



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ- ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΤΩΝ
ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΝ ΤΩΝ ΡΕΜΑΤΩΝ ΤΗΣ
ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΡΙΑΔΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ**



Σωτήρης Μίσσας
Γεωλόγος

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ- ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

Θεσσαλονίκη 2007

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ- ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ
ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΝ ΤΩΝ ΡΕΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΡΙΑΔΙΟΥ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ**

Σωτήρης Μίσσας
Γεωλόγος

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας
Ημερομηνία προφορικής εξέτασης 25 Ιανουαρίου 2008

Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής Βαβελίδης Μιχάλης, Επιβλέπων
Καθηγητής Σκλαβούνος Σπυρίδων, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής
Επιτροπής
Καθηγητής Τσιραμπίδης Ανανίας, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής
Επιτροπής

*Αφιερώνεται στους γονείς μου
για τη συμπαράσταση, την κατανόηση και
τη συνεχή στήριξη που μου προσέφεραν
κατά τη διάρκεια των σπουδών μου*

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
1. Εισαγωγή.....	3
1.1 Γεωγραφική θέση της περιοχής έρευνας	3
1.2 Σκοπός της εργασίας.....	3
2. Βαρέα Μέταλλα.....	7
2.1. Γενικά στοιχεία	7
2.2. Συμμετοχή και συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων σε φυσικούς αποδέκτες	11
2.3. Έδαφος και βαρέα μέταλλα	13
2.3.1. Εκτίμηση της μόλυνσης των εδαφών	13
2.3.2. Πηγές και τύποι μόλυνσης.....	14
2.4. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.....	14
2.4.1. Κοβάλτιο (Co).....	14
2.4.2. Χρώμιο (Cr).....	15
2.4.3. Αρσενικό (As).....	16
2.4.4. Ψευδάργυρος (Zn)	16
2.4.5. Νικέλιο (Ni).....	17
2.4.6. Μόλυβδος (Pb).....	17
2.4.7. Χαλκός (Cu).....	18
2.5. Περιεκτικότητες και επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στα ύδατα	19
3. Χρώμιο και μαγνήσιο – πηγές και εφαρμογές.....	21
3.1. Χρώμιο.....	21
3.1.1. Πηγές χρωμίου.....	22
3.1.2. Χρήσεις του χρωμίου.....	22
3.1.3. Εκπομπές χρωμίου στο περιβάλλον.....	22
3.1.4. Χρώμιο και ανθρώπινη υγεία.....	23
3.2. Μαγνήσιο	25
3.2.1. Πηγές μαγνησίου	25
3.2.2. Χρήσεις του μαγνησίου	26
3.2.3. Εκπομπές μαγνησίου στο περιβάλλον	27
3.2.4. Μαγνήσιο και ανθρώπινη υγεία.....	28
4. Τα βαρέα μέταλλα και η επίδρασή τους στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς παράγοντες	29
4.1. Γενικά.....	29
4.2. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης	31
4.2.1. Βιομηχανικά και αστικά λύματα.....	32
4.2.2. Μεταλλεία.....	32
4.2.3. Χωματερές	35
4.2.3.1. Γενικά.....	35
4.2.3.2. Σχέση στραγγίσματος, βιο-αερίου και βαρέων μετάλλων.....	37
4.2.3.3. Μηχανισμοί αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών	37
4.2.4. Άλλες πηγές	39
5. Γεωλογία της περιοχής μελέτης.....	41
5.1. Γεωτεκτονική θέση της περιοχής.....	41
5.2. Λιθολογία και γεωλογική εξέλιξη της ευρύτερης περιοχής	42

5.3. Οφιόλιθοι	43
5.3.1. Γενικά στοιχεία για τους οφιολίθους	43
5.3.2. Ελληνικοί οφιόλιθοι.....	44
5.3.3. Κοιτάσματα που συνδέονται με οφιολίθους.....	45
5.4. Η Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής Τριαδίου	46
5.4.1. Γεωλογικό μέρος.....	46
5.4.2. Κοιτασματολογικό μέρος.....	50
6. Δειγματοληψία	52
6.1. Γενικά στοιχεία	52
6.2. Δειγματοληψία υδάτων.....	58
6.3. Δειγματοληψία ιζημάτων	60
7. Μέθοδοι Έρευνας και Ανάλυσης	63
7.1. Γενικά.....	62
7.2. Κοκκομετρία.....	62
7.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων.....	62
7.2.2. Ταξινόμηση κατά Folk.....	63
7.2.3. Ταξινόμηση κατά ASTM D-2487.....	63
7.3. Χημική ανάλυση.....	65
7.4. Ορυκτολογική σύσταση.....	66
8. Ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας	68
8.1. Γενικά.....	68
8.2. Ακτινογραφική εξέταση (XRD).....	68
8.3. Μικροσκοπική μελέτη	79
8.3.1. Μεταλλικά ορυκτά.....	79
8.3.2. Μη μεταλλικά ορυκτά.....	84
8.4. Συμπεράσματα ορυκτολογικής μελέτης	89
9. Γεωχημεία επιφανειακών υδάτων και ιζημάτων	91
9.1. Αποτελέσματα χημικής σύστασης.....	91
9.1.1. Ύδατα.....	91
9.1.2. Ιζήματα	93
10. Εδαφολογική Μελέτη	95
10.1. Ταξινόμηση Εδαφών.....	95
10.2. Συσχετισμός γεωχημικών-εδαφολογικών δεδομένων της περιοχής έρευνας	97
11. Συζήτηση.....	99
11.1. Εκτίμηση μόλυνσης βαρέων μετάλλων στην περιοχή έρευνας.....	99
11.1.1. Ύδατα.....	99
11.1.2. Ιζήματα	102
12. Συμπεράσματα	123
12.1. Ύδατα.....	123
12.2. Ιζήματα	124
Περίληψη	126
Βιβλιογραφία	128

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία αποτελεί διατριβή ειδίκευσης του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών με τίτλο “Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον”, του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας (ΟΠΚ), του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Αντικείμενο της διατριβής αυτής είναι η ορυκτολογική και γεωχημική έρευνα των ιζημάτων και υδάτων των ρεμάτων της περιοχής Τριαδίου Θεσσαλονίκης και η διερεύνηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων τόσο από φυσικές διεργασίες (γεωλογία - αποσάθρωση), όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (χωματερή - μεταλλευτική δραστηριότητα του παρελθόντος). Εξαιτίας της παρουσίας μεταλλοφοριών χρωμίτη μέσα σε οφιολίθους που εμφανίζονται στην περιοχή, αλλά και ενός ανεξέλεγκτου χώρου απόθεσης απορριμμάτων, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί διερεύνηση της πιθανής επιβάρυνσης των υδάτων και ιζημάτων από βαρέα μέταλλα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Μ. Βαβελίδη για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη, την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου αυτής. Η άψογη συνεργασία που είχαμε μαζί και η συμβολή του στην επιστημονική μου κατάρτιση αποτελεί τιμή για εμένα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους Καθηγητές κ.κ. Α. Τσιραμπίδη και Σ. Σκλαβούνο που ως μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής συνέβαλαν με το ενδιαφέρον και τις παρατηρήσεις τους στην εκπόνηση αυτής της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Δρ. Β. Μέλφο για τη βοήθεια στην υπαίθρια δειγματοληψία, τη συνεχή παρακολούθηση της διατριβής και τις παρατηρήσεις στο αρχικό κείμενο της διατριβής. Επίσης, την Δρ. Λ. Παπαδοπούλου για τη βοήθειά της στη μελέτη και φωτογράφιση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και στην πραγματοποίηση των μικροαναλύσεων. Και τους δύο ευχαριστώ για την ενθάρρυνση και στήριξη, την βοήθεια και καθοδήγηση, το ενδιαφέρον και τις συμβουλές τους, μα πάνω από όλα για την υπομονή τους.

Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Κορωναίο και τον Καθηγητή κ. Α. Γεωργακόπουλο για τις υποδείξεις και το ενδιαφέρον τους, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γ. Τρώντσιο για τη βοήθειά του στα εργαστηριακά πειράματα, τον Καθηγητή κ. Α. Φιλιππίδη, και τον Δρ. Ν. Καντηράνη για την βοήθειά τους στη

μελέτη με ακτίνες – Χ των ιζημάτων και την κ. Ε. Κόταλη για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων στο εργαστήριο του Τομέα ΟΠΚ. Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον κ. Γ. Μιχαηλίδη για την προετοιμασία των στιλπνών και λεπτών τομών και τον κ. Σ. Οικονομίδη για τις αναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά όλα ανεξαιρέτως τα μέλη του Τομέα ΟΠΚ, δίχως τη βοήθεια των οποίων η μεταπτυχιακή αυτή διατριβή δεν θα είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η συμπαράσταση και η βοήθειά τους κατά τη διάρκεια όλης αυτής της προσπάθειας ήταν πολύ σημαντική για μένα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου που με στήριξαν τόσο υλικά όσο και ηθικά όλα αυτά τα χρόνια.

1. Εισαγωγή

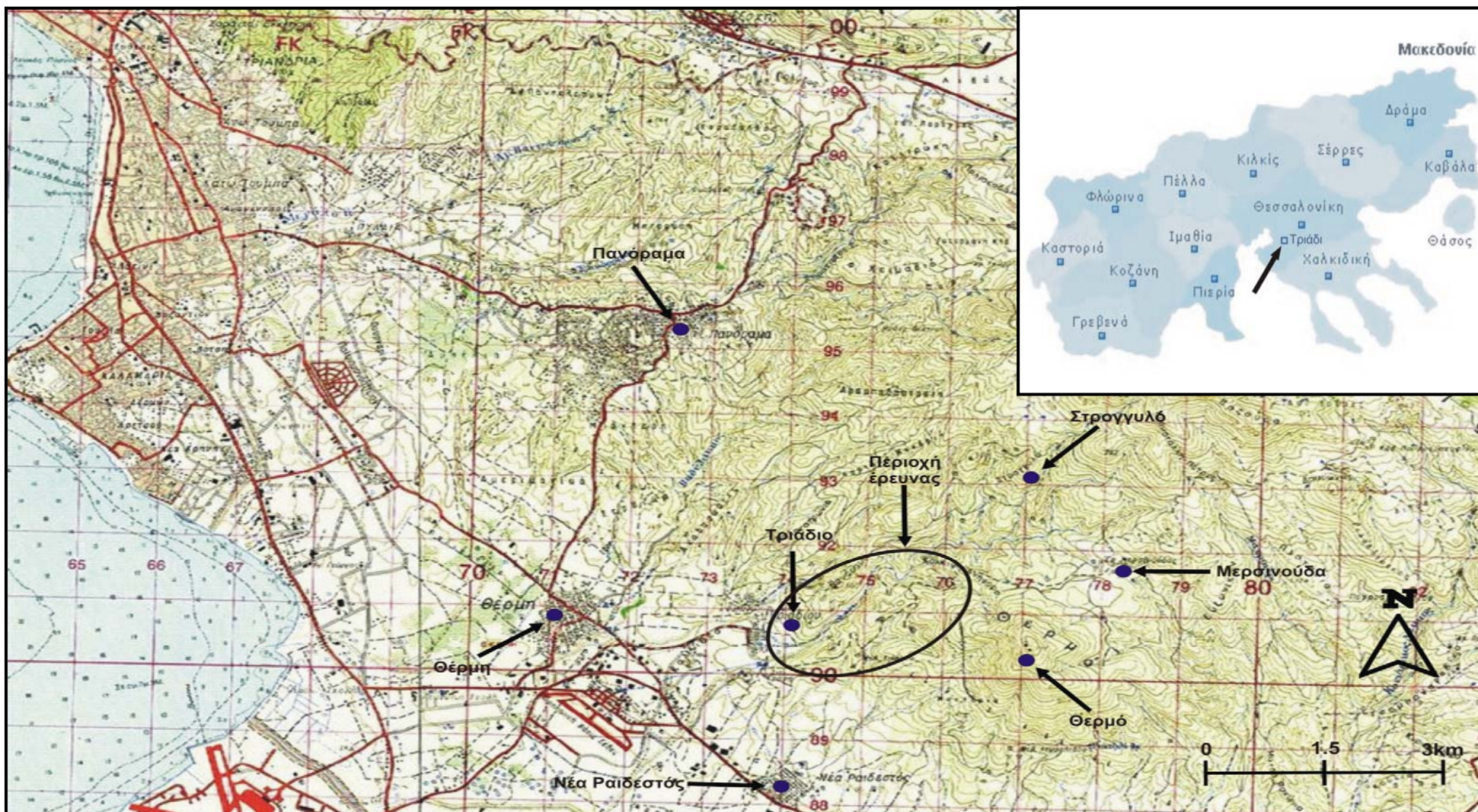
1.1 Γεωγραφική θέση της περιοχής έρευνας

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στην κεντρική Μακεδονία, και ανήκει στο Νομό Θεσσαλονίκης (Σχ.1.1.1). Βρίσκεται στις νότιες υπώρειες του όρους Χορτιάτη, περίπου 10 km νοτιοανατολικά από την πόλη της Θεσσαλονίκης και απέχει 4,5 km από το Πανόραμα και 3 km από τη Θέρμη. Γεωμορφολογικά η περιοχή είναι λοφώδης, με πολλά ρέματα και μέγιστο ύψος ανάγλυφου 300 m. Τα ρέματα που ερευνήθηκαν ξεκινούν από το ύψωμα του Θερμού (728 m), που βρίσκεται περίπου 2,8 km ανατολικά του Τριαδίου, καθώς και από τις περιοχές του Στρογγυλού και της Μερσινούδας που βρίσκονται 3,5 km και 4,5 km αντίστοιχα βορειοανατολικά του Τριαδίου σε υψόμετρο 600 m έως 800 m (Σχ. 1.1.1).

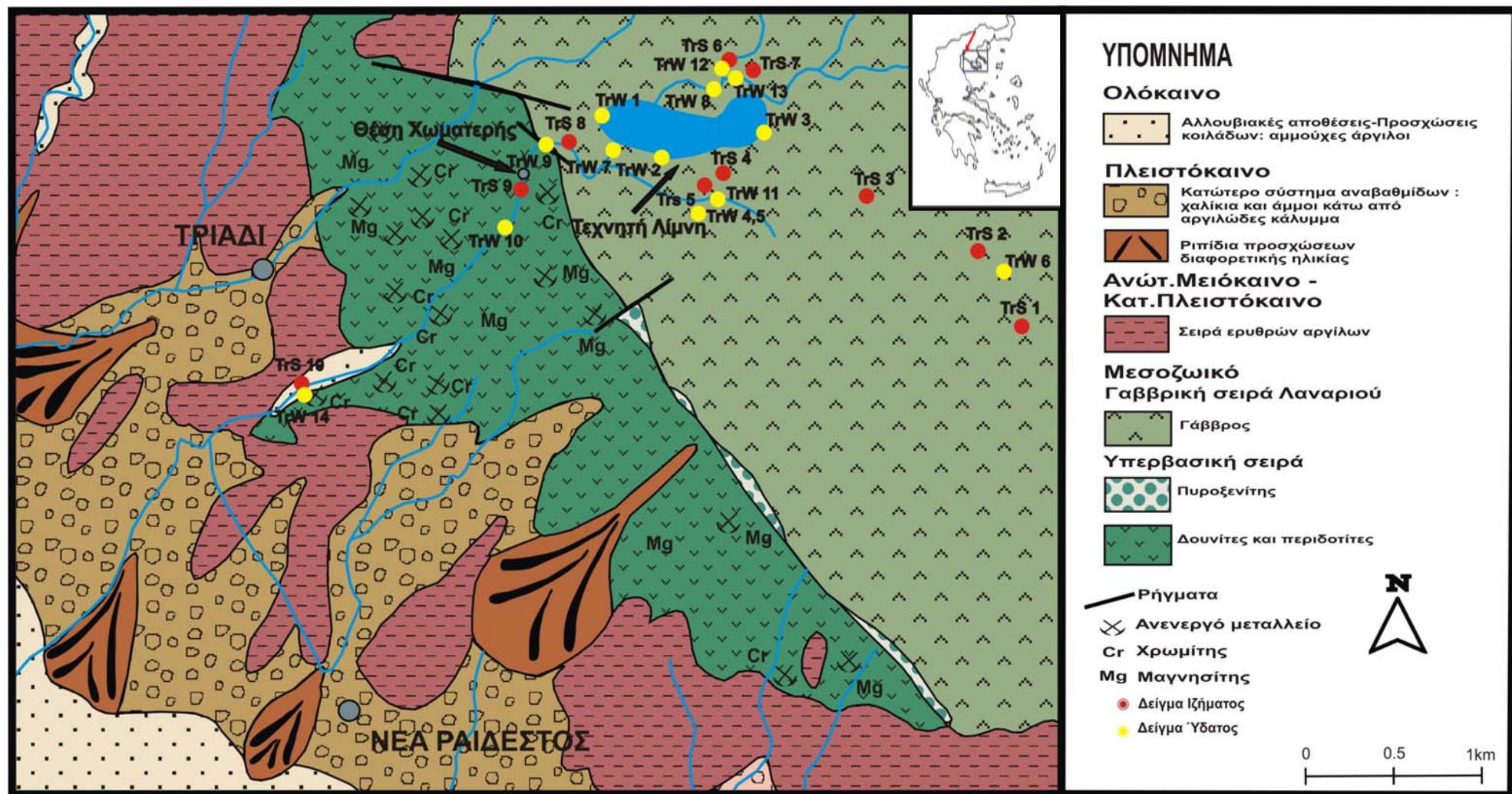
1.2 Σκοπός της εργασίας

Τα υπερβασικά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας (Σχ. 1.2.1) φιλοξενούν σε πολλές θέσεις μεταλλεύματα χρωμίτη και εμφανίσεις μαγνησίτη. Τα κοιτάσματα αυτά ήταν γνωστά, γιατί είχαν υποστεί μικρού βαθμού εκμετάλλευση κατά τη διάρκεια του δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου (Michailidis et al. 1993). Σήμερα δεν γίνεται εκμετάλλευση χρωμίτη ή μαγνησίτη, είναι όμως γνωστό ότι η ύπαρξη και μόνο κοιτασμάτων, σε παλαιά ή σύγχρονα μεταλλεία, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε ύδατα και ιζήματα.

Τα βαρέα μέταλλα, όταν είναι σε υψηλές περιεκτικότητες, ανήκουν στους πλέον τοξικούς ρύπους του περιβάλλοντος. Η ιδιαίτερη απειλή τους οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, δεν αποικοδομούνται με μικροβιακή δραστηριότητα. Αντίθετα, έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς μέσω των τροφών, του πόσιμου νερού και του αέρα και ανάλογα με το είδος δέσμευσης να μετατρέπονται σε πιο τοξικές ενώσεις (Κουιμτζής κ.ά. 1998). Τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές. Τις φυσικές πηγές αποτελούν κυρίως η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων, η αποσύνθεση των φυτών και των ζώων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι δασικές πυρκαγιές κ.ά. Παράλληλα, ο άνθρωπος με τις διάφορες δραστηριότητές του όπως π.χ. την μεταλλευτική δραστηριότητα, τις ηλεκτρολυτικές



Σχήμα 1.1.1 : Γεωγραφική θέση της περιοχής Τριάδιου (Χάρτες ΓΥΣ – Γεωγραφική Υπηρεσία Στρατού - με τροποποιήσεις).



Σχήμα 1.2.1 : Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Τριαδίου (κατά Kockel και Mollat, 1978) με τις θέσεις δειγματοληψίας υδάτων και ιζημάτων, τη θέση της χωματερής και τις θέσεις των ανενεργών μεταλλείων της περιοχής.

επιμεταλλώσεις, την καύση ανθράκων ή πετρελαίου, τη βυρσοδεψεία, την παραγωγή χάλυβα κ.ά., διοχετεύει στο περιβάλλον υψηλά ποσοστά βαρέων μετάλλων, τα οποία πέρα από ορισμένα όρια είναι επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για τη δημόσια υγεία (Papp 1994).

Στη χώρα μας κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί μια σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε ιζήματα και επιφανειακά ύδατα που βρίσκονται κοντά σε αστικές περιοχές. Επίσης, παρόμοια αύξηση έχει παρατηρηθεί σε περιοχές που επηρεάζονται άμεσα από μεταλλοφόρα πετρώματα ή περιοχές με μεταλλευτική δραστηριότητα (Mountouris et al. 2002).

Σκοπός της έρευνας αυτής είναι η μελέτη και ο προσδιορισμός των περιεκτικοτήτων των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής ανατολικά του Τριαδίου (Σχ.1.2.1) προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα τόσο για την πιθανή επιβάρυνση της περιοχής από αυτά, όσο και για την πιθανή προέλευση των μεταλλικών στοιχείων, φυσική ή ανθρωπογενής. Για το σκοπό αυτό κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθεί γεωχημική έρευνα στην περιοχή αυτή, στην οποία υπήρξε ένας ανεξέλεγκτος χώρος απόθεσης απορριμμάτων.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι εξαιτίας των εμφανίσεων χρωμίτη και μαγνησίτη δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην πιθανή επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τα στοιχεία αυτά, καθώς και σε όλους τους παράγοντες με τους οποίους επιδρά στο περιβάλλον ένας ανεξέλεγκτος χώρος απόθεσης απορριμμάτων.

2. Βαρέα Μέταλλα

2.1. Γενικά στοιχεία

Τα επίπεδα περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον καθορίζονται κυρίως από την κατανομή στο χώρο των πετρωμάτων που είναι πλούσια σε αυτά τα ιχνοστοιχεία και επηρεάζονται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από τοπικούς φυσικοχημικούς παράγοντες όπως είναι το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η παρουσία διάφορων οξειδίων (κυρίως του Fe και του Mn) και οργανικών ενώσεων, καθώς και από ανθρωπογενείς παράγοντες (Abraham and Parker 2001). Με τον τρόπο αυτό, η σύσταση του γεωλογικού υποβάθρου γίνεται ζωτικός παράγοντας και πολλές φορές ρυθμιστής της ανάπτυξης των φυτών και της υγείας των ζωικών οργανισμών. Κατά συνέπεια, η «κανονική» περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων των διάφορων πετρολογικών σχηματισμών και των αντίστοιχων εδαφών τους, είναι μία ξεχωριστή υπόθεση, όταν αυτή αντιμετωπίζεται από τη σκοπιά της Γεωχημείας Περιβάλλοντος (Plant and Raiswell 1983).

Για παράδειγμα, σε μεταλλοφόρες περιοχές με παλαιά ή/και σύγχρονη μεταλλευτική-μεταλλουργική δραστηριότητα, παρατηρούνται στο φυσικό περιβάλλον πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε στοιχεία όπως As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, και Zn που μπορούν να οδηγήσουν σε μόλυνση της χλωρίδας και πανίδας της περιοχής (Thornton and Webb 1975). Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες που προκαλούν τη ρύπανση είναι δύο ειδών: οι φυσικοί, εξαιτίας της μεταλλοφορίας της περιοχής και οι ανθρωπογενείς, εξαιτίας της εξόρυξης του μεταλλεύματος και της μεταλλουργίας (Beckett and Simms 1986).

Η βιομηχανική και αστική ανάπτυξη των τελευταίων ετών, αποτελεί επίσης μία άλλη πηγή που επιβαρύνει διεθνώς το φυσικό περιβάλλον και ιδιαίτερα τον αέρα, το νερό και το έδαφος. Όσον αφορά τα εδάφη, η επιβάρυνση αυτή είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των γεωχημικών «νεοανωμαλιών», με περιεκτικότητες που μπορεί κατά περίπτωση να είναι και 1000 φορές υψηλότερες από τις κανονικές (Davies 1980). Τα ιχνοστοιχεία που συγκεντρώνονται σ' αυτές τις «νεοανωμαλίες» είναι κυρίως μέταλλα και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα με ατομικά βάρη μεταξύ 63,546 και 200,590 (Kennish 1992) και ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 4 (Connell and Miller 1984). Μερικά από αυτά, όπως το αρσενικό, δεν είναι μέταλλα αλλά ημιμέταλλα και επειδή έχουν τοξικολογικό ενδιαφέρον, δεχόμαστε ότι ανήκουν στην

ομάδα αυτή. Γενικά, η περιεκτικότητά τους κυμαίνεται από ποσοστό επί τις εκατό (μόνο για τον Fe) μέχρι μερικά ppm.

Πολλά από τα μέταλλα όπως Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Sr, και Zn σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητα για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα φυσιολογικά επίπεδα, τότε γίνονται τοξικά και πολύ επικίνδυνα, γιατί μπορούν να οδηγήσουν σε δηλητηρίαση (Kennish 1992).

Η λήψη μετάλλων όπως Pb, Cd, Zn, As, Ba και Cr μπορεί να εκθέσει την ανθρώπινη υγεία σε μεγάλο κίνδυνο. Όσον αφορά το περιβάλλον, μπορούμε πλέον να μιλάμε για ρύπανση, επειδή τα βαρέα αυτά μέταλλα δεν ανακυκλώνονται με φυσικές διεργασίες και παραμένουν στη φύση για μεγάλο χρονικό διάστημα (Kennish 1992).

Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν σήμερα στους πλέον τοξικούς ρύπους του περιβάλλοντος. Η ιδιαίτερη απειλή των βαρέων μετάλλων οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, δεν αποικοδομούνται με μικροβιακή δραστηριότητα. Αντίθετα, έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς μέσω των τροφών, του πόσιμου νερού και του αέρα και ανάλογα με το είδος δέσμευσης να μετατρέπονται σε πιο τοξικές ενώσεις. Η βιοσυσσώρευση αυτή είναι ουσιαστικά το φαινόμενο εκείνο κατά το οποίο ορισμένες χημικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στα διάφορα μέλη της τροφικής αλυσίδας σε συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις (Κουιμτζής κ.ά. 1998).

Στον Πίνακα 2.1.1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των κυριοτέρων μετάλλων σε πετρώματα, εδάφη και νερά σύμφωνα με τον Levinson (1974). Στην συνέχεια στους Πίνακες 2.1.2 και 2.1.3 δίνονται οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων τόσο σε “κανονικά” εδάφη όσο και σε εδάφη που προέκυψαν από γεωχημικά ανώμαλα μητρικά υλικά, καθώς και οι φυσιολογικές και μορφολογικές αλλαγές των φυτών που οφείλονται στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 2.1.1. Μέση περιεκτικότητα και τοξικότητα των βαρέων μετάλλων σε ppm (Levinson 1974).

Στοιχείο	Ειδ. Βάρος	Φλοιός της Γης	Υπερβασικά πετρώματα	Βασάλτης	Αργιλικός σχιστόλιθος	Ασβεστό- λιθος	Έδαφος	Ποτάμιο νερό	Αναγκαίο σε φυτά/ζώα	Τοξικότητα
Ag	10,5	0,07	0,06	0,1	0,05	1	1	0,3	-	T
Au	19,3	0,05	0,005	0,004	0,004	0,005	-	0,002	-	-
Bi	9,8	0,17	0,02	0,15	0,18	-	-	-	-	T
Cd	8,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	1	-	-	T
Co	8,9	25	150	50	20	4	1-40	0,2	A	T
Cr	7,2	100	2000	200	100	10	5-1000	1	A	T
Cu	8,9	55	10	100	50	15	2-100	7	A	T
Fe	7,9	6*10 ⁴	0,4*10 ⁴	8,7*10 ⁴	4,7*10 ⁴	0,4*10 ⁴	2,1*10 ⁴	100	A	T
Hg	13,6	0,08	-	0,08	0,5	0,05	0.03	0,007	-	T
La	6,2	25	3,3	10,5	20	6	-	0,2	-	-
Mn	7,4	950	1300	2000	850	1100	850	7	A	-
Mo	10,2	1,5	0,3	1	3	1	2	1	A	T
Ni	8,9	75	2000	150	70	12	5-500	0,3	A	T
Pb	11,3	13	0,1	5	20	8	2-200	3	-	T
Pt	21,5	0,05	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-
Sn	7,3	2	0,5	1	4	4	10	-	A	T
Th	11,5	9,6	0,003	2,2	14	2	13	0,1	-	T
Tl	11,9	0,45	0,05	0,1	0,3	-	0,1	-	-	T
U	19,1	2,7	0,001	0,6	4	2	1	0,4	-	T
V	6,1	135	50	250	130	15	20-500	0,9	A	-
W	19,3	1,5	0,5	1	2	0,5	-	0,03	A	T
Zn	7,1	70	50	100	100	25	10-300	20	A	T
Zr	6,5	165	50	150	160	20	300	-	-	-

Πίνακας 2.1.2. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (ppm) σε εδάφη που προέρχονται από κανονικά και πλούσια σε μέταλλα εδάφη (Thornton 1975).

Κανονικές διακυμάνσεις ιχνοστοιχείων στα εδάφη (ppm)	Πλούσια σε μέταλλα εδάφη (ppm)	Πηγές	Πιθανές συνέπειες
As 5-100	Μέχρι 2500	Μεταλλοφορία	Τοξικότητα σε φυτά και ζώα
	Μέχρι 250	Μεταμορφωμένα πετρώματα γύρω από το Dartmoor	
Cd 1-2	Μέχρι 30	Μεταλλοφορία	Τοξικότητα σε φυτά και ζώα
	Μέχρι 20	Μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι του Λιθανθρακοφόρου	
Cu 2-60	Μέχρι 2000	Μεταλλοφορία	Τοξικότητα σε δημητριακά
	Μέχρι 100	Θαλάσσιοι μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι ποικίλης ηλικίας	Έλλειψη χαλκού σε αγελάδες
Ni 2-100	Μέχρι 8000	Υπερβασικά πετρώματα στη Σκωτία	Τοξικότητα σε δημητριακά και άλλα φυτά
Pb 10-150	1% ή περισσότερο	Μεταλλοφορία	Τοξικότητα σε ζώα, υπερεπάρκεια σε τρόφιμα
Se 1-2	Μέχρι 7	Θαλάσσιοι μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι στην Αγγλία και Ουαλία	Καμία συνέπεια
	Μέχρι 500	Αργιλικοί σχιστόλιθοι του Ναμουρίου στην Ιρλανδία	Χρόνια σεληνίωση σε άλογα και αγελάδες
Zn 25-500	1% ή περισσότερο	Μεταλλοφορία	Τοξικότητα σε δημητριακά

Πίνακας 2.1.3. Φυσιολογικές και μορφολογικές μεταβολές στα φυτά που οφείλονται στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων (Open University 1972).

Στοιχείο	Συνέπειες της τοξικότητας
Αργίλιο	Κοντόχονδρες ρίζες, ξήρανση των φύλλων, διάστιξη.
Βόριο	Σκούρο φύλλωμα, περιφερειακή ξήρανση των παλαιότερων φύλλων (σε ψηλές περιεκτικότητες).
Χρώμιο	Κιτρίνισμα των φύλλων με πράσινα νεύρα.
Κοβάλτιο	Λευκές ξηρές κηλίδες πάνω στα φύλλα.
Χαλκός	Ξηρές κηλίδες στα κατώτερα φύλλα από τα άκρα, πορφυρένιοι βλαστοί, λεύκανση των φύλλων με πράσινα νεύρα, νανοειδείς ρίζες.
Σίδηρος	Νανοειδείς κορυφές, χονδρές ρίζες, διαταραχή της διχοτόμησης των κυττάρων στα φυτά, με συνέπεια τη μεγάλη μεγέθυνση των πασχόντων κυττάρων.
Μαγγάνιο	Λεύκανση των φύλλων, αλλοίωση της δομής των βλαστών, ελικοειδής συστροφή και ξηρές περιοχές στην περιφέρεια των φύλλων.
Μολυβδαίνιο	Διακοπή της ανάπτυξης, κιτρινο-πορτοκαλί απόχρωση.
Νικέλιο	Λευκές ξηρές κηλίδες στα φύλλα.
Ουράνιο	Ασυνήθης αριθμός χρωματοσωμάτων στον πυρήνα, ασυνήθιστα σχηματισμένα φρούτα, έμμισχος ροζέττα φύλλων.
Ψευδάργυρος	Λεύκανση των φύλλων με πράσινα νεύρα, λευκοί νανώδεις τύποι, ξηρές περιοχές στις άκρες των φύλλων, νανοειδείς ρίζες.

2.2. Συμμετοχή και συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων σε φυσικούς αποδέκτες

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν για τα βαρέα μέταλλα που εξετάζονται στη παρούσα εργασία μερικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία (Kabata-Pendias and Pendias 1992). Στη συνέχεια θεωρείται σκόπιμο να αναφερθούν ορισμένα στοιχεία για το έδαφος και τα βαρέα μέταλλα που θα είναι χρήσιμα στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων και τέλος για την τοξικότητα των παραπάνω μετάλλων:

- ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Εμφανίζεται στη φύση σε δύο σθένη, δισθενές και τρισθενές. Είναι σχετικά ευκίνητο σε οξειδωτικά όξινα περιβάλλοντα αλλά εξαιτίας της μεγάλης του απορρόφησης από τα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου δεν μεταναστεύει σε διαλυτή μορφή. Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης στην συμπεριφορά του κοβαλτίου τα αργιλικά ορυκτά και το οργανικό υλικό.

- ΧΡΩΜΙΟ

Στα εδάφη απαντάται κυρίως με την τρισθενή του μορφή σε μικτά οξείδια χρωμίου και σιδήρου. Οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι ελάχιστα ευκίνητες (σε pH 5,5 καθιζάνει σχεδόν ολοκληρωτικά), γι' αυτό θεωρούνται πολύ σταθερές σε αντίθεση με την εξασθενή του μορφή που είναι πολύ ασταθής και κινητοποιείται πολύ εύκολα σε όξινα και αλκαλικά εδάφη. Γι' αυτό η εξασθενής μορφή είναι εκείνη που μπορεί να γίνει τοξική για φυτά και ζώα.

- ΑΡΣΕΝΙΚΟ

Στο περιβάλλον απαντάται σε πολλά σθένη και σε ανόργανες και οργανικές μορφές που έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ανόργανες τρισθενείς του μορφές είναι περισσότερο τοξικές από τις πεντασθενείς (USEPA 2001). Το αρσενικό είναι ένα ευαίσθητο στην οξειδοαναγωγή στοιχείο και η παρουσία, κατανομή, και κινητικότητά του εξαρτάται από την αλληλεπίδραση διάφορων γεωχημικών παραγόντων συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, του pH, της μικροβιακής δραστηριότητας και της χημείας των υδάτων (MPCA 1998).

- ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Εμφανίζεται κυρίως σε μορφή θειικών ενώσεων ή υποκαθιστά το δισθενές μαγνήσιο σε πυριτικά ορυκτά. Κατά την αποσάθρωση είναι ευκίνητος και η διαλυτοποίηση των ορυκτών του οδηγεί στην κινητοποίηση της δισθενούς μορφής του ψευδαργύρου, ιδιαίτερα σε όξινα, οξειδωτικά περιβάλλοντα. Ο ψευδάργυρος επίσης απορροφάται εύκολα από οργανικό υλικό και γι' αυτό στα περισσότερα εδάφη συγκεντρώνεται στους επιφανειακούς ορίζοντες. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα του ψευδαργύρου στα εδάφη είναι τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξείδια και το pH.

- ΝΙΚΕΛΙΟ

Είναι ευκίνητο κατά την αποσάθρωση και καθιζάνει μαζί με οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου. Τα δισθενή κατιόντα του νικελίου είναι σχετικά σταθερά σε υδάτινα διαλύματα και ικανά να μεταναστεύουν σε μεγάλες αποστάσεις. Στους επιφανειακούς εδαφικούς ορίζοντες το νικέλιο εμφανίζεται κυρίως σε οργανικές μορφές. Γενικά, η διαλυτότητα του νικελίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH. Η κατανομή του στο έδαφος εξαρτάται είτε από την παρουσία οργανικού υλικού είτε από τα άμορφα οξείδια και τα αργιλικά ορυκτά.

- ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Εμφανίζεται κυρίως με τη δισθενή του μορφή (αν και είναι γνωστός και με τετρασθενή μορφή) και σχηματίζει ορυκτά σχετικά αδιάλυτα στο φυσικό νερό. Κατά

την αποσάθρωση τα σουλφίδια του μολύβδου οξειδώνονται αργά και ενσωματώνονται σε αργιλικά ορυκτά, σε οξειδία του μαγγανίου και σιδήρου και σε οργανικό υλικό. Ο μολύβδος θεωρείται το λιγότερο ευκίνητο από τα βαρέα μέταλλα και η συγκέντρωσή του στα εδάφη εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση του μητρικού πετρώματος. Αυξημένες τιμές pH οδηγούν σε καθίζηση του μολύβδου με μορφή υδροξειδίων, φωσφορικών, ανθρακικών και οργανικών ενώσεων.

- ΧΑΛΚΟΣ

Θεωρείται μη ευκίνητο στοιχείο και γι' αυτό η συγκέντρωσή του στα εδάφη δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Τον κύριο ρόλο για τη συμπεριφορά του χαλκού παίζει το οργανικό υλικό. Τα χουμικά και φουλβικά οξέα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το χαλκό, όταν εμφανίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ το οργανικό υλικό είναι εκείνο που μπορεί να προκαλέσει αρκετές αντιδράσεις του χαλκού με ανόργανα συστατικά του εδάφους.

2.3. Έδαφος και βαρέα μέταλλα

Το έδαφος ως τμήμα του γήινου οικοσυστήματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο γεωχημικό κύκλο των μετάλλων. Η σύσταση του εδάφους επηρεάζεται κυρίως από τα μητρικά υλικά. Η κατανομή των μετάλλων στα πρωτογενή ορυκτά διαφέρει ανάμεσα στους διάφορους εδαφικούς ορίζοντες, ενώ ο βαθμός της αποσάθρωσης των μητρικών υλικών επηρεάζει τη συγκέντρωση των μετάλλων στα εδάφη (Kabata-Pendias and Pendias 1992). Για τον τρόπο σύνδεσης των ιχνοστοιχείων στα ορυκτά θεωρείται πιο πιθανό ότι υποκαθιστούν στοιχεία στο πλέγμα των ορυκτών ή καταλαμβάνουν κενές θέσεις σ' αυτό (Kabata-Pendias and Brummer 1991). Η απορροφητική ικανότητα κάποιων συστατικών των εδαφών (π.χ. φωσφορικά, ανθρακικά, θειικά ιόντα) για βαρέα μέταλλα είναι μεγάλη και γι' αυτό μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις (Lindsay 1979).

2.3.1. Εκτίμηση της μόλυνσης των εδαφών

Η παρουσία ή/και η προσθήκη κάποιων μετάλλων στα εδάφη σε επίπεδα που θα μπορούσαν να έχουν δηλητηριώδη αποτελέσματα θεωρείται ότι αποτελούν μόλυνση. Σύμφωνα με τους Mattigod and Page (1983), διακρίνουμε δύο κατηγορίες επιβλαβών επιπτώσεων:

Στην πρώτη κατηγορία οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μπορεί να μην επιδρούν στην ανάπτυξη της βλάστησης αλλά να προκαλούν προβλήματα υγείας σε ανώτερους οργανισμούς που καταναλώνουν τη βλάστηση, ενώ στην δεύτερη

κατηγορία οι συγκεντρώσεις των μετάλλων επιδρούν στην ανάπτυξη της βλάστησης (φυτοτοξικά επίπεδα).

2.3.2. Πηγές και τύποι μόλυνσης

- **Συγκεντρώσεις μετάλλων κάτω από φυσικές συνθήκες**

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα εδάφη είναι αποτέλεσμα των παραγόντων που επιδρούν στο σχηματισμό των εδαφών κατά τη διάρκεια του χρόνου. Ο κύριος παράγοντας που υπαγορεύει τη συγκέντρωση των μετάλλων στα εδάφη είναι η σύσταση του μητρικού υλικού. Ο εμπλουτισμός ή η έκπλυση των μετάλλων στα εδάφη μπορεί να εξεταστεί με βάση τις σχετικές κινητικότητες των μετάλλων κάτω από τις συνθήκες αποσάθρωσης (Andrew-Jones 1968).

- **Συγκεντρώσεις μετάλλων κάτω από ανθρωπογενείς συνθήκες**

Η μόλυνση των εδαφών από μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης μπορεί να είναι αποτέλεσμα τόσο εσκεμμένης όσο και τυχαίας ανθρώπινης δραστηριότητας. Γενικά μπορεί να χωριστούν σε σημειακές και μη σημειακές πηγές. Οι σημειακές πηγές (όπως οι βιομηχανίες, η κυκλοφορία των οχημάτων, οι μεταλλευτικές - μεταλλουργικές δραστηριότητες κ.ά.) προέρχονται από μη εσκεμμένες ανθρώπινες ενέργειες και βρίσκονται σε γειτονία με τα μολυσμένα εδάφη, οπότε μπορούν να ανιχνευθούν. Οι μη σημειακές πηγές (όπως οι λυματολάσπες, η ιπταμένη τέφρα, τα λιπάσματα, τα ζιζανιοκτόνα κ.ά.) προέρχονται από εσκεμμένες ανθρώπινες ενέργειες δεν βρίσκονται συνήθως σε γειτονία με τα μολυσμένα εδάφη και γι' αυτό είναι δύσκολο να ανιχνευθούν (Mattigod and Page 1983).

2.4. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Την ομάδα των σημαντικότερων βαρέων μετάλλων αποτελούν όπως αναφέρθηκε τα στοιχεία Co, Cr, As, U, Zn, Ni, Pb, Cd, Cu, V, Zr, Mo, Ga και Hg. Καθένα από αυτά έχει τα δικά του χαρακτηριστικά και τις δικές του βλαβερές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή των φυσικών συγκεντρώσεων και των βλαβερών επιδράσεων επιλεγμένων βαρέων μετάλλων.

2.4.1. Κοβάλτιο (Co)

Οι συγκεντρώσεις του κοβαλτίου στα πυριγενή πετρώματα και τους σχιστόλιθους κυμαίνονται από 3 ppm μέχρι 25 ppm, αν και μπορούν να υπερβούν τα 100 ppm σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις του

κοβαλτίου σε ψαμμίτες και ασβεστόλιθους είναι συνήθως μικρότερες του 1 ppm. Οι συγκεντρώσεις στα εδάφη ποικίλλουν ανάλογα με το μητρικό υλικό, αλλά συνήθως δεν ξεπερνούν τα 5 ppm (MPCA 1998). Σύμφωνα με τον Wedepohl (1991), η μέση περιεκτικότητα του Co στους σχιστόλιθους είναι 19 ppm, στους ασβεστόλιθους 2 ppm και στους γνεύσιους 13 ppm. Για το φλοιό της Γης είναι 15 ppm κατά μέσο όρο. Η μέση τιμή του για τα εδάφη είναι 8 ppm (Bowen 1966, Schrauzer 1991) και για τα ποτάμια ύδατα 0,2 ppm (Wedepohl 1991).

Η έκθεση του ανθρώπου στο κοβάλτιο πραγματοποιείται κυρίως μέσω της εισπνοής του αέρα και της κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων και νερού. Γενικά, η έκθεση που προκύπτει από τα τρόφιμα είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι από το πόσιμο νερό και τον αέρα. Τα άλατα του Co προκαλούν στον άνθρωπο βλάβες στο ήπαρ και στους νεφρούς, ενώ σε περίπτωση έκθεσης του ανθρώπου στο ραδιενεργό Co^{60} υπάρχει κίνδυνος καρκινογένεσης (MPCA 1998).

2.4.2. Χρώμιο (Cr)

Η μέση περιεκτικότητα του χρωμίου στο νερό των ποταμών είναι 1-10 mg/l, ενώ για τα ιζήματα είναι 70-90 ppm (Gauglhofer and Bianchi 1991). Ο Wedepohl (1991) δίνει για τον ηπειρωτικό φλοιό μέση περιεκτικότητα τα 88 ppm και ειδικότερα για τους σχιστόλιθους 90 ppm και για τους γνεύσιους 76 ppm. Οι συγκεντρώσεις του στα πυριγενή πετρώματα συνήθως υπερβαίνουν τα 100 ppm, ενώ στους ψαμμίτες και ασβεστόλιθους είναι χαμηλότερες. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι τα 5 mg/l (Fantoni et al. 2002).

Η έκθεση του ανθρώπου στο χρώμιο μπορεί να γίνει μέσω της πέψης των τροφών ή κατάποσης υδάτων πλούσιων σε χρώμιο, της εισπνοής του αέρα με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο (μεγαλύτερη από $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), της καθημερινής επαφής του δέρματος σε έναν μολυσμένο εργασιακό χώρο ή της διαβίωσης κοντά σε ανεξέλεγκτους χώρους αποβλήτων και απορριμμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν το χρώμιο (Allen 2003).

Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο που βοηθά τον οργανισμό να χρησιμοποιήσει τα σάκχαρα, τις πρωτεΐνες και το λίπος. Αν και το Cr^{+3} είναι μια ευεργετική θρεπτική ουσία, πρέπει να αποφευχθεί σε υπερβολικές δόσεις. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Εισπνεόμενο σε υψηλή περιεκτικότητα στον αέρα μπορεί να προκαλέσει από απλούς αρχικά ερεθισμούς στη μύτη, έως έλκος. Η επαφή του ανθρώπου με ορισμένες ενώσεις του Cr^{+6} μπορεί να προκαλέσει ποικίλους ερεθισμούς στο δέρμα, ενώ η κατανάλωση υψηλών ποσών Cr^{+6} μπορεί να

προκαλέσει σπασμούς, προβλήματα στους νεφρούς και το ήπαρ, καρκίνο και τελικά το θάνατο (Allen 2003).

2.4.3. Αρσενικό (As)

Η συγκέντρωση του αρσενικού σε καθαρά νερά είναι 1-10 µg/l, αλλά φτάνει τα 100-5000 µg/l σε περιοχές έντονης μεταλλευτικής δραστηριότητας (Fordyce 1995). Η μέση συγκέντρωσή του στα εδάφη είναι 7 ppm αλλά μπορεί να φτάσει και τα 1000 ppm σε πολύ επιβαρημένα εδάφη (Peterson et al. 1981, Merian 1984). Η Ευρωπαϊκή Ένωση προτείνει ως ανώτατο όριο στα εδάφη τα 20 ppm. Για το πόσιμο νερό, τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνουν ως ανώτατο όριο τα 10 µg/l (Ανθεμίδης κ.ά. 2002).

Στο γήινο φλοιό η μέση περιεκτικότητα σε αρσενικό είναι 3 ppm (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Ειδικότερα, στα πυριγενή πετρώματα η περιεκτικότητά του κυμαίνεται από 0,2 ppm μέχρι 9 ppm στα βασικά μέλη, από 0,5 ppm μέχρι 5,8 ppm στα ενδιάμεσα, μέχρι 14 ppm στα γρανιτικά και από 0,5 ppm μέχρι 12,2 στα όξινα ηφαιστειακά μέλη. Οι ψαμμίτες περιέχουν αρσενικό από 0,5 ppm μέχρι 10 ppm και τα ανθρακικά πετρώματα από 0,5 ppm μέχρι 23 ppm. Στα μεταμορφωμένα πετρώματα η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 0,5 ppm μέχρι 70 ppm (MPCA 1998).

Το αρσενικό είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο και η παρουσία του έχει συνδεθεί με κρούσματα καρκίνου. Η τοξικότητά του στον άνθρωπο εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το μέγεθος της έκθεσης σε αυτό. Στην Κεντρική Μακεδονία περίπου 30000 κάτοικοι καταναλώνουν πόσιμο νερό που περιέχει αρσενικό πάνω από το επιτρεπτό όριο των 10 µg/l και σε μερικές αρδευτικές γεωτρήσεις η περιεκτικότητα είναι πάνω από 70 µg/l (Μελαδιώτης κ.ά. 2002). Τα υψηλά ποσοστά As μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο των πνευμόνων, καρκίνο του δέρματος, καθώς και μια σπάνια μορφή καρκίνου στο συκώτι, περιφερειακή νευροπάθεια, παράλυση, κώφωση, προβλήματα στο γαστρεντερικό σύστημα κ.ά. (Fergusson 1990).

2.4.4. Ψευδάργυρος (Zn)

Η μέση περιεκτικότητά του ψευδαργύρου στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 69 ppm και στα μεταμορφωμένα πετρώματα 65 ppm (Wedepohl 1991). Στους γρανίτες, γρανοδιορίτες και περιδοίτες κυμαίνεται από 48 ppm έως 56 ppm και στους σχιστόλιθους βρίσκεται κατά μέσο όρο στα 100 ppm (Maynard 1983). Η περιεκτικότητά του σε μη μολυσμένα εδάφη κυμαίνεται από 10 ppm έως 300 ppm και

σε εδάφη κοντά στο μητρικό πέτρωμα είναι κατά μέσο όρο 20 ppm (Machelett et al. 1984). Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό που προτείνεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization - WHO) είναι 3 mg/l.

Η κύρια οδός απορρόφησης του ψευδαργύρου στον οργανισμό είναι το αναπνευστικό και το γαστρεντερικό σύστημα και κάτω από ορισμένες συνθήκες το δέρμα (Underwood 1977). Η υπερβολική απορρόφηση Ζη από τον οργανισμό προκαλεί διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος (κυρίως του ανωτέρου), υποχρωμική αναιμία και δερματίτιδα. Επιπλέον μπορεί να προκαλέσει ναυτία, πονοκέφαλο και γαστρεντερικές διαταραχές, εξαιτίας της καταστροφής του βλεννογόνου που προκαλείται από το σχηματισμό $ZnCl_2$ στο στομάχι, ως προϊόν αντίδρασης μεταξύ Ζη και γαστρικών υγρών (Solomonos 1980).

2.4.5. Νικέλιο (Ni)

Η μέση περιεκτικότητα του νικελίου στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 45 ppm, στους σχιστόλιθους 68 ppm και στους γνεύσιους 26 ppm (Wedepohl 1991). Οι συγκεντρώσεις του νικελίου κυμαίνονται από 2000 ppm στα υπερβασικά πυριγενή πετρώματα, σε περίπου 100 ppm στους βασάλτες και 50 ppm ή λιγότερο σε ιζηματογενή πετρώματα και σε γρανίτες. Οι μέσες συγκεντρώσεις νικελίου στα εδάφη είναι περίπου 50 ppm, αλλά μπορούν να φτάσουν και μέχρι 7000 ppm σε εδάφη που προκύπτουν από την αποσάθρωση σερπεντινίτη (MPCA 1998).

Η εισαγωγή του νικελίου στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται κυρίως από την κατανάλωση δημητριακών και λαχανικών με υπερεπάρκεια νικελίου. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι φυτικοί οργανισμοί περιέχουν πολύ περισσότερο νικέλιο από τους ζωικούς (Peterson 1979), ενώ υπάρχουν και ορισμένα είδη φυτών που συσσωρεύουν το νικέλιο και αποτελούν δείκτες για τα πλούσια σε νικέλιο εδάφη. Η σκόνη και ο καπνός νικελίου αναγνωρίζονται ως ενδεχομένως καρκινογόνα, καθώς η υπερεπάρκεια νικελίου έχει θεωρηθεί υπεύθυνη για καρκινογενέσεις τόσο στον άνθρωπο (Flessel et al. 1980), όσο και στα ζώα (Furst 1971).

2.4.6. Μόλυβδος (Pb)

Η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 15 ppm (Wedepohl 1991). Τα ακόλουθα πετρώματα παρουσιάζουν τις εξής περιεκτικότητες: οι άμμοι, τα κροκαλοπαγή και οι αργιλικοί σχιστόλιθοι από 5 ppm έως 25 ppm, οι γνεύσιοι και οι μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι 16 ppm (Wedepohl 1991), ενώ οι μέσες περιεκτικότητες μολύβδου στους γάββρους είναι περίπου 2 ppm και στους γρανίτες

20 ppm. Η περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι 5-40 ppm σε απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές και 10-50 ppm σε αστικές περιοχές (MPCA 1998). Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη το όριο ασφαλείας είναι τα 100 ppm (Kloke 1980). Εξαιτίας της απόθεσής του στο έδαφος από την ατμόσφαιρα, τα ανώτερα στρώματα των εδαφών περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες από τα κατώτερα. Στο πόσιμο νερό, τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνουν ως ανώτατο όριο τα 10 µg/l.

Ο μόλυβδος είναι ένα στοιχείο σχετικά διαδομένο στο στερεό φλοιό της γης και επομένως διαθέσιμο στον άνθρωπο. Ανήκει στην κατηγορία των περισσότερων τοξικών βαρέων μετάλλων, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι ενώσεις του είναι δηλητηριώδεις, γι' αυτό δεν κατασκευάζονται πλέον οικιακά σκεύη από αυτό το μέταλλο, όπως γινόταν παλαιότερα. Το 30-50% του εισπνεόμενου μολύβδου απορροφάται στο αίμα και προκαλεί αρχικά διατάραξη του αιμοποιητικού συστήματος, συνδεδεμένη με αυξημένη συγκέντρωση του στοιχείου στους ιστούς και στα οστά. Μόλις, λοιπόν, εισχωρήσει ο μόλυβδος στο αίμα, περίπου το 10% αποβάλλεται από τον οργανισμό, ενώ το υπόλοιπο φτάνει στα οστά και στους ιστούς όπου και παραμένει για δεκαετίες. Για να γίνει κατανοητό το μέγεθος της τοξικότητάς του, αναφέρεται ότι κάθε χρόνο στις Η.Π.Α., 12000 με 16000 παιδιά ηλικίας κάτω των 9 ετών, δέχονται θεραπευτική αγωγή για οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο και περίπου 200 πεθαίνουν. Το 30% όσων επιβιώνουν υποφέρουν από παράλυση, τύφλωση και νοητική καθυστέρηση (Tyler Miller 1999).

2.4.7. Χαλκός (Cu)

Σύμφωνα με τον Wedepohl (1991) η μέση περιεκτικότητα του Cu στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 31 ppm. Ο Scheinberg (1991) δίνει περιεκτικότητα για τα πυριγενή πετρώματα από 50 ppm έως 90 ppm. Η περιεκτικότητα στα εδάφη κυμαίνεται από 13 ppm έως 24 ppm (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Σε καλλιεργήσιμα εδάφη το μέγιστο επιτρεπτό όριο είναι 100 ppm (Kloke 1980). Σε μη μολυσμένα ποτάμια η περιεκτικότητά του στο νερό φθάνει τα 0,8 mg/l (Huy et al. 2002). Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency) το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι 1,3 mg/l.

Το κατιόν Cu^{2+} είναι η τοξικότερη μορφή χαλκού. Παρά το γεγονός αυτό οι περιπτώσεις τοξικότητας του Cu είναι πολύ σπάνιες (USEPA 1987). Έχει αναφερθεί η περίπτωση του πυρετού ατμών μετάλλων (metal fume fever), που έχει συμπτώματα παρόμοια με τη γρίπη και προσβάλλει τους εργαζόμενους που

εκθέτονται σε λεπτές σκόνες χαλκού (< 0,1 mg Cu/m³), σκόνες οξειδίων χαλκού κ.ά. Ο απορροφούμενος Cu μεταφέρεται σύμφωνα με το IPCS (1998) από το αίμα στο ήπαρ και στα άλλα κύρια όργανα, όπως είναι η καρδιά, ο εγκέφαλος, οι νεφροί και οι μύες. Ως εκ τούτου, η χρόνια έκθεση στον Cu συνδέεται με διάφορες διαταραχές της υγείας, όπως αναπνευστικές, γαστρεντερικές, νευρολογικές, δερματολογικές, αιματολογικές κ.ά.

2.5. Περιεκτικότητες και επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στα ύδατα

Προκειμένου να καθοριστούν οι φυσιολογικές περιεκτικότητες και τα επιτρεπτά όρια των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, έχουν γίνει χημικές αναλύσεις από πολλούς ερευνητές και έχουν μετρηθεί τιμές τόσο σε εδάφη τα οποία δεν έχουν επηρεαστεί από τον ανθρώπινο παράγοντα, όσο και σε αυτά που έχουν επηρεαστεί. Για το σκοπό αυτό, λαμβάνεται υπόψη η αναλογία φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης. Ωστόσο, σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές ο διαχωρισμός είναι εξαιρετικά δύσκολος, γιατί είναι σχεδόν αδύνατο να βρεθεί εντελώς ανεπηρέαστο έδαφος (Romic and Romic 2003). Στον πίνακα 2.5.1. φαίνεται η μέση φυσική συγκέντρωση των Cd, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό, όπως προσδιορίστηκε από τον Wedepohl (1991).

Πίνακας 2.5.1: Μέση συγκέντρωση μετάλλων στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (Wedepohl 1991).

Cd	0,1 mg/kg	Ni	19 mg/kg	Mn	530 mg/kg
Cu	14 mg/kg	Pb	17 mg/kg	Zn	52 mg/kg

Οι περιεκτικότητες και τα επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων του χρωμίου δεν είναι τα ίδια παγκοσμίως. Στη Γερμανία για παράδειγμα, σύμφωνα με τον Kloeke (1980) η κανονική περιεκτικότητα του χρωμίου στα εδάφη ανέρχεται από 2 ppm έως 50 ppm (Πιν. 2.5.2), ενώ η ανώτατη επιτρεπτή τιμή του είναι 100 ppm. Μετά από νέες έρευνες (Kloeke and Eikmann 1991, Kabata-Pendias 1995) οι τιμές των ορίων άλλαξαν και μερικά από αυτά μειώθηκαν (Cd<2 ppm, Cu<50 ppm), ενώ άλλα αυξήθηκαν (Cr<200 ppm, Pb<500 ppm). Ωστόσο, τα μέγιστα επιτρεπτά όρια που θεσπίστηκαν από τον Kloeke (1980) χρησιμοποιούνται ακόμα σε πολλές χώρες.

Με τον ίδιο τρόπο, κάθε κράτος καθορίζει τα δικά του όρια, τα οποία κυμαίνονται από χώρα σε χώρα και από περιοχή σε περιοχή, ενώ αλλού αποτελούν οδηγίες και αλλού νομοθετικές ρυθμίσεις (Lacatusu 1998).

Πίνακας 2.5.2: Κανονικές τιμές και ανώτατα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων σε εδάφη (Kloke 1980).

Χημικό Στοιχείο	Κανονική Περιεκτικότητα (ppm)	Ανώτατα Επιτρεπτά Όρια (ppm)
Cd	0,1-1,0	3
Co	1-10	50
Cr	2-50	100
Cu	1-20	100
Ni	2-5	50
Pb	0,1-20	100
Zn	3-50	300

Σύμφωνα με την Kabata-Pendias (1995), οι χώρες που αντιμετωπίζουν μεγαλύτερα προβλήματα μόλυνσης, όπως η Μεγάλη Βρετανία και η Γερμανία, έχουν θέσει αυστηρότερες τιμές από αυτές που δεν αντιμετωπίζουν τέτοια φαινόμενα σε μεγάλο βαθμό (Αυστρία, Καναδάς) (Πιν. 2.5.3).

Πίνακας 2.5.3: Τιμές μέγιστων επιτρεπτών ορίων για βαρέα μέταλλα σε εδάφη (ppm) σε διάφορες χώρες (Kabata-Pendias and Pendias 1992).

Βαρέα Μέταλλα	Αυστρία	Καναδάς	Πολωνία	Ιαπωνία	Μεγάλη Βρετανία	Γερμανία
Cd	5	8	3	-	3	2
Co	50	25	50	50	-	-
Cr	100	75	100	-	50	200
Cu	100	100	100	125	100	50
Ni	100	100	100	100	50	100
Pb	100	200	100	400	100	500
Zn	300	400	300	250	300	300

3. Χρώμιο και μαγνήσιο – πηγές και εφαρμογές

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια εκτενής αναφορά σε δύο στοιχεία, το Cr και το Mg, που υπάρχουν σε υψηλές περιεκτικότητες στην περιοχή έρευνας. Παρουσιάζονται στοιχεία για τις πηγές, τις χρήσεις, τις εκπομπές τους στο περιβάλλον, τις περιεκτικότητες και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια σε εδάφη και ιζήματα καθώς και τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία.

3.1. Χρώμιο

Το χρώμιο βρίσκεται σε υψηλή περιεκτικότητα μέσα στον χρωμίτη και στον κροκοϊτή (Εικ. 3.1.1). Ο χρωμίτης είναι μαύρος και θαμπός, ενώ ο κροκοϊτης που αποτελεί εξαιρετικά σπάνιο ορυκτό, έχει χρώμα λαμπερό πορτοκάλι (Allen 2003).



Εικ. 3.1.1. Ορυκτά του χρωμίου (Cr): α) χρωμίτης και β) κροκοϊτης

Γενικά, το χρώμιο με μέση περιεκτικότητα 185 ppm, αποτελεί το 13^ο πιο διαδομένο στοιχείο στον φλοιό της Γης και με περιεκτικότητα 0,2 mg/l το 26^ο πιο διαδομένο στοιχείο στο θαλασσινό νερό (Papp 1994). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.4.2, η μέση περιεκτικότητά του στα ιζήματα είναι 70-90 ppm (Gauglhofer and Bianchi 1991), στα εδάφη είναι περίπου 100 ppm, ενώ το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι τα 5 mg/l (Fantoni et al. 2002).

Στους διάφορους οργανισμούς και στο περιβάλλον βρίσκεται όπως αναφέρθηκε σε τρισθενή μορφή (Cr^{+3}), η οποία αποτελεί την πιο σταθερή μορφή και σε εξασθενή μορφή (Cr^{+6}) που αποτελεί την πιο τοξική μορφή. Οι δύο αυτές μορφές παρουσιάζουν διαφορετικές γεωχημικές ιδιότητες. Στο έδαφος απαντάται σε ενώσεις αδιάλυτων οξειδίων με μικρή κινητικότητα. Στο νερό βρίσκεται είτε σε διαλυτή μορφή είτε συμμετέχει στη δομή αργιλικών ή οργανικών υλικών (USEPA 1999). Να

σημειωθεί εδώ ότι οι ενώσεις του Cr^{+3} είναι πολύ πιο δυσδιάλυτες συγκριτικά με αυτές του Cr^{+6} (Papp 1994).

3.1.1. Πηγές χρωμίου

Το χρώμιο εξάγεται κυρίως από τα μεταλλεύματα χρωμίτη. Οι σημαντικότερες σε παραγωγή χρωμίου χώρες είναι η Νότια Αφρική, το Καζακστάν, η Ινδία, και η Τουρκία, οι οποίες το 2001 κάλυψαν περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής (Papp 2002). Η Νότια Αφρική με περισσότερο από 45% της παγκόσμιας παραγωγής είναι ο σημαντικότερος προμηθευτής χρωμίου στις δυτικές βιομηχανικές χώρες, ενώ το Καζακστάν με 15% έρχεται στην δεύτερη θέση και η Ινδία στην τρίτη με ποσοστό 11% (Τσιραμπίδης 2005).

3.1.2. Χρήσεις του χρωμίου

Το χρώμιο χρησιμοποιείται κυρίως στη χημική βιομηχανία, στη μεταλλουργία, αλλά και για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Οι Ευρωπαϊκές χώρες καθώς και η Αμερική δεν έχουν σημαντικά κοιτάσματα χρωμίτη, με αποτέλεσμα να αναγκάζονται να εισάγουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου, καθώς το χρώμιο θεωρείται επιπλέον ζωτικής σημασίας μέταλλο για την εθνική άμυνα μιας χώρας αφού χρησιμοποιείται στην παραγωγή χάλυβα και ειδικών κραμάτων για την αεροναυπηγική και τη στρατιωτική βιομηχανία. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 87% του χρωμίου καταναλώνεται από τις βιομηχανίες μεταλλουργίας, το 10% από τις χημικές βιομηχανίες και το 3% από τις πυρίμαχες βιομηχανίες (Papp 1994). Το 2001 οι Ηνωμένες Πολιτείες κατανάλωσαν κατ' εκτίμηση το 14% της παγκόσμιας παραγωγής μεταλλεύματος χρωμίτη υπό μορφή διάφορων εισαγόμενων υλικών όπως: μέταλλευμα χρωμίτη, χημικές ενώσεις, σιδηροκράματα και άλλα μέταλλα (Papp 2002). Η κατανάλωση σιδηροκραμάτων και μετάλλων χρωμίου αφορούσε κυρίως την παραγωγή ανοξειδωτού και ανθεκτικού σε μεγάλες θερμοκρασίες χάλυβα και διάφορων υπερκραμάτων. Το κόστος της κατανάλωσης χρωμίου υπολογίστηκε περίπου στα 327 εκατομμύρια δολάρια το 2001 (Papp 2002).

3.1.3. Εκπομπές χρωμίου στο περιβάλλον

Το χρώμιο εντοπίζεται σε χαμηλές περιεκτικότητες στο περιβάλλον και σε αυτό συμβάλλουν και οι φυσικές διεργασίες διάβρωσης, οι οποίες βοηθούν στην αποδέσμευση του χρωμίου όπως ο άνεμος που μεταφέρει μικρά σωματίδια του εδάφους, ο ψεκασμός αλάτων από το θαλασσινό νερό (sea salt spray), η ηφαιστειότητα, οι δασικές πυρκαγιές αλλά και άλλες φυσικές διεργασίες. Όλες οι

διεργασίες αυτές αποδεσμεύουν χρώμιο στο έδαφος, το νερό και τον αέρα. Στον αέρα, οι ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται συνήθως με τη μορφή λεπτών κόκκων σκόνης, που τελικά αποθέτονται στο έδαφος και στο νερό. Σύμφωνα με τον Allen (2003), το χρώμιο συνδέεται στενά με το έδαφος, και έτσι μόνο ένα μικρό ποσοστό διαλύεται στο νερό και κατεισδύει βαθύτερα στο έδαφος και τα υπόγεια νερά.

Αν και οι φυσικές διεργασίες είναι ο σημαντικότερος παράγοντας απόθεσης του τρισθενούς χρωμίου στο περιβάλλον, ως αποτέλεσμα κυρίως των ηφαιστειακών εκρήξεων και της συνεχούς διάβρωσης των πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο, οι εκπομπές χρωμίου που οφείλονται στον ανθρώπινο παράγοντα προκαλούν πολύ μεγαλύτερη ανησυχία, καθώς η ανθρώπινη δραστηριότητα ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Το χρώμιο μπορεί να γίνει ένα βιοσυσσωρευτικό και τοξικό χημικό στοιχείο που δεν διασπάται και δεν μεταβολίζεται εύκολα και έτσι μπορεί να συσσωρευτεί και στις τροφικές αλυσίδες, όπως αναφέρει ο Allen (2003).

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να σχηματιστεί από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η καύση ανθράκων ή πετρελαίου, η παραγωγή χάλυβα, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η βυρσοδεψεία, η επεξεργασία ξυλείας, η παραγωγή τσιμέντου κ.ά. και αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον. Η παραγωγή χάλυβα π.χ. είναι η μεγαλύτερη πηγή εκπομπών εξασθενούς χρωμίου στις ΗΠΑ (υπολογίζονται περίπου 2870 μετρικοί τόνοι ετησίως), ενώ η παραγωγή πυρίμαχων υλικών και σιδηροχρωμίτη αποτελεί την δεύτερη μεγαλύτερη πηγή των εκπομπών αυτών (Papp 1994).

Άλλες μορφές εκπομπών χρωμίου μπορούν να πραγματοποιηθούν από τις εξαμίσεις μηχανοκίνητων οχημάτων, από την παραγωγή προστατευτικών επιστρωμάτων, καθώς και διάφορων εξαρτημάτων εξοπλισμού αυτοκινήτων και από τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις μπογιές, στα λάστιχα και σε ορισμένα πλαστικά προϊόντα (CARB – California Air Resources Board 1997).

Από το 1987 έως το 1993, σύμφωνα με τον κατάλογο εκπομπών τοξικών ουσιών (Toxics Release Inventory), οι εκπομπές ενώσεων χρωμίου στο έδαφος και τα νερά πλησίασαν τους 65.200 t, και προέρχονταν κυρίως από τις χημικές βιομηχανίες (USEPA 2001).

3.1.4. Χρώμιο και ανθρώπινη υγεία

Το Cr⁺³ είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον οργανισμό του ανθρώπου που τον διευκολύνει στην αξιοποίηση των σακχάρων, των πρωτεϊνών και του λίπους. Αν

και το Cr^{+3} αποτελεί μια ευεργετική και απαραίτητη θρεπτική ουσία για τους ζωντανούς οργανισμούς, μπορεί σε υπερβολικές δόσεις να γίνει τοξικό (Markert 1993). Η έκθεση του ανθρώπου στο χρώμιο μπορεί να γίνει μέσω της πέψης των τροφών ή κατάποσης υδάτων με υψηλές περιεκτικότητες σε χρώμιο, της εισπνοής του αέρα με περιεκτικότητα σε χρώμιο μεγαλύτερη από $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, της καθημερινής επαφής του δέρματος σε έναν μολυσμένο εργασιακό χώρο ή της διαβίωσης κοντά σε ανεξέλεγκτους χώρους αποβλήτων και απορριμμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν το χρώμιο.

Σύμφωνα με τον Allen (2003), οι επιδράσεις του Cr^{+6} στον άνθρωπο είναι ιδιαίτερα βλαβερές. Η εισπνοή αέρα με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr^{+6} μπορεί να οδηγήσει από απλούς αρχικά ερεθισμούς στη μύτη έως στην εμφάνιση έλκους. Η επαφή με ορισμένες ενώσεις Cr^{+6} μπορεί επίσης να προκαλέσει ποικίλους ερεθισμούς στο δέρμα, ενώ η κατανάλωση υψηλών ποσοτήτων Cr^{+6} μπορεί να προκαλέσει σπασμούς, προβλήματα στα νεφρά και το ήπαρ, ακόμη και το θάνατο. Μια από τις κυριότερες πηγές κινδύνου καρκινογένεσης, εξαιτίας των εκπομπών εξασθενούς χρωμίου, αποτελεί η υδρονέφωση χρωμικού οξέος ως αποτέλεσμα της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Εντούτοις, σύμφωνα με το USGS (2003), υπάρχουν ανεπαρκείς πληροφορίες για να προσδιορίσουν ακριβώς τον κίνδυνο, αν και τα στοιχεία δείχνουν ότι υπάρχει σημαντική αύξηση κρουσμάτων με καρκίνο του πνεύμονα ως αποτέλεσμα της εισπνοής της υδρονέφωσης του χρωμικού οξέος.

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι οι ενώσεις του Cr^{+6} μπορούν να αυξήσουν τον κίνδυνο καρκινογένεσης στους ανθρώπους και τα ζώα (ATSDR 2001). Τόσο ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), όσο και η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος στην Αμερική (USEPA) αλλά και το τμήμα υγείας και ανθρώπινων υπηρεσιών (Department of Health and Human Services-DHHS) συγκλίνουν στην άποψη ότι το Cr^{+6} είναι ένα επικίνδυνο και καρκινογόνο στοιχείο και συνεπώς μπορεί να προκαλέσει καρκίνο σε ανθρώπους.

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος στην Αμερική (USEPA) έχει θεσπίσει ως όριο για το Cr^{+6} τα $100 \mu\text{g}/\text{l}$ ανά λίτρο πόσιμου νερού, ενώ η Διεύθυνση Ασφάλειας και Υγιεινής στην εργασία (Occupational Safety and Health Administration-OSHA) έχει θεσπίσει αντίστοιχα το όριο των $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ υδροδιαλυτών ενώσεων Cr^{+3} στον εργασιακό χώρο, των $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα για το μεταλλικό χρώμιο και τις αδιάλυτες ενώσεις χρωμίου, και των $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα για τις ενώσεις Cr^{+6} , λαμβάνοντας ως βάση οκτάωρη εργασία για πέντε μέρες την εβδομάδα (ATSDR 2001).

3.2. Μαγνήσιο

Είναι ένα αργυρόλευκο και αρκετά σκληρό μέταλλο, το οποίο μαυρίζει ελαφρώς στον αέρα. Το μαγνήσιο είναι το 8^ο στη σειρά αφθονίας στοιχείο στο φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα 2,9% κατά βάρος στο σύνολο των πυριγενών πετρωμάτων. Βρίσκεται ευρέως διαδομένο σε μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών. Μεταξύ των πιο σπουδαίων από εμπορική άποψη ορυκτών του είναι ο μαγνησίτης (MgCO_3), ο βρουσίτης $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ο δολομίτης ($\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$), τα άλατα των εβαποριτών καρναλίτης, μπισοφίτης και κιζερίτης, καθώς και τα λιγότερο διαδομένα χουντίτης και υδρομαγνησίτης. Μικρότερης συνήθως εμπορικής σημασίας μαγνησιούχα ορυκτά είναι μεταξύ άλλων και ο ολιβίνης, ο τάλκης και ο σερπεντίνης (Μιχαηλίδης 2001).

3.2.1. Πηγές μαγνησίου

Το μαγνήσιο εξάγεται κυρίως από ορυκτά όπως είναι ο μαγνησίτης, ο βρουσίτης, ο δολομίτης κ.ά. (Εικ. 3.2.1.). Το μαγνήσιο παράγεται σε ρευστή μορφή από την ηλεκτρολυτική διάσπαση χλωριούχου μαγνησίου και στη συνέχεια χύνεται σε καλούπια. Η παραγωγή του μαγνησίου συγκεντρώνεται σε περίπου 10 χώρες στον κόσμο, ενώ τα δύο τρίτα της παραγωγής αυτής προέρχονται από τα μεγάλα χυτήρια της δύσης, που βρίσκονται σε έξι χώρες: ΗΠΑ, Καναδάς, Γαλλία, Νορβηγία, Σερβία και Ισραήλ (Kramer 1997). Η παγκόσμια παραγωγή του μαγνησίου για το έτος 2006 σύμφωνα με το USGS ήταν 626.000 m^3 .



α



β



γ

Εικ. 3.2.1. Ορυκτά του μαγνησίου (Mg): α) μαγνησίτης, β) δολομίτης και γ) βρουσίτης.

Η Κίνα που έχει πολλά χυτήρια μαγνησίου μικρής χωρητικότητας και οι πρώην χώρες της Σοβιετικής Ένωσης (FSU) όπως η Ρωσία, η Ουκρανία και το Καζακστάν παρουσιάζουν επίσης μεγάλη παραγωγή μαγνησίου (Chevalier 1997).

3.2.2. Χρήσεις του μαγνησίου

Οι ακατέργαστες πρώτες ύλες μαγνησίου χρησιμεύουν για την παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου σε μικρή ποσότητα και κυρίως για τη λήψη της καυστικής και δίπτυρης μαγνησίας. Το Mg χρησιμοποιείται, είτε ως καθαρό μέταλλο είτε ως κράμα στις κατασκευές. Κράματα με μαγνήσιο είναι γνωστά ως ηλεκτρονικά μέταλλα και περιέχουν 90% Mg και το υπόλοιπο 10% είναι Al, Zn, Mn κ.ά. Το Μαγνάλιο περιέχει 10-30% Al και το ντουραλουμίνιο 0,5-2% Mg.

Το μαγνήσιο χρησιμεύει επίσης ως αναγωγικό στην εξαγωγή τιτανίου και άλλων μετάλλων, ως καθαριστής του οξυγόνου, καθώς και στην παραγωγή καθαρού ουρανίου και άλλων μετάλλων από τα άλατά τους. Είναι επίσης σημαντικό στην παραγωγή φωτογραφιών, πυροτεχνημάτων, φωτοβολίδων, προωθητικών καυσίμων, καθώς και εμπρηστικών υλών για στρατιωτικούς σκοπούς (εμπρηστικές βόμβες). Επειδή είναι κατά ένα τρίτο ελαφρύτερο από το αλουμίνιο είναι επίσης πολύ σημαντικό στην κατασκευή αεροπλάνων και πυραύλων.

Πάνω από 85% των πρώτων υλών μαγνησίου χρησιμοποιούνται στην παραγωγή υψηλής θερμοκρασίας πυρίμαχων. Τα πυρίμαχα από δίπτυρη μαγνησία είναι ανθεκτικά στις βασικές και σιδηρούχες μεταλλουργικές σκουριές. Μειονεκτούν όμως σε αντοχή στις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Άλλες χρήσεις του μαγνησίου και των προϊόντων του είναι στα υλικά πλήρωσης, στην παραγωγή τσιμέντων, στα λιπάσματα και σε ορισμένα χημικά και φαρμακευτικά είδη, στη βιομηχανία χάρτου, στα κράματα αλουμινίου υψηλής αντοχής, στην αποθείωση του σιδήρου και του χάλυβα, στην κατασκευή ειδικών δαπέδων ανθεκτικών σε οξέα, στα είδη υγιεινής, στα κεραμικά και στην παραγωγή πυρίμαχων υψηλής θερμοκρασίας για επενδύσεις υψικαμίνων (Μιχαηλίδης 2001).

Όσον αφορά τη βιομηχανία, τα κυριότερα τμήματα παραγωγής και επεξεργασίας μαγνησίου είναι η χύτευση σε καλούπια και η βαρυτομετρική χύτευση των κραμάτων μαγνησίου.

3.2.3. Εκπομπές μαγνησίου στο περιβάλλον

Κατά την παραγωγή και επεξεργασία του μαγνησίου εκπέμπονται στο περιβάλλον σημαντικές ποσότητες Mg, οι οποίες επιδρούν στη συνέχεια τόσο στα επιφανειακά και υπόγεια νερά όσο και στα εδάφη.

Το μαγνήσιο βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον και η παρουσία του είναι ιδιαίτερα σημαντική επειδή η απόθεσή του επιδρά στο pH του επιφανειακού εδάφους σύμφωνα με το NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory 2000). Η απόθεση του μαγνησίου αυξάνει την αλκαλικότητα του επιφανειακού εδάφους και έτσι μπορούν να εξουδετερωθούν ή να αντισταθμιστούν ορισμένα επιβλαβή αποτελέσματα της οξύτητας που παράγεται ως αποτέλεσμα της απόθεσης οξειδίων του θείου, οξειδίων του αζώτου κ.ά.

Η ομάδα επιθεώρησης της όξινης βροχής (RGAR-Review Group on Acid Rain 1997) υπέβαλε έκθεση σχετικά με την μείωση των αποθέσεων του μαγνησίου που έχει παρατηρηθεί στην Ευρώπη και τη Β. Αμερική από τις αρχές της δεκαετίας του '70 και πως μια τέτοια μείωση μπορεί αντίστοιχα να περιορίσει τα οφέλη που υπήρχαν. Παλαιότερα, η σκόνη που προερχόταν από τη διάβρωση του εδάφους, θεωρούνταν ως η σημαντικότερη πηγή του μαγνησίου στον αέρα, αλλά αργότερα οι μελέτες των προτύπων των συγκεντρώσεων στον αέρα και τα κατακρημνίσματα έδειξαν επίσης σημαντικές εκπομπές μαγνησίου από αστικές και βιομηχανικές πηγές. Οι συγκεντρώσεις του στον αέρα και στα κατακρημνίσματα που μετρήθηκαν σε τρεις αγροτικές περιοχές στο Ηνωμένο Βασίλειο παρουσίασαν εντυπωσιακή μείωση μεταξύ 1970 και 1991 (Lee και Pacyna 1999).

Κατά το έτος 2002 στο Ηνωμένο Βασίλειο, η μεγαλύτερη πηγή εκπομπών μαγνησίου στο περιβάλλον έγινε από την εξόρυξη του δολομίτη με συνολική αποδέσμευση 171 t. Επιπλέον, η οικιακή καύση ανθράκων ήταν υπεύθυνη για την αποδέσμευση 157 t μαγνησίου, ενώ οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από καύση ανθράκων αποδέσμευσαν μόλις 118 t σύμφωνα με την UNECE (United Nations Economic Commission for Europe 2002).

Το μαγνήσιο, έχει τη συμβολή του στην αύξηση της σκληρότητας των υδάτων (η οποία με τη σειρά της δημιουργεί προβλήματα σε σωληνώσεις κ.ά.) και όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε αρδευτικά ύδατα, συμβάλλει στα φαινόμενα αλάτωσης των καλλιεργούμενων εδαφών και στη μείωση της απόδοσής τους. Αντίθετα, το σημαντικότερο ευεργετικό αποτέλεσμα της παρουσίας του στο περιβάλλον είναι η αύξηση της αλκαλικότητας των επιφανειακών εδαφών και η εξουδετέρωση ή αντιστάθμιση της οξύτητας που μπορεί να παραχθεί π.χ. ως

αποτέλεσμα της όξινης απορροής που σχετίζεται με τις μεταλλευτικές δραστηριότητες.

3.2.4. Μαγνήσιο και ανθρώπινη υγεία

Το μαγνήσιο είναι απαραίτητο στον ανθρώπινο οργανισμό, γιατί βοηθάει σημαντικά στον έλεγχο της πίεσης του αίματος και στη διατήρηση ισχυρών οστών και σταθερών παλμών της καρδιάς. Έρευνες αποδεικνύουν ότι το μαγνήσιο μπορεί επίσης να είναι ευεργετικό στην πρόληψη των καρδιακών παθήσεων, του διαβήτη και της υψηλής πίεσης του αίματος. Οι άνθρωποι που πάσχουν από ανεπάρκεια μαγνησίου μπορούν να εμφανίσουν συμπτώματα όπως εμετός, ναυτία, κούραση, απώλεια όρεξης, σπασμούς των μυών και προβλήματα καρδιάς.

4. Τα βαρέα μέταλλα και η επίδρασή τους στο περιβάλλον από ανθρωπογενείς παράγοντες

4.1. Γενικά

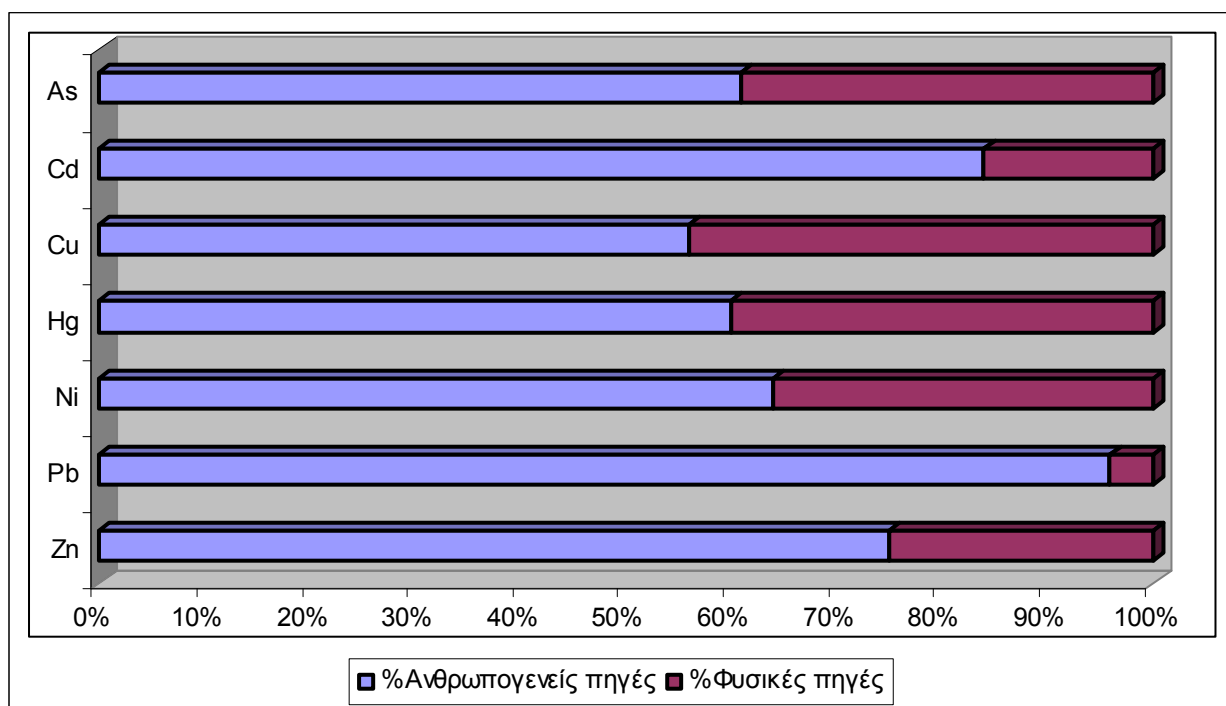
Τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται, όπως αναφέρθηκε, στο περιβάλλον τόσο από φυσικές, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Τις φυσικές πηγές αποτελούν η αποσάθρωση των μεταλλευμάτων και πετρωμάτων, η αποσύνθεση των φυτών και των ζώων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, ο καπνός από δάση που καίγονται κ.ά. Ο άνθρωπος, με τις διάφορες δραστηριότητές του διοχετεύει στο περιβάλλον μια σειρά βαρέων μετάλλων, τα οποία πέρα από ορισμένα όρια είναι επιβλαβή τόσο για τον ίδιο όσο και για το φυσικό περιβάλλον. Σχεδόν για όλα τα βαρέα μέταλλα οι ποσότητες που εκλύονται στην ατμόσφαιρα από το σύνολο των δραστηριοτήτων του ανθρώπου είναι μεγαλύτερες από αυτές που εκλύονται από φυσικές διεργασίες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1.1 και στο Σχήμα 4.1.1.

Για το λόγο αυτό ο άνθρωπος οφείλει να εφαρμόσει μέτρα προστασίας για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού. Ένα άλλο βασικό πρόβλημα είναι σήμερα η μη εφαρμογή των μέτρων προστασίας και των ορίων που θέτουν οι κυβερνήσεις και οι παγκόσμιοι οργανισμοί. Στην Ευρώπη, η χώρα που επιβαρύνει λιγότερο το περιβάλλον με βαρέα μέταλλα είναι η Ισλανδία, ενώ η Σοβιετική Ένωση ξεπερνάει το 30%. Η Ελλάδα βρίσκεται στη δωδέκατη θέση της λίστας των χωρών που επιβαρύνουν το περιβάλλον με βαρέα μέταλλα, με μεγαλύτερες εκπομπές σε Pb (Vernet 1991).

Στην Ελλάδα, όπως και σε άλλες χώρες, έχουν προκύψει ρυπάνσεις από την οικονομική ανάπτυξη σε διάφορους τομείς χωρίς να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα προστασίας για το περιβάλλον. Για παράδειγμα, η ώθηση του αγροτικού τομέα προς την εντατικοποίηση των καλλιεργειών, συνοδεύτηκε από αλόγιστη χρήση λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων, που έγιναν σε τοπικό επίπεδο αιτία εμφάνισης ρυπαντών στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Επιπλέον, στη χώρα μας κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί μια σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα και ύδατα που βρίσκονται κοντά σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές (Mountouris et al. 2002).

Πίνακας 4.1.1. Παγκόσμιες εκλύσεις βαρέων μετάλλων σε kt/y κατά Clarke και Sloss (1992).

Δραστηριότητα	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Ενέργεια (άνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο)	2,2	0,8	8,0	2,3	42,0	12,7	16,8
Εξόρυξη μετάλλων και μεταλλουργεία	12,4	5,4	23,6	0,1	4,8	49,1	72,5
Λοιπές βιομηχανίες και μεταφορικά μέσα	4,0	0,6	2,0	0,1	4,5	268,2	36,7
Αποτέφρωση αποβλήτων	0,3	0,8	1,6	1,2	0,4	2,4	5,9
Σκόνη	2,6	0,2	8,0	0,1	11,0	3,9	19,0
ΣΥΝΟΛΟ δραστηριοτήτων του ανθρώπου	18,9	7,6	35,2	3,7	51,7	332,4	131,9
Αφρός θάλασσας	1,7	0,1	3,6	0	1,3	1,4	0,4
Ηφαιστειακή δραστηριότητα	3,8	0,8	9,4	1,0	14	3,3	9,6
Πυρκαγιές δασών	0,2	0,1	3,8	0	2,3	1,9	7,6
Βιογενείς πηγές	3,9	0,2	3,3	1,4	0,7	1,7	8,1
ΣΥΝΟΛΟ φυσικών διεργασιών	12,2	1,4	28,1	2,5	29,3	12,2	44,7
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	31,1	9,0	63,3	6,2	81,0	344,6	176,6
% Δραστηριότητες του ανθρώπου	61,0	84,0	56,0	60,0	64,0	96,0	75,0
% Φυσικές διεργασίες	39,0	16,0	44,0	40,0	36,0	4,0	25,0



Σχήμα 4.1.1: Αναλογίες (%) συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων από φυσικές διεργασίες (ιώδες χρώμα) και ανθρωπογενείς δραστηριότητες (γαλάζιο χρώμα).

Μέχρι πρόσφατα, παρά τη σχετική νομοθεσία, δεν γινόταν επαρκής έλεγχος για την απόθεση και διαχείριση των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Η διαδικασία απόθεσης γινόταν χωρίς τους κατάλληλους μηχανισμούς προστασίας, με αποτέλεσμα τη διείσδυση πολλών τοξικών ουσιών στα εδάφη και στα ύδατα και το σχηματισμό μεγάλης έκτασης παλαιολυμάτων (Demetriades et al. 1996). Τα ανώτατα όρια περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων θεσπίστηκαν τα τελευταία χρόνια, αλλά στο μέλλον προβλέπεται να γίνουν αυστηρότερα.

4.2. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης

Από τα προϊστορικά ακόμη χρόνια ο άνθρωπος, εξαιτίας των δραστηριοτήτων του άρχισε να επιβαρύνει σημαντικά το φυσικό περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ρύπανση της ατμόσφαιρας και των υδάτων από την εκτεταμένη μεταλλουργική δραστηριότητα των κλασικών χρόνων από τους Αθηναίους στο Λαύριο, τη Χαλκιδική, τη Θάσο, τη Θράκη κ.ά. (Κονοφάγος 1980). Στην περίπτωση του Λαυρίου, το εξαιρετικά πλούσιο σε μεταλλεύματα υπέδαφος του έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στην ιστορία της Αρχαίας Αθήνας. Στο ασήμι των ορυχείων του Λαυρίου χρωστάει η Αθήνα τις 200 τριήρεις που της έδωσαν τη νίκη στη ναυμαχία της Σαλαμίνας και, σε μεγάλο βαθμό, το χρυσό αιώνα

της. Σήμερα, διάσπαρτες σε μια εκτεταμένη περιοχή βρίσκονται μαρτυρίες των αρχαίων μεταλλευτικών δραστηριοτήτων αλλά και των πιο σύγχρονων, του 19^{ου} και του 20^{ου} αιώνα. Μαζί με τον απόηχο της προηγούμενης ευημερίας και των εργατικών εξεγέρσεων, έχουν αφήσει πίσω τους και σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (Κονοφάγος 1980). Σήμερα, οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης σε βαρέα μέταλλα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι τα βιομηχανικά και αστικά λύματα, τα μεταλλεία, οι χωματερές, η καύση των ανθράκων, τα λιπάσματα, τα εντομοκτόνα κ.ά.

4.2.1. Βιομηχανικά και αστικά λύματα

Η ακατάλληλη, χωρίς μέτρα και παράνομη διάθεση των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων και η κακή τους διαχείριση μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη μόλυνση των υδάτων μιας περιοχής και κατά συνέπεια των ιζημάτων. Οι ανθρωπογενείς ρυπαντές περιλαμβάνουν διάβρωση σωλήνων νερού, προϊόντα ευρείας κατανάλωσης, υπόνομους και σταθμούς επεξεργασίας αποβλήτων, υγρά και στερεά απόβλητα εργοστασίων και απόβλητα από δρόμους και αστικές περιοχές. Να σημειωθεί εδώ ότι η χώρα μας δεν διαθέτει προς το παρόν ειδικές μονάδες επεξεργασίας τοξικών αποβλήτων με αποτέλεσμα μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτών να μεταφέρεται στο εξωτερικό (συνήθως Γαλλία) για καταστροφή, ενώ τα υπόλοιπα απορρίπτονται παρανόμως ρυπαίνοντας σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον και αποτελούν έτσι υψηλό κίνδυνο για την υγεία. Η εισαγωγή των βαρέων μετάλλων, ειδικά Cu, Pb και Zn στο αστικό περιβάλλον εξαρτάται σημαντικά από την πυκνότητα του οδικού δικτύου και τον αριθμό των οχημάτων τόσο στο παρελθόν όσο και στο παρόν (Abraham and Parker 2001).

4.2.2. Μεταλλεία

Ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα κατά τη διάρκεια της εξόρυξης μεταλλεύματος, είναι η όξινη απορροή, η οποία οφείλεται στην οξείδωση των μεταλλικών ορυκτών που εξορύσσονται. Τα κοιτάσματα σουλφιδίων και όλα τα κοιτάσματα στη σύσταση των οποίων μετέχουν οξειδία και σουλφίδια του σιδήρου είναι τα πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον. Γενικά, τα μεταλλικά ορυκτά και τα σύνδρομά τους οξειδώνονται με την παρουσία αέρα, νερού και βακτηρίων με αποτέλεσμα το σχηματισμό όξινων διαλυμάτων με σημαντικές περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα. Η ταχύτητα οξείδωσης εξαρτάται μεταξύ άλλων από το pH και την κοκκομετρία των ορυκτών. Πηγές των μετάλλων αυτών είναι οι επιφανειακές και υπόγειες εκμεταλλεύσεις και οι θέσεις απόθεσης στερεών αποβλήτων και μεταλλευτικών προϊόντων. Τα παραπροϊόντα των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων συχνά δεν

έχουν αξιόλογο ρυπαντικό φορτίο αλλά σε πολλές περιπτώσεις περιέχουν επικίνδυνες και τοξικές ουσίες σε χαμηλή συγκέντρωση. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι παράγονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες με συνέπεια να είναι προβληματική η τελική τους διάθεση (Καββαδάς 2001).

Το νερό της βροχής έρχεται σε επαφή με τους εκτεθειμένους σωρούς μεταλλευτικών απορριμμάτων, αντιδρά με τα μεταλλικά θειούχα ορυκτά και γίνεται όξινο (παραγωγή θειικού οξέως, τιμές pH έως και 1,5) και τοξικό. Αυτό το νερό περιέχει μεγάλες ποσότητες ανόργανης ύλης και στερεά σε κολλοειδή μορφή που δεν καθιζάνουν και μεταφέρονται στους επιφανειακούς και υπόγειους υδάτινους αποδέκτες (Chi Kin and Malpas 2000). Αν η όξινη απορροή δεν αντιμετωπιστεί, οδηγεί στη μόλυνση των υδάτων της περιοχής και κατά συνέπεια στη ρύπανση με βαρέα μέταλλα των εδαφών και των ιζημάτων. Ειδικά, η ανάκτηση Au από το πλέγμα των σουλφιδίων απαιτεί κυάνωση. Αυτή η χημική διεργασία δημιουργεί σύμπλοκα μετάλλου και κυανίου. Το S στα κοιτάσματα αυτά, μετατρέπεται σε θειικό οξύ μέσω του νερού και του αέρα, ενώ απελευθερώνει Cd και Cu στα ποτάμια νερά (Tyler Miller 1999). Τα μεταλλεία χρυσού είναι επίσης μια υπολογίσιμη πηγή Hg. Κάθε χρόνο επιβαρύνεται το περιβάλλον με περίπου 450 t Hg, κυρίως στη Ν. Αμερική, Ρωσία και Ασία. Αυτή η ποσότητα αναλογεί στο 20% των παγκόσμιων εκλύσεων Hg από ανθρωπογενείς παράγοντες (Lacerda 2002). Ορισμένες αντιπροσωπευτικές αναλύσεις όξινων διαλυμάτων και pH παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2.2.1.

Πίνακας 4.2.2.1: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις (ppm) όξινων διαλυμάτων και pH σε διάφορα μεταλλεία (Sengupta 1993).

Μεταλλείο	pH	Ca	Mg	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
Cu-Pb-Zn, ενεργό	4,0	-	-	17	118	0,4	79	21
Cu-Pb-Zn, ενεργό	2,0	-	-	11	1090	58	1830	8
Cu-Pb-Zn, εγκαταλειμμένο	2,6	454	178	3	34	0,5	11300	8
U, ενεργό	2,0	416	106	4	11	0,7	3200	6
U, εγκαταλειμμένο	2,4	-	-	2	9	0	300	4

Μια περίπτωση ρύπανσης στην Ελλάδα από μεταλλείο, είναι όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η περιοχή του Λαυρίου. Από πολύ παλιά, τα κοιτάσματα σουλφιδίων στο Λαύριο έγιναν αντικείμενο συστηματικής εκμετάλλευσης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλου όγκου προϊόντων εξόρυξης και εκμετάλλευσης στην περιοχή. Οι γεωχημικές έρευνες στην περιοχή από τους Demetriades et al. (1996), έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα όπως As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn (Πιν.4.2.2.2).

Η επιβάρυνση οφείλεται σε φαινόμενα αποσάθρωσης και όξινης απορροής από τα πετρώματα, τις μεταλλοφόρες εμφανίσεις και τα συσσωρευμένα κατάλοιπα. Η μόλυνση έχει επηρεάσει και τον ανθρώπινο πληθυσμό της περιοχής, στον οποίο παρατηρήθηκαν αυξημένα ποσοστά Pb στο αίμα και As στα ούρα τους. Όλες οι τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ τα 500 ppm που είναι η μέγιστη αποδεκτή τιμή για κατοικημένες περιοχές. Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.2.2.3 που ακολουθεί δίνονται οι τιμές της μέσης συγκέντρωσης για τα στοιχεία As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn και Pb στα παράκτια ύδατα της περιοχής του Λαυρίου, σε σύγκριση με αυτές των νερών του Θερμαϊκού και του Σαρωνικού. Από τη σύγκριση αυτή, μπορούμε να καταλάβουμε το μέγεθος της επιβάρυνσης.

Πίνακας 4.2.2.2: Επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα (ppm) στο έδαφος του Λαυρίου (Demetriades et. al. 1996)

Βαρέα μέταλλα	Εδάφη Λαυρίου	Μέση τιμή εδαφών
As	222,2	6
Cd	11,9	0,06
Cr	368,4	100
Cu	88,7	20
Mn	2092	850
Ni	188,9	40
Pb	2882,7	10
Zn	1957,5	50

Πίνακας 4.2.2.3: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (ppm) στα παράκτια νερά του Λαυρίου, του Θερμαϊκού και του Σαρωνικού (Mountouris et. al. 2002).

Μέταλλο	Λαύριο	Θερμαϊκός	Σαρωνικός
As	2183	-	-
Cd	14	1,14	-
Cr	45	219	824
Cu	122	46,2	206
Ni	54	126	112
Zn	3437	121	1568
Pb	2036	-	148

Μια δεύτερη περίπτωση ρύπανσης στην Ελλάδα από μεταλλεία είναι η περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης στην περιοχή του Έβρου. Σύμφωνα με τους Αρίκα et al. (2004), τα μεταλλεία Κίρκης είχαν δραματικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά το σχετικά μικρό χρονικό διάστημα λειτουργίας τους μεταξύ 1975-80 και 1990-96. Τα εγκαταλειμμένα τέλματα γύρω από το εργοστάσιο επεξεργασίας συνεχίζουν να είναι πηγή εκπομπής τοξικών μετάλλων. Σωροί ακατέργαστου μεταλλεύματος, συμπυκνώματος και χημικών αντιδραστηρίων (μεταξύ άλλων και πλήθος κατεστραμμένων βαρελιών κυανιούχου νατρίου) είναι επίσης εκτεθειμένα στα βρόχινα νερά. Όλα αυτά μεταφέρονται στον παρακείμενο μικρό ποταμό Ειρήνη που εκβάλλει μετά από 23 km στο Θρακικό Πέλαγος, στην ανατολική πλευρά της Αλεξανδρούπολης. Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων του ποταμού Ειρήνης σε Pb, Cu, Zn, As και Cd είναι αντίστοιχα έως 1140, 50, 290, 100 και 690 φορές υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια.

4.2.3. Χωματερές

4.2.3.1. Γενικά

Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμο να γίνει μια εκτενής αναφορά τόσο στις χωματερές και στους τρόπους με τους οποίους αυτές επιδρούν στο περιβάλλον (νερά - ιζήματα) όσο και στους ΧΥΤΑ και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτών. Μέχρι σήμερα στη χώρα μας η διάθεση των απορριμμάτων γίνονταν σε μεγάλο βαθμό ανεξέλεγκτα σε χώρους που υποδεικνύονταν από τα όργανα τοπικής αυτοδιοίκησης με ή χωρίς έλεγχο και μελέτη καταλληλότητας αυτών των χώρων, με αποτέλεσμα τη διείσδυση πολλών τοξικών ουσιών στα εδάφη, ύδατα και ιζήματα. Σήμερα αρχίζει να διαφοροποιείται αυτή η αντίληψη και οι ΟΤΑ προσανατολίζονται σε εντοπισμό χώρων ελεγχόμενης απόθεσης, τους λεγόμενους

Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων όπως ανακύκλωση, καύση, κ.ά. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου σε περιπτώσεις σκουπιδιών με μεγάλη περιεκτικότητα υγρών, αποτελούν τα στραγγίσματα που παράγονται από τη συμπίεση και διοχετεύονται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά.

Σύμφωνα με τον Μουσιόπουλο (1999) η κατάσταση που επικρατούσε πριν μερικά χρόνια για συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα διασταλλάζοντα υγρά από το χώρο διάθεσης αστικών απορριμμάτων Θεσσαλονίκης είχε ως εξής: Η μέση συγκέντρωση του As ήταν 0,078 mg/l, του Cd 0,058 mg/l, του Cr 1,104 mg/l, του Cu 0,113 mg/l, του Pb 0,101 mg/l, του Mn 0,745 mg/l και του Zn ήταν 2,702 mg/l.

Ανεξάρτητα από τις προσπάθειες για τη μείωση της παραγωγής αποβλήτων μέσω της καύσης και της ανακύκλωσης, η εξεύρεση των πλέον κατάλληλων περιοχών (από γεωτεχνικής απόψεως) και η βελτίωση της τεχνολογίας κατασκευής των χώρων διάθεσης στερεών αποβλήτων αποτελούν ένα μείζον περιβαλλοντολογικό θέμα. Σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, το 70% των αστικών αποβλήτων και το 35% των βιομηχανικών αποβλήτων που παράγονται στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης καταλήγουν σε “χωματερές”. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1950 το σύνολο σχεδόν των στερεών αποβλήτων αποθέτονταν σε “χωματερές” χωρίς ιδιαίτερα μέτρα προστασίας για την αποφυγή της ρύπανσης του υπεδάφους. Ως θέσεις “χωματερών” συνήθως επιλέγονταν φυσικές κοιλότητες σε θέσεις σχετικά απομακρυσμένες από αστικές περιοχές ή εγκαταλειμμένα ορυχεία, λατομεία κλπ (Street 1994).

Από άγνοια ή ελλιπή αξιολόγηση των πιθανών επιπτώσεων από τη ρύπανση του υπεδάφους, παλαιότερα δεν λαμβάνονταν τεχνικά μέτρα σφράγισης του πυθμένα των “χωματερών”, και η όποια προστασία του περιβάλλοντος βασιζόταν αποκλειστικά στους μηχανισμούς φυσικής υποβάθμισης του ρυπαντικού φορτίου κατά τη διήθηση των ρύπων διαμέσου του εδάφους και στις ευνοϊκές συνέπειες της αραίωσης των τυχόν διηθήσεων (natural attenuation landfills) (Street 1994). Σημειώνεται ότι η χρήση αδιαπέρατων μεμβρανών στον πυθμένα των αποδεκτών στερεών αποβλήτων άρχισε να εφαρμόζεται στην Ελλάδα κατά τη δεκαετία του 1980, ενώ οι πρώτες “χωματερές” με σύγχρονα συστήματα συλλογής και απομάκρυνσης του υγρού στραγγίσματος και του βιο-αερίου κατασκευάσθηκαν στην Ελλάδα μετά το 1990 (Καβαβάδας 2001).

Με την ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας αλλά κυρίως με τη βαθμιαία ευαισθητοποίηση των κοινωνικών ομάδων σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος, άρχισε να επιβάλλεται η κατασκευή σύγχρονων υγειονομικών αποδεκτών στερεών

αποβλήτων (sanitary landfills) που συχνά ονομάζονται και Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Ο αντικειμενικός σκοπός των ΧΥΤΑ είναι να επιτευχθεί η διάθεση των αποβλήτων με χρήση των διαθέσιμων οικονομικών πόρων και με την ελάχιστη δυνατή ρύπανση του περιβάλλοντος (Καββαδάς 2001).

4.2.3.2. Σχέση στραγγίσματος, βιο-αερίου και βαρέων μετάλλων

Η παραγωγή στραγγίσματος (leachate) και βιο-αερίου στους αποδέκτες αστικών απορριμμάτων (αλλά και άλλων τύπων στερεών αποβλήτων) αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν το σχεδιασμό τους. Ειδικά τα αστικά απορρίμματα περιέχουν ποικίλα οργανικά υλικά (π.χ. υπολείμματα τροφών, χαρτί, υφάσματα, φυτικές ύλες, ελαστικά και πλαστικά υλικά) τα οποία με την πάροδο του χρόνου αποσυντίθενται. Τα αέρια που παράγονται κατά την αποσύνθεση των απορριμμάτων αποτελούν το λεγόμενο βιο-αέριο. Το παραγόμενο βιο-αέριο κινείται προς τα επάνω και φθάνει στην επιφάνεια όπου και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε μεθάνιο είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο. Επιπλέον, το βιο-αέριο μπορεί να διαλυθεί στο υγρό στράγγισμα και να επαυξήσει το ρυπαντικό του φορτίο (Barlaz et al. 1989).

Το νερό που παράγεται κατά την αποσύνθεση μαζί με τη φυσική υγρασία των απορριμμάτων και τις τυχόν διηθούμενες ποσότητες νερού εξαιτίας των βροχοπτώσεων αποτελούν το υγρό στράγγισμα (leachate). Ως γνωστόν, στους πόρους των απορριμμάτων μπορεί να συγκρατηθεί κάποια ποσότητα νερού (μέσω των τριχοειδών δυνάμεων και της συνάφειας). Όταν η ποσότητα του νερού υπερβεί τη δυνατότητα συγκράτησης των πόρων, αρχίζει η κίνηση του στραγγίσματος προς τα κάτω. Καθώς το στράγγισμα κινείται διαμέσου της μάζας των απορριμμάτων, διαλύει και παρασύρει διάφορες ρυπογόνες ουσίες οι οποίες αποτελούν το ρυπαντικό φορτίο του στραγγίσματος (Budhu et al. 1991).

4.2.3.3. Μηχανισμοί αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών

Οι μηχανισμοί που περιγράφονται εδώ αφορούν γενικώς την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών και βεβαίως ισχύουν και στην περίπτωση των αστικών απορριμμάτων (αλλά και πολλών άλλων κατηγοριών στερεών αποβλήτων) τα οποία περιέχουν οργανικές ύλες σε σημαντικό ποσοστό. Σύμφωνα με τους Barlaz et al. (1989) και USEPA (1990a) προκύπτει ότι το 85% περίπου των ουσιών που περιέχονται στα αστικά απορρίμματα είναι οργανικές ύλες που μπορούν να αποσυντεθούν από τρεις τύπους βακτηριδίων:

1) Τα αερόβια βακτηρίδια τα οποία δραστηριοποιούνται μόνον με την παρουσία οξυγόνου, 2) τα αναερόβια βακτηρίδια τα οποία δραστηριοποιούνται μόνον κατά την απουσία οξυγόνου και 3) τα επαμφοτερίζοντα (facultative) τα οποία μπορούν να προσαρμοσθούν και να δραστηριοποιηθούν είτε ως αερόβια είτε ως αναερόβια, αναλόγως των συνθηκών. Με βάση τη δράση των παραπάνω τύπων βακτηριδίων, η διαδικασία της αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών διακρίνεται συνήθως σε τέσσερις φάσεις, οι οποίες συμβαίνουν διαδοχικά από την πρώτη προς την τέταρτη όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.3.3.1.

Πίνακας 4.2.3.3.1.: Χαρακτηριστικές φάσεις της αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών (Καββαδάς 2001).

Χαρακτηριστικές φάσεις της αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών	
Φάση	Χαρακτηριστικά
1. Αερόβια αποσύνθεση	Οξειδωση μέσω αερόβιων βακτηριδίων, παραγωγή CO ₂ , έντονη θερμότητα Διάρκεια: μερικές ημέρες
2. Αναερόβια όξινη μη μεθανογενετική	Υδρόλυση κυτταρίνης και σακχάρων προς αλκοόλες και στη συνέχεια προς καρβοξυλικά οξέα. Μη παραγωγή μεθανίου εξαιτίας του χαμηλού pH, παραγωγή CO ₂ και H ₂ , χαμηλές τιμές του pH (5,5-6,0) Διάρκεια: αρκετοί μήνες έως ολίγα έτη
3. Αναερόβια επιταχυνόμενη μεθανογενετική	Κατανάλωση των καρβοξυλικών οξέων (με έντονη παραγωγή μεθανίου) εξαιτίας της αύξησης pH, έντονη παραγωγή CH ₄ , μέσες τιμές του pH (6,8-7,4) Διάρκεια: έως και 10 έτη
4. Αναερόβια επιβραδυνόμενη μεθανογενετική	Σταθεροποίηση παραγωγής μεθανίου, αύξηση του pH (7,5-8,0) Διάρκεια: μερικά έτη

Σε όλες τις φάσεις της αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών παράγεται και νερό το οποίο συνεισφέρει στον όγκο του υγρού στραγγίσματος. Με την αυξανόμενη παραγωγή νερού και τη βαθμιαία συμπίεση των απορριμμάτων από το βάρος των υπερκειμένων αλλά και τη μείωση του όγκου τους (εξαιτίας της αποσύνθεσης), το στράγγισμα κινείται προς τα κάτω και συγκεντρώνεται στον πυθμένα της “χωματερής”. Αντίστοιχα, το παραγόμενο βιο-αέριο διαφεύγει βαθμιαία και κινείται προς την επιφάνεια του εδάφους (Barlaz et al. 1989). Η σύνθεση του ρυπαντικού φορτίου του υγρού στραγγίσματος ποικίλει αναλόγως του χρόνου μέτρησης, δηλαδή της φάσης αποσύνθεσης στην οποία βρίσκεται η “χωματερή”. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία από 15 “χωματερές” αστικών απορριμμάτων της Γερμανίας που είχαν ηλικίες μεταξύ 1-12 ετών προέκυψαν τα στοιχεία που φαίνονται στον Πίνακα 4.2.3.3.2 (Ehrig 1988).

Πίνακας 4.2.3.3.2.: Αναλύσεις υγρών στραγγισμάτων από 15 χωματερές της Γερμανίας (Καββαδάς 2001).

ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΓΡΟΥ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΟΣ (σε mg/l)			
Ρύπος	Όξινη αναερόβια φάση	Μεθανογενετική φάση	
BOD*	13000	180	
COD**	22000	3000	
SO ₄	500	80	
Ca	1200	60	
Mg	470	180	
Fe	780	15	
Mn	25	0,7	
Zn	5	0,6	
pH	6,1	8,0	
BOD/COD	0,58	0,06	

ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΓΡΟΥ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΟΣ (σε mg/l)		
Ρύπος	Μέση συγκέντρωση	
As	160	
Cd	6	
Co	55	
Ni	200	
Pb	90	
Cr	300	
Cu	80	
Hg	10	

*BOD = Biological Oxygen Demand **COD = Chemical Oxygen Demand

4.2.4. Άλλες πηγές

Στη χώρα μας, πρόβλημα αποτελεί και η ρύπανση από λιπάσματα και εντομοκτόνα, εξαιτίας της ανάπτυξης της γεωργίας κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Η παρουσία τοξικών ουσιών και βαρέων μετάλλων στα υπόγεια νερά είναι αποτέλεσμα της διήθησης της περίσσειας των λιπασμάτων που δεν αφομοιώνονται από τα φυτά (Αναστασιάδης 2002). Στις περιπτώσεις αυτές τα βαρέα μέταλλα που εκλύονται στο περιβάλλον είναι κυρίως τα Ni, Cr, Co, Mn, Zn, Pb, Cu και Cd.

Άλλη μια σημαντική πηγή ανθρωπογενούς ρύπανσης είναι η καύση των ανθράκων. Κατά την καύση, ορισμένα πτητικά ιχνοστοιχεία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και ανάλογα με την οργανική ή ανόργανη συγγένειά τους εμπλουτίζονται στην ιπτάμενη τέφρα, στην

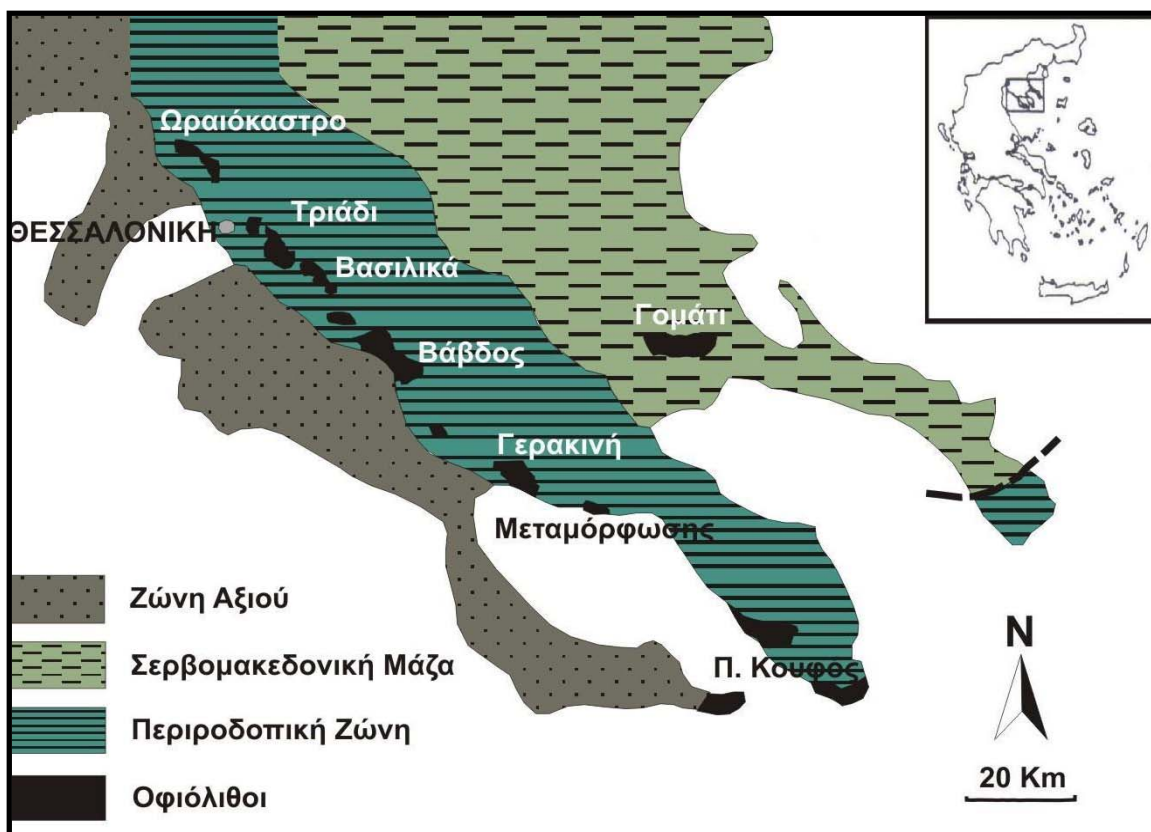
τέφρα εσχάρας ή στα σωματίδια των καπναερίων (Georgakopoulos et al. 1992 and 1994, Kassoli-Fournaraki et al. 1993). Στη συνέχεια τα στοιχεία αυτά (όπως Fe, Cd, Pb κ.ά.) μεταφέρονται σε διάφορες αποστάσεις στη γύρω περιοχή και κατακάθονται στο έδαφος και τα νερό μολύνοντάς τα. Επίσης, η μόλυνση του περιβάλλοντος συνδέεται με τη διάθεση του νερού των γεωτρήσεων, τις ανεξέλεγκτες εκχύσεις πετρελαίου και τις πετρελαιοκηλίδες, τα ναυάγια τάνκερ και τη ρύπανση της ατμόσφαιρας από τα διυλιστήρια.

Τέλος, άλλες πηγές συνδέονται με διάφορες βιομηχανικές και βιοτεχνικές δραστηριότητες όπως είναι οι βιομηχανίες φωσφορικών λιπασμάτων, τα χυτήρια, τα βυρσοδεψεία, τα σφαγεία, τα βενζινάδικα και τα ελαιοτριβεία. Σε κάθε μια από αυτές χρησιμοποιούνται χημικά επεξεργασίας με ποικίλες περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα.

5. Γεωλογία της περιοχής μελέτης

5.1. Γεωτεκτονική θέση της περιοχής

Η περιοχή μελέτης ανήκει γεωλογικά στην Περιροδοπική ζώνη, που βρίσκεται μεταξύ της ζώνης Αξιού και της Σερβομακεδονικής (Kauffman et al. 1976) (Σχ. 5.1.1.). Η Περιροδοπική ζώνη στην Ελλάδα έχει διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ από τα σύνορα με τη ΠΓΔΜ ως τη χερσόνησο Σιθωνία της Χαλκιδικής. Στη συνέχεια κάμπτεται προς τα ανατολικά, περνά από το νότιο άκρο της χερσονήσου του Άθω, από τη Σαμοθράκη και περιβάλλοντας τη Σερβομακεδονική μάζα και τη μάζα της Ροδόπης, εμφανίζεται ξανά στο νομό Έβρου. Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή μελέτης ανήκει στην ενότητα Άσπρης Βρύσης – Χορτιάτη της Περιροδοπικής και συνορεύει στα δυτικά με την υποζώνη της Παιονίας που ανήκει στην ζώνη Αξιού.



Σχήμα 5.1.1: Γεωτεκτονικός χάρτης της περιοχής της Χαλκιδικής, με τις ζώνες και τις οφιολιθικές εμφανίσεις (Kockel et al. 1977 με τροποποιήσεις).

5.2. Λιθολογία και γεωλογική εξέλιξη της ευρύτερης περιοχής

Η Περιροδοπική ζώνη καθορίστηκε για πρώτη φορά από τους Kauffman et al. (1976) και θεωρήθηκε ως η εσωτερικότερη από τις Ελληνίδες ζώνες. Αποτελείται από αρκετά ασύμμετρα συγκλινόρια και αντικλινόρια με κλίση προς τα ΒΑ και μήκος περίπου 2-3 km και επαναλαμβανόμενα επωθημένα φύλλα με κατεύθυνση προς τα ΝΔ. Ορισμένα από αυτά τα επαναλαμβανόμενα επωθημένα φύλλα, περιλαμβάνουν Παλαιοζωικής ή Προπαλαιοζωικής ηλικίας κρυσταλλικό υπόβαθρο (Mercier 1966, Kockel et al. 1977) περιπλέκοντας έτσι το σύστημα επωθήσεων της Περιροδοπικής Ζώνης (CRBTS - Circum Rhodope Belt Thrust System).

Η Περιροδοπική Ζώνη περιλαμβάνει Άνω Παλαιοζωικά και Μεσοζωικά περιθωριακά ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα. Αυτά διακρίνονται από τα ανατολικά προς τα δυτικά σε τρεις λιθοστρωματογραφικές ενότητες: (α) Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά, (β) Μελισσοχωρίου-Χολωμόντα και (γ) Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη (Kauffman et al. 1976, Kockel et al. 1977). Η ενότητα Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά αποτελείται από ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα του Άνω Παλαιοζωικού και νηριτικά ανθρακικά πετρώματα του Τριαδικού. Η ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολωμόντα σύμφωνα με τους Kockel et al. (1977) αποτελείται από πελαγικά ανθρακικά πετρώματα του Τριαδικού και δεντριτικά ιζήματα τύπου φλύσχη Κάτω-Μέσου Ιουρασικής ηλικίας. Η ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη αποτελείται από ανθρακικά πετρώματα και από βαθιάς θάλασσας μετα-ιζήματα (σχιστόλιθοι, πηλίτες, ραδιολαριτικοί κερατόλιθοι) και δολερίτες. Κατά το Άνω Ιουρασικό – Κάτω Κρητιδικό, τα πετρώματα αυτά υπέστησαν χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση η οποία συνοδεύτηκε από S1 τύπου φύλλωση, υποπαράλληλη με την στρώση (Tranos et al. 1999).

Η Σερβομακεδονική Ζώνη, η οποία αποτελεί το ανατολικό όριο της Περιροδοπικής, θεωρείται ότι αντιπροσώπευε παλιές ηπείρους που αποκόπηκαν από τη αρχική ήπειρο Γκοντβάνα, κατά τη διάνοιξη της Τηθύος. Αποτελείται από πολλαπλά παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα πετρώματα του Παλαιοζωικού όπως είναι οι διμαρμαρυγικοί γνεύσιοι, οι αμφιβολίτες και οι μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, στα οποία δειξόσαν όξινα πλουτωνικά πετρώματα, Μεσοζωικής και Τριτογενούς ηλικίας (Kockel et al. 1977, Vergely 1984, De Wet et al. 1989, Tranos et al 1993).

Αντιθέτως, δυτικά της Περιροδοπικής, η ζώνη Αξιού αντιπροσωπεύει τον ωκεανό που αναπτύχθηκε κατά το Μεσοζωικό και έκλεισε κατά το Άνω Ιουρασικό, προκαλώντας

την επώθηση των οφιολίθων πάνω στα περιφερειακά πετρώματα της Περιροδοπικής (Vergely 1984). Πιο συγκεκριμένα η ζώνη Αξιού ανήκει στις εσωτερικές ελληνίδες και θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τον παλιό ωκεανό της Τηθύος που παρεμβαλλόταν μεταξύ της Σερβομακεδονικής και της Πελαγονικής μικροπλάκας (Robertson and Dixon 1984, Decourt et al. 1986, Smith 1993, Stampfli et al. 1998).

Στη συνέχεια ακολουθούν κάποια γενικά στοιχεία για τους οφιολίθους, αφού και η ευρύτερη περιοχή Τριαδίου ανήκει στο δυτικό οφιολιθικό σύμπλεγμα των οφιολιθικών εμφανίσεων της Χαλκιδικής.

5.3. Οφιολίθοι

5.3.1. Γενικά στοιχεία για τους οφιολίθους

Η χρήση του όρου "οφιολίθοι" ως γεωλογικού σχηματισμού αποσαφηνίστηκε στο συνέδριο της Geological Society of America στο Penrose (Anonymous 1972). Σήμερα χρησιμοποιούνται οι όροι "οφιολιθικό σύμπλεγμα" (ophiolite complex) ή "οφιολιθική ακολουθία (cortege ophiolitique), για να χαρακτηρίσουν μια ακολουθία πετρωμάτων, που σε πλήρη ανάπτυξη περιλαμβάνει από τη βάση προς την κορυφή τους παρακάτω σχηματισμούς (Coleman 1977):

- **Υπερβασικό σύμπλεγμα** (ultramafic complex): περιλαμβάνει διαφορετικές αναλογίες από χαρτσβουργίτη, λερζόλιθο, δουνίτη, συνήθως με μεταμορφική τεκτονική υφή (μεταμορφικοί τεκτονίτες) λιγότερο ή περισσότερο σερπεντινιωμένους. Με αυτά συνδέονται συχνά τα χρωμιτικά κοιτάσματα λοβόμορφου τύπου (podiform).
- **Γαββρικό σύμπλεγμα** (gabbroic complex): περιλαμβάνει σωρειτικούς περιδοτίτες, πυροξενίτες, γάββρους, συνήθως λιγότερο παραμορφωμένα από τα προηγούμενα.
- **Βασικά συμπλέγματα πολλαπλών φλεβών** (mafic sheeted dike complex): περιλαμβάνει συμπαγή διαβάση (+βασάλτη+κερατοφύρη) ή διαβασικές φλέβες.
- **Βασικό ηφαιστειακό σύμπλεγμα** (mafic volcanic complex) συχνά με μαξιλαροειδείς λάβες (pillow-lavas)
- **Εναλλαγές λαβών με πελαγικά ιζήματα** (συχνά με μεταλλοφορία).
- **Ιζηματογενή σειρά βαθιάς θάλασσας**

Σήμερα, ένας πιο σύγχρονος ορισμός είναι ο εξής: "οφιολίθοι είναι ένα ωκεάνιο μαγματικό σύμπλεγμα που αποτελείται από υπερβασικά πετρώματα στη βάση του, με ποικίλες αναλογίες χαρτσβουργίτη, λερζόλιθου και δουνίτη (συχνά σερπεντινιωμένων),

στα οποία επικάθονται στρωματόμορφα ή μη γαββρικά πετρώματα και ακολουθούν κυρίως βασαλτικά έκχυτα πετρώματα, με ή χωρίς την παρεμβολή φλεβικού συμπλέγματος, συμπεριλαμβανομένου ενός καλύμματος από πελαγικά ιζήματα βαθιάς θάλασσας" (Robertson 2002).

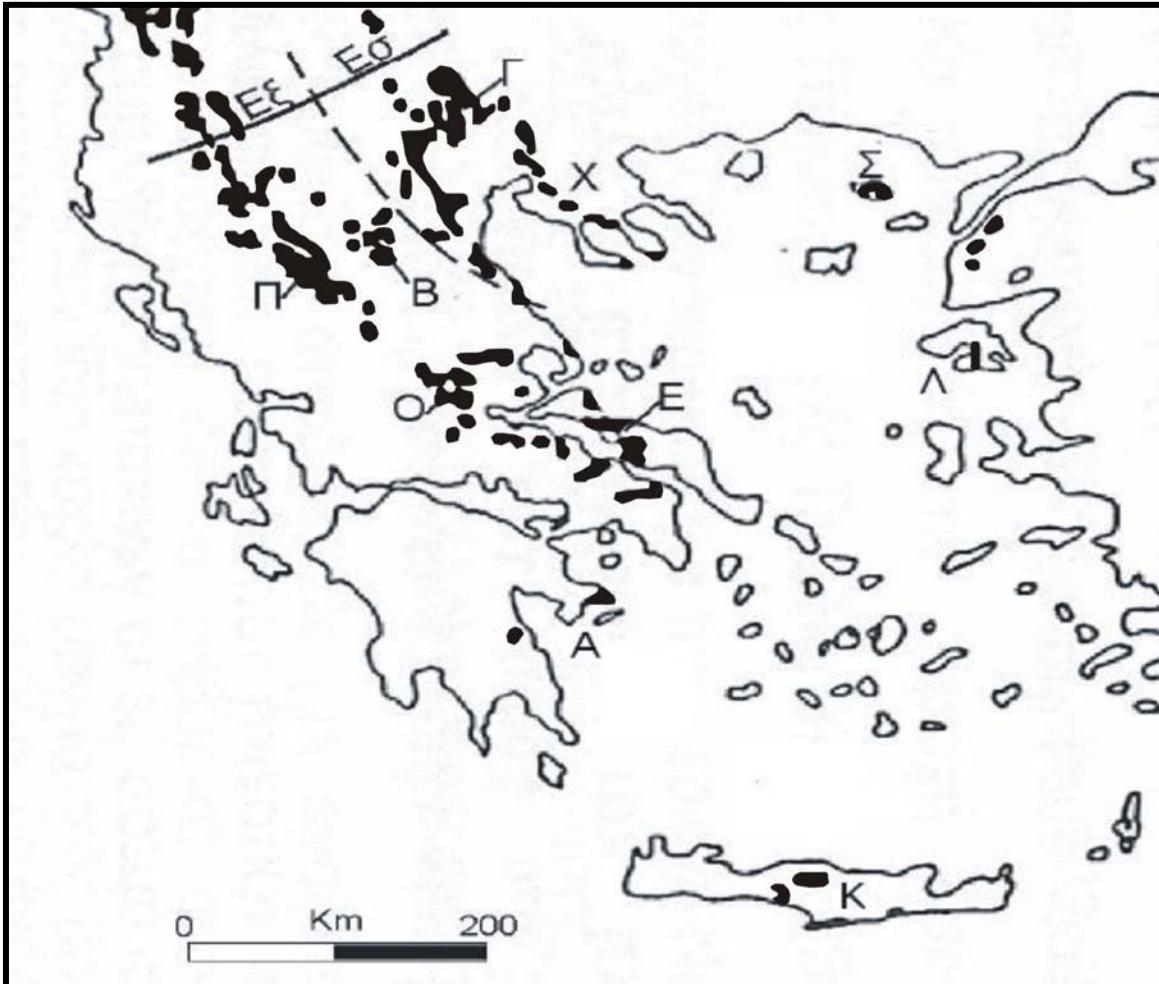
Σε πολλές περιπτώσεις η οφιολιθική ακολουθία δεν είναι πλήρης, εξαιτίας μετέπειτα διεργασιών που κατέστρεψαν την αρχική, πρωτογενή δομή της. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται ο όρος **"διαμελισμένοι οφιόλιθοι"** (*"Dismembered ophiolites"*), όταν φυσικά υπάρχουν και τα υπόλοιπα σύμφωνα με τον ορισμό απαραίτητα στοιχεία της. Όταν η οφιολιθική ακολουθία βρίσκεται σε αρκετά συγκεχυμένη μορφή, χρησιμοποιείται ο όρος **"οφιολιθικό μείγμα"** (*"ophiolithic melange"*). Σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι δύσκολο να διαχωρίσουμε αν πρόκειται πραγματικά για μια κατεστραμένη οφιολιθική ακολουθία ή για άλλης προέλευσης υπερβασικά-βασικά πετρώματα (Robertson 2002).

5.3.2. Ελληνικοί οφιόλιθοι

Το σύνολο σχεδόν των οφιολίθων της Ελλάδας (Σχ. 5.3.2.1) είναι διευθετημένο σε δύο ζώνες με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ: στην εξωτερική και στην εσωτερική ζώνη. Η εξωτερική ελληνική οφιολιθική ζώνη ανήκει γεωτεκτονικά στην Υποπελαγονική ζώνη. Σ' αυτήν ανήκουν τα μεγάλα οφιολιθικά συμπλέγματα του Βούρινου, της Πίνδου, της Όθρυος και της Εύβοιας, πολλά από τα οποία περιέχουν σημαντικά και εκμεταλλεύσιμα κατά το παρελθόν κοιτάσματα χρωμίτη (π.χ. Βούρινος, Τσαγκλί, κ.λπ.). Μεγάλο μέρος των οφιολίθων του Βούρινου και της Πίνδου καλύπτονται από τα μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας. Οι οφιόλιθοι της εξωτερικής οφιολιθικής ζώνης χρονολογούνται στο Ιουρασικό (Robertson 2002).

Η εσωτερική οφιολιθική λωρίδα ανήκει γεωλογικά στη ζώνη του Αξιού και περιλαμβάνει δυτικά τους οφιολίθους της Αλμωπίας και ανατολικά τους οφιολίθους της Παιονίας – Περιροδοπικής Ζώνης. Οι τελευταίοι περιλαμβάνουν (Σχ. 5.3.2.1) από ΒΔ προς ΝΑ το σπουδαίο από γεωλογικής άποψης οφιολιθικό σύμπλεγμα της Γευγελής (Bebien et al. 1986, 1987), το σχεδόν συνεχές οφιολιθικό σύμπλεγμα του Ωραιοκάστρου (Haenel-Remy and Bebien 1985), τους οφιολίθους της κεντρικής Χαλκιδικής με τα σώματα Τριαδίου, Βασιλικών, Βάβδου, Μεταμόρφωσης (Jung et al. 1980, Jung and Mussallam 1985, Bebien et al. 1986) και ακολουθούν οι οφιόλιθοι της Σιθωνίας. Όσον αφορά τις ηλικίες, οι οφιόλιθοι της Αλμωπίας θεωρούνται ότι έχουν Άνω Ιουρασική-Κάτω

Κρητιδική ηλικία (Bertrand et al. 1994), ενώ οι οφιολίθοι της Παιονίας, χρονολογούνται στο κατώτερο Άνω Ιουρασικό (Bebien et al. 1986, 1987, Jung et al. 1980, Jung and Mussallam 1985, Tsikouras and Hatzipanagiotou 1998b, Magganas 2002 κ.ά.).



Σχήμα 5.3.2.1: Κατανομή των οφιολιθικών σχηματισμών στον ελληνικό χώρο. Γ: Γευγελής, Χ: Χαλκιδικής (βλέπε και Σχήμα 5.1), Π: Πίνδου, Β: Βούρινου, Ο: Όθρυς, Ε: Εύβοιας, Α: Αργολίδας, Κ: Κρήτης, Σ: Σαμοθράκης, Λ: Λέσβου. Εσ: Εσωτερική οφιολιθική λωρίδα, Εξ: Εξωτερική οφιολιθική λωρίδα (από Robertson 2002 με τροποποιήσεις) .

5.3.3. Κοιτάσματα που συνδέονται με οφιολίθους

Με τα διαφορετικά μέλη της οφιολιθικής ακολουθίας είναι δυνατό να συνδέονται χαρακτηριστικοί τύποι κοιτασμάτων ορυκτών πρώτων υλών. Τα κοιτάσματα αυτά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή (Coleman 1977).

Τα **πρωτογενή** δημιουργούνται στον ίδιο ή περίπου ίδιο χρόνο με τα πετρώματα ξενιστές και είναι τα μεταλλεύματα **χρωμίτη** και **συμπαγών σουλφιδίων Cu-FeS₂** (τύπου Κύπρου).

Τα **δευτερογενή** σχηματίζονται μετά τη δημιουργία της οφιολιθικής ακολουθίας, κατά τη διάρκεια της τεκτονικής της τοποθέτησης στα ηπειρωτικά περιθώρια ή και αργότερα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

Τα κοιτάσματα **αμιάντου**, **μαγνησίτη** (λευκολίθου), **λατεριτών** (σιδηρονικελιούχα) και **βωξιτών**, και τέλος τα διάφορα κοιτάσματα **βιομηχανικών ορυκτών**, όπως τάλκης, βερμικουλίτης, καολίνης, κ.ά.

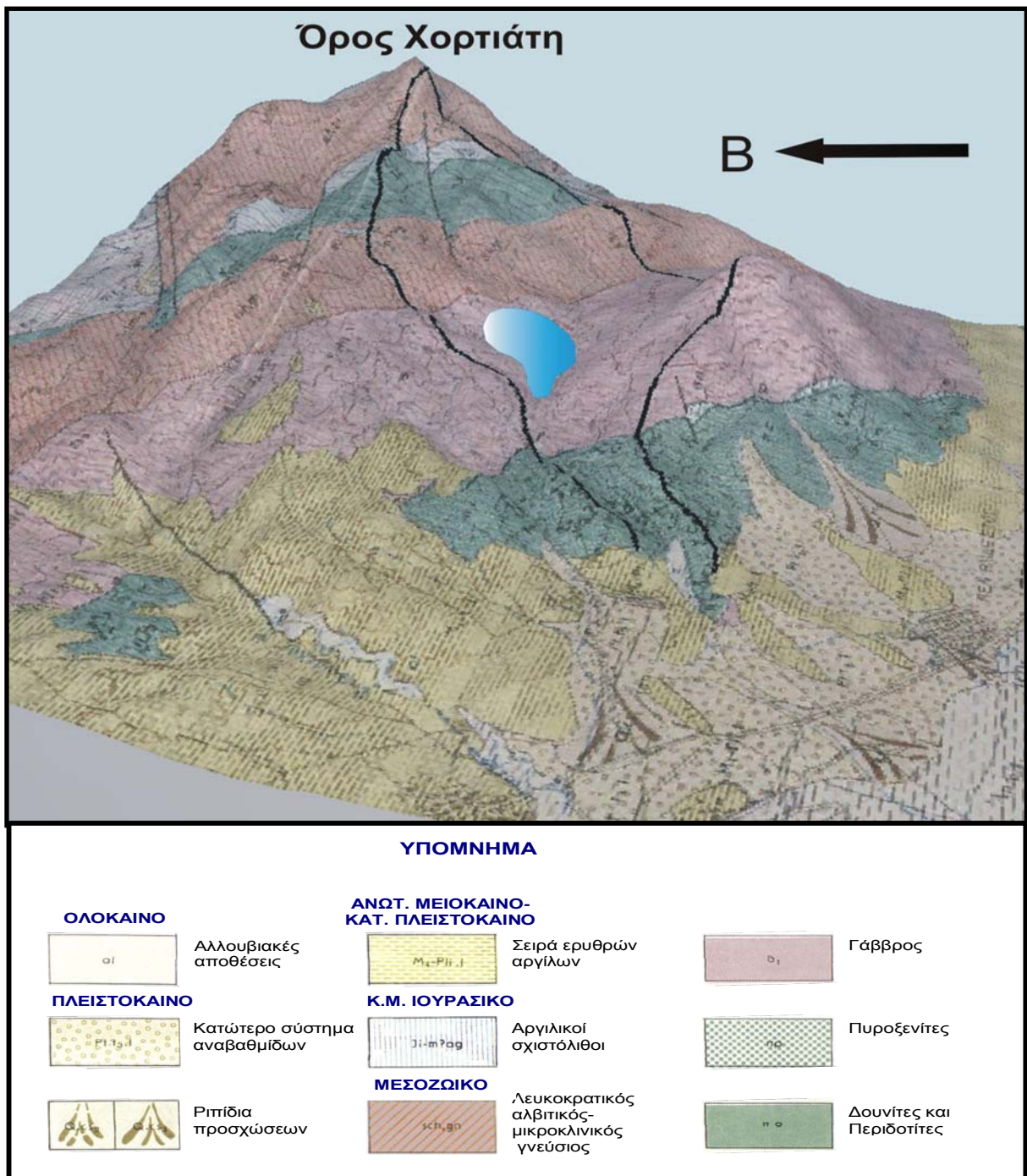
Στην Ελλάδα συναντώνται όλοι οι παραπάνω τύποι κοιτασμάτων, με σημαντικότερα τα κοιτάσματα χρωμίτη, μαγνησίτη, αμιάντου, λατερίτη και βωξίτη, η εκμετάλλευση των οποίων άρχισε τον προηγούμενο αιώνα και συνεχίζεται μέχρι σήμερα (εκτός από το χρωμίτη και τον αμιάντο που έχει σταματήσει).

5.4. Η Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής Τριαδίου

5.4.1. Γεωλογικό μέρος

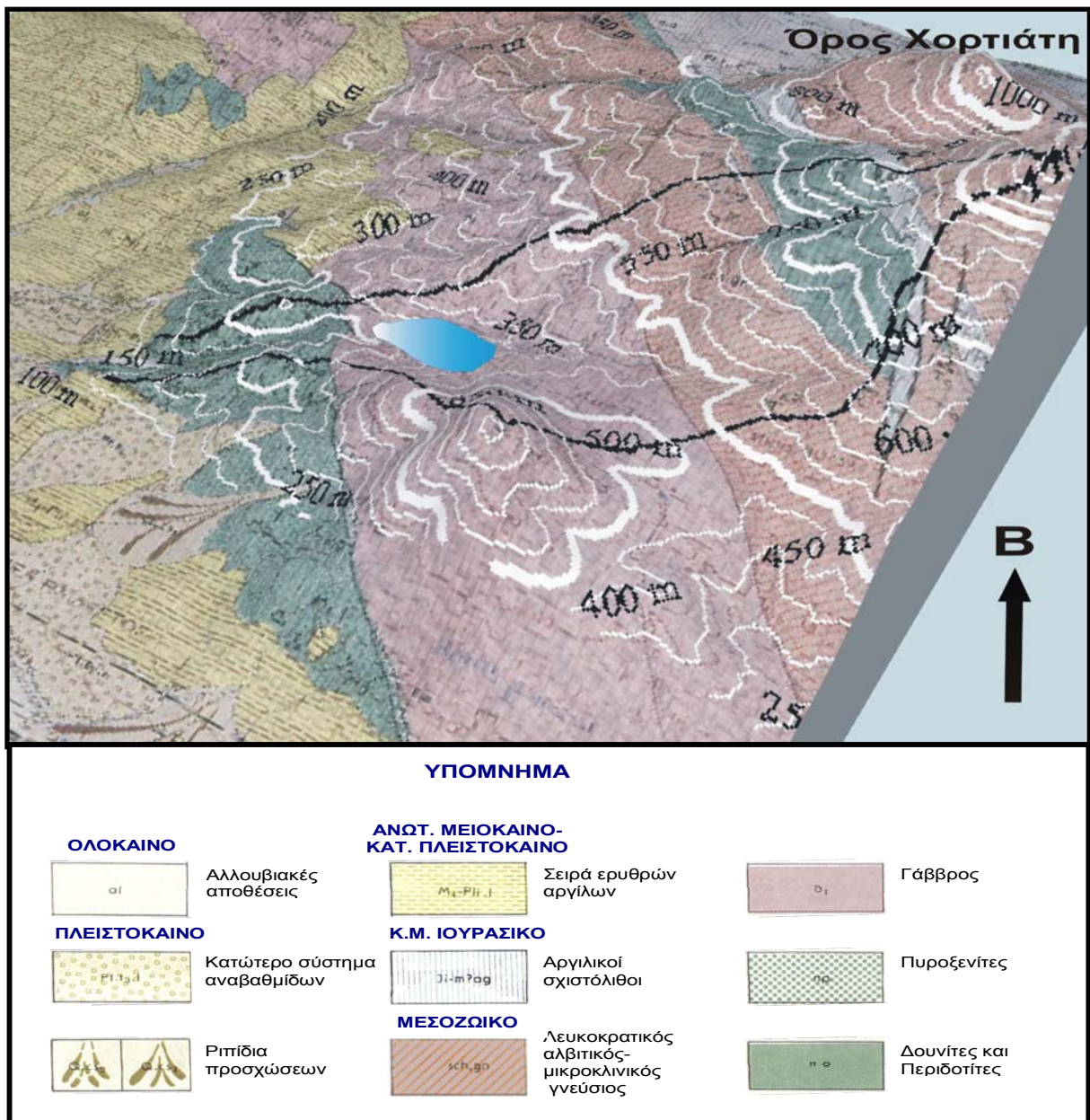
Η περιοχή Τριαδίου ανήκει γεωλογικά στην Περιοδοτική ζώνη. Στο σχήμα 1.2.1 παραθέτονται οι γεωλογικοί σχηματισμοί που δομούν την ευρύτερη περιοχή, ενώ στο σχήμα 5.4.1.1 δίνεται τρισδιάστατη αναπαράσταση του γεωμορφολογικού αναγλύφου και των γεωλογικών σχηματισμών της ευρύτερης περιοχής μαζί με τον υδροκρίτη της λεκάνης απορροής. Στο σχήμα 5.4.1.2 απεικονίζονται και οι ισοϋψείς καμπύλες.

Η περιοχή Τριαδίου, σύμφωνα με πολλούς ερευνητές (Sapountzis 1979, Jung et al. 1980, Mussallam et al. 1981, Gauthier 1984, Tarenidis 1984, Jung and Mussallam 1985, Bebien et al. 1987, Christodoulou and Michailidis 1990), ανήκει στο δυτικό οφιολιθικό σύμπλεγμα των οφιολιθικών εμφανίσεων της Χαλκιδικής (σύμπλεγμα κεντρικής Χαλκιδικής), το οποίο έχει Μεσοζωική ηλικία και αποτελεί μια στενή ζώνη πλάτους περίπου 5 km που περιλαμβάνει μια σειρά από ασυνεχείς οφιολιθικές μάζες όπως είναι του Τριαδίου, των Βασιλικών, της Βάβδου και της Γερακινής-Ορμύλιας.



Σχήμα 5.4.1.1: Τρισδιάστατο γεωλογικό σκαρίφημα της περιοχής Τριαδίου χωρίς κλίμακα μαζί με τον υδροκρίτη της περιοχής και την τεχνητή λίμνη (κατά Kockel and Mollat, 1978).

Το σύμπλεγμα αυτό διασχίζει την Χαλκιδική με κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ για 150 km από το Ωραιόκαστρο που βρίσκεται στα βόρεια της Θεσ/νίκης, έως το Πόρτο Κουφό στη χερσόνησο της Σιθωνίας και θεωρείται ως το ανατολικότερο οφιολιθικό σύμπλεγμα των Εσωτερικών Ελληνίδων (Christofides et al. 1994, Σχ. 5.1.1).



Σχήμα 5.4.1.2: Τρισδιάστατο γεωλογικό σκαρίφημα της περιοχής Τριαδίου χωρίς κλίμακα μαζί με ισοϋψείς καμπύλες, τον υδροκρίτη της περιοχής και την τεχνητή λίμνη (κατά Kockel and Mollat, 1978).

Οι οφιόλιθοι της Χαλκιδικής θεωρούνται ότι αντιπροσωπεύουν τεμάχη του ωκεάνιου φλοιού που αποκολλήθηκαν και προέρχονται από κάποια μικρή περιφερειακή λεκάνη που σχετίστηκε με διεργασίες υποβύθισης (Boccaletti et al. 1974, Bebien et al. 1986, Christodoulou and Michailidis 1990). Η ανοδική μετατόπιση του φλοιού της Γης έλαβε χώρα στο Κάτω Ιουρασικό, όπως προκύπτει από τις παρεμβολές απολιθωματοφόρων ιζημάτων μέσα σε μαξιλαροειδής λάβες της Σιθωνίας (Jung and Mussallam 1985) αλλά και από ραδιοχρονολογήσεις (Spray et al. 1984).

Οι επαφές των οφιολίθων με τα γύρω πετρώματα είναι τεκτονικές και αντιπροσωπεύουν ρήγματα εφφίπτευσης. Το σύμπλεγμα αυτό θεωρείται σύμφωνα με τους Jung et al. (1980), στο σύνολό του αλλόχθονο ή τουλάχιστον παρα-αυτόχθονο, παρότι οι Bebieen et al. (1986) είχαν προτείνει αυτόχθονο χαρακτήρα για το σύμπλεγμα.

Το δυτικό οφιολιθικό σύμπλεγμα χωρίζεται πετρογραφικά και τεκτονικά σε δύο ενότητες πετρωμάτων, μία ανώτερη και μία κατώτερη. Το σώμα Τριαδίου του οφιολιθικού συμπλέγματος της κεντρικής Χαλκιδικής, ανήκει στην κατώτερη, πλουτωνική ενότητα και αποτελείται από δύο τμήματα-υποενότητες: ένα κατώτερο υπερβασικό και ένα ανώτερο βασικό. Ο κατώτερος, υπερβασικός σχηματισμός αποτελείται κυρίως από δουνίτες (σε διαφορετικό βαθμό σερπεντινιωμένους) μόνους τους ή σε εναλλαγές με χαρτσβουργίτες στα κατώτερα στρωματογραφικά επίπεδα. Πάνω στους δουνίτες επικάθονται πυροξενίτες, που εμφανίζουν στρωμάτωση. Ακολουθεί προς τα πάνω το ανώτερο, βασικό τμήμα, που αποτελείται από σωρειτικές εναλλαγές γαββρικών πετρωμάτων, που εμφανίζουν κάποια δύσκολα διακριτή στρωμάτωση (Sapountzis 1979, Jung et al. 1980, Mussallam et al. 1981, Gauthier 1984, Tarenidis 1984, Jung and Mussallam 1985, Bebieen et al. 1987, Christodoulou and Michailidis 1990, Michailidis and Sklavounos 1996). Μια τρίτη ενότητα, η σειρά του Χορτιάτη, η οποία περιλαμβάνει διοριτικά πετρώματα και συμπλέγματα πολλαπλών φλεβών και θεωρούταν ότι αποτελεί το ανώτερο τμήμα της οφιολιθικής ακολουθίας, υπερκαλύπτει τις άλλες δύο (Kockel et al. 1977, Jung et al. 1980).

Σε πολλά οφιολιθικά συμπλέγματα, η υπερβασική ενότητα (δουνίτες, πυροξενίτες, βερλίτες) που βρίσκεται τοποθετημένη ανάμεσα στον υποκείμενο μανδυακό λερζόλιθο ή χαρτσβουργίτη και στην υπερκείμενη βασική ενότητα, ονομάζεται “μεταβατική ζώνη” (Coleman 1977). Η ενότητα δουνίτη-χρωμιτίτη των οφιολίθων της Χαλκιδικής καταλαμβάνει ένα στρωματογραφικό επίπεδο παρόμοιο με τη “μεταβατική ζώνη” (Christodoulou and Michailidis 1990, Christofides et al. 1994).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στους κυριότερους γεωλογικούς σχηματισμούς της ευρύτερης περιοχής ανήκουν οι δουνίτες και περιδοτίτες (κυρίως βερλίτης, μερικώς λερζόλιθος και επουσιώδης μεταπεριδοτίτης), οι γάββροι (διαλλαγής, βρονζίτης, υπερσθενής, πλαγιόκλαστα με ανορθίτη), και οι πυροξενίτες (βεμπστερίτης, επουσιώδης διαλλαγίτης) του Μεσοζωικού και τέλος η σειρά των ερυθρών αργίλων του Ανώτερου Μειοκαίνου – Κάτω Πλειστοκαίνου που περιλαμβάνει από ερυθρές έως κεραμόχρωμες ιλλυώδεις αργίλους με μαρμαρυγία και ασβεστιτικά συγκρίματα.

5.4.2. Κοιτασματολογικό μέρος

Στο Τριάδι, τα υπερβασικά πετρώματα φιλοξενούν σε πολλές θέσεις χρωμίτη μεταλλουργικού τύπου, ο οποίος έτυχε εκμετάλλευσης στο παρελθόν. Ο ταινιωτός τύπος μεταλλεύματος, που αποτελείται από εναλλαγές ταινιών χρωμίτη και ολιβίνη, είναι ο πιο συνηθισμένος σε όλη την οφιολιθική σειρά. Οι χρωμιτικές ταινίες μπορεί να περιλαμβάνουν από συμπαγή τύπο χρωμίτη μέχρι διάσπαρτο και το πάχος τους δεν ξεπερνά τα 5 cm. Ο συμπαγής τύπος δημιουργεί φακοειδή ή ακανόνιστα σώματα διαφορετικών διαστάσεων. Στην περιοχή Τριαδίου και σε περιορισμένη έκταση παρατηρήθηκε και ο μορφολογικός τύπος λεοπάρδαλης (Μιχαηλίδης κ.ά. 2005).

Οι χρωμίτες του Τριαδίου που είναι άμεσα συνδεδεμένοι με τα δουνιτικά πετρώματα της περιοχής, είχαν υποστεί μικρού βαθμού εκμετάλλευση κατά τη διάρκεια του δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου. Τα φρεάτια, οι μικρού μεγέθους στοές και τα πηγάδια που υπάρχουν στην περιοχή είναι ενδεικτικά στοιχεία της εκμετάλλευσης αυτής (Michailidis 1993).

Οι χρωμίτες, κυρίως του συμπαγούς μεταλλεύματος, συχνά παρουσιάζουν έντονα φαινόμενα εφελκυστικού σχισμού. Επίσης, είναι δυνατό να παρουσιάζουν τοπικά σε μικρή ή μεγάλη έκταση φαινόμενα εξαλλοίωσης σε σιδηροχρωμίτη, κατά μήκος σπασιμάτων ή της περιφέρειας των κρυστάλλων. Σ' αυτή την περίπτωση το μέταλλευμα συνοδεύεται από πλούσιο σε Cr χλωρίτη (Michailidis 1993, Christofides et al. 1994, Michailidis and Sklavounos 1996). Εκτός από το χρωμίτη στο μέταλλευμα παρατηρήθηκαν σε ίχνη μαγνητίτης και σουλφίδια Fe-Ni (μιλλερίτης, χεζλεγουτίτης, βιολαρίτης) ως προϊόντα της σερπεντινίωσης (Michailidis et. al. 1995).

Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Χαλκιδικής φιλοξενεί εκτός από τους χρωμίτες και σημαντικά αποθέματα μαγνησίτη, στο Τριάδι και τα Βασιλικά, ενώ μόνο αυτά της Γερακινής και Ορμύλιας βρίσκονται σήμερα σε εκμετάλλευση από τη μεταλλευτική εταιρία "Ελληνικοί Λευκόλιθοι". Ο λευκόλιθος δημιουργεί ένα δίκτυο μεγάλων ή ένα πλέγμα μικρών φλεβών (stockwork) μέσα στους σερπεντινιωμένους δουνίτες της περιοχής, όπου εντοπίζεται και η μεταλλοφορία χρωμίτη. Για το λόγο αυτό, σε αρκετές περιπτώσεις τα δύο είδη μεταλλοφορίας συνυπάρχουν και οι νεότερες φλέβες λευκόλιθου διατρέχουν χρωμιτοφόρα σώματα (Καλίτση 2003).

Οι απόψεις που έχουν κατά καιρούς διατυπωθεί όσον αφορά τη γένεση αυτών των κοιτασμάτων είναι πάρα πολλές όμως, σύμφωνα με τον Νταμπίζια (2005), οι απότομες επαφές των φλεβών του μαγνησίτη με τον ξενιστή τους, η απουσία κόκκων χρωμίτη από τις φλέβες, καθώς και άλλα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά των φλεβών μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μαγνησίτης αποτέθηκε σε ανοιχτές ρωγμές ή/και ρωγμές που άνοιγαν ταυτόχρονα με την απόθεσή του. Η πίεση των ατμών και κυρίως η επιμέρους πίεση του CO₂ ενός πλούσιου σε CO₂ διαλύματος είναι τεράστια και προτάθηκε πολλές φορές ως ο υπεύθυνος μηχανισμός διεύρυνσης ρωγμών σε άλλους τύπους κοιτασμάτων.

Στην περίπτωση αυτή, λοιπόν, προτείνεται ότι ανερχόμενα μεταλλοφόρα διαλύματα πλούσια σε CO₂ αρχικά αντέδρασαν με τα υπερβασικά πετρώματα σε βάθος, εμπλουτίστηκαν σε Mg και στη συνέχεια έφθασαν σε ένα τέτοιο επίπεδο από την επιφάνεια με αποτέλεσμα τη δημιουργία χώρων στους οποίους αποτέθηκε ο μαγνησίτης. Η παρουσία γωνιωδών τεμαχίων του ξενιστή στις φλέβες, καθώς και γωνιωδών τεμαχίων μαγνησίτη συγκολλημένων με νεότερο μαγνησίτη σε συνδυασμό με τις κάθε δυνατής μορφής δομές πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού των φλεβών συνηγορούν υπέρ της προαναφερθείσας πρότασης ότι δηλαδή ο μαγνησίτης δεν αποτέθηκε σε «ήρεμο» περιβάλλον (Νταμπίζιας 2005).

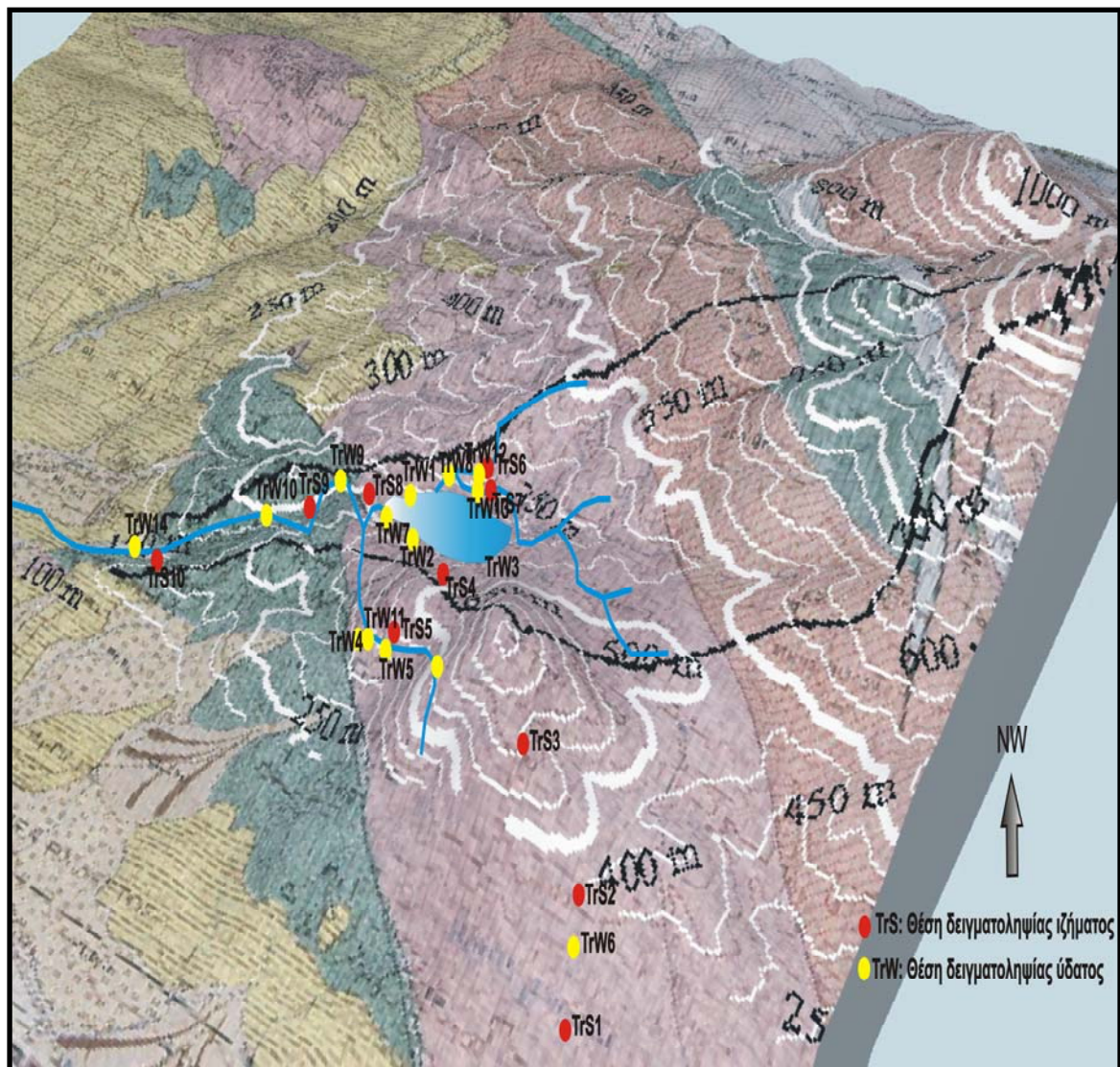
6. Δειγματοληψία

6.1. Γενικά στοιχεία

Η συλλογή των δειγμάτων στην περιοχή έρευνας (Σχ. 1.2.1, 6.1.1) έγινε κατά μήκος των μικρών ρεμάτων Θερμού, Μερσινούδας και Στρογγυλού τα οποία ξεκινούν από τα αντίστοιχα υψώματα (Θερμό 728 m, βρίσκεται περίπου 2,8 km ανατολικά του Τριαδίου, Στρογγυλό και Μερσινούδα βρίσκονται 3,5 km και 4,5 km αντίστοιχα βορειοανατολικά του Τριαδίου σε υψόμετρα 600 m έως 800 m). Τα ρέματα αυτά (Φωτ. 6.1.1) στη συνέχεια καταλήγουν στην περιοχή του Τριαδίου, τροφοδοτώντας μάλιστα την τεχνητή λίμνη (Φωτ. 6.1.2 – 6.1.5) που υπάρχει εκεί (2,5 km ΒΑ από το Τριάδι) για να συνεχίσουν την πορεία τους νοτιοδυτικά προς τη Ραιδεστό και να καταλήξουν στο Θερμαϊκό κόλπο.

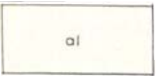
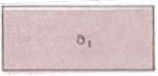
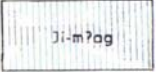
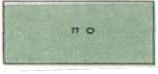


Φωτ.6.1.1: Τα ρέματα Στρογγυλού της περιοχής δειγματοληψίας. Στο βάθος το όρος Χορτιάτη.



● TrS: Θέση δειγματοληψίας ιζημάτων
● TrW: Θέση δειγματοληψίας ύδατος

ΥΠΟΜΝΗΜΑ

ΟΛΟΚΑΙΝΟ		ΑΝΩΤ. ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ-ΚΑΤ. ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ			
	Αλλουβιακές αποθέσεις		Σειρά ερυθρών αργίλων		Γάββρος
ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ		Κ.Μ. ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ			
	Κατώτερο σύστημα αναβαθμίδων		Αργιλικόι σχιστόλιθοι		Πυροξενίτες
ΜΕΣΟΖΩΙΚΟ		ΜΕΣΟΖΩΙΚΟ			
	Ριπίδια προσχώσεων		Λευκοκρατικός αλιτικός-μικροκλινικός γνεύσιος		Δουνίτες και Περιδοτίτες

Σχήμα 6.1.1: Τρισδιάστατη αναπαράσταση του γεωμορφολογικού αναγλύφου και των γεωλογικών σχηματισμών Τριαδίου μαζί με ισοϋψείς καμπύλες, τον υδροκρήτη και τις θέσεις δειγματοληψίας των υδάτων και ιζημάτων (κατά Kockel and Mollat, 1978).

Η λήψη των δειγμάτων έγινε κάθε 100 m έως 500 m, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε ακόμη μικρότερες αποστάσεις. Αυτό συνέβη αφενός εξαιτίας της διακλάδωσης των ρεμάτων και αφετέρου εξαιτίας των ανθρωπογενών παρεμβάσεων κατά μήκος αυτών όπως για παράδειγμα η παρουσία μιας χωματερής. Επιπλέον, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε δυο περιόδους, τον Απρίλιο και Νοέμβριο του 2004, έτσι ώστε να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της διασποράς αλλά και της περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων στα ύδατα και ιζήματα της περιοχής, καθώς ο δείκτης βροχοπτώσης και κατ' επέκταση η τροφοδοσία των ρεμάτων με βρόχινο νερό και το ξέπλυμα των πετρωμάτων (Φωτ. 6.1.6) είναι πολύ διαφορετικά μεταξύ των δύο αυτών περιόδων.

Κατά τη δειγματοληψία πάρθηκαν υπόψη οι συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή που διαιρέθηκε σε τρεις ζώνες. Μια ζώνη θεωρητικά ανεπηρέαστη τόσο από τις εμφανίσεις του χρωμίτη (Φωτ. 6.1.7 – 6.1.8) όσο και από τον ανθρώπινο παράγοντα, μια δεύτερη που σίγουρα δέχεται την επίδραση των μεταλλοφοριών του χρωμίτη καθώς τα ρέματα διέρχονται κοντά από αυτές και τέλος μια τρίτη ζώνη στην οποία υπάρχει παρέμβαση και από ανθρώπινο παράγοντα.



Φωτ.6.1.2: Η τεχνητή λίμνη του Τριαδίου.



Φωτ.6.1.3: Η τεχνητή λίμνη του Τριαδίου.



Φωτ.6.1.4: Αγωγός υπερχείλισης από την λίμνη με κατεύθυνση ΝΔ προς το Τριάδι.

Η χωματερή της περιοχής Τριαδίου (Φωτ. 6.1.9 – 6.1.12) είναι από τις πολλές που λειτουργούσαν και λειτουργούν γύρω από την πόλη της Θεσσαλονίκης χωρίς να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για την προστασία του περιβάλλοντος. Έχει μήκος περίπου 700 m, ύψος 50 m και τοποθετείται ακριβώς πάνω και στα ΒΔ του ρέματος που εξέρχεται από την τεχνητή λίμνη με κατεύθυνση προς το Τριάδι.

Εξαιτίας της μη λήψης κατάλληλων περιβαλλοντικών μέτρων, η χωματερή του Τριαδίου είναι πρόχειρα καλυμμένη (Φωτ. 6.1.9 – 6.1.10) με ένα λεπτό στρώμα αργίλου και όπως είναι φυσικό τα απορρίμματα αποτελούνται από διάφορων ειδών αστικά απορρίμματα, μπάζα, οικοδομικά υλικά κ.ά. και βρίσκονται εκτεθειμένα στον αέρα και τη βροχή. Έτσι, τα παραγόμενα στραγγίσματα καταλήγουν αρχικά στο ρέμα και στη συνέχεια στο Θερμαϊκό κόλπο ρυπαίνοντας πιθανώς και τους υδροφόρους ορίζοντες.

Συγκεκριμένα, στον νομό Θεσσαλονίκης λειτουργούν 83 ανεξέλεγκτες χωματερές, ενώ στην Ελλάδα επισήμως καταγράφονται 1458 χωματερές οι οποίες αποτελούν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία (Καββαδάς 2001).



Φωτ.6.1.5: Τυπικό μέγεθος ρέματος που εξέρχεται από την λίμνη.



Φωτ.6.1.6: Ρέμα που ξεπλένει τα πετρώματα της περιοχής



Φωτ.6.1.7: Πρόχειρη εκμετάλλευση εμφάνισης χρωμίτη.



Φωτ.6.1.8: Χρωμίτης μέσα σε υπερβασικά πετρώματα



Φωτ.6.1.9: Μισοθαμμένα απορρίμματα στον χώρο της χωματερής.



Φωτ.6.1.10: Μισοθαμμένα απορρίμματα στον χώρο της χωματερής.



Φωτ.6.1.11: Το μέγεθος του ανεξέλεγκτου χώρου απορριμμάτων.



Φωτ.6.1.12: Πινακίδα του δήμου Θέρμης ακριβώς μπροστά από τη χωματερή.

6.2. Δειγματοληψία υδάτων

Η δειγματοληψία των πρώτων δέκα δειγμάτων ύδατος πραγματοποιήθηκε κατά τον μήνα Απρίλιο του 2004, όπου σε αρκετές περιπτώσεις στα ρέματα δεν υπήρχε πολύ νερό, υπήρχαν όμως λιμνάζοντα ύδατα (Φωτ. 6.2.1 - 2) από τις βροχές που ξέπλυναν τα πετρώματα και τα παλαιότερα ιζήματα της περιοχής. Τα επόμενα τέσσερα υδάτινα δείγματα πάρθηκαν κατά τον μήνα Νοέμβριο του 2004, όπου εξαιτίας υψηλότερου δείκτη βροχόπτωσης, παρουσιάστηκε μια εντελώς διαφορετική εικόνα όσον αφορά την ποσότητα και την τροφοδοσία των ρεμάτων της περιοχής με βρόχινο νερό.

Για τη δειγματοληψία λήφθηκε υπόψη ότι η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα νερά επηρεάζεται από φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς παράγοντες. Λαμβάνοντας υπ' όψιν όλες αυτές τις παραμέτρους και προκειμένου να δοθούν επιπλέον βοηθητικά στοιχεία για την έρευνα αυτή, συλλέχθηκαν συνολικά 14 δείγματα (TrW1-14) οι ακριβείς θέσεις των οποίων παραθέτονται στα Σχ. 1.2.1 και Σχ. 6.1.1.

Η λήψη του νερού έγινε με προσοχή, έτσι ώστε να είναι σχετικά «καθαρό» και να ληφθούν όσο το δυνατό λιγότερα οργανικά υλικά (φύλλα, έντομα). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε πλαστικά μπουκάλια του ενός λίτρου και σε καθένα από αυτά προστέθηκαν 3 ml διαλύματος HNO_3 1:1 σε $\text{pH} < 2$, προκειμένου να διατηρηθούν αυτά καλύτερα μέχρι να αναλυθούν στο εργαστήριο, να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών (πρωτόζωα), αλλά και για να ελαχιστοποιηθεί η απορρόφηση και η καθίζηση των ιχνοστοιχείων στα τοιχώματα.



Φωτ.6.2.1: Βρόχινο νερό που έχει παγιδευτεί σε κοιλότητα του εδάφους.



Φωτ.6.2.2: Βρόχινο νερό που έχει παγιδευτεί σε μικρό φράγμα της περιοχής.

6.3. Δειγματοληψία ιζημάτων

Η δειγματοληψία των ιζημάτων στην περιοχή έρευνας πραγματοποιήθηκε το μήνα Νοέμβριο και έγινε για τα περισσότερα δείγματα από τα πρηνή των ρεμάτων, ενώ για ορισμένα έγινε μέσα από την κοίτη. Ο λόγος για τον οποίο προτιμήθηκε δείγμα από τα πρηνή είναι ότι τα στρώματα αυτά έχουν υποστεί διεργασίες εδαφοποίησης και για το λόγο αυτό δείχνουν την πραγματική συγκέντρωση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία στο ίζημα. Στις θέσεις όπου έχουμε πρόσφατα ιζήματα δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος απόθεσης των μετάλλων, τα οποία κινδυνεύουν να παρασυρθούν από το τρεχούμενο νερό κατά τη διάρκεια των βροχοπτώσεων. Η επιλογή των θέσεων, του υλικού και του αριθμού των δειγμάτων έγινε έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά για την περιοχή δειγματοληψίας.

Συλλέχθηκαν συνολικά 10 δείγματα ιζημάτων. Τα 7 πρώτα δείγματα TrS1-7, είναι από τα πρηνή ρεμάτων που τροφοδοτούν την τεχνητή λίμνη του Τριαδίου, καθώς και δίπλα από την τελευταία όπως φαίνεται στα Σχ. 1.2.2 και 6.1.1. Αυτά τα σημεία δειγματοληψίας βρίσκονται στην περιοχή των γαβρικών πετρωμάτων που υψομετρικά είναι πιο ψηλά από τις εμφανίσεις χρωμίτη και άρα τα ιζήματα δεν επηρεάζονται από αυτές. Τα δείγματα αυτά είναι ανεπηρέαστα και από τον ανθρώπινο παράγοντα. Τα επόμενα 3 δείγματα TrS8-10, βρίσκονται στην περιοχή των δουνιτών και περιδοτιτών με τις εμφανίσεις χρωμίτη και πιο συγκεκριμένα τα TrS9 και TrS10 βρίσκονται μέσα στη ζώνη εκείνη που εξαιτίας της ύπαρξης ενός ανεξέλεγκτου χώρου απόθεσης απορριμμάτων, επηρεάζονται άμεσα από αυτόν.

Η συλλογή, ανάλογα με τον τύπο του δείγματος, έγινε με χρήση γεωλογικού σφυριού, φτυαριού, σκαπάνης ή των χεριών (Φωτ.6.3.1). Αρχικά, για κάθε δείγμα γινόταν αφαίρεση του ανώτερου στρώματος (πάχους 5-10 cm) που περιείχε το οργανικό και κάθε άλλο φερτό ή τυχαία ευρισκόμενο υλικό. Τα πολύ πρόσφατα υλικά δεν αντιπροσωπεύουν τη μέση περιεκτικότητα του ιζήματος σε ιχνοστοιχεία και μέταλλα, γιατί μπορεί να είναι παροδικά. Στη συνέχεια γινόταν η συλλογή του υλικού από κάθε ορίζοντα, βάρους περίπου 500 g και η τοποθέτησή του σε ειδικές πλαστικές σακούλες. Οι ρίζες σε ορισμένα δείγματα δεν απομακρύνθηκαν, γιατί αποτελούν παγίδες ορυκτών (Φωτ.6.3.2).



Φωτ.6.3.1: Τοποθέτηση δείγματος ενός ιζήματος σε ειδική πλαστική σακούλα.



Φωτ.6.3.2: Θέση δειγματοληψίας ιζήματος μαζί με ρίζες φυτών

7. Μέθοδοι Έρευνας και Ανάλυσης

7.1. Γενικά

Η εργαστηριακή έρευνα περιλαμβάνει την κοκκομετρική, μικροσκοπική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων ιζήματος και τη χημική ανάλυση των δειγμάτων ύδατος.

Για τη μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων έγινε χρήση μικροσκοπίου, τόσο διερχόμενου όσο και ανακλώμενου φωτός, καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) και για την ακτινογραφική εξέταση έγινε χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD).

Η μικροσκοπική μελέτη, η ακτινογραφική εξέταση και οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, ενώ η χημική ανάλυση όσον αφορά το As, πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd στο Οντάριο του Καναδά με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων (INAA).

7.2. Κοκκομετρία

Τα εδάφη κατατάσσονται σε ορισμένες κατηγορίες, ανάλογα με το ποσοστό άμμου, ιλύος και αργίλου που περιέχουν. Τα ποσοστά αυτά προσδιορίζονται με μηχανική ανάλυση. Όλα τα δείγματα που πάρθηκαν μελετήθηκαν με στόχο την ταξινόμησή τους στις διάφορες κατηγορίες εδαφών. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες κάθε τύπου εδάφους στον οποίο ανήκουν.

7.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής κάθε δείγματος ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά, όσα από τα δείγματα ήταν συμπαγοποιημένα, αποσυσσωματώθηκαν με σφυρί και κονιοποίηση σε αχάτινο γουδί. Στη συνέχεια αυτά ξηράθηκαν για διάστημα μιας εβδομάδας σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 2 mm για το διαχωρισμό των κροκαλών και των χαλικιών από την άμμο. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα κοσκινίστηκε με κόσκινο διαμέτρου 0,063 mm για το διαχωρισμό της άμμου από την ιλύ και την άργιλο. Το κάθε κλάσμα ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας και υπολογίστηκε το

ποσοστό συμμετοχής του στο ίζημα. Με βάση αυτά τα ποσοστά, τα δείγματα κατατάχθηκαν σε κατηγορίες με δύο τρόπους: α) με τα τριγωνικά διαγράμματα κατά Folk et al. (1970) και β) με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών κατά ASTM D-2487 (American Society for Testing Materials).

7.2.2. Ταξινόμηση κατά Folk

Στα τριγωνικά διαγράμματα κατά Folk et al. (1970) γίνεται ταξινόμηση κλαστικών ιζημάτων με βάση την εκατοστιαία αναλογία των κροκαλών, της άμμου, της ιλύος και της αργίλου. Οι λιθολογικές τάξεις που προκύπτουν φαίνονται στον πίνακα 7.2.2.1. Οι τάξεις αυτές προσδιορίζονται είτε από το ποσοστό των κροκαλών (>2 mm) και τη σχέση άμμος (2-0,06 mm) / ιλύς + άργιλος (<0,06 mm), είτε από το ποσοστό της άμμου (2-0,06 mm) και τη σχέση ιλύς (0,06-0,04 mm) / άργιλος (<0,004 mm).

Πίνακας 7.2.2.1.: Λιθολογικές τάξεις κλαστικών ιζημάτων (κατά Folk et al. 1970).

Συμβολισμός	Ονομασία	Συμβολισμός	Ονομασία
G	Κροκαλώδες	mS	Πηλοαμμώδες
mG	Πηλοκροκαλώδες	S	Αμμώδες
msG	Πηλοαμμοκροκαλώδες	cS	Αργιλοαμμώδες
sG	Αμμοκροκαλώδες	mS	Πηλοαμμώδες
gM	Κροκαλοπηλώδες	zS	Ιλυοαμμώδες
gmS	Κροκαλοπηλοαμμώδες	sC	Αμμοαργιλώδες
gS	Κροκαλοαμμώδες	sM	Αμμοπηλώδες
(g)M	Ημικροκαλοπηλώδες	sZ	Αμμοϊλυώδες
(g)mS	Ημικροκαλοπηλοαμμώδες	C	Αργιλώδες
(g)S	Ημικροκαλοαμμώδες	M	Πηλώδες
sM	Πηλοαμμώδες	Z	Ιλυώδες

G ή g=gravel (κροκάλες), S ή s=sand (άμμος), M ή m=mud (πηλός), Z ή z=silt (ιλύς) και C ή c=clay (άργιλος).

7.2.3. Ταξινόμηση κατά ASTM D-2487

Με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών κατά ASTM D-2487, γίνεται αρχικά ένας κύριος διαχωρισμός, ανάλογα με τα ποσοστά των κόκκων που έχουν διάμετρο α) μεγαλύτερη του κόσκινου No. 200 (διάμετρος 0,075 mm) (χονδρόκοκκα εδάφη) ή μικρότερη του κόσκινου No. 200 (λεπτόκοκκα εδάφη) και β) μεγαλύτερη (χάλικες) ή μικρότερη (άμμοι) του κόσκινου No. 4 (διάμετρος 4,75 mm). Έπειτα, τα εδάφη σύμφωνα και με άλλα χαρακτηριστικά (ποσοστό λεπτόκοκκων, διαβάθμιση, πλαστικότητα) κατατάσσονται σε επιμέρους κατηγορίες. Ο διαχωρισμός και η ονοματολογία των τάξεων των εδαφών φαίνονται αναλυτικά στον πίνακα 7.2.3.1.

Πίνακας 7.2.3.1: Ταξινόμηση εδαφών κατά ASTM D-2487

ΕΝΙΑΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ (ASTM D-2487)		
Κύριος διαχωρισμός	Σύμβολα ομάδας	Όνομα
Χονδρόκοκκα εδάφη (περισσότερο από το 50% των κόκκων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη του κόσκινου No. 200)		
Χάλικες (περισσότερο από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από αυτήν του κόσκινου No. 4)		
Καθαροί χάλικες (καθόλου λεπτόκοκκα)	GW	Καλά διαβαθμισμένοι χάλικες, μείγμα άμμου-χαλικών με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
	GP	Μη διαβαθμισμένοι χάλικες, μείγμα άμμου-χαλικών με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
Χάλικες με λεπτόκοκκα (σημαντικό ποσοστό λεπτόκοκκων)	GM	Ιλυώδεις χάλικες, μείγμα άμμος-χάλικες-ιλύς
	GC	Αργιλώδεις χάλικες, μείγμα άμμος-χάλικες-άργιλος
Άμμοι (περισσότερο από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων έχουν διάμετρο μικρότερη από αυτή του κόσκινου No. 4)		
Καθαρές άμμοι (λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα)	SW	Καλά διαβαθμισμένες άμμοι, χαλικώδεις άμμοι με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
	SP	Μη διαβαθμισμένες άμμοι, χαλικώδεις άμμοι με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
Άμμοι με λεπτόκοκκα (σημαντικό ποσοστό λεπτόκοκκων)	SM	Ιλυώδεις άμμοι, μείγμα άμμος-ιλύς
	SC	Αργιλώδεις άμμοι, μείγμα άμμος-άργιλος
Λεπτόκοκκα εδάφη (περισσότερο από το 50% των κόκκων έχουν διάμετρο μικρότερη του κόσκινου No.200)		
Ιλύες και άργιλοι (LL<50)	ML	Ανόργανες ιλύες και λεπτόκοκκες άμμοι, ιλυώδεις ή αργιλώδεις άμμοι ή αργιλώδεις ιλύες με μικρή πλαστικότητα
	CL	Ανόργανες άργιλοι με μικρή έως μέτρια πλαστικότητα, χαλικώδεις άργιλοι, αμμώδεις άργιλοι, ιλυώδεις άργιλοι, άργιλοι χαμηλής πλαστικότητας
	OL	Οργανικές ιλύες και οργανικές ιλυώδεις άργιλοι χαμηλής πλαστικότητας
Ιλύες και άργιλοι (LL>50)	MH	Ανόργανες ιλύες, μαρμαρυγιακές ή διατομικές λεπτόκοκκες άμμοι ή ιλυώδη εδάφη, ελαστικές ιλύες
	CH	Ανόργανες άργιλοι μεγάλης πλαστικότητας, λιπώδεις άργιλοι
	OH	Οργανικές άργιλοι μέτριας ή μεγάλης πλαστικότητας, οργανικές ιλύες
Πολύ οργανικά εδάφη	Pt	Τύρφη και άλλα οργανικά εδάφη

7.3. Χημική ανάλυση

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων για τα δείγματα νερού και για τα ιζήματα έγιναν με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) στο εργαστήριό του Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. Έτσι, για τα δείγματα υδάτων προσδιορίστηκαν σε $\mu\text{g/ml}$ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Si, Al, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, και Zn.

Για τα δείγματα ιζημάτων προσδιορίστηκαν σε ppm οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, και Zn. Επίσης, μετρήθηκε η εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία (% κ.β.) των οξειδίων που συμμετέχουν στη χημική σύσταση των ιζημάτων (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , P_2O_5). Παράλληλα υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης (LOI).

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 5000 (Φωτ.7.3.1)



Φωτ.7.3.1: Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 5000 του τομέα Ο.Π.Κ.

Για τα στοιχεία Si, Al, Ti, Ba χρησιμοποιήθηκε φλόγα ακετυλενίου-πρωτοξειδίου του αζώτου, ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία φλόγα ακετυλενίου-αέρα. Για τα στοιχεία Zn και Rb χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες electrodeless Perkin Elmer, ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν καθοδικές λυχνίες της Perkin Elmer. Για τις μετρήσεις των δειγμάτων νερού χρησιμοποιήθηκαν υδατικά πρότυπα (standards) για FAAS της εταιρείας Merck, ενώ για τα δείγματα ιζημάτων γεωχημικά standards GIT-IWG.

Για την ανάλυση των ιζημάτων έγινε διαλυτοποίηση σε αυτόκλειστα δοχεία (βόμβες). Για τα κύρια στοιχεία η διαλυτοποίηση έγινε με επίδραση μίγματος πυκνών οξέων $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ και στη συνέχεια βορικού οξέος. Η μέθοδος αυτή ήταν συνδυασμός-εφαρμογή γνωστών μεθόδων των Ayranci (1977), Kasper (1985) και (Κόταλη 2001). Για τα ιχνοστοιχεία απαιτήθηκαν δύο διαλυτοποιήσεις με επίδραση $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$, η πρώτη σε ανοιχτό δοχείο Teflon και η δεύτερη σε κλειστό. Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των Warren and Carter (1975) με μερικές τροποποιήσεις (Κοτάλη 1999). Ο προσδιορισμός του P έγινε φωτομετρικά ως κίτρινο βαναδομολυβδαινικό σύμπλοκο (Kasper 1981). Η μέτρηση έγινε στα 430 nm με φωτόμετρο Spekol Karl Zeiss. Τα όρια ανιχνευσιμότητας σε $\mu\text{g}/\text{ml}$ για τα παρακάτω στοιχεία ήταν : Al 1,0, Co 0,15, Cr 0,10, Cu 0,09, Ni 0,15, Pb 0,50, Rb 0,10, Sr 0,12, Zn 0,018.

Ειδικά, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης As στα ιζήματα, τα δείγματα στάλθηκαν για ανάλυση με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων (INAA) στα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd στο Οντάριο του Καναδά. Οι αναλύσεις έγιναν με όριο ανιχνευσιμότητας τα 2 ppm.

7.4. Ορυκτολογική σύσταση

Για τον προσδιορισμό των μεταλλικών ορυκτών φάσεων των ιζημάτων έγιναν λεπτές στιλπνές τομές. Το υλικό κοσκινίστηκε και το κλάσμα από 200-300 μm διαχωρίστηκε για να γίνουν παρασκευάσματα στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας. Για τη μικροσκοπική μελέτη έγινε χρήση μικροσκοπίου τύπου Leitz, τόσο διερχόμενου όσο και ανακλώμενου φωτός, καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JEOL 840A με αναλυτικό σύστημα EDS Oxford Isis 300 του ΑΠΘ. Σε αρκετές περιπτώσεις η παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έγινε με τη βοήθεια εικόνας οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων (back scattering image).

Για να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (X.R.D.). Για το σκοπό αυτό, τα δείγματα κονιοποιήθηκαν μέσα σε αχάτινο γουδί και μικρή ποσότητα σκόνης τοποθετήθηκε σε ειδικό πλακίδιο και επιπεδοποιήθηκε.

Η ακτινογράφηση έγινε στο εργαστήριο του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας σε περιθλασίμετρο PHILIPS τύπου PW1011, ενώ χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού CuK α για παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος 1,54184 Å και φίλτρο Ni 0,0170 mm. Η σταθερά χρόνου ήταν T=2T και η ταχύτητα καταγραφής 1 cm/min με περιοχή σάρωσης του γωνιομέτρου 3°-63°. Οι εκτιμήσεις για την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων έγιναν με βάση το αρχείο καρτών της A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials).

8. Ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας

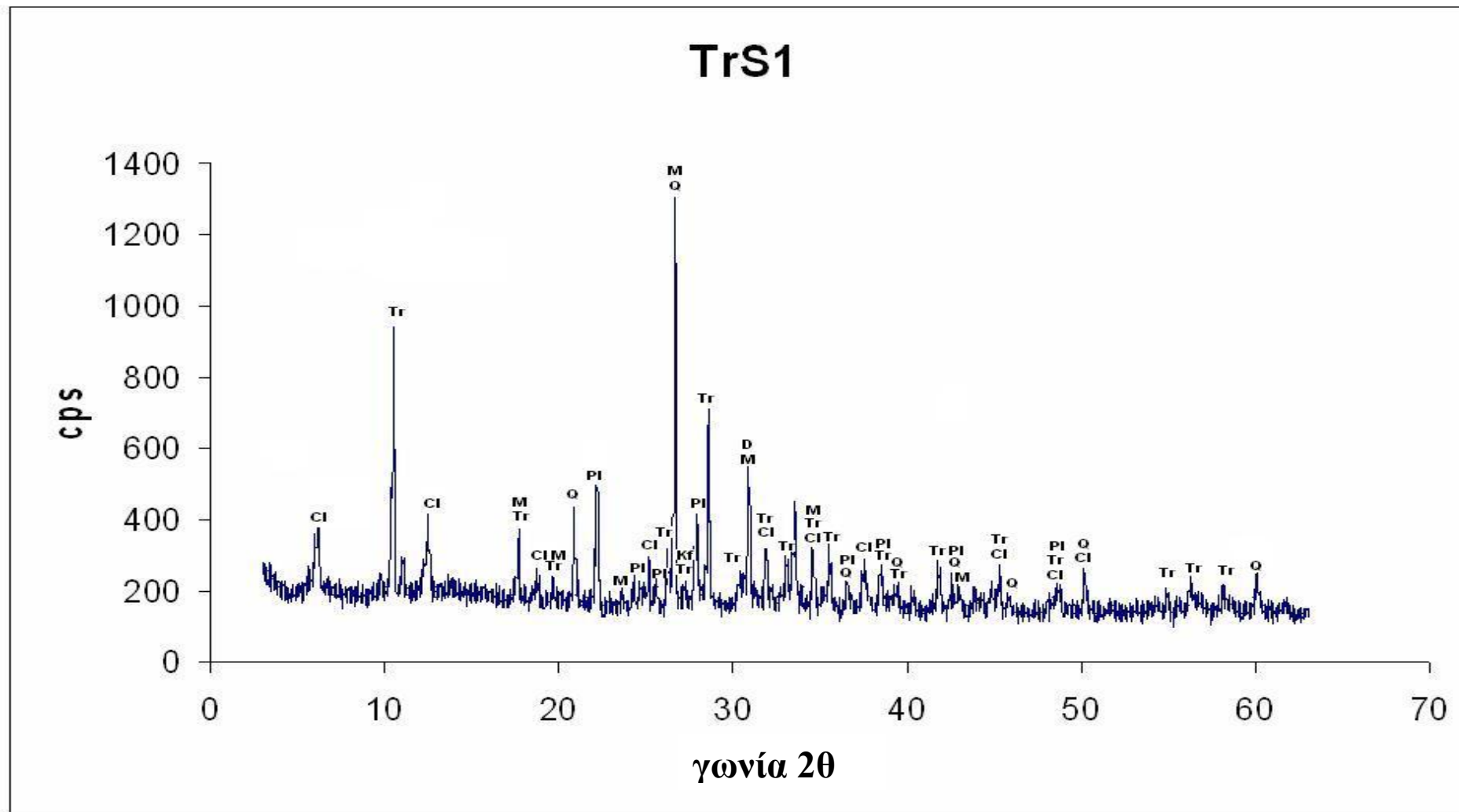
8.1. Γενικά

Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων στην περιοχή έρευνας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των ακτίνων-Χ και με μικροσκοπική μελέτη σε μικροσκόπια διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός. Για το σκοπό αυτό, από τα δέκα δείγματα ιζημάτων της περιοχής έρευνας (TrS1-TrS10), προετοιμάστηκαν δέκα λεπτές και δέκα στιλπνές τομές (μία λεπτή και μία στιλπνή τομή από το κάθε δείγμα) για μελέτη στα μικροσκόπια. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δέκα κονιοποιήσεις σε αχάτινο γουδί (μία από το κάθε δείγμα) για την εφαρμογή της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (X.R.D.).

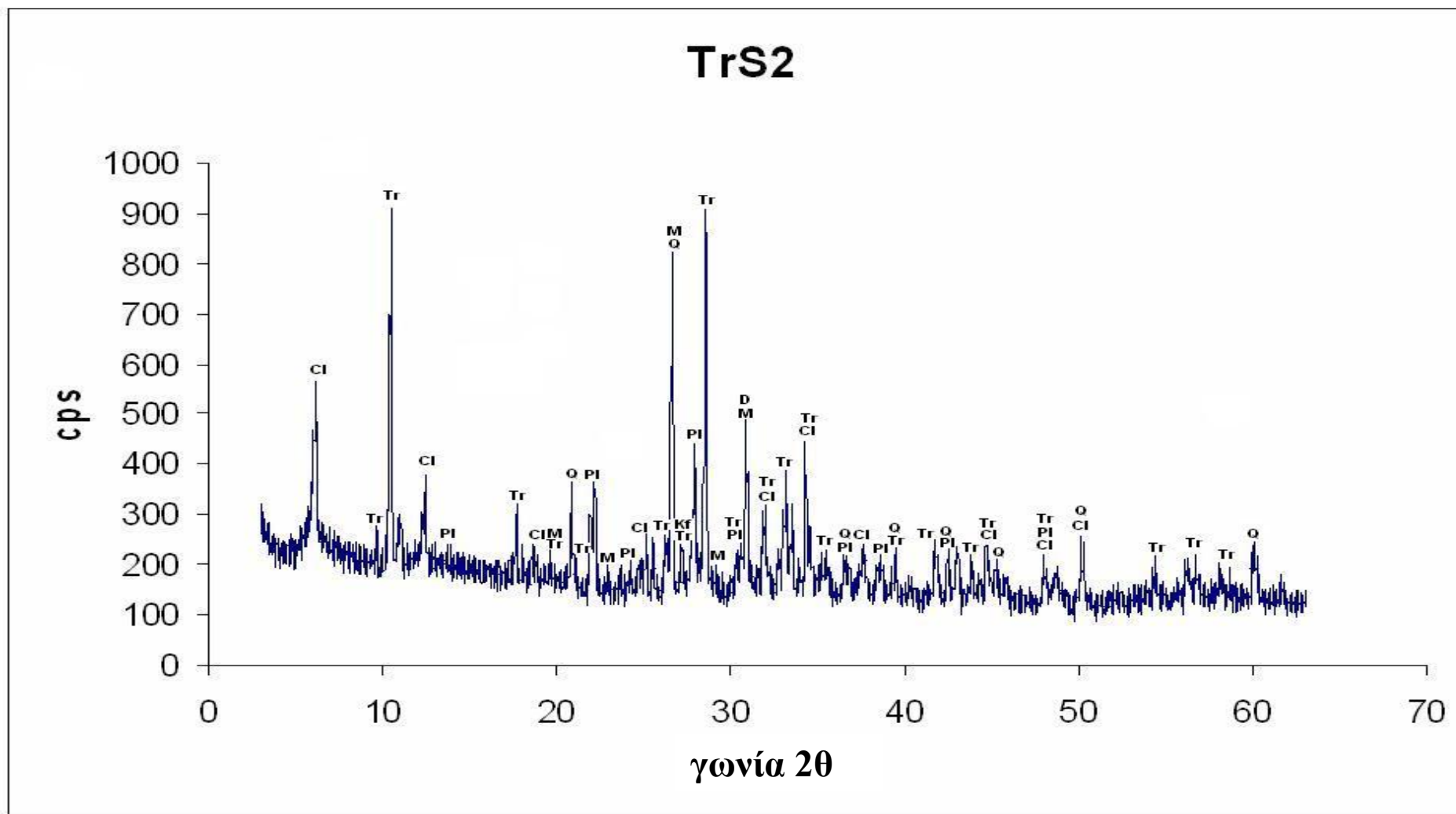
8.2. Ακτινογραφική εξέταση (XRD)

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα πετρώματα της περιοχής του Τριαδίου αποτελούνται κυρίως από γάββρους και γαββρονορίτες, δουνίτες και περιδοτίτες. Οι δουνίτες εμφανίζονται μαζώδης, σε διαφορετικό βαθμό σερπεντινιωμένοι, και φιλοξενούν μεταλλοφορία χρωμίτη (Christodoulou and Michailidis 1990).

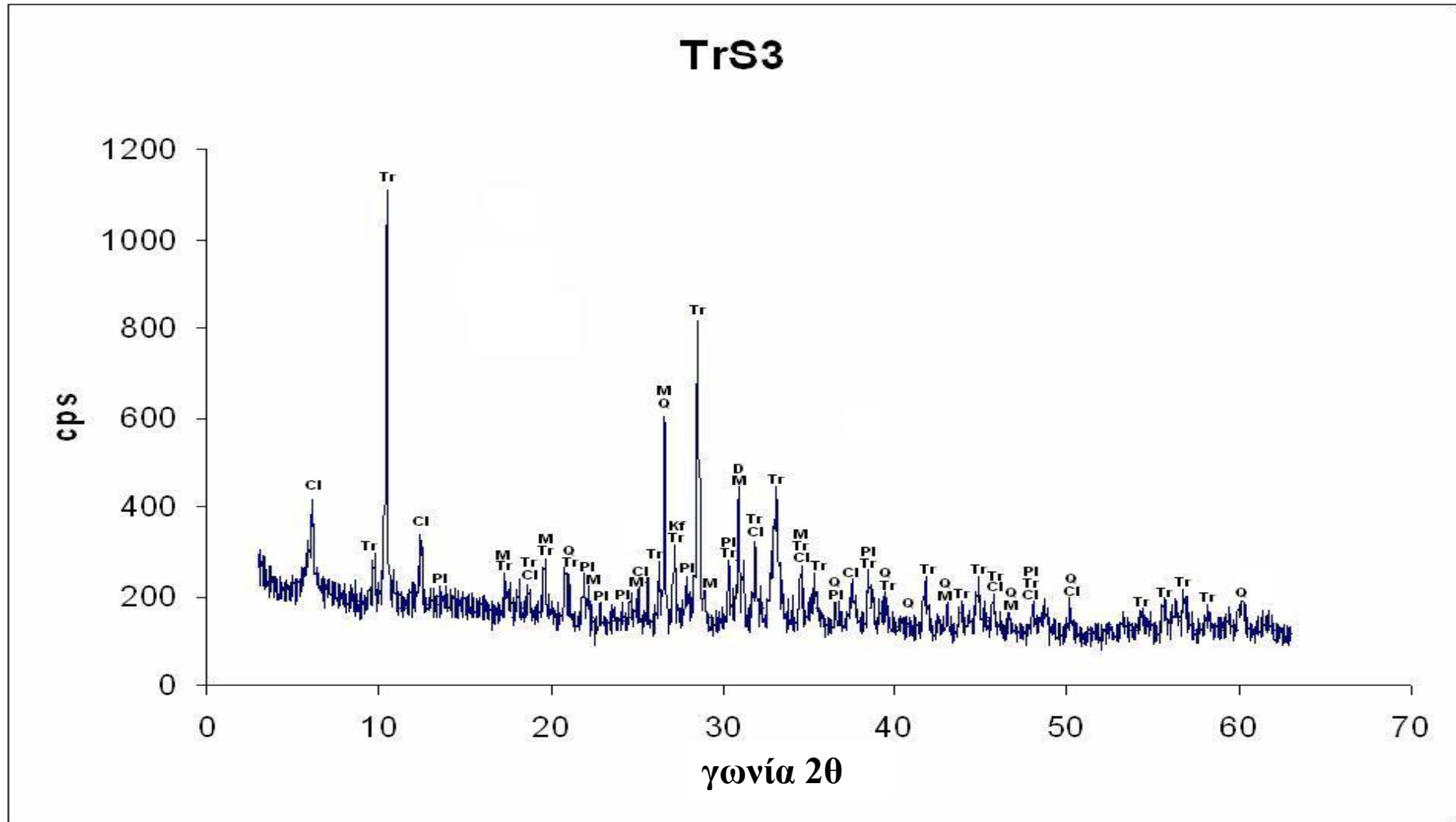
Σύμφωνα με την ακτινογραφική εξέταση στα ιζήματα προσδιορίστηκαν τα ορυκτά χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, πλαγιόκλαστο, τρεμολίτης, καλιούχος άστριος, δολομίτης και ασβεστίτης. Τα αποτελέσματα της εξέτασης των περιθλασιογραμμάτων σε όλα τα δείγματα και η περιγραφή της ορυκτολογικής σύστασης αυτών παρουσιάζονται στα σχήματα 8.2.1 - 10 και στον πίνακα 8.4.1.



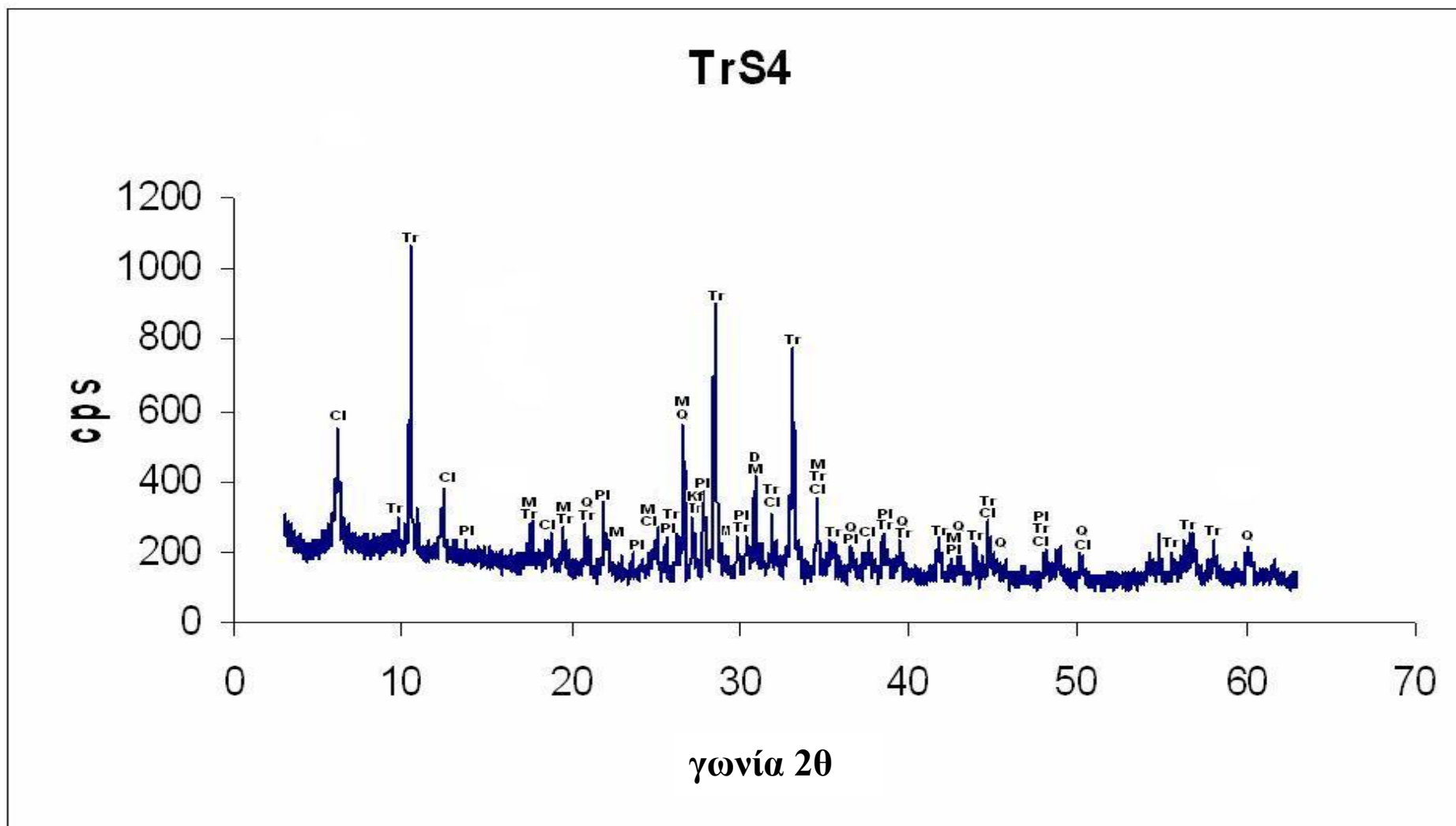
Σχ.8.2.1: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS1. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), μοσχοβίτης (M), δολομίτης (D) και καλιούχος άστριος (Kf).



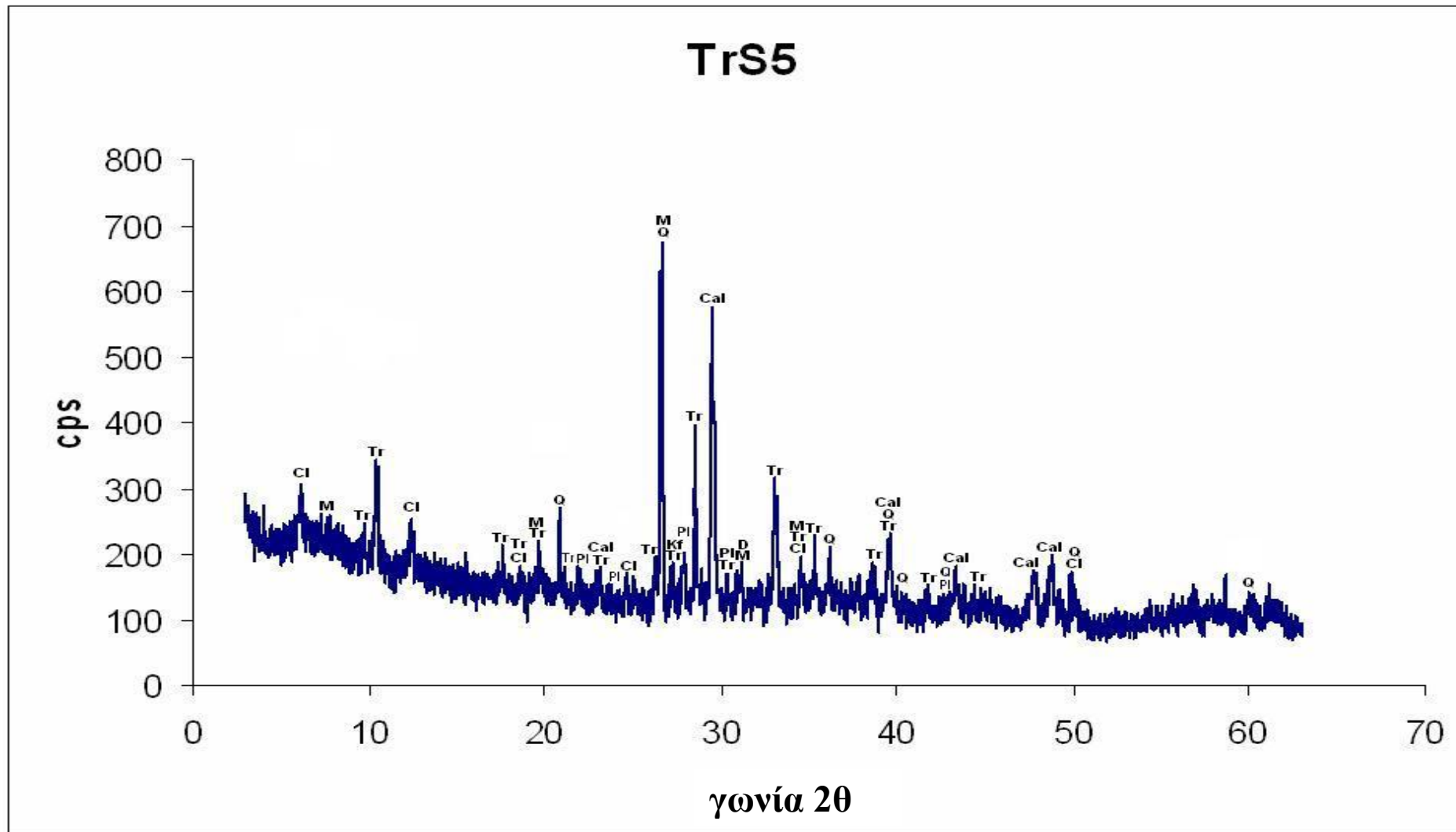
Σχ.8.2.2: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS2. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), μοσχοβίτης (M), δολομίτης (D) και καλιούχος άστριος (Kf).



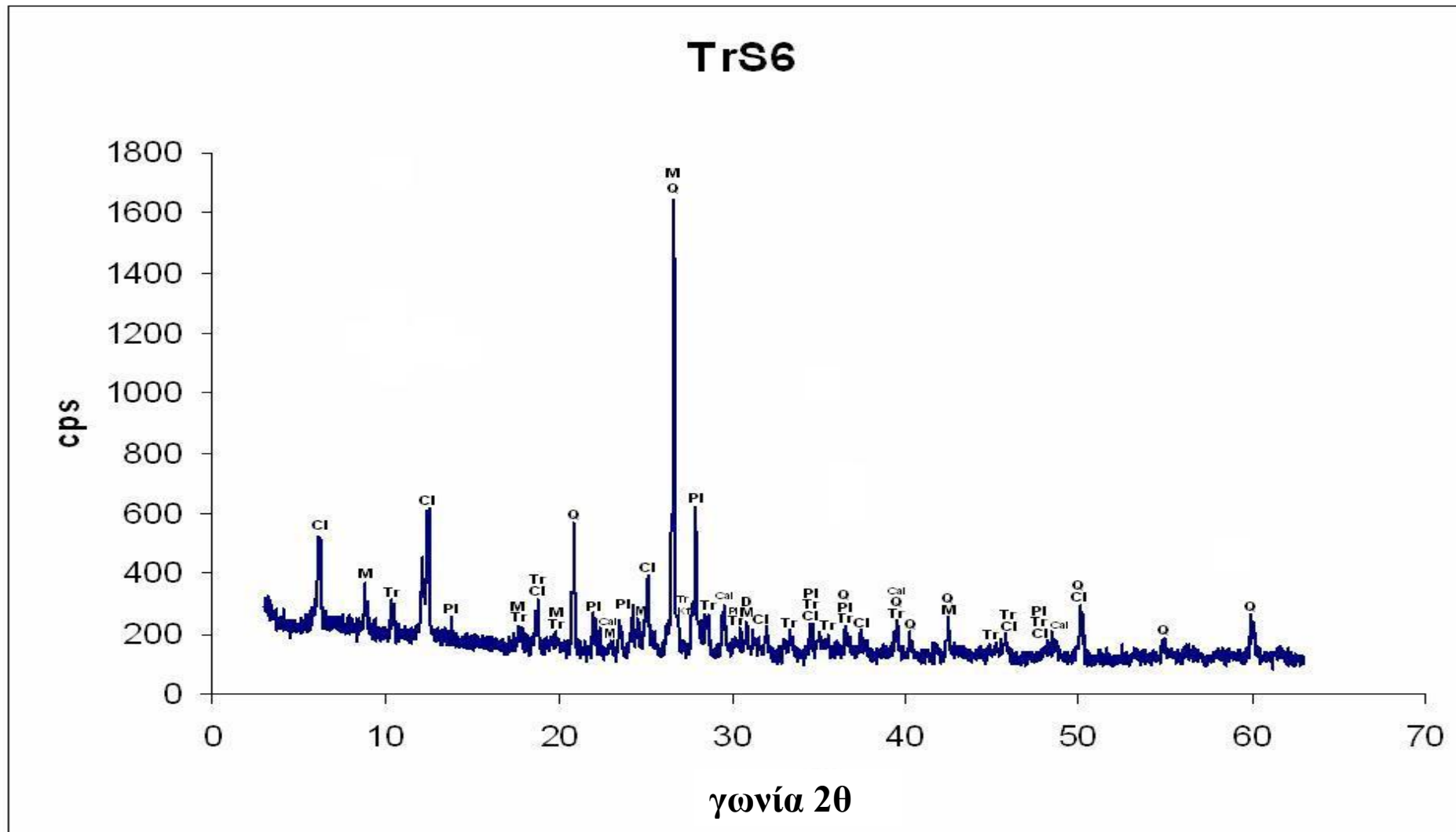
Σχ.8.2.3: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS3. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



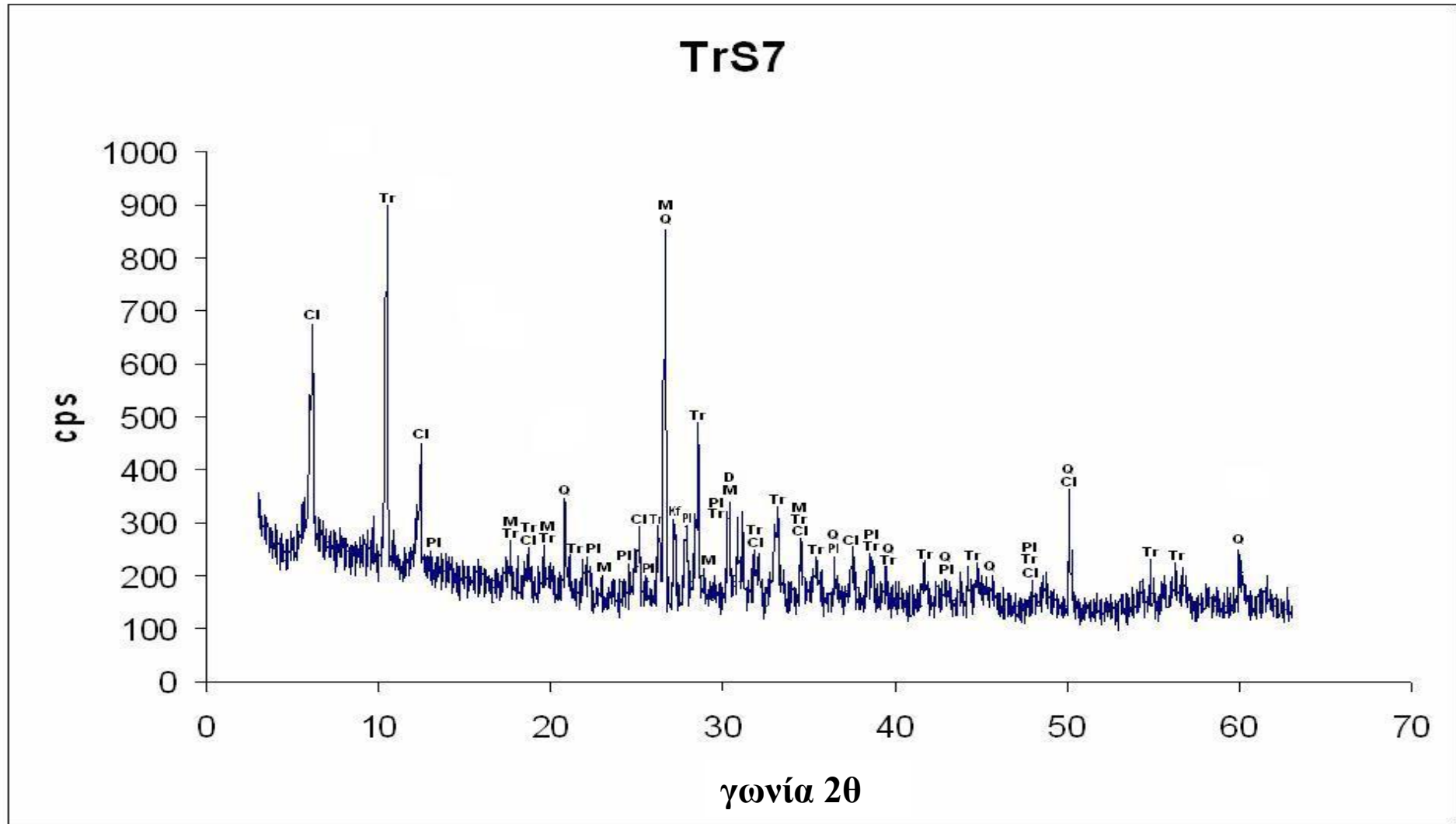
Σχ.8.2.4: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS4. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



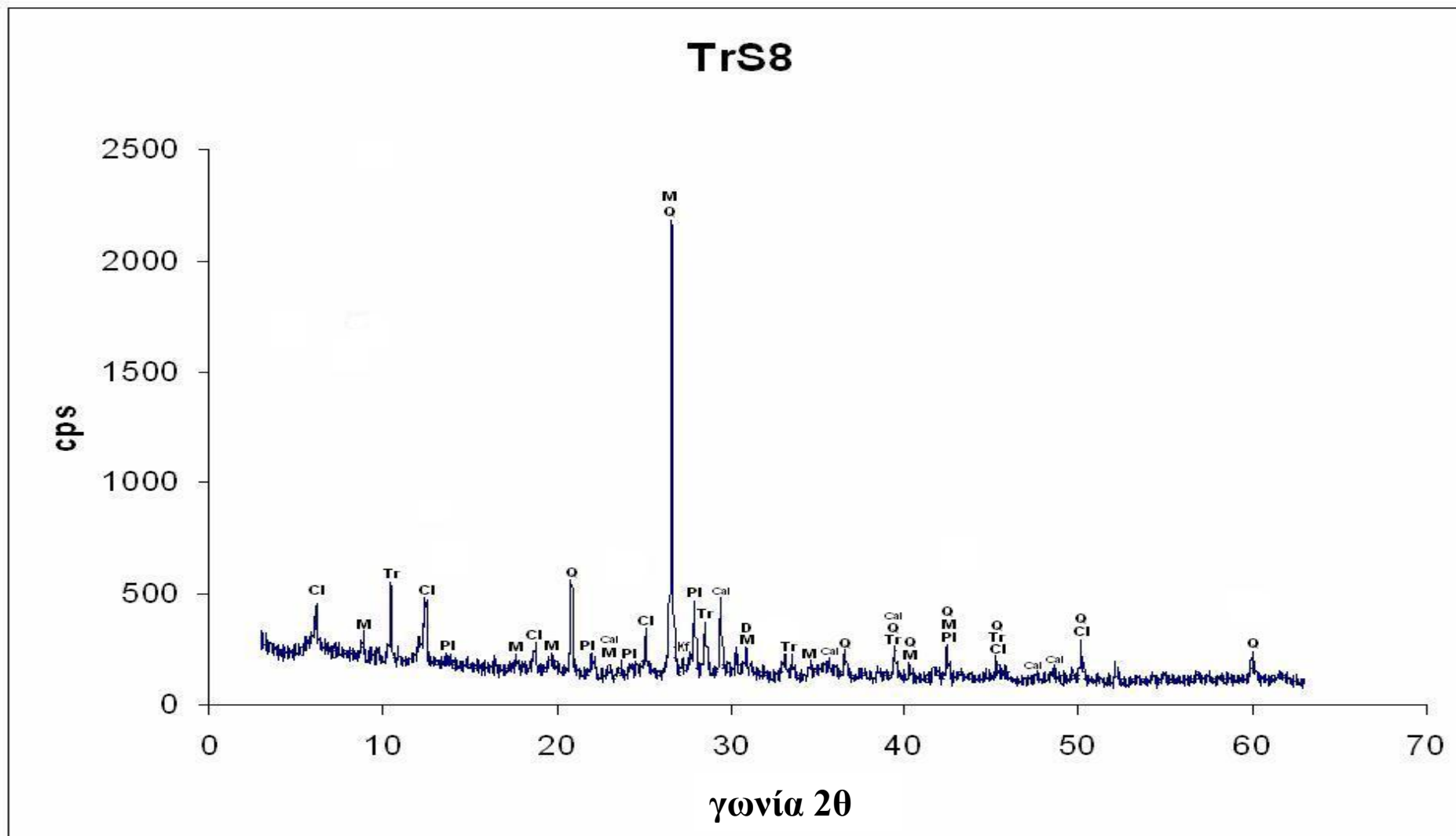
Σχ.8.2.5: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS5. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχο άστριος (Kf), ασβεστίτης (Cal), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



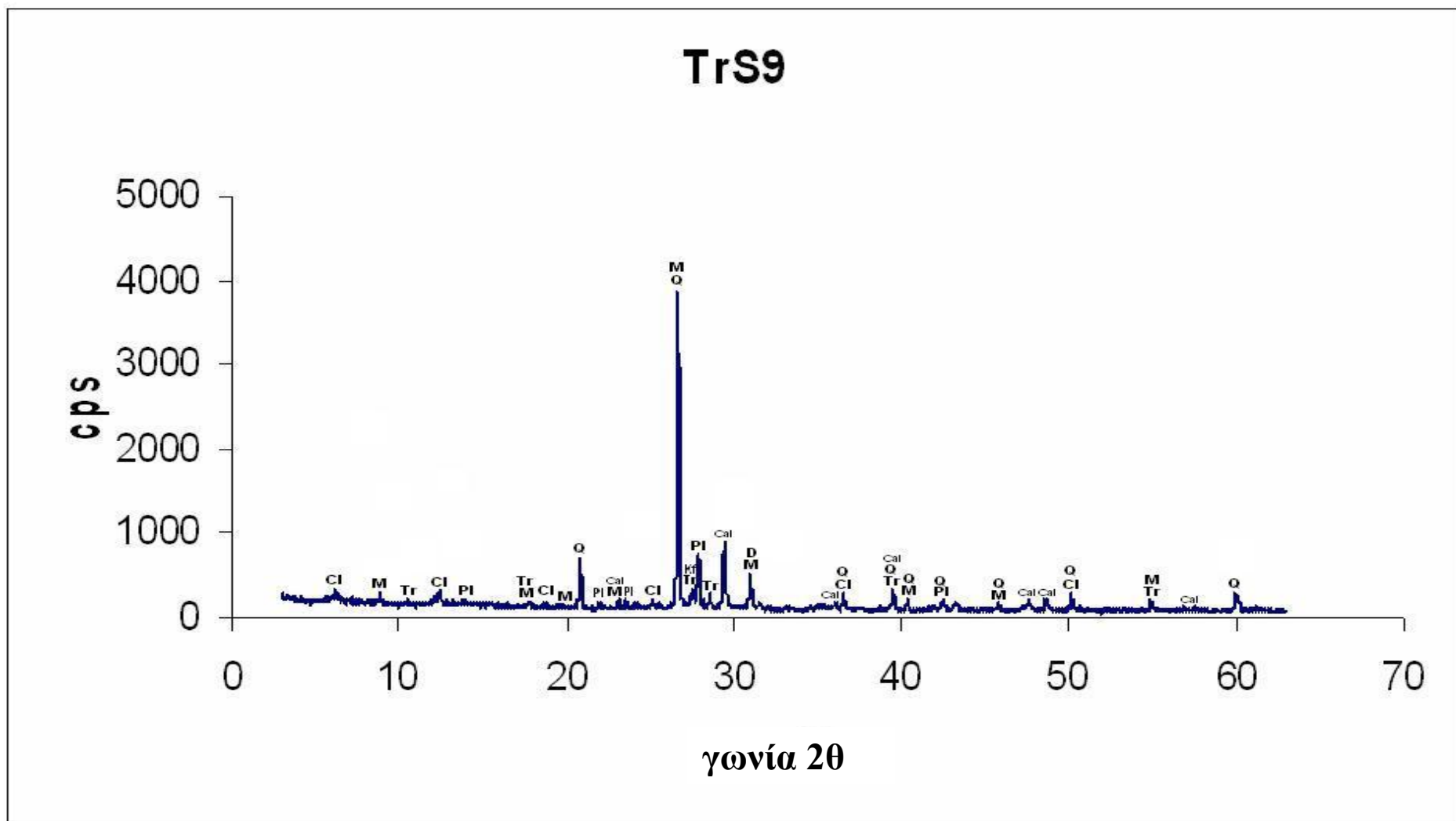
Σχ.8.2.6: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS6. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), ασβεστίτης (Cal), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



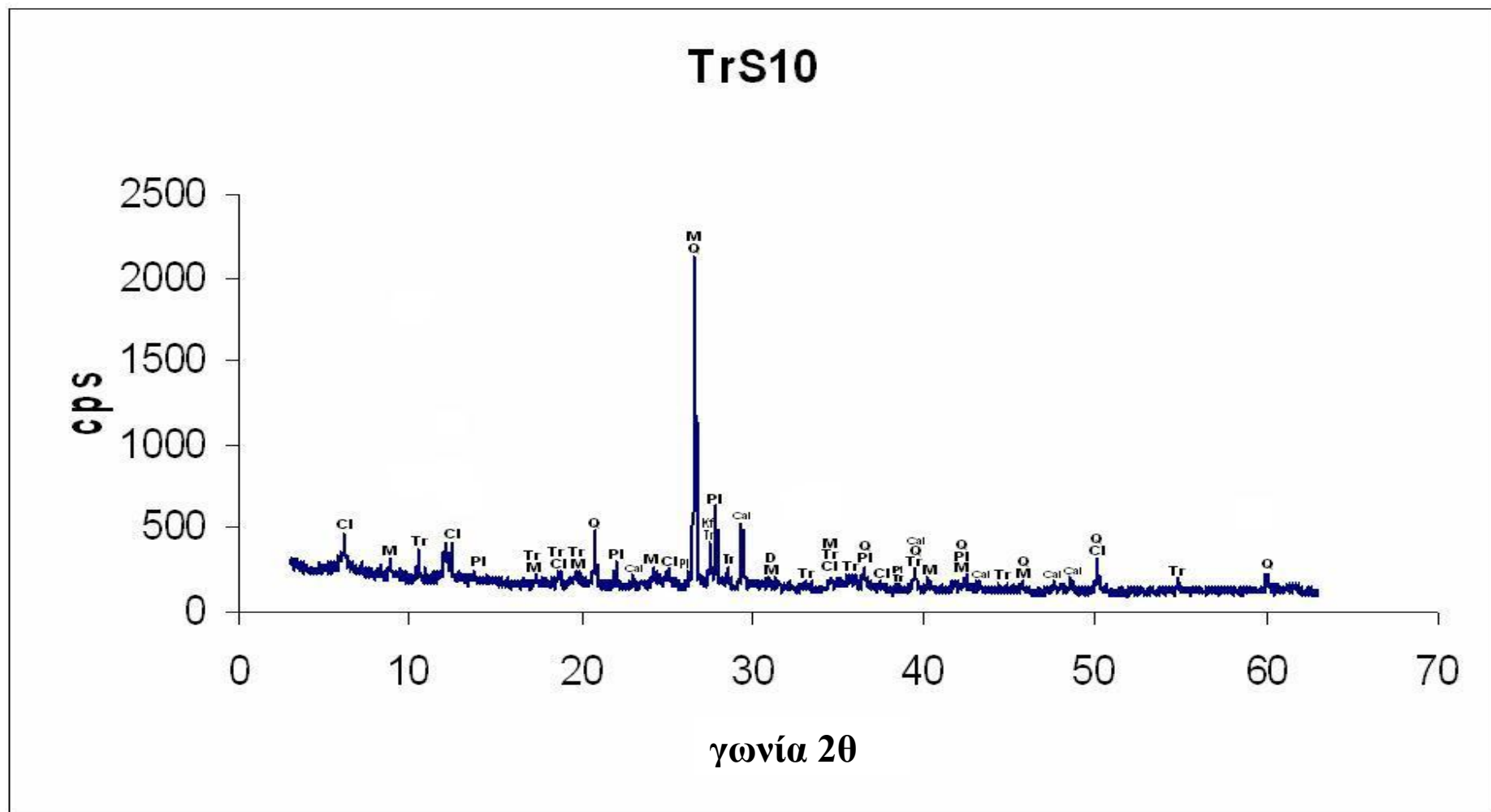
Σχ.8.2.7: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS7. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



Σχ.8.2.8: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS8. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), ασβεστίτης (Cal), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



Σχ.8.2.9: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS9. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης(Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), ασβεστίτης (Cal), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).



Σχ.8.2.10: Περιθλασιόγραμμα δείγματος TrS10. Χαλαζίας (Q), τρεμολίτης (Tr), χλωρίτης (Cl), πλαγιόκλαστο (Pl), καλιούχος άστριος (Kf), ασβεσίτης (Cal), δολομίτης (D) και μοσχοβίτης (M).

8.3. Μικροσκοπική μελέτη

8.3.1. Μεταλλικά ορυκτά

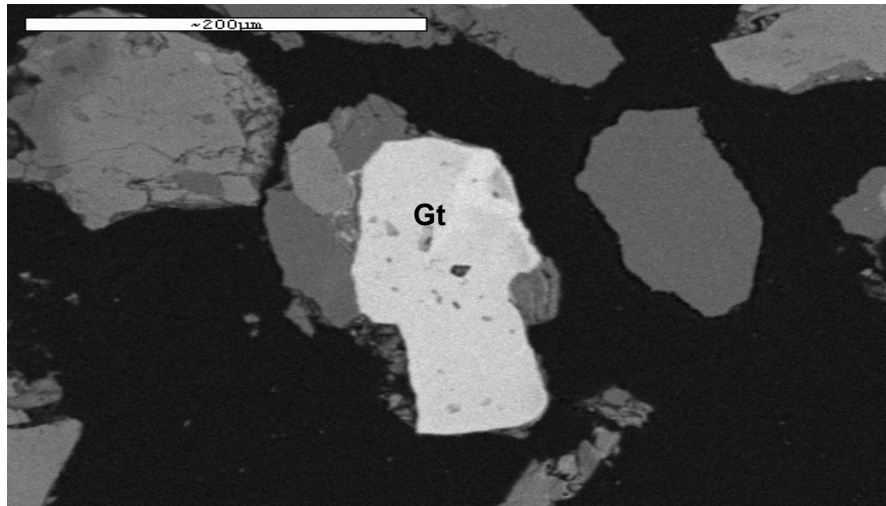
Από τη μικροσκοπική μελέτη σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός τύπου Leitz των δέκα στιλπνών τομών που προετοιμάστηκαν (μία για κάθε δείγμα ιζήματος TrS1-TrS10) προσδιορίστηκαν τα ορυκτά μαγνητίτης, ιλμενίτης, χρωμίτης, ρουτίλιο και γκαιίτης (Φωτ. 8.3.1.1 - 8.3.1.7). Τα παραπάνω ορυκτά επιβεβαιώθηκαν και από τις μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, τα αποτελέσματα των οποίων παραθέτονται στους πίνακες 8.3.1.1 – 8.3.1.6.

Ο χρωμίτης υπάρχει στα περισσότερα δείγματα ως κύριο μεταλλικό ορυκτό συνήθως με μορφή ιδιόμορφων ως υπιδιόμορφων κρυστάλλων μεγέθους 30 – 70 μm (Φωτ. 8.3.1.2 - 8.3.1.5). Η σύστασή του αποτελείται από 43,95% έως 52,14% FeO και 47,48% έως 56,72% Cr_2O_3 (Πιν.8.3.1.3). Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων των χρωμιτών είναι παρόμοια με εκείνα που έχουν δημοσιευθεί στο παρελθόν από τα μεταλλοφόρα σώματα του Τριαδίου (Michailidis 1993).

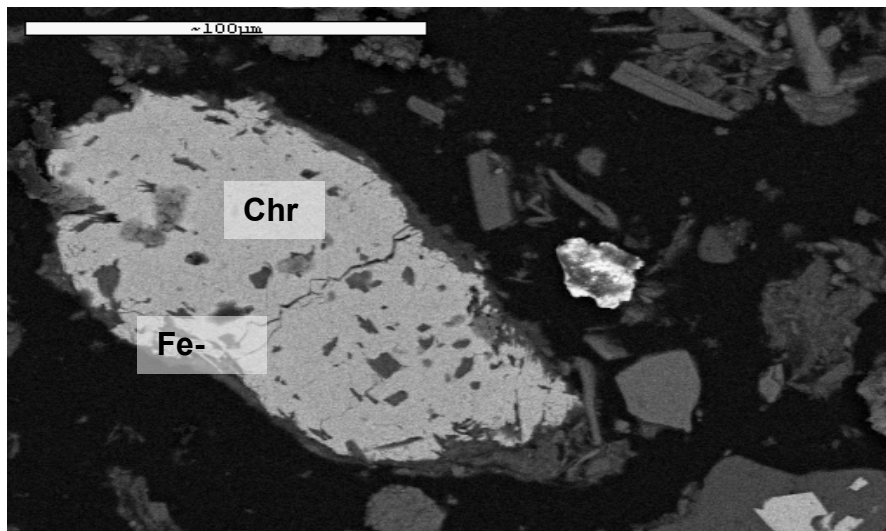
Ο μαγνητίτης βρίσκεται υπό μορφή μικρών (20-80 μm) υπιδιόμορφων ως αλλοτριόμορφων κρυστάλλων. Σε ορισμένες περιπτώσεις βρίσκεται σε σύμφυση με ιλμενίτη ο οποίος εντοπίζεται υπό μορφή βελόνων (Φωτ.8.3.1.7). Στη σύστασή του συμμετέχει Fe σε ποσοστό έως 99,34% (Πιν.8.3.1.1).

Ο ιλμενίτης βρίσκεται επίσης υπό μορφή υπιδιόμορφων ως αλλοτριόμορφων κρυστάλλων μεγέθους 30-70 μm , είναι ανισότροπος και εμφανίζει ασθενή διπλοανακλαστικότητα και σε μερικές περιπτώσεις κυματοειδή κατάσβεση. Σε κάποια δείγματα εμφανίζει λαμμέλες και πολυδυμία (Φωτ. 8.3.1.6.). Στη σύστασή του συμμετέχει έως 56,49% TiO_2 και έως 43,59% FeO (Πιν. 8.3.1.2).

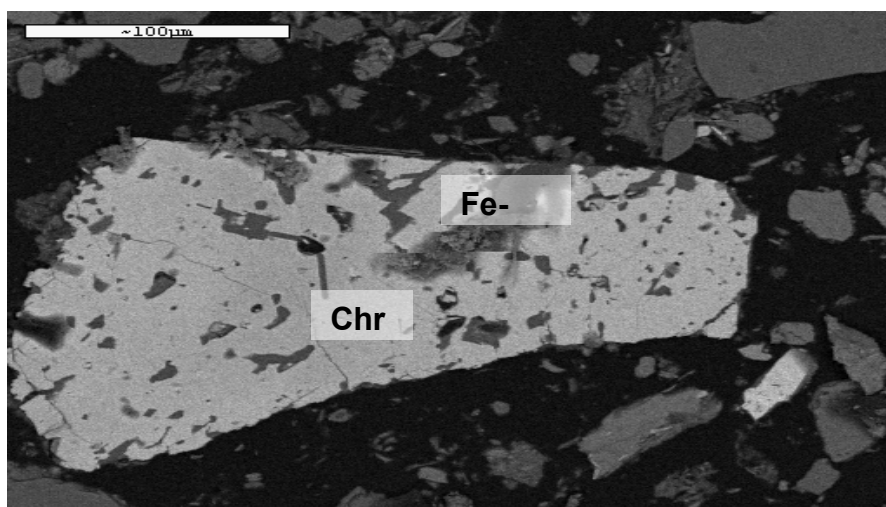
Το ρουτίλιο και ο γκαιίτης εμφανίζονται με τη μορφή αλλοτριόμορφων κρυστάλλων με έντονες εσωτερικές ανακλάσεις (Φωτ. 8.3.1.1., 8.3.1.4, 8.3.1.5). Στη σύστασή τους συμμετέχει TiO_2 σε ποσοστό 99,69% και 2,17% αντίστοιχα (Πιν. 8.3.1.4, 8.3.1.5).



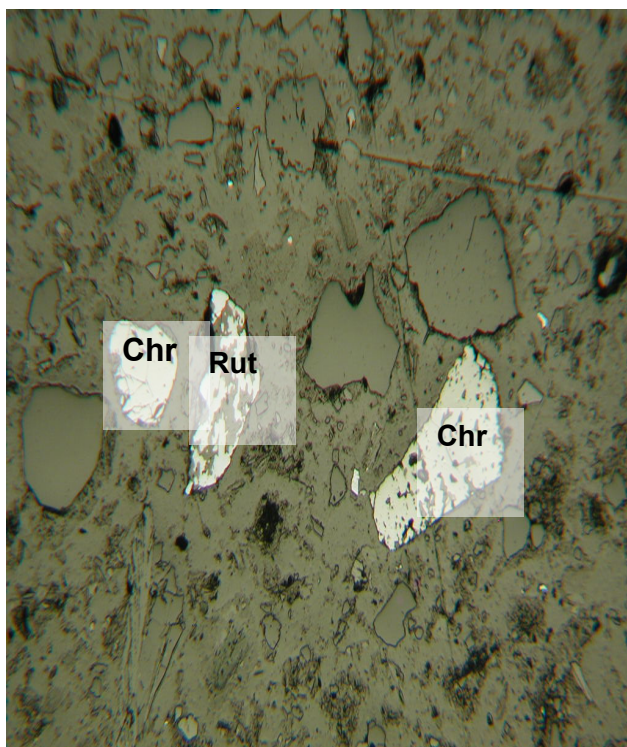
Φωτ.8.3.1.1: Γκαίτης (Gt). Στιλπνή τομή. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.



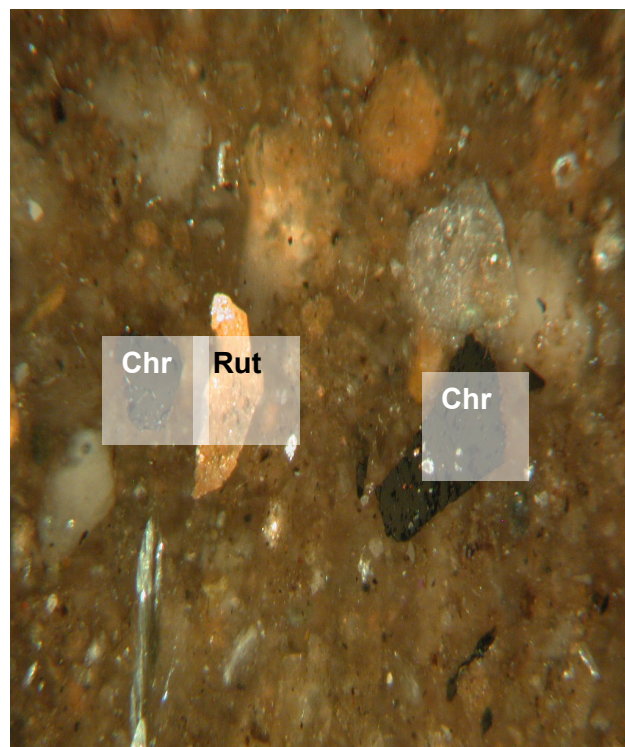
Φωτ.8.3.1.2: Χρωμίτης (Chr) που μετατρέπεται σε σίδηροχρωμίτη (Fe-Chr). Στιλπνή τομή. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.



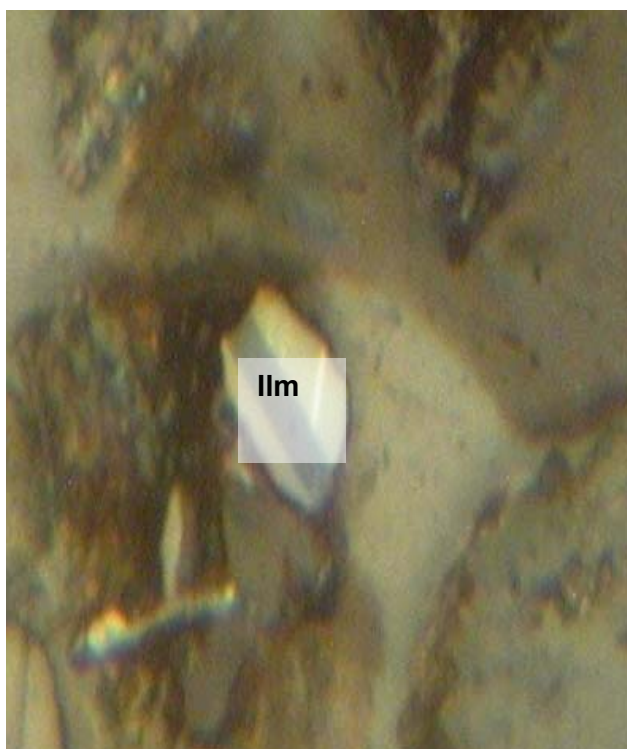
Φωτ.8.3.1.3: Χρωμίτης (Chr) που μετατρέπεται σε σίδηροχρωμίτη (Fe-Chr). Στιλπνή τομή. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.



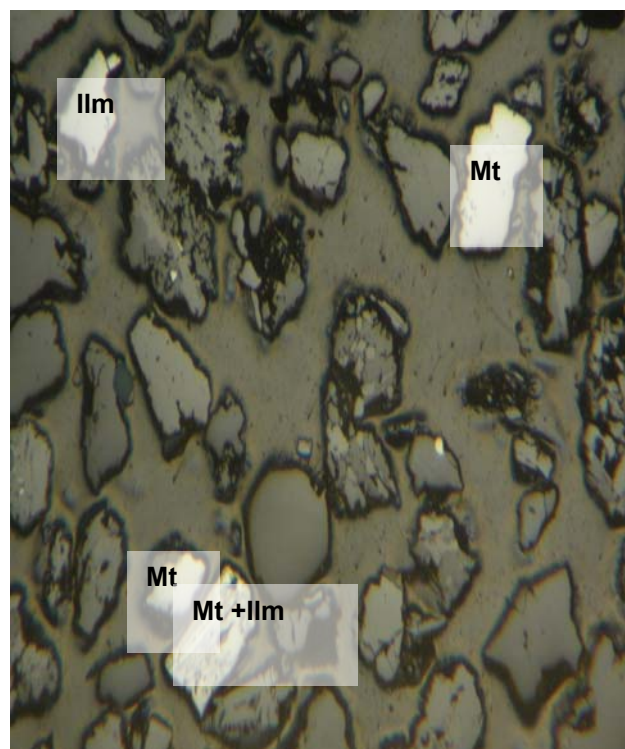
Φωτ.8.3.1.4: Χρωμίτης (Chr) και Ρουτίλιο (Rut). Στιλπνή τομή, Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ.8.3.1.5: Χρωμίτης (Chr) και Ρουτίλιο (Rut). Στιλπνή τομή, Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ.8.3.1.6: Ιλμενίτης (Ilm). Στιλπνή τομή, Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ.8.3.1.7: Μαγνητίτης (Mt), Ιλμενίτης (Ilm) και Μαγνητίτης με Ιλμενίτη (Mt + Ilm). Στιλπνή τομή, Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.

Πίνακας 8.3.1.1: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις μαγνητίτη (Mt) από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Mt	Mt	Χημικός Τύπος		
wt%			Με βάση 3 κατίοντα		
SiO ₂	0,00	0,00	Si	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	Al	0,000	0,000
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	Cr	0,000	0,000
TiO ₂	0,00	0,00	Fe ⁺³	2,000	2,000
SO ₃	0,00	0,00	Ti	0,000	0,000
ZnO	0,00	0,00	A	2,000	2,000
CdO	0,00	0,00	Mg	0,000	0,000
CuO	0,00	0,00	Ni	0,000	0,000
CoO	0,00	0,00	Fe ⁺²	1,000	1,000
FeO	99,34	99,17	Mn	0,000	0,000
MnO	0,00	0,00	Zn	0,000	0,000
MgO	0,00	0,00	Ca	0,000	0,000
NiO	0,00	0,00	Na	0,000	0,000
Σύνολο	99,34	99,17	K	0,000	0,000
			B	1,000	1,000

Πίνακας 8.3.1.2: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις ιλμενίτη (Ilm) από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Ilm	Ilm	Χημικός Τύπος		
wt%			Με βάση 2 O		
SiO ₂	0,00	0,00	Si	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	Al	0,000	0,000
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	Cr	0,000	0,000
TiO ₂	56,49	55,48	Fe	0,596	0,608
ZnO	0,00	0,00	Ti	0,702	0,696
FeO	43,13	43,59	Mg	0,000	0,000
MnO	0,00	0,00	Ni	0,000	0,000
MgO	0,00	0,00	Mn	0,000	0,000
NiO	0,00	0,00	Zn	0,000	0,000
			Ca	0,000	0,000
			Na	0,000	0,000
Σύνολο	99,62	99,07	K	0,000	0,000

Πίνακας 8.3.1.3: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις χρωμίτη (Chr) από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Chr	Chr	Χημικός Τύπος		
wt%			Με βάση 32 O		
SiO ₂	0,00	0,00	Si	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	Al	0,000	0,000
Cr ₂ O ₃	56,72	47,48	Cr	13,189	10,805
TiO ₂	0,00	0,00	Fe ³⁺	2,811	5,195
ZnO	0,00	0,00	Ti	0,000	0,000
FeO	43,95	52,14	A	16,000	16,000
MnO	0,00	0,00	Mg	0,000	0,000
MgO	0,00	0,00	Ni	0,000	0,000
NiO	0,00	0,00	Fe ²⁺	8,000	8,000
			Mn	0,000	0,000
			Zn	0,000	0,000
			Ca	0,000	0,000
			Na	0,000	0,000
			K	0,000	0,000
Σύνολο	100,67	99,62	B	8,000	8,000

Πίνακας 8.3.1.4: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις ρουτιλίου (Rt) από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Rt	Rt
wt%		
SiO ₂	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00
TiO ₂	99,69	99,80
FeO	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00
Σύνολο	99,69	99,80

Πίνακας 8.3.1.5: Αντιπροσωπευτική μικροανάλυση γκαϊίτη (Gt) από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Gt
wt%	
SiO ₂	0,00
Al ₂ O ₃	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00
TiO ₂	2,17
FeO	0,00
MnO	0,00
MgO	16,17
ZnO	59,38
NiO	0,00
Σύνολο	78,45

8.3.2. Μη μεταλλικά ορυκτά

Μικροσκοπικά αναγνωρίστηκαν τα παρακάτω ορυκτά:

Ο χαλαζίας αφθονεί σε όλα τα δείγματα και εμφανίζεται με δύο κυρίως μορφές, την μικροκρυσταλλική και την ανακρυσταλλομένη. Κάτω από το μικροσκόπιο παρουσιάζει το φαινόμενο της κυματοειδούς κατάσβεσης.

Ο καλιούχος άστριος βρίσκεται υπό μορφή αλλοτριόμορφων κρυστάλλων και τα πλαγιόκλαστα υπό μορφή υπιδιόμορφων κρυστάλλων που εμφανίζουν πολυδυμία κατά τον αλβιτικό νόμο (Φωτ.8.3.2.1, 8.3.2.2).

Σε όλα σχεδόν τα δείγματα υπάρχει τρεμολίτης σε κόκκους που ξεπερνούν το 1 mm σε μήκος (Φωτ.8.3.2.3 – 8.3.2.5).

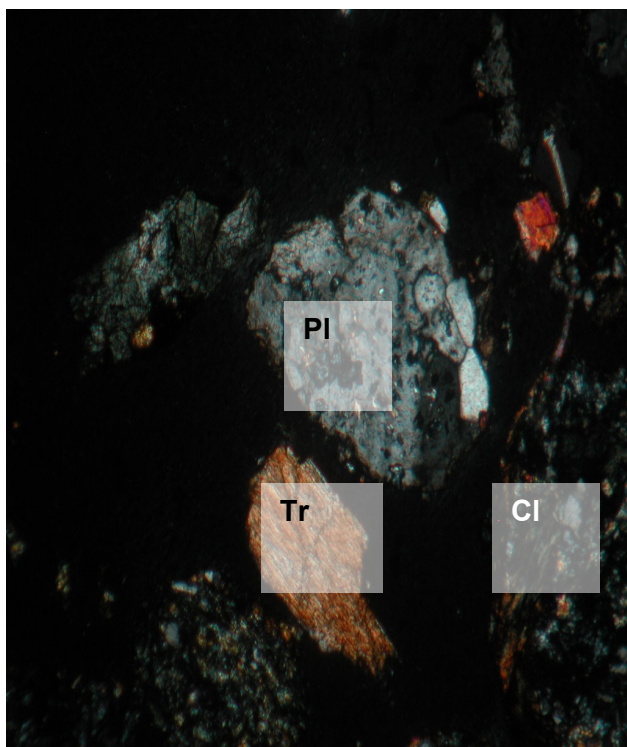
Ο βιοτίτης εντοπίζεται σε αρκετά δείγματα. Το χρώμα του είναι καστανό και βρίσκεται με τη μορφή μικρών, ιδιόμορφων κρυστάλλων (Φωτ.8.3.2.6).

Ο χλωρίτης είναι άφθονος και σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται αλλοτριόμορφος (Φωτ.8.3.2.7-8.3.2.8).

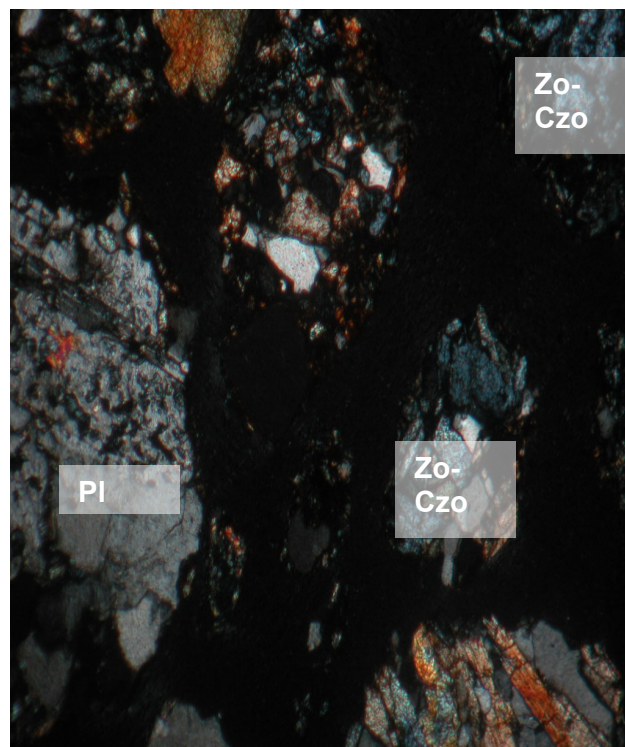
Ο μοσχοβίτης επίσης εντοπίζεται σε αφθονία, ενώ σε αρκετά δείγματα υπάρχει επίδοτο (Φωτ.8.3.2.9 - 8.3.2.10).

Οι πυρόξενοι εμφανίζονται τόσο σε συμφύσεις ορυκτών μαζί με χαλαζία και κεροστίλβη (Φωτ.8.3.2.11 - 8.3.2.13) όσο και ως ξεχωριστοί ιδιόμορφοι κρύσταλλοι (Φωτ. 8.3.2.14). Η κεροστίλβη εμφανίζεται με πράσινο ως υποκαστανίνο χρώμα, συνήθως σε σύμφυση με πυρόξενο και χαλαζία (Φωτ. 8.3.2.11 - 8.3.2.13).

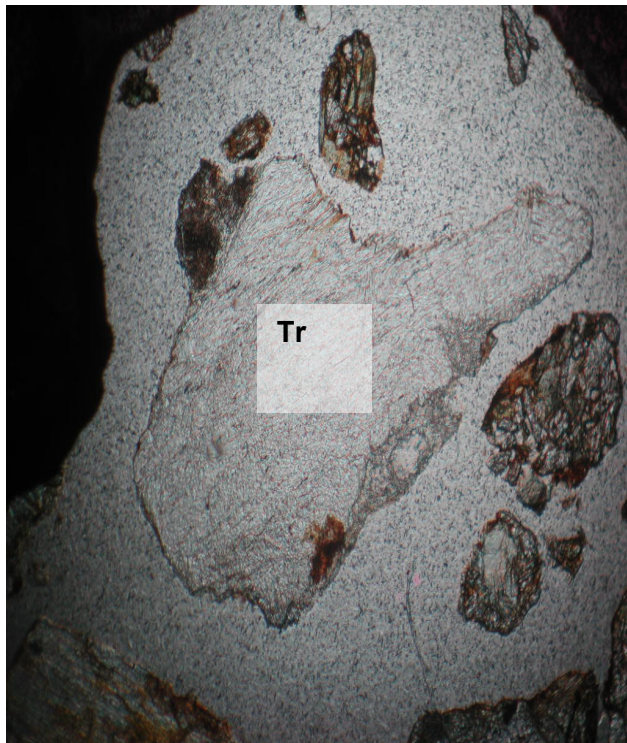
Τέλος, σε λίγα δείγματα αναγνωρίστηκε γρανάτης (Φωτ. 8.3.2.15), ζοϊσίτης, κλινοζοϊσίτης (Φωτ. 8.3.2.2) και ασβεστίτης (Φωτ. 8.3.2.16).



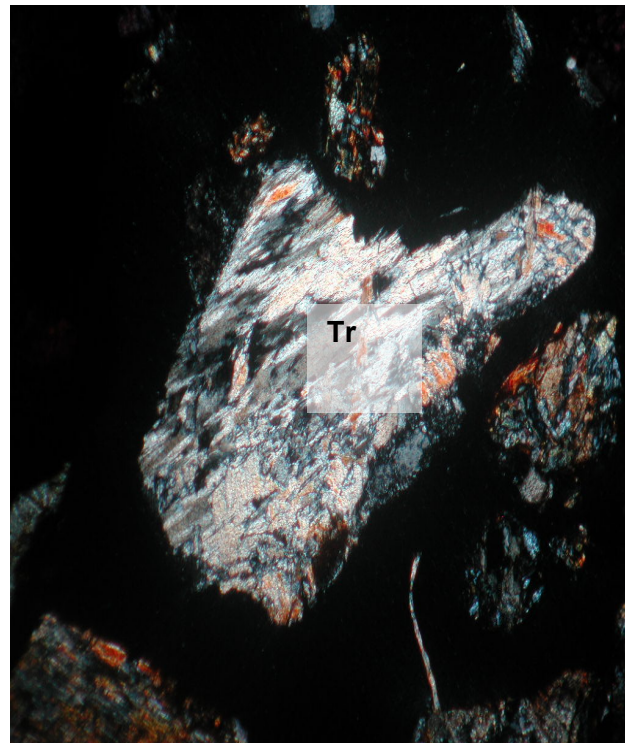
Φωτ.8.3.2.1: Πλαγιόκλαστο (Pl), χλωρίτης (Cl) και τρεμολίτης (Tr). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



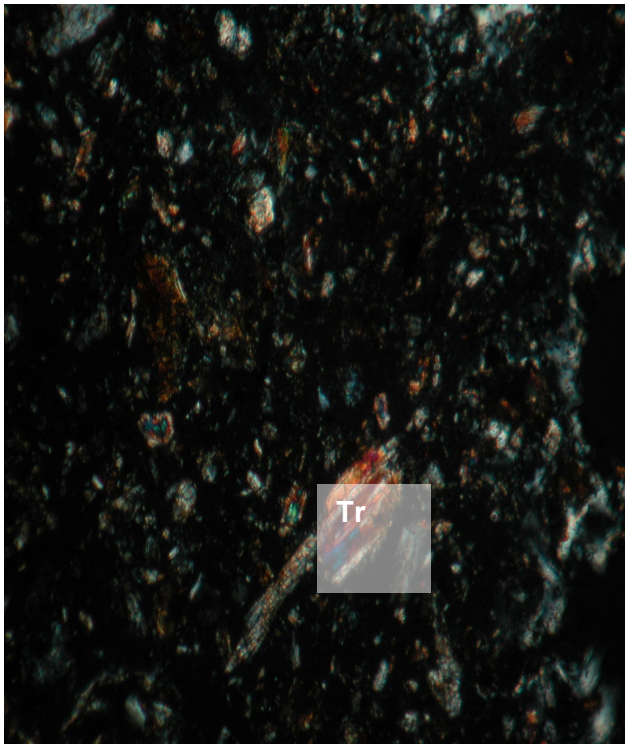
Φωτ.8.3.2.2: Πλαγιόκλαστο (Pl), Ζοϊσίτης (Zo) και Κλινόζοϊσίτης (Clzo). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



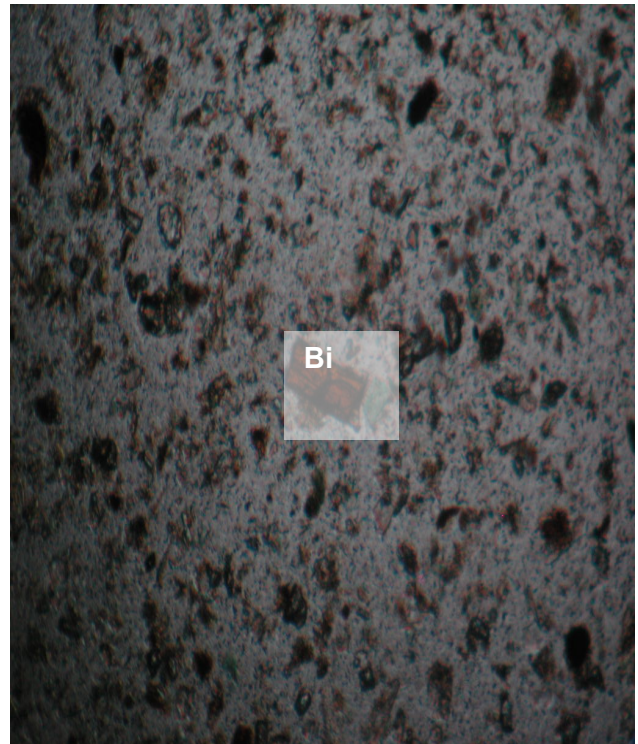
Φωτ.8.3.2.3: Τρεμολίτης (Tr). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



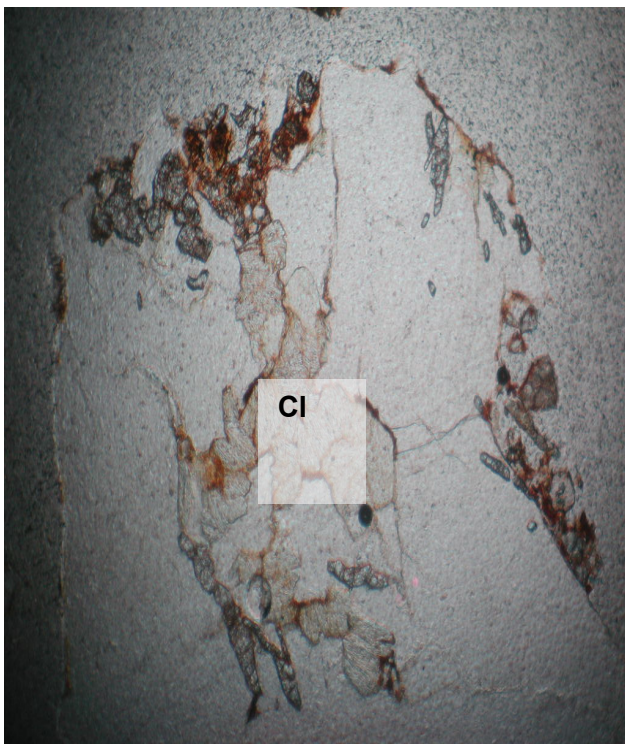
Φωτ.8.3.2.4: Τρεμολίτης (Tr). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



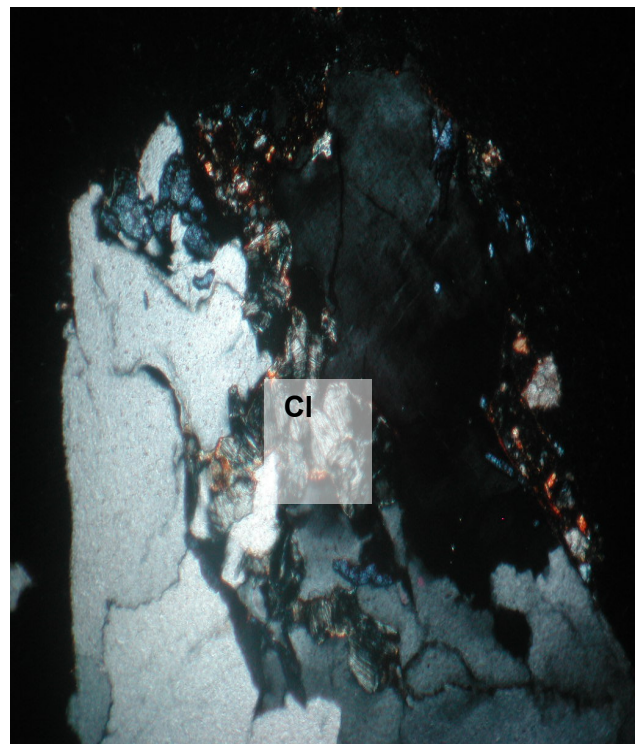
Φωτ.8.3.2.5: Τρεμολίτης (Tr). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



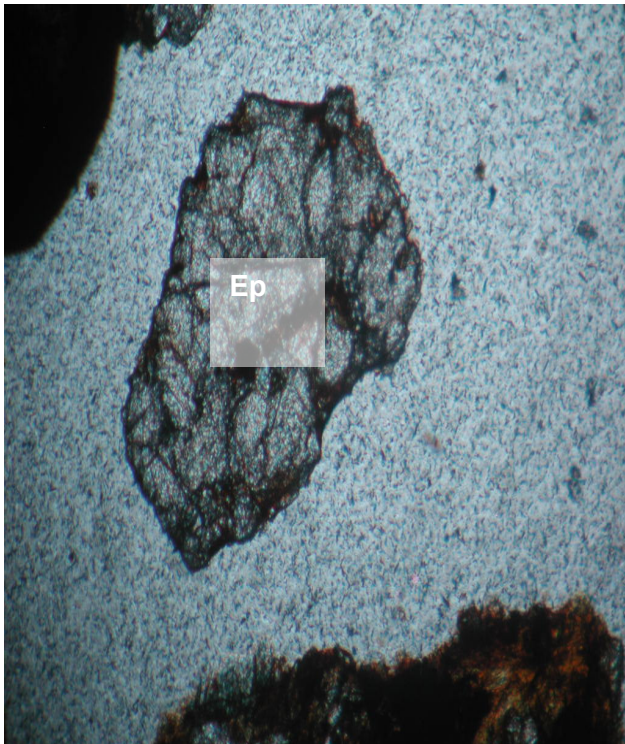
Φωτ.8.3.2.6: Βιοτίτης (Bi). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



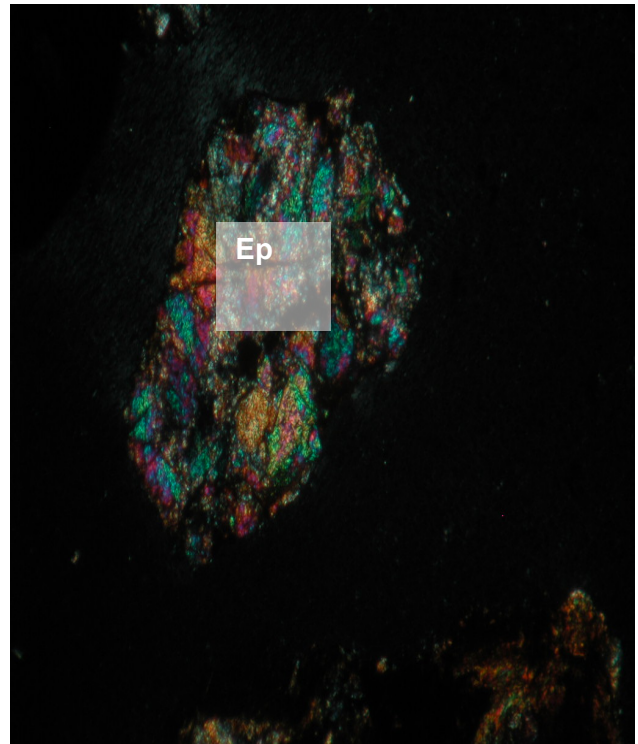
Φωτ.8.3.2.7: Χλωρίτης (Cl). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



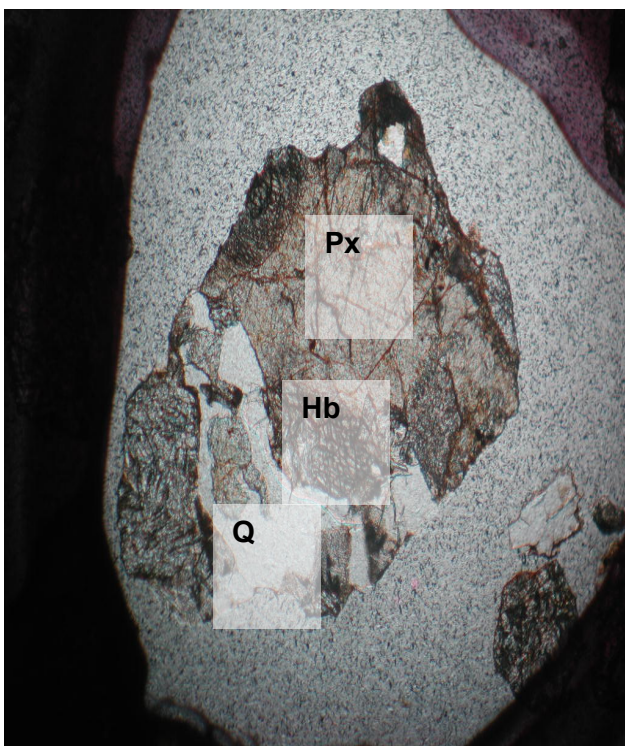
Φωτ.8.3.2.8: Χλωρίτης (Cl). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



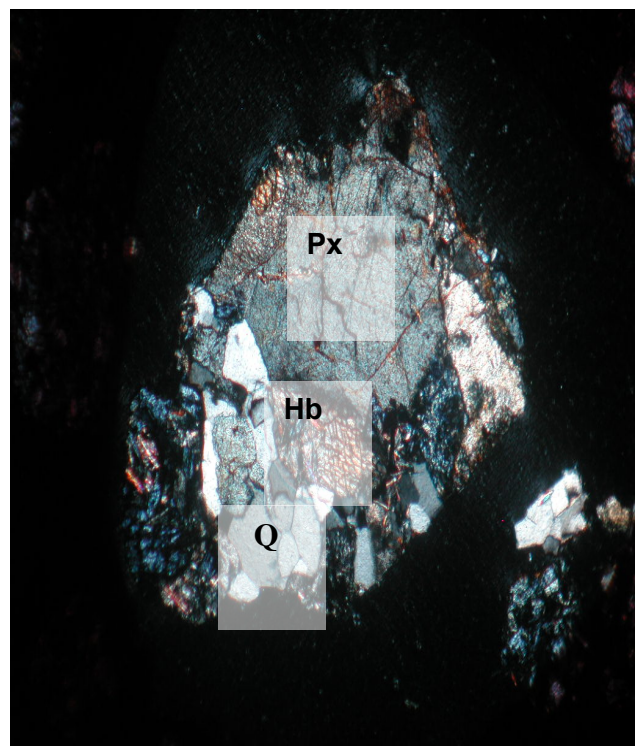
Φωτ.8.3.2.9: Επίδοτο (Ep). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



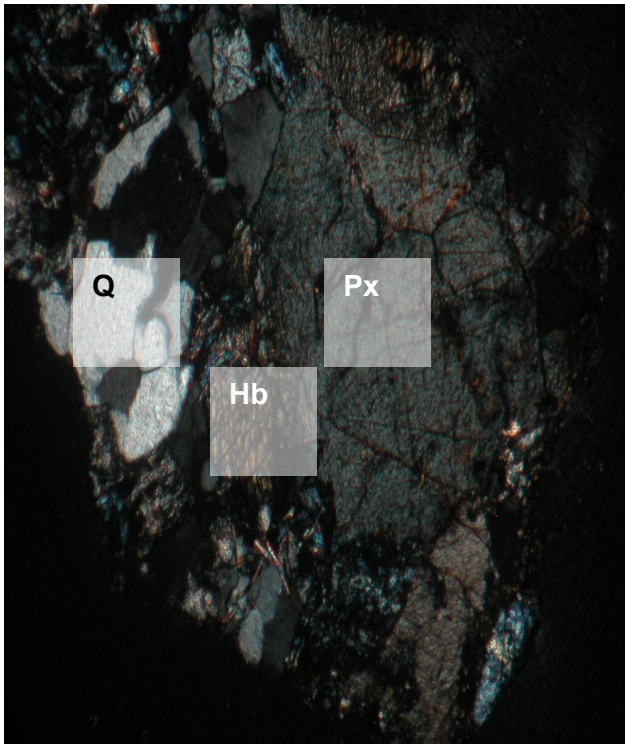
Φωτ.8.3.2.10: Επίδοτο (Ep). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



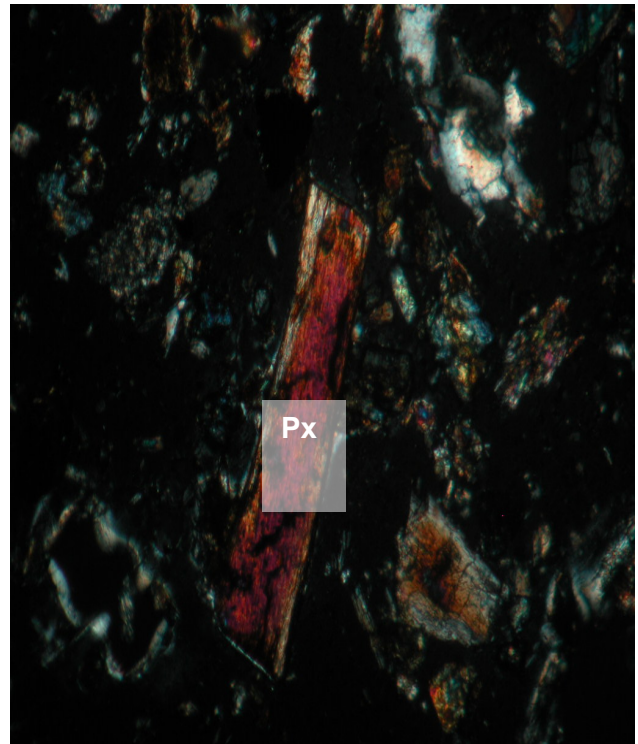
Φωτ. 8.3.2.11: Πυρόξενος (Px), κεροσίλβη (Hb) και χαλαζίας (Q). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



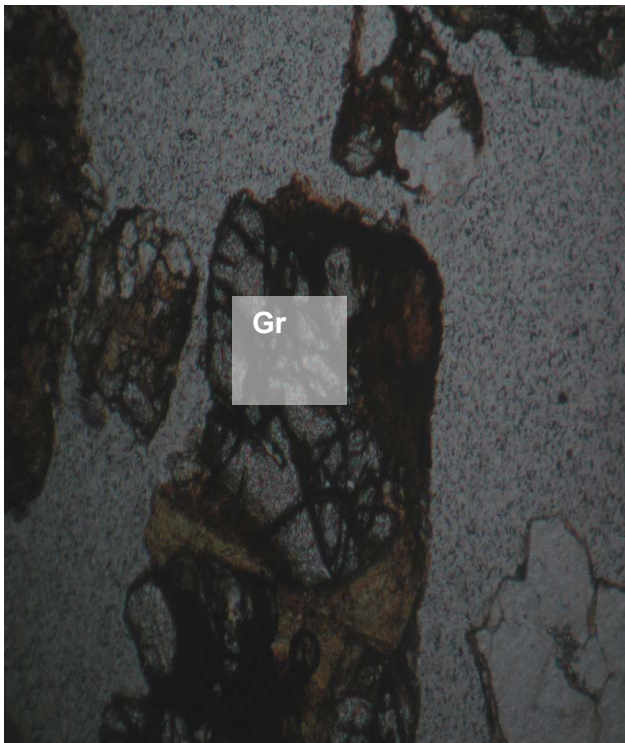
Φωτ. 8.3.2.12: Πυρόξενος (Px), κεροσίλβη (Hb) και χαλαζίας (Q). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



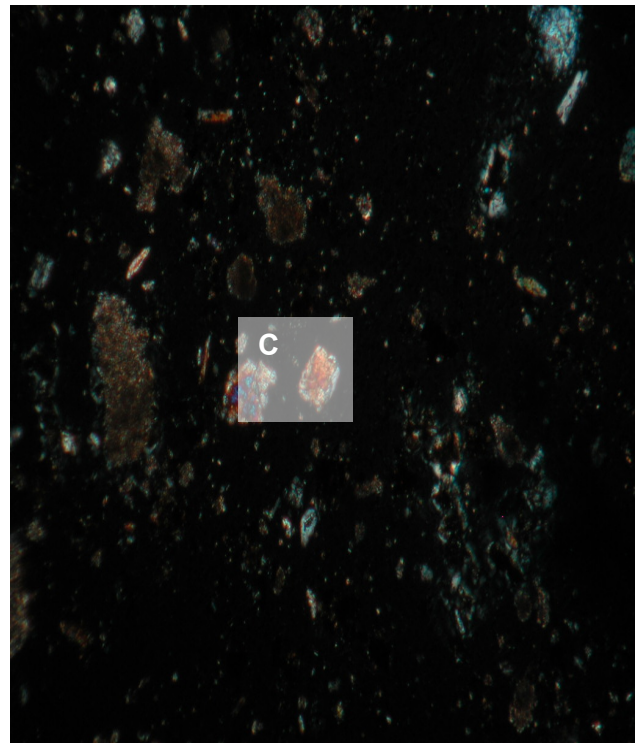
Φωτ. 8.3.2.13: Χαλαζίας (Q), πυρόξενος (Px) και κεροσίλβη (Hb). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, // N. Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ. 8.3.2.14: Πυρόξενος (Px). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ. 8.3.2.15: Γρανάτης (Gr). Λεπτή τομή. Πολωτικό Μικροσκόπιο, N(-). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.



Φωτ. 8.3.2.16: Ασβεστίτης (C). Λεπτή τομή. Πολωτικό μικροσκόπιο, N(+). Μήκος φωτογραφίας: 1 mm.

8.4. Συμπεράσματα ορυκτολογικής μελέτης

Η ορυκτολογική σύσταση για κάθε δείγμα ιζήματος μετά από την ακτινογραφική εξέταση και τη μικροσκοπική μελέτη παραθέτεται στον πίνακα 8.4.1.

Σύμφωνα με την παρούσα μελέτη τα δείγματα ιζήματος έχουν στη σύστασή τους χαλαζία, τρεμολίτη, χλωρίτη, μοσχοβίτη, πλαγιόκλαστα, καλιούχο άστριο, δολομίτη, ασβεστίτη, επίδοτο, βιοτίτη, κεροστίλβη, γρανάτη, πυρόξενο, αμφίβολο, ζοϊσίτη και κλινοζοϊσίτη. Από μεταλλικά ορυκτά υπάρχει στη σύστασή τους χρωμίτης, μαγνητίτης, ιλμενίτης, γκαιτίτης και ρουτίλιο. Τα παραπάνω ορυκτά είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή Τριαδίου.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι τα ιζήματα της περιοχής έχουν σχεδόν όμοια ορυκτολογική σύσταση.

Πίνακας 8.4.1: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων ιζήματος της περιοχής έρευνας.

	Q	Kf	Pl	Tr	Hb	Px	M	Bi	Cl	Gr	Zo	Rt	Ep	D	C	Mt	Ilm	Chr	Gt
TrS1	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■		■
TrS2	■	■	■	■	■	■	■		■			■		■		■	■	■	■
TrS3	■	■	■	■			■	■	■			■	■	■		■	■		■
TrS4	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■		■
TrS5	■	■	■	■			■		■			■		■	■	■	■	■	■
TrS6	■	■	■	■			■	■	■			■	■	■	■	■	■	■	■
TrS7	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■		■	■	■	■
TrS8	■	■	■	■			■	■	■		■	■	■	■	■	■	■	■	■
TrS9	■	■	■	■		■	■		■			■		■	■	■	■	■	■
TrS10	■	■	■	■			■		■	■		■		■	■	■	■	■	■

Q=Χαλαζίας, Kf=Καλιούχος Άστριος, Pl=Πλαγιόκλαστο, Tr=Τρεμολίτης, Hb=Κεροστίλβη, Px=Πυρόξενος, M=Μοσχοβίτης, Bi=Βιοτίτης, Cl=Χλωρίτης, Gr=Γρανάτης, Z=Ζοϊσίτης – Κλινοζοϊσίτης, Rt=Ρουτίλιο, Ep=Επίδοτο, D=Δολομίτης, C=Ασβεστίτης, Mt=Μαγνητίτης, Ilm=Ιλμενίτης, Chr=Χρωμίτης και Gt=Γκαιτίτης.

9. Γεωχημεία επιφανειακών υδάτων και ιζημάτων

9.1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψαν η διακύμανση και η μέση περιεκτικότητα κάθε στοιχείου. Στους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται όλα τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για κάθε δείγμα ξεχωριστά, ξεκινώντας με τα αποτελέσματα που αφορούν τα δείγματα νερού και συνεχίζοντας με αυτά που αφορούν τα ιζήματα.

9.1.1 Ύδατα

Τα 15 δείγματα υδάτων της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν ως προς τα κύρια στοιχεία (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Si, Al) και ως προς τα ιχνοστοιχεία (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, Zr) με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης AAS. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον πίνακα 9.1.1.1.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά το Mg παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή κυμαινόμενο από 10 µg/ml έως 81 µg/ml. Έχει μέση περιεκτικότητα 47,42 µg/ml. Ακολουθεί το Ca, με μέση περιεκτικότητα 43,57 µg/ml, ελάχιστη τιμή 14 µg/ml και μέγιστη 124 µg/ml. Το Na έχει μέση τιμή 13,2 µg/ml, ελάχιστη 3,5 µg/ml και μέγιστη 26 µg/ml, ενώ το Si έχει μέση περιεκτικότητα 11,18 µg/ml, ελάχιστη τιμή 2 µg/ml και μέγιστη 24,1 µg/ml.

Το Mn ανιχνεύτηκε μόνο σε δύο από τα δείγματα (TrW6 και TrW11) με περιεκτικότητες 0,08 µg/ml και 0,29 µg/ml αντίστοιχα. Ο Fe παρουσιάζει χαμηλές περιεκτικότητες και πιο συγκεκριμένα από 0,12 µg/ml έως 2,04 µg/ml. Το K ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα παρουσιάζοντας μεγάλες διακυμάνσεις με τιμές από 0,16 µg/ml έως 17,4 µg/ml. Τέλος, το Al ανιχνεύθηκε μόνο σε ένα από τα δείγματα (TrW11) με περιεκτικότητα 1,6 µg/ml.

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Zn και Rb και Pb, η περιεκτικότητά τους σε όλα τα δείγματα ήταν κατώτερη του ορίου ανιχνευσιμότητας της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Το Co ανιχνεύτηκε μόνο στο δείγμα TrW2 με τιμή στα 0,16 µg/ml, το Sr μόνο στο TrW4 με τιμή στα 0,13 µg/ml, ενώ το Ni στα TrW2, TrW8 και TrW9 με τιμές 0,16 µg/ml, 0,17 µg/ml και 0,15 µg/ml, αντίστοιχα.

Πίνακας 9.1.1.1: Χημική σύσταση (μg/ml) των δειγμάτων ύδατος της περιοχής Τριαδίου σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης AAS.

	TrW1	TrW2	TrW3	TrW4	TrW5	TrW6	TrW7	TrW8	TrW9	TrW10	TrW11	TrW12	TrW13	TrW14
K	0,69	0,66	0,65	0,17	17,40	1,98	0,69	0,43	0,51	0,55	1,17	0,16	0,86	0,68
Na	11,00	10,60	10,40	15,20	26,00	3,50	10,40	13,80	12,00	12,00	20,20	14,00	12,60	13,20
Mg	38,00	37,00	37,00	55,00	56,00	10,00	37,00	52,00	56,00	58,00	81,00	47,00	40,00	60,00
Ca	35,60	36,30	36,20	70,90	22,00	14,00	36,05	50,00	31,55	31,35	124,00	49,00	35,00	37,80
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,37	bdl	bdl	0,12	0,13	2,04	0,15	0,22	0,34
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,08	bdl	bdl	bdl	bdl	0,29	bdl	bdl	bdl
Si	7,00	7,50	7,00	20,00	18,00	2,00	7,00	10,00	14,00	13,00	24,10	10,60	4,60	11,70
Al	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,60	bdl	bdl	bdl
Co	bdl	0,16	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cr	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ni	bdl	0,16	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,17	0,15	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Rb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Sr	bdl	bdl	bdl	0,13	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl

bdl: below detection limit (κάτω του ορίου ανίχνευσης). Όρια ανίχνευσης για: Al 1,0 μg/ml, Co 0,15 μg/ml, Cr 0,10 μg/ml, Cu 0,09 μg/ml, Fe 0,12 μg/ml, Ni 0,15 μg/ml, Pb 0,50 μg/ml, Rb 0,10 μg/ml, Sr 0,12 μg/ml, Zn 0,018 μg/ml

9.1.2. Ιζηµατα

Τα 10 δείγµατα ιζηµάτων αναλύθηκαν επίσης µε την µέθοδο της ατοµικής απορρόφησης (AAS), ως προς τα κύρια στοιχεία (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Si, Al) και ως προς τα ιχνοστοιχεία Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr και Zn.

Τα αποτελέσµατα των χηµικών αναλύσεων στα δείγµατα αυτά παραθέτονται στον πίνακα 9.1.2.1. Σύµφωνα µε αυτά, το SiO_2 παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή και κυµαίνεται από 33,18% έως 54,17%, µε µέση τιµή 48,21%. Ακολουθεί το CaO µε µέση περιεκτικότητα 13,82% (17,30% έως 9,20%) και το Al_2O_3 µε µέση περιεκτικότητα 13,08% (16,95% έως 8,08%). Ο Fe_2O_3 έχει περιεκτικότητες που κυµαίνονται µεταξύ 3,87% και 7,89% µε µέση τιµή 5,88%, ενώ το MgO παρουσιάζει επίσης σχετικά υψηλές περιεκτικότητες µεταξύ 3,71% και 11,40% και έχει µέση τιµή 7,61%. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία συµµετέχουν σε πολύ χαµηλότερα ποσοστά. Το K_2O από 0,12% έως 1,21% µε µέση περιεκτικότητα 0,44%, ενώ το Na_2O από 0,45% έως 1,60% και µέση περιεκτικότητα 0,88%. Χαµηλές εµφανίζονται και οι περιεκτικότητες σε P_2O_5 και TiO_2 (0,03% και 0,32%, αντίστοιχα). Τέλος, πολύ χαµηλές είναι οι περιεκτικότητες σε MnO , που κυµαίνεται από 0,068% έως 0,135% και έχει µέση τιµή 0,107%.

Η απώλεια πύρωσης των δειγµάτων έχει µέγιστο ποσοστό 27,75%, ελάχιστο 2,19% και µέση τιµή 9,45%.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων, το Ba ανιχνεύθηκε σε τέσσερα µόνο δείγµατα και κυµαίνεται από 82 ppm έως 231 ppm και µέση τιµή 139 ppm. Το Co δεν παρουσιάζει υψηλές µεταβολές, ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγµατα και έχει µέση περιεκτικότητα 68 ppm. Το Cr αντίθετα, έχει περιεκτικότητες από 34 ppm έως 1440 ppm, παρουσιάζει µεγάλες µεταβολές στην περιεκτικότητα ανά δείγµα, όµως αυτό ήταν αναµενόµενο στην προκειµένη περίπτωση. Ο Cu προσδιορίστηκε σε περιεκτικότητες από 23 ppm έως 84 ppm, µε µέσο όρο 50 ppm. Η περιεκτικότητα του Ni παρουσιάζει µεταβολές (όπως και το Cr) µε χαµηλότερη τιµή 44 ppm και µέγιστη 595 ppm. Το Sr ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγµατα µε ελάχιστη τιµή τα 108 ppm, µέγιστη τα 185 ppm και µέση τιµή τα 132 ppm, ενώ ο Zn εµφανίζει επίσης µια σταθερότητα στις τιµές του καθώς ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγµατα µε ελάχιστη τιµή τα 36 ppm, µέγιστη τα 77 ppm και µέση τιµή τα 48 ppm.

Τέλος, οι τιµές των Pb και Rb ήταν κάτω από το όριο ανιχνευσιµότητας της µεθόδου που χρησιµοποιήθηκε.

Πίνακας 9.1.2.1: Χημική σύσταση των δειγμάτων ιζήματος στην περιοχή Τριαδίου σε κύρια στοιχεία (wt%) και ιχνοστοιχεία (ppm) με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης AAS. Οι αναλύσεις σε As έγιναν με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων INAA.

	TrS1	TrS2	TrS3	TrS4	TrS5	TrS6	TrS7	TrS8	TrS9	TrS10
wt%										
SiO₂	49,52	50,25	48,92	49,02	33,18	52,07	46,76	50,46	54,17	47,75
Al₂O₃	16,95	16,29	15,47	15,18	10,11	12,16	15,27	11,44	9,83	8,08
Fe₂O₃	7,89	7,01	6,35	6,85	3,87	5,69	7,24	5,07	3,60	5,25
MnO	0,14	0,13	0,12	0,13	0,07	0,09	0,12	0,12	0,07	0,09
MgO	5,40	6,75	9,50	9,30	6,60	6,65	8,25	8,55	3,71	11,40
CaO	15,45	14,90	14,70	15,20	17,30	9,20	14,40	12,40	14,36	10,33
Na₂O	1,23	1,00	0,59	0,53	0,45	1,60	0,60	0,80	1,15	0,92
K₂O	0,16	0,22	0,13	0,12	0,28	0,62	0,21	0,63	1,21	0,83
TiO₂	0,55	0,32	0,25	0,30	0,21	0,34	0,38	0,30	0,27	0,25
P₂O₅	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04
LOI*	2,19	3,09	3,80	3,25	27,75	11,60	6,70	10,05	11,29	14,83
Σύνολο	99,52	99,99	99,86	99,92	99,86	100,04	99,96	99,85	99,68	99,77
ppm										
Ba	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	82	bdl	123	231	121
Co	64	67	65	73	56	78	80	71	65	78
Cr	34	68	304	193	272	232	296	431	1440	657
Cu	64	54	51	38	84	34	66	48	23	38
Ni	44	60	131	110	97	247	126	236	199	595
Pb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Rb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Sr	155	125	115	133	115	135	117	127	185	108
Zn	52	39	37	36	40	56	45	46	53	77
As	3	7	5	4	4	6	5	7	10	11

LOI= απώλεια πύρωσης επί ξηρού δείγματος, bdl: below detection limit (κάτω του ορίου ανίχνευσης). Όρια ανίχνευσης για: Ba 40 µg/g, Co 15 µg/g, Cr 10 µg/g, Cu 9 µg/g, Ni 15 µg/g, Pb 50 µg/g, Rb 20 µg/g, Sr 30 µg/g, Zn 1,8 µg/g πετρώματος.

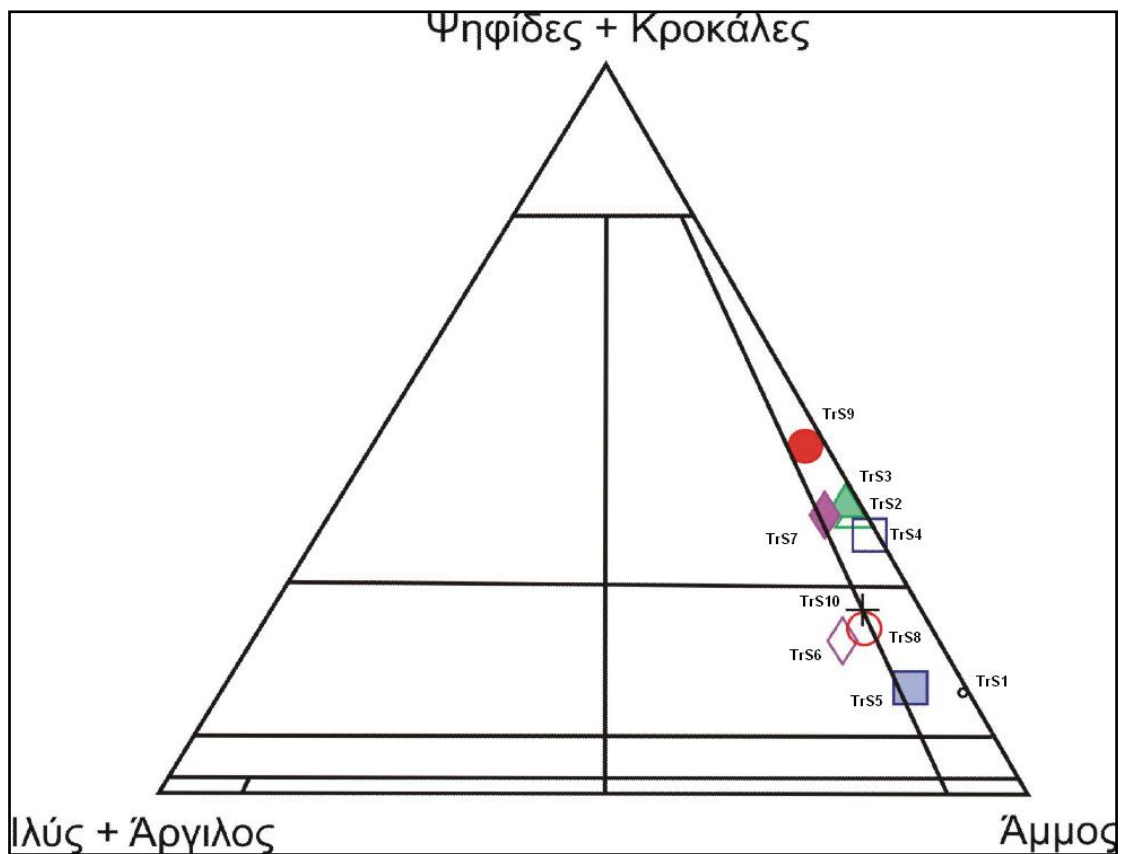
10. Εδαφολογική Μελέτη

10.1. Ταξινόμηση εδαφών

Με βάση την κοκκομετρία, έγινε ταξινόμηση όλων των δειγμάτων, για να προσδιοριστούν οι ιδιότητες του τύπου εδάφους στον οποίο αντιστοιχούν. Στο τριγωνικό διάγραμμα (Σχ.10.1.1), φαίνεται η προβολή των δειγμάτων που μελετήθηκαν με βάση την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk et al. (1970). Οι λιθολογικές τάξεις και οι περιεκτικότητες που αντιστοιχούν στις προβολές, φαίνονται στον πίνακα 10.1.1.

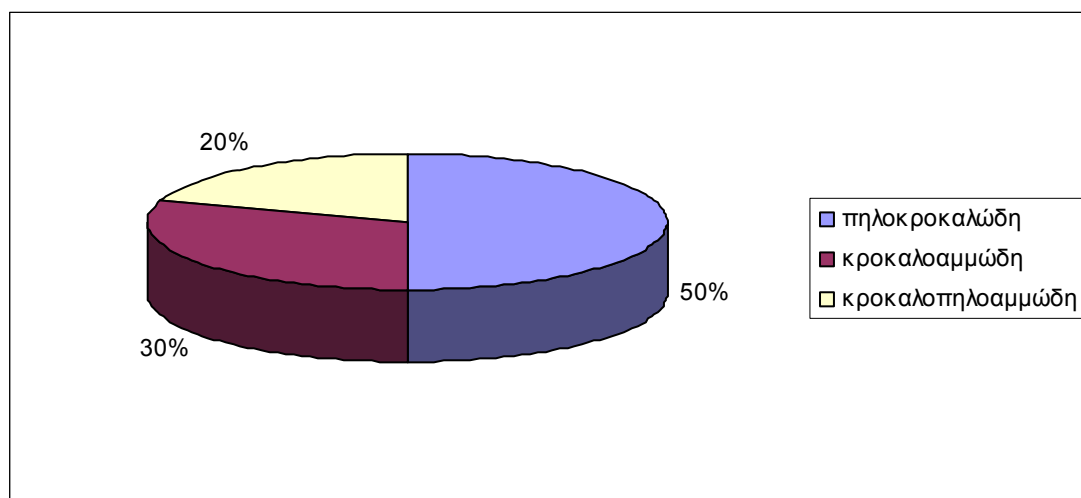
Πίνακας 10.1.1 : Περιεκτικότητες και ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής μελέτης (Folk et al 1970).

Δείγμα	Κροκάλες %	Άμμος %	Ιλύς + Άργιλος %	Συμβολισμός	Χαρακτηρισμός (κατά Folk)
TrS1	13,98	85,49	0,53	gS	κροκαλοαμμώδες
TrS2	38,15	60,97	0,88	mG	πηλοκροκαλώδες
TrS3	39,5	59,16	1,34	mG	πηλοκροκαλώδες
TrS4	35,85	63,92	0,23	mG	πηλοκροκαλώδες
TrS5	14,69	79,51	5,8	gS	κροκαλοαμμώδες
TrS6	21,5	68,04	10,46	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
TrS7	38,24	57,56	4,2	mG	πηλοκροκαλώδες
TrS8	22,73	70,07	7,2	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
TrS9	47,67	50,54	1,79	mG	πηλοκροκαλώδες
TrS10	25,26	68,74	6	gS	κροκαλοαμμώδες



Σχ.10.1.1: Ταξινόμηση των κροκαλοφόρων ιζημάτων της περιοχής έρευνας (Folk et al. 1970).

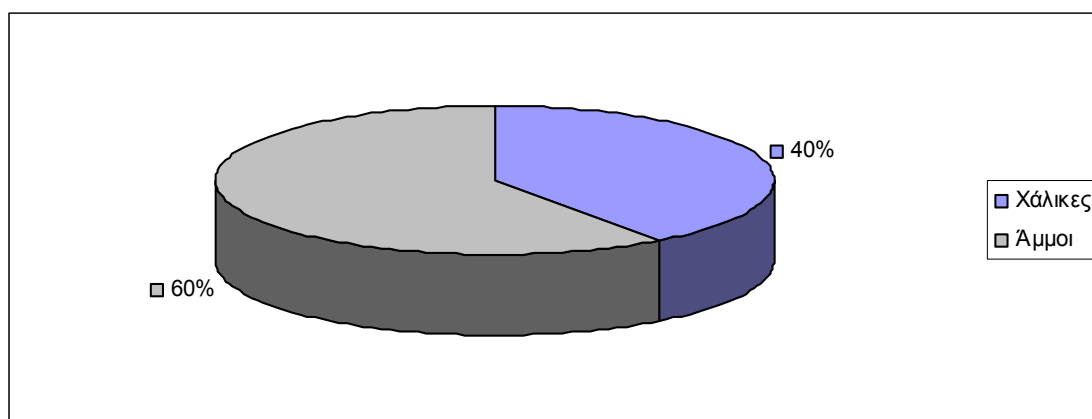
Από την ταξινόμηση αυτή παρατηρούμε ότι τρία δείγματα χαρακτηρίζονται ως κροκαλοαμμώδη (TrS1, 5, 10), πέντε ως πηλοκροκαλώδη (TrS2, 3, 4, 7, 9) και δύο ως κροκαλοπηλοαμμώδη (TrS6, 8). Στο σχήμα 10.2 που ακολουθεί παραθέτονται τα ποσοστά της κάθε λιθολογικής τάξης.



Σχ.10.1.2: Ποσοστιαία κατανομή των λιθολογικών τάξεων των δειγμάτων κατά Folk et al. 1970.

Με βάση το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών (ASTM D-2487), όλα τα δείγματα της περιοχής έρευνας ανήκουν στην κατηγορία των χονδρόκοκκων εδαφών (περισσότερο από το 50% των κόκκων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 0,075 mm). Τα περισσότερα (TrS1, 5, 6, 7, 8, 10) χαρακτηρίζονται ως καθαρές άμμοι ή άμμοι με λεπτόκοκκα (πάνω από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων του δείγματος έχουν διάμετρο μικρότερη από 4,75 mm). Τέσσερα από τα δείγματα (TrS2, 3, 4 και 9) χαρακτηρίζονται ως καθαροί χάλικες ή χάλικες με λεπτόκοκκα (πάνω από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων του δείγματος έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 4,75 mm). Το ποσοστό συμμετοχής της πρώτης κατηγορίας είναι 60% ενώ της δεύτερης είναι 40% (Σχ.10.1.3).

Ειδικότερα, πρόκειται για καλά διαβαθμισμένες άμμους και χαλικώδεις άμμους με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (κατηγορία SW, δείγματα TrS1, 7, 8), ιλυώδεις άμμους και μείγματα άμμου-ιλύος (κατηγορία SM, δείγματα TrS5, 6, 10), καθώς και χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (κατηγορία GP, δείγματα TrS2, 3, 4, 9).



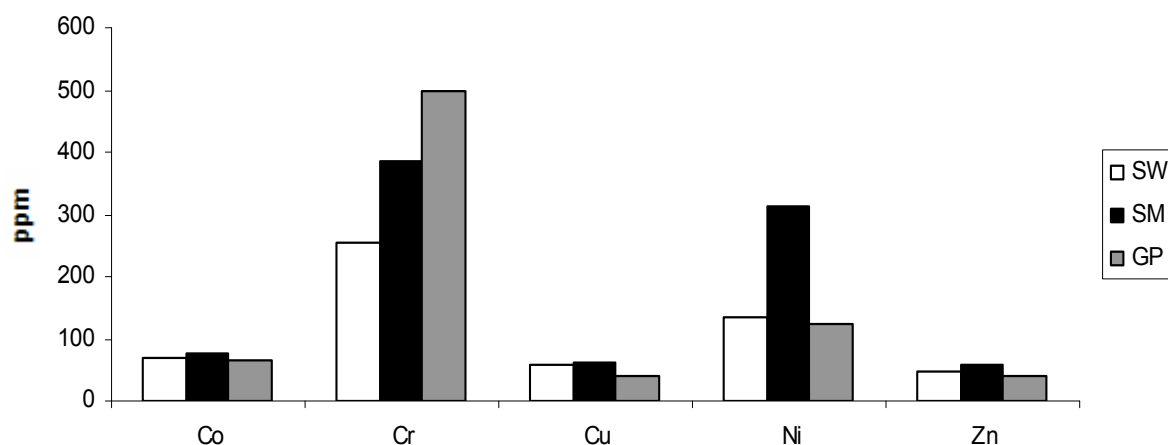
Σχ.10.1.3: Ποσοστιαία κατανομή των δειγμάτων κατά το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών (ASTM D-2487).

10.2. Συσχετισμός γεωχημικών-εδαφολογικών δεδομένων της περιοχής έρευνας

Με βάση τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ιζήματος που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο και την ταξινόμηση των δειγμάτων ιζήματος σε λιθολογικές τάξεις, έγινε ένας συσχετισμός προκειμένου να εξαχθούν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα. Ειδικότερα, σημειώθηκαν τα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις για κάθε ιχνοστοιχείο. Στη συνέχεια εξετάστηκε αν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε δείγματα συγκεκριμένης λιθολογικής τάξης. Στόχος ήταν να εξεταστεί αν συγκεκριμένος τύπος εδάφους συνδέεται με υψηλότερη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων.

Από την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk et al. (1970) δεν προέκυψε κάποια ιδιαίτερη σχέση μεταξύ της λιθολογικής τάξης και της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων. Από το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών, όμως, προέκυψαν τα εξής: Στα δείγματα ιζήματος που ανήκουν στην κατηγορία «χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά» δεν υπήρχαν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με εξαίρεση το δείγμα TrS9 (1440 ppm Cr, 10 ppm As) το οποίο είχε ληφθεί ακριβώς κάτω από τη χωματερή. Αυτά τα ιζήματα είναι χαλαρά, δεν εμφανίζουν συνεκτικότητα και έχουν μικρή ικανότητα συγκράτησης υγρασίας.

Στα δείγματα που ανήκουν στην κατηγορία «ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος» είχαμε αρκετά μεγάλο αριθμό υψηλών συγκεντρώσεων (TrS5: 272 ppm Cr, TrS6: 247 ppm Ni, TrS10: 657 ppm Cr και 595 ppm Ni). Τα ιζήματα αυτά εξαιτίας της παρουσίας της ιλύος είναι πιο συνεκτικά και έχουν μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης υγρασίας σε σχέση με τα προηγούμενα. Τέλος, από τα δείγματα ιζήματος της κατηγορίας «καλά διαβαθμισμένες άμμοι και χαλικώδεις άμμοι με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά», κάποια είχαν χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (TrS1: 34 ppm Cr και 44 ppm Ni) και κάποια υψηλές (TrS8: 431 ppm Cr και 236 Ni), κάτι που δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις σε αυτή την κατηγορία δεν σχετίζονται άμεσα με τον τύπο του εδάφους. Στο σχήμα 10.2.1 συγκρίνονται οι μέσες τιμές των περιεκτικοτήτων για τα στοιχεία Co, Cr, Cu, Ni, και Zn, ανάλογα με την κατηγορία εδαφους στην οποία ανήκουν.



Σχήμα 10.2.1: Σύγκριση των μέσων τιμών των περιεκτικοτήτων (ppm) για τα στοιχεία Co, Cr, Cu, Ni, και Zn, ανάλογα με την κατηγορία εδάφους στην οποία ανήκουν τα δείγματα.

SW: καλά διαβαθμισμένες άμμοι και χαλικώδεις άμμοι με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (δείγματα TrS1, 7 και 8).

SM: ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος (δείγματα TrS5, 6 και 10).

GP: χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (TrS2, 3, 4 και 9).

* Η μέση τιμή του Cr για την κατηγορία Γ είναι ιδιαίτερα υψηλή, εξαιτίας του δείγματος TrS9 το οποίο είχε τιμή 1440 ppm (δείγμα από τη χωματερή).

11. Συζήτηση

11.1. Διερεύνηση πιθανής μόλυνσης από βαρέα μέταλλα στην περιοχή έρευνας

11.1.1. Ύδατα

Στην εποχή μας, η διαχείριση των υπόγειων και επιφανειακών υδατικών πόρων αποτελεί μείζον πρόβλημα σε παγκόσμιο επίπεδο. Για το λόγο αυτό τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας αλλά και άλλες υπηρεσίες όπως είναι η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος σε κάθε χώρα θεσπίζουν κατόπιν μελετών τα ανώτατα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων, ανιόντων, κατιόντων, μικροβιολογικών και άλλων παραγόντων στα ύδατα. Στον πίνακα 11.1.1.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και επιλεγμένων στοιχείων στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας.

Πίνακας 11.1.1.1: Ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις επιλεγμένων στοιχείων και βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση (Κουϊμτζής 1998).

Χημικό στοιχείο	Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση
Mg	50 (mg/l)
Ca	100 (mg/l)
Na	175 (mg/l)
K	12 (mg/l)
Si	Απουσιάζει
Mn	50 (μg/l)
Fe	200 (μg/l)
Cu	1,3 (mg/l)
Zn	3 (mg/l)
Al	0,2 (mg/l)
As	10 (μg/l)
Cr	50 (μg/l)
Hg	1 (μg/l)
Ni	50 (μg/l)
Pb	10 (μg/l)
Co	Απουσιάζει
U	0,002 (mg/l)
Cd	5 (μg/l)

Με βάση όσα αναφέρθηκαν για τα επιφανειακά ύδατα που αναλύθηκαν στην περιοχή έρευνας, σε συνδυασμό με τις ανώτερες επιτρεπτές περιεκτικότητες προκύπτουν τα εξής (Σχ. 11.1.1.1):

Το Na παρουσιάζει χαμηλές περιεκτικότητες αρκετά κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό, ενώ η κατανομή του είναι σχετικά ομαλή.

Το Mg βρίσκεται σε σχετικά υψηλές περιεκτικότητες που φτάνουν έως 81 $\mu\text{g/ml}$, καθώς 7 δείγματα έχουν περιεκτικότητα σε Mg οριακά ανώτερη από το όριο της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό. Οι τιμές αυτές αποδίδονται στην λιθολογία της περιοχής αφού το Mg υπάρχει σε αυξημένες περιεκτικότητες στα περιβάλλοντα υπερβασικά πετρώματα και ιδιαίτερα στις εμφανίσεις μαγνησίτη.

Ο Fe είναι γενικά κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. Ανιχνεύτηκε σε 7 δείγματα και οι περιεκτικότητές του ξεπέρασαν ελάχιστα το όριο της Ε.Ε. στις θέσεις TrW6 και TrW14 με τιμές 0,37 $\mu\text{g/ml}$ και 0,34 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα. Μεγάλη απόκλιση παρουσιάζει το δείγμα TrW11 όπου η τιμή του Fe (2,04 $\mu\text{g/ml}$) είναι πολύ υψηλότερη από το όριο της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό.

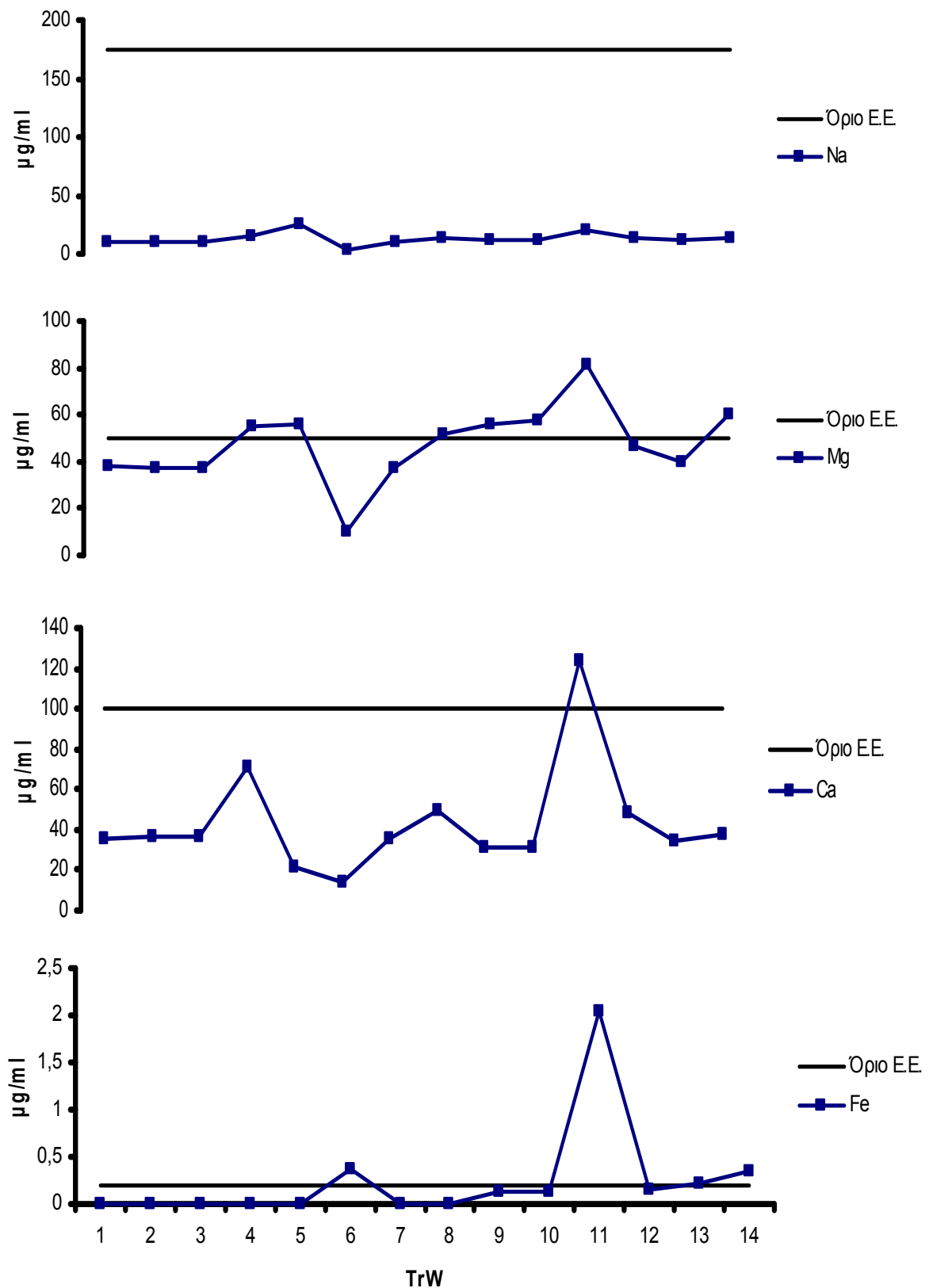
Το Ca παρουσιάζει επίσης χαμηλές περιεκτικότητες κάτω του ορίου Ε.Ε. με μοναδική εξαίρεση τη θέση TrW11 με περιεκτικότητα 124 $\mu\text{g/ml}$.

Το K βρίσκεται πάνω από το όριο της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό μόνο στη θέση TrW5 με περιεκτικότητα 17,4 $\mu\text{g/ml}$. Η υψηλή αυτή περιεκτικότητα οφείλεται πιθανόν στη χημική σύσταση των πετρωμάτων στη θέση δειγματοληψίας.

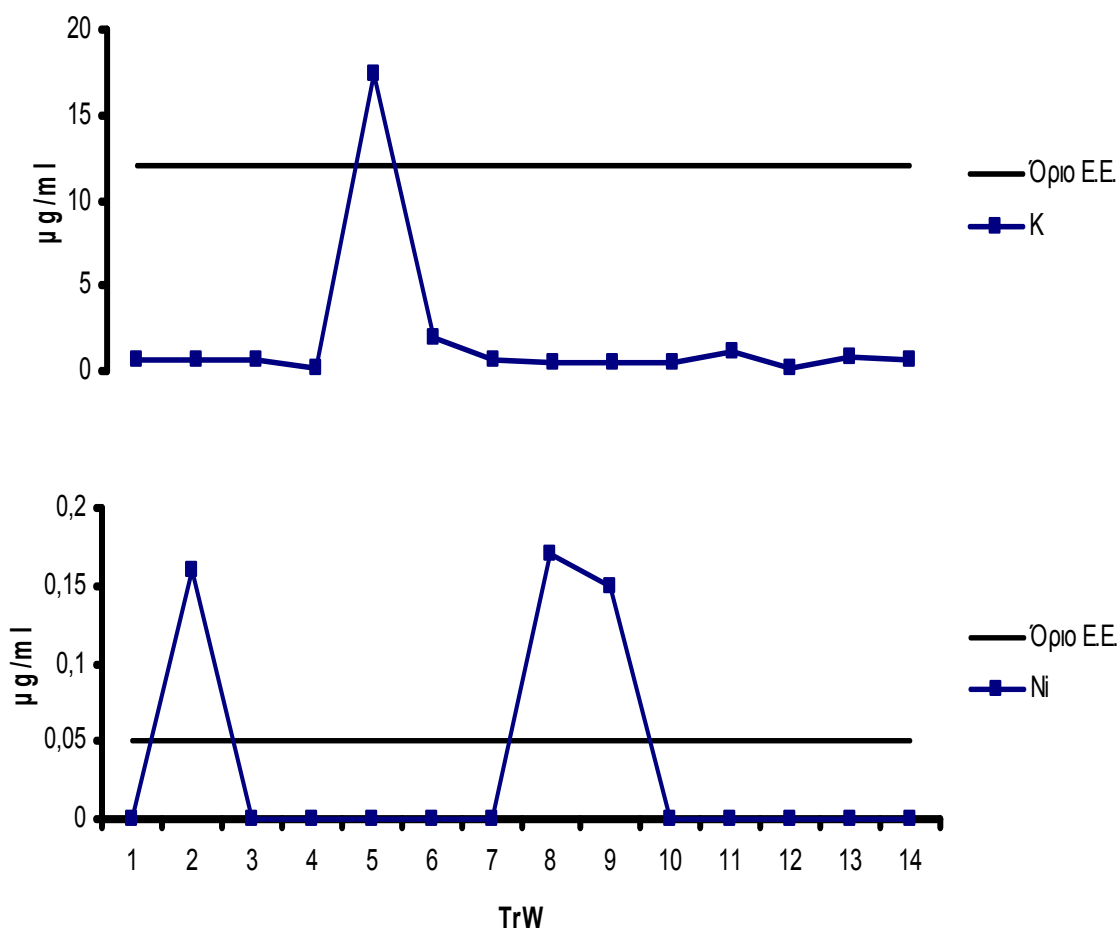
Το Ni βρέθηκε μόνο στα δείγματα TrW2, TrW8 και TrW9 με τιμές άνω του ορίου της Ε.Ε., 0,16 $\mu\text{g/ml}$, 0,17 $\mu\text{g/ml}$ και 0,15 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα.

Τέλος το Mn ανιχνεύθηκε μόνο στα δείγματα TrW6 και TrW11 σε περιεκτικότητες υψηλότερες από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. και τιμές 0,08 $\mu\text{g/ml}$ και 0,29 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα ενώ το Si ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα υδάτων αλλά λόγω της μη τοξικότητάς του η Ε.Ε. δεν έχει θεσπίσει ανώτερα επιτρεπτά όρια.

Για τα στοιχεία Co, Cu, Cr, Pb, Sr, Al, Zn και Rb οι περιεκτικότητες σε όλα τα δείγματα ήταν κατώτερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 11.1.1.1: Περιεκτικότητες (µg/ml) των δειγμάτων ύδατος σε Na, Mg, Ca, Fe, K, Ni και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πόσιμο νερό.



Σχήμα 11.1.1.1: (Συνέχεια)

11.1.2. Ιζηµατα

Από τις χημικές αναλύσεις των ιζηµάτων σε ιχνοστοιχεία, καθώς και τους γεωχηµικούς χάρτες που βοηθούν σηµαντικά στην απεικόνιση της κατανοµής αυτών στο χώρο, βγαίνουν τα πρώτα συµπεράσµατα και γίνεται µια εκτίµηση της κατάστασης που επικρατεί στην περιοχή µελέτης.

Βιβλιογραφικά δεδοµένα για την μέση σύσταση των εδαφών (Siegel 1974, Peterson et al.1981) σε σύγκριση µε τις μέσες τιμές των µετάλλων στα εδάφη της υπό µελέτη περιοχής, µας δίνουν µια πρώτη γενική εκτίµηση µε την βοήθεια του υπολογισµού του δείκτη μόλυνσης. Ο δείκτης μόλυνσης µας δείχνει αν και κατά πόσο η περιεκτικότητα ενός ιχνοστοιχείου είναι υψηλότερη από την μέση σύσταση των εδαφών (Πιν.11.1.2.1).

Πίνακας 11.1.2.1: Μέσες τιμές βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της περιοχής Τριαδίου σε σύγκριση με τη μέση σύσταση των εδαφών και υπολογισμός του δείκτη μόλυνσης. Οι τιμές προέρχονται από τον Siegel (1974) εκτός από το As (Peterson et al.1981).

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΟΥ (ppm)	ΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ (ppm)	ΔΕΙΚΤΗΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ
Ni	185	40	4,625
Cr	393	100	3,93
Co	70	10	7
Fe	41120	3800	10,82
Mn	835	850	—
Zn	48	50	—
Pb	-	10	—
Cu	50	20	2,5
As	6	7	—

Ο δείκτης μόλυνσης (Δ.Μ.) ή εμπλουτισμού υπολογίζεται ως εξής (Demetriades et. al. 1996): Δ.Μ.=Μέση τιμή δειγμάτων εδαφών Τριαδίου / Μέση σύσταση εδαφών.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 11.1.2.1, τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζουν τα στοιχεία: Co, Ni, Fe Cr και Cu, ενώ και οι τιμές του χαλκού είναι αυξημένες. Οι αυξημένες περιεκτικότητες αυτών των βαρέων μετάλλων οφείλονται στην χημική σύσταση των υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής, στα οποία τα μέταλλα αυτά εντοπίζονται σε σχετικά υψηλές περιεκτικότητες.

Τα εδάφη μπορούν να ταξινομηθούν βάση το βαθμό ρύπανσής τους, ανάλογα με το κάθε στοιχείο, σύμφωνα με τη Βρετανική νομοθεσία (GREAT LONDON COUNCIL DEFINITIONS OF CONTAMINATED SOILS - GLC) σε πέντε κατηγορίες (Πίν. 11.1.2.2):

- I. Μη μολυσμένα
- II. Ελαφρώς μολυσμένα
- III. Μολυσμένα
- IV. Πολύ μολυσμένα
- V. Ασυνήθιστα πολύ μολυσμένα

Επίσης, η Ολλανδική νομοθεσία έχει θεσπίσει περιβαλλοντικά όρια, ανάλογα με το κάθε στοιχείο, για την ρύπανση των εδαφών με βάση την:

A. Τιμή αναφοράς.

B. Εξέταση του βαθμού μόλυνσης του εδάφους και των επιπτώσεων αυτής στον άνθρωπο και στο περιβάλλον.

C. Άμεση λήψη μέτρων για την προστασία του περιβάλλοντος.

Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται συγκριτικά με τις τιμές των δειγμάτων εδαφών του Τριαδίου στους πίνακες 11.1.2.2 και 11.1.2.3. Ας σημειωθεί ότι στην Ελλάδα δεν έχουν θεσπιστεί ανάλογα περιβαλλοντικά όρια, ενώ τα όρια που έχουν θεσπιστεί τόσο από την Βρετανική όσο και από την Ολλανδική νομοθεσία είναι από τα αυστηρότερα παγκοσμίως και δεν ανταποκρίνονται πλήρως στα Ελληνικά δεδομένα.

Πίνακας 11.1.2.2: Περιβαλλοντικά όρια σε ppm σύμφωνα με τη Βρετανική Νομοθεσία (G.L.C: Great London Council Definitions of Contaminated Soils- Suggested Range of Values on air-dried soils).

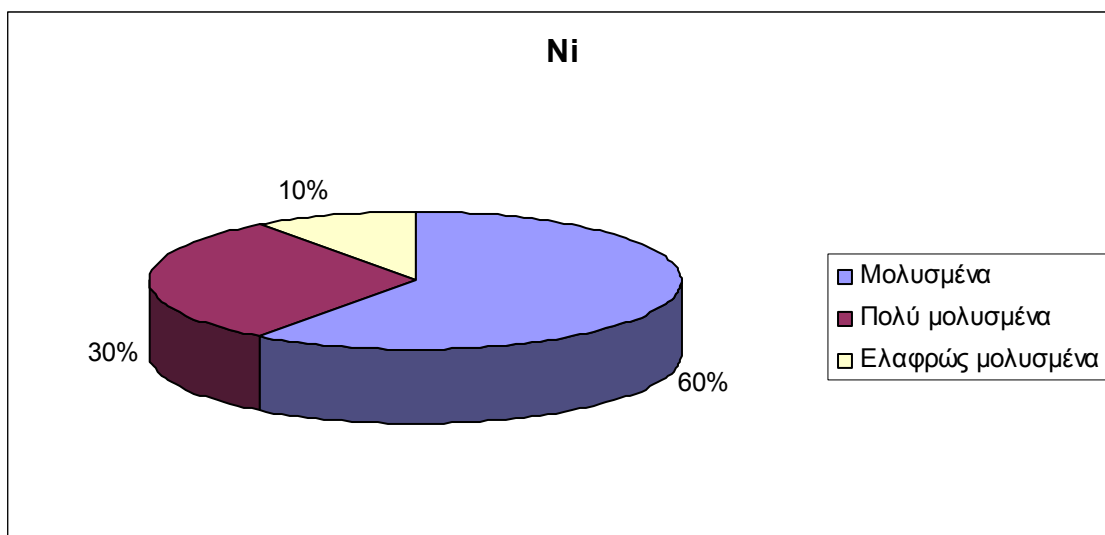
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΟΥ (ppm)	G.L.C. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ				
		I ppm	II ppm	III ppm	IV ppm	V ppm
Ni	44-595	0-20	20-50	50-200	200-1000	>1000
Cr	34-1440	0-100	100-200	200-500	500-2500	>2500
Co	56-80	—	—	—	—	—
Fe	23.000-52.421	—	—	—	—	—
Mn	527-1045	0-500	500-1000	1000-2000	2000-1%	>1%
Zn	36-77	0-250	250-500	500-1000	1000-5000	>5000
Pb	-	0-200	200-500	500-1000	1000-5000	>5000
Cu	23-84	0-100	100-200	200-500	500-2500	>2500
As	3-11	—	—	—	—	—

Πίνακας 11.1.2.3: Περιβαλλοντικά όρια σε ppm σύμφωνα με την Ολλανδική Νομοθεσία όπου: A: Τιμή αναφοράς, B: Εξέταση βαθμού μόλυνσης, C: Άμεση λήψη μέτρων.

Ολλανδική Νομοθεσία				
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΡΙΑΔΙΟΥ ppm	A ppm	B ppm	C ppm
Ni	44-595	50	100	500
Cr	34-1440	100	250	800
Co	56-80	20	50	300
Fe	23.000-52.421	—	—	—
Mn	527-1045	—	—	—
Zn	36-77	200	500	300
Pb	—	50	150	600
Cu	23-84	50	100	500
As	3-11	7	15	>20

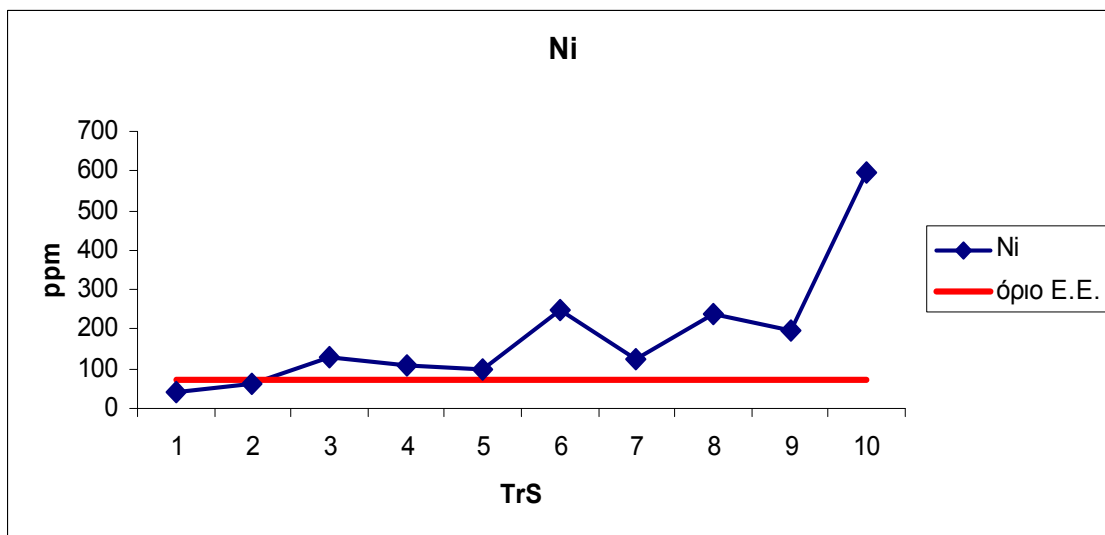
Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες και συγκρίνοντας τις τιμές της υπό μελέτης περιοχής με τα περιβαλλοντικά όρια όπως αυτά ορίζονται από την Βρετανική και την Ολλανδική νομοθεσία διαπιστώνονται για κάθε μέταλλο ξεχωριστά τα εξής:

1. Νικέλιο (Ni): Όλες οι τιμές του νικελίου στα δείγματα που συλλέχθηκαν σύμφωνα με τη Βρετανική Νομοθεσία ανήκουν στις κατηγορίες II, III, και IV, δηλαδή σε ελαφρώς μολυσμένα έως πολύ μολυσμένα εδάφη. Μόνο ένα δείγμα (TrS1) ανήκει στην κατηγορία II - ελαφρώς μολυσμένα εδάφη. Έξι δείγματα (TrS2-5, 7, 9) ανήκουν στην κατηγορία III - μολυσμένα εδάφη, και τα υπόλοιπα τρία (TrS6, 8, 10) δείγματα στην κατηγορία IV - πολύ μολυσμένα εδάφη. Σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία μόνο ένα δείγμα (TrS1) ανήκει στην κατηγορία A, στην κατηγορία B δύο δείγματα (TrS2, 5), ενώ στην κατηγορία C που χρήζει άμεσης λήψης μέτρων ανήκουν επτά δείγματα (TrS3, 4, 6, 7, 8, 9, 10). Στο σχήμα 11.1.2.1 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το νικέλιο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.



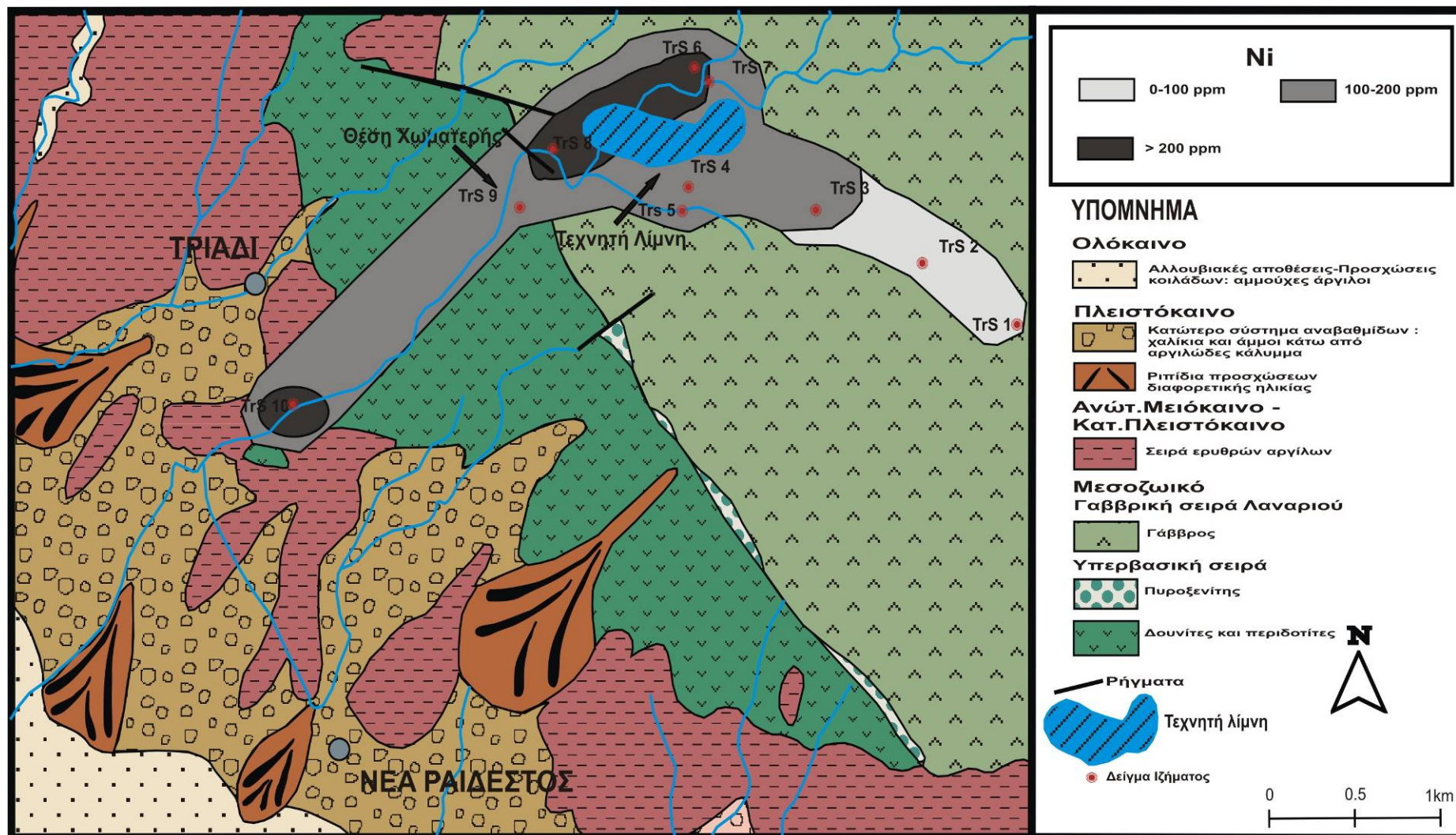
Σχήμα 11.1.2.1: Ταξινόμηση εδαφών για το νικέλιο με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.2 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Ni σε κάθε δείγμα και συγκρίνονται με το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. που είναι 75 ppm (Kabata Pendias and Pendias 2001). Παρατηρείται ότι οι περιεκτικότητες των δειγμάτων TrS3 έως TrS10 ξεπερνούν το όριο της Ε.Ε. με τιμές που φτάνουν μέχρι τα 595 ppm στο δείγμα TrS10.



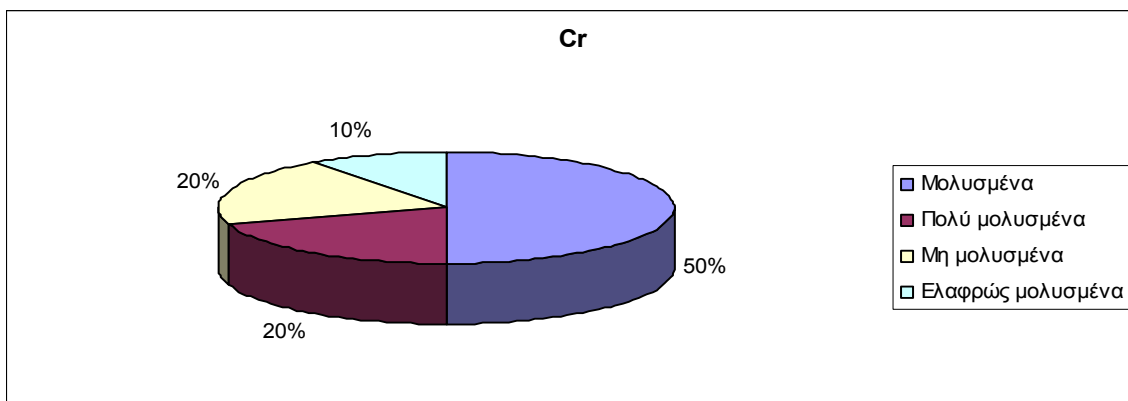
Σχήμα 11.1.2.2: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Ni και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στον γεωχημικό χάρτη με την κατανομή του Ni στην περιοχή έρευνας (Σχ.11.1.2.3) παρατηρείται μια αύξηση των περιεκτικότητων του Ni ανατολικά της τεχνητής λίμνης Τριαδίου όπως και νότια του Τριαδίου στη θέση TrS10. Οι περιεκτικότητες αυτές οφείλονται προφανώς στη σύσταση των πετρωμάτων.



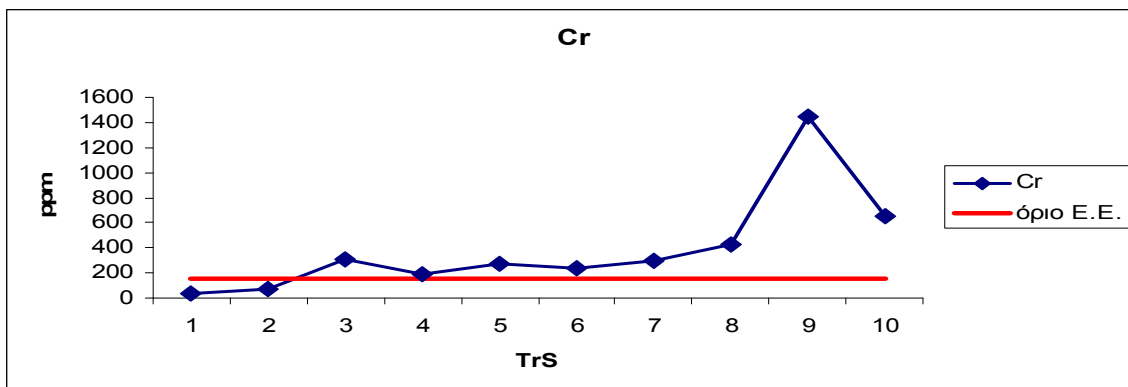
Σχήμα 11.1.2.3: Η κατανομή του Νί στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

2. Χρώμιο (Cr): Σύμφωνα με τη Βρετανική νομοθεσία τα δείγματα που συλλέχθηκαν ανήκουν στις τέσσερις πρώτες κατηγορίες εδαφών. Στην πρώτη των μη μολυσμένων εδαφών εμπίπτουν οι τιμές δύο δειγμάτων (TrS1, 2), ενώ στα ελαφρώς μολυσμένα μόλις ένα δείγμα (TrS4). Στα μολυσμένα εδάφη πέντε δείγματα (TrS3, 5, 6, 7, 8) και στα πολύ μολυσμένα εδάφη δύο δείγματα (TrS9, 10). Σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία πέντε από τα δείγματα χρειάζονται εξέταση του βαθμού μόλυνσης (TrS1, 2, 4, 5, 6) και για μόλις ένα από αυτά που χρειάζεται να ληφθούν άμεσα μέτρα (TrS9). Στο σχήμα 11.1.2.4 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το χρώμιο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.

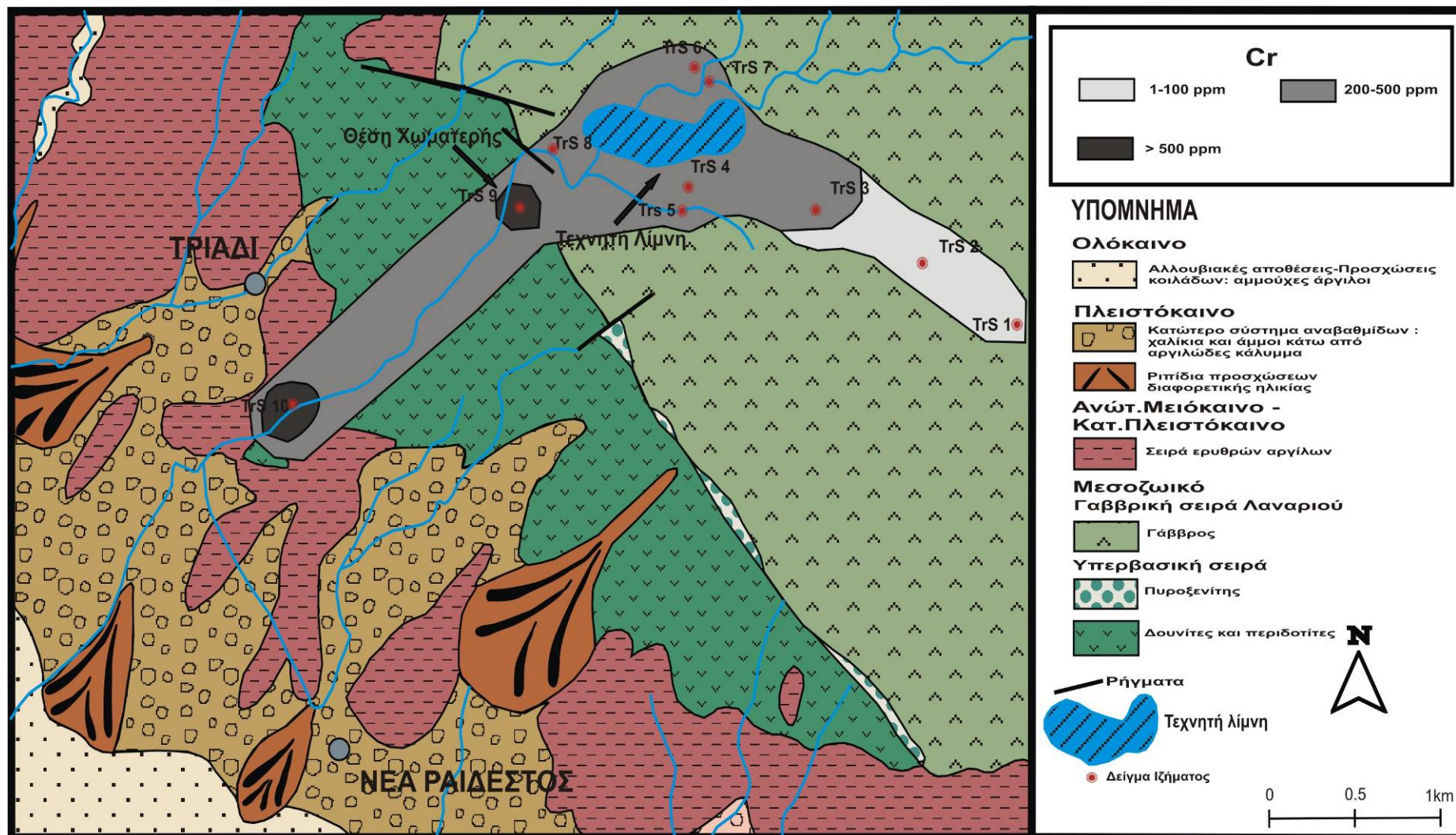


Σχήμα 11.1.2.4: Ταξινόμηση εδαφών για το χρώμιο με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.5 παρατηρούμε ότι εκτός από τις θέσεις TrS1 και TrS2 οι οποίες βρίσκονται πριν από τις εμφανίσεις χρωμίτη, όλες οι υπόλοιπες περιεκτικότητες ξεπερνούν τα 150 ppm που είναι το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. και φτάνουν μέχρι και 1440 ppm στο δείγμα TrS9. Στον γεωχημικό χάρτη της κατανομής του Cr που ακολουθεί (Σχ.11.1.2.6) παρατηρείται αύξηση των περιεκτικότητων του Cr τόσο στα δουνιτικά πετρώματα όσο και νότια του Τριαδίου. Και αυτές οι περιεκτικότητες αποδίδονται στη χημική σύσταση των πετρωμάτων.

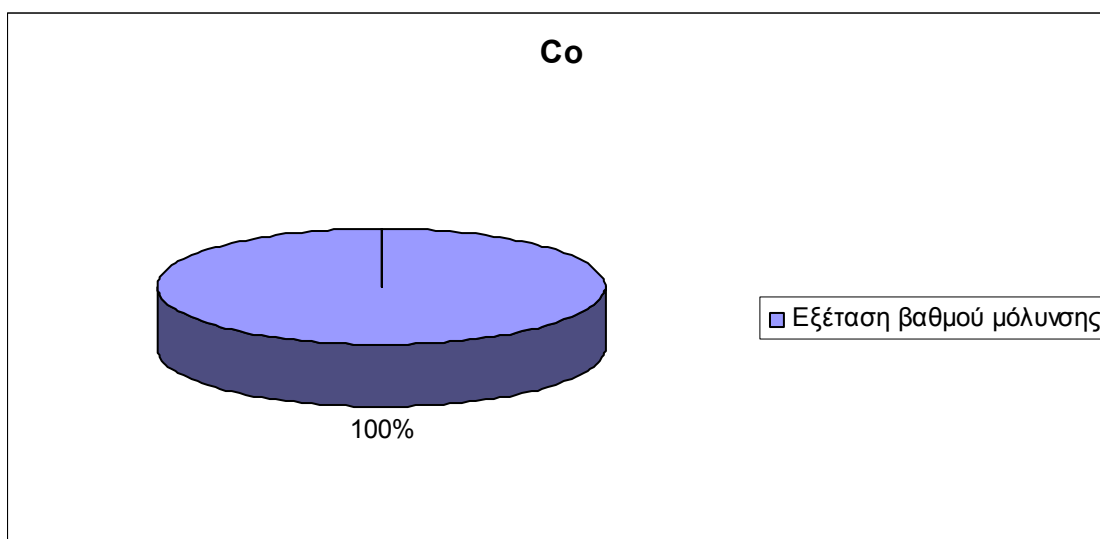


Σχήμα 11.1.2.5: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Cr και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



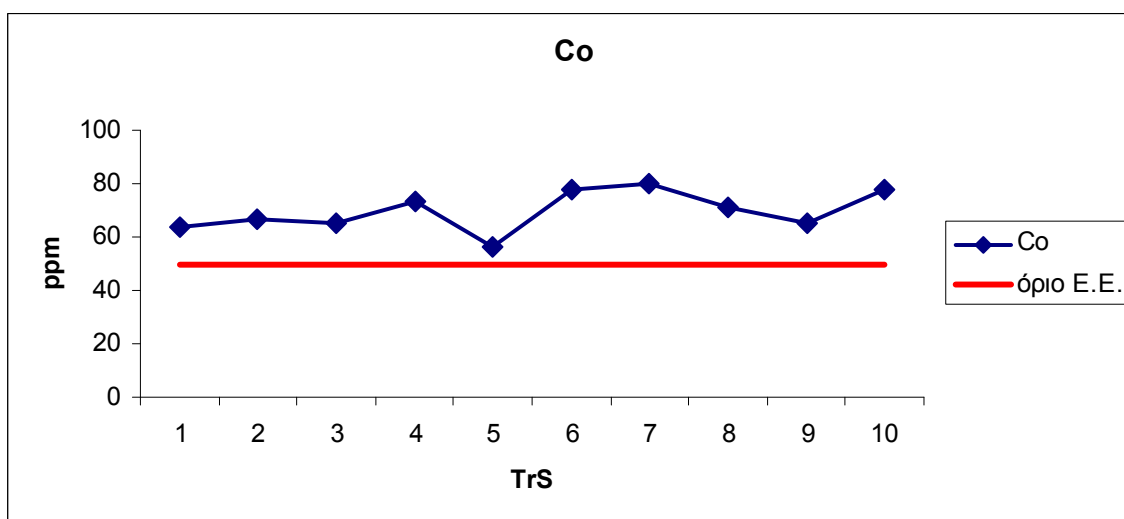
Σχήμα 11.1.2.6: Η κατανομή του Cr στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

3. Κοβάλτιο (Co): Σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία και τα δέκα δείγματα που συλλέχθηκαν χρειάζονται εξέταση για το βαθμό μόλυνσης. Η Βρετανική Νομοθεσία δεν δίνει όρια για το κοβάλτιο (Σχ. 11.1.2.7).

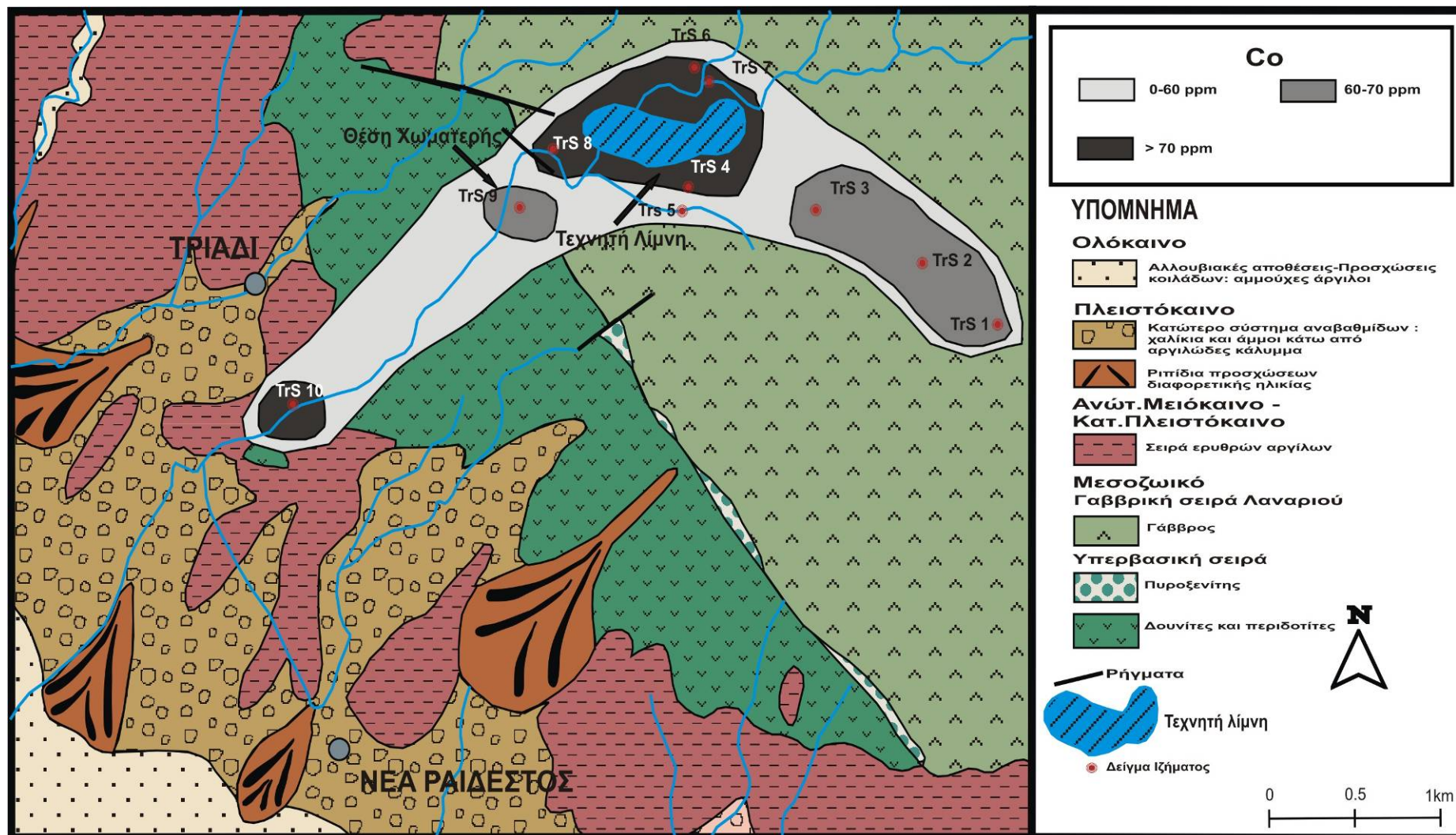


Σχήμα 11.1.2.7: Ταξινόμηση εδαφών για το κοβάλτιο με βάση την Ολλανδική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.8. παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Co σε όλα τα δείγματα και συγκριτικά με το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 50 ppm της Ε.Ε. (Kabata Pendias and Pendias 2001). Παρατηρείται ότι όλες οι τιμές βρίσκονται άνω του ορίου. Από την κατανομή του Co που παρουσιάζεται στον γεωχημικό χάρτη του σχήματος 11.1.2.9 προκύπτει ότι οι υψηλότερες περιεκτικότητές του εντοπίζονται στην περιοχή της τεχνητής λίμνης καθώς και νότια του Τριαδίου (θέση TrS10).

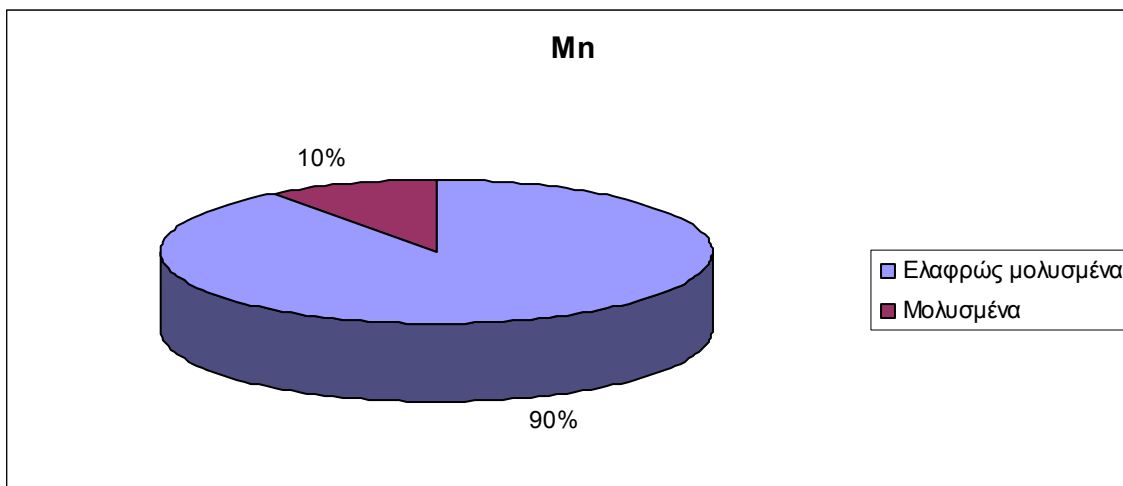


Σχήμα 11.1.2.8: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Co και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



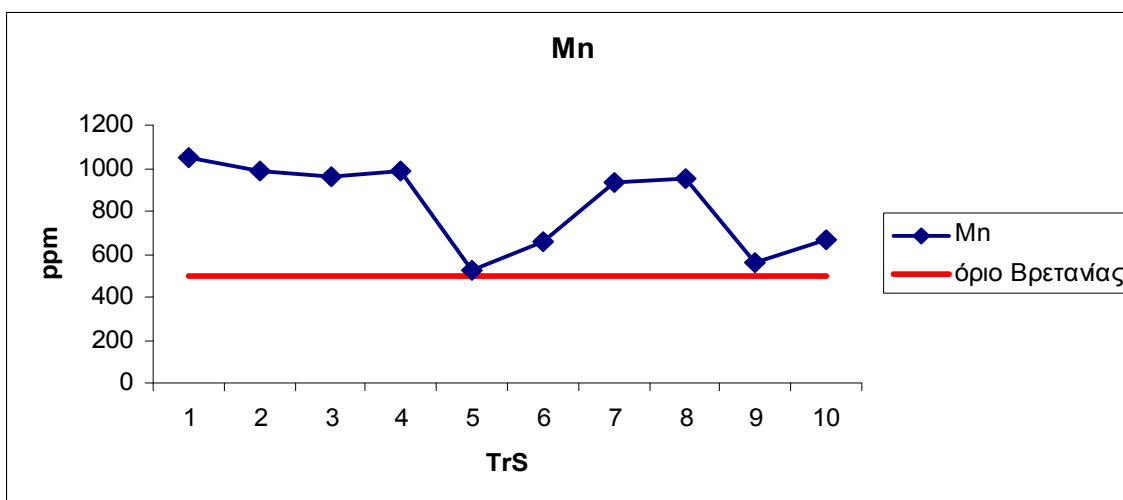
Σχήμα 11.1.2.9: Η κατανομή του Co στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

4. Μαγγάνιο (Mn): Σύμφωνα με τη Βρετανική νομοθεσία εννέα δείγματα από αυτά που συλλέχθηκαν ανήκουν στα ελαφρώς μολυσμένα εδάφη, ενώ μόλις ένα δείγμα (TrS1) ανήκει στα μολυσμένα εδάφη. Η Ολλανδική Νομοθεσία δεν δίνει όρια για το μαγγάνιο. Στο σχήμα 11.1.2.10 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το μαγγάνιο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.

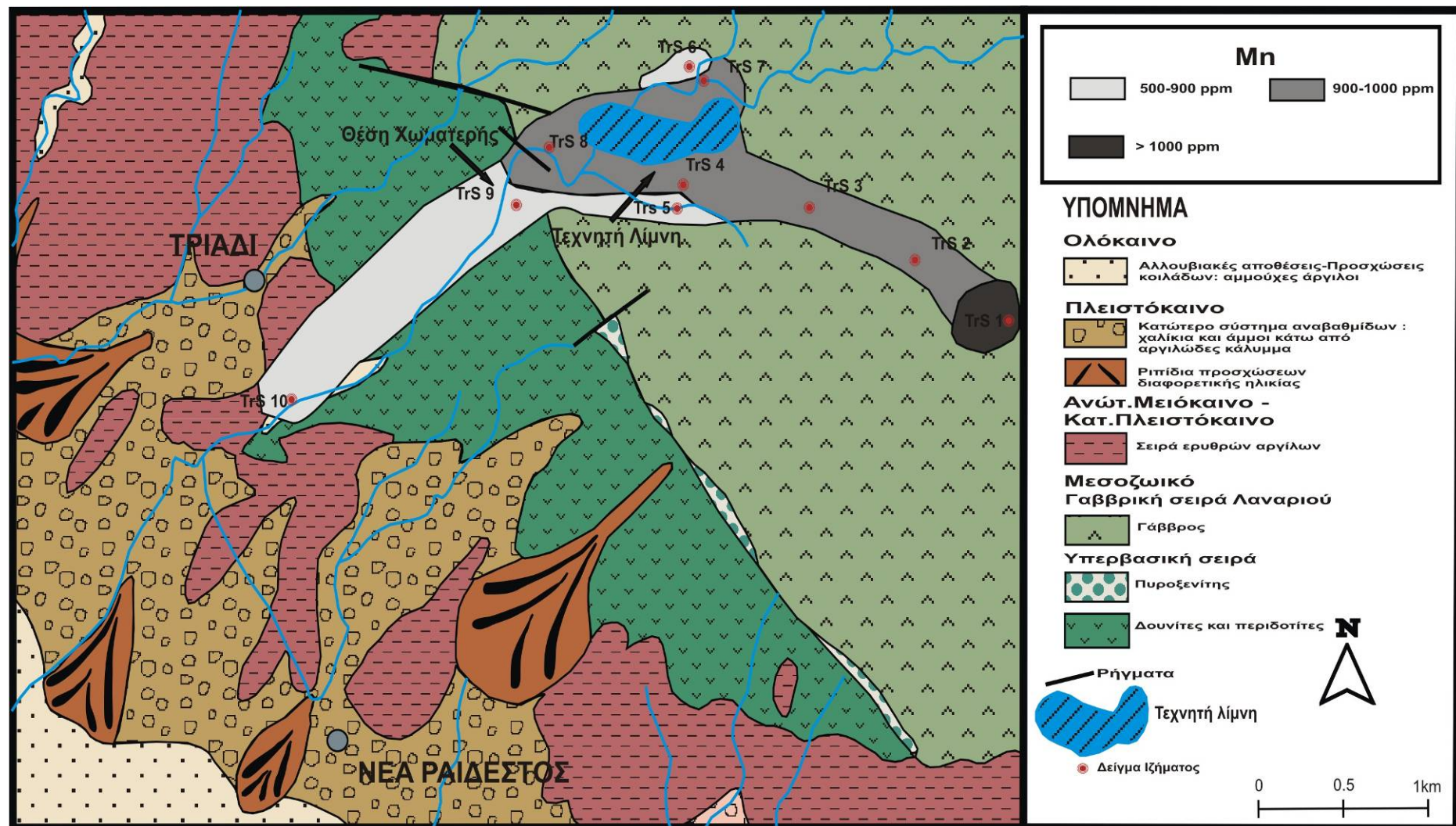


Σχήμα 11.1.2.10: Ταξινόμηση εδαφών για το μαγγάνιο με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.11 συγκρίνονται οι περιεκτικότητες του Mn με το όριο της Βρετανίας για τα μη μολυσμένα εδάφη (500 ppm). Όπως αναφέρθηκε όλα τα δείγματα έχουν περιεκτικότητες ανώτερες από το όριο αυτό, αλλά μόνο το δείγμα TrS1 με τιμή 1084 ppm ανήκει στα μολυσμένα εδάφη. Στον γεωχημικό χάρτη της κατανομής του Mn (Σχ.11.1.2.12) παρατηρείται ότι οι υψηλότερες περιεκτικότητες του Mn βρίσκονται κυρίως μέσα στα γαββρικά πετρώματα.

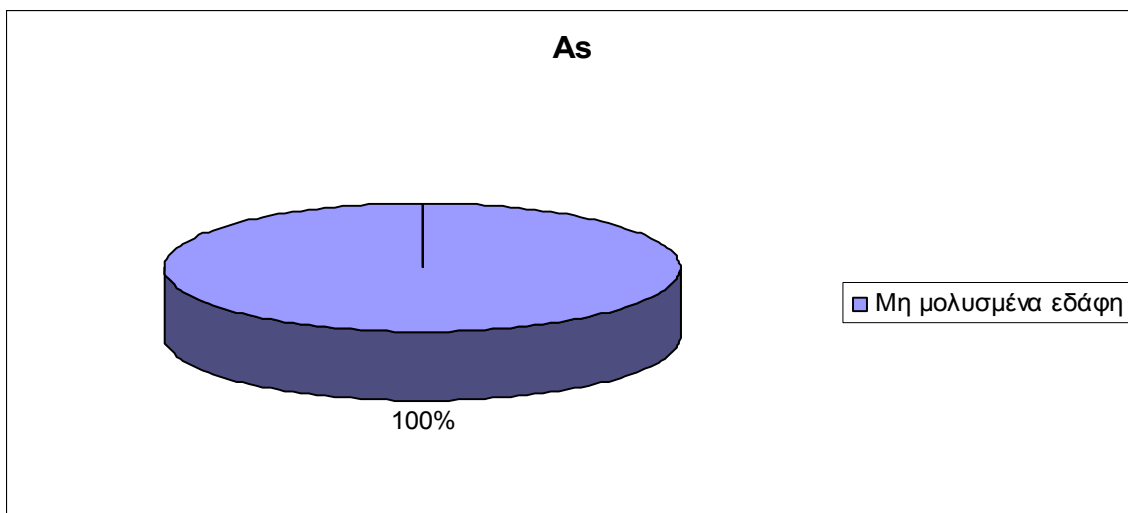


Σχήμα 11.1.2.11: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Mn και σύγκρισή τους με το όριο της Βρετανίας.



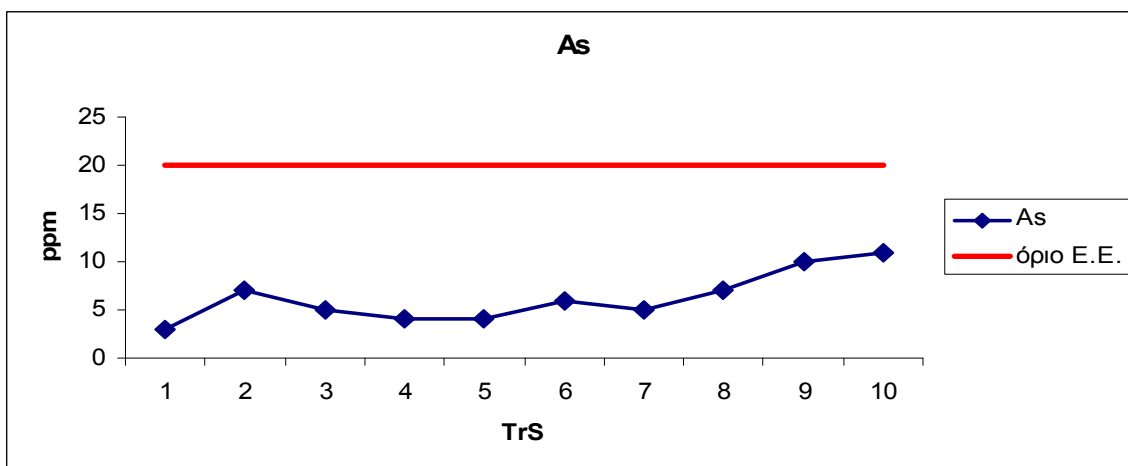
Σχήμα 11.1.2.12: Η κατανομή του Mn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

5. Αρσενικό (As): Σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν προσεγγίζουν την τιμή αναφοράς και δεν χρειάζονται τη λήψη άμεσων μέτρων. Στο σχήμα 11.1.2.13 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το αρσενικό όπως ορίζεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

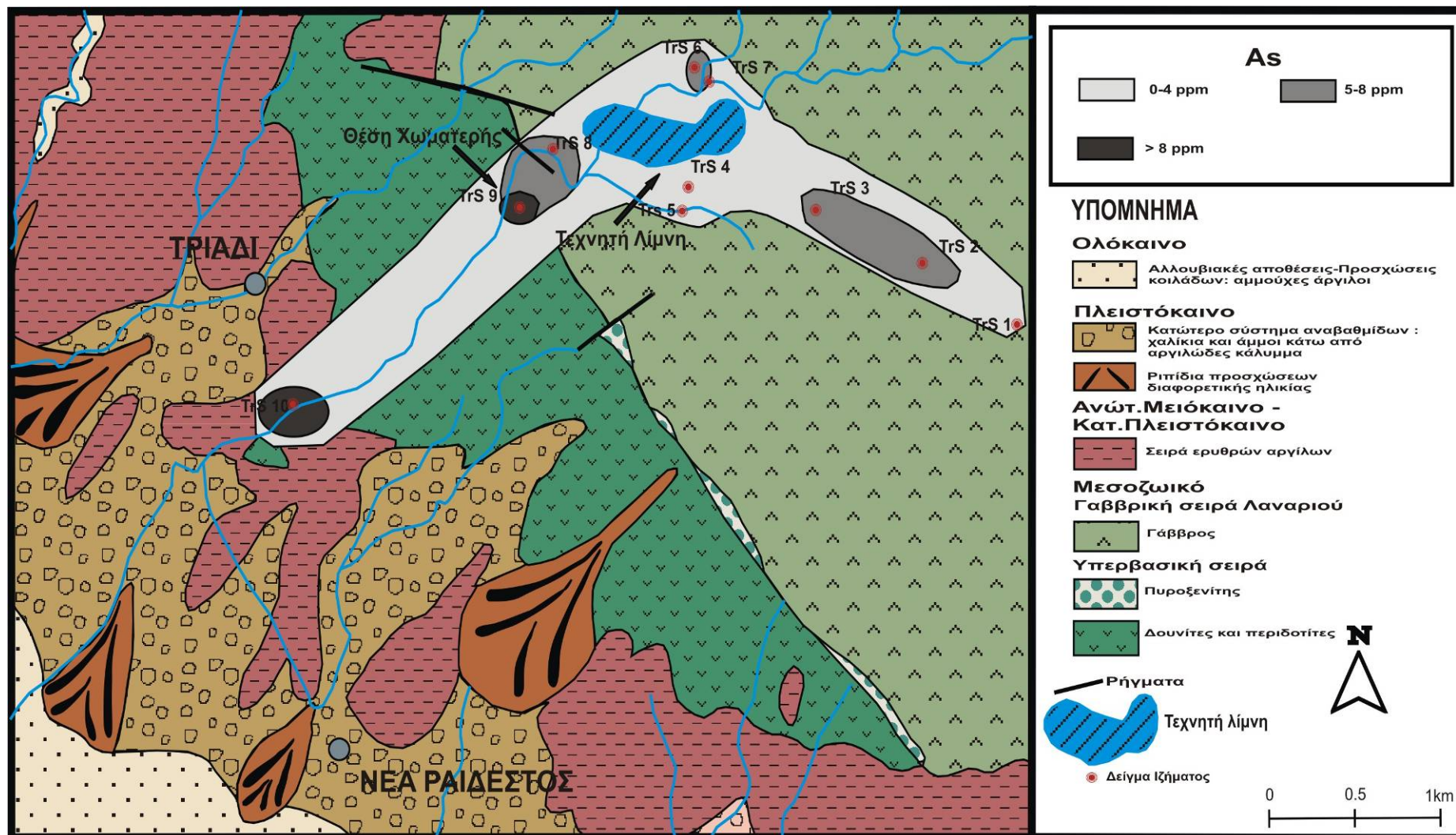


Σχήμα 11.1.2.13: Ταξινόμηση εδαφών για το αρσενικό με βάση τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.14 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του As σε όλα τα δείγματα, οι οποίες βρίσκονται κάτω του ανώτερου επιτρεπτού ορίου των 20 ppm της Ε.Ε. (Kabata Pendias and Pendias 2001) και παρουσιάζουν σχετικά ομαλή κατανομή. Στον γεωχημικό χάρτη του σχήματος 11.1.2.15 παρατηρείται ότι οι υψηλότερες περιεκτικότητες του As στην περιοχή μελέτης είναι στα δείγματα TrS9 και TrS10, δηλαδή στη θέση της χωματερής και μετά από αυτήν αντίστοιχα και πιθανώς να συνδέονται με αυτήν.

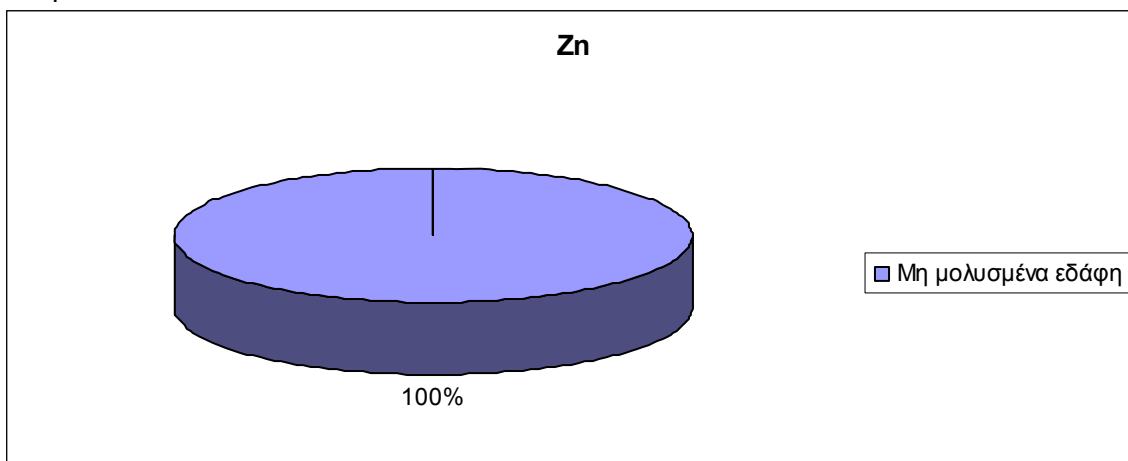


Σχήμα 11.1.2.14: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε As και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



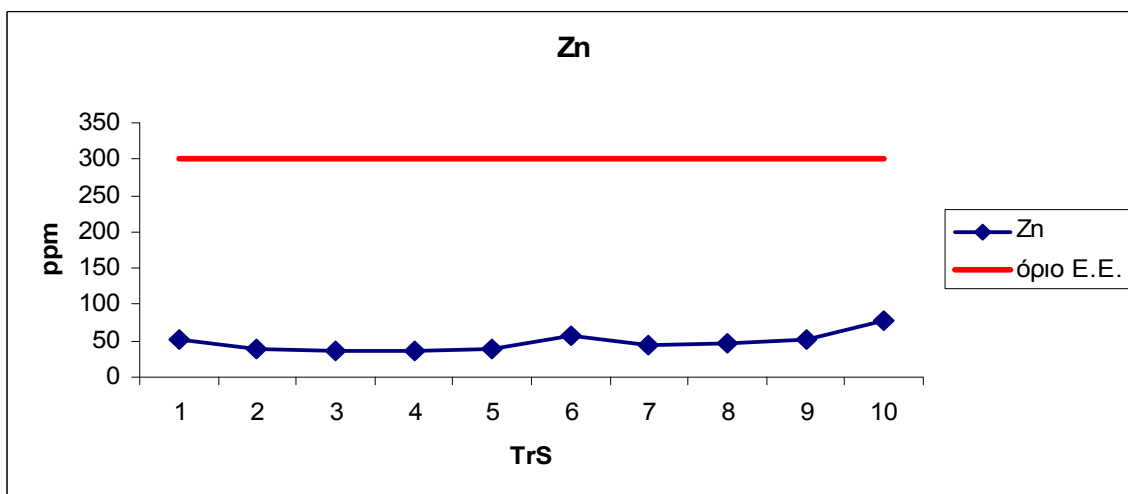
Σχήμα 11.1.2.15: Η κατανομή του As στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

6. Ψευδάργυρος (Zn): Όλες οι τιμές του ψευδαργύρου των δειγμάτων που συλλέχθηκαν σύμφωνα με τη Βρετανική Νομοθεσία ανήκουν στα μη μολυσμένα εδάφη. Επίσης, σύμφωνα με την Ολλανδική Νομοθεσία, όλα τα δείγματα έχουν τιμές ψευδαργύρου που κυμαίνονται περίπου στην τιμή αναφοράς. Στο σχήμα 11.1.2.16 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για τον ψευδάργυρο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.

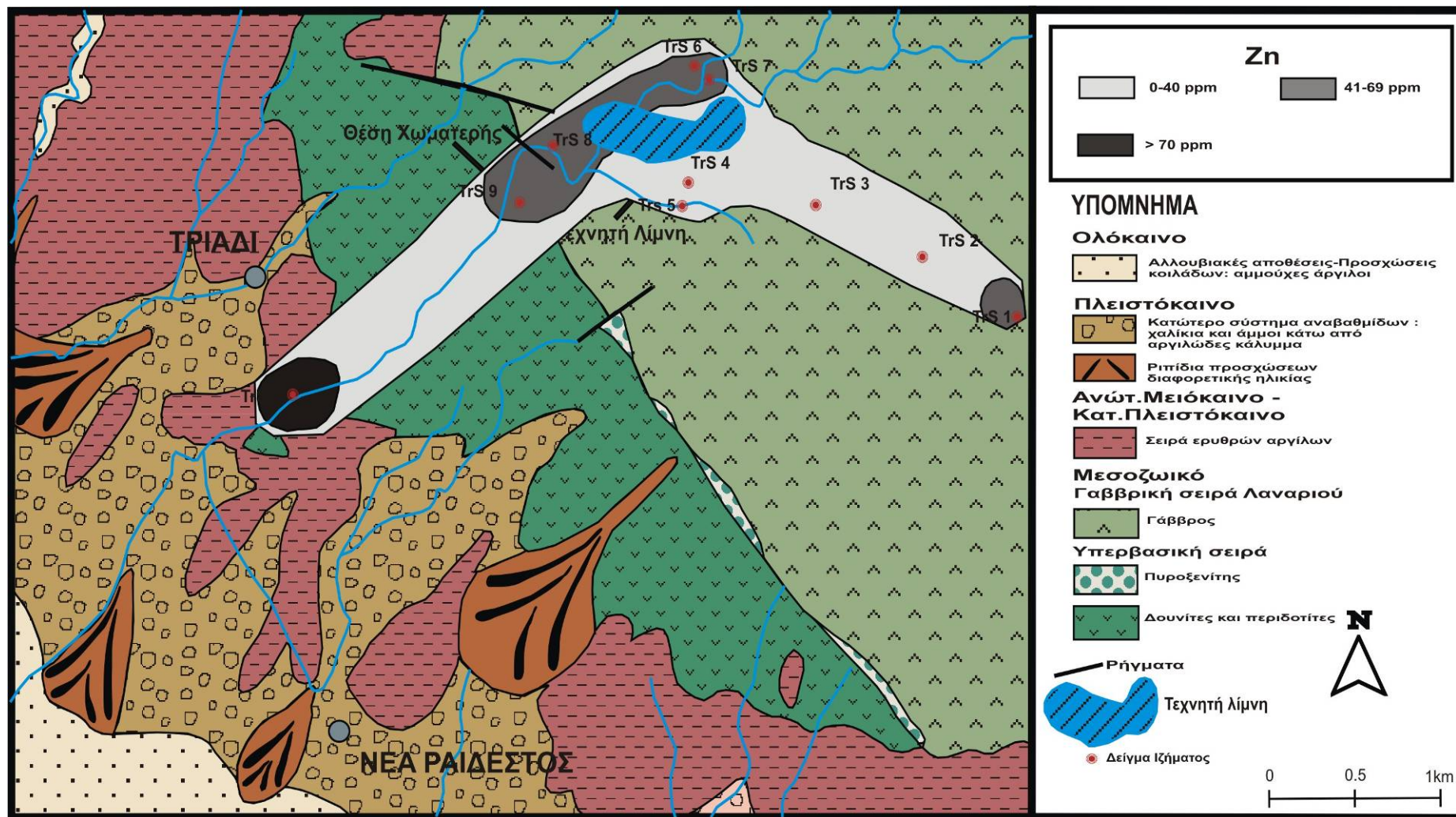


Σχήμα 11.1.2.16: Ταξινόμηση εδαφών για τον ψευδάργυρο με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.17 παρατηρείται ότι όλες οι περιεκτικότητες του Zn στην περιοχή μελέτης βρίσκονται αρκετά κάτω του ανώτερου επιτρεπτού ορίου των 300 ppm της Ε.Ε. (Kabata Pendias and Pendias 2001) και παρουσιάζουν ομαλή κατανομή. Στον γεωχημικό χάρτη της κατανομής του Zn στην περιοχή μελέτης (Σχ.11.1.2.18) παρουσιάζονται οι υψηλότερες περιεκτικότητες του Zn κοντά κυρίως στην τεχνητή λίμνη του Τριαδίου καθώς και νότια του Τριαδίου (TrS10).

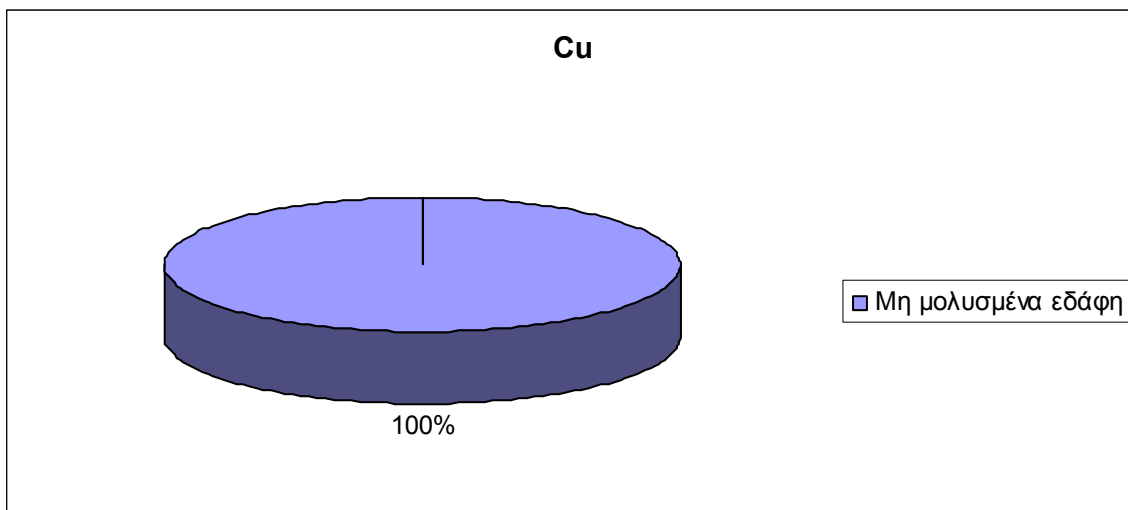


Σχήμα 11.1.2.17: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Zn και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



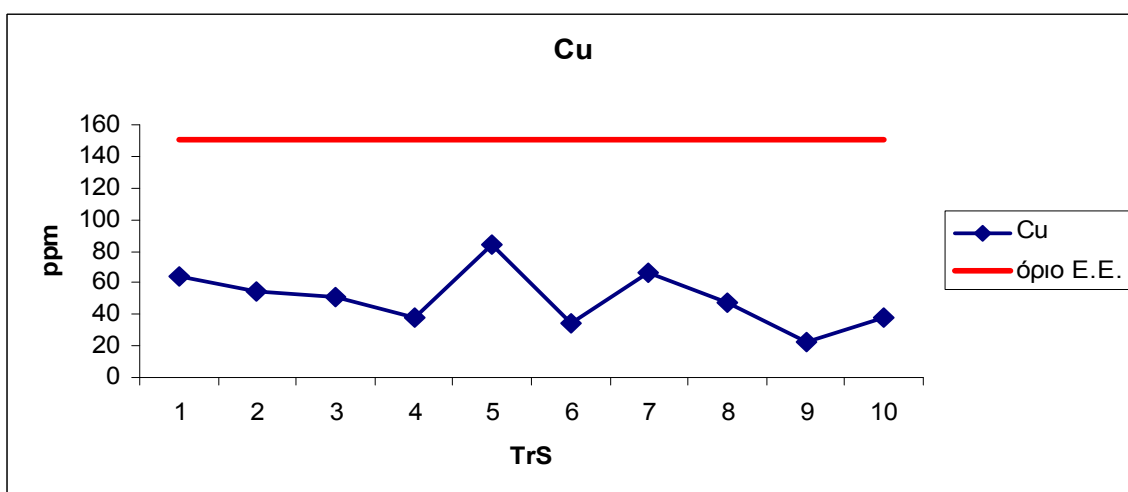
Σχήμα 11.1.2.18: Η κατανομή του Zn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

7. Χαλκός (Cu): Σύμφωνα με τη Βρετανική Νομοθεσία και τα δέκα δείγματα που συλλέχθηκαν ανήκουν στα μη μολυσμένα εδάφη, ενώ και σύμφωνα με την Ολλανδική Νομοθεσία όλα τα δείγματα βρίσκονται κοντά στην τιμή αναφοράς. Στο σχήμα 11.1.2.19 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το μαγγάνιο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.

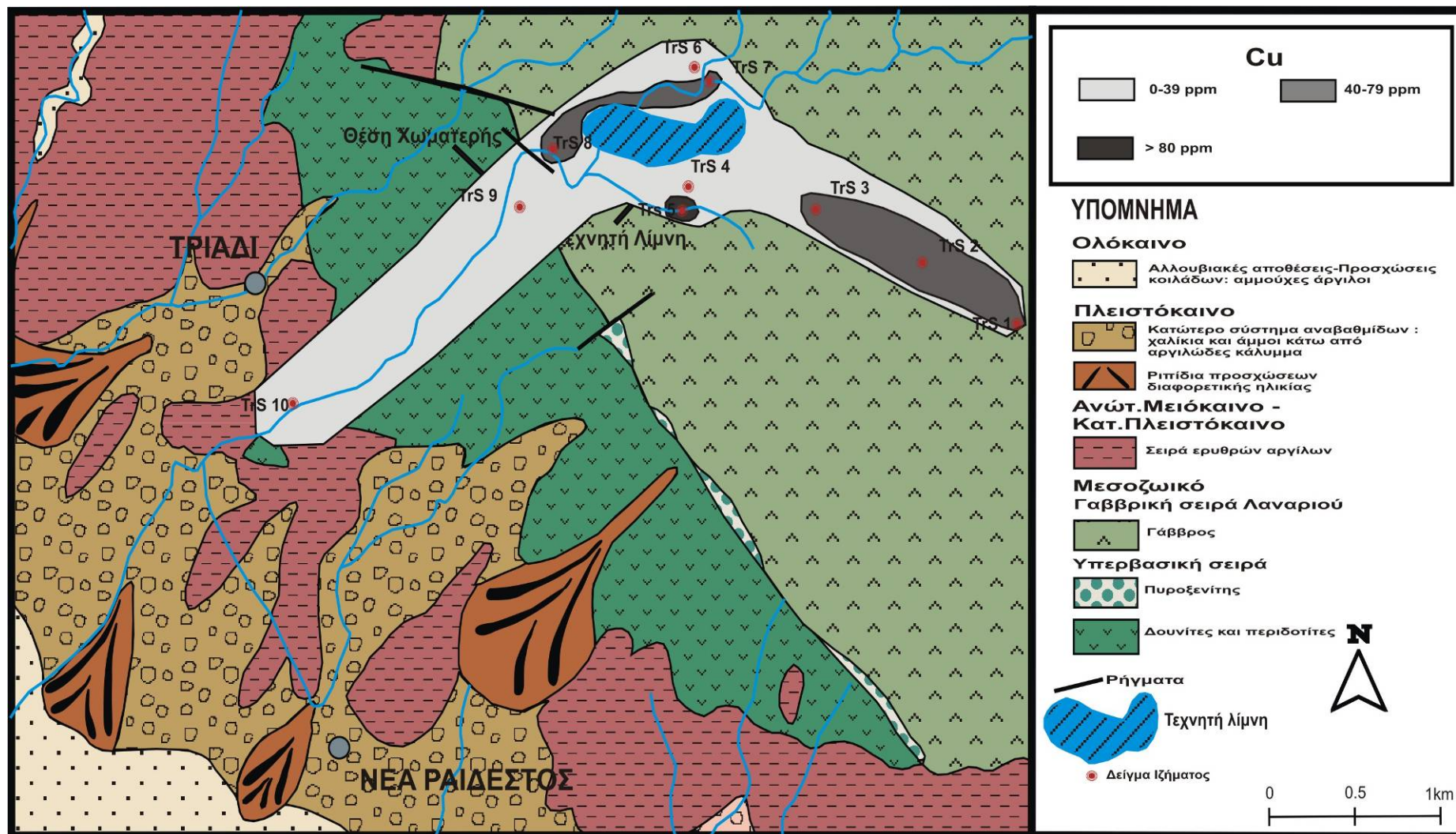


Σχήμα 11.1.2.19: Ταξινόμηση εδαφών για το χαλκό με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

Στο σχήμα 11.1.2.20 συγκρίνονται οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε Cu με την ανώτερη επιτρεπτή περιεκτικότητα των 150 ppm της Ε.Ε. (Kabata Pendias and Pendias 2001) και προκύπτει ότι όλες οι τιμές βρίσκονται αρκετά κάτω του ορίου αυτού. Στον γεωχημικό χάρτη της κατανομής του Cu του σχήματος 11.1.2.21 φαίνεται ότι οι υψηλότερες περιεκτικότητες βρίσκονται μέσα στα γαββρικά πετρώματα.

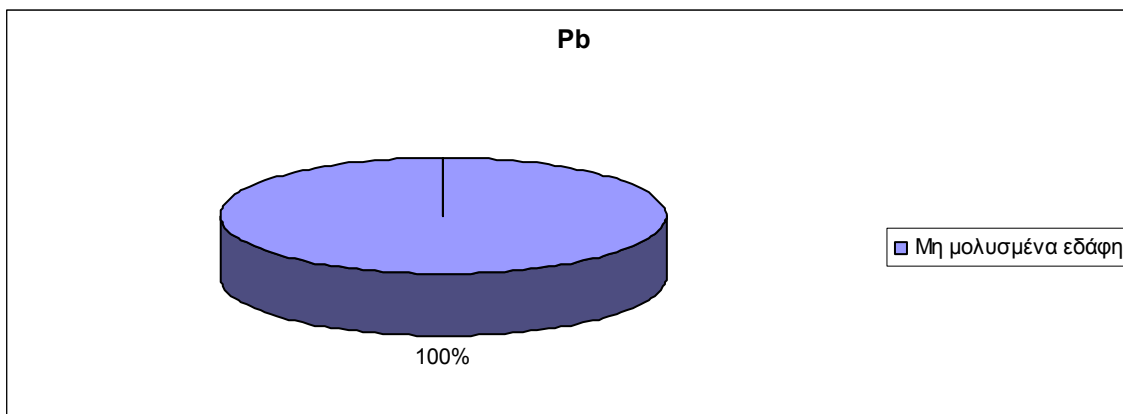


Σχήμα 11.1.2.20: Περιεκτικότητες (ppm) των δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε Cu και σύγκρισή τους με το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



Σχήμα 11.1.2.20: Η κατανομή του Cu στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

8. Μόλυβδος (Pb): Σύμφωνα με τη Βρετανική Νομοθεσία όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν ανήκουν σε μη μολυσμένα εδάφη και σύμφωνα με την Ολλανδική βρίσκονται γύρω από την τιμή αναφοράς (τα αποτελέσματα ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης). Στο σχήμα 11.1.2.21 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των εδαφών της υπό μελέτη περιοχής ανάλογα με το βαθμό μόλυνσης για το μόλυβδο όπως ορίζεται από τη Βρετανική νομοθεσία.



Σχήμα 11.1.2.21: Ταξινόμηση εδαφών για το μόλυβδο με βάση τη Βρετανική νομοθεσία (σε ποσοστό % από τα δείγματα που συλλέχθηκαν).

9. Σίδηρος (Fe): Δεν δίνονται περιβαλλοντικά όρια.

Παρατηρείται ότι από τα μέταλλα που αναλύθηκαν για τα δείγματα ιζημάτων της περιοχής ξεχωρίζει η ομάδα των Ni, Mn, Cr, Co, και Fe. Τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους δείκτες μόλυνσης αλλά και συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των κανονικών τιμών για τα εδάφη (Siegel 1974, Levinson 1974) και σε επίπεδα ανώτερα των παραδεκτών ορίων σύμφωνα με τη Βρετανική και Ολλανδική νομοθεσία. Όλες οι ενδείξεις συντείνουν στην διαπίστωση ότι πρόκειται ως ένα βαθμό για μια περίπτωση «φυσικής μεταλλορύπανσης» (κατά τους Mattigot and Page 1983). Τα υπόλοιπα μέταλλα Pb, Cu, Zn, και As, αφενός δεν παρουσίασαν καμία σύνδεση μεταξύ τους, αφετέρου οι συγκεντρώσεις τους παρουσιάστηκαν γενικά στα πλαίσια των κανονικών τιμών για τα εδάφη (Siegel 1974, Levinson 1974) και στα επίπεδα των περιβαλλοντικών ορίων σύμφωνα με τη Βρετανική και Ολλανδική νομοθεσία. Μεμονωμένες αυξημένες τιμές που παρουσιάζονται κυρίως στο πεδινό τμήμα της υπό μελέτης περιοχής μπορεί να συνδεθούν με τον ανθρώπινο παράγοντα και ιδιαίτερα με την παρουσία του ανεξέλεγκτου χώρου απόθεσης απορριμμάτων αλλά και την πιθανή χρήση λιπασμάτων για καλλιέργειες. Από τη βιβλιογραφία (Kabata-Pendias and Pendias 1992) αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες πηγές μόλυνσης στον πίνακα 11.1.2.4.

Πίνακας 11.1.2.4: Αγροτικές πηγές μόλυνσης σε βαρέα μέταλλα (τιμές σε ppm)

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΛΥΜΑΤΑ	ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ	ΝΙΤΡΙΚΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ	ΚΟΠΡΙΑ	ΕΝΤΟΜΟ- ΚΤΟΝΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΙΜΩΝ (ΤΡΙΑΔΙ)
Ni	16-5300	7-38	7-34	7,8-30	-	44-595
Cr	20- 40600	66-245	3,2-19	5,2-55	-	34-1440
Co	2-260	1-12	5,4-12	0,3-24	-	56-80
Mn	60-3900	40-2000	-	30-550	-	526-1045
Zn	700- 49000	50-1450	1-42	15-250	1,3-25	36-77
Pb	50-3000	7-225	2-27	6,6-15	60	-
Cu	50-3300	1-300	1-15	2-60	12-50	23-84
Cd	2-1500	0,1-170	0,05-8,5	0,3-0,8	20-85	-

Για παράδειγμα οι τιμές του χρωμίου που ξεπερνούν τη μέση τιμή των εδαφών (Πιν. 11.1.2.4), μπορούν μερικώς να αποδοθούν τόσο σε πιθανές χρήσεις λιπασμάτων (ειδικά στις θέσεις δειγματοληψίας TrS9 και TrS10), όσο και στην ύπαρξη της χωματερής, παράγοντες που ενισχύουν τη «φυσική μεταλλορύπανση», χωρίς όμως αυτό να μπορεί να εξακριβωθεί. Τα εδάφη που μολύνονται από βαρέα μέταλλα μπορεί να δώσουν σοδειές που να φαίνονται κατάλληλες για κατανάλωση αλλά να μην είναι ασφαλείς τόσο για ανθρώπους όσο και για ζώα. Παρατηρείται στον πίνακα 11.1.2.5 ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων για νικέλιο (70%), χρώμιο (80%) και κοβάλτιο (100%) ξεπερνούν τις τιμές των φυτοτοξικών επιπέδων όπως αυτά δίνονται από τους Kabata-Pendias and Pendias (1992). Μικρά ποσοστά παρουσιάζονται επίσης και για το μαγγάνιο (10%), ενώ οι τιμές των υπολοίπων βρίσκονται κάτω του ορίου φυτοτοξικότητας.

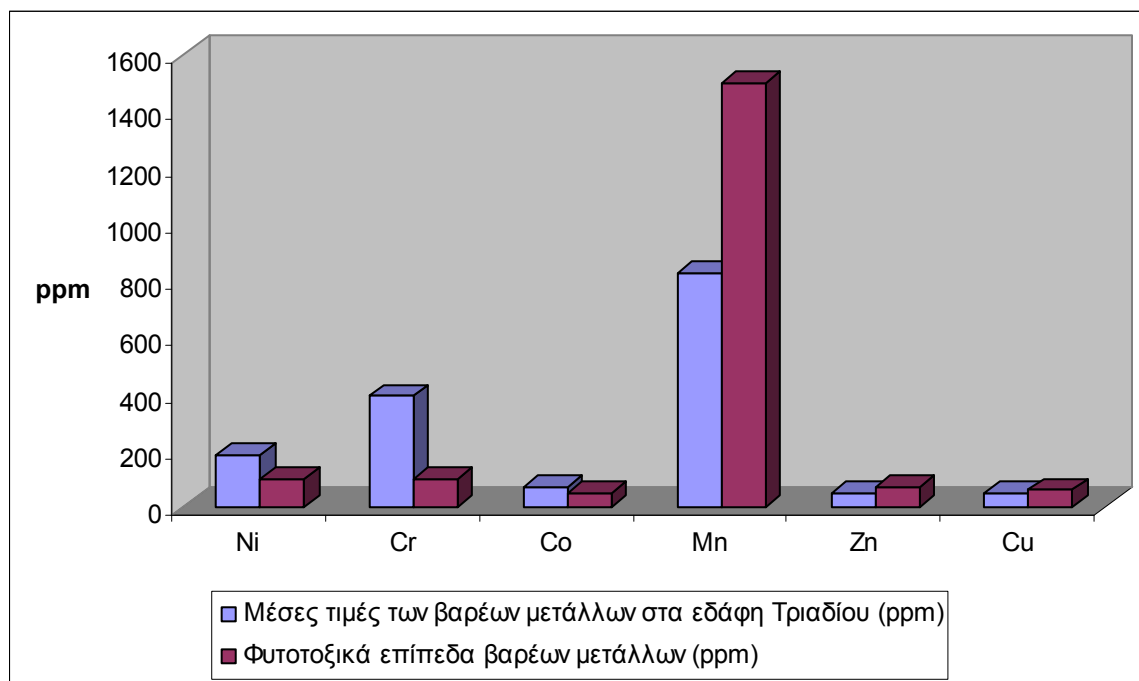
Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τρόποι μείωσης των αυξημένων συγκεντρώσεων κάποιων βαρέων μετάλλων στα εδάφη. Συγκεκριμένα για το Ni αλλά και το Cr χρησιμοποιείται η πρόσθεση ασβεστόλιθου, φωσφόρου και οργανικού υλικού (Kabata-Pendias and Pendias 1992).

Πίνακας 11.1.2.5: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα Τριαδίου σε σύγκριση με τα φυτοτοξικά επίπεδα αυτών (τιμές σε ppm)

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΙΜΩΝ (ΤΡΙΑΔΙ)	ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ*	ΠΟΣΟΣΤΟ % ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΙΜΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΟΤΟΞΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ
Ni	44-595	100	70%
Cr	34-1440	75-100	80%
Co	56-80	25-50	100%
Fe	23000-52421	-	-
Mn	527-1045	1500-3000	0%
Zn	36-77	70-400	10%
Pb	-	100-400	0%
Cu	23-84	60-125	0%

* Τιμές από Kabata-Pendias and Pendias (1992).

Στο Σχήμα 11.1.2.22 που ακολουθεί, συγκρίνεται η μέση σύσταση των εδαφών της περιοχής μελέτης με τα φυτοτοξικά επίπεδα όπως δίνονται από τους Kabata-Pendias and Pendias (1992).



Σχήμα 11.1.2.22: Μέσες τιμές βαρέων μετάλλων δειγμάτων εδαφών Τριαδίου σε σύγκριση με τα φυτοτοξικά επίπεδα αυτών (Kabata-Pendias and Pendias 1992).

12. Συμπεράσματα

Από την μελέτη της περιοχής του Τριαδίου με σκοπό την διερεύνηση της κατανομής των βαρέων μετάλλων σε εδάφη και ύδατα κατά μήκος των ρεμάτων της περιοχής και την εκτίμηση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που μπορούν να δημιουργήσουν οι αυξημένες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που επιλέχθηκαν για ανάλυση, καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

12.1. Ύδατα

1. Τα δείγματα υδάτων της περιοχής μελέτης είναι όλα ακατάλληλα για χρήση ως πόσιμα σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας.
2. Ο Fe ανιχνεύτηκε σε 3 δείγματα (TrW6, 11, 14), το Mn σε δύο (TrW6 και TrW11) και το Ni επίσης σε 3 (TrW2, 8, 9) με τιμές άνω του ορίου Ε.Ε. για το πόσιμο νερό.
3. Οι τιμές των στοιχείων Co, Cu, Cr, Pb, Sr, Al, Zn και Rb σχεδόν σε όλα τα δείγματα ήταν κατώτερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Τα Co, Sr και Al ανιχνεύθηκαν μόνο σε ένα δείγμα το καθένα, σε σχετικά χαμηλές τιμές.
4. Το Na, το Ca και το K έχουν χαμηλές περιεκτικότητες με εξαίρεση τη θέση δειγματοληψίας TrW5 για το K (17,4 μg/ml) και την TrW11 για το Ca (124 μg/ml)
5. Οι αυξημένες περιεκτικότητες του Mg που παρατηρούνται σε ποσοστό δειγμάτων 50%, είναι μεγαλύτερες των ανώτερων παραδεκτών ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πόσιμο νερό και οφείλονται στη λιθολογία της περιοχής (υπερβασικά πετρώματα και εμφανίσεις μαγνησίτη). Οι αυξημένες περιεκτικότητες του Mg μπορούν να επηρεάσουν την σκληρότητα των υδάτων (η οποία με τη σειρά της δημιουργεί προβλήματα σε σωληνώσεις κ.ά.) και όσον αφορά τα αρδευτικά ύδατα, μπορούν να συμβάλλουν στην εμφάνιση φαινομένων αλάτωσης των

καλλιεργούμενων εδαφών και στη μείωση της απόδοσής τους. Κάτι τέτοιο δεν φαίνεται όμως να ισχύει για τα νερά των ρεμάτων του Τριαδίου καθώς οι περιεκτικότητες των Ca και Na που επίσης παίζουν σημαντικό ρόλο είναι χαμηλές.

12.2. Ιζήματα

1. Όπως προέκυψε από την ορυκτολογική, εδαφολογική και γεωχημική μελέτη των δειγμάτων ιζήματος της περιοχής έρευνας:

- Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης των πετρωμάτων της περιοχής και των εξαλλοιώσεών τους.
- Τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται λιθολογικά κατά Folk et al. (1970) από πηλοκροκαλώδη έως κροκαλοαμμώδη.
- Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά ASTM-D2487, χαρακτηρίζονται κατά 60% ως άμμοι και κατά 40% ως χάλικες.
- Τα δείγματα που ανήκουν στην υποκατηγορία «ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος», δηλαδή είναι λεπτόκοκκα ιζήματα, έχουν μεγαλύτερο αριθμό υψηλών συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα.

2. Τα εδάφη της υπό μελέτη περιοχής σύμφωνα με τη Βρετανική νομοθεσία και τα όρια που έχει θεσπίσει χαρακτηρίζονται ως:

- *Πολύ μολυσμένα εδάφη* σε ποσοστό δειγμάτων 30% για το Ni και 20% για το Cr.
- *Μολυσμένα εδάφη* σε ποσοστό δειγμάτων 60% για το Ni, 50% για το Cr και 10% για το Mn.
- *Ελαφρώς μολυσμένα εδάφη* σε ποσοστό δειγμάτων 10% για το Ni, 10% για το Cr και 90% για το Mn.
- *Μη μολυσμένα εδάφη* σε ποσοστό δειγμάτων 20% για το Cr και 100% για το Co, το Pb, το Cu, τον Zn και το As.

3. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν τα μέταλλα: Ni, Cr και Mn σε σύγκριση τόσο με τη μέση σύσταση των εδαφών όσο και με τα φυτοτοξικά επίπεδα των μετάλλων αυτών μπορούν να δικαιολογηθούν από τα πετρώματα της περιοχής.
4. Οι συγκεντρώσεις αυτές ενδεχομένως να επιβαρύνονται ως ένα βαθμό και από ανθρωπογενείς παράγοντες. Η ύπαρξη της χωματερής πιθανώς επιβαρύνει την περιοχή σε ιχνοστοιχεία όπως είναι το Ni και το Cr.

Περίληψη

Μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν οι περιεκτικότητες κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε 14 δείγματα ύδατος και 10 ιζημάτων από την περιοχή Τριαδίου Θεσσαλονίκης προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα τόσο για την πιθανή επιβάρυνση της περιοχής από αυτά, όσο και για την πιθανή προέλευση των μεταλλικών κυρίως στοιχείων. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα κατά τις περιόδους Απριλίου και Νοεμβρίου του 2004 κατά μήκος των ρεμάτων Θερμού, Μερσινούδας και Στρογγυλού. Τα ρέματα αυτά ξεκινούν από τα αντίστοιχα υψώματα, 3 km περίπου ΒΑ της πόλης του Τριαδίου.

Για την εργαστηριακή έρευνα πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική, μικροσκοπική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των ιζημάτων και χημική ανάλυση των δειγμάτων ύδατος. Η κοκκομετρική ανάλυση των ιζημάτων περιέλαβε την ταξινόμησή τους σε συγκεκριμένους τύπους εδαφών με τη βοήθεια των τριγωνικών διαγραμμάτων κατά Folk et. al. (1970) και του ενιαίου συστήματος ταξινόμησης ASTM D-2487. Για την μικροσκοπική μελέτη των ιζημάτων έγινε χρήση μικροσκοπίου διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός τύπου Leitz καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) τύπου JEOL 840A με αναλυτικό σύστημα EDS Oxford Isis 300, ενώ για την ακτινογραφική μελέτη χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου PHILIPS PW1011. Τέλος, οι χημικές αναλύσεις σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία τόσο των ιζημάτων όσο και των υδάτων πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS). Οι παραπάνω αναλύσεις έγιναν στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η ανάλυση των ιζημάτων για το As πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd στο Οντάριο του Καναδά με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων (INAA).

Από την κοκκομετρική ανάλυση των ιζημάτων προέκυψε ότι τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται λιθολογικά κατά Folk et al. (1970) από πηλοκροκαλώδη έως κροκαλοαμμώδη, ενώ σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά ASTM-D2487, χαρακτηρίζονται κατά 60% ως άμμοι και κατά 40% ως χάλικες. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα TrS5, TrS6 και TrS10 που ανήκουν στην υποκατηγορία «ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος», δηλαδή είναι λεπτόκοκκα ιζήματα, είναι περισσότερο επιβαρυμένα σε βαρέα μέταλλα.

Από την μικροσκοπική και ακτινογραφική μελέτη προέκυψε ότι η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων αποτελείται από τα μεταλλικά ορυκτά μαγνητίτης, ιλμενίτης, χρωμίτης, ρουτίλιο και γκαιίτης και τα μη μεταλλικά ορυκτά χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, πλαγιόκλαστο, τρεμολίτης, καλιούχος άστριος, δολομίτης, βιοτίτης, κεροστίλβη, πυρόξενος, ζοϊσίτης, κλινοζοϊσίτης, γρανάτης και ασβεστίτης. Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων είναι αντιπροσωπευτική της σύστασης των πετρωμάτων της περιοχής.

Η χημική ανάλυση των ιζημάτων έδειξε αυξημένες συγκεντρώσεις ως προς τα μέταλλα Ni, Cr και Co σε σύγκριση με τη μέση σύσταση των εδαφών και σύμφωνα με τις νομοθεσίες τόσο της Ευρωπαϊκής Ένωσης όσο και της Μ. Βρετανίας. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να δικαιολογηθούν από τα υπερβασικά πετρώματα της περιοχής, καθώς επίσης και από τη μεταλλοφορία χρωμίτη στην περιοχή. Οι συγκεντρώσεις αυτές ενδεχομένως να επιβαρύνονται ως ένα βαθμό και από την ύπαρξη ενός πρώην ανεξέλεγκτου χώρου απόθεσης απορριμμάτων. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων As, Zn και Cu είναι χαμηλές συγκριτικά με τα όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Το Mn βρέθηκε ελάχιστα πάνω από το όριο Ε.Ε., ενώ ο Pb είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης FAAS.

Οι χημικές αναλύσεις των υδάτων έδειξαν περιεκτικότητες σε Mg που ξεπερνούν ελάχιστα το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το πόσιμο νερό και οφείλονται στα πετρώματα και τις εμφανίσεις μαγνησίτη της περιοχής. Οι περιεκτικότητες σε Na, K και Ca ήταν χαμηλότερες των αντίστοιχων ορίων της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό. Αντίθετα, τα στοιχεία Fe, Ni και Mn ξεπέρασαν ελάχιστα τα όρια αυτά. Τα στοιχεία Co, Cu, Cr, Pb, Sr, Al και Zn βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης της ατομικής απορρόφησης FAAS.

Βιβλιογραφία

- Abraham G. and Parker R., 2001. Heavy metal contaminants in Tamaki Estuary: impact of city development and growth. New Zealand, Environmental Geology, 2.
- Allen D., 2003. Material flows and waste streams: Chromium, ESM 282. Industrial Ecology, The Bren School at UCSB, pp. 1-12.
- Αναστασιάδης Π., 2002. Ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων υδατικών πόρων από αγροτικές δραστηριότητες. Πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 225-230.
- Andrew-Jones D.A., 1968: Mineral Ind. Bull. 11, 1.
- Ανθεμίδης Α., Ζαχαριάδης Γ., Βουτσά Δ., Κούρας Α., Σαμαρά Κ., 2002. Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα επιφανειακά νερά της Μακεδονίας. Πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 104-109.
- Anonymous A.H.F., 1972. Penrose field conference on ophiolites. Geotimes, 17, pp. 24-25.
- Αρίκας Κ., Watzl V., Goetz D., 2004. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης, περιοχή Αλεξανδρούπολης. Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη, 140-149.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2001. "Chromium," CAS # 7440-47-3.
- Ayranci B., 1977. Schweiz. Mineral., Petrografische Mitteilung, 57, pp. 299-312.
- Barlaz M.A., Ham R.K. and Schaefer D.M., 1989. "Microbial and chemical dynamics during refuse decomposition in a simulated sanitary landfill". Environmental Engineering, ASCE, 115(6), pp. 1088-1102.
- Bebien J., Dubois R. and Gauthier A., 1986. Example of the ensialic ophiolites emplaced in a wrench zone: innermost Hellenic ophiolite belt (Greek Macedonia). Geology, 14, pp. 1016-1019.
- Bebien J., Baroz J., Capedri S, and Venturelli G., 1987. Magmatisme basique associees a l' ouverture d' un basin marginal dans les Hellenides internes au Jurassic. Ofioliti, 12, pp. 53-70.
- Beckett M.J. and Simms D.L., 1986. Assessing contaminated land: UK policy and practice. In: Assink J.W. and Van den Brink W.J., (eds) Contaminated Soil. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp. 15-18.
- Bertrand J., Ferriere J. and Stais A., 1994. Donnees petrographiques et geochronologiques sur des laves des domaines Vardariens de Peonias et d' Almopias (Hellenides orientales). Bull. Geol. Soc. Greece, XXX/1, pp. 213-222.

- Bowen H.J.M., 1966. Trace Elements in Biochemistry. Academic Press, London.
- Budhu M., Giese R.F., Campbell G. and Baumgrass L., 1991. "The permeability of soils with organic fluids". Canadian Geotechnical J., 28(1), pp. 140-147.
- CARB (California Air Resources Board), 1997. "Chromium and Compounds: Hexavalent Chromium". Toxic Air Contaminant Identification List Summaries – ARB/SSD/SES.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 1992. Canadian Water Quality Guidelines. Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Environmental Quality Guidelines Division, Water Quality Branch, Inland Water Directorate, Ottawa, ON.
- Chevalier P., 1997. Natural Resources Canada, Minerals and Metals Sector, Magnesium. Canadian Minerals Yearbook - Review and Outlook.
- Chi Kin, W., Malpas, J., 2000. A case study of acid mine drainage, Sia, Cyprus: Preliminary Results, Panayides-Xenophontos-Malpas, 3rd Int. Conf. Geology E. Mediterranean, pp. 183-188.
- Christodoulou C. and Michailidis K., 1990. Petrology of the plutonic suites from the Chalkidiki ophiolites, Northern Greece. Implications for parental magma characteristics and tectonic provenance. Ofioliti, 15(1), pp. 17-44.
- Christofides G., Thimiatis G., Koroneos A., Sklavounos S. and Eleftheriadis G., 1994. Mineralogy and Chemistry of Cr-chlorites Associated with Chromites from Vavdos and Vasilika Ophiolite Complexes (Chalkidiki, Macedonia, N. Greece). Chem. Erde, 54, pp. 151-166.
- Clarke L.B. and Sloss L.L., 1992. Trace elements emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Res., London, 111p.
- Coleman R.G., 1977. Ophiolites, Ancient Oceanic Lithosphere? Springer-Verlag Heidelberg, New York, 229p.
- Connell D.W. and Miller G.J., 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution. John Wiley and Sons, New York, 464p.
- Davies B.E., 1980. Trace element pollution. In: Davies B.E. (ed), Applied Soil Trace Elements, London, J. Wiley and Sons, pp. 287-351.
- Decourt J., Zonenshain L.P., Ricou L.E., Kazmin V.G., Le Pichon X., Knipper A.L., Grandjacquet C., Sbertshnikov I.M., Gayssant J., Lepvrier C., Perchersky D.H., Boulon J., Sibuet J.C., Savostin L.A., Soroktin O., Westphal M., Baazhrnov M.L., Lauer J.P. and Bijou-Duval B., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. Tectonophysics, 123, pp. 241-315.

- Demetriades A., Stavrakis P. and Vergou-Vichou K., 1996. Contamination of surface soil of Lavreotiki peninsula by mining and smelting activities. *Mineral Wealth*, 98, pp. 7-16.
- De Wet A.P., Miller J.A., Bickle M.J. and Chapman H.J., 1989. Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Ouranopolis intrusions, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. *Tectonophysics*, 161, pp. 65-79.
- Ehrig H.J., 1988. "Water and element balances of landfills", in *Lecture Notes in Earth Sciences* (editor P. Baccini), Springer Verlag, Berlin.
- Fantoni D., Brozzo G., Canera M., Cippoli F., Marini L., Ottonello G., Zuccolini M. V., 2002. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42, pp. 871-882.
- Fergusson J.E., 1990. The heavy metal elements. Chemistry, Environmental impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, 614p.
- Flessel C.P., Furst A. and Radding S.B., 1980. In: Cannon H.L. and Hopps H.C. (eds). *Environmental geochemistry in health and disease*. The Geological Society, Inc., Boulder, Colorado, Memoir 123, pp. 109-130.
- Folk R.L., Andrews P.B., Lewis D.W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in N. Zealand. *N.Z.J. Geol. Geophys.*, 13, pp. 937-968.
- Fordyce F.M., 1995. Hydrogeochemistry of arsenic in an area of chronic mining-related arsenism, Ron Phibun District, Nakhon si Thammarat Providence, Thailand: preliminary results. BGS Technical Report WC/94/79R.
- Furst A., 1971. "Metal Ions in Biological Systems" vol.10, Carcinogenicity and metal ions, In: Sigel H. (ed), Macel Dekker, New York, pp. 22-24.
- Gaughhofer J. and Bianchi V., 1991. Chromium. In: Merian E. (ed), *Metals and their compounds in the Environment*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Gauthier A., 1984. La ceinture ophiolitique de Chalcidique (Greece du Nord): Etude d'un cas de variations longitudinales. petrologiques et structurales. Doctorat 3e cycle. Univ. Nancy, 291p.
- Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in mineral*, 1, pp. 301-305.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., 1994. Morphology and trace element content of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel*, 73, pp. 1082-1804.
- Haenel-Remy S. and Bebie J., 1985. The Oreokastro ophiolite (Greek Macedonia). An important comment on the Hellenic Ophiolite Belt. *Ophioliti*, 10, pp. 279-296.

- Huy N.Q., Luyen T.V., Phe T.M., Mai N.V., 2002. Toxic elements and heavy metals in sediments in Tham Luong Canal, Ho Chi Minn City, Vietnam. *Environmental Geology*, 43, pp. 836-841.
- International Chromium Development Association (ICDA), 2003. <http://www.chromium-asoc.com/>
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), 1998. Copper: Environmental Health Critiria 200, Geneva, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization.
- Jung G. and Mussallam K., 1985. The Sithonia ophiolite: a fossil oceanic crust. *Ofioliti*, 10, pp. 329-342.
- Jung G., Musallam K., Burgath K., Kockel F., Mohr M. and Raschka H., 1980. Ultramafic and related rocks of Chalkidiki. *Proc. Internat. Symp. Metals in Mafic and Ultramafic Complexes*, 3, Inst. Geol. Mining Research, Athens, Greece, pp. 24-42.
- Kabata-Pendias A., 1995. Agricultural problems related to extensive trace metal contents of soils. In: Salomons W., Förstner U. and Mader P. (eds), *Heavy metals, problems and solutions*: pp. 3-18. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365p.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Poland, 411p.
- Kabata-Pendias A. and Bruemmer G.H., 1991. Ecological consequences of As, Cd, Hg, and Pb enrichment in European soils. In: Hutcinson T.C, Gordon C.A. and Meema K.M. (eds) "Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment", pp.107-114, SCOPE, Wiley Eastern.
- Καββαδάς Μ., 2001 "Διαχείριση στερεών αποβλήτων και ιλύος". Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο – Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών.
- Καλίτση Α., 2003. Ορυκτολογική και Γεωχημική Μελέτη των Χρωμιτοφόρων Εμφάνσεων της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας Ανατολικής Χαλκιδικής.
- Kasper H.U., 1981. Die Bestimmung der Hauptkopponenten eines silikatischen Gesteinsein kombiniertes Analysenverfahren, *Sonderveröff Geol. Inst. Univ. Köln*, 41, pp. 109-122.
- Kasper H.U., 1985. *Fresenius Z., Anal. Chem.*, 320, 55p.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Michailidis K., Filippidis A., 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5 µm), fly-ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. *Current Res. Geol. Appl., Ore Deposits* (eds) Fenoll Hach-Ali, Torres-Ruiz and Gervilla, pp. 727-730.

- Kennish M.J., 1992. Ecology of estuaries: anthropogenic effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 494p.
- Kloke A., 1980. Orientierungsdaten furtolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturboden. Reichwerte, Mitt. VDLUFA, 2, pp. 9-11.
- Kloke A., Eikmann T., 1991. Nutzungs und schutzgutbezogene Orientierungsdaten für (Schad-) Stoffe in Böden. VDLUFA, Sonderdruck Heft 1.
- Kockel F. and Mollat H., 1978. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, φύλλο Θέρμης, 1:50000, ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Kockel F., Mollat H. and Walther H.W., 1977. Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1: 100.00 (Nord – Griechenland) Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- Κονοφάγος Κ., 1980. Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική Τεχνική Παραγωγής Αργύρου. 4-6.
- Κόταλη Ε., 1999. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε πρότυπα πυριτικά πετρώματα, Πρακτικά 6ου Συνεδρίου Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Ρόδος, 547-551.
- Κόταλη Ε., 2001. Προσδιορισμός κύριων στοιχείων σε πυριτικά πετρώματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Πρακτικά 18^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Πειραιάς, 487-490.
- Κουιμπζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., 1998. Χημεία περιβάλλοντος, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 182-188.
- Kramer D., 1997. Magnesium. U.S. Geological Survey - Minerals Information.
- Lacatusu R. 1998. Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals, In: Developments for planning the sustainable use of land resources, European Soil Bureau, Joint Research Centre, Romania, pp. 393-402.
- Lacerda L.D., 2002. Mangrove Ecosystems, Function and Management. Springer-Verlag, Berlin, 315p.
- Levinson A.A., 1974. Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing, Co, Calgary, 612p.
- Lee D.S., Pacyna J.M., 1999. An industrial emissions inventory of calcium for Europe. Atmospheric Environment, 33, pp. 1687–1697.
- Lindsay W.L., 1979. Chemical Equilibria in Soils. Wiley-Interscience, 231p.
- Machelett B., Steiger K., Podlesak W., 1984. In: Anke M., Brückner C., Gürtler H. and Grün M., (eds), Mengen und spurenelemente, pp. 231-235.

- Magganas A.C., 2002. Constrains on the petrogenesis of Evros ophiolite extrusives, NE Greece. *Lithos*, 65, pp. 165-182.
- Markert B., 1993. Plants as biomonitors-indicators for heavy metals in the terrestrial environment. VCH Publishers, Weinheim, 135p.
- Mattigod S.V. and Page A.L., 1983: Assessment of metal pollution in soils. In: Thorton I. (Ed), "Applied environmental geochemistry". London Academic Press, pp. 355-394.
- Maynard J.B., 1983. Geochemistry of sedimentary ore deposits. Springer-Verlag, N. York, 305p.
- Μελαδιώτης Ι., Βεράνης Ν., Νικολαΐδης Ν., 2002. Ρύπανση As στην Κ. Μακεδονία, Β. Ελλάδα: Έκταση του προβλήματος και πιθανές λύσεις. *Int. Conf. for Protection and Restoration of the Environment VI*, Skiathos, 913-920.
- Mercier J., 1966. I-Etudes géologique des zones internes des Hellénides en Macédoine centrale (Grèce), II-Contribution à l'étude du métamorphisme et de l'évolution magmatiques des zones internes des Hellénides. Thèse Doct. Ès Sciences, Univ. Paris. *Ann. Géol. Pays Helléniques*, 20, 792p.
- Merian E., 1984. Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium, and selenium, and their derivatives. *Toxicol. Environ. Chem.*, 8, pp. 9-38.
- Michailidis K.M., 1993. Ferritechomite-chromian chlorite (Kaemmererite) association in the podiform chromite ores of the Chalkidiki ophiolites in Macedonia, Northern Greece. Τμητική έκδοση για τον Αθανάσιο Γ. Πανάγο, Έκδοση Ε.Μ.Π., Τόμος Β: pp. 603-629.
- Michailidis K.M., 1995. Platinum – group minerals in the chromitites from the Chalkidiki ophiolite complex, Northern Greece. In: *Mineral deposits: From Their Origin to Their Environmental Impacts*, pp. 157-160.
- Μιχαηλίδης Κ., 2001. Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα. Υπηρεσία δημοσιευμάτων ΑΠΘ, Θεσ/νίκη.
- Michailidis K.M. and Sklavounos S.A., 1996. Chromite ores in the Gerakini-Ormylia ophiolites, Chalkidiki peninsula Northern Greece. *Chem. Erde*, 56, pp. 97-115.
- Μιχαηλίδης Κ., Tarkian Μ. και Μπαντή Α., 2005. Γεωχημεία των στοιχείων της ομάδας του λευκοχρύσου και χρυσού (PGES+Au) στους χρωμιτίτες του οφιολιθικού συμπλέγματος της Δ. Χαλκιδικής, Ελλάδα. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικον. Γεωλ., Ορυκτ. Γεωχ., 239-248.
- Μουσιόπουλος Ν., 1999. Βελτιστοποίηση της διαχείρισης απορριμμάτων στη Θεσσαλονίκη. Πρόγραμμα Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας, 10/97-4/99.

- Mountouris A., Voutsas E., Tassios D., 2002. Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments. The importance of bioavailability. *Man. Pollut. Bull.*, 44, pp. 1136-1141.
- MPCA (Minnesota Pollution Control Agency), 1998. Ground Water Monitoring and Assessment Program (GWMAP): Baseline water quality of Minnesota's principal aquifers, pp. 45-57.
- Mussallam K., Jung D. and Burgath K., 1981. Textural fetures and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks, Chalkidiki complex (Northeastern Greece). *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*, 29, pp. 75-101.
- NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory), 2000. <http://www.naei.org.uk>
- Νταμπίτζιας Σ., 2005. Δομικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων φλεβικού μαγνησίτη το Δ.Μ. Βάβδου Ν. Χαλκιδικής. Μηχανισμός απόθεσης του μαγνησίτη. 2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικον. Γεωλ., Ορυκτ. Γεωχ., 289-297
- Open University, 1972. Geochemistry, Unit 6 "Applications of Geochemistry". Bletchley Bucks, Open University Press, 52-2, Units 4-6.
- Papp J.F., 1994. "Chromium Life Cycle Study" United States Geological Survey (USGS), United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Information Circular 9411, HD9539.C4P37.
- Papp J.F., 2002. "Chromium". United States Geological Survey (USGS).
- Peterson P.J., 1979. In: *Phil. Trans. R. Soc. London*, B 228, pp. 169-177.
- Peterson P.J., Benson L. M. and Zieve R., 1981. Metalloids. In: W. Lepp (ed), *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*, Vol. 1. *Effects of Trace Metals on Plant Function*. N. Applied Science Publishers, New Jersey, pp. 279-342.
- Plant J.A. and Raiswell R., 1983. Principles of Environmental Geochemistry. In: Thornton I. (ed) *Applied Environmental Geochemistry*. London, Academic Press, pp. 1-39.
- Review Group on Acid Rain (RGAR), 1997. Acid Deposition in the United Kingdom 1992 to 1994, Fourth Report of the United Kingdom Review Group on Acid Rain. Department of the Environment. Publication Sales, Ruislip.
- Robertson A.H.F., 2002. Overview of the genesis and emplacement of Mesozoic ophiolites in the Eastern Mediterranean Tethyan region. *Lithos*, 65, pp. 1-67.
- Robertson A.H.F. and Dixon J.E., 1984. Introduction: aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean. In: Dixon, J.E., Robertson, A.H.F. (Eds), *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 17, pp. 1-74.
- Romic M., Romic D., 2003. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, 43, pp. 795-805.
- Sapountzis E., 1979. The Thessaloniki gabbros. *J. Petrol.*, 20, pp. 37-70.

- Scheinberg I.H., 1991. Copper. In: Merian E. (ed), Metals and their compounds in the environment, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 893-908.
- Schrauzer G.N., 1991. Cobalt. In: Merian E. (ed), Metals and their compounds in the environment, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 879-892.
- Siegel F.R., 1974. Applied Geochemistry. J. Wiley and Sons, New York, 353p.
- Smith A.G., 1993. Tectonic significance of the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Prichard H.M., Alabaster T., Harris N.B.W., Neary C.R. (eds), Magmatic processes and Plate Tectonics. Geol. Soc. London, Spec. Publ., 76, pp. 213-243.
- Solomonos N.W., 1980. Zinc and Copper in Medicine. In: Karcioglu Z. and Sarper R.M. (eds), Charles C. Thomas, Springfield, Illinois, pp. 224-275.
- Spray J.G., Bebie J., Rex D.C. and Roddick J.C., 1984. Age constraints on the igneous and metamorphic evolution of the Hellenic – Dinaric ophiolites. In: Dixon J.E. and Robertson A.H.F. (eds), The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean, Geol. Soc. London, sp. publ., 17, pp. 619-627.
- Stampfli G., Mosar J., De Bono A. and Vavassis I., 1998. Late Palaeozoic, early Mesozoic plate tectonics of the western Tethys. 8th Int. Congr. Geol. Soc. Greece, 32, pp. 113-120.
- Street A., 1994. "Landfilling: the difference between Continental European and British Practice". Geotechnical Engineering, ICE, 107, pp. 41-46.
- Tarenidis D., 1984. Contribution à l'étude géochimique d'une série ophiolitique (Chalkidiki, Grèce): Développement de méthodes d'analyse et distribution des éléments en traces dans différentes phases minérales. Implications pétrogénétiques. Doctorat de 3e cycle, Univ. Paris. VI, 164p.
- Thornton I., 1975. Applied geochemistry in relation to mining and the environment. In: Jones M.J. (ed), Minerals and the Environment, London Institution of Mining and Metallurgy, pp. 87-102.
- Thornton I. and Webb J.S., 1975. Trace elements in soils and surface waters contaminated by past metalliferous mining in parts of England. In: Hemphill D.D. (ed), Trace Substances in Environmental Health, Vol. IX, Columbia, Missouri, Univ. of Missouri, pp. 77-88.
- Tranos M.D., Kiliass A.A. and Mountrakis D.M., 1993. Emplacement and Deformation of the Sithonia Granitoid Pluton (Macedonia, Greece). Bull. Geol. Soc. Greece, XXVIII, pp. 195-210.
- Tranos M.D., Kiliass A.A. and Mountrakis D.M., 1999. Geometry and kinematics of the Tertiary post-metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), Northern Greece. Bul. Geol. Soc. of Greece, XXXIII, pp. 5-16
- Tsikouras B. and Hatzipanagiotou K., 1998a. Two alternative solutions for the development of a marginal basin in NE Greece. Ofiolti, 23 (2), pp. 83-92.

- Tsikouras B. and Hatzipanagiotou K., 1998b. Petrogenetic evolution of an ophiolite fragment in an ensialic marginal basin, northern Aegean (Samothraki Island, Greece). *Eur. J. Mineral.*, 10, pp. 551-567.
- Τσιραμπίδης Α., 2005. Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος. Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 391σ.
- Τσιραμπίδης Α., 1993. Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., 240σ.
- Tyler Miller G., 1999. *Living in the environment II: environmental systems problems*, Brooks/Cole Publ. Comp., 800p.
- Underwood E.J., 1977. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 4th ed. Hemphill D.D. (ed), Academic Press, New York and London.
- UNECE, (United Nations Economic Commission for Europe), 2002. <http://www.unece.org>
- UNEP, (United Nations Environment Programme), 1998. <http://www.unep.org>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1987. Summary review of the Health Effects Associated with Copper. Health Issue Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1990a. "Characterization of Municipal Solid Waste in the United States" 1990 Update, EPA/530-SW-90-042, USEPA, Washington, DC, PB 90-215112.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1990b. Chronic Health Hazard Assessments for Noncarcinogenic Effects, Changes of purine metabolism in man and animals under conditions of molybdenum biogeochemical provinces. *Zh. Obshch. Biol.*, 22, pp. 179-191.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1991. National primary drinking water regulations, radionuclides, proposed rule. *Fed. Regist.*, 56, 33050.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2001. National primary drinking water regulations; arsenic contaminants monitoring, *Federal Register*, 66, No 14, 6975-7066.
- United States Geological Survey (USGS), 2003. "Chromium," Commodity Survey.
- United States Geological Survey (USGS), 2007. <http://www.usgs.gov/>
- Vergely P., 1984. *Tectonique des ophiolites dans le Hellinides internes. Consequences sur l' evolution des regions Tethysiennes occidentales*. These Doct. D Etat, Paris/Sud, 650p.

Vernet J. P., 1991. Heavy metals in the environment. Elsevier, Amsterdam, 405p.

Warren J., Carter D., 1975. Canadian Journal of Spectroscopy, 20, 1.

Wedepohl K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural circles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources. In: Merian E. (ed), Metals and their compounds in the Environment, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 3-18.

WHO (World Health Organization), 1993. Guidelines for drinking water quality, 2, World Health Organization, Geneva

WHO (World Health Organization), 2004. <http://www.who.int/en/>