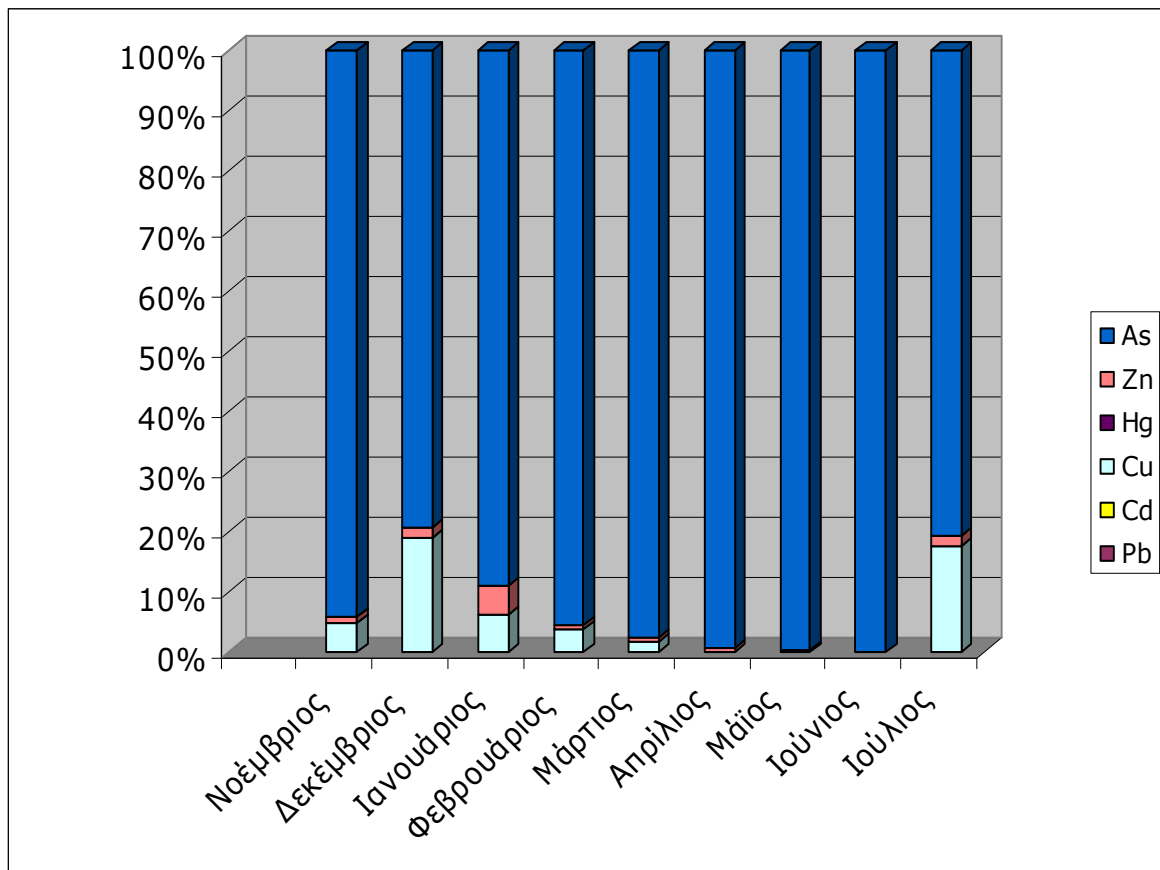
Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων των δειγμάτων του νερού παρατηρούνται τα παρακάτω:

- Η συγκέντρωση των δειγμάτων σε κάδμιο (Cd) και υδράργυρο (Hg) θεωρείται αμελητέα, καθώς η τιμή της είναι μικρότερη από αυτή των ορίων ανίχνευσης, οπότε και δεν προσδιορίστηκε.
- Οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε μόλυβδο (Pb), χαλκό (Cu) και ψευδάργυρο (Zn) είναι πολύ μικρότερες από αυτές των ανώτατων επιτρεπόμενων ορίων.
- Η τιμή της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε αρσενικό (As) βρίσκεται πάνω από αυτή των ανώτατων επιτρεπόμενων ορίων κατά τους τέσσερις μήνες (Νοέμβριο, Ιανουάριο, Μάρτιο και Μάιο) της δειγματοληψίας.

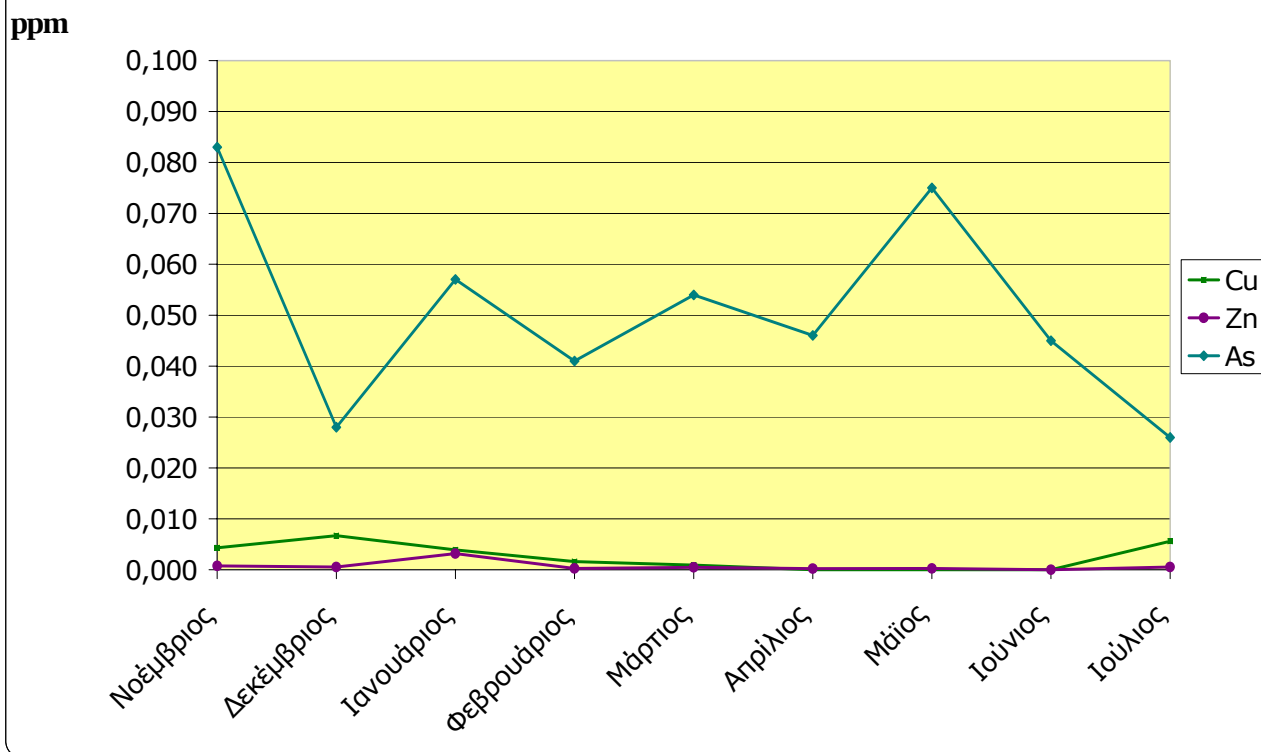
Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

1. Μόνο η συγκέντρωση του αρσενικού (As) βρέθηκε πάνω από τα ανώτατα επιτρεπόμενα όρια και, κατά συνέπεια, η παρουσία του υποβαθμίζει την ποιότητα των υδάτων του Αγγίτη ποταμού στις πηγές του.

2. Η ποσοτική συμμετοχή του αρσενικού (As) είναι εμφανώς μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα προσδιοριζόμενα στοιχεία (βλ. παρακάτω ραβδοδιάγραμμα 1 και διάγραμμα 1).



Ραβδοδιάγραμμα 1: Ποσοτική υπεροχή αρσενικού (As) σε σχέση με τα υπόλοιπα προσδιοριζόμενα στοιχεία.



Διάγραμμα 1: Ταυτόχρονη χρονική μεταβολή των κυριότερων στοιχείων (Cu, Zn, As).

3. Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται στον υπόγειο υδροφορέα μέσω του υδρογεωλογικού κύκλου και κάτω από ορισμένες συνθήκες: α) Ύπαρξη των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και συγκεκριμένα, ύπαρξη πηγής αρσενικού β) 'Μεταφορά' του αρσενικού στο υπέδαφος κατά την διάρκεια των βροχοπτώσεων και γ) Κατάλληλη γεωλογία της περιοχής.

4. Πιθανές πηγές ρύπανσης αρσενικού (As) για την περιοχή μελέτης αποτελούν τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και τα εντομοκτόνα (βλ. παραπάνω πίνακας 1).

Παρατηρείται πως το αρσενικό συμμετέχει σε μεγάλο ποσοστό στα φυτοφάρμακα και στα εντομοκτόνα.

5. Η πετρολογία της περιοχής μελέτης (σχεδόν αποκλειστική σε ανθρακικά πετρώματα) δεν δικαιολογεί την ποσοτική υπεροχή του αρσενικού έναντι των άλλων βαρέων μετάλλων, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η προέλευση του αρσενικού είναι επιφανειακή.

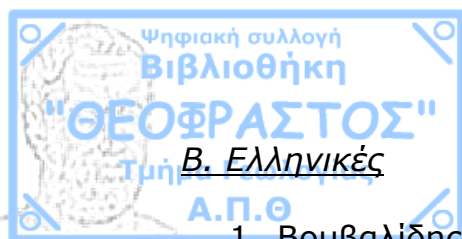
6. Τόσο η γεωλογία και λιθολογία της περιοχής (ανθρακικά πετρώματα), όσο και η τεκτονική, με την δημιουργία κατατμήσεων, οχετών και καταβοθρών, ευνοούν και συμβάλλουν στην κατείσδυση των επιφανειακών υδάτων που είναι επιβαρυμένα σε αρσενικό.

Έχοντας αποκλείσει την οποιαδήποτε συμμετοχή της πετρολογίας της περιοχής μελέτης στη σύσταση των υπογείων υδάτων στα βαρέα μέταλλα που προσδιορίστηκαν, καθώς και με την παραδοχή της επιφανειακής προέλευσης του αρσενικού, τόσο ποσοτικά όσο και συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα που αναλύθηκαν, υιοθετείται η άποψη ότι η αυξημένη παρουσία του αρσενικού θα μπορούσε να αποδοθεί στην επέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα.

Η άποψη αυτή ενισχύεται και από το γεγονός ότι το αρσενικό είναι το κυρίαρχο ποσοτικό στοιχείο στη σύσταση των φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων και εντομοκτόνων, που χρησιμοποιούνται στην γεωργία-καλλιέργεια εδαφών, σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 2 (Φιλιππίδης Α., 2002-2003).

Α. Ξενόγλωσσες

1. Clarke L.B. & Sloss L.L. (1992): Trace elements – emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Res., London.
2. Kabata-Pendias A., Pendias (1992): Trace elements in soils and plants, 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, 365 pp.
3. Kronberg, P., Meyer, W., & Pilger, A. (1970): Geologie der Rila-Rhodope Masse zwischen Strimon und Nestos. Beith. Geol. Jb, 88, 133-180.
4. Marinos, P.G., Dimadi A., Xidakis G. and Koutitas C., (1987): Ground water hydraulics of a large karstic conduit. Sinkholes drainage and spring discharge in Drama area, Greece. 2nd Intern. Conference on sinkholes and karst, Orlando, Balkema Publ., 261-268
5. Osswald K. (1983): Geologische Geschichte von Griechish-Nord-Makedonien. Grech. Nat. Druckerei, No 3, Athen.
6. Skoulikidis N.T., Bertahas I., Koussouris T. (1998): The environmental state of freshwater resources in Greece (rivers and lakes. Περιοδικό, Environmental Geology 36 (1-2) November 1998.
7. Vavliakis E., Psilovikos A., Sotiriadis L. (1986): The epigenetic valley of Aggitis river in relation with the evolution of the basins of Serres and Drama. [ΙΓΜΕ-Γεωλ.& Γεωφ. Μελ. Τόμος εκτός σειράς, σ. 5-14].
8. Vavliakis E., Lambrinos N., Langalis T., Syrides G. (1983): The polje of Kato Vrontou-Kato Nevrokopi, Rila-Rhodope Massif, Northern Greece. [Geographica Rhodopica, volume 1. Sofia, 1989, Kliment Ohridski University Press].



1. Βουβαλίδης Κ. (2006-2007): Μαθήματα Φυσικής Γεωγραφίας. Α.Π.Θ., Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη.
2. Κατσογιάννης Ι. (2002): Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια νερά με συνδιασμό διεργασιών. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
3. Μουντράκης Δ.Μ. (1985): Γεωλογία της Ελλάδας. Α.Π.Θ., εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
4. Παπαδογιάννης Ι. Ν., Σαμανίδου Β. Φ. (2001): Ενόργανη Χημική Ανάλυση. Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη.
5. Σούλιος Γ. Χ. (2006): Γενική Υδρογεωλογία, Τέταρτος τόμος. Α.Π.Θ., εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
6. Σωτηριάδης Λ. (1984): Φυσική Γεωγραφία. Α.Π.Θ., Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη.
7. Φιλιππίδης Α. Α. (2002-2003): Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία. Α.Π.Θ., Τμήμα Εκδόσεων, Θεσσαλονίκη.

Γ. Χάρτες

1. ΙΓΜΕ 1974, Γεωλογικός χάρτης, φύλλο Προσοτσάνης, κλίμακας 1:50.000.
2. ΙΓΜΕ 1974, Γεωλογικός χάρτης, φύλλο Κ. Νευροκοπίου, κλίμακας 1:50.000.
3. ΓΥΣ 1971, Τοπογραφικός χάρτης Ν. Δράμας, κλίμακας 1:150.000.