



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

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΕ ΡΕΜΑΤΑ ΤΗΣ
ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΩΝΟΥ ΣΑΠΩΝ ΝΟΜΟΥ ΡΟΔΟΠΗΣ ΑΠΟ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ**

Ελένη Καρατάσου
Γεωλόγος
Υπότροφος του ΙΚΥ

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

Θεσσαλονίκη 2005

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
α. Γεωγραφική θέση της περιοχής έρευνας	1
β. Σκοπός της εργασίας	1
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	4
1.1. Γενικά	4
1.2. Τοξικολογικό προφίλ	4
1.2.1. Αρσενικό	5
1.2.2. Κάδμιο	5
1.2.3. Χρώμιο	6
1.2.4. Χαλκός	6
1.2.5. Υδράργυρος	7
1.2.6. Ψευδάργυρος	7
1.2.7. Γάλλιο	8
1.2.8. Μόλυβδος	8
1.2.9. Νικέλιο	9
1.2.10. Κοβάλτιο	9
2. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	10
2.1. Γενικά	10
2.2. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης	12
2.2.1. Βιομηχανικά και αστικά λήμματα	12
2.2.2. Χωματερές	13
2.2.3. Μεταλλεία	13
2.2.4. Άλλες πηγές	18
2.3. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης στην περιοχή έρευνας	19
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	20
3.1. Δειγματοληψία υδάτων	22
3.2. Δειγματοληψία ιζημάτων	24
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	27
4.1. Κοκκομετρία	27
4.1.1. Προετοιμασία δειγμάτων	27
4.1.2. Ταξινόμηση κατά Folk et al.	28
4.1.3 Ταξινόμηση κατά ASTM D-2487	28
4.2. Χημική σύσταση	30
4.3. Ορυκτολογική σύσταση	32
5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ	33
5.1. Γεωλογική θέση της περιοχής έρευνας	33
5.2. Η Μάζα της Ροδόπης	33
5.2.1. Μεταμόρφωση	33
5.2.2. Μαγματισμός	35
5.3. Περιροδοπική ζώνη	35
5.3.1. Ενότητα Μάκρης	35

5.3.2. Ενότητα Δρυμού-Μελίας	36
5.4. Τριτογενείς λεκάνες	37
5.4.1. Πρώτη φάση	37
5.4.2. Δεύτερη φάση	38
5.4.3. Τρίτη φάση	38
5.5. Η γεωλογία της περιοχής Κώνου	39
5.5.1. Ζώνες εξαλλοίωσης	41
5.6. Μεταλλοφόρες εμφανίσεις	41
 6. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	 43
6.1. Γενικά	43
6.2. Ακτινογραφική εξέταση	43
6.3. Μικροσκοπική μελέτη	50
6.3.1. Μεταλλικά ορυκτά	50
6.3.2. Σύνδρομα ορυκτά	55
6.4. Συμπεράσματα ορυκτολογικής μελέτης	55
 7. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	 59
7.1. Γενικά	59
7.2. Συμμετοχή και συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων σε φυσικούς αποδέκτες	60
7.2.1. Επιφανειακά ύδατα	60
7.2.2. Ιζήματα	61
7.2.3. Εδάφη	61
7.2.4. Υπόγεια ύδατα	63
7.3. Γεωχημεία των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας	64
7.4. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	65
7.4.1. Ύδατα	65
7.4.2. Ιζήματα	67
 8. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	 71
8.1. Ταξινόμηση των εδαφών της περιοχής έρευνας	71
8.2. Συσχετισμός γεωχημικών-εδαφολογικών δεδομένων της περιοχής έρευνας	74
 9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΤΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ	 76
9.1. Περιεκτικότητες και επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων	76
9.1.1. Εδάφη	76
9.1.2. Ύδατα	78
9.2. Το νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα	78
9.3. Συμπεράσματα στη γεωχημεία	80
9.3.1. Ύδατα	80
9.3.2. Ιζήματα	82
 10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	 92
10.1. Ύδατα	92
10.2. Ιζήματα	92
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	 94

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή αποτελεί τη διατριβή ειδίκευσης για το μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Ορυκτοί Πόροι- Περιβάλλον» του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Αντικείμενο της διατριβής είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε ρέματα της περιοχής Κώνου Σαπών Νομού Ροδόπης από μεταλλευτικές δραστηριότητες. Για την εκπόνησή της διατριβής αυτής έγινε δειγματοληψία εδάφους και ιζημάτων καθώς επίσης επιφανειακών υδάτων στα ρέματα της περιοχής έρευνας. Στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας ακολούθησε η γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη και τέλος η ερμηνεία των αποτελεσμάτων για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων.

Επιθυμώ να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους με βοήθησαν στην περάτωση της διατριβής μου ειδίκευσης. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή κ. Μ. Βαβελίδη για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, το ενδιαφέρον και τις χρήσιμες υποδείξεις του, την επιστημονική βοήθεια, την ενθάρρυνση και τη στήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου αυτής. Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Σ. Σκλαβούνο για τις υποδείξεις και τις παρατηρήσεις του και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Κορωναίο για το ενδιαφέρον που έδειξε και τις πολύ χρήσιμες παρατηρήσεις και προτάσεις του. Ευχαριστώ θερμά τον Υφηγητή κ. Κ. Αρίκα του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου για τις υποδείξεις και τη βοήθειά του και κυρίως για τις αναλύσεις των ιζημάτων στο αντίστοιχο τμήμα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Δρ. Β. Μέλφο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την διάρκεια της υπαίθριας εργασίας, τη συλλογή βιβλιογραφίας, τις εποικοδομητικές συζητήσεις, τις συμβουλές, τις χρήσιμες προτάσεις, την άψογη συνεργασία και την υπομονή που έδειξε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Α. Τσιραμπίδη για τη βοήθειά του σε θέματα ιζηματολογίας, τον Λέκτορα κ. Γ. Τρώντζιο για τη βοήθειά του στα εργαστηριακά πειράματα και τον Καθηγητή κ. Α. Φιλιππίδη, Κοσμήτορα της Σχολής Θετικών Επιστημών, για τις συμβουλές και την καθοδήγηση που μου έδωσε.

Πρέπει επίσης να ευχαριστήσω την κ. Ε. Κόταλη για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων στο εργαστήριο του Τομέα ΟΠΚ, τον κ. Γ. Μιχαηλίδη για την

προετοιμασία των στυλπνών τομών, τον Σ. Οικονομίδα για τις αναλύσεις στο μικροσκόπιο σάρωσης και το τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου. Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Τομέα ΟΠΚ για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ θερμά τον Γ. Γεωργιτσέλη για την ηθική συμπαράσταση και την τεχνική υποστήριξη, την Α. Ζερβοπούλου και τον Σ. Καράμπελα για τις ανταλλαγές απόψεων, τις υποδείξεις και τη συμπαράστασή τους και τον Β. Χαριστό για το ενδιαφέρον του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών του οποίου ήμουν υπότροφος, για την οικονομική βοήθεια που μου παρείχε.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου για την υλική και ηθική τους συμπαράσταση όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

α. Γεωγραφική θέση της περιοχής έρευνας

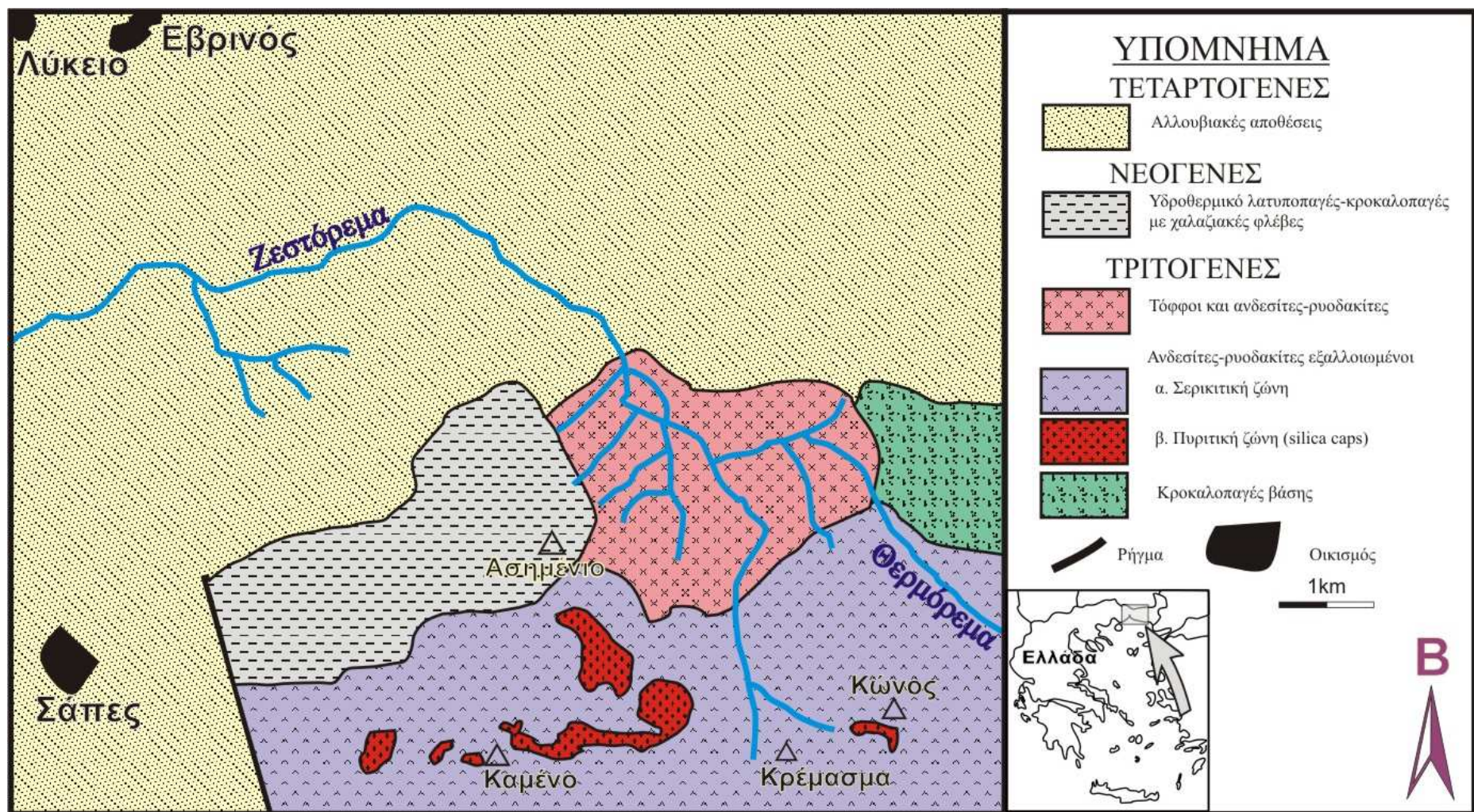
Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στη Θράκη, στο Νομό Ροδόπης, 5 km ανατολικά της πόλης των Σαπών (Σχ.1). Απέχει περίπου 30 km από την Αλεξανδρούπολη και 22 km από την Κομοτηνή. Γεωμορφολογικά είναι λοφώδης, με πολλά ρέματα και μέγιστο ύψος ανάγλυφου τα 300 m. Η κορυφή του Κώνου βρίσκεται στα 507 m. Τα ρέματα που ερευνήθηκαν ξεκινούν από τον Κώνο, κατευθύνονται προς τα βορειοδυτικά και καταλήγουν βόρεια των Σαπών, στο Ζεστόρεμα, το οποίο συνεχίζει τη ροή του προς τα δυτικά. Η βλάστηση της περιοχής αποτελείται από πεύκα και θάμνους που δίνουν τη θέση τους σε βοσκότοπους.

β. Σκοπός της εργασίας

Τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας είναι πλούσια σε μεταλλικά ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Επιπλέον, στην περιοχή Κώνου έχουν εντοπιστεί τρία κοιτάσματα επιθερμικού χρυσού: ο Άγιος Δημήτριος, η Οχιά και το Skarp. Τα κοιτάσματα αυτά φαίνεται ότι ήταν γνωστά και κατά την αρχαιότητα αφού σε ορισμένες θέσεις έχει γίνει εξόρυξη μικρής έκτασης (Βαβελίδης 1999). Σύγχρονη εκμετάλλευση δεν υπάρχει μέχρι τώρα, όμως τα κοιτάσματα έχουν επιλεγεί για μελλοντική εξόρυξη. Η προκαταρκτική έρευνα για λογαριασμό της εταιρίας που έχει αναλάβει την εκμετάλλευση έχει ήδη ολοκληρωθεί.

Όπως είναι γνωστό, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν επικίνδυνους ρύπους για το περιβάλλον επειδή ανακυκλώνονται με βραδείς ρυθμούς και παραμένουν σε αυτό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές. Τις φυσικές πηγές αποτελούν η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η αποσύνθεση των φυτών και των ζώων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, ο καπνός από καιγόμενα δάση κ.α.. Παράλληλα ο άνθρωπος, με τις διάφορες δραστηριότητές του, διοχετεύει στην ατμόσφαιρα μια σειρά βαρέων μετάλλων, τα οποία πέρα από ορισμένα όρια είναι επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία.

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 (Watzl 1998). Επίσης, παρόμοια αύξηση έχει



Σχ.1: Γεωγραφική θέση της περιοχής έρευνας.

παρατηρηθεί σε περιοχές που επηρεάζονται άμεσα από μεταλλοφόρα πετρώματα.

Σκοπός της έρευνας είναι η μελέτη των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής, προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την επιβάρυνσή της σε αυτά και την πιθανή προέλευσή τους είτε είναι φυσική, είτε ανθρωπογενής. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να γίνει γεωχημική έρευνα στην περιοχή αυτή ώστε να εκτιμηθεί η ισχύουσα κατάσταση. Επιπλέον, σε ενδεχόμενη εκμετάλλευση των επιθερμικών κοιτασμάτων η πιθανή επιβάρυνση των υδάτων και ιζημάτων της περιοχής σε τοξικά και βαρέα μέταλλα θα εκτιμηθεί ευκολότερα και θα οδηγήσει στην πρόληψη της μόλυνσης και τη λήψη περιβαλλοντικών μέτρων.

Παρόμοιες έρευνες έχουν γίνει ήδη στην ευρύτερη περιοχή κατά μήκος του ρέματος Ειρήνη το οποίο ρέει από την περιοχή της Κίρκης προς την Αλεξανδρούπολη (Watzl 1998), κατά μήκος του Σαπορέματος και του Φιλιούρη ποταμού (Νταρλαγιάννης 2001, Νταρλαγιάννης κ. ά. 2002), νοτιοδυτικά της κορυφής του Κώνου και στην περιοχή των μεταλλείων Κίρκης (Αρίκας κ.ά. 2004). Επίσης, στα πλαίσια της διατριβής αυτής, έχει δημοσιευθεί εργασία με θέμα τη γεωχημική έρευνα στα ιζήματα και στα ύδατα του Θερμορέματος (Καρατάσου κ.ά. 2004).

1. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1. Γενικά

Ένας από τους κύριους σκοπούς της εργασίας αυτής είναι και η μελέτη των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας. Η περιεκτικότητές τους μελετήθηκαν προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την πιθανή επιβάρυνση της περιοχής σε βαρέα μέταλλα και την ενδεχόμενη προέλευσή τους.

Τα βαρέα μέταλλα είναι χημικά στοιχεία με ατομικά βάρη μεταξύ 63,546 και 200,590 (Kennish 1992) και ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 4 (Connell & Miller 1984). Μερικά από αυτά, όπως το As, δεν είναι μέταλλα αλλά ημιμέταλλα και επειδή έχουν τοξικολογικό ενδιαφέρον, δεχόμαστε ότι ανήκουν στην ομάδα αυτή. Γενικά η περιεκτικότητά τους στα ιζήματα και στα ύδατα κυμαίνεται από ποσοστό επί τις εκατό (μόνο για τον Fe) μέχρι μερικά ppm. Πολλά από αυτά τα μέταλλα (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Sr, Zn) είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις απαραίτητα για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν τα φυσιολογικά επίπεδα, τότε γίνονται τοξικά και πολύ επικίνδυνα για το περιβάλλον και την υγεία (Kennish 1992). Η λήψη μετάλλων όπως ο Pb, το Cd, ο Zn, το As, το Ba και το Cr μπορούν να εκθέσουν την ανθρώπινη υγεία σε μεγάλο κίνδυνο. Όσον αφορά το περιβάλλον, μπορούμε πλέον να μιλάμε για ρύπανση, επειδή τα βαρέα μέταλλα δεν ανακυκλώνονται με φυσικές διεργασίες και παραμένουν στη φύση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η παρουσία τους μπορεί να οφείλεται σε φυσικές πηγές, από τη διάβρωση πετρωμάτων της περιοχής, ή σε ανθρωπογενείς παράγοντες, σαν αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων του ανθρώπου (Abraham & Parker 2002).

1.2. Τοξικολογικό προφίλ

Την ομάδα των βαρέων μετάλλων αποτελούν τα στοιχεία As, Cr, Co, Zn, Ni, Pb, Cd, Cu, V, U, Zr, Mo, Ga, και Hg. Καθένα από αυτά έχει τα δικά του χαρακτηριστικά και βλαβερές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Παρακάτω δίνονται το τοξικολογικό προφίλ και οι συγκεντρώσεις των περισσότερων από αυτά.

1.2.1. Αρσενικό

Το As 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). 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 (Μελαδιώτης κ.α. 2002). Είναι πολύ ευκίνητο και μπορεί να ανακυκλωθεί πολλές φορές και σε διάφορες μορφές στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος πριν καταλήξει στα ιζήματα. Η κινητικότητα και η συγκέντρωσή του στο νερό εξαρτάται από τη χημική ένωση στην οποία συμμετέχει και από τις χημικές αντιδράσεις με άλλα υλικά σε διάλυση. Οι διαλυτές ενώσεις του As παραμένουν σε διάλυση μέσα στο νερό ή μεταφέρονται στα εδάφη και τα ιζήματα, ειδικά αυτές που περιέχουν αργιλικά ορυκτά, σιδηροξείδια, υδροξείδια του αργιλίου και οργανική ύλη (Callahan et al. 1979). Αδιάλυτες ενώσεις του όπως το τριοξείδιο του αρσενικού μεταφέρονται εύκολα στην οργανική ύλη στο έδαφος, στο νερό ή στα ιζήματα (USEPA 1984). 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.α. 2002). Η συγκέντρωσή του σε καθαρά νερά κυμαίνεται από 1-10 µg/l αλλά φτάνει τα 100-5000 µg/l σε περιοχές έντονης μεταλλευτικής δραστηριότητας. Η κανονική του συγκέντρωση στα εδάφη είναι 7 ppm αλλά μπορεί να φτάσει και τα 1000 ppm σε πολύ επιβαρημένα εδάφη (Merian 1984). Η Ευρωπαϊκή κοινότητα προτείνει σαν ανώτατο όριο στα εδάφη τα 20 ppm. Στο πόσιμο νερό, τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνουν σαν ανώτατο όριο τα 10 µg/l (Ανθεμίδης κ.α. 2002).

Στο γήινο φλοιό η μέση περιεκτικότητα σε αρσενικό είναι 3 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Ειδικότερα, όπως προκύπτει από βιβλιογραφικές αναφορές, στα πυριγενή πετρώματα η περιεκτικότητά του κυμαίνεται από 0.2 έως 9 ppm στα βασικά μέλη, από 0.5 έως 5.8 ppm στα ενδιάμεσα, μέχρι 14 ppm στα γρανιτικά και από 0.5 μέχρι 12.2 στα όξινα ηφαιστειακά μέλη. Οι ψαμμίτες περιέχουν αρσενικό από 0.5 έως 10 ppm και τα ανθρακικά πετρώματα από 0.5 μέχρι 23 ppm. Στα μεταμορφωμένα η συγκέντρωσή του κυμαίνεται από 0.5 έως 70 ppm.

1.2.2. Κάδμιο

Το Cd είναι ένα αρκετά πτητικό στοιχείο. Τοξικό γίνεται μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις, θεωρείται, όμως, ένα από τα περισσότερο οικοτοξικά μέταλλα, με

πλήθος βλαβερών επιδράσεων στα εδάφη και στην υγεία (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Στη φύση είναι 500 φορές σπανιότερο από τον Zn, αλλά σχεδόν όλα τα μεταλλεύματα ψευδαργύρου περιέχουν και κάδμιο (Ανθεμίδης κ.ά. 2002). Γενικά, η συγκέντρωσή του είναι υψηλότερη σε ιζήματα από ότι στα επιφανειακά νερά (Callahan et al. 1979). Οι πρώτες αναφορές για προβλήματα ρύπανσης λόγω καδμίου άρχισαν μετά το 1950. Το κάδμιο παραμένει στο περιβάλλον και συμμετέχει στην τροφική αλυσίδα. Οι συγκεντρώσεις του εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες μεταφοράς και απόθεσης (Salomons & Forstner 1981). Στα εδάφη είναι αρκετά κινητικό και η κινητικότητά του αυξάνεται όσο το pH γίνεται πιο όξινο (Swedish EPA 2004). Η μέση συγκέντρωση Cd στα εδάφη είναι μεταξύ 0.06 και 1.1 ppm. Συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 0.53 ppm δείχνουν την επίδραση του ανθρώπινου παράγοντα (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Σε ιζήματα μη μολυσμένων ποταμών η συγκέντρωσή του είναι 0.04-0.08 ppm, σε μολυσμένα ιζήματα 30-400 ppm και σε πολύ μολυσμένα >800 ppm. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για τα πόσιμα νερά είναι 5 µg/l (Ανθεμίδης κ.ά. 2002).

1.2.3. Χρώμιο

Στους διάφορους οργανισμούς και στο περιβάλλον βρίσκεται σε τρισθενή και εξασθενή μορφή. Στο έδαφος απαντάται σε ενώσεις αδιάλυτων οξειδίων με μικρή κινητικότητα. Στο νερό βρίσκεται είτε σε διαλυτή μορφή ή μαζί με αργιλικά ή οργανικά υλικά. Σχηματίζει ενώσεις διαλυτές στο νερό ή συμμετέχει στη δομή αργιλικών ή οργανικών στερεών (USEPA 1999). Η περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι 10-90 ppm και στο νερό των ποταμών 1-10 mg/l. Η μέση περιεκτικότητα για τα ιζήματα είναι 70-90 ppm (Gauglhofer & 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. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι 5 ppm (Fantoni & Brozzo 2002).

1.2.4. Χαλκός

Σε φυσιολογικές ποσότητες είναι ζωτικό στοιχείο για πολλά ζώα και φυτά. Σε υδάτινο περιβάλλον, η ποσότητα που θα παραμείνει σε διάλυση εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων και το pH (USEPA 1999). Η πλειοψηφία των ενώσεων του Cu που βρίσκεται στα επιφανειακά ύδατα καταλήγει στα ιζήματα. Η ατμοσφαιρική μεταφορά του ποικίλει για κάθε περιοχή και ήπειρο, αλλά είναι μεγαλύτερη στην κεντρική Ευρώπη. Το πιο κοινό χαρακτηριστικό της κατανομής του Cu στα εδάφη είναι η παρουσία του στους υψηλούς εδαφικούς

ορίζοντες. Αυτό απεικονίζει την πρόσφατη ανθρωπογενή προέλευση του μετάλλου. Σύμφωνα με τον Wedepohl (1991) η μέση περιεκτικότητα του Cu στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 31 ppm. Ο Scheinberg (1991) δίνει μέση περιεκτικότητα για τα πυριγενή πετρώματα από 50 έως 90 ppm. Η μέση περιεκτικότητα στα εδάφη κυμαίνεται από 13-24 ppm (Kabata-Pendias & 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 ppm (Huy et al. 2002). Σύμφωνα με την EPA (US Environmental Protection Agency) το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι 1.3 mg/l.

1.2.5. Υδράργυρος

Είναι πολύ τοξικός, χωρίς να συμμετέχει σε κάποια γνωστή φυσική βιολογική λειτουργία. Υπάρχει σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Τα κοιτάσματα υδραργύρου κατανέμονται σε 26 ζώνες παγκοσμίως. Παράγεται επίσης ως υποπροϊόν σε μεταλλεία χρυσού (Rytuba 2002). Απορροφάται από το έδαφος και μπορεί να μεταναστεύσει σε υδάτινο περιβάλλον με εξαέρωση ή καταβύθιση σε ιζήματα με αναγωγικές συνθήκες (USEPA 1999). Επίσης, μεταφέρεται εύκολα από τον αέρα. Στον ανθρώπινο οργανισμό, προσβάλλει το συκώτι και το νευρικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει τερατογένεση. Μέσα σε ιζήματα βρέθηκε σε αναλογία μέχρι 0.1 gr/tn. Στα εδάφη είναι δύσκολο να δοθεί μία μέση φυσική τιμή συγκέντρωσης, λόγω της ευρείας μόλυνσης σε υδράργυρο, που ήδη υπάρχει (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Σε συγκέντρωση >2 ppm, θεωρείται επικίνδυνος. Το όριο που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό είναι 1mg/l.

1.2.6. Ψευδάργυρος

Είναι ένα αρκετά κοινό στοιχείο. Η παρουσία του στο έδαφος είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη ορισμένων φυτών. Η συγκέντρωσή του στα εδάφη έχει αυξηθεί τον τελευταίο αιώνα, λόγω της απόθεσής του σε αυτά από την ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού Zn στα φυσικά νερά είναι χαμηλές και επιπλέον η προσρόφησή του στα ιζήματα μειώνει περαιτέρω τα επίπεδά του (Ανθεμίδης κ.ά. 2002). Ο πιο κοινός και κινητικός ψευδάργυρος βρίσκεται με μορφή ελεύθερων και σύμπλοκων ιόντων (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Εμφανίζεται μαζί με άλλα βαρέα μέταλλα (Pb, Cd) και τα κύρια κοιτάσματα παραγωγής του είναι τα κοιτάσματα σουλφιδίων. Η μέση περιεκτικότητά του στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 69 ppm και στα μεταμορφωμένα 65 ppm (Wedepohl 1991). Για τους γρανίτες, γρανοδιορίτες και περιδοτίτες κυμαίνεται από 48 έως 56 ppm και για τους σχιστόλιθους είναι κατά μέσο

όρο 100 ppm (Maynard 1983). Η περιεκτικότητα του ψευδαργύρου σε μη μολυσμένα εδάφη είναι 10-300 ppm και σε εδάφη γειτονικά με το μητρικό πέτρωμα είναι 20 ppm κατά μέσο όρο (Machelett et al. 1984). Το όριο για το πόσιμο νερό που προτείνεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό υγείας (WHO) είναι τα 3mg/l.

1.2.7. Γάλλιο

Όταν έρθει σε απευθείας επαφή με τον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει ορισμένες ασθένειες, όπως ο καρκίνος, που μπορεί να αποβούν και θανατηφόρες. Το Ga είναι αυξημένο στα προϊόντα αποσάθρωσης. Βρίσκεται σε κοιτάσματα μαγγανίου, χρωμίου, σιδήρου και σε βωξίτες (Merck Index 1983). Στα ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα η περιεκτικότητά του δεν ξεπερνάει τα 40 ppm. Στα πυριγενή οι περιεκτικότητες σε Ga ποικίλουν (6-40 ppm) (Wedepohl 1991). Στα εδάφη η μέση περιεκτικότητά του είναι 20-40 ppm, ενώ στα ιζήματα <40 ppm. Σαν ρυπαντής προέρχεται είτε από την εξόρυξη βωξίτη ή από την καύση των ανθράκων (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

1.2.8. Μόλυβδος

Είναι μαλακός, βαρύς και δεν οξειδώνεται. Οι ενώσεις του είναι δηλητηριώδεις, γι' αυτό δεν κατασκευάζονται πλέον οικιακά σκεύη από αυτό το υλικό. Μόλις εισχωρήσει στο αίμα, περίπου 10% αποβάλλεται από τον οργανισμό, ενώ το υπόλοιπο φτάνει στα οστά 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). Στο πόσιμο νερό, τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνουν σαν ανώτατο όριο τα 10μg/l.

Η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 15 ppm (Wedepohl 1991). Τα πιο κοινά πετρώματα παρουσιάζουν τις εξής περιεκτικότητες: οι άμμοι, τα κροκαλοπαγή και οι αργιλικοί σχιστόλιθοι από 5 έως 25 ppm, οι γνεύσιοι και οι μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι 16 ppm (Wedepohl 1991). Η περιεκτικότητά του στα εδάφη σε απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές είναι 5-40 ppm και σε αστικές περιοχές 10-50 ppm. Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη το όριο ασφαλείας είναι τα 100 ppm (Kloke 1980). Λόγω της απόθεσής του στο έδαφος από την ατμόσφαιρα, τα ανώτερα στρώματα των εδαφών περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες από τα κατώτερα.

1.2.9. Νικέλιο

Η κατανομή του στο χώρο παρουσιάζει διαφοροποιήσεις, ακόμα και σε μικρή κλίμακα. Είναι στοιχείο ευμετάβλητο (Romic & Romic 2003). Καταλήγει στα ύδατα από την ατμόσφαιρα, από την αποσάθρωση των πετρωμάτων και των εδαφών, και κυρίως από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και τα απορρίμματα που προκύπτουν από αυτές. Η εισαγωγή του στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται από την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων και νερού. Η απόληψη νικελίου γίνεται κυρίως από τα κοιτάσματα σουλφιδίων και από τους λατερίτες. Για συγκεντρώσεις του σε εδάφη υψηλότερες από 500 ppm, απαιτείται άμεση λήψη περιβαλλοντικών μέτρων. Η μέση περιεκτικότητά του στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 45 ppm, στους σχιστόλιθους 68 ppm και στους γνεύσιους 26 ppm (Wedepohl 1991).

1.2.10. Κοβάλτιο

Στη φύση το Co βρίσκεται σε δισθενή ή τρισθενή μορφή. Ίχνη Co βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα πετρώματα, ορυκτά και εδάφη. Οι μηχανισμοί μεταβολής και απορρόφησής του στα εδάφη είναι πολύ περίπλοκοι, εξαιτίας των πολλών σταδίων οξειδωσης και ανάλογα με τη μικροβιακή δραστηριότητα (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Σύμφωνα με τον Wedepohl (1991) η μέση περιεκτικότητά του στους σχιστόλιθους είναι 19 ppm, στους ασβεστόλιθους 2 ppm και στους γνεύσιους 13 ppm. Για τον φλοιό της Γης είναι 15 ppm κατά μέσον όρο. Η μέση τιμή του για τα εδάφη είναι 8 ppm (Bowen 1979, Schrauzer 1991) και για τα ποτάμια 0,2 ppm (Wedepohl 1991). Τα άλατα του Co προκαλούν στον άνθρωπο βλάβες στο συκώτι και στα νεφρά.

2. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1. Γενικά

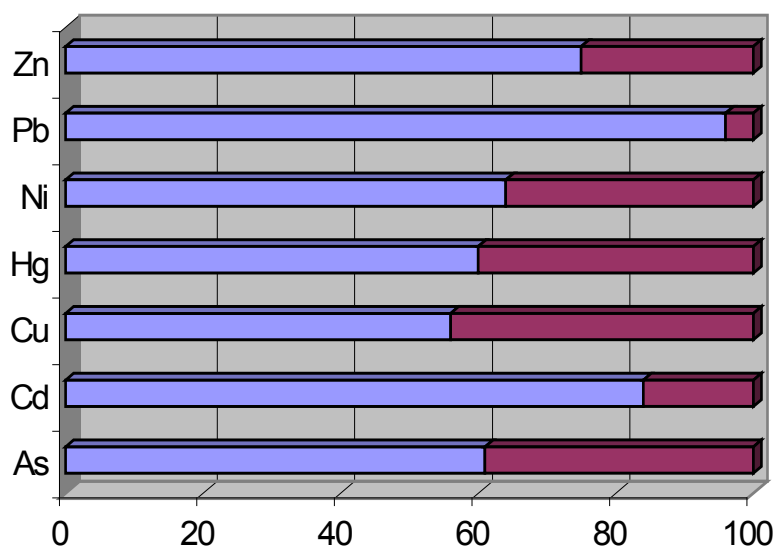
Τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές. Τις φυσικές πηγές αποτελούν η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η αποσύνθεση των φυτών και των ζώων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, ο καπνός από δάση που καίγονται κ.ά. Ο άνθρωπος, με τις διάφορες δραστηριότητές του, διοχετεύει στην ατμόσφαιρα μια σειρά βαρέων μετάλλων, τα οποία πέρα από ορισμένα όρια είναι επιβλαβή τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία. 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 2.1.

Στο διάγραμμα του σχήματος 1 διακρίνεται ξεκάθαρα για κάθε ιχνοστοιχείο, το πόσο αυξημένες είναι οι συγκεντρώσεις του από ανθρώπινη δραστηριότητα. Η διαφορά είναι πιο έντονη για τον μόλυβδο, αφού μόλις το 4% της συγκέντρωσής του προέρχεται από φυσικά αίτια. Όπως υπολόγισε ο Matschullat (1998), η διοχέτευση μετάλλων στη Βαλτική θάλασσα από ανθρωπογενείς πηγές υπερβαίνει το 90% της συνολικής συγκέντρωσης Cd, Hg και Pb και περίπου 80% του συνόλου του Cu και Zn (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Ο άνθρωπος οφείλει να εφαρμόσει μέτρα προστασίας, όμως το κύριο πρόβλημα είναι σε πολλές περιπτώσεις η καθυστερημένη ή ανύπαρκτη αντίδρασή του. 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).

Πιν.2.1: Παγκόσμιες εκλύσεις ιχνοστοιχείων (σε kt/y) (από Clarke & Sloss 1992)

Δραστηριότητα	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Ενέργεια (άνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο)	2,2	0,8	8	2,3	42	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	0,6	2	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	0,1	11	3,9	19
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	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	63,3	6,2	81	344,6	176,6
% Δραστηριότητες του ανθρώπου	61	84	56	60	64	96	75
% Φυσικές διεργασίες	39	16	44	40	36	4	25



Σχ.2.1: Αναλογίες % συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων από φυσικές (κόκκινο χρώμα) και ανθρωπογενείς (μωβ χρώμα) δραστηριότητες.

Στην Ελλάδα, έχουν προκύψει ρυπάνσεις από την ευρεία χρήση των υδατικών και ορυκτών πόρων που σε ορισμένες περιπτώσεις αξιοποιήθηκαν χωρίς επιστημονική τεκμηρίωση. 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 (Waltz 1998, Mountouris et al. 2002). 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.

2.2. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης

2.2.1. Βιομηχανικά και αστικά λήμματα

Η ακατάλληλη και παράνομη διάθεση των βιομηχανικών και αστικών λημμάτων και η κακή τους διαχείριση μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα πολύ

σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως τη ρύπανση σε βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρυπαντές των υδάτων της 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, παράνομη διάθεσή τους και απόνερα από δρόμους και αστικές περιοχές. 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 & Parker 2002).

2.2.2. Χωματερές

Ακόμη μία πηγή ρύπανσης αποτελούν οι χωματερές. Μέχρι σήμερα στη χώρα μας η διάθεση των απορριμμάτων γίνονταν 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, τα ύδατα και τα ιζήματα. Σήμερα αρχίζει να διαφοροποιείται αυτή η αντίληψη και οι ΟΤΑ προσανατολίζονται σε εντοπισμό χώρων ελεγχόμενης απόθεσης, τους λεγόμενους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). 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.

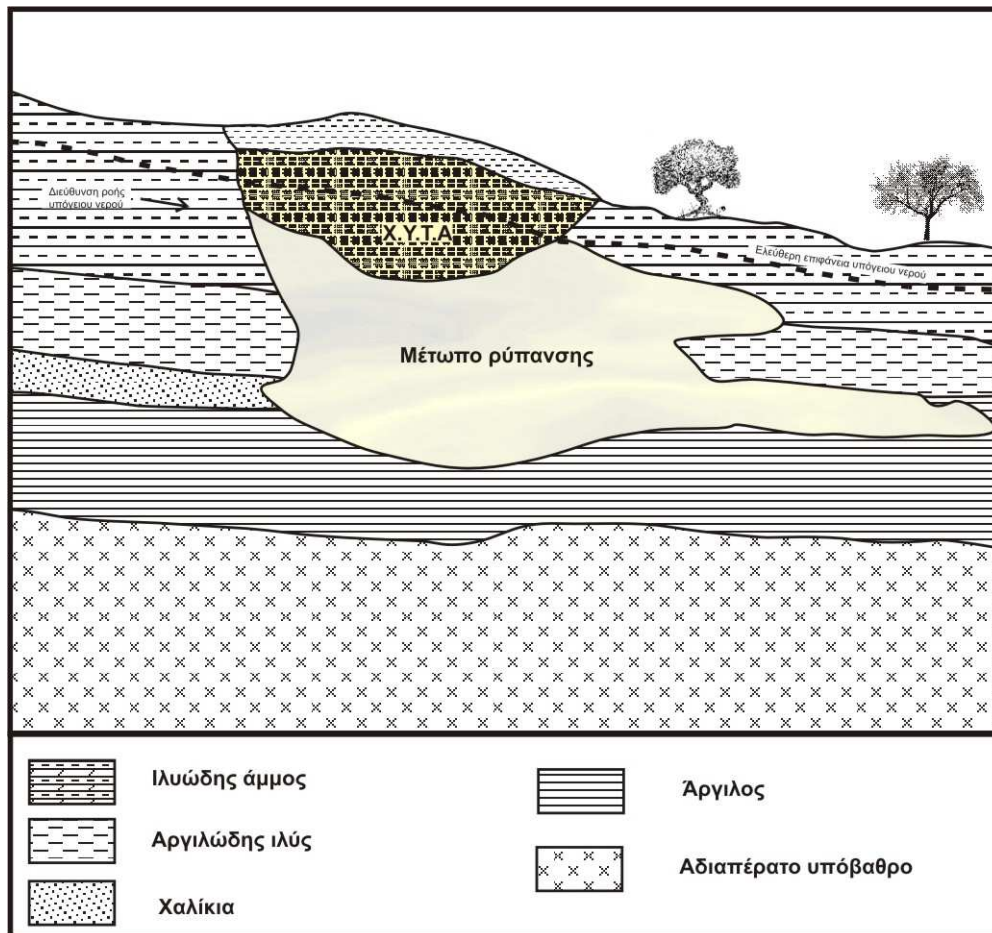
Σύμφωνα με τους Μουσιόπουλος κ.ά. (1999) η κατάσταση που επικρατούσε πριν τέσσερα χρόνια για συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα διασταλλάζοντα υγρά από το χώρο διάθεσης αστικών απορριμμάτων Θεσσαλονίκης είχε ως εξής: Η μέση συγκέντρωση του As ήταν 0.078 mg/l, του Cd 0.058 mg/l, του Cr 1.104 mg/l, του 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.

Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η μετακίνηση του μετώπου της ρύπανσης μέσα στα στρώματα ιζήματος ανάλογα και με τη διεύθυνση ροής των υπόγειων υδάτων.

8.2.3. Μεταλλεία

Ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα κατά τη διάρκεια εξόρυξης μεταλλεύματος, είναι η όξινη απορροή, η οποία οφείλεται στην οξειδωση των μεταλλικών ορυκτών. Τα κοιτάσματα σουλφιδίων (PBG) και όλα τα κοιτάσματα στη σύσταση των οποίων μετέχουν οξείδια 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 και το τελικό αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός

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 (Φιλιππίδης 1996). Το νερό της βροχής έρχεται σε επαφή με τους εκτεθειμένους σωρούς 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 & 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.



Σχ.2.2: Επίδραση των στρωμάτων διαφορετικής διαπερατότητας στη μετακίνηση του κατεισδύοντος νερού μέσα σε χαλαρά πετρώματα (κατά Rera & Kufs 1985 με τροποποιήσεις).

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 αποδίδονται στην ατμόσφαιρα περίπου 450 tn Hg, κυρίως σε 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 μεταλλείων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Στην εικόνα 2.1 φαίνεται η μόλυνση που προκλήθηκε από τα απορρίμματα μεταλλείου χρυσού, στην ακτή του νησιού Μιντανάο στις Φιλιππίνες.

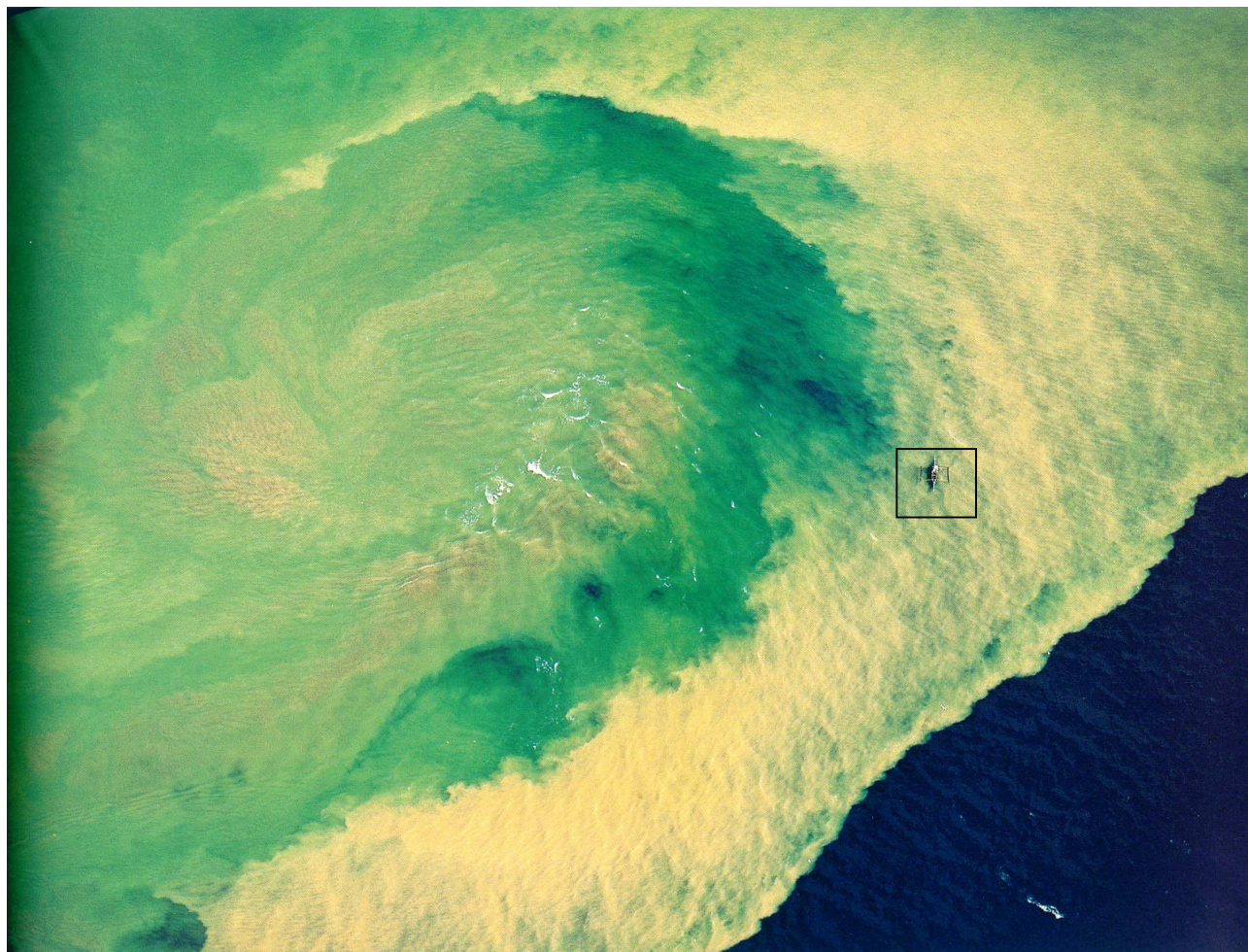
Πιν.2.1: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις (mg/l) όξινων διαλυμάτων μεταλλείων (από Sengupta 1993).

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 η περιοχή του Λαυρίου. Από πολύ παλιά, τα κοιτάσματα σουλφιδίων στο Λαύριο έγιναν αντικείμενο συστηματικής εκμετάλλευσης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλου όγκου προϊόντων εξόρυξης και εκμετάλλευσης στην περιοχή. Οι γεωχημικές έρευνες στα εδάφη από τους Demetriades et al. (1996), έδειξαν μεγάλες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα όπως As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn (Πιν.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.

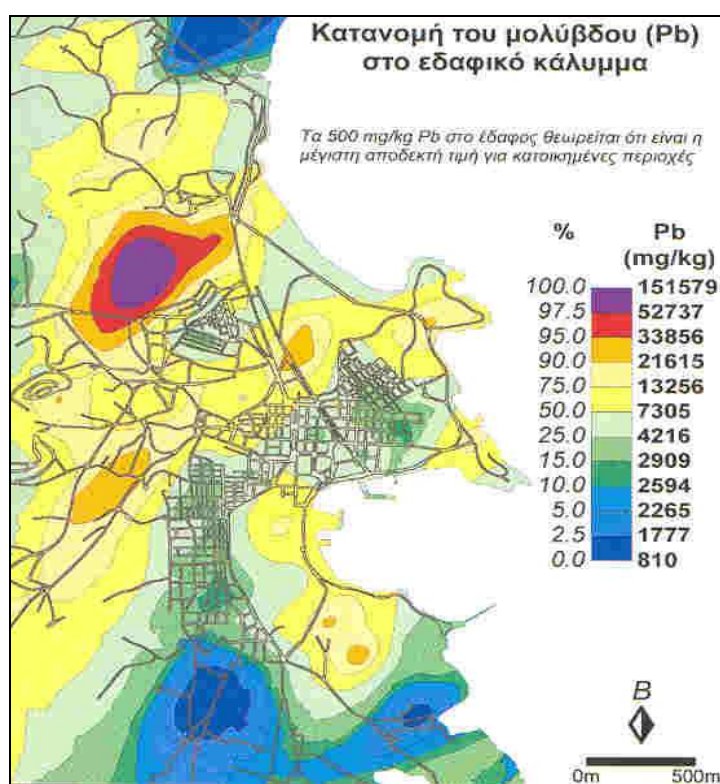
Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ο χάρτης της ευρύτερης περιοχής Λαυρίου με την κατανομή Pb στο έδαφος (Demetriades et al. 1996, ΙΓΜΕ 1999). Όλες οι τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ τα 500 mg/kg που είναι η μέγιστη αποδεκτή τιμή για κατοικημένες περιοχές.



Εικόνα 2.1: Ρύπανση ακτής από μεταλλείο Au στις Φιλιππίνες (φωτογραφία από A. Arthus-Bertrand with Fujifilm & UNESCO, Earth from Above, 2002). Στο πλαίσιο εικονίζεται μια βάρκα.

Πιν.2.2: Επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα στο έδαφος του Λαυρίου (σε ppm)
(Demetriades et al. 1996)

Στοιχείο	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



Σχ.2.3: Κατανομή του Pb στο έδαφος του Λαυρίου. Ψηφιακός εδαφοχημικός χάρτης στα πλαίσια του έργου «αποκατάσταση εδάφους στο Δήμο Λαυρίου, (Demetriades et al. 1996, ΙΓΜΕ 1999).

Στον πίνακα 2.3 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 τις τιμές στα νερά του Θερμαϊκού και του Σαρωνικού. Από τη σύγκριση αυτή, μπορούμε να καταλάβουμε το μέγεθος της επιβάρυνσης.

Πιν.2.3: Μέση συγκέντρωση στα παράκτια νερά του Λαυρίου, Θερμαϊκού, Σαρωνικού, (mg/Kg) (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

2.2.5. Άλλες πηγές

Στη χώρα μας, πρόβλημα αποτελεί και η ρύπανση από λιπάσματα και εντομοκτόνα, λόγω της ανάπτυξης της γεωργίας που έχει γίνει τις τελευταίες δεκαετίες. Η ανίχνευση τοξικών ουσιών στα υπόγεια νερά είναι αποτέλεσμα της διήθησης της περίσσειας των λιπασμάτων που δεν αφομοιώνονται από τα φυτά (Αναστασιάδης 2002).

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 & 1994, Kassoli-Fournaraki et al. 1993). Στη συνέχεια τα στοιχεία αυτά 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 υπολογίσιμες περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα.

2.3. Πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης στην περιοχή έρευνας

Οι οικισμοί που βρίσκονται σε άμεση γειτνίαση με την περιοχή έρευνας είναι η κωμόπολη των Σαπών και τα χωριά Εβρινός και Λύκειο. Έτσι, τα ρέματα που ερευνώνται στη διατριβή αυτή επηρεάζονται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες που ίσως τα επιβαρύνουν σε βαρέα μέταλλα. Σε αρκετά σημεία υπάρχουν πεταμένα αστικά απορρίματα διαφόρων ειδών. Τα απόνερα από τους δρόμους και τους οικισμούς μπορούν επίσης να επιβαρύνουν τα εδάφη. Η περιοχή είναι βοσκότοπος και όχι γεωργικά εκμεταλλεύσιμη, όμως κατά τόπους υπάρχουν μελίσσια.

Στην περιοχή έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα επιθερμικού Αu. Εκεί έχουν βρεθεί ορισμένες στοές οι οποίες δεν μπορούν να χρονολογηθούν ακριβώς λόγω κατακριμνήσεων. Οι στοές αυτές αφορούν πιθανώς εκμετάλλευση Αu και Αg (Βαβελίδης κ.ά. 1999, 2001). Ενδεχόμενη εκμετάλλευση στο παρελθόν μπορεί να έχει προκαλέσει φαινόμενα αποσάθρωσης και όξινης απορροής από τις μεταλλοφόρες εμφανίσεις και τα τυχόν συσσωρευμένα κατάλοιπα.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

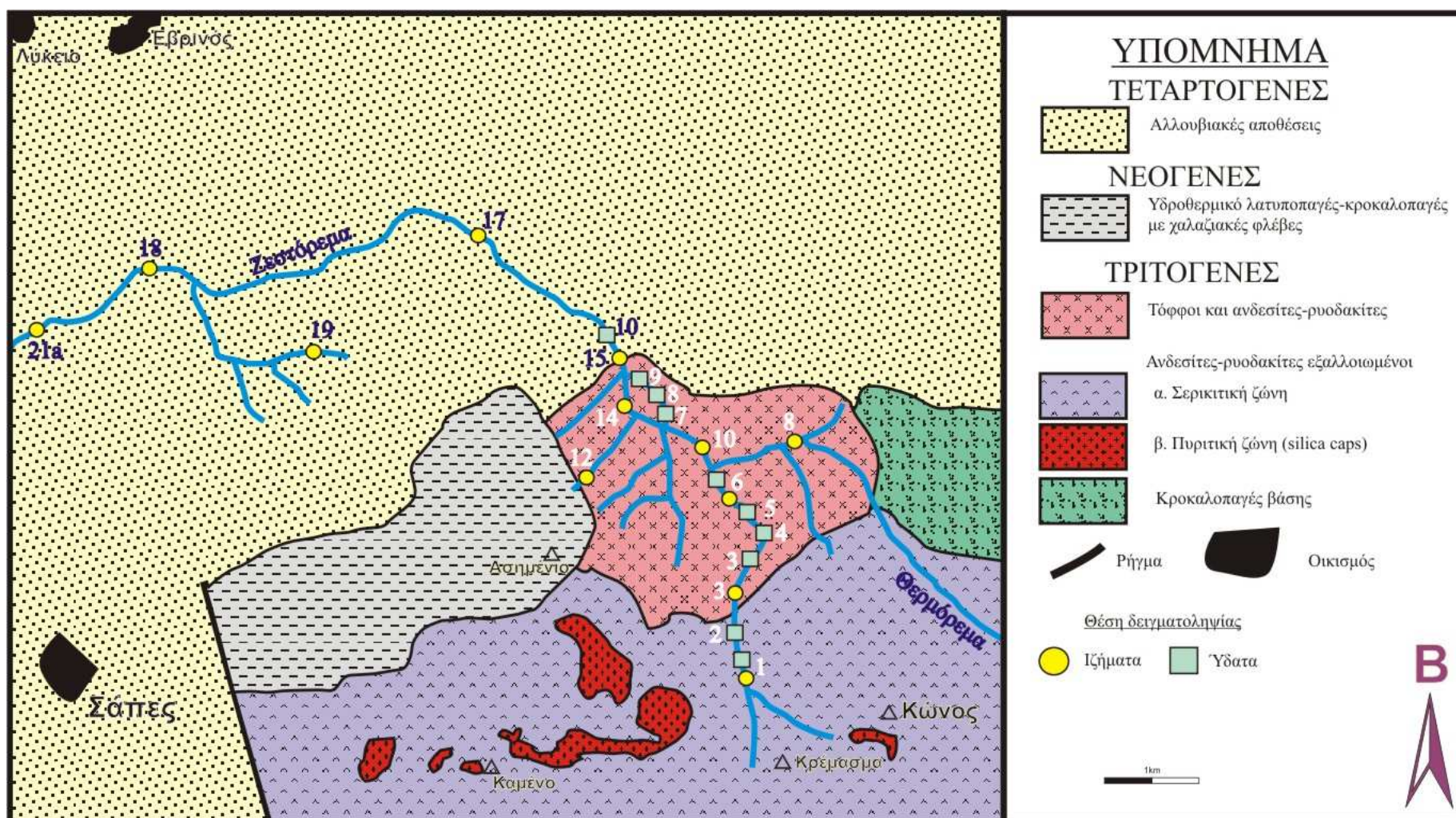
3.1. Γενικά

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε στην περιοχή Σαπών του Νομού Ροδόπης, βορειοδυτικά της κορυφής του Κώνου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά μήκος των μικρών ρεμάτων που ξεκινούν από το ύψωμα του Κώνου, συναντούν το Θερμόρεμα που έρχεται από τα ανατολικά και μαζί καταλήγουν στο Ζεστόρεμα που συνεχίζει την ανάπτυξή του προς τα δυτικά (Σχ.3.1, Φωτ.3.1).

Η λήψη δείγματος έγινε κάθε 100 έως 500m. Στον άνω ρου των ρεμάτων είναι πυκνότερη, ενώ στην περιοχή του Ζεστορέματος είναι αραιότερη. Αυτό συνέβη αφενός λόγω καλλιεργειών, οικισμών και ανθρωπογενών παρεμβάσεων κατά μήκος της κοίτης του Ζεστορέματος και αφετέρου διότι η ροή εκεί γίνεται πιο ομαλή και η αναμενόμενη διασπορά των βαρέων μετάλλων δεν απαιτεί τόσο συχνή δειγματοληψία. Επιπλέον, τα ρέματα που ξεκινούν από τον Κώνο, διασχίζουν περιοχή πλούσια σε επιθερμική μεταλλοφορία. Το γεγονός αυτό απαιτεί πυκνότερη δειγματοληψία, προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα τους μηχανισμούς διασποράς των βαρέων μετάλλων, όσον αφορά την περιοχή μελέτης.



Φωτ.3.1: Τα ρέματα της περιοχής δειγματοληψίας.



Σχ.3.1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής έρευνας με τις θέσεις δειγματοληψίας υδάτων και ιζημάτων (από Voudouris 1993, Bridges et al. 1997, Μιχαήλ κ.α. 1998 και Shaw & Constantinides 2001 με τροποποιήσεις και συμπληρώσεις).

Τέλος, έγινε προσπάθεια να συλλεχθούν δείγματα τόσο από περιοχές που δεν έχουν επηρεαστεί από τον ανθρώπινο παράγοντα (Φωτ.3.2), όσο και από περιοχές επιβαρημένες από τον άνθρωπο (σκουπιδοτοποι) (Φωτ.3.3). Η ενέργεια αυτή έγινε προκειμένου η εικόνα της περιοχής να είναι όσο το δυνατό πιο ολοκληρωμένη και να εξαχθούν σωστότερα συμπεράσματα.

3.2. Δειγματοληψία υδάτων

Η δειγματοληψία υδάτων έγινε κατά το μήνα Οκτώβριο, γιατί την εποχή αυτή υπάρχουν περισσότερα νερά στην περιοχή. Παρόλα αυτά, σε αρκετές περιπτώσεις στα ρέματα δεν υπήρχε πολύ νερό, υπήρχαν όμως λιμνάζοντα ύδατα από τις βροχές που ξέπλυναν τα πετρώματα και τα παλαιότερα ιζήματα της περιοχής (Φωτ.3.4 και 3.5).

Για τη δειγματοληψία λήφθηκε υπόψη ότι η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα νερά επηρεάζεται από φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς παράγοντες. **Δηλαδή ότι η** διαλυτότητά τους ελέγχεται από το pH του νερού, τον τύπο και τη συγκέντρωση του υλικού από το οποίο απορροφάται το μέταλλο, το βαθμό οξείδωσης των ορυκτών που βρίσκονται μέσα στο νερό και από το πόσο αναγωγικό είναι το περιβάλλον (Connel & Miller 1984). Επιπλέον, γνωρίζουμε ότι το νερό κατά την κίνησή του ξεπλένει τα μέταλλα από τα περιβάλλοντα πετρώματα, ειδικά όταν αυτά είναι έντονα εξαλλοιωμένα, όπως στην περιοχή έρευνας.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν όλες αυτές τις παραμέτρους και προκειμένου να δοθούν επιπλέον βοηθητικά στοιχεία για την έρευνά μας, συλλέχθηκαν συνολικά 10 δείγματα (ΣΑΠ1-10) οι ακριβείς θέσεις των οποίων παρατίθενται στο χάρτη του σχήματος 3.1.

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 του δοχείου.



Φωτ.3.2: Θέση δειγματοληψίας ιζήματος που δεν έχει επηρεαστεί Από ανθρώπινη δραστηριότητα.



Φωτ.3.3: Θέση δειγματοληψίας ιζήματος επηρεασμένη από τον άνθρωπο.



Φωτ.3.4: Θέση δειγματοληψίας υδάτων (δείγμα ΣΑΠ2).



Φωτ.3.5: Θέση δειγματοληψίας υδάτων (δείγμα ΣΑΠ4).

3.2. Δειγματοληψία ιζημάτων

Στην περιοχή έρευνας, η δειγματοληψία των ιζημάτων έγινε για τα περισσότερα δείγματα από τα πρηνή των ρεμάτων και σε μικρό ύψος από την κοίτη (Φωτ.3.6) ενώ για ορισμένα έγινε μέσα από την κοίτη (Φωτ.3.7). Ο λόγος για τον ποίο 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.

Σε σύγκριση με το τρεχούμενο νερό, η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα είναι πολλαπλάσια (Huy et al., 2002). Η επιλογή των θέσεων, του υλικού και του αριθμού των δειγμάτων έγινε έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά για την περιοχή δειγματοληψίας.

Συλλέχθηκαν συνολικά 25 δείγματα. Από τα πρηνή πάρθηκαν τα KN1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 και 20. Το KN21 πάρθηκε από τον ανώτερο ορίζοντα και το KN21a από τον κατώτερο ορίζοντα του ίδιου πρηνούς. Από την κοίτη απευθείας προέρχονται τα δείγματα KN2 και KN5. Το KN3 πάρθηκε από τα πλευρικά κορρήματα (εξαλλοιωμένο πέτρωμα) (Φωτ.3.10). Τα δείγματα KN4, 4a, 11a και 12a είναι επανθύματα που αποσπάστηκαν από τα πρηνή ή από κροκάλες μέσα στην κοίτη των ρεμάτων (Φωτ.3.8 και 3.9). Οι ακριβείς θέσεις δειγματοληψίας παρατίθενται στο σχήμα 3.1.

Η συλλογή, ανάλογα με τον τύπο του δείγματος, έγινε με χρήση φτυαριού, σκαπάνης ή των χεριών. 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 gr και η τοποθέτησή του σε ειδικές πλαστικές σακούλες. Οι ρίζες σε ορισμένα δείγματα δεν απομακρύνθηκαν γιατί αποτελούν παγίδες βαρέων μετάλλων (Φωτ.3.11).



Φωτ.3.6: Θέση δειγματοληψίας ιζηματος σε μικρό ύψος από την κοίτη (δείγμα KN6).



Φωτ.3.7: Θέση δειγματοληψίας ιζηματος μέσα από την κοίτη (δείγμα KN15).



Φωτ.3.8: Επανθήματα στα πρηνή εξαλλοιωμένων πετρωμάτων (δείγματα KN4, 4α).



Φωτ.3.9: Επανθήματα σε κροκάλες μέσα από την κοίτη των ρεμάτων (δείγματα KN11α, 12α).



Φωτ.3.10: Πλευρικά κορρήματα εξαλλοιωμένου πετρώματος της περιοχής έρευνας (δείγμα KN3).



Φωτ.3.11: Θέση δειγματοληψίας σε πρανές. Ίζημα μαζί με ρίζες και κροκάλες.

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1. Γενικά

Η εργαστηριακή έρευνα για την εκπόνηση αυτής της διατριβής ειδίκευσης περιλαμβάνει την κοκκομετρική, οπτική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων ιζήματος και την χημική ανάλυση των δειγμάτων ύδατος.

Για τη μικροσκοπική μελέτη έγινε χρήση μικροσκοπίου, τόσο διερχόμενου όσο και ανακλώμενου φωτός, καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM). Η ακτινογραφική εξέταση έγινε με τη βοήθεια περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD).

Οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν στα παρακάτω εργαστήρια: 1. στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, 2. στο ινστιτούτο Γεωεπιστημών του Πανεπιστημίου του Αμβούργου Γερμανίας με τη μέθοδο φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) και 3. στα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd στο Οντάριο του Καναδά με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων (INAA).

4.2. 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.

4.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής κάθε δείγματος ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά, όσα από τα δείγματα ήταν συμπαγοποιημένα, αποσυσσωματώθηκαν με σφυρί. 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).

4.2.2 Ταξινόμηση κατά Folk et al. (1970)

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 άργιλου. Οι λιθολογικές τάξεις που προκύπτουν φαίνονται στον πίνακα 4.1. 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).

Πιν.4.1: 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).

4.2.3 Ταξινόμηση κατά ASTM D-2487

Με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών κατά ASTM D-2487, αρχικά γίνεται ένας κύριος διαχωρισμός, ανάλογα με τα ποσοστά των κόκκων που έχουν διάμετρο α) μεγαλύτερη του κόσκινου No. 200 (διάμετρος 0,075mm) (χονδρόκοκκα εδάφη) ή μικρότερη του κόσκινου No. 200 (λεπτόκοκκα εδάφη) και β) μεγαλύτερη (χάλικες) ή μικρότερη (άμμοι) του κόσκινου No. 4 (διάμετρος 4,75). 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 4.2.

Πιν.4.2: 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-χάλικων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
	GP	Μη διαβαθμισμένοι χάλικες, μείγμα άμμου-χάλικων 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)		
Ιλείς και άργιλοι (LL<50)	ML	Ανόργανες ιλείς και λεπτόκοκκες άμμοι, ιλυώδεις ή αργιλώδεις άμμοι ή αργιλώδεις ιλείς με μικρή πλαστικότητα
	CL	Ανόργανες άργιλοι με μικρή έως μέτρια πλαστικότητα, χαλικώδεις άργιλοι, αμμώδεις άργιλοι, ιλυώδεις άργιλοι, άργιλοι χαμηλής πλαστικότητας
	OL	Οργανικές ιλείς και οργανικές ιλυώδεις άργιλοι χαμηλής πλαστικότητας
Ιλείς και άργιλοι (LL>50)	MH	Ανόργανες ιλείς, μαρμαρυγιακές ή διατομικές λεπτόκοκκες άμμοι ή ιλυώδη εδάφη, ελαστικές ιλείς
	CH	Ανόργανες άργιλοι μεγάλης πλαστικότητας, λιπώδεις άργιλοι
	OH	Οργανικές άργιλοι μέτριας ή μεγάλης πλαστικότητας, οργανικές ιλείς
Πολύ οργανικά εδάφη	Pt	Τύρφη και άλλα οργανικά εδάφη

4.3. Χημική σύσταση

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων για τα δείγματα νερού και για τα ιζημάτα 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.4.1).



Φωτ.4.1: 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 συνδιασμός-εφαρμογή γνωστών μεθόδων των Ayranci (1977) και Kasper (1985) (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 Terashima (1979) και Warren & Carter (1975) με μερικές τροποποιήσεις (Κόταλη 1999). Ο προσδιορισμός του P έγινε φωτομετρικά ως κίτρινο βαναδομολυβδαινικό σύμπλοκο (Terashima, 1979, 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.

Αναλύσεις για τη χημική σύσταση των 12 δειγμάτων ιζήματος έγιναν και στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου Γερμανίας με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF) και συγκεκριμένα στο ινστιτούτο Γεωεπιστημών του παραπάνω Πανεπιστημίου. Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν και προπαρασκευάστηκαν κατάλληλα, αναλύθηκαν σε φασματογράφο Philips, Automatic Sequential Spectrometer PW1480.

Με τη μέθοδο XRF προσδιορίστηκε σε ppm επίσης η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Y, Zn και Zr, καθώς και 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). Στο ίδιο Ινστιτούτο, προσδιορίστηκε επίσης και η απώλεια πύρωσης (LOI) ως $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^- + \text{CO}_2$.

Ειδικά για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης As στα ιζήματα, 12 από 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.

4.4. Ορυκτολογική σύσταση

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

Η ακτινογράφιση έγινε στο εργαστήριο του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας σε περιθλασίμετρο PHILIPS τύπου PW1011, ενώ χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού CuK α 1.54184 Å και φίλτρο Ni 0.0170 mm για παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η σταθερά χρόνου ήταν T=2T και η ταχύτητα καταγραφής 1 cm/min με περιοχή σάρωσης του γωνιομέτρου 3°-63° για τα δείγματα ιζηματος και 3°-43° για τα επανθύματα. Η ακτινογράφιση έγινε με τα προγράμματα 143 και 141. 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).

Για τον προσδιορισμό των μεταλλικών ορυκτών φάσεων των ιζημάτων έγιναν λεπτές στιλπνές τομές. Το υλικό κοσκινίστηκε και το κλάσμα από 200-300 μ m διαχωρίστηκε για να γίνουν παρασκευάσματα στο εργαστήριο του τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας. Οι τομές χρησιμοποιήθηκαν για μικροσκοπική παρατήρηση σε μικροσκόπιο ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός, καθώς και για τη μελέτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), τύπου JEOL 840A με αναλυτικό σύστημα Oxford ISIS 300 του ΑΠΘ.

5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

5.1. Γεωλογική θέση της περιοχής έρευνας

Στην περιοχή απαντώνται τρεις γεωτεκτονικές ενότητες: Η μάζα της Ροδόπης, η Περιροδοπική ζώνη και οι Τριτογενείς λεκάνες. Κατά τους Κατιρτζόγλου (1986) και Μιχαήλ κ.α. (1988) η μάζα της Ροδόπης αντιπροσωπεύει το Προπαλαιοζωικό, υψηλά μεταμορφωμένο κρυσταλλικό υπόβαθρο και η Περιροδοπική ζώνη την Μεσοζωική αλπική πτύχωση και μεταμόρφωση χαμηλών πιέσεων της κατώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Γεωλογικά, η περιοχή έρευνας ανήκει στην Τριτογενή λεκάνη που δημιουργήθηκε εξαιτίας μεγάλων ρηγμάτων πάνω στη Ροδοπική μάζα.

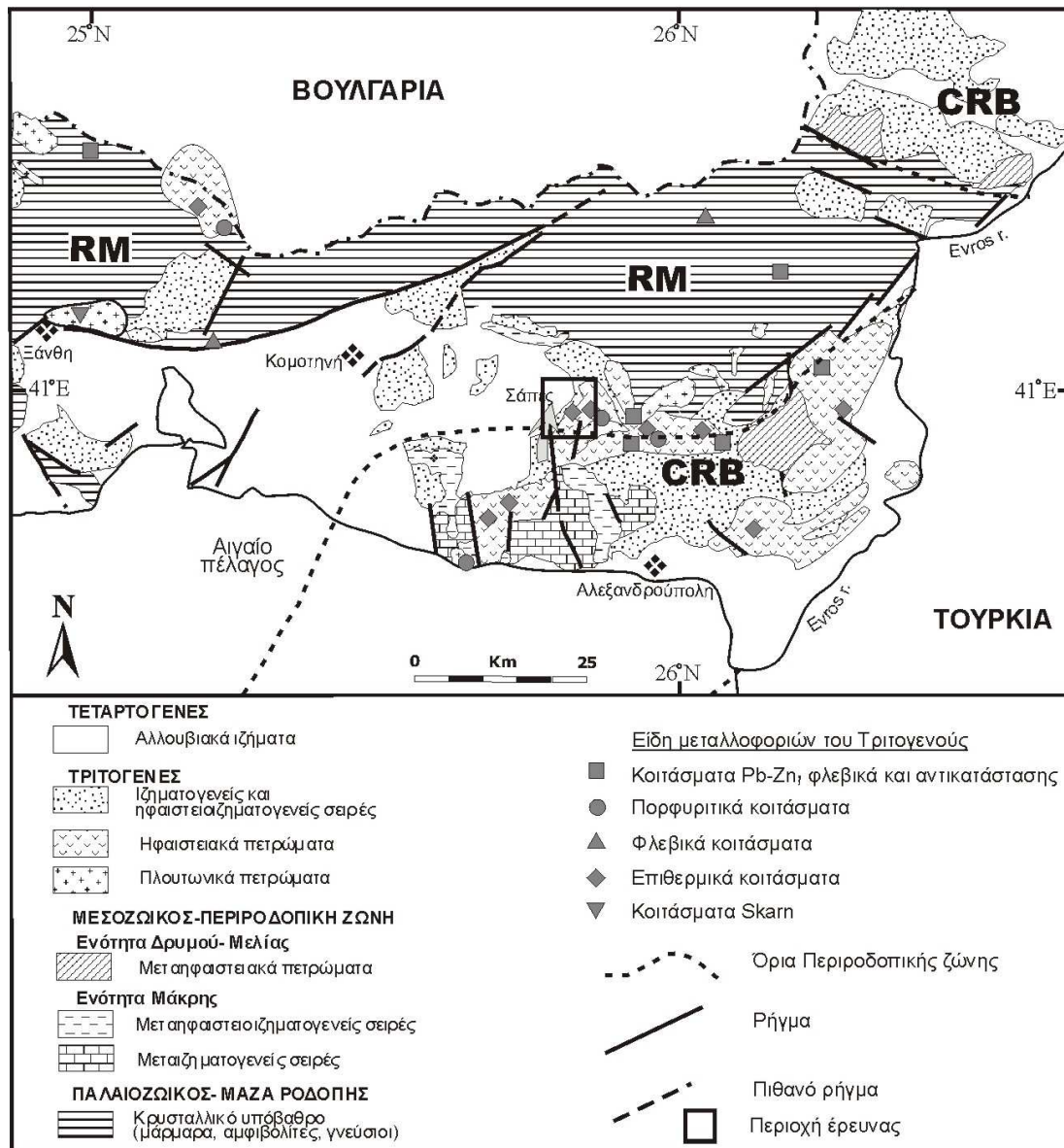
5.2. Η μάζα της Ροδόπης

Η μάζα της Ροδόπης αποτελείται σύμφωνα με τους Mposkos & Krohe (2000) από Προαλπικό (Βαρίσκιο) ηπειρωτικό φλοιό, αλπικά Μεσοζωικά ιζήματα και τοπικά υπολείμματα ωκεάνιου φλοιού που μαρτυρούν διάφορα επεισόδια μεταμόρφωσης υψηλής πίεσης. Γεωχρονολογικά στοιχεία, πίεση και θερμοκρασία, καταδεικνύουν αρκετές φάσεις υποβύθισης ηπειρωτικής πλάκας, επώθησης και επέκτασης στο Κρητιδικό και στο Τριαδικό (Dinter et al. 1995, Burg et al. 1990, Μπόσκος κ.ά. 1998). Βρίσκεται μεταξύ του Διναρικού και του αλπικού κλάδου. Εκτείνεται ανατολικά του ποταμού Στρυμώνα και σε αυτήν ανήκουν η Θάσος, τμήμα της Ανατολικής Μακεδονίας, η Θράκη και ένα τμήμα της Βουλγαρίας (Μουντράκης 1985). Περιλαμβάνει πετρώματα μέσης έως υψηλής μεταμόρφωσης, δηλαδή γνεύσιους, σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, μάρμαρα και σιπολίνες. Η γεωλογική δομή της φαίνεται στο Σχήμα 5.1.

5.2.1. Μεταμόρφωση

Η μάζα της Ελληνικής Ροδόπης χωρίζεται σε δύο τεκτονικές ενότητες: την ανώτερη ενότητα του Σιδηρόνερου στα βόρεια κατά μήκος των ελληνοβουλγαρικών συνόρων και την κατώτερη ενότητα του Παγγαίου που καταλαμβάνει τη δυτική-νοτιοδυτική Ροδόπη από τη γραμμή του Στρυμώνα μέχρι την Ξάνθη (Papanikolaou & Panagopoulos 1981).

Σύμφωνα με τους Μπόσκος κ. α. (1998), η ενότητα Παγγαίου και η τεκτονικά υπερκείμενη ενότητα Σιδηρόνερου παρουσιάζουν εμφανείς διαφορές στο βαθμό μεταμόρφωσης. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το κριτήριο για το διαχωρισμό τους. Στην πρώτη ενότητα οι μέγιστες θερμοκρασίες που επικράτησαν κατά τη μεταμόρφωση χαρακτηρίζουν συνθήκες μεταβατικής ζώνης μεταξύ πρσινοσχιστολιθικής και αμφιβολιτικής φάσης. Στη δεύτερη είχαμε μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης.



Σχ.5.1: Γεωλογική δομή της μάζας της Ροδόπης (κατά Dimadis & Zachos 1989 και Melfos et al. 2002). (CRB: Περιοδοπτική Ζώνη, RM: Μάζα Ροδόπης)

Στην ενότητα Παγγαίου, από τους κατώτερους λιθολογικούς σχηματισμούς προς τους ανώτερους, εμφανίζονται ορθογνεύσιοι, παραγνεύσιοι και μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι, εναλλαγές σχιστολίθων-μαρμάρων, παρεμβολές αμφιβολιτών και

μάρμαρα. Στην ενότητα Σιδηρόνερου αντίστοιχα εμφανίζονται μιγματίτες, εναλλαγές πηλινικών γνευσίων- αμφιβολιτών-μαρμάρων και μάρμαρα (Dimadis & Zachos 1986).

5.2.2. Μαγματισμός

Στη μάζα της Ροδόπης, έντονη είναι η παρουσία πυριγενών πετρωμάτων όξινης και ενδιάμεσης σύστασης, ενώ συνοδεύονται και από λίγες εμφανίσεις βασικών. Τα πλουτωνικά πετρώματα είναι γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες διορίτες και γάββροι. Μερικές από τις εμφανίσεις αυτές είναι της Ξάνθης, της Καβάλας, του Παρανεστίου και της Βροντούς. Τα ηφαιστειακά είναι ρυόλιθοι, ανδεσίτες και δακίτες. Κάποιες από αυτές τις εμφανίσεις βρίσκονται στις Φέρες, στην Αισίμη και στο Καλότυχο (Σχ.5.2). Η ηλικία ορισμένων από τους πλουτωνίτες αυτούς πιστεύεται ότι είναι Ηωκαινική-Ολιγοκαινική (Innocenti et al. 1984, Soldatos & Christofides 1986, Del Moro et al. 1988, Christofides 1990, Eleftheriadis 1990, Christofides et al. 1998).

5.3. Περιροδοπική ζώνη

Η Περιροδοπική θεωρείται από τους Kauffmann et al. 1976, ως η εσωτερικότερη από τις Ελληνίδες ζώνες. Εκτείνεται από τη λίμνη Δοϊράνη προς τα ΝΑ στη χερσόνησο της Σιθωνίας, κάμπτεται προς τα ΒΑ και καταλήγει στην Ανατολική Θράκη (Αλεξανδρούπολη) και τη Σαμοθράκη. Σύμφωνα με τον Παπαδόπουλο (1980, 1982) περιβάλλει τη Σεβομακεδονική ζώνη και τη μάζα της Ροδόπης με τεκτονική επαφή.

Η Περιροδοπική ζώνη έχει μελετηθεί κυρίως στο χώρο της Μακεδονίας από τους Kockel et al. (1971) και χωρίζεται στις ενότητες Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά, Μελισσοχωρίου-Χολωμόντα και Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη. Στο χώρο της ανατολικής Ροδόπης ο Παπαδόπουλος (1980, 1982) τη διαιρεί σε δύο ενότητες, την ενότητα Μάκρης και την ενότητα Δρυμού-Μελίας.

5.3.1. Ενότητα Μάκρης

Γεωγραφικά, η ενότητα Μάκρης τοποθετείται δυτικά της Αλεξανδρούπολης και εκτείνεται ανατολικά μέχρι το όρος Ίσμαρος του Νομού Ροδόπης. Σύμφωνα με τον Παπαδόπουλο (1982), βρίσκεται σε ασυμφωνία με τη μάζα της Ροδόπης και αποτελείται από δύο σειρές, την υποκείμενη μεταϊζηματογενή σειρά και την υπερκείμενη μεταηφαιστειοϊζηματογενή σειρά ή σειρά πρασινοσχιστόλιθων. Σύμφωνα με τον Μαγκανά (1988), οι πρωτόλιθοι των πετρωμάτων αυτών ήταν

ηφαιστειακά πετρώματα βασικής έως ενδιάμεσης σύστασης, χωρίς να αποκλείεται η πυροκλαστική προέλευση.

Ο Ιωαννίδης (1998) διακρίνει από τους βαθύτερους προς τους ανώτερους ορίζοντες τις παρακάτω λιθολογικές σειρές:

- Κρυσταλλοσχιστώδεις σχηματισμοί με μιγματιτικούς γνεύσιους και οφθαλμογνεύσιους.
- Μετακροκαλοπαγή έως μεταγραουβάκες. Στη σειρά αυτή εντάσσονται και κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι έως μάρμαρα, φυλλίτες, αργιλικόι σχίστες και πρασινόλιθοι.
- Επικλυσιγενείς μαζώδεις ασβεστόλιθοι, οι οποίοι δεν παρουσιάζουν στοιχεία μεταμόρφωσης και πλαστικής παραμόρφωσης.
- Λεπτοστρωματώδεις έως λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθοι Ηωκαινικής ηλικίας, χωρίς παραμόρφωση και μεταμόρφωση.

Η ηλικία της ενότητας Μάκρης υπολογίζεται από Περμοτριάδική μέχρι Κάτω Κρητιδική (Μαράτος & Ανδρονόπουλος 1964α, β, Κουρή 1980, Παπαδόπουλος 1982, Biggazzi et al. 1989, Ιωαννίδης 1998). Η μεταμόρφωσή της θεωρείται χαμηλού έως μέσου βαθμού (Μαράτος & Ανδρονόπουλος 1964α, β, Κουρή 1980, Παπαδόπουλος 1982, Cheliotis 1986, Μαγκανάς 1988, Papadopoulos et al. 1989, Ιωαννίδης 1998).

5.3.2. Ενότητα Δρυμού-Μελίας

Η ενότητα Δρυμού-Μελίας βρίσκεται βόρεια και βορειοανατολικά της Αλεξανδρούπολης. Σύμφωνα με τον Παπαδόπουλο (1982), τα πετρώματά της επικάθονται ασύμφωνα στην ενότητα Μάκρης.

Σύμφωνα με τους Κουρή (1980) και Παπαδόπουλο (1982) αποτελείται από γραουβάκες, χαλαζιακούς ψαμμίτες, χαλαζίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους και ένα μικρό κροκαλοπαγές βάσης. Οι Cheliotis (1986) και Μαγκανάς (1988) συμφωνούν πως το κατώτερο τμήμα της ενότητας αποτελείται από βασικές ή ενδιάμεσες λάβες. Το ανώτερο τμήμα της ενότητας Δρυμού-Μελίας αποτελείται από μια ιζηματογενή ακολουθία με μαύρους-σκοτεινότεφρους φυλλίτες, φακούς κερατόλιθου, οργανικό υλικό και παρεμβολές κροκαλοπαγών (Cheliotis 1986).

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της ενότητας Δρυμού-Μελίας έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση (Cheliotis 1986, Μαγκανάς 1988).

Για την ηλικία της ενότητας Δρυμού-Μελίας έχουν εκφραστεί διαφορετικές απόψεις. Οι περισσότεροι ερευνητές δίνουν ηλικίες του Μεσοζωϊκού (Ιουρασικό-

Κρητιδικό) (Korpp 1965, Κουρής 1980, Παπαδόπουλος 1980, 1982). Οι Μαράτος και Ανδρονόπουλος (1964γ) την κατατάσσουν στο Άνω Ηώκαινο.

5.4. Τριτογενείς Λεκάνες

Η δημιουργία των Τριτογενών λεκανών της Θράκης, έγινε στο χώρο του Βορείου Αιγαίου από το Μέσο Ηώκαινο έως το Πλειόκαινο και συνδέεται με την αλπική ορογένεση και ειδικότερα με την ταφρογενετική τεκτονική των ρηξιγενών φάσεων. Χαρακτηρίζονται από μια έντονη συνιζηματογενή τεκτονική δραστηριότητα με απότομες και συχνές εναλλαγές λιθοφάσεων και ιζήματα απόσυρσης-επίκλησης (Παπαδόπουλος 1980 & 1982, Frass et al. 1990). Η παρουσία μαγματικών πετρωμάτων στη δομή τους, δηλώνει ένα παλαιογεωγραφικό περιβάλλον ενεργού ηπειρωτικού περιθωρίου σαν αποτέλεσμα της σύγκλισης της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας με την Ευρασιατική (Innocenti et al 1982, Fytikas et al. 1984, Pe-Piper et al. 1998). Εκεί σχηματίστηκε μια ζώνη εφελκυσμού. Οι εφελκυστικές δυνάμεις οδήγησαν στη λέπτυνση του φλοιού και στην άνοδο μανδυακού υλικού. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα εκδηλώθηκε κατά μήκος ενός τόξου 800 km, το οποίο εκτείνεται από τα δυτικά στη βόρεια Τουρκία, περνάει από τη μάζα της Ροδόπης και κάμπτεται προς τα βόρεια στη Γιουγκοσλαβία (Bridges et al. 1997). Σύμφωνα με τους Innocenti et al. (1984), Soldatos & Christofides (1986), Del Moro et al. (1988), Christofides (1990), Eleftheriadis (1990), Christofides et al. (1998), ο Τριτογενής μαγματισμός εξελίχθηκε σε τρεις διαδοχικές φάσεις: Η πρώτη φάση διήρκεσε από το Μέσο μέχρι το Άνω Ηώκαινο, η δεύτερη από Κάτω έως το Μέσο Ολιγόκαινο και η τρίτη έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια του Πλειοκαίνου.

5.4.1. Πρώτη φάση

Η πρώτη φάση (Μέσο-Άνω Ηώκαινο) έδωσε πυροκλαστικά πετρώματα και ηφαιστίτες, ενώ τότε δημιουργήθηκαν και οι επιμέρους εφελκυστικές λεκάνες Αισύμης-Κίρκης, Σαπών-Γρατινής-Πάντερμα και Βυρίνης-Σουφλίου (Μιχαήλ κ.α., 1988). Τα ιζήματα που σχετίζονται με αυτή τη φάση είναι κροκαλοπαγή, μάργες και νουμμουλιτοφόροι ασβεστόλιθοι. Στα ανώτερα στρώματα υπάρχει μια σειρά κροκαλοπαγών, αργιλικών σχιστόλιθων και ψαμμιτών (Fytikas et al. 1984).

Σύμφωνα με τον Παπαδόπουλο (1982), στην πρώτη αυτή φάση ανήκει και το τεκτονικό βύθισμα Κίρκης-Αισύμης-Λευκίμης-Φερρών στο οποίο η ιζηματογένεση και η ηφαιστειότητα άρχισαν κατά το Μέσο Ηώκαινο. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα συνεχίστηκε μέχρι το Ολιγόκαινο με την παρουσία πετρωμάτων ανδεσιτικής,

δακτιτικής και ρυολιθικής σύστασης. Παράλληλη ηφαιστειακή δραστηριότητα (Μέσο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο) που έδωσε πετρώματα παρόμοιας σύστασης εκδηλώθηκε και στο τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών, ανατολικά της Μαρώνειας (Frass et al. 1990).

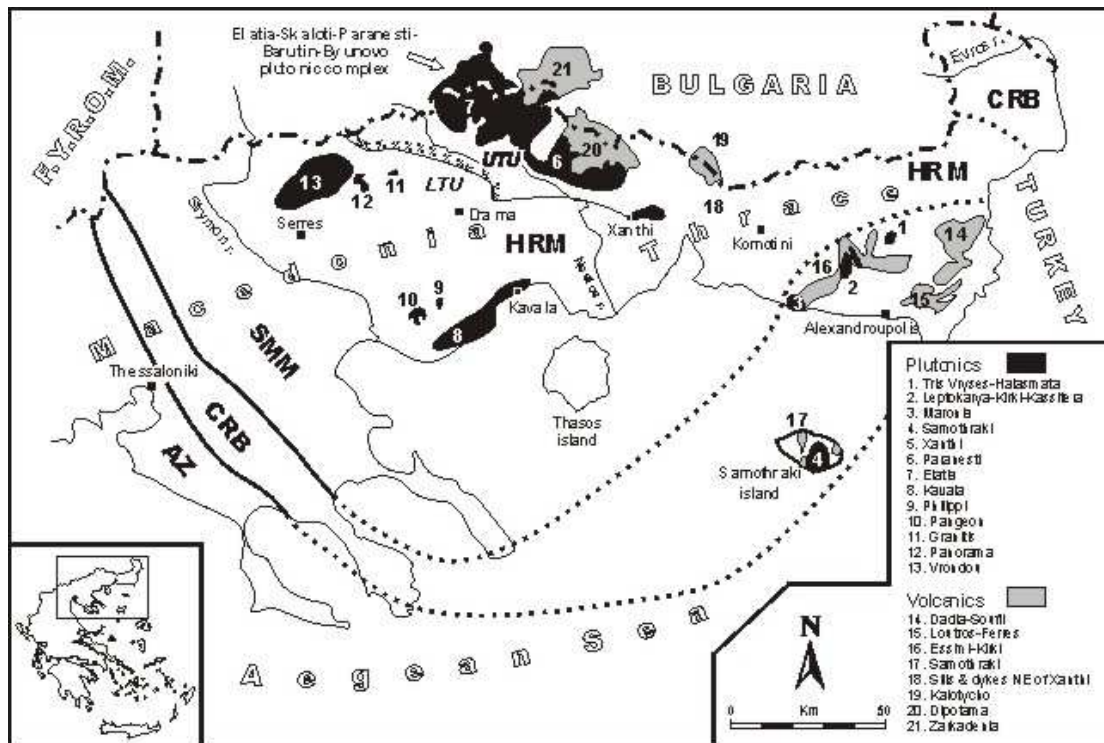
5.4.2. Δεύτερη φάση

Η δεύτερη φάση (Κάτω-Μέσο Ολιγόκαινο) είναι η κυριότερη. Η ανάπτυξη των πλουτώνιων σωμάτων (Κασσιτερές-Λεπτοκαρυά-Τρείς Βρύσες) είναι παράλληλη με την εμφάνιση των ηφαιστιτών και των ζωνών εξαλλοίωσης κατά μήκος τεκτονικών ρηξιγενών ζωνών (Μιχαήλ κ.α. 1988). Οι σχηματισμοί έχουν σύσταση ανδεσιτική, δακτιτική και ρυολιθική και εμφανίζονται με μορφή τόφφων, ηφαιστειακών λατυποπαγών, δόμων και φλεβών ρυολιθικού πορφύρη και γρανιτοειδών σωρών (Fytikas et al. 1984).

Οι πλουτωνίτες της Θράκης έγιναν αντικείμενο μελέτης από πολλούς ερευνητές (Σιδέρης 1975, Χριστοφίδης 1977, Κυριακόπουλος 1987, Del Moro et al. 1988, Δορυφόρου 1990, Jones et al. 1992). Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς, οι ηλικίες των πλουτώνιων σωμάτων κυμαίνονται από 28 έως 32 Ma (Άνω Ολιγόκαινο). Η σύστασή τους ποικίλει από χαλαζιακούς γάββρους έως γρανοδιορίτες, αλλά οι χαλαζιακοί μονζονίτες υπερτερούν. Οι διεισδύσεις εντοπίζονται στις περιοχές Τρείς Βρύσες, Χαλάσματα, Κασσιτερές, Μαρώνεια, Σαμοθράκη, Ξάνθη, Παρανέστι, Ελατειά, Καβάλα και Βροντού (Christofides et al. 1998). Στο σχήμα 5.2 φαίνεται η κατανομή τους στην περιοχή της ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης.

5.3. Τρίτη φάση

Η Τρίτη φάση (Πλειόκαινο) δημιούργησε εσωτερικές λεκάνες με όξιους ηφαιστίτες και πυροκλαστίτες (Αγνάντια-Δωρικό, Αλεξανδρούπολη) (Μιχαήλ κ.α. 1988). Τα ιζήματα της τρίτης φάσης καλύπτουν τα προηγούμενα και αντιπροσωπεύουν τόσο ηπειρωτικές, όσο και θαλάσσιες φάσεις. Η απόθεσή τους συνδέεται με μια σειρά λεκανών που ορίζονται από συνιζηματογενή κανονικά ρήγματα κυρίως ΒΒΑ ή ΒΒΔ διεύθυνσης (Bridges et al. 1997).



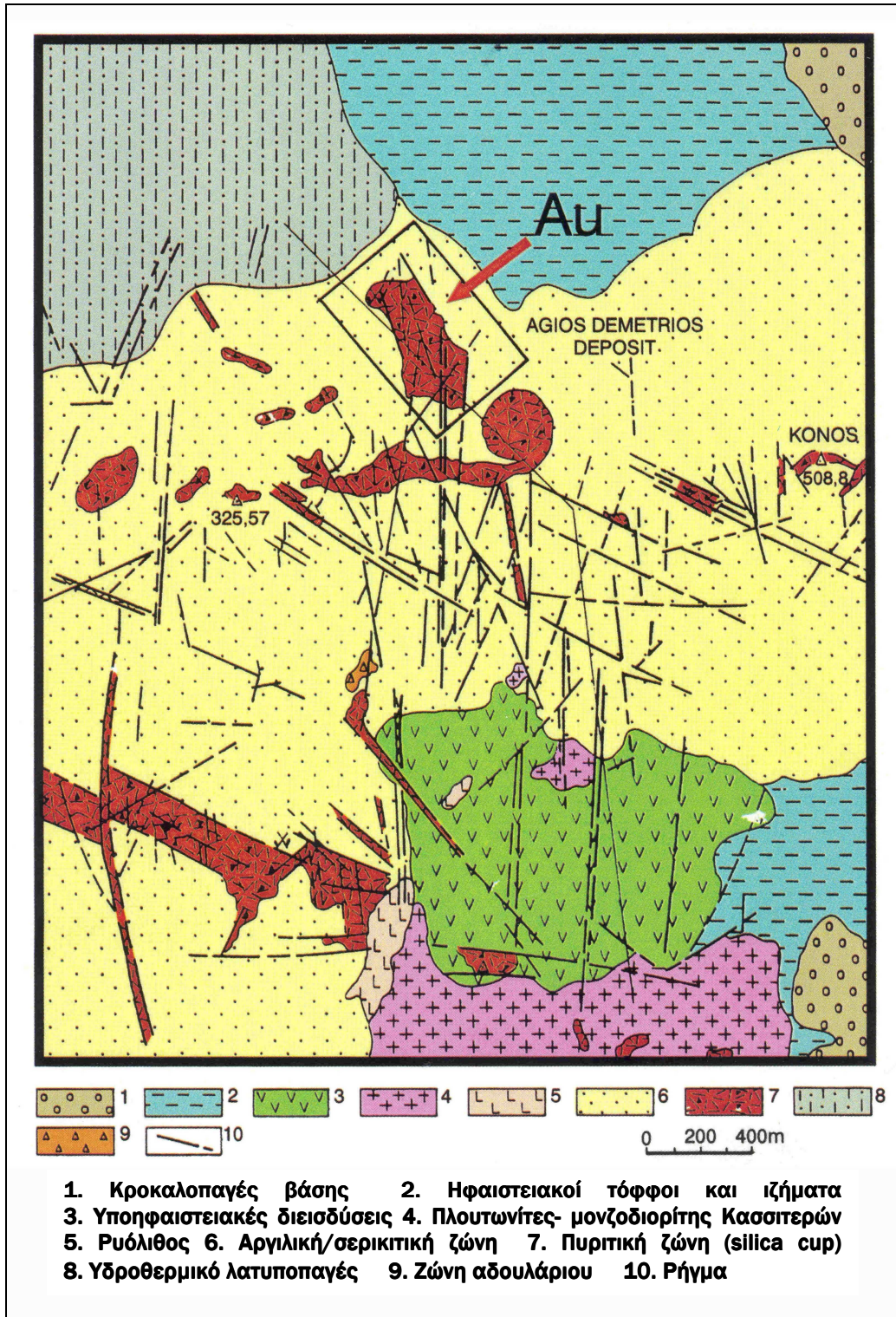
Σχ.5.2: Κατανομή πλουτωνιτών και ηφαιστειτών στην περιοχή Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης (κατά Christofides et al. 1998) (CRB:Περιροδοπτική Ζώνη, HRM:Μάζα Ροδόπης, SMM:Σερβομακεδονική ζώνη, AZ:Ζώνη Αξίου, UTU:Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα, LTU:Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα).

5.5. Η γεωλογία της περιοχής Κώνου

Η περιοχή του Κώνου ανήκει στις Τριτογενείς ηφαιστειοιζηματογενείς λεκάνες της Δυτικής Θράκης (Μιχαήλ κ. ά. 1988). Στο χάρτη του σχήματος 5.3 παρατίθενται όλοι οι γεωλογικοί σχηματισμοί που δομούν την ευρύτερη περιοχή του Κώνου.

Η περιοχή Κώνου βρίσκεται στα όρια των λεκανών Κομοτηνής-Σαπών και Κίρκης-Αισύμης και χαρακτηρίζεται από γραμμικές εμφανίσεις ηφαιστιτών με ανάπτυξη ΒΔ, οι οποίοι αναπτύσσονται κατά μήκος επαναδραστηριοποιημένων ρηγμάτων του υποβάθρου της μάζας της Ροδόπης. Στο νοτιότερο μέρος της περιοχής εμφανίζεται το υπόβαθρο των σχιστολίθων της ενότητας Μάκρης που τοπικά σκεπάζεται από το κροκαλοπαγές βάσης του Ηωκαίνου (Shawh & Constantinides 2001).

Σύμφωνα με πολλούς ερευνητές (Μιχαήλ κ.ά. 1988, Arikas & Voudouris 1998, Shawh & Constantinides 2001, Bridges et al. 1997), το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής καλύπτεται από μια σειρά ιζημάτων καθώς και ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων ηλικίας Ολιγοκαίνου τα οποία έχουν υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση. Η φύση και η κατανομή των πετρολογικών αυτών τύπων δείχνει μια στρωματοποιημένη ηφαιστειακή ακολουθία.



Σχ.5.3: Γεωλογικός και κοιτασματολογικός χάρτης περιοχής Κώνου Σαππών Ν. Ροδότης (κλίμακα 1:20000) (κατά Voudouris 1993, Michael et al. 1995, Shawh & Constadinides 2001 με τροποποιήσεις).

Το ηφαιστειακό κέντρο βρίσκεται στα ΑΒΑ της περιοχής. Με αυτό σχετίζονται μια εμφάνιση ρυοδακίτη στο νότιο τμήμα της περιοχής που διασχίζει εξαλλοιωμένους τόφφους καθώς και μονζοδιωριτικές διεισδύσεις Ολιγοκαινικής ηλικίας. Το νεότερο

πέτρωμα είναι ένα κροκαλοπαγές που αναπτύσσεται μεμονωμένα και έχει ηλικία Άνω Νεογενούς-Κάτω Τεταρτογενούς. Το δυτικό μέρος της περιοχής καλύπτεται από αλλουβιακά ιζήματα του Τεταρτογενούς.

Στην περιοχή και κυρίως στις κορυφές των λόφων επικάθονται σε κοινό επίπεδο που βυθίζεται προς τα δυτικά, μεγάλα κομμάτια πυριτωμένων κλαστικών λατυποπαγών (silica cups). Αυτά, σύμφωνα με τους Bridges et al. (1997), φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν σημεία διαφυγής από έναν υδροφόρο ορίζοντα ο οποίος βρισκόταν σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

Η τεκτονική δραστηριότητα στην περιοχή χρονολογείται σε δύο εποχές. Η πρώτη σχετίζεται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα στην περιοχή και έχει διεύθυνση Α-Δ. Με αυτή συνδέονται οι ζώνες εξαλλοίωσης (πυριτική, αλουνιτική). Η δεύτερη είναι νεότερη και με αυτή συνδέονται τα ρήγματα Β-Ν (Μιχαήλ κ.ά. 1988).

5.5.1. Ζώνες εξαλλοίωσης

Όπως αναφέρθηκε, το μεγαλύτερο μέρος των ηφαιστιτών έχει υποστεί υδροθερμική εξαλλοίωση. Σύμφωνα με τους Bridges et al. (1997), η ζώνη πυριτικής εξαλλοίωσης είναι περιορισμένη και περιλαμβάνει χαλαζία, αλουνίτη, διάσπορο, κορούνδιο, σιδηροπυρίτη και χρυσό. Η αλουνιτική είναι ευρέως διαδεδομένη και βρίσκεται τόσο περιφερειακά, όσο και κάτω από τις ζώνες πυριτίωσης. Χαρακτηρίζεται από τα ορυκτά αλουνίτη, χαλαζία και καολινίτη. Η αργιλική-σερικιτική καλύπτει αρκετά τετραγωνικά χιλιόμετρα. Τυπικά ορυκτά της είναι ο σερικήτης, ο καολινίτης, ο ιλλίτης, το διάσπορο, ο μοντμοριλονίτης, ο αλβίτης, ο χαλαζίας, ο σιδηροπυρίτης και λίγος χρυσός. Κατά τους Shawh & Constantinides (2001), η προπυλιτική ζώνη περιορίζεται στο βορειότερο άκρο με υπολειμματικούς φακούς σε περιοχές αργιλικών εξαλλοιώσεων και περιλαμβάνει χλωρίτη, αλβίτη, ζοισίτη, χαλαζία, σιδηροπυρίτη και αδουλάριο.

5.6. Μεταλλοφόρες εμφανίσεις

Στην περιοχή εντοπίζονται μεταλλοφορίες βασικών μετάλλων επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου, οι οποίες συνδέονται με το μαγματισμό ορογενετικού τόξου που αναπτύχθηκε στη Ροδόπη κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς (Arikas 1981, Vavelidis et al. 1989, Arvanitides et al. 1989, Voudouris 1993, Μέλφος 1995, Arikas & Voudouris 1998, Skarpelis 1999, Skarpelis & Voudouris 2000). Τα πετρώματα με τα οποία σχετίζονται είναι υποηφαιστειακά ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα (Del Moro et al. 1988, Eleftheriadis 1990, Christofides 1996, Christofides et al. 1998). Κατά τη

διάρκεια των τελευταίων ετών, οι μεταλλοφορίες αυτές έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές (Voudouris 1997, Arikas & Voudouris 1998, Skarpelis et al. 1999, Shawh & Constantinides 2001, Melfos et al. 2002). Στο σχήμα 5.1 σημειώνονται όλες οι μεταλλοφόρες θέσεις που έχουν εντοπιστεί στην ευρύτερη περιοχή έρευνας.

Σύμφωνα με τον Voudouris (1997), στην περιοχή Κώνου-Κασσιτερών υπάρχουν μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu και επιθερμικού Au τύπων υψηλού και χαμηλού θείου. Οι μεταλλοφορίες αυτές συνδέονται με τις υδροθερμικές εξαλλοιώσεις ασβεσταλκαλικών μαγματικών πετρωμάτων όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης. Τα κυρίαρχα πετρώματα της περιοχής είναι λάβες και πυροκλαστίτες ανδεσιτικής έως δακιτικής σύστασης και υποηφαιστίτες μονζοδιοριτικής και διοριτικής σύστασης. Οι ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης είναι οι: πυριτική, προχωρημένη αργιλική, αργιλική, σερικιτική, αλβιτική/ποτασσική, καλιούχου αστρίου, ενδιάμεση αργιλική και προπυλιτική (Arikas & Voudouris 1998).

Στην περιοχή Σαπών-Κώνου που είναι και η περιοχή μελέτης, έχουν εντοπιστεί τρία κοιτάσματα επιθερμικής μεταλλοφορίας Au (Σχ.5.5): ο Άγιος Δημήτριος, η Οχιά και το Scarp (Voudouris et al 2003). Στην περιοχή κυριαρχούν ηφαιστειακά και πυροκλαστικά πετρώματα ανδεσιτικής και ρυοδακιτικής σύστασης. Οι κύριες ζώνες εξαλλοιώσεων που αναφέρουν οι Voudouris et al (2003) είναι η πυριτική, η αργιλική και η σερικιτική. Η πυριτική εξαλλοίωση εμφανίζεται με τη μορφή πυριτικών καλυμμάτων. Τα συνολικά αποθέματα σύμφωνα με τους Shawh & Constadinides (2001) είναι 1.2 εκατομμύρια τόνοι με 18.4 g/t Au και 9.4 g/t Ag στην Οχιά και 264.000 τόνοι με 3.5 g/t Au και 5.1 g/t Ag στον Άγιο Δημήτριο και στο Scarp.

6. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

6.1. Γενικά

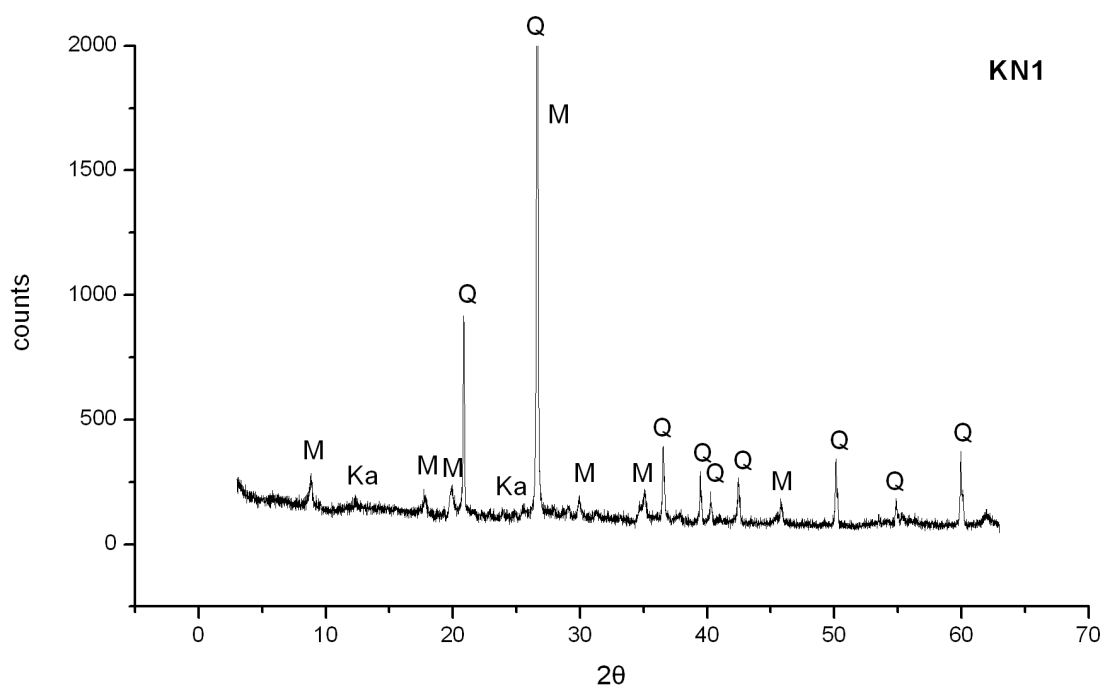
Η ακτινογράφιση των δειγμάτων ιζήματος έγινε προκειμένου να προσδιοριστεί σε πρώτη φάση η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων. Η ορυκτολογική μελέτη συμπληρώθηκε και ολοκληρώθηκε με τη μικροσκοπική μελέτη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, στη σύσταση των δειγμάτων μετέχουν κατά σειρά συχνότητας τα ορυκτά: χαλαζίας, μοσχοβίτης-σερικήτης, χλωρίτης-μοντμοριλονίτης, πλαγιόκλαστα, καολινίτης, επίδοτο, βιοτίτης, κορδιερίτης, διάσπορο, κεροστίλβη, καλιούχος άστριος, πυροφυλλίτης, γύψος, πυρόξενος και αλουνίτης. Επίσης τα μεταλλικά ορυκτά που εντοπίστηκαν σε όλα σχεδόν τα δείγματα είναι ο σιδηροπυρίτης, ο μαγνητίτης, ο αιματίτης και ο λειμωνίτης και σε σπάνιες περιπτώσεις χρυσός.

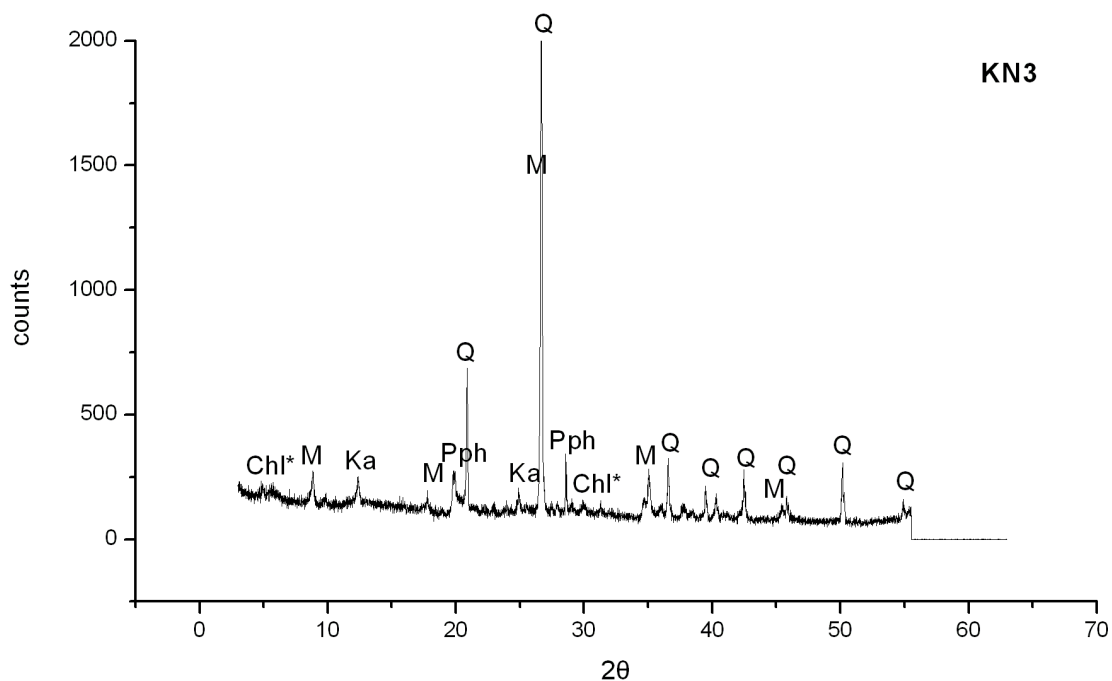
6.2. Ακτινογραφική εξέταση

Στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων ιζήματος ένα αρκετά υψηλό ποσοστό συμμετοχής καταλαμβάνουν τα δευτερογενή ορυκτά που είναι αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης των πρωτογενών ορυκτών των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας. Έτσι, ο καολινίτης και ο σερικήτης είναι αποτέλεσμα της αλλοίωσης των αστρίων και των πλαγιοκλάστων, ενώ ο χλωρίτης του βιοτίτη. Άλλα δευτερογενή ορυκτά είναι το επίδοτο και ο πυροφυλλίτης που αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης κυρίως των αστρίων αλλά και του βιοτίτη και της κεροστίλβης.

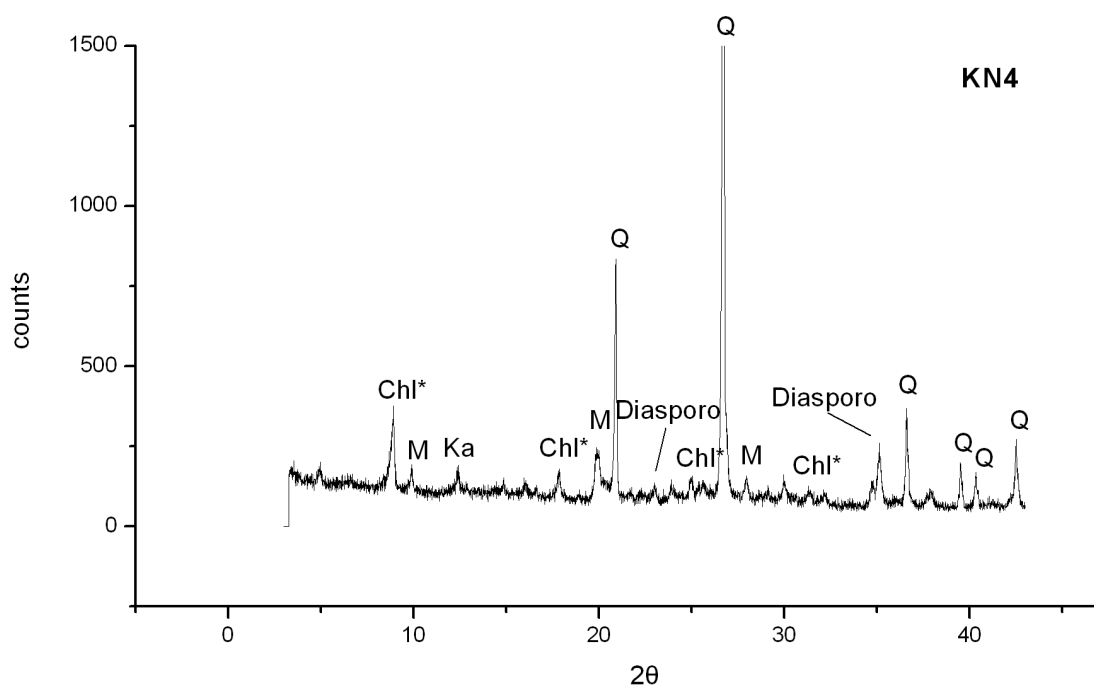
Στη συνέχεια παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα όλων των δειγμάτων και η περιγραφή της ορυκτολογικής σύστασης όπως προκύπτει από αυτά. Όπου Q=χαλαζίας, M=μοσχοβίτης-σερικήτης, Chl*=χλωρίτης-μοντμοριλονίτης, Ka=Καολινίτης, Pph=Πυροφυλλίτης, Diasporo=Διάσπορο, Pl=Πλαγιόκλαστο, G=γύψος, KF=καλιούχος άστριος, Ep=επίδοτο, Amph=αμφίβολος, Cord=κορδιερίτης, Al=αλουνίτης).



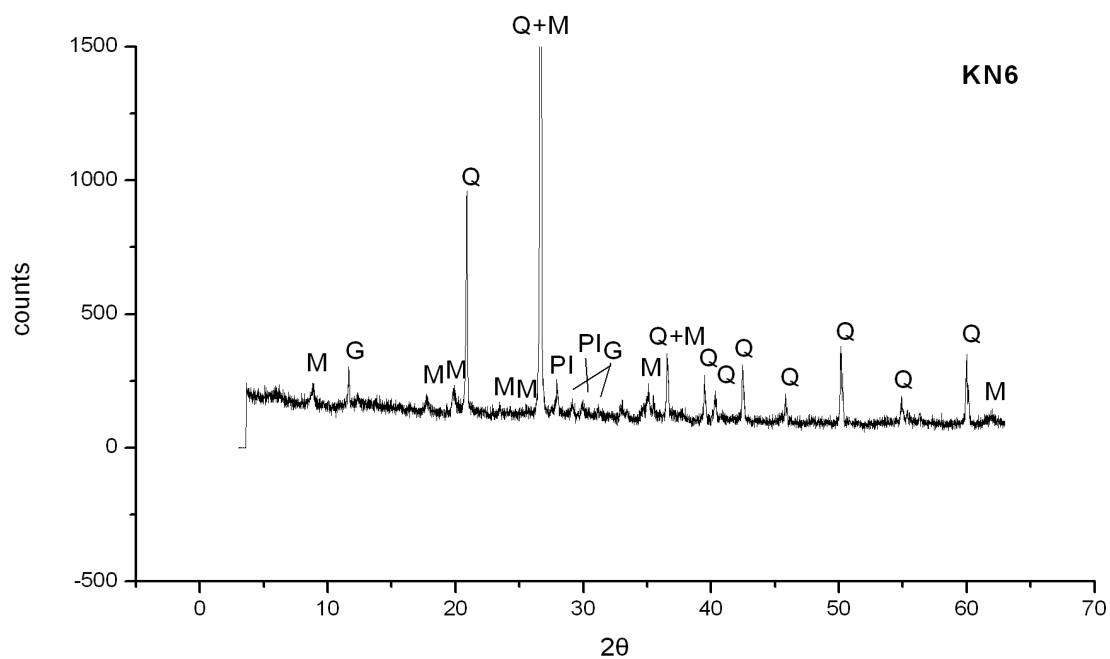
Σχ.6.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN1. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη και καολινίτη.



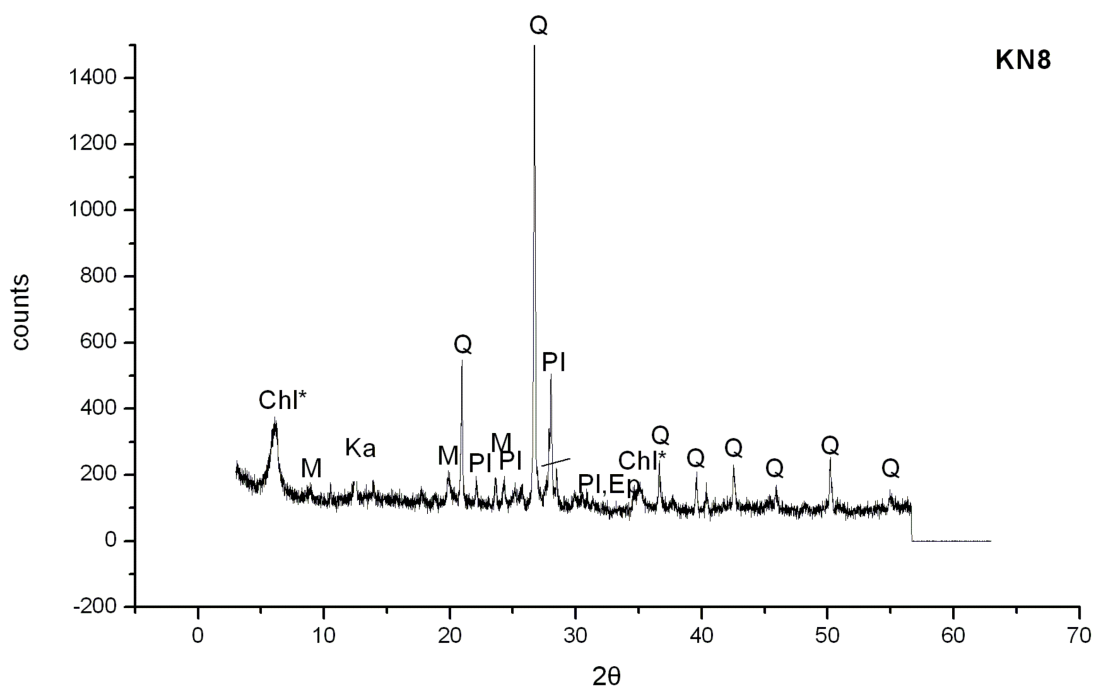
Σχ.6.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN3. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη και πυροφυλλίτη.



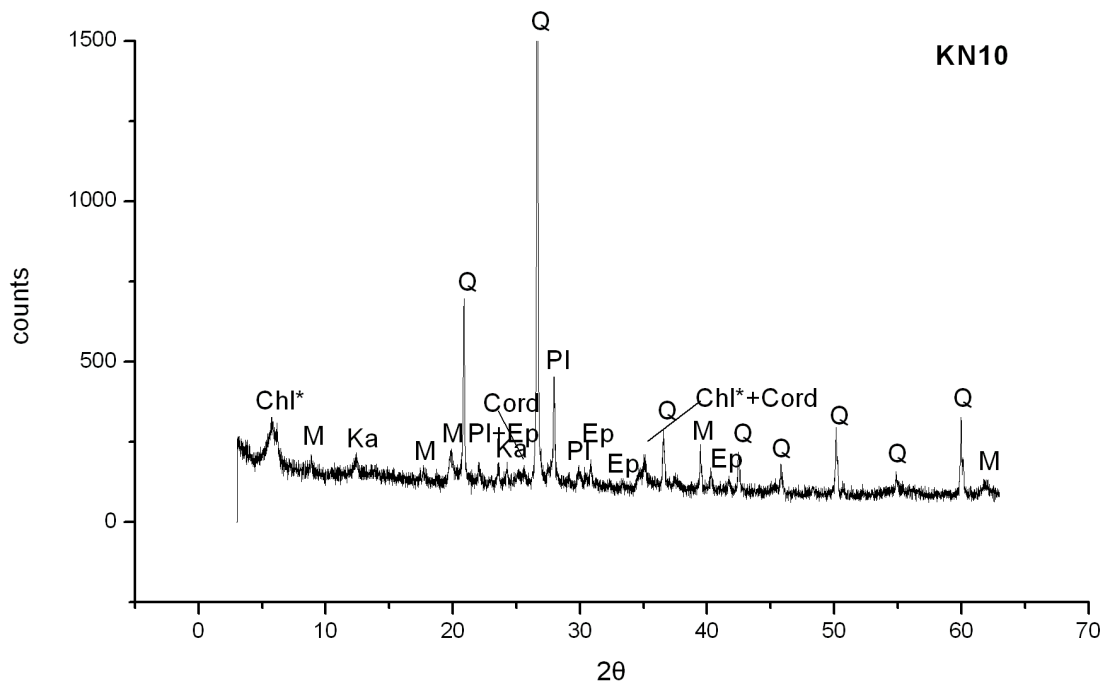
Σχ.6.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN4. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη και διάσπορο.



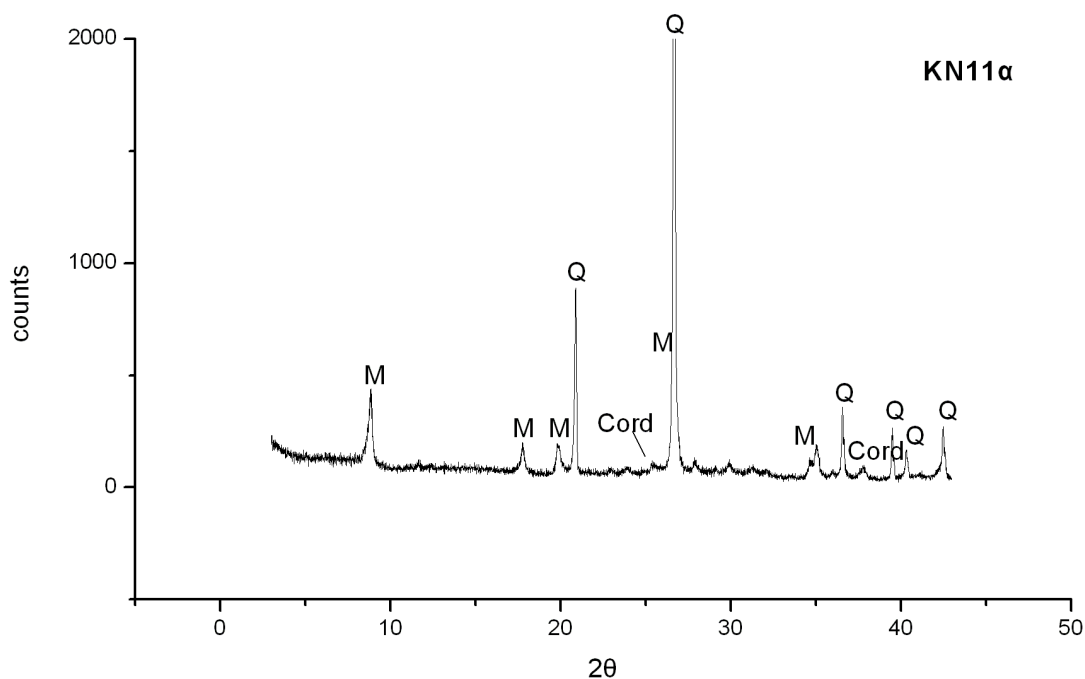
Σχ.6.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN6. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, πλαγιόκλαστο και γύψο.



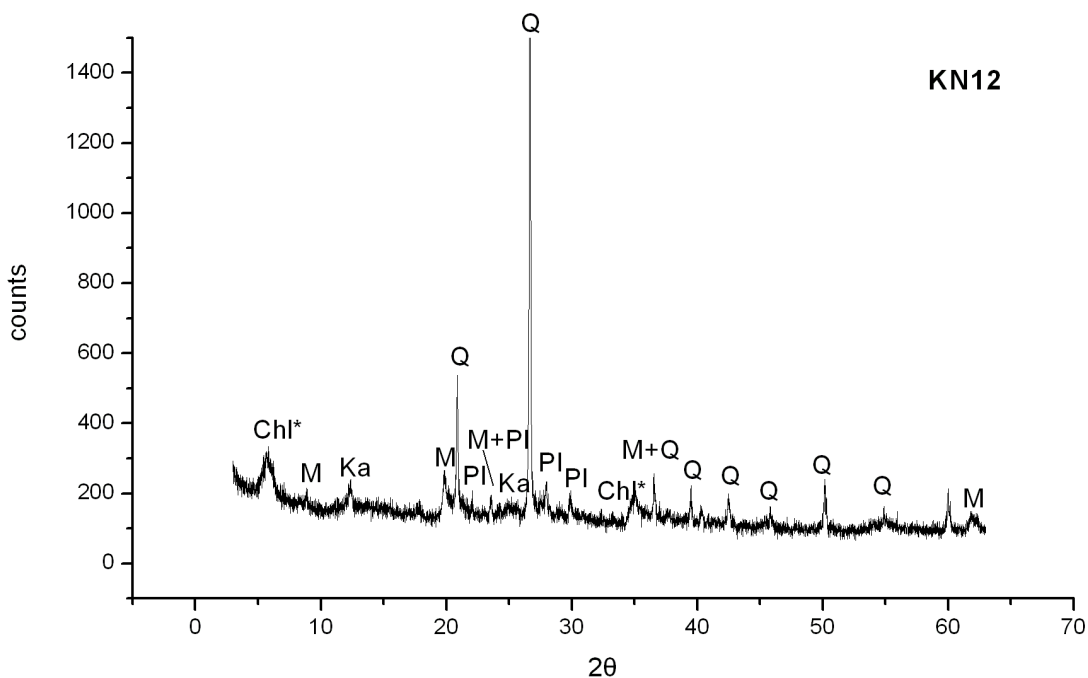
Σχ.6.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN8. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο και επίδοτο.



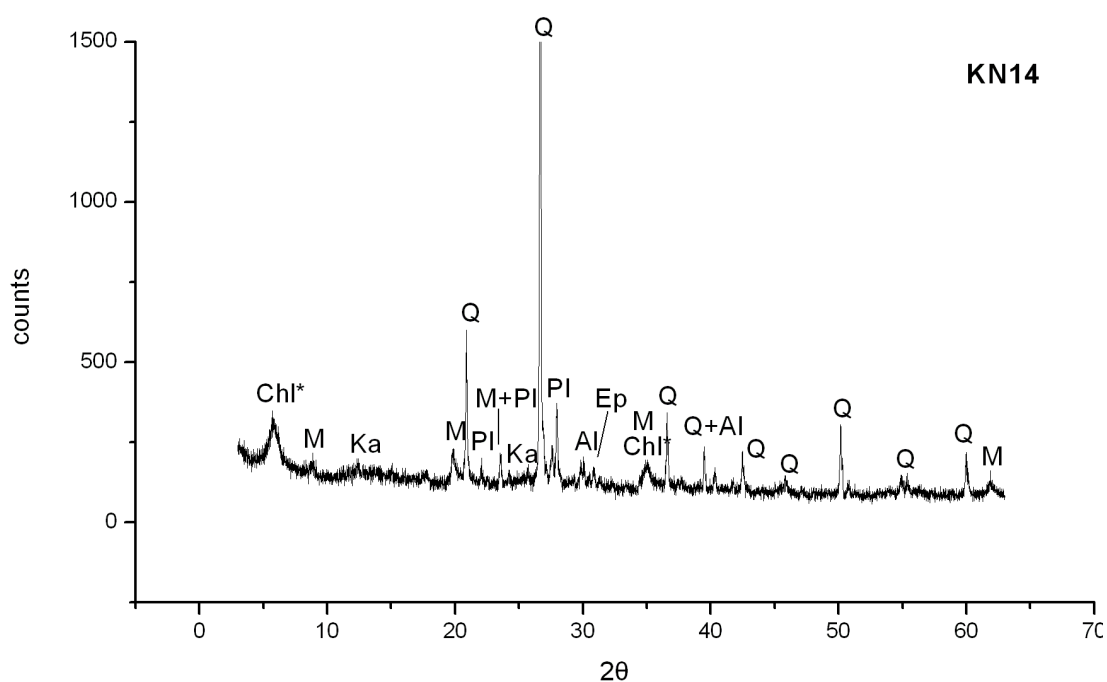
Σχ.6.6: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN10. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο, επίδοτο και κορδιερίτη.



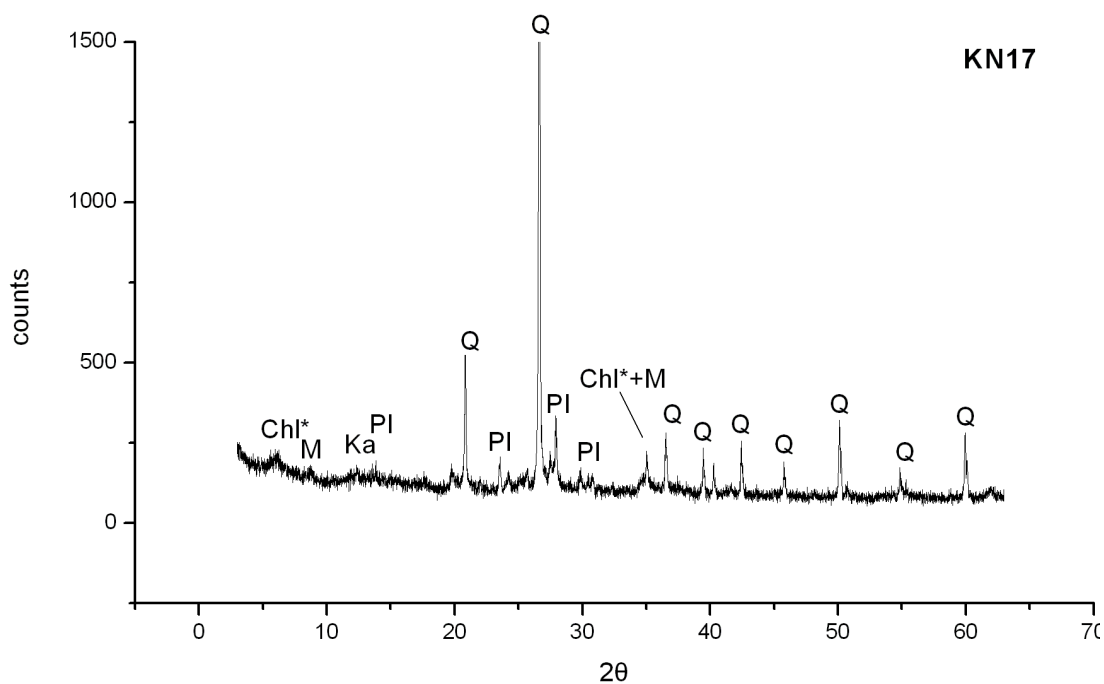
Σχ.6.7: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN11α. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη και κορδιερίτη.



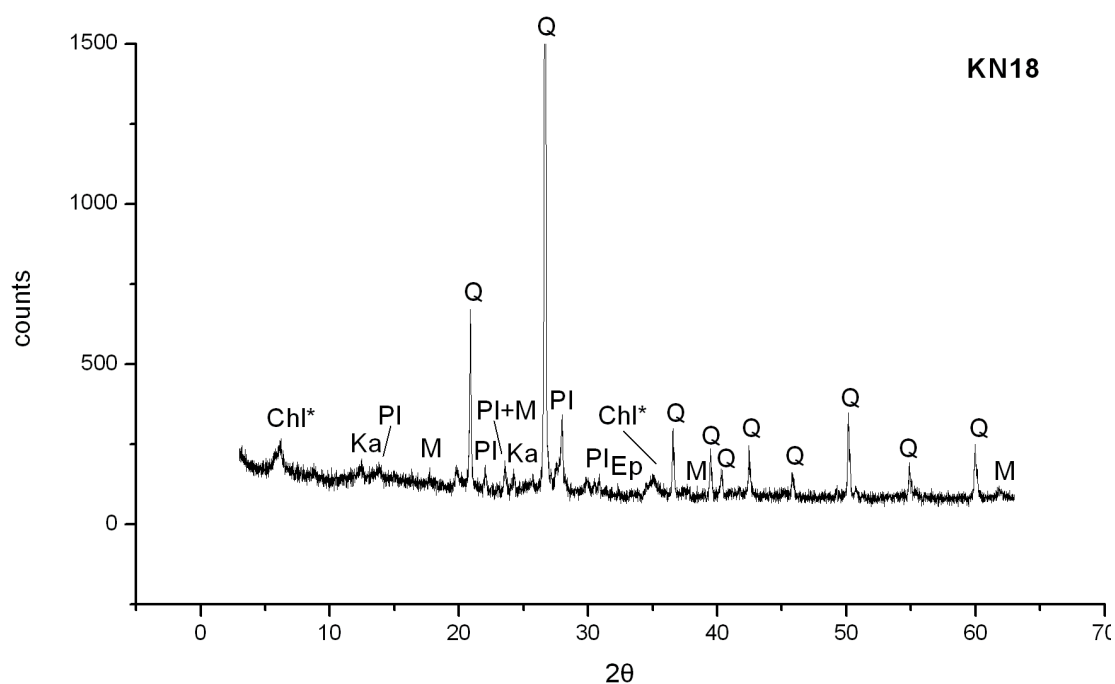
Σχ.6.8: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN12. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη και πλαγιόκλαστο.



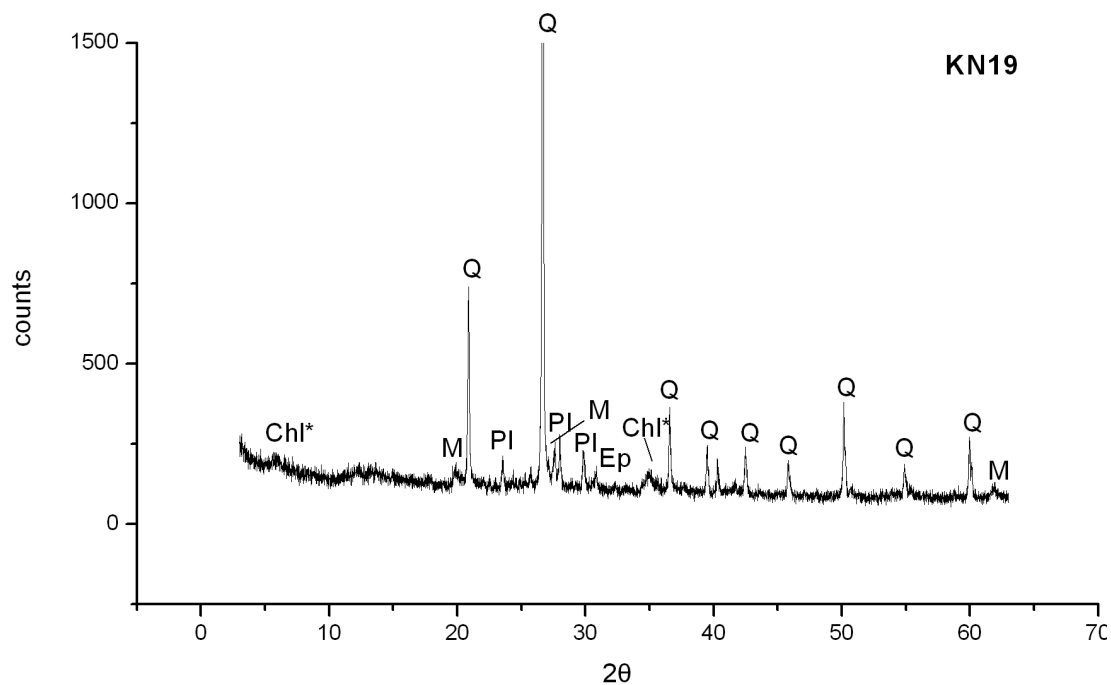
Σχ.6.9: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN14. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο, επίδοτο και αλουνίτη.



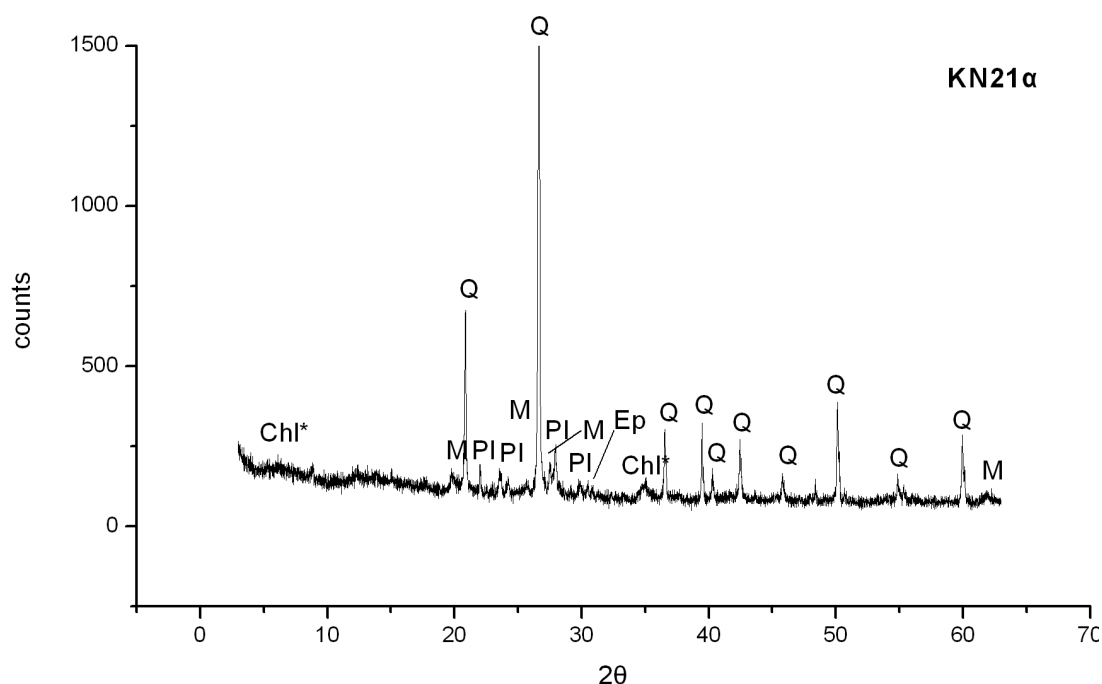
Σχ.6.10: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN17. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολινίτη, χλωρίτη και πλαγιόκλαστο.



Σχ.6.11: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN18. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, καολίνη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο και επίδοτο.



Σχ.6.12: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN19. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκίτη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο και επίδοτο.



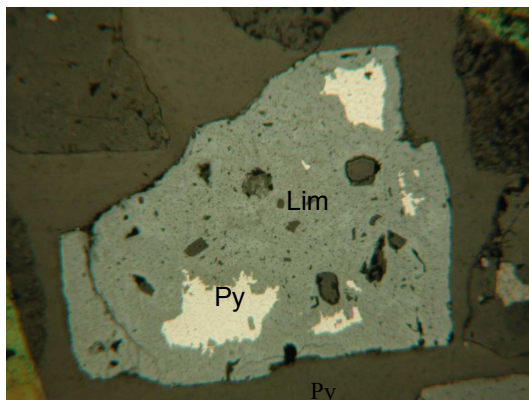
Σχ.6.13: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος KN21α. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται κυρίως από χαλαζία, σερίκητη, χλωρίτη, πλαγιόκλαστο και επίδοτο.

6.3. Μικροσκοπική μελέτη

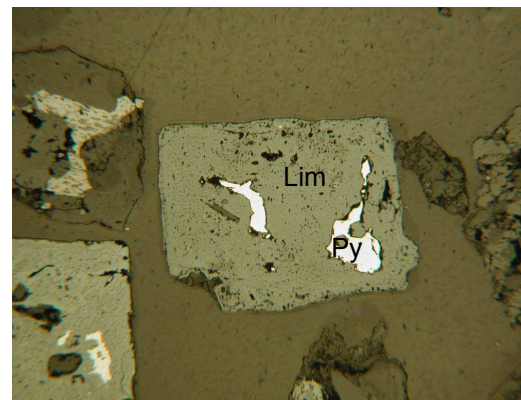
5.3.1. Μεταλλικά ορυκτά

Όσον αφορά τα μεταλλικά ορυκτά, σχεδόν σε όλα τα δείγματα εντοπίστηκε ιδιόμορφος ή υπιδιόμορφος σιδηροπυρίτης, ο οποίος έχει μετατραπεί σε λειμωνίτη λόγω οξειδωτικών επιφανειακών συνθηκών. Κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο φαίνεται πως έχει αντικατασταθεί κατά μεγάλο μέρος από τον λειμωνίτη, όμως διατηρεί το σχήμα του αρχικού κρυστάλλου (Φωτ.6.1, 6.2, 6.3). Όπως δείχνουν οι αναλύσεις στο σαρωτικό μικροσκόπιο, πρόκειται για καθαρό FeS_2 (Fe_7S_{14}), χωρίς την παρουσία άλλων στοιχείων (Πιν.6.1). Η σύστασή του αποτελείται από 46.42% Fe και 53.05% S.

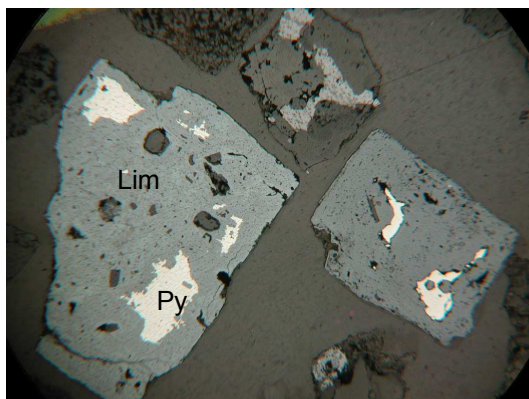
Ο μαγνητίτης υπάρχει στα περισσότερα δείγματα ως κύριο μεταλλικό ορυκτό και συχνά μετατρέπεται σε αιματίτη (μαρτιτίωση) λόγω επιφανειακών συνθηκών (Φωτ.6.4, 6.5). Βρίσκεται υπό μορφή υπιδιόμορφων κρυστάλλων και στη σύστασή του συμμετέχει Ti σε ποσοστό 0.49% (Πιν.6.2).



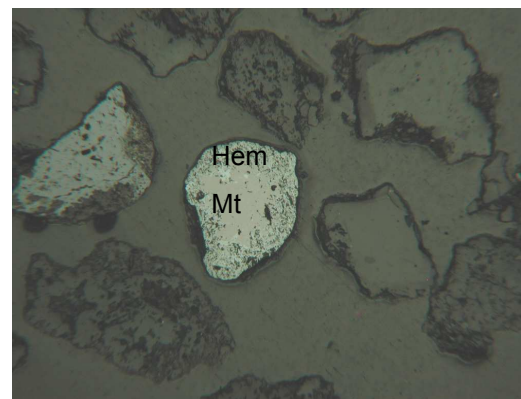
Φωτ.6.1: Σιδηροπυρίτης (Py). Έχει αντικατασταθεί σχεδόν ολικώς από Λειμωνίτη (Lim), όμως διατηρεί το σχήμα του αρχικού κρυστάλλου. Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, // N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



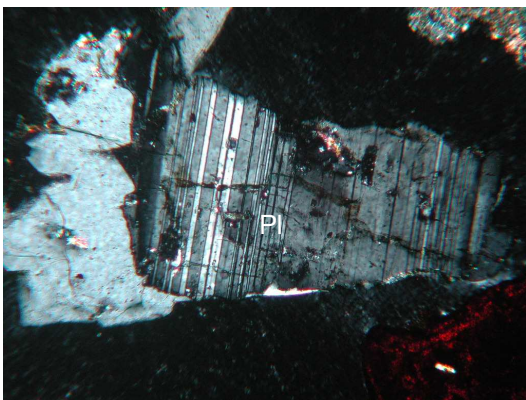
Φωτ.6.2: Σιδηροπυρίτης (Py). Έχει αντικατασταθεί σχεδόν ολικώς από Λειμωνίτη (Lim), όμως διατηρεί το σχήμα του αρχικού ιδιόμορφου κρυστάλλου. Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, // N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



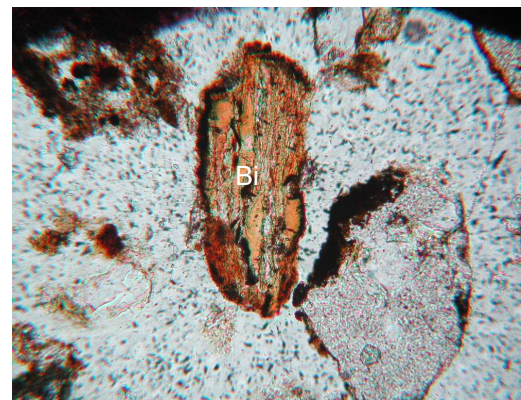
Φωτ.6.3: Σιδηροπυρίτης (Py). Έχει αντικατασταθεί σχεδόν ολικώς από Λειμωνίτη (Lim), όμως διατηρεί το σχήμα του αρχικού κρυστάλλου. Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, // N.



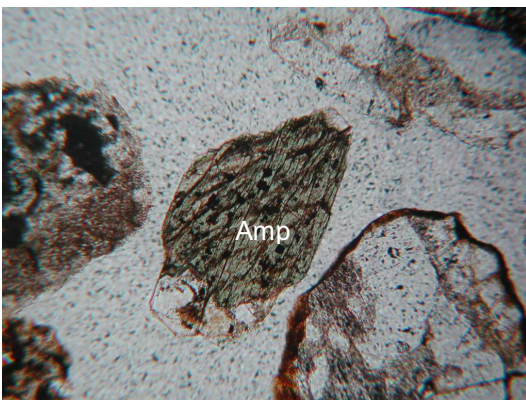
Φωτ.6.4: Μαγνητίτης (Mt). Αντικατάσταση από Αιματίτη (Hem). Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, //N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



Φωτ.6.6: Πλαγιόκλαστο (Pl), διακρίνεται η πολυδυμία του. Πολωτικό μικροσκόπιο, X N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



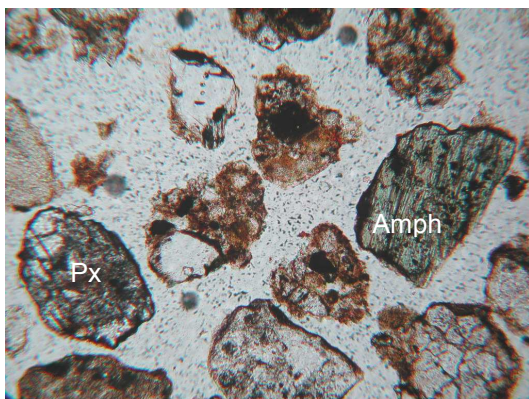
Φωτ.6.7: Βιοτίτης (Bi). //N, πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



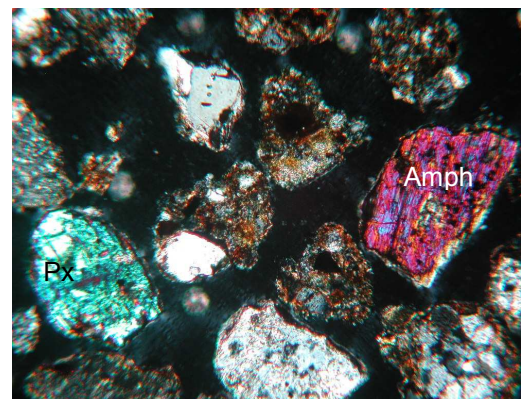
Φωτ.6.8: Αμφίβολος (Amp) (//N), πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



Φωτ.6.9: Αμφίβολος (Amp) (X N). πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



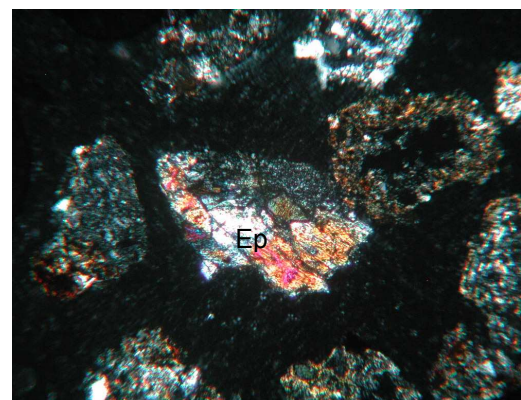
Φωτ.6.10: Πυρόξενος (Px) και Αμφίβολος (Amph). (//N), πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



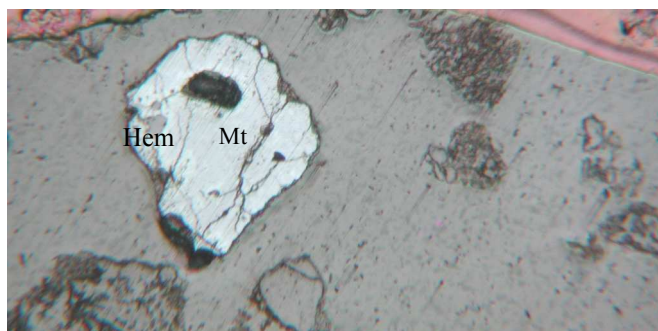
Φωτ.6.11: Πυρόξενος (Px) και Αμφίβολος (Amph). Πολωτικό μικροσκόπιο, // N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



Φωτ.6.12: Επίδοτο (Ep). (//N), πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



Φωτ.6.13: Επίδοτο (Ep). (X N), πολωτικό μικροσκόπιο. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.



Φωτ.6.5: Μαγνητίτης (Mt). Αντικατάσταση από Αιματίτη (Hem). Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, //N. Το μήκος της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1mm.

Πιν.6.1: Αντιπροσωπευτική ανάλυση σιδηροπυρίτη σε σαρωτικό μικροσκόπιο, από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Σιδηροπυρίτης		Χημικός Τύπος	
As	0.00	As	0.00
Ni	0.00	Ni	0.00
Co	0.00	Co	0.00
Fe	46.42	Fe	1.00
S	53.05	S	2.00
Σύνολο	99.47	Σύνολο	3.00

Πιν.6.2: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις μαγνητίτη σε σαρωτικό μικροσκόπιο, από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Μαγνητίτης	Μαγνητίτης
wt%		
Cr₂O₃	0.00	0.00
TiO₂	0.00	0.49
FeO	94.17	93.40
MnO	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00
Σύνολο	94.17	93.89
Χημικός τύπος με βάση τα 3 κατιόντα		
Cr	0.000	0.000
Fe³⁺	2.000	1.972
Ti	0.000	0.014
A	2.000	1.986
Mg	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Fe²⁺	1.000	1.014
Mn	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000
B	1.000	1.014

6.3.2. Μη μεταλλικά ορυκτά

Ο χαλαζίας αφθονεί στα δείγματα και σχηματίζει αλλοτριόμορφους κρυστάλλους, έντονα κατακλασμένους. Κάτω από το μικροσκόπιο παρουσιάζει το φαινόμενο της κυματοειδούς κατάσβεσης.

Ο καλιούχος άστριος βρίσκεται υπό μορφή αλλοτριόμορφων κρυστάλλων και είναι εξαλλοιωμένος σε καολίνη και σερίκίτη.

Τα πλαγιόκλαστα σχηματίζουν υπιδιόμορφους κρυστάλλους και εμφανίζουν πολυδυμία κατά τον αλβιτικό νόμο (Φωτ.6.6). Σε πολλές περιπτώσεις είναι εξαλλοιωμένα, κυρίως σε σερίκίτη. Χαρακτηριστική μικροανάλυση πλαγιόκλαστου στο σαρωτικό μικροσκόπιο παρατίθεται στον πίνακα 6.3.

Σε ορισμένα δείγματα υπάρχει αμφίβολος (Φωτ.6.8, 6.9).

Ο βιοτίτης εντοπίζεται σε αρκετά δείγματα. Το χρώμα του είναι καστανό και βρίσκεται με τη μορφή ιδιόμορφων κρυστάλλων (Φωτ.6.7). Ο βιοτίτης σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται εξαλλοιωμένος σε χλωρίτη.

Σε αρκετά δείγματα επίσης, υπάρχει επίδοτο (Φωτ.6.10, 6.11). Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις επίδοτου παρατίθενται στον πίνακα 6.3.

Τέλος, σε λίγα δείγματα αναγνωρίστηκε πυρόξενος (Φωτ.6.12, 6.13), απατίτης, και κορούνδιο. Χαρακτηριστικές μικροαναλύσεις των ορυκτών αυτών στο σαρωτικό μικροσκόπιο παρατίθενται στον πίνακα 6.3.

6.4. Συμπεράσματα ορυκτολογικής μελέτης

Η ορυκτολογική σύσταση για κάθε δείγμα ιζήματος μετά από την ακτινογραφική εξέταση και τη μικροσκοπική μελέτη φαίνεται στον πίνακα 6.4. Η τοποθέτηση των ορυκτών έγινε κατά σειρά αφθονίας.

Η δειγματοληψία των ιζημάτων ξεκινάει από μία περιοχή όπου σύμφωνα με πολλούς ερευνητές (Μιχαήλ κ.α. 1988, Arikas & Voudouris 1998, Shawh & Constantinides 2001, Bridges et al. 1997), οι σχηματισμοί έχουν σύσταση ανδεσιτική και δακιτική και εμφανίζονται με μορφή τόφφων και ηφαιστειακών λατυποπαγών. Τα δείγματα ιζήματος έχουν στη σύστασή τους πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, κεροστίλβη, μαγνητίτη, και απατίτη, ορυκτά που δομούν τους παραπάνω σχηματισμούς.

Καθώς η δειγματοληψία συνεχίζεται προς τον κάτω ρου των ρεμάτων και σύμφωνα και πάλι με τους Μιχαήλ κ.ά. (1988), Arikas & Voudouris (1998), Shawh & Constantinides (2001), Bridges et al. (1997), το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής που

Πιν.6.3: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ορυκτών σε σαρωτικό μικροσκόπιο στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ορυκτό	Πυρόξενος	Αμφίβολος	Αμφίβολος	Πλαγιόκλαστο	Επίδοτο	Επίδοτο	Επίδοτο	Απατίτης	Κορούνδιο
wt%									
SiO₂	54.16	54.22	51.64	57.19	39.09	36.31	36.12	-	bdl
Al₂O₃	1.51	1.77	1.97	27.80	24.37	23.99	23.30	-	99.03
TiO₂	bdl	bdl	bdl	-	bdl	bdl	bdl	-	bdl
FeO*	16.84	13.7	16.14	0.47	12.24	13.01	13.16	1.40	bdl
MnO	0.52	bdl	bdl	-	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	14.17	15.12	13.05	-	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	12.05	11.36	10.65	9.05	24.39	23.58	23.37	55.42	-
Na₂O	0.60	0.55	1.05	6.60	bdl	bdl	bdl	-	-
K₂O	bdl	bdl	bdl	0.37	bdl	bdl	bdl	-	-
P₂O₅	-	-	-	-	-	-	-	43.28	-
Σύνολο	99.85	96.72	94.5	100.84	97.69	96.89	95.95	100.10	99.03
Αριθμός ιόντων με βάση									
	6 O	23 O	23 O	8 O	25 O	25 O	25 O	25 O	27 O
Si	2.029	7.867	7.765	2.525	6.002	6.005	6.041	-	bdl
Al^{tot}	0.067	0.303	0.349	1.463	4.698	4.676	4.593	-	18.667
Ti	bdl	bdl	bdl	-	bdl	bdl	bdl	-	bdl
Fe²⁺	0.528	1.559	1.960	0.018	1.674	1.799	1.841	0.192	bdl
Mn	0.017	bdl	bdl	-	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mg	0.792	3.270	2.925	-	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	0.484	1.766	1.716	0.433	4.275	4.178	4.188	9.759	-
Na	0.044	0.023	0.092	0.571	bdl	bdl	bdl	-	-
K	bdl	bdl	bdl	0.021	bdl	bdl	bdl	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-	6.020	-

*FeO: Ολικός ως διοξειδίου Fe

-: δεν αναλύθηκε, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πιν.6.4: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων ιζήματος της περιοχής έρευνας. (Q=χαλαζίας, M=μοσχοβίτης-σερικήτης, Chl*=χλωρίτης-μοντμοριλονίτης, Pl=Πλαγιόκλαστο, Py=Σιδηροπυρίτης, Ka=Καολινίτης, Ep=Επίδοτο, Bi=Βιοτίτης, Mt=Μαγνητίτης, Hem=Αιματίτης, Lim=Λειμωνίτης, Amph=Αμφίβολος, KF=Καλιούχος Άστριος, Cord=Κορδιερίτης, Au=Χρυσός, Ds=Διάσπορο, Gy=Γύψος, Pph=Πυροφυλλίτης, Al=Αλουνίτης, Px=Πυρόξενος).

	Q	M	Chl*	Pl	Py	Ka	Ep	Bi	Mt	Hem	Lim	Amph	KF	Cord	Au	Ds	Gy	Pph	Al	Px
KN1	■	■				■									■					
KN3	■	■	■		■	■														
KN4	■	■	■			■										■				
KN6	■	■															■			
KN8	■	■	■	■	■		■	■				■								
KN10	■	■	■	■		■	■	■	■				■							
KN11α	■	■												■						
KN12α	■	■					■						■	■				■		
KN12	■	■	■	■	■	■			■	■										
KN14	■	■	■	■	■	■	■	■			■									
KN15	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■	■								
KN17	■	■	■	■	■			■	■	■									■	
KN18	■	■	■	■	■	■	■	■				■								■
KN19	■	■		■	■		■	■	■	■	■									
KN21α	■	■	■	■	■		■	■	■											

ακολουθεί καλύπτεται από μια σειρά ιζημάτων καθώς και ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων που έχει υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση. Οι κύριες ζώνες εξαλλοιώσεων που αναφέρουν οι Voudouris et al (2003) είναι η πυριτική, η αργιλική και η σερικιτική. Σύμφωνα με τους Bridges et al. (1997), η ζώνη πυριτικής εξαλλοίωσης περιλαμβάνει χαλαζία, αλουνίτη, διάσπορο, κορούνδιο, σιδηροπυρίτη και χρυσό. Τυπικά ορυκτά της αργιλικής-σερικιτικής ζώνης είναι ο σερικήτης, ο καολινίτης, ο ιλλίτης, το διάσπορο, ο μοντμοριλονίτης, ο αλβίτης, ο χαλαζίας, ο σιδηροπυρίτης και λίγος χρυσός. Κατά τους Shawh & Constantinides (2001), η προπυλιτική ζώνη περιορίζεται στο βορειότερο άκρο με υπολειμματικούς φακούς σε περιοχές αργιλικών εξαλλοιώσεων και περιλαμβάνει χλωρίτη, αλβίτη, ζοισίτη, χαλαζία, σιδηροπυρίτη και αδουλάριο. Τα δείγματα ιζήματος έχουν στη σύστασή τους πολλά από τα παραπάνω ορυκτά και κυρίως τα πιο χαρακτηριστικά όπως είναι ο σερικήτης, ο καολινίτης, οι χλωρίτες, ο αλβίτης και ο σιδηροπυρίτης. Τα υπόλοιπα δείγματα πάρθηκαν από το δυτικό μέρος της περιοχής, το οποίο καλύπτεται από αλλουβιακά ιζήματα του Τεταρτογενούς.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι τα ιζήματα από τις διάφορες θέσεις δειγματοληψίας της περιοχής έρευνας τα οποία φαίνονται στο γεωλογικό χάρτη του σχήματος 3.2, έχουν σχεδόν όμοια ορυκτολογική σύσταση. Τα ορυκτά είναι αντιπροσωπευτικά της σύστασης των πετρωμάτων της περιοχής και των εξαλλοιώσεών τους.

7. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

7.1. Γενικά

Τα πετρώματα τα οποία διασχίζουν τα ρέματα της περιοχής έρευνας, φιλοξενούν μεταλλοφορία με βαρέα μέταλλα. Κατά συνέπεια η ορυκτολογική και χημική σύσταση των ιζημάτων και των υδάτων είναι δυνατό να επηρεάζεται από αυτά. Ο βαθμός της επιβάρυνσής τους σε βαρέα μέταλλα εξαρτάται από το μέγεθος της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων και την κινητικότητα των στοιχείων που αποδεσμεύονται.

Όπως τονίζουν οι Σολδάτος & Κασώλη (1986), ο χαλαζίας είναι το πιο ανθεκτικό ορυκτό στις χημικές επιδράσεις, αν και δεν είναι το ίδιο ανθεκτικός στις μηχανικές επιδράσεις. Τα περισσότερα από τα άλλα ορυκτά μεταβάλλονται από τη δράση του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται και νέα δευτερογενή ορυκτά που είναι πιο σταθερά στις καινούριες περιβαλλοντικές συνθήκες που μπορεί να έχουν δημιουργηθεί. Συγχρόνως, τα πετρώματα που αλλοιώνονται γρήγορα θρυμματίζονται κάτω από τη μηχανική επίδραση και τα συστατικά τους μεταφέρονται από τον άνεμο ή το νερό. Στην περίπτωση που μεταφέρονται από το νερό κατακάθονται σαν ιζήματα ή παραμένουν σαν διαλυμένα συστατικά.

Η κινητικότητα των στοιχείων σε επιφανειακές συνθήκες καθορίζεται από τη μεταφορά τους σε υδατικά διαλύματα. Σε τέτοια διαλύματα, δείκτης κινητικότητας είναι το ιοντικό δυναμικό. Ένας άλλος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η κινητικότητα είναι το pH (Rose et al. 1981). Υπό φυσιολογικές συνθήκες αποσάθρωσης η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 5 και 8, αλλά για παράδειγμα κοντά σε ένα μετάλλευμα σουλφιδίων που οξειδώνεται γίνεται πιο όξινο ($\text{pH} < 5$). Ο ποσοτικός προσδιορισμός της κινητικότητας των στοιχείων σε επιφανειακές συνθήκες είναι δύσκολος. Παρόλα αυτά μπορεί να προσδιοριστεί κατά προσέγγιση με τη σύγκριση της χημικής σύστασης του εδάφους με το πέτρωμα από το οποίο προήλθε.

Είναι χαρακτηριστικό ότι μερικά στοιχεία έχουν τέτοια χημική σχέση μεταξύ τους ώστε να παραμένουν μαζί κάτω από διάφορες γεωλογικές συνθήκες. Κάποια άλλα είναι δείκτες συγκεκριμένων πετρωμάτων ή μεταλλευμάτων. Για παράδειγμα,

σύμφωνα με τους Rose et al. (1981) η παρουσία As στο έδαφος σε συγκεκριμένες περιεκτικότητες μπορεί να είναι δείκτης ύπαρξης κοιτάσματος χρυσού στο υπέδαφος.

7.2. Συμμετοχή και συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων σε φυσικούς αποδέκτες

7.2.1. Επιφανειακά ύδατα

Τα επιφανειακά ύδατα όπως οι λίμνες, τα ποτάμια και οι παράκτιες περιοχές, όπου παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, μπορούν να μολυνθούν απευθείας από την πηγή της ρύπανσης (Swedish EPA 2003). Σε περιοχές που καλύπτονται από χιόνι κατά τη χειμερινή περίοδο, τα μέταλλα που έχουν μεταφερθεί εκεί από την ατμόσφαιρα αποτίθενται και κατά τη θερινή περίοδο που το χιόνι λιώνει, μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά. Αυτές οι εποχιακές αλλαγές μπορεί να προκαλέσουν μεγάλη ανωμαλία στο υδάτινο οικοσύστημα (Malinovsky et al. 2002).

Ο φυσικός αποδέκτης των ποταμών, ρεμάτων και τάφρων είναι η θάλασσα, και έτσι η ποιότητα του θαλασσινού νερού επηρεάζεται άμεσα από αυτά (Ανθεμίδης κ.α., 2002). Η κατανομή των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον εξαρτάται από την κυκλοφορία των θαλάσσιων μαζών, την επιβάρυνση από χερσαίες πηγές και την ατμόσφαιρα, καθώς και από διεργασίες που συντελούνται στα διάφορα στρώματα της στήλης του νερού και κοντά στον πυθμένα. Υψηλές επιφανειακές συγκεντρώσεις δείχνουν ενδεχόμενη εισροή υλικών από την ξηρά και τα ποτάμια, καθώς και μεταφορά τους από τον άνεμο (Μωρίκη 2002).

Τα βαρέα μέταλλα που απαντώνται πιο συχνά στα επιφανειακά νερά είναι το Cd, το Cr, ο Hg, ο Pb, το As και το Sn (Kennish 1992). Αυτά συμμετέχουν στα λεπτομερή κλάσματα και βρίσκονται στο νερό σε διάλυση ή σε κολλοειδή μορφή. Το κολλοειδές ή λεπτομερές κλάσμα μπορεί να βρίσκεται με μορφή υδροξειδίων, οξειδίων, πυριτικών ή θειούχων ενώσεων ή να έχει απορροφηθεί από αργιλική ή οργανική ύλη. Σύμφωνα με τους Connell & Miller (1984), οι διαλυτές μορφές είναι ιόντα ή σύμπλοκα. Η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά νερά ελέγχεται από το pH του νερού, τον τύπο και τη συγκέντρωση του υλικού από το οποίο απορροφάται το κάθε μέταλλο, το βαθμό οξείδωσης των ορυκτών συστατικών και το αναγωγικό περιβάλλον του συστήματος.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά νερά επηρεάζεται από παράγοντες φυσικούς (κλίμα, έδαφος), χημικούς (προσρόφηση και απελευθέρωση από τα ιζήματα ή αιωρούμενα σωματίδια) και βιολογικούς (αποικοδόμηση οργανικής ύλης) (Ανθεμίδης κ.α. 2002).

Η συμπεριφορά των μετάλλων στα φυσικά νερά εξαρτάται από τη χημεία τους και τη σύσταση του υποκείμενου και αιωρούμενου ιζήματος. Τα ιζήματα που αποτελούνται από λεπτόκοκκη άμμο και ιλή, γενικά έχουν υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων από αυτά που είναι πλούσια σε χαλαζία, αστρίους και ανθρακικά (Connell & Miller 1984). Ο χημισμός των υδάτων του συστήματος καθορίζει το ρυθμό της απορρόφησης των μετάλλων από το υποκείμενο ίζημα και της αποβολής τους ξανά στο νερό. Τα μέταλλα αποβάλλονται από το ίζημα στο νερό όταν αυξάνεται η αλατότητα, μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής ή το pH γίνεται πιο όξινο.

7.2.2. Ιζήματα

Τα ιζήματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του νερού γιατί απομακρύνουν από αυτό στοιχειακούς ρυπαντές όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και με τη σειρά τους γίνονται ταμιευτήρες αυτών των μετάλλων. Στη συνέχεια, οι ίδιοι ρυπαντές που έχουν κατακαθίσει στα ιζήματα, μπορεί να αναμιχθούν με τα επιφανειακά νερά ή να μεταφερθούν στα υπόγεια νερά και να τα ρυπάνουν (Huy et.al. 2002). Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ποτάμια, λιμναία και παράκτια ιζήματα είναι δείκτης μόλυνσης για τα επιφανειακά νερά (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Στα φυσικά υδατικά συστήματα, τα ιζήματα παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των μετάλλων σε διάλυση. Όπως αναφέρουν πολλοί ερευνητές, οι γεωχημικές διεργασίες που ευθύνονται για την ανταλλαγή των μετάλλων μεταξύ νερού και ιζήματος είναι η απορρόφηση και η καθίζηση. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι για τα ιχνοστοιχεία, κυρίαρχος μηχανισμός είναι η απορρόφηση, λόγω του μη κορεσμού του διαλύματος. Η καθίζηση παίζει μικρότερο ρόλο, εκτός από τις περιπτώσεις πολύ μολυσμένων συστημάτων ή ιδιαίτερων γεωχημικών συνθηκών όπως είναι τα φαινόμενα οξειδοαναγωγής (Sigg et al. 1994).

Αυτοί οι δύο μηχανισμοί εξαρτώνται κατά μεγάλο βαθμό από το pH. Σύμφωνα με τους Bordas & Bourg (2001), ένας άλλος παράγοντας είναι και η αναλογία στερεού/υγρού. Για μία σταθερή συγκέντρωση μετάλλου σε διάλυμα, η απορρόφηση αυξάνει όσο αυξάνει και αυτός ο λόγος.

7.2.3. Εδάφη

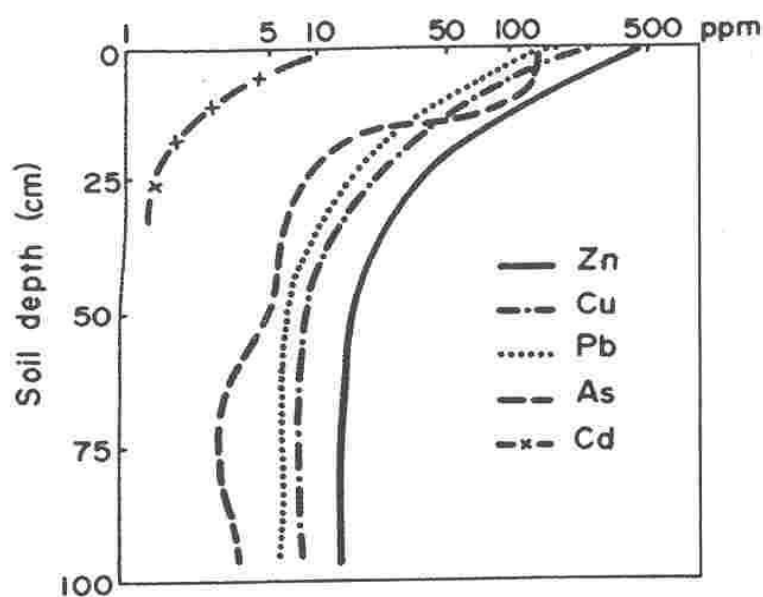
Για το σχηματισμό των εδαφών και των διάφορων στρωμάτων τους, συμμετέχουν διάφοροι παράγοντες όπως το κλίμα, οι μικροοργανισμοί, το μητρικό πέτρωμα, η τοπογραφία και ο χρόνος. Οι μεταβολές γίνονται σιγά-σιγά (Τσιραμπίδης 1993). Η σχέση του εδάφους με το μητρικό πέτρωμα από το οποίο σχηματίστηκε,

δείχνει την πιθανή φυσιολογική περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα (Reaves & Barrow 1984).

Επίσης, η παρουσία και η συγκέντρωση πολλών μετάλλων επηρεάζεται από τα φυτά. Στα εδάφη που έχουν υποστεί κάποιας μορφής επεξεργασία προκειμένου να καλλιεργηθούν, τα στρώματα με το πέρασμα του χρόνου διαταράσσονται. Τα λιπάσματα και τα βελτιωτικά εδαφών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και μπορεί να προκαλέσουν μόλυνση.

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων μεταφέρονται από την πηγή τους με τη βοήθεια του ανέμου, του νερού ή του πάγου και αποτίθενται ελεύθερα κατά τη διεργασία σχηματισμού του εδάφους. Στη συνέχεια, η πορεία τους εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, εσωτερικούς (pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής, οργανικό υλικό) καθώς και εξωτερικούς (θερμοκρασία, χρήση γης, διάβρωση, καθίζηση). Τα βαρέα μέταλλα είναι δυνατό κάτω από ορισμένες οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες να γίνουν ιδιαίτερα ευκίνητα (Salomons 1993).

Στα ανώτερα στρώματα του εδάφους μεταξύ των βαρέων μετάλλων συναντώνται κυρίως ενώσεις των Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb και Zn, τα οποία μεταφέρονται εκεί εξαιτίας της κυκλοφορίας διαλυμάτων, των φυτών, των επιφανειακών υδάτων και της προσρόφησης οργανικού υλικού. Στο σχήμα 7.1 φαίνεται η συγκέντρωση As, Cu, Zn, Pb και Cd σε σχέση με το βάθος και μετά από πάροδο 15 ετών από την αρχική τους απόθεση στο έδαφος. Στα κατώτερα στρώματα συγκεντρώνονται κυρίως τα ιχνοστοιχεία Ga, Ni, Se, Ti, V και Zr, τα οποία βρίσκονται εκεί με τη μορφή αργιλικών ορυκτών και υδροξειδίων (Alloway, 1990).



Σχ.7.1: Κατακόρυφη κατανομή Zn, Cu, Pb, As, Cd μετά από πάροδο 15 ετών από την αρχική τους διοχέτευση στο έδαφος (Kabata-Pendias, 2001).

Οι ρυπαντές παραμένουν στο έδαφος περισσότερο χρόνο από ότι στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και η μόλυνση από βαρέα μέταλλα φαίνεται ότι είναι σχεδόν μόνιμη. Τα μέταλλα που βρίσκονται στα εδάφη, απομακρύνονται αργά δια μέσου της απορροής, των φυτών ή της διάβρωσης. Σύμφωνα με στοιχεία που έχουν δοθεί από τον Bowen (1979), ο χρόνος παραμονής των βαρέων μετάλλων σε εδάφη περιοχών με εύκρατο κλίμα φτάνει τα 1500 έτη για τον Cu και τα 5900 έτη για τον Pb (Πιν.7.1). Σε περιοχές με τροπικό κλίμα ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται στα 40 χρόνια κατά μέσο όρο. Στον πίνακα 7.1 δίνεται και ο χρόνος ημίσειας ζωής της παραμονής των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Sugiyama & Imura 1999). Η απόλυτη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα εδάφη είναι σχεδόν αδύνατη (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Πιν.7.1: Χρόνος παραμονής των βαρέων μετάλλων στα εδάφη.

B/M	Χρόνος ημίσειας ζωής παραμονής στα εδάφη (κατά Sugiyama & Imura 1999) (σε έτη)	Μέσος χρόνος παραμονής (κατά Bowen 1979) (σε έτη)
Cd	13-1100	75-380
Zn	70-510	1000-3000
Cu	310-1500	1000-3000
Hg	--	500-1000
Pb	740-5900	1000-3000

7.2.4. Υπόγεια νερά

Το μεγαλύτερο μέρος των κατακρημνισμάτων που δέχεται μια περιοχή ρέει επιφανειακά δια μέσου του υδρογραφικού δικτύου και καταλήγει σε λίμνες ή στη θάλασσα, ενώ το υπόλοιπο είτε εξατμίζεται είτε διηθείται στο έδαφος και στη συνέχεια ένα μέρος του κατεισδύει προς τα βαθύτερα στρώματα εμπλουτίζοντας τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν σημαντική πηγή πόσιμου νερού, ειδικά στις αγροτικές περιοχές (Hornsby 1999). Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων στα υπόγεια νερά δια μέσου του εδάφους επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως είναι οι ιδιότητες του κάθε στοιχείου, οι εδαφικές συνθήκες, η βλάστηση, η ζώνη αβαθούς ύδατος, ο υδροφόρος ορίζοντας και οι κλιματικοί παράγοντες.

Η μόλυνση των υπογείων υδάτων ως ένα βαθμό γίνεται δια μέσου φυσικών διεργασιών. Η κατανόησή τους μπορεί να οδηγήσει σε επιτυχημένη αντιμετώπιση της ρύπανσης η οποία ελλοχεύει κινδύνους και για την υγεία. Όπως αναφέρει ο Hornsby (1999), υπάρχουν δύο βασικές διεργασίες με τις οποίες οι ρυπαντές κινούνται από

την επιφάνεια του εδάφους προς το υπόγειο νερό. Αυτές είναι η διάχυση και η ροή μάζας. Κατά τη διεργασία της διάχυσης οι ουσίες διαχέονται μέσα στη μάζα του εδάφους σαν αποτέλεσμα διαφοράς ενέργειας από το ένα σημείο στο άλλο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων ή στη θερμοκρασία του όλου συστήματος. Κατά τη διεργασία της ροής μάζας το επιφανειακό νερό καθώς κατεισδύει μεταφέρει μαζί του τα συστατικά σε διάλυση.

Οι μέθοδοι για τη μείωση της μεταφοράς βαρέων μετάλλων στο υπόγειο νερό εξαρτώνται από τη διαχείριση των υδάτων, τους κατάλληλους ρυθμούς τροφοδότησης με τέτοιους ρυπαντές, τον υδροφόρο ορίζοντα και τις ιδιότητες του εδάφους.

7.2. Γεωχημεία των πετρωμάτων της περιοχής.

Οι τόφοι και τα εξαλλοιωμένα πετρώματα της περιοχής έρευνας προέρχονται από τους ανδεσίτες και τους δακίτες της ευρύτερης περιοχής. Τα αρχικά ορυκτά των υγιών πετρωμάτων υπέστησαν υδροθερμικές εξαλλοιώσεις (προπυλιτίωση, πυριτίωση, καολινιτίωση, σερικιτίωση). Τα δευτερογενή ορυκτά που προκύπτουν, είναι δυνατόν να επηρεάζουν άμεσα τη σύσταση των ιζημάτων της περιοχής.

Στον πίνακα 7.2 δίνονται οι μέσες περιεκτικότητες για ορισμένα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν σε βιοτιτικούς-κεροσιλβικούς ανδεσίτες της ευρύτερης περιοχής έρευνας (Christofides et al. 2004, αδημοσίευτα στοιχεία).

Πιν.7.2: Μέσες περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων των ανδεσιτών της ευρύτερης περιοχής έρευνας (σε ppm).

Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	V	Zn	Zr
19	11	9	69	371	89	65	130

Στην περιοχή Κώνου, οι περιεκτικότητες των πετρωμάτων σε ιχνοστοιχεία μεταβάλλονται ανάλογα με το βαθμό και τη ζώνη εξαλλοίωσης. Σύμφωνα με τους Μιχαήλ κ. ά. (1988) στην αργιλική-σερικιτική ζώνη των εξαλλοιωμένων πετρωμάτων η περιεκτικότητα σε Cr κυμαίνεται μεταξύ 85 και 140 ppm, σε Pb από 25 έως 101 ppm, σε Ti από 4198-8982 ppm και σε V από 80 μέχρι 221 ppm (Πιν.6.3). Αντίστοιχα για την πυριτική ζώνη οι τιμές σε Cr κυμαίνονται από 108 έως 148 ppm, σε Ti από 3593 έως 7256 ppm και σε V από 26 έως 89 ppm, ενώ η περιεκτικότητα του Pb είναι μόνο 2 ppm. Στη ζώνη αλουνίτη, τέλος, το Cr βρίσκεται σε περιεκτικότητες από 97

μέχρι 127 ppm, το Ti κυμαίνεται μεταξύ 3547 και 5442 ppm και το V από 72 έως 91 ppm, ενώ ο Pb απουσιάζει.

Πιν.7.3: Περιεκτικότητες εξαλλοιωμένων πετρωμάτων περιοχής Κώνου σε ιχνοστοιχεία (σε ppm) (Μιχαήλ κ.ά.1988).

Ιχνοστοιχείο	Αργιλική-σερικιτική ζώνη	Πυριτική ζώνη	Ζώνη αλουνίτη
Cr	85-140	108-148	97-127
Pb	25-101	2	-
Ti	4198-8982	3593-7256	3547-5442
V	80-221	26-89	72-91

Εκτός από τα πετρώματα, όμως, και τα κοιτάσματα επιθερμικού χρυσού της περιοχής επιβαρύνουν τα ύδατα και τα ιζήματα με βαρέα μέταλλα. Τα κοιτάσματα αυτά είναι πλούσια σε Cu, Pb, Zn, Fe, As, Sb και Bi και τελλουρίδια του Pb, Ag και Au (Arikas & Voudouris 1998). Επιπλέον, τα εξαλλοιωμένα πετρώματα περιέχουν διάσπαρτα θειούχα μεταλλικά ορυκτά που επιβαρύνουν τη γύρω περιοχή με Pb, Zn, Fe, Cu, Bi, As και Cd (Voudouris 1993).

7.4. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

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.

7.4.1 Ύδατα

Τα δείγματα υδάτων της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν σε κύρια στοιχεία (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Si, Al) και ιχνοστοιχεία (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, Zr) με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης AAS. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 7.4. Για τα στοιχεία Cr, Ni, Pb και Rb οι τιμές σε όλα τα δείγματα ήταν κατώτερες του ορίου ανιχνευσιμότητας (βλ. παρ. 4.3) της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων το Ca εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή, με μέση περιεκτικότητα τα 122.55 µg/ml, ελάχιστη τιμή 26 µg/ml και μέγιστη 234 µg/ml. Ακολουθεί το Mg, με μέση περιεκτικότητα τα 75.11 µg/ml, ελάχιστη τιμή 48 µg/ml και μέγιστη 116 µg/ml. Το Na

δίνει μέση τιμή στα 58.11 $\mu\text{g/ml}$, έχει ελάχιστο στα 30 και μέγιστο στα 86 $\mu\text{g/ml}$. Το Al ανιχνεύθηκε μόνο σε δύο από τα δείγματα (ΣΑΠ2 και ΣΑΠ4) με περιεκτικότητα 39 και ελάχιστη 48 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα. Το Si και το Mn εμφανίζονται σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες που δεν ξεπερνούν τα 18.5 και 20.80 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα. Ο Fe δεν έχει ομαλή κατανομή. Οι περιεκτικότητά του στο νερό κυμαίνεται από 0.27 έως 25.20 $\mu\text{g/ml}$. Τέλος, το K έχει χαμηλές περιεκτικότητες με μέγιστη 7.2 και ελάχιστη 3.6 $\mu\text{g/ml}$.

Πιν.7.4: Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ύδατος της περιοχής Κώνου σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης AAS.

	ΣΑΠ1	ΣΑΠ2	ΣΑΠ3	ΣΑΠ4	ΣΑΠ5	ΣΑΠ6	ΣΑΠ7	ΣΑΠ8	ΣΑΠ9	ΣΑΠ10
$\mu\text{g/ml}$										
K	3.8	4.0	3.6	6.2	5.2	5.2	7.2	5.2	5.4	4.6
Na	57	60	72	86	76	42	30	35	40	82
Mg	59	56	116	74	96	68	48	58	66	94
Ca	31	26	176	132	194	96	63	84	98	234
Fe	27.34	25.20	20.00	0.80	1.09	8.40	4.82	2.40	0.27	1.87
Mn	2.23	2.44	3.60	4.20	17.20	11.00	18.80	20.80	11.00	1.21
Si	14	15	19	25	7	18.5	32	25	24	8
Al	36	39	-	48	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	0.24	-	0.27	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	0.29	-	-	1.40	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	0.68	0.51	0.56	0.28	-	0.23	0.31	0.82
Zn	0.25	0.48	0.03	0.32	0.79	5.20	3.80	3.00	2.20	0.96

Όλα τα δείγματα περιέχουν Zn με περιεκτικότητα μεταξύ 0.03 και 5.2 $\mu\text{g/ml}$, κατά μέσο όρο 1.86 $\mu\text{g/ml}$. Το Sr υπάρχει στα περισσότερα δείγματα, με μέση τιμή στα 0.48 $\mu\text{g/ml}$. Σε τρία δείγματα (ΣΑΠ4, 7 και 8) έχουμε Cu που δεν ξεπερνάει τα 1.4 $\mu\text{g/ml}$, ενώ Co υπάρχει στα δείγματα ΣΑΠ5 και 7 με περιεκτικότητες 0.24 και 0.27 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα.

7.4.2. Ιζήματα

Τα δείγματα ιζημάτων αναλύθηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους, προκειμένου να γίνει σύγκρισή τους, την ατομική απορρόφηση (AAS) και την μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ (XRF). Με την πρώτη μέθοδο αναλύθηκαν όλα τα κύρια στοιχεία (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Si, Al) και τα ιχνοστοιχεία Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr και Zn. Με τη μέθοδο XRF αναλύθηκαν τα δείγματα στα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία όπως και με τη μέθοδο AAS, αλλά και σε ορισμένα επιπλέον ιχνοστοιχεία (Ce, Ga, La, Nb, Nd, Th, U, V, Y, Zr).

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα δείγματα ιζήματος παρατίθενται στους πίνακες 7.5 και 7.6. Τα αποτελέσματα που δόθηκαν με τη μέθοδο XRF είναι παρόμοια με αυτά της μεθόδου AAS και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές.

Σύμφωνα με αυτά, το SiO_2 παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή και κυμαίνεται από 54.83% έως 71.4% κ.β., με μέση τιμή 66.5%. Ακολουθεί το Al_2O_3 με μέση περιεκτικότητα 13.6%, μέγιστη τιμή 18.38 και ελάχιστη τιμή 11.49%. Ο Fe_2O_3 έχει περιεκτικότητες που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 7.6%. Όλα τα υπόλοιπα οξείδια συμμετέχουν σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά. Το K_2O από 1.77 έως 2.85% και μέση περιεκτικότητα 2.5% και το MgO από 0.4 έως 2.82% με μέση περιεκτικότητα 1.22%. Το CaO βρίσκεται σε ακόμα χαμηλότερες ποσότητες. Η ελάχιστη τιμή του είναι 0.2%, η μέγιστη 1.9% και η μέση τιμή 0.9%. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα σε Na_2O των δειγμάτων της περιοχής μελέτης είναι 1.03%. Η ελάχιστη περιεκτικότητα είναι 0.33% και η μέγιστη 1.6%. Χαμηλές εμφανίζονται και οι περιεκτικότητες σε P_2O_5 και TiO_2 . Κατά μέσο όρο οι περιεκτικότητές τους είναι 0.15% και 0.46% αντίστοιχα. Τέλος, πολύ χαμηλές είναι οι περιεκτικότητες σε MnO , με ελάχιστη τιμή το 0.004% και μέγιστη το 0.147%.

Η απώλεια πύρωσης που προέκυψε από τα δείγματα έχει μέγιστο ποσοστό 15.88%, ελάχιστο 4.08% και μέση τιμή 7.58%.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων, οι τιμές για κάθε δείγμα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές για κάθε μέθοδο. Εξαίρεση αποτελεί το Ba του οποίου και σύμφωνα με τα αποτελέσματα στους πίνακες 7.5 και 7.6, η περιεκτικότητα παρουσιάζει πολλές διακυμάνσεις ανά δείγμα και έχει κατώτατη τιμή τα 78 και ανώτατη τα 1120 ppm για την μέθοδο AAS και αντίστοιχα για τη μέθοδο XRF έχει κατώτατη τιμή τα 414 και ανώτατη τα 1444 ppm. Το Co έχει μέσο όρο σε περιεκτικότητα τα 27 ppm. Το Cr έχει τιμές από 10 έως 58 ppm. Ο Cu παρουσιάζει μεγαλύτερες μεταβολές στην περιεκτικότητα ανά δείγμα, από 15 έως 165 ppm, με μέσο όρο τα 60 ppm. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα του Ni είναι 30.58 ppm, ενώ η

Πιν.7.5: Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ιζήματος στην περιοχή Κώνου σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης

	KN1	KN3	KN6	KN8	KN10	KN12	KN14	KN15	KN17	KN18	KN19	KN21α
wt%												
SiO₂	68.80	62.76	68.68	64.14	63.69	59.30	64.30	68.22	69.00	71.39	67.00	70.85
Al₂O₃	14.79	17.20	12.37	14.56	14.35	15.62	14.73	12.86	12.14	12.70	12.20	12.00
Fe₂O₃	5.42	3.90	7.00	6.43	6.06	6.73	6.10	6.65	6.17	6.08	6.13	5.46
MnO	0.004	0.006	0.016	0.103	0.099	0.055	0.057	0.115	0.132	0.095	0.141	0.147
MgO	0.42	0.66	0.66	2.48	1.72	1.23	1.20	1.78	1.11	0.49	1.54	0.72
CaO	0.25	0.21	0.81	1.24	1.36	0.79	0.86	1.94	0.92	0.63	1.23	0.83
Na₂O	0.43	0.33	0.77	1.53	1.25	1.04	0.97	1.43	1.17	0.75	1.59	1.07
K₂O	2.57	2.85	1.88	1.97	1.77	1.99	2.73	2.57	2.27	2.49	2.31	1.85
TiO₂	0.27	0.09	0.09	0.27	0.34	0.29	0.35	0.32	0.36	0.29	0.33	0.38
P₂O₅	0.21	0.15	0.18	0.23	0.225	0.24	0.19	0.225	0.230	0.22	0.21	0.25
LOI*	6.64	11.49	7.45	6.95	8.96	12.52	8.11	3.83	6.41	4.78	7.20	6.23
ppm												
Ba	323	78	85	505	545	705	1120	860	630	710	907	674
Co	19	46	29	41	49	33	20	43	37	42	39	45
Cr	15	10	22	49	35	25	18	47	48	39	29	42
Cu	21	15	65	55	59	81	165	80	61	62	48	45
Ni	19	29	25	41	30	28	19	36	32	36	29	43
Pb	47	37	118	100	90	254	126	82	114	82	148	98
Rb	100	102	72	88	76	92	100	96	102	92	106	166
Sr	118	29	135	148	183	158	153	163	153	163	85	155
Zn	19	42	49	263	114	94	85	174	222	180	128	157
ppm												
As**	12	14	31	13	13	55	36	18	42	32	66	35

*LOI= απώλεια πύρωσης επί ξηρού δείγματος

** Οι αναλύσεις σε As έγιναν με τη μέθοδο ενεργοποίησης νετρονίων INAA

Πιν.7.6: Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ιζήματος στην περιοχή Κώνου σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ-XRF.

	KN1	KN3	KN6	KN8	KN10	KN12	KN14	KN15	KN17	KN18	KN19	KN21α
wt%												
SiO₂	66.42	57.47	64.31	59.88	59.67	54.83	60.99	67.01	65.81	65.92	67.14	67.87
Al₂O₃	15.60	18.38	13.37	15.45	15.51	16.97	15.48	12.87	12.56	13.24	11.49	12.22
Fe₂O₃	5.12	4.35	7.60	5.95	5.57	6.06	5.52	6.17	5.65	5.63	5.56	5.26
MnO	0.01	0.01	0.02	0.11	0.13	0.07	0.07	0.14	0.15	0.15	0.09	0.17
MgO	0.47	0.73	0.71	2.82	1.91	1.27	1.32	1.87	1.21	1.67	0.54	0.88
CaO	0.15	0.14	0.92	1.71	1.75	0.61	1.10	1.55	1.12	1.43	0.57	1.10
Na₂O	0.22	0.08	0.30	1.41	1.05	0.56	0.66	1.26	0.94	1.33	0.44	1.06
K₂O	2.89	3.11	2.20	2.25	2.01	2.34	3.00	2.82	2.57	2.50	2.89	2.26
TiO₂	0.52	0.73	0.54	0.71	0.69	0.71	0.65	0.52	0.71	0.64	0.68	0.66
P₂O₅	0.12	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.09
LOI*	8.03	15.40	9.38	9.57	11.39	15.88	10.85	4.98	8.38	6.85	9.01	7.96
ppm												
Ba	414	521	1288	573	636	1228	1444	1037	766	811	1055	861
Ce	42	37	14	55	50	49	27	38	34	44	39	51
Co	1	7	7	12	15	3	2	15	16	14	11	17
Cr	14	13	27	54	36	33	20	58	56	38	31	45
Cu	21	19	69	52	53	71	128	72	55	52	43	37
Ga	14	14	11	14	13	16	14	13	15	12	12	13
La	17	10	18	10	8	15	8	9	23	2	12	9
Ni	5	15	15	27	17	14	7	21	20	20	12	23
Pb	38	28	49	76	71	201	107	61	92	74	125	78
Rb	95	116	74	92	78	106	115	96	110	95	121	92
Sr	116	0	150	131	185	157	145	152	134	155	149	149
Th	14	7	9	4	8	8	8	12	6	7	4	5
U	3	8	3	1	8	9	8	9	5	4	7	5
V	124	159	128	151	135	152	129	120	145	136	133	126
Y	19	37	15	27	24	22	20	20	22	23	23	28
Zn	16	34	28	155	94	73	71	157	204	125	108	136
Zr	133	128	226	158	144	139	162	123	187	155	179	212

*LOI= απώλεια πύρωσης ως SO₃+H₂O⁺+CO₂+H₂O⁻

μέγιστη τιμή του δεν ξεπερνάει τα 43 ppm. Η περιεκτικότητα του Pb έχει έντονες μεταβολές στην περιεκτικότητα ανά δείγμα και μέσο όρο τα 96 ppm. Το Rb βρίσκεται στα δείγματα σε περιεκτικότητες από 72 έως 166 ppm και η μέση τιμή είναι τα 99 ppm. Το Sr, εκτός από μια πολύ μειωμένη τιμή στο δείγμα ΣΑΠ3 (29 ppm), στα υπόλοιπα βρίσκεται κατά μέσο όρο σε ποσότητα 146 ppm. Ο Zn έχει μέγιστη περιεκτικότητα τα 263 ppm και ελάχιστη τα 16 ppm. Η περιεκτικότητά του As στα δείγματα είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 12 έως 55 ppm με μέση τιμή τα 30.58 ppm.

Τα στοιχεία που ακολουθούν αναλύθηκαν μόνο με τη μέθοδο XRF. Το V και το Zr έχουν περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 120 έως 159 ppm και από 123 έως 226 ppm αντίστοιχα. Το Rb παίρνει τιμές από 74 έως 121 ppm. Έπεται το Ce με μέση περιεκτικότητα τα 40 ppm. Το Y υπάρχει στα δείγματα με μέση συγκέντρωση τα 23 ppm και το Nd κυμαίνεται από 10 έως 27 ppm. Το Ga έχει αρκετά σταθερή περιεκτικότητα στα δείγματα με μέση τιμή τα 13.4 ppm. Τη μικρότερη συμμετοχή στη σύσταση των δειγμάτων ιζήματος έχουν το Th και το U. Το Th παρουσιάζει μέγιστο στα 14 και ελάχιστο στα 4 ppm, ενώ το U κυμαίνεται από 1 έως 9 ppm.

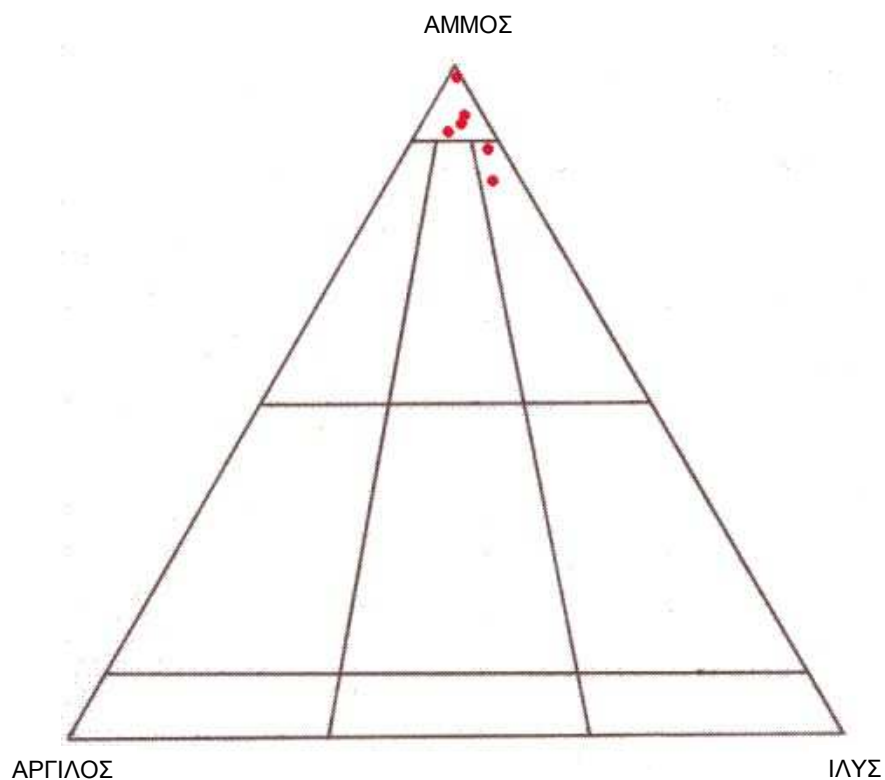
8. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

8.1. Ταξινόμηση εδαφών

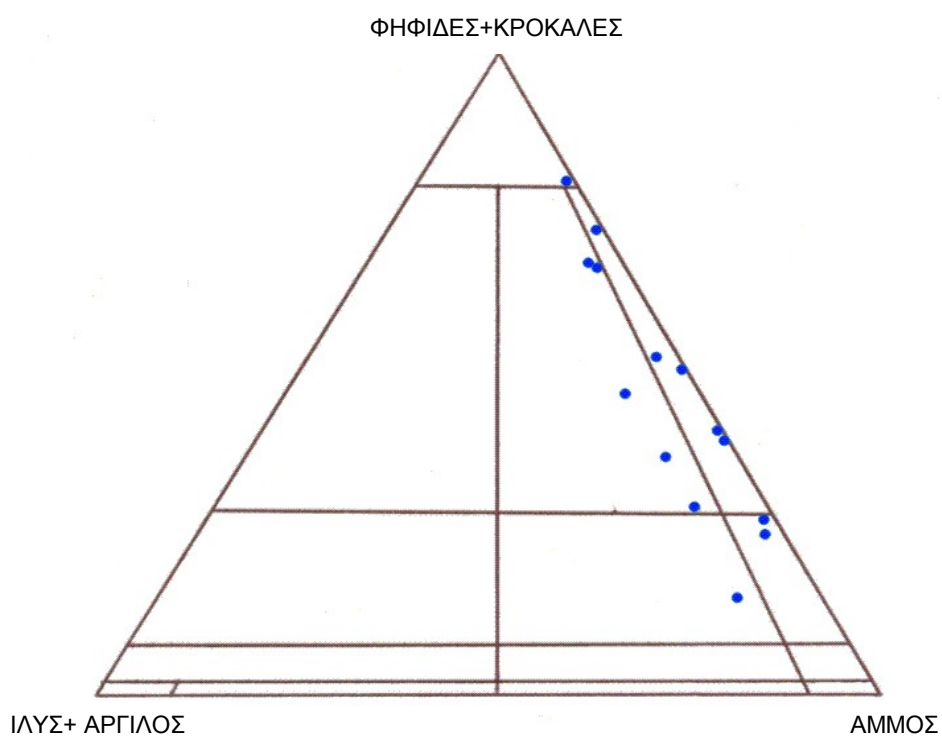
Με βάση την κοκκομετρία, έγινε η ταξινόμηση όλων των δειγμάτων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιδιότητες του τύπου εδάφους στον οποίο αντιστοιχούν. Στα τριγωνικά διαγράμματα (Σχ.8.1, 8.2), φαίνεται η προβολή των δειγμάτων που μελετήθηκαν με βάση την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk et al. (1970). Οι λιθολογικές τάξεις και οι περιεκτικότητες που αντιστοιχούν στις προβολές, φαίνονται στον πίνακα 8.1.

Πιν.8.1 : Περιεκτικότητες και ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής μελέτης (κατά Folk et al 1970).

Αριθμ. Δείγμ.	Κροκάλες (%)	Άμμος (%)	Ιλύς + άργιλος (%)	Συμβολισμός	Χαρακτηρισμός (κατά Folk)
KN1	65,90	32.27	1.83	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KN2	52.03	45.44	2.53	sG	αμμοκροκαλώδες
KN3	73.03	26.04	0.93	sG	αμμοκροκαλώδες
KN5	29.50	68.83	1.67	gS	κροκαλοαμμώδες
KN6	66.52	31.33	2.15	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KN7	23.05	74.8	2.15	gS	κροκαλοαμμώδες
KN8	31.34	61.15	7.51	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KN9	-	93.65	4.04	S	αμμώδες
KN10	-	83.63	16.36	zS	ιλυοαμμώδες
KN11	51.5	43.92	4.58	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KN12	-	98.40	1.59	S	αμμώδες
KN13	-	91.52	6.84	S	αμμώδες
KN14	13.56	74.75	11.69	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KN15	80.00	19.67	0.23	G	κροκαλώδες
KN16	-	88.78	9.27	zS	ιλυοαμμώδες
KN17	-	92.90	7.10	S	αμμώδες
KN18	42.91	57.08	0.01	sG	αμμοκροκαλώδες
KN19	52.07	47.92	0.01	sG	αμμοκροκαλώδες
KN20	38.10	50.84	11.06	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KN21α	39.79	60.20	0.01	sG	αμμοκροκαλώδες

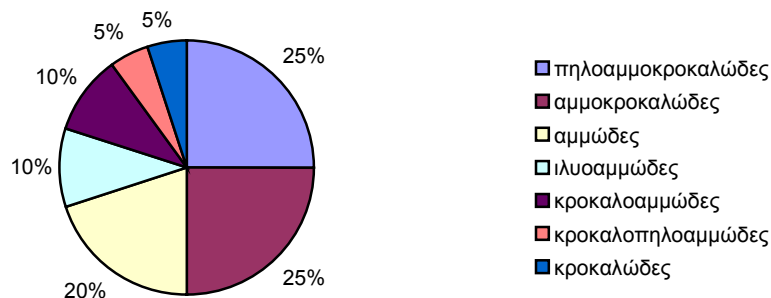


Σχ.8.1: Ταξινόμηση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας χωρίς παρουσία κροκαλών (κατά Folk et al. 1970).



Σχ.8.2: Ταξινόμηση των κροκαλοφόρων ιζημάτων της περιοχής έρευνας (κατά Folk et al. 1970).

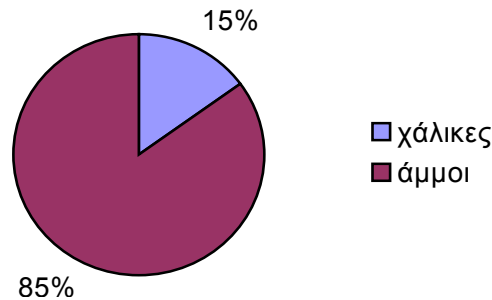
Παρατηρούμε ότι πέντε δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοκροκαλώδη (KN2, 3, 18, 19, 21α), πέντε ως πηλοαμμοκροκαλώδη (KN1, 6, 8, 11, 20), τέσσερα ως αμμώδη (KN9, 12, 13, 17), δύο ως κροκαλοαμμώδη (KN5, 7), δύο ως ιλυοαμμώδη (KN10, 16), ένα ως κροκαλοπηλοαμμώδες (KN14) και ένα ως είναι κροκαλώδες (KN15). Σύμφωνα και με το ποσοστό εμφάνισης της κάθε τάξης (Σχ.8.3), τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται από πηλοαμμοκροκαλώδη έως αμμοκροκαλώδη, ορισμένα από κροκαλοαμμώδη έως κροκαλοπηλοαμμώδη και τα υπόλοιπα είναι αμμώδη και κροκαλώδη.



Σχ.8.3: 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 ανήκουν στην κατηγορία των χονδρόκοκκων εδαφών (περισσότερο από το 50% των κόκκων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 0,075 mm). Τα περισσότερα (KN2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20 και 21α) χαρακτηρίζονται ως καθαρές άμμοι ή άμμοι με λεπτόκοκκα (πάνω από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων του δείγματος έχουν διάμετρο μικρότερη από 4,75 mm). Τρία από τα δείγματα (KN1, 6 και 15) χαρακτηρίζονται ως καθαροί χάλικες (πάνω από το 50% των χονδρόκοκκων τμημάτων του δείγματος έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 4,75 mm). Το ποσοστό συμμετοχής της πρώτης κατηγορίας είναι 85% ενώ της δεύτερης είναι 15% (Σχ.8.4).

Ειδικότερα, πρόκειται για καλά διαβαθμισμένες άμμους και χαλικώδεις άμμους με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (δείγματα KN2, 3, 5, 7, 9, 12, 13, 18, 19, 21α), ιλυώδεις άμμους και μείγματα άμμου-ιλύος (δείγματα KN8, 10, 11, 14, 16, 17, 20) καθώς και χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά (δείγματα KN1, 6, 15).



Σχ.8.4: Ποσοστιαία κατανομή των δειγμάτων κατά το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών (ASTM D-2487).

8.2. Συσχετισμός γεωχημικών-εδαφολογικών δεδομένων της περιοχής έρευνας

Με βάση τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ιζήματος που παρουσιάστηκαν στο 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.

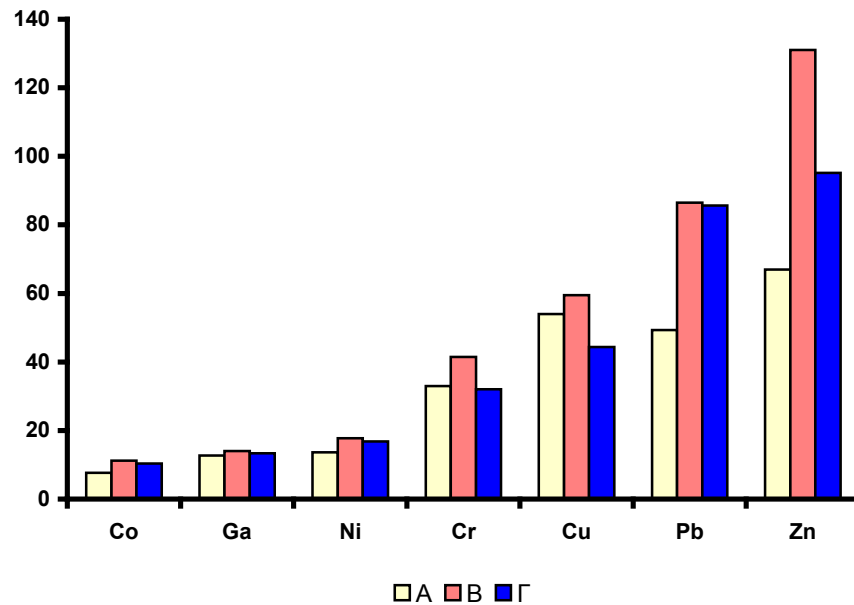
Από την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk et al. (1970) δεν προέκυψε κάποια ιδιαίτερη σχέση μεταξύ της λιθολογικής τάξης και της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων. Από το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών, όμως, προέκυψαν τα εξής:

Στα δείγματα ιζήματος που ανήκουν στην κατηγορία «χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά» δεν υπήρχαν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. 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. Τα ιζήματα αυτά λόγω 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 και κάποια υψηλές, κάτι που δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις σε αυτή την κατηγορία δεν σχετίζονται άμεσα με τον τύπο του

εδάφους. Στο σχήμα 8.5 συγκρίνονται οι μέσες τιμές των περιεκτικοτήτων για τα στοιχεία Co, Ga, Ni, Cr, Cu, Pb και Zn, ανάλογα με την κατηγορία εδάφους στην οποία ανήκουν.



Σχ.8.5: Σύγκριση των μέσων τιμών των περιεκτικοτήτων για κάθε βαρύ μέταλλο, ανάλογα με την κατηγορία εδάφους στην οποία ανήκει.
 A: χάλικες ή μείγματα άμμου-χαλίκων με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά
 B: ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος
 Γ: καλά διαβαθμισμένες άμμοι και χαλικώδεις άμμοι με λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα υλικά

9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΤΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

9.1. Περιεκτικότητες και επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων

9.1.1. Εδάφη

Από πολλούς ερευνητές έχουν γίνει χημικές αναλύσεις και μετρήσεις προκειμένου να καθοριστούν οι φυσιολογικές περιεκτικότητες και τα επιτρεπτά όρια σε βαρέα μέταλλα στα εδάφη. Οι αναλύσεις αυτές γίνονται τόσο σε εδάφη τα οποία δεν έχουν επηρεαστεί από τον ανθρώπινο παράγοντα, όσο και σε αυτά που έχουν επηρεαστεί. Για το σκοπό αυτό, λαμβάνεται υπ' όψιν και η αναλογία λιθογενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης των μετάλλων στα εδάφη. Ωστόσο, σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές ο διαχωρισμός είναι εξαιρετικά δύσκολος γιατί είναι σχεδόν αδύνατο να βρεθεί εντελώς παρθένο έδαφος (Romic 2003). Στον πίνακα 9.1 φαίνεται η μέση φυσική συγκέντρωση των Cd, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό, όπως προσδιορίστηκε από τον Wedepohl (1995).

Πιν.9.1: 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

Τα επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων δεν είναι τα ίδια παγκοσμίως. Στη Γερμανία, ο Kloke (1980), έθεσε ανώτατα επιτρεπτά όρια σύμφωνα με πειράματα που έγιναν στο ύπαιθρο, στο εργαστήριο και σε θερμοκήπια. Στον πίνακα 9.2 φαίνονται τόσο οι κανονικές, όσο και οι ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (σε mg/l) στα εδάφη.

Μετά από νέες έρευνες (Eikmann & Kloke 1991, Kabata-Pendias, 1992) οι τιμές των ορίων διαφοροποιήθηκαν και μερικές από αυτές μειώθηκαν (Cd σε 2 ppm, Cu σε 50 ppm) ενώ άλλες αυξήθηκαν (Cr σε 200 ppm, Pb σε 500 ppm). Ωστόσο, τα μέγιστα επιτρεπτά όρια που θεσπίστηκαν από τον Kloke (1980) χρησιμοποιούνται ακόμα σε πολλές χώρες.

Πιν.9.2: Κανονικές τιμές και ανώτατα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων σε εδάφη (Kloke 1980).

Χημικό στοιχείο	Κανονική περιεκτικότητα (mg/kg)	Ανώτατα επιτρεπτά όρια (mg/kg)
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

Με τον ίδιο τρόπο, κάθε κράτος καθορίζει τα δικά του όρια, τα οποία διαφέρουν από χώρα σε χώρα και από νομό σε νομό, ενώ αλλού αποτελούν οδηγίες και αλλού νομοθετικές ρυθμίσεις. Για μερικές χώρες είναι όμοια, όπως στην περίπτωση του νικελίου, και για άλλες τα όρια διαφέρουν, όπως για παράδειγμα οι τιμές του μολύβδου (πίνακας 9.3). Γενικά, παρατηρείται ότι οι χώρες που αντιμετωπίζουν μεγαλύτερα προβλήματα μόλυνσης όπως η Μεγάλη Βρετανία, έχουν θέσει αυστηρότερες τιμές από αυτές που δεν αντιμετωπίζουν τέτοια φαινόμενα σε μεγάλο βαθμό (Αυστρία, Καναδάς).

Πιν.9.3: Τιμές μέγιστων επιτρεπτών ορίων για βαρέα μέταλλα σε εδάφη (mg/kg) για διαφορετικές χώρες (Kabata-Pendias, 1992).

Χημικό στοιχείο	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

9.1.2. Ύδατα

Στην εποχή μας, η διαχείριση των υπόγειων και επιφανειακών υδατικών πόρων αποτελεί μείζον πρόβλημα σε παγκόσμιο επίπεδο. Για την ποσοτική και ποιοτική αειφορία τους, υπάρχει μεγάλη κινητικότητα διεθνώς. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με τις τιμές που δίνουν η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Πιν.9.4: Ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στο πόσιμο νερό (Κουϊμτζής 1998).

Μέταλλο	EPA (US Environmental Protection Agency) (μg/L)	WHO Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (μg/L)	Ευρωπαϊκή Ένωση (μg/L)
As	10	10	10
Pb	10	10	10
Cd	5	5	5
Hg	2	1	1

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο βρίσκονται σε εξέλιξη διαδικασίες για την εναρμόνιση των εθνικών νομοθεσιών των Κρατών-Μελών με την Οδηγία 2000/60 ΕΚ, με την οποία θεσπίστηκε «πλαίσιο κοινοτικής δράσης στον τομέα πολιτικής των υδάτων». Σύμφωνα με αυτήν αποτελεί υποχρέωση των Κρατών-Μελών να καθορίσουν «επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας» που πρέπει σταδιακά να εξαλειφθεί η παρουσία τους στα νερά. Σε κάποιες από αυτές τις ουσίες συμμετέχουν βαρέα μέταλλα όπως Pb, Cd, Hg.

9.2. Το νομοθετικό πλαίσιο στην Ελλάδα

Η διαχείριση των υδατικών πόρων στη χώρα μας διέπεται από τις διατάξεις του Ν. 1739/87. Ο νόμος αυτός, καθορίζει τη διατήρηση της υψηλότερης δυνατής ποιότητας νερού σε σχέση με την κατά προορισμό χρήση του και το συντονισμό των δραστηριοτήτων έρευνας και προστασίας των υδατικών πόρων.

Στην Ελλάδα έχει θεσπιστεί ακόμη ειδική νομοθεσία, στην οποία συμπεριλαμβάνεται η ΚΥΑ 114218/97 (ΦΕΚ 1016Β/17-11-97) για την κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων και η ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126Β/3-3-88) που αναφέρεται στα μέτρα και τους περιορισμούς

για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα στον καθορισμό των οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.

Με βάση τη νομοθεσία αυτή, δίνονται στον πίνακα 9.5 οι οριακές τιμές (σε mg/l) της συγκέντρωσης για τον υδράργυρο και το κάδμιο σε τρία διαφορετικά είδη υδάτων. Στον πίνακα 9.6 φαίνονται οι οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg) στο έδαφος για τιμές pH που κυμαίνονται από 6 έως 7. Στον πίνακα 9.7 φαίνονται οι προτεινόμενες τιμές συγκέντρωσης του As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg και Zn σε απόβλητα, προκειμένου αυτά να χαρακτηριστούν ως επικίνδυνα ή αδρανή.

Πιν.9.5: Οριακές τιμές ποιότητας νερών για τις ουσίες Hg και Cd

* Για τις υδατικές περιοχές που επηρεάζονται από απορρίψεις.

** Για νερά που μετρώνται βάσει του εθνικού δικτύου παρακολούθησης ποιότητας νερών. (πράξη Υ.Σ.144, ΦΕΚ 197Α/11.11.87, άρθρο 6, παράρτημα Β)

Χημικό στοιχείο		Εσωτερικά επιφανειακά νερά (ολική ουσία)	Νερά εκβολών ποταμών (διαλυτή ουσία)	Εσωτερικά παράκτια νερά θαλάσσια χωρικά νερά (διαλυτή ουσία)
Hg	*	1 mg/l	0.5 mg/l	0.3 mg/l
	**	-	-	-
Cd	*	5 mg/l	5 mg/l	2.5 mg/l
	**	1 mg/l	1 mg/l	0.5 mg/l

Πιν.9.6: Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος (mg/gr ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος του εδάφους με pH 6-7) (ΚΥΑ 114218/97, ΦΕΚ Β/17.11.97, παράρτημα Ι)

Χημικό στοιχείο	Οριακές τιμές
Cd	1-3
Cu	50-100
Ni	30-75
Pb	50-300
Zn	150-300
Hg	1-1,5

Πιν.9.7: Προτεινόμενες τιμές για το χαρακτηρισμό αποβλήτων (ΚΥΑ 114218/97, ΦΕΚ Β/17.11.97, παράρτημα Ι)

	Επικίνδυνα απόβλητα	Αδρανή απόβλητα
Τιμή pH	4-13	4-13
As	< 1 mg/l	< 0,1 mg/l
Pb	< 2 mg/l	
Cd	< 0,5 mg/l	Συνολική
Cr	< 0,5 mg/l	συγκέντρωση αυτών
Cu	< 10 mg/l	των μετάλλων
Ni	< 2 mg/l	
Hg	< 0,1 mg/l	< 5 mg/l
Zn	< 10 mg/l	< 5 mg/l

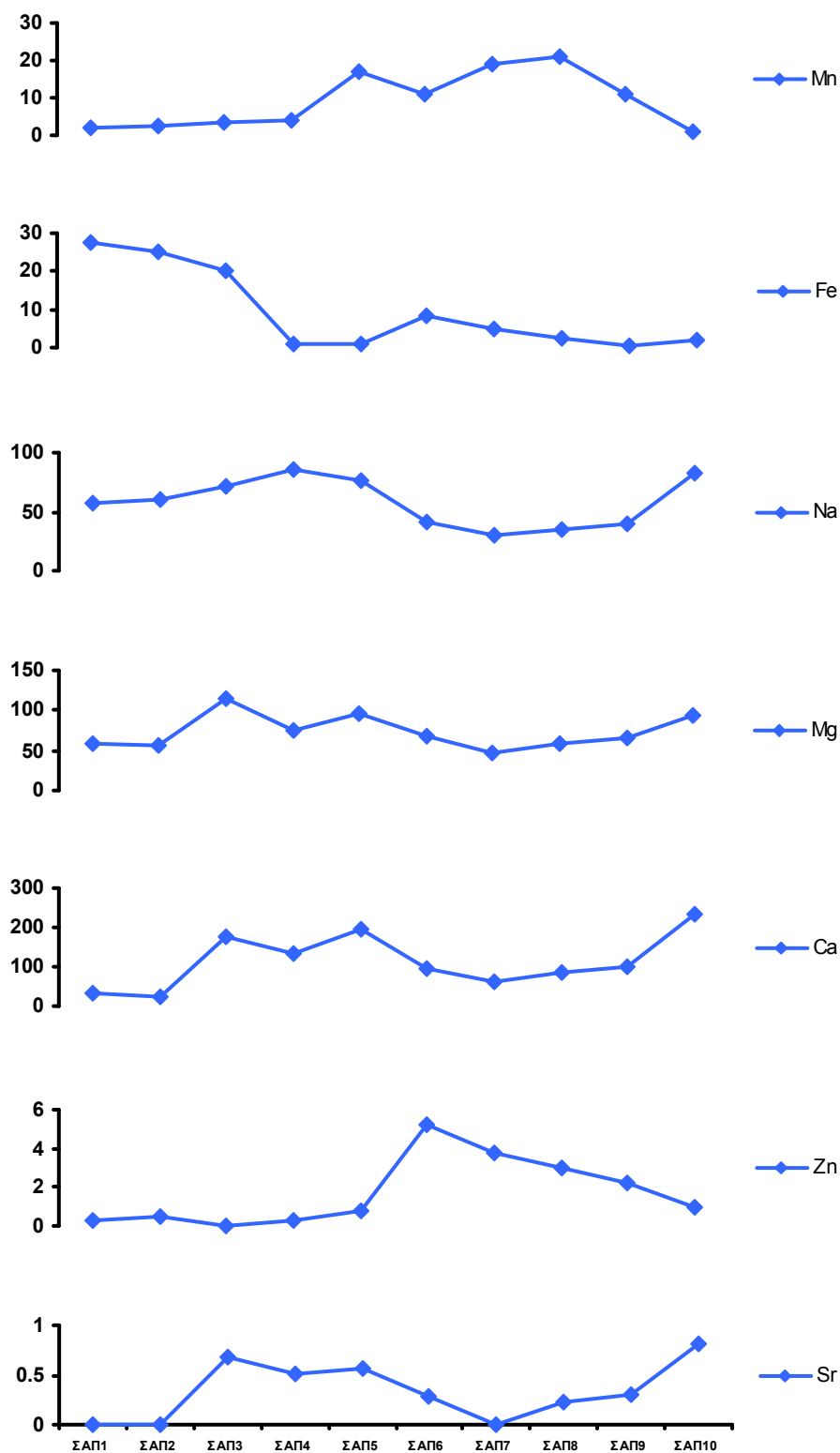
9.3. Συμπεράσματα στη γεωχημεία των υδάτων και ιζημάτων της περιοχής έρευνας

Από τις χημικές αναλύσεις των υδάτων και των ιζημάτων της περιοχής έρευνας προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για την κατανομή και τη συμπεριφορά των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα των βαρέων μετάλλων σε αυτά.

9.3.1. Ύδατα

Για τα επιφανειακά ύδατα που αναλύθηκαν, προκύπτει ότι τα κύρια στοιχεία και ιδιαίτερα το Mn και ο Fe, εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Σχ.9.1). Το Na το Mg και το Ca έχουν παρόμοια κατανομή και συμπεριφορά με μεγαλύτερες τιμές στις θέσεις δειγματοληψίας 3-5 (Σχ.9.1). Αυτό είναι αναμενόμενο μια και τα τρία αυτά στοιχεία έχουν τον ίδιο μέτριο βαθμό κινητικότητας σε επιφανειακές συνθήκες. Στο δείγμα ΣΑΠ10 παρατηρήθηκε η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ca (234 μg/ml). Η τιμή αυτή πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η θέση δειγματοληψίας βρίσκεται στα όρια της προπυλιτικής ζώνης.

Για τα στοιχεία Cr, Ni, Pb και Rb οι τιμές σε όλα τα δείγματα ήταν κατώτερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Το Co και ο Cu ανιχνεύθηκαν μόνο σε δύο δείγματα το κάθε ένα, σε σχετικά υψηλές τιμές. Μάλιστα, στο δείγμα ΣΑΠ7 η τιμή του Cu ήταν υψηλότερη από αυτή που προτείνεται από την EPA (US Environmental Protection Agency) σαν όριο για το πόσιμο νερό (1.3 mg/l).



Σχ.9.1: Περιεκτικότητες των δειγμάτων ύδατος σε Mn, Fe, Na, Mg, Ca, Zn και Sr ανά θέση δειγματοληψίας.

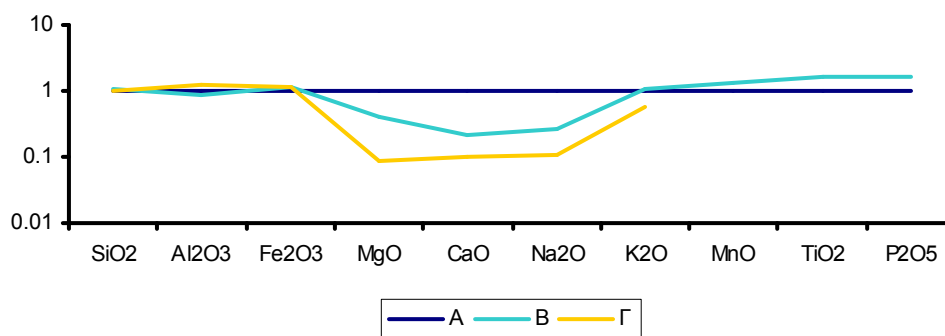
Οι περιεκτικότητες του Zn και του Sr βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα. Σε τρία δείγματα (ΣΑΠ6,7 και 8) η τιμή του Zn υπερβαίνει τα 3 mg/l, το όριο για το πόσιμο νερό που έχει θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Σχ.9.1). Αξίζει να σημειωθεί, ότι από τα σημεία που πάρθηκαν τα δείγματα αυτά, πίνουν νερό τα κοπάδια των αιγοπροβάτων που βόσκουν στην περιοχή.

9.3.2. Ιζήματα

Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων των ρεμάτων που ερευνήθηκαν σε κύρια στοιχεία βρίσκονται σε φυσιολογικά όρια και εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων της λεκάνης απορροής. Στον πίνακα 9.8 γίνεται η αντιπαραβολή της σύστασης των δειγμάτων ιζήματος σε οξείδια των κύριων στοιχείων με τη σύσταση τόσο υγιών, όσο και εξαλλοιωμένων πετρωμάτων της περιοχής Κώνου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, οι περιεκτικότητες για τα κύρια στοιχεία είναι παρόμοιες (Σχ.9.2).

Πιν.9.8: % κ.β. αναλογίες οξειδίων στα δείγματα μας καθώς και σε υγιή και εξαλλοιωμένα πετρώματα της περιοχής έρευνας, όπου
Α: Bi-Hb ανδεσίτες ευρύτερης περιοχής
Β: Δείγματα ιζημάτων περιοχής έρευνας (μέσες τιμές)
Γ: Σερικιτική-αργιλική ζώνη περιοχής Κώνου (Μιχαήλ 1998)

Οξείδιο	A	B	Γ
SiO₂	62.60	66.51	64.4
Al₂O₃	16.37	13.79	19.76
Fe₂O₃	5.22	6.01	6
MgO	2.84	1.17	0.25
CaO	4.25	0.92	0.45
Na₂O	3.80	1.03	0.42
K₂O	2.31	2.45	1.32
MnO	0.06	0.08	-
TiO₂	0.47	0.28	-
P₂O₅	0.13	0.21	-



Σχ.9.2: Κανονικοποίηση της σύστασης των δειγμάτων ιζήματος σε κύρια στοιχεία ως προς ένα δείγμα υγιούς ανδεδίτη της ευρύτερης περιοχής (όπου Α: υγιής ανδεδίτη, Β: δείγματα ιζήματος, Γ: πέτρωμα σεβικιτικής-αργιλικής ζώνης).

Οι περιεκτικότητες των βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν στα ιζήματα βρίσκονται γενικά εντός των επιτρεπτών ορίων, όπως αυτά προσδιορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Διεθνείς Συνθήκες (Eikmann & Klocke 1991, Merian 1991, Kabata-Pendias & Pendias 2001) και μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις τα ξεπερνούν.

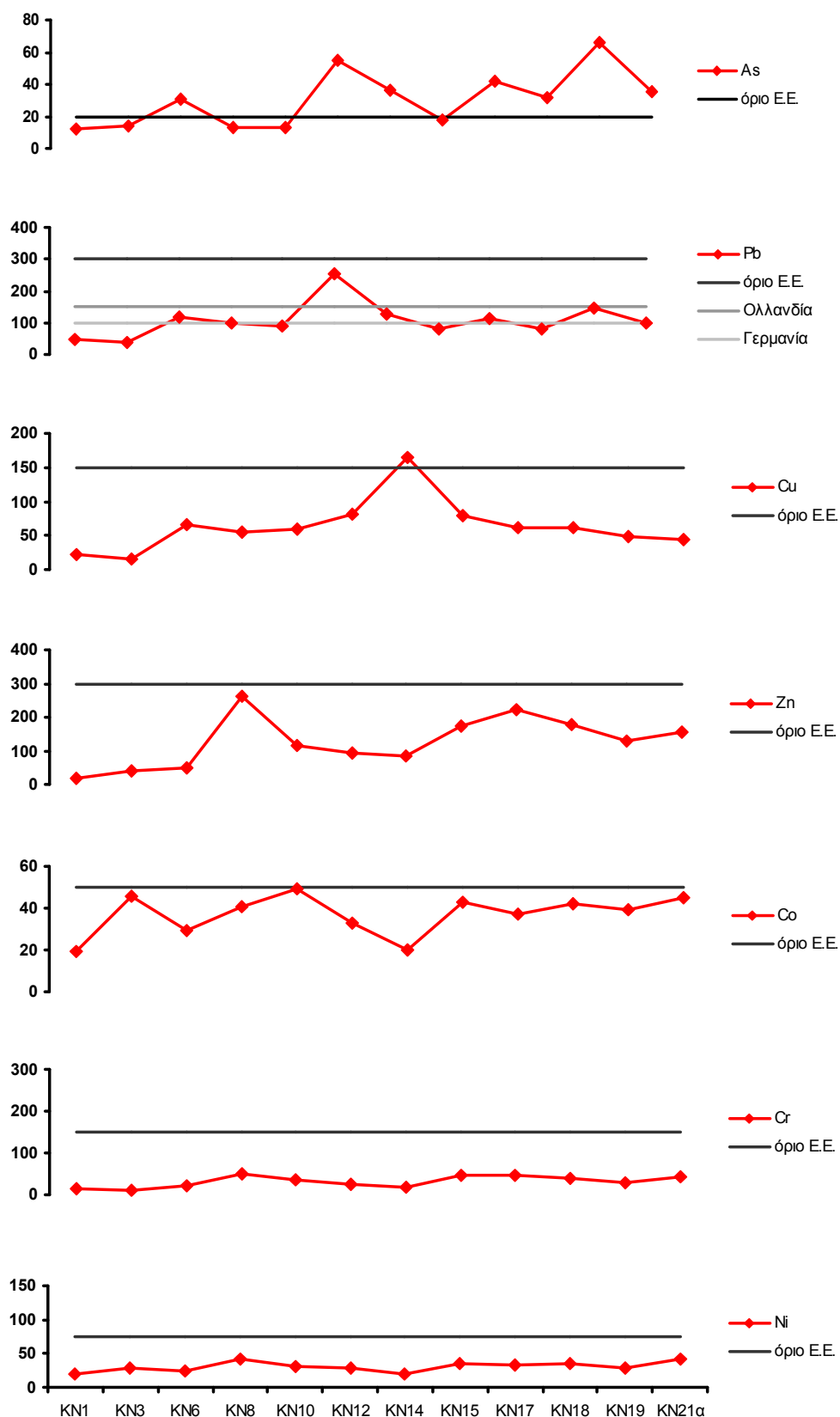
Σε 7 από τα 12 δείγματα που αναλύθηκαν, οι τιμές του As είναι ιδιαίτερα υψηλές και ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο, που σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 20 ppm (Eikmann & Klocke 1991) (Σχ.9.3). Η κινητικότητα του αρσενικού περιορίζεται σημαντικά λόγω της απορρόφησής του από τα ορυκτά της αργίλου, τα υδροξείδια και την οργανική ύλη. Επίσης, είναι ιχνοστοιχείο-δείκτης για τα κοιτάσματα επιθερμικού χρυσού και προϊόν οξείδωσης σουλφιδίων Fe, Pb και Cu. Ο εμπλουτισμός του στα επιφανειακά εδάφη προφανώς αντανάκλα και την ύπαρξη εξωτερικών πηγών τροφοδοσίας, όπως είναι μια πιθανή τοπική μόλυνση (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Το As φαίνεται πως προέρχεται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων της περιοχής χωρίς να μπορεί να αποκλειστεί και ο ανθρώπινος παράγοντας. Η κατανομή του As φαίνεται καλύτερα στο γεωχημικό χάρτη του σχήματος 9.4.

Κατά την αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων ο μόλυβδος δεσμεύεται στα αργιλικά ορυκτά, τα οξείδια Fe και Mn. Εξ αιτίας της ευρείας ρύπανσης σε μόλυβδο, τα περισσότερα εδάφη είναι πιθανό να είναι εμπλουτισμένα σε αυτόν, κυρίως στον ανώτερο ορίζοντα. Λόγω αυτού του γεγονότος, οι Kabata-Pendias & Pendias (2001) θεωρούν ότι είναι δύσκολο να αποσαφηνισθεί αν η προέλευσή του είναι μόνο από φυσικές πηγές. Οι τιμές του Pb, αν και αρκετά υψηλότερες από τη μέση περιεκτικότητά του φλοιού της Γης (15 ppm), θεωρούνται ότι δεν ξεπερνούν τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τον Pb που είναι τα 300 ppm

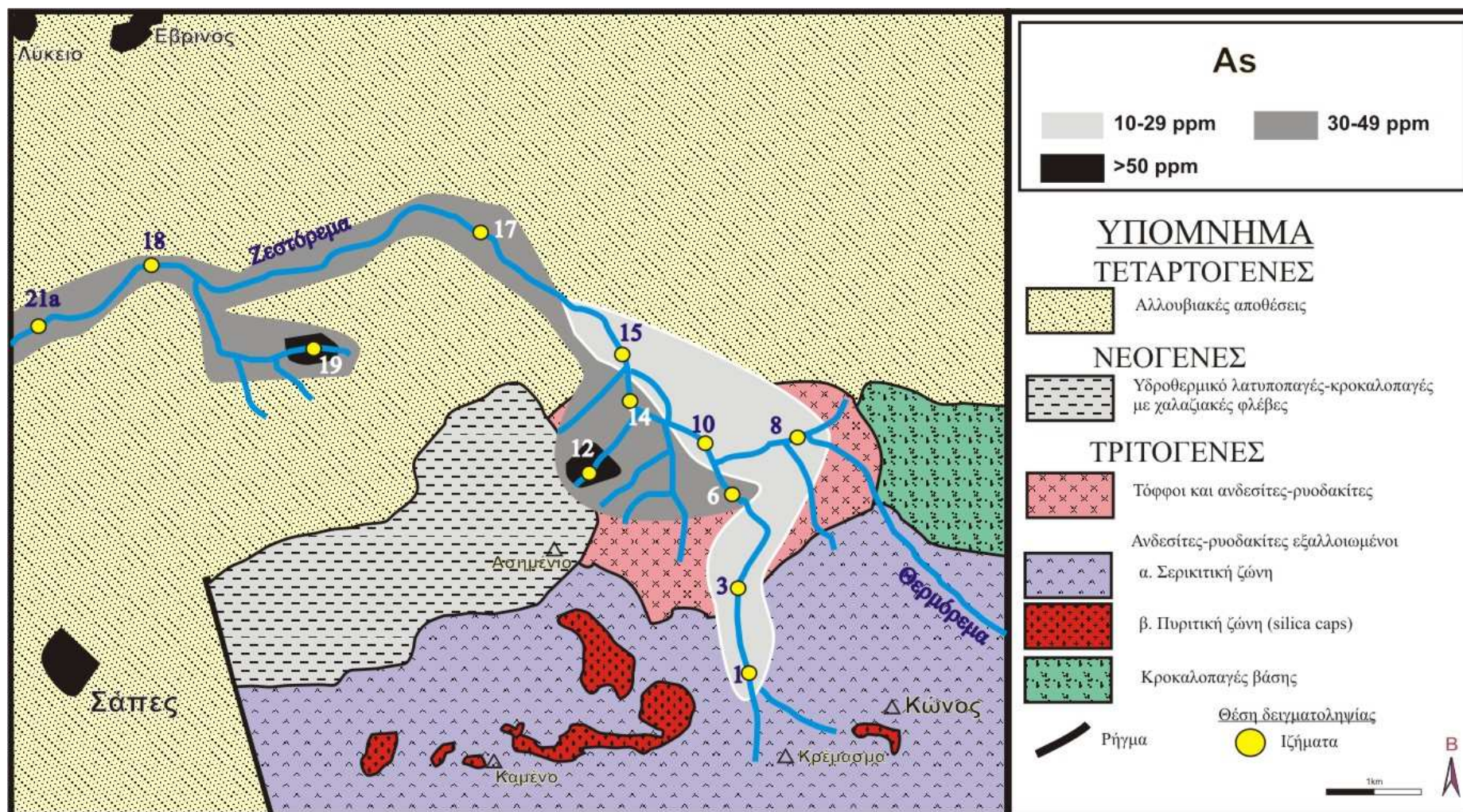
(Kabata-Pendias & Pendias 2001). Εδώ θα πρέπει να τονιστεί όμως, ότι σε κάποιες χώρες της Ε.Ε., όπως η Αυστρία και η Γερμανία, το όριο αυτό είναι πολύ χαμηλότερο και φτάνει τα 100 ppm. Επίσης, σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία για τα εδάφη όπου ο Pb ξεπερνάει τα 150 ppm προτείνεται περαιτέρω έρευνα για να διαπιστωθεί αν απαιτούνται μέτρα προστασίας (Ewers 1991) (Σχ.9.3). Στο σχήμα 9.5 φαίνεται η κατανομή του Pb στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ο Cu, το Co και ο Zn, βρίσκονται στα ιζήματα σε περιεκτικότητες πολύ κοντά στα επιτρεπτά όρια. Ο Cu θεωρείται ένα από τα πιο κινητικά βαρέα μέταλλα σε συνθήκες αποσάθρωσης, όμως στο έδαφος η κινητικότητά του μειώνεται και έτσι παραμένει στους ανώτερους ορίζοντες. Συγκεκριμένα ο Cu παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση και μόλις ξεπερνάει τα επιτρεπτά όρια που είναι 50-140 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001) (Σχ.9.3, Σχ.9.7). Το ίδιο ισχύει και για το Co (19 έως 49 ppm) όπου το όριο για τα εδάφη είναι 50 ppm (Σχ.9.3), ενώ ο Zn κυμαίνεται από 19 έως 263 ppm, με ανώτατο επιτρεπτό όριο για την Ε.Ε. τα 300 ppm (Σχ.9.3). Η κατανομή του Zn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας φαίνεται στο χάρτη του σχήματος 9.8. Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων της περιοχής έρευνας σε Cr (έως 49 ppm) και σε Ni (έως 43 ppm), είναι αρκετά χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια που ισχύουν για την Ε.Ε. (150 και 75 ppm αντίστοιχα).

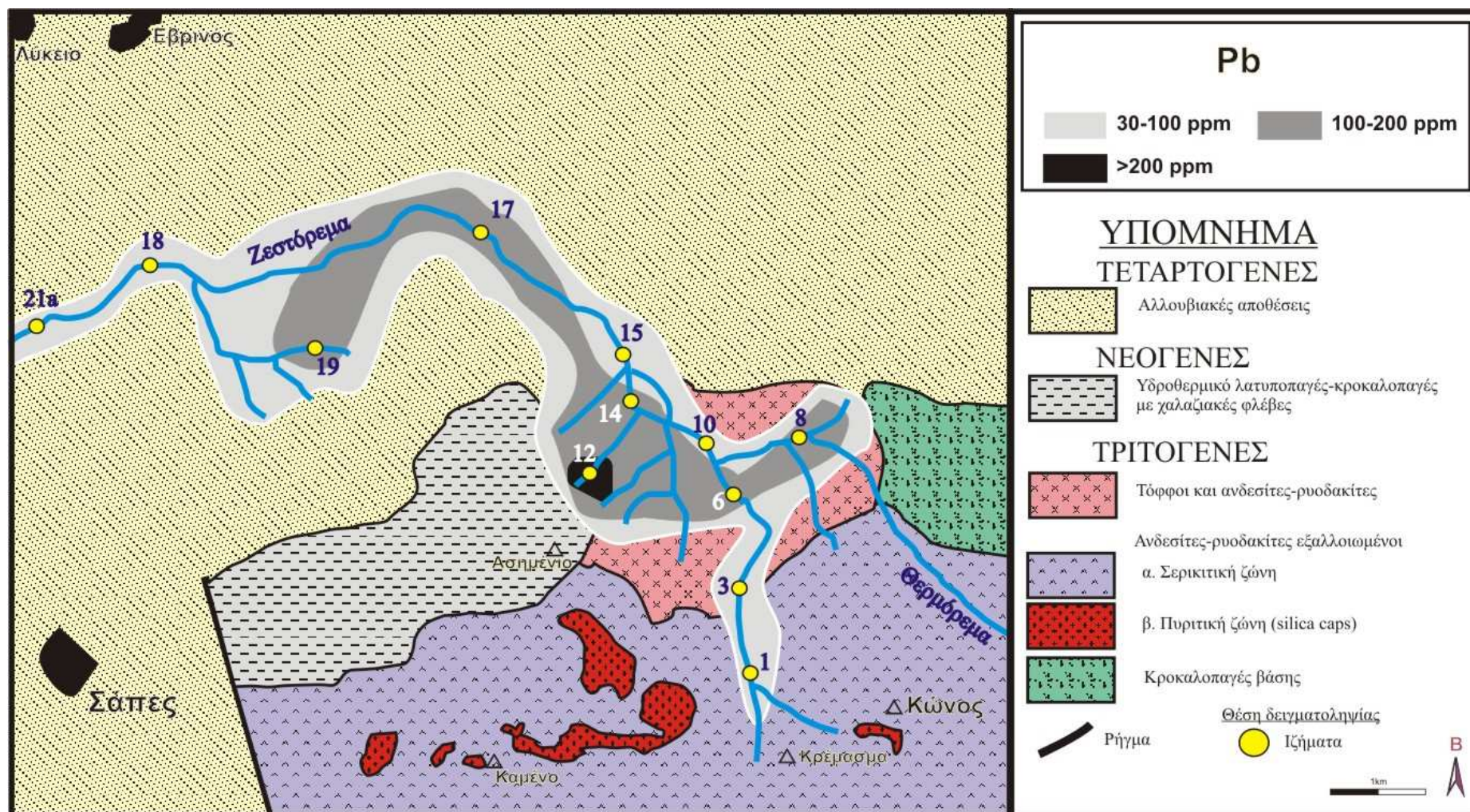
Το Cr το Ni και το Co έχουν παρόμοια κατανομή και συμπεριφορά με μεγαλύτερες τιμές στις θέσεις δειγματοληψίας KN8 και KN17 στη συμβολή του Θερμορέματος με το Ζεστόρεμα και μικρότερες τιμές στη θέση KN14 (Σχ.9.15). Ενδεικτικά, η κατανομή του Cr στα ιζήματα φαίνεται στο γεωχημικό χάρτη του σχήματος 9.6 και του Ni στο Σχ.9.9.



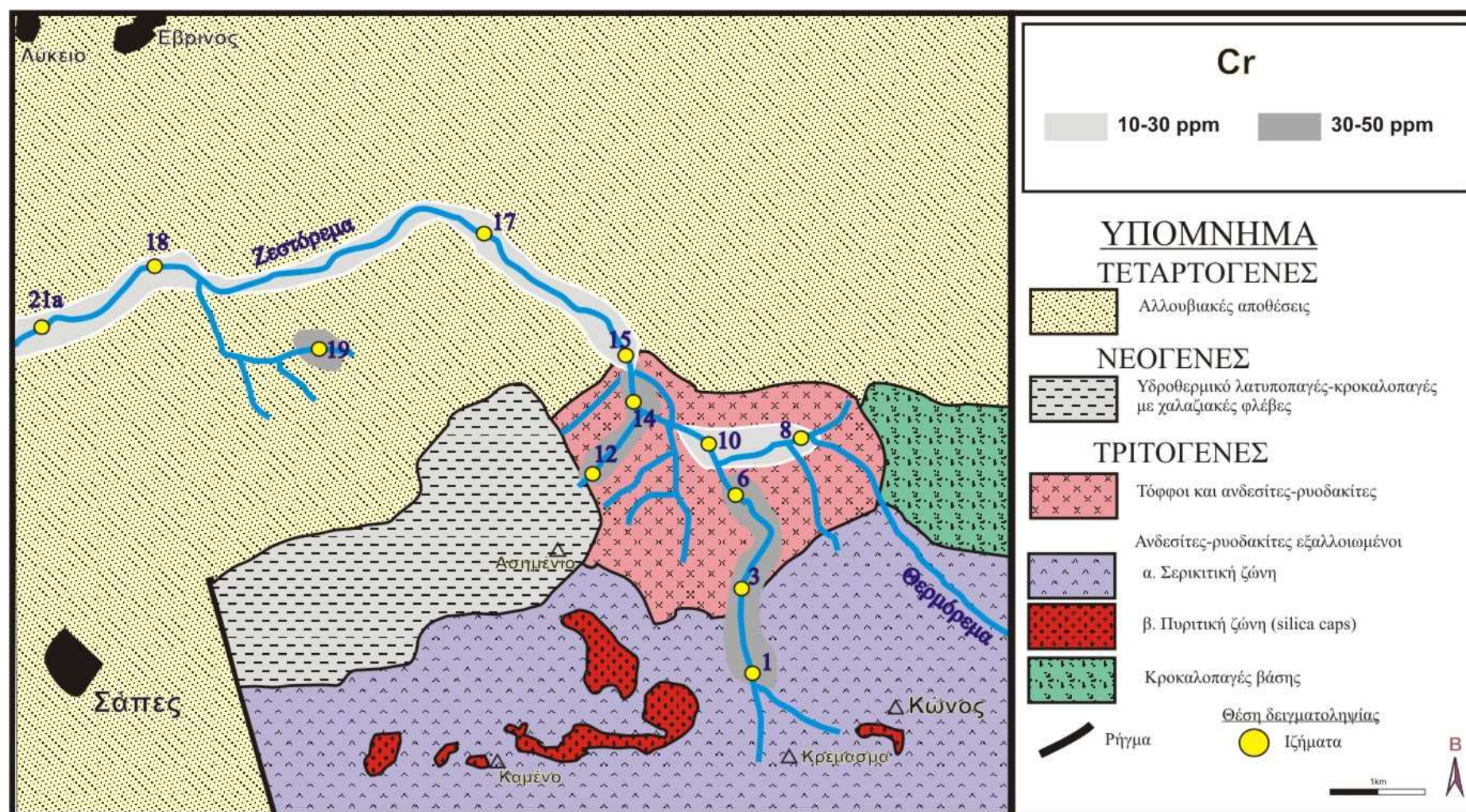
Σχ.9.3: Περιεκτικότητες των δειγμάτων ιζήματος σε As, Pb, Cu, Zn, Co, Cr, Ni και σύγκριση τους με το όριο της Ε.Ε.



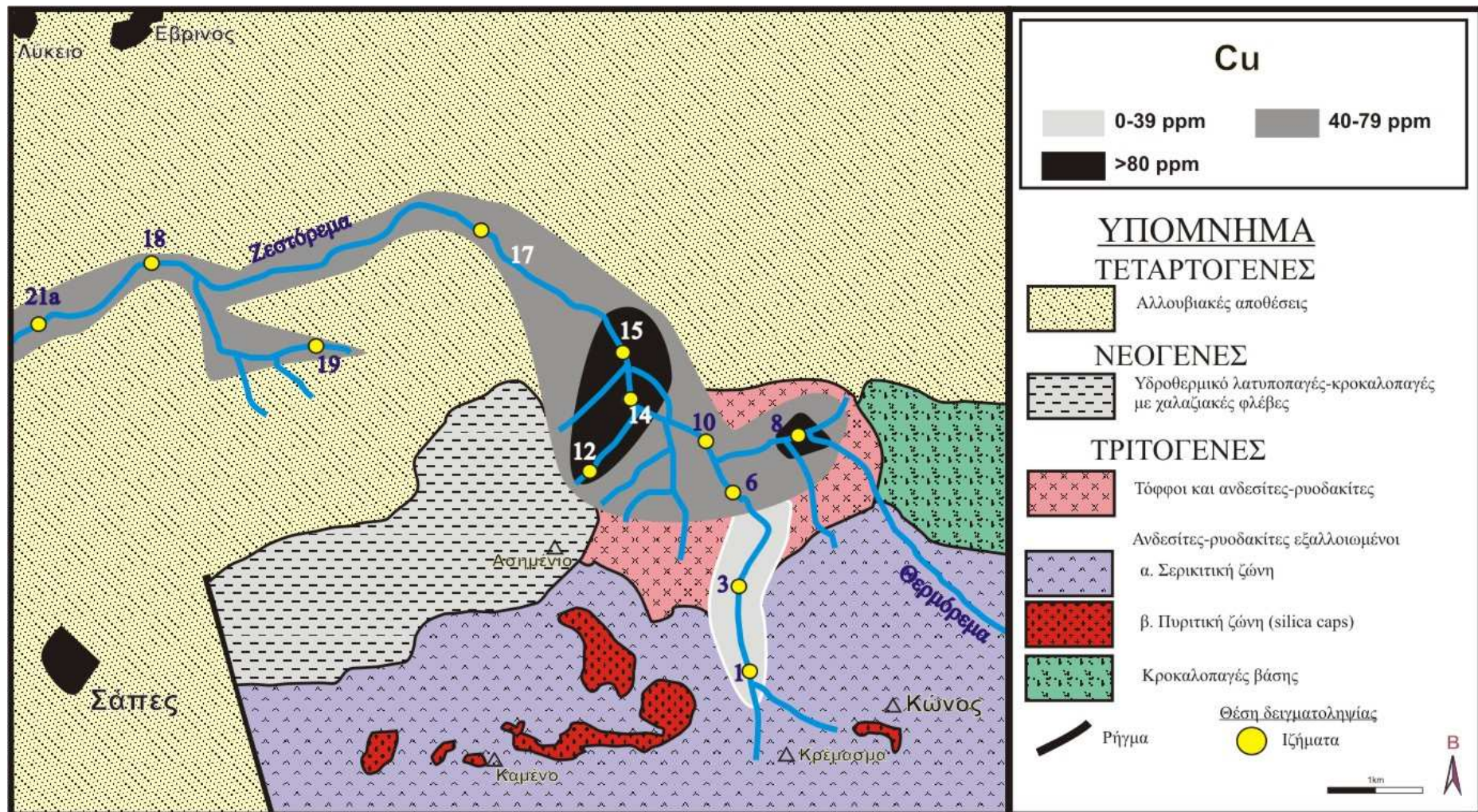
Σχ.9.4: Η κατανομή του As στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



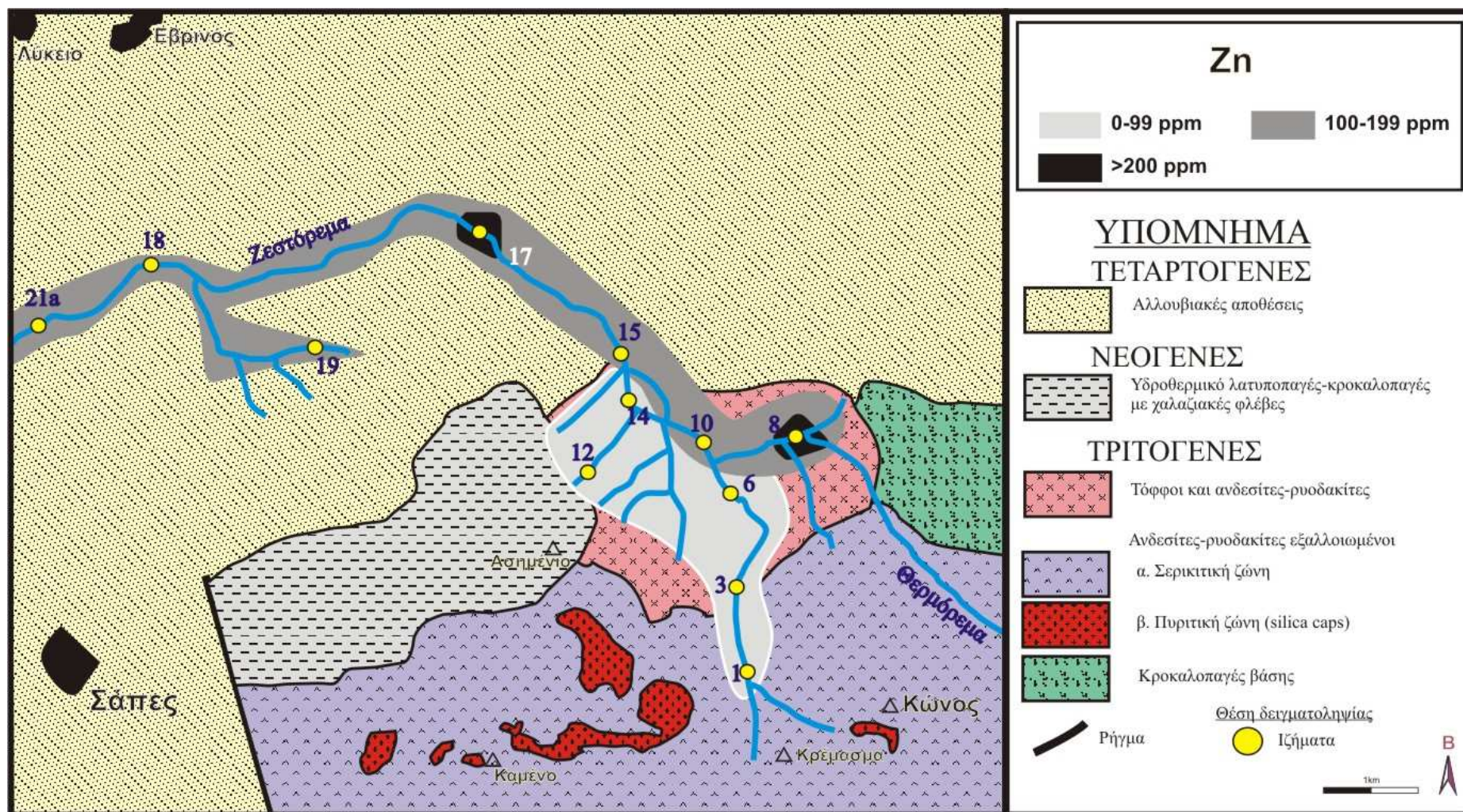
Σχ.9.5: Η κατανομή του Pb στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



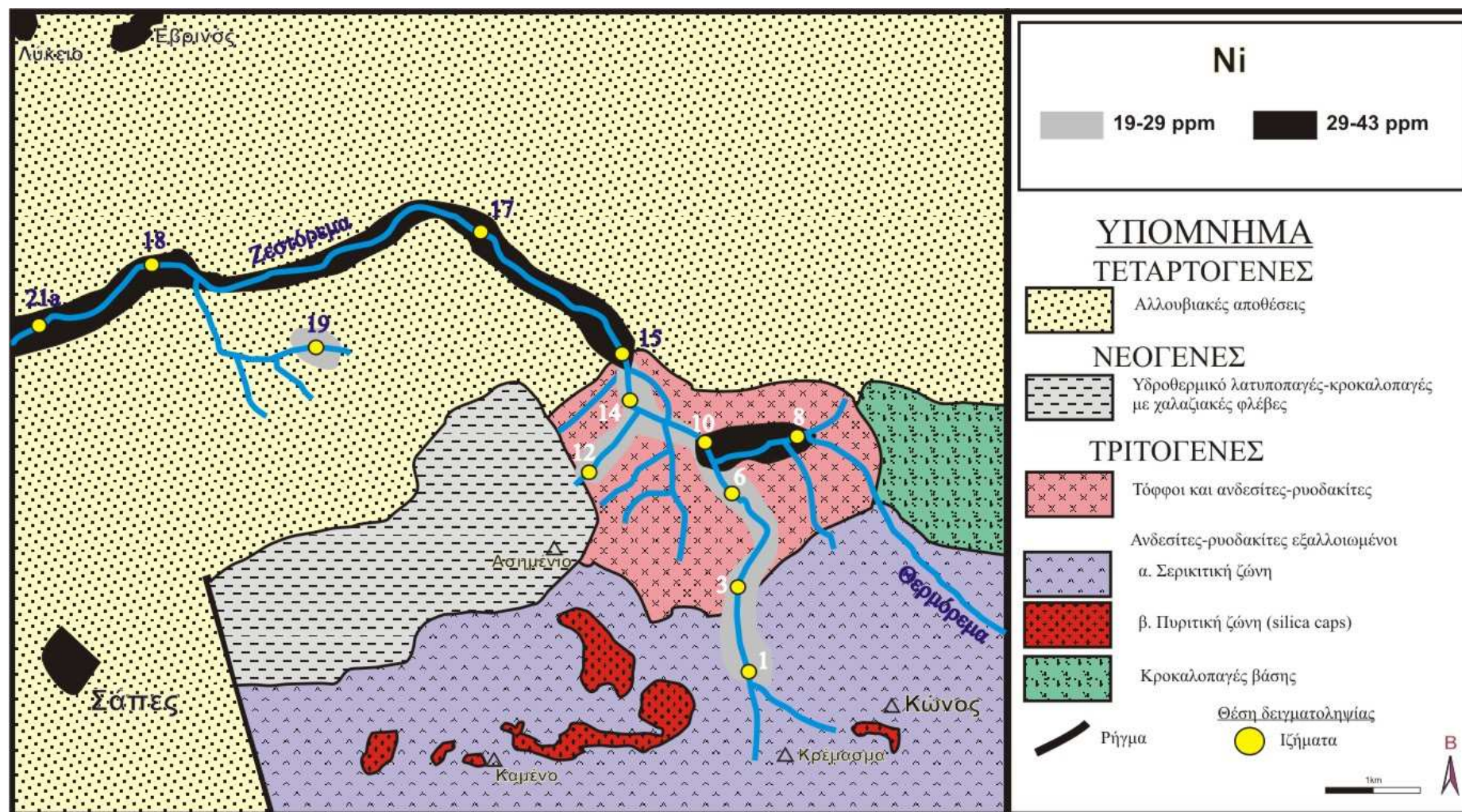
Σχ.9.6: Η κατανομή του Cr στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχ.9.7: Η κατανομή του Cu στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχ.9.8 : Η κατανομή του Zn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχ.9.9 : Η κατανομή του Ni στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1. Ύδατα

Από τη χημική μελέτη των δειγμάτων ύδατος της περιοχής έρευνας προκύπτει ότι:

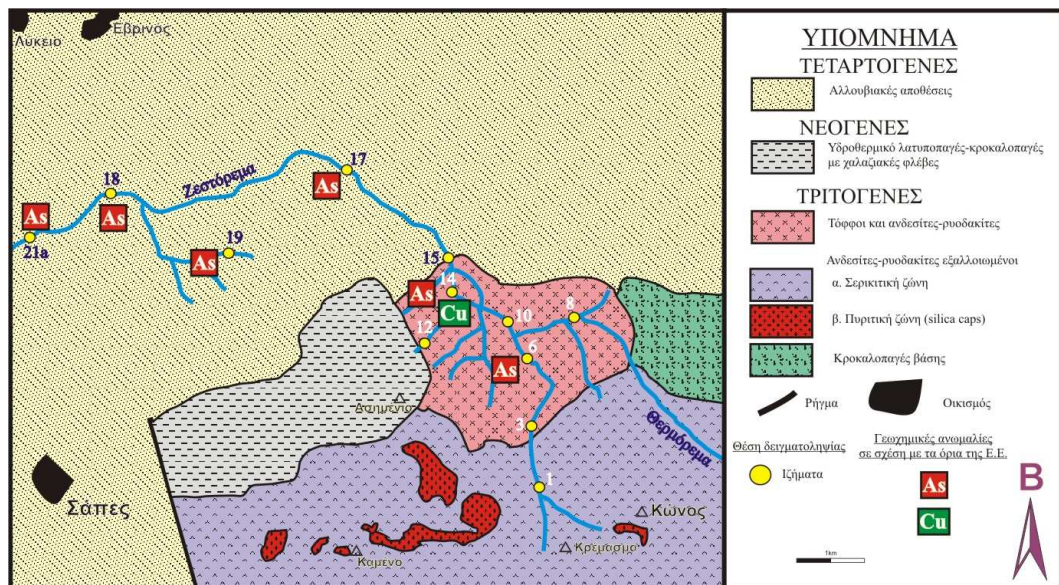
- Τα κύρια στοιχεία εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ειδικά οι περιεκτικότητες για το Mn και τον Fe φθάνουν τα 20.8 και 27.3 mg/l αντίστοιχα.
- Το Co και ο Cu ανιχνεύθηκαν μόνο σε δύο δείγματα το κάθε ένα, αλλά σε σχετικά υψηλές τιμές. Τοπικά (δείγμα ΣΑΠ7) η τιμή του Cu ήταν υψηλότερη από αυτή που προτείνεται από την EPA (US Environmental Protection Agency) σαν όριο για το πόσιμο νερό (1.3 mg/l).
- Οι συγκεντρώσεις του Zn και του Sr βρίσκονται σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Σε τρία δείγματα η τιμή του Zn κυμαίνεται από 3.0 έως 5.2 mg/l και υπερβαίνει τα 3 mg/l, το όριο για το πόσιμο νερό που έχει θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας.

10.2. Ιζήματα

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

- Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων είναι σχεδόν όμοια με τη σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας με μόνο ορισμένες τοπικές διαφοροποιήσεις στην ποσοστιαία συμμετοχή κάποιων ορυκτών.
- Τα ορυκτά είναι αντιπροσωπευτικά της σύστασης των πετρωμάτων της περιοχής και των εξαλλοιώσεών τους.
- Τα περισσότερα δείγματα χαρακτηρίζονται κατά Folk et al. 1970 από πηλοαμμοκροκαλώδη έως αμμοκροκαλώδη.
- Σύμφωνα με δεύτερη ταξινόμηση κατά ASTM-D2487, χωρίζονται κατά 85% σε άμμους και κατά 15% σε χάλικες.

- Τα δείγματα που ανήκουν στην υποκατηγορία «ιλυώδεις άμμοι και μείγματα άμμου-ιλύος», δηλαδή είναι λεπτόκοκκα ιζήματα, έχουν αρκετά μεγάλο αριθμό υψηλών συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα.
- Οι περιεκτικότητες σε κύρια στοιχεία βρίσκονται σε φυσιολογικά όρια και εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων της λεκάνης απορροής.
- Οι περιεκτικότητες των περισσότερων βαρέων μετάλλων βρίσκονται γενικά εντός των επιτρεπτών ορίων, όπως αυτά προσδιορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Διεθνείς Συνθήκες και μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις τα ξεπερνούν (Σχ.10.1).
- Στα περισσότερα δείγματα οι τιμές του As είναι ιδιαίτερα υψηλές και ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο, το οποίο σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 20 ppm.
- Ο Cu μόλις ξεπερνάει τα επιτρεπτά όρια που είναι 50-140 ppm. Οι περιεκτικότητες του Co (19-49 ppm) πλησιάζουν το όριο για τα εδάφη που είναι 50 ppm.



Σχ.10.1: Περιεκτικότητες As και Cu στα δείγματα ιζήματος που ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ABRAHIM G. & PARKER R., 2001. Heavy metal contaminants in Tamaki Estuary: impact of city development and growth, *Environmental Geology*, 02, New Zealand, 883-890.
- ALLOWAY B.J., 1990. Soil processes and the behavior of heavy metals, Glaskow, Academic Press, 11-37.
- ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ Π., 2002. Ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων υδατικών πόρων από αγροτικές δραστηριότητες, πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 225-230.
- ΑΝΘΕΜΙΔΗΣ Α., ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ Γ., ΒΟΥΤΣΑ Δ., ΚΟΥΡΑΣ Α., ΣΑΜΑΡΑ Κ., 2002. Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα επιφανειακά νερά της Μακεδονίας, πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 104-109.
- ARIKAS K., 1981. Subvulkanisch-hydrothermale Mo-Cu-Zn-Pb-Vererzungen, SE Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und geochemie, *Tschermaks min. petr. Mitt.*, 28, 189-205.
- ARIKAS K. & VOUDOURIS P., 1998. Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southeastern Rhodope massif, *Acta Vulcanologica* 10: 353-365.
- ΑΡΙΚΑΣ Κ., WATZL V., GOETZ D., 2004. περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης, περιοχή Αλεξανδρούπολης, πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου της Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, (υπό εκτύπωση).
- ARVANITIDES N. & CONSTANTINIDES D., 1989. Base and precious metal sulphide mineralization of the Greek Rhodope massif, *Geol. Rhodopica* 1: 298-305.
- ARVANITIDES N., PERDIKATIS V., KATIRTZOGLU C., MICHAEL C., 1989. Mineralogy of asediment-hosted submarine polymetallic Pb-Zn-Cu-Ag deposit in the Essimi area, NE Greece, *Geol. Rhodopica*, 1, 403-419.
- AYRANCI B., 1977. Scheiz. Meneral., *Petrografische Mitteilung*, 57, 299-312.
- BABELIDΗΣ Μ., 1999. Αρχαιομετρικές έρευνες για την προέλευση χρυσού αρχαιολογικών ευρημάτων της Μακεδονία που χρονολογούνται από την Νεολιθική έως την ύστερη Ελληνιστική περίοδο, αδημοσίευτη έκθεση του ερευνητικού έργου ΠΕΝΕΔ 96-Α/Α 1163 της ΓΓΕΤ, Θεσσαλονίκη, 100σ.
- BABELIDΗΣ Μ., 2001. Μελέτη χρυσών, αργυρών και λίθινων αρχαιολογικών ευρημάτων από τις ανασκαφές της αρχαίας Μεσήμβριας-Ζώνης, έκθεση Ε. Ε. ΠΕΝΕΔ 96-Α/Α 1163 της ΓΓΕΤ, Θεσσαλονίκη, 95σ.
- BIGGAZZI G., DEL MORO A., INNOCENTI F., KYRIAKOPOYLOS K., MANNETI P., PAPADOPOYLOS P., NORELLITI P., MAGGANAS A.M., 1989. The magmatic intrusive complex of Petrota west Thrace: age and geodynamic significance, *geologica Rhodopica* 1: 290-297.
- BORDAS F., BOURG A., 2001. Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment, *Water, Air and Soil Pollution* 128: 391-400.
- ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ Π., ΑΡΙΚΑΣ Κ., 1998. Προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση μαγματιτών περιοχής Κασσιτερών (Θράκη): Ορυκτολογία και περιβάλλον απόθεσης, πρακτικά 8^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής εταιρίας, Πάτρα, Δελτίο της Ε.Γ.Ε., τομ. XXXII/3, 69-78.
- BOWEN H.J.M., 1979. *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press, London-New york-Toronto-Sydney-San Francisco, 333p.

- BRIDGES P., GORDON M., MICHAEL C., ABATZIOGLOU M., 1997. Gold mineralization at Sappes, Northern Greece, "Europes Major Gold Deposits", Irish Association for Economic Geology, 95-107.
- BURG I.P., IVANOV Z., RICO L. E., DIMOR D., KLAIN L., 1990. Implications of shearsense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope massif, Southern Bulgaria, *Geology* 18, 451-454.
- CALLAHAN M., SLIMAK M., GABEL N., 1979. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants, Vol. 1&2, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency-440/4-79-029B, Washington DC.
- CHELIOTIS I., 1986. Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanic-sedimentary formation in the Xylagani Maronia area, NE Greece, MSc, University of Leicester, UK, 90p.
- CHI KIN, W., MALPAS, J., 2000. A case study of acid mine drainage, Sia, Cyprus: Preliminary Results, Panayides-Xenophontos-Malpas, Third Int. Conf. on the Geology of E. Mediterranean, 183-188.
- CHRISTOFIDES G., 1990. Evolution of the xanthi Pluton (NE Greece), XIV Congress, Carpathobalkan Geol. Ass., Sofia, 198-199.
- CHRISTOFIDES G., SOLDATOS T., ELEFThERIADIS G., KORONEOS A., 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crystal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks, *Acta Vulc.* 10 (2), 305-318.
- CHRISTOFIDES G., PECSKAY Z., ELEFThERIADIS G., SOLDATOS T., KORONEOS A., 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, Northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology, *Geol. Carpathica*, 55, 5, 13p.
- CLARKE L.B. & SLOSS L.L., 1992. Trace elements emissions from coal combustion and gasification, IEA Coal Res., London, 111p.
- CONNELL D.W. & MILLER G.J., 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, NY, 464p.
- DEL MORO A., INNOCENTI F., KYRIAKOPOYLOS C., MANETTI P., PAPADOPOYLOS P., 1988. Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data, *N. Jb. Min. Abh.*, 159, 113-135.
- DEMETRIADES A., STAVRAKIS P. & VERGOU-VICHOU K., 1996. Contamination of surface soil of Lavreotiki peninsula by mining and smelting activities, *Mineral Wealth*, 98, 7-16.
- DERMATAS, D., MENOUNOU, N., DUTKO, P., 2002. Lead contamination in small-arm firing ranges, Int. Conf. For Protection and Restoration of the Environment VI, Skiathos, 847-854.
- ΔΗΜΟΠΟΥΛΟΣ Γ., 1996. Έρευνα και λειτουργία χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), Μαθήματα Περιβαλλοντικής Γεωλογίας, Τομέας Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη, 181-264.
- DIMADIS E. & ZACHOS S., 1989. Γεωλογικός χάρτης της Ροδόπης, 1:200.000, ΙΓΜΕ.
- DINTER D.A., ROYDEN L., 1993. Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex, *Geology* 21, 45-48.
- DINTER D., MACFARLANE A., HAMES W., ISACHSEN C., BOWRING C., ROYDEN L., 1995. U-Pb and $40\text{ Ar}/39\text{ Ar}$ geochronology of the Symvolon granodiorite: Implications for the thermal and structural evolution of the Rhodope metamorphic core complex, north-eastern Greece: *Tectonics*, v.14, no. 4, pp. 886-908.
- ΔΟΡΥΦΟΡΟΥ Κ., 1990. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της φυλλιτικής σειράς, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., 167σ.

- EIKMANN T. & KLOKE A., 1991. Nutzungs und schutzbezogene orientierungswerte für schadstoffe in böden. In: Rosenkranz, D. (ed.): Bodenschutz, Berlin, Nr. 3590, 9. Lfg., 1-26.
- ELEFThERIADIS G., 1990. Petrology and geochemistry of the Oligocene volcanic rocks from the Central Rhodope massif (N. Greece), *Geol. Rhodopica*, 1, 280-289.
- FANTONI D., BROZZO G., CANEPA M., CIPOLLI F., MARINI L., OTTONELLO G., ZUCCOLINI M. V., 2002. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks, *Environmental Geology*, 42:871-882.
- 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: 937-968.
- FRASS A., HEGEWALD S., KLOOS R.M., TESCH C., ARIKAS K., 1990. The geology of the graben of Petrola (Thrace, NE Greece), *Geol. Rhodopica*, 2, 50-63.
- FYTIKAS M., INNOCENTI F., MANETTI P., MAZZUOLI R., PECCERILLO A., VILLARI I., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region, Eds: Dixon J.E. & Robertson A.H.F., *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 17, 687-699.
- GAUGLHOFER J. & BIANCHI V., 1991. Chromium. In: *Metals and their compounds in the Environment*, Eds: Merian e., Verlag Chemie, Weinheim, 853-878.
- 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, 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, 1082-1804.
- ZAXAPIADHΣ Γ., ANΘEMIΔHΣ A., ΣTPATHΣ I., 2002. Προσδιορισμός Μολύβδου και Καδμίου με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και ηλεκτροθερμική ατομοποίηση. Χημειομετρία σε περιβαλλοντικά δείγματα, πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 340-345.
- HORNSBY, A., 1999. How contaminants reach groundwater, SL143, Soil and Water Science, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Science, University of Florida.
- 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 Minh City, Vietnam, *Environmental Geology* 43:836-841.
- INNOCENTI F., KOLIOS N., MANETTI P., MAZZUOLI R., PECCERILLO G., RITA F., VILLARI L., 1984. Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in Northeastern Greece, *Bull. Volcan.*, 47, 25-37.
- ΙΩΑΝΝΙΔHΣ I., 1998. Γεωλογική έρευνα των μετα-ιζημάτων του Νεοπαλαιοζωικού έως και Κάτω Ιουρασικού, στη Νέα Μάκρη Αλεξανδρουπόλεως, Ν. Έβρου, Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., 190σ.
- JONES C.E., BAKER J.H., TARNEY J., GEROYKI F., 1992. Tertiary granitoids of Rhodope, N Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen, *Tectonophysics*, 210, 295-314.
- 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.
- ΚΑΡΑΤΑΣΟΥ Ε., ΒΑΒΕΛΙΔHΣ Μ., ΜΕΛΦΟΣ Β., ΚΟΤΑΛΗ Ε., 2004. Γεωχημική έρευνα των επιφανειακών υδάτων και των ιζημάτων του Θερμορέματος στη μεταλλευτική περιοχή Κώνου Σαπών Ν. Ροδόπης, πρακτικά 7ου Συνεδρίου Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Θεσσαλονίκη, (υπό εκτύπωση).

- KASPER H.U., 1981. Die Bestimmung der Hauptkomponenten eines silikatischen Gesteins ein kombiniertes Analysenverfahren, Sonderveröff Geol. Inst. Univ. Köln, 41, 109-122.
- KASPER H.U., 1985. FreseniusZ., Anal. Chem., 320:55.
- KASSOLI-FOURNARAKI A., GEORGAKOPOULOS A., MICHAILIDIS K., FILIPPIDIS A., 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5µm), fly-ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece, Current Res. Geol. Appl., Ore Deposits (Fenoll Hach-Ali, Torres-Ruiz & Gervilla, eds), 727-730.
- KAUFFMANN G., KOCKEL F., MOLLAT H., 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece), Bull. Soc. Geol. France 18: 225-230.
- KATIPTZOΓΛΟΥ Κ., 1986. Μεταλλογένεση της Τριτογενούς θειούχου μεταλλοφορίας περιοχής Αισύμης Ν. Έβρου, Διδακτορική Διατριβή Παν. Αθηνών, 176σ.
- KENNISH M.J., 1992. Ecology of estuaries: anthropogenic effects, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 494p.
- KLOKE A., 1980. Reichwerte 80, Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden, Mitt.VDLUFA, H.2, 9-11.
- KOCKEL F., MOLLAT H., WALTER H.W., 1971. Geologie des Servomazedonischen Massivs und seines Mesozoischen Rahmens, Geol.Jahrb. 83, 7: 575-602.
- KOPP K. O., 1965. Geologie Thrakiens III: Das Tertiär zwischen Rhodope und Evros, Ann. Geol. Pays Hell. 16, 315-362.
- ΚΟΤΑΛΗ Ε., 2001. Προσδιορισμός κύριων στοιχείων σε πυριτικά πετρώματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Πρακτικά 18^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Πειραιάς, 487-490.
- ΚΟΤΑΛΗ Ε., 1999. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε πρότυπα πυριτικά πετρώματα, Πρακτικά 6ου Συνεδρίου Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Ρόδος, 1999, 547-551.
- ΚΟΥΙΜΤΖΗΣ Θ., ΦΥΤΙΑΝΟΣ Κ., ΣΑΜΑΡΑ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Κ., 1998. Χημεία περιβάλλοντος, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- ΚΟΥΡΗΣ Χ., 1980. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φ.Χ. Μέση-Ξυλαγανή, 1:50.000, Αθήνα, Ι.Γ.Μ.Ε.
- ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Κ., 1987. Γεωχρονολογική-Ορυκτολογική-Γεωχημική μελέτη τριτογενών πλουτωνίων πετρωμάτων της μάζας της Ροδόπης και ισοτοπικοί χαρακτήρες αυτών, Διδακτορική διατριβή, Παν. Αθηνών, 343σ.
- 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, 393-402.
- LACERDA L.D. de, (Ed.), 2002. Mangrove Ecosystems, Function and Management, Springer-Verlag, Berlin, 315p.
- LACERDA, L.D., 2003. Updating global Hg emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts, Environmental Geology, Brazil, vol.43, No.3, 308-314.
- ΜΑΓΚΑΝΑΣ Α., 1988, Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιοδοπικής ζώνης στην περιοχή της Θράκης, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 332σ.
- MALINOVSKY D., RODUSHKIN I., MOISEENKO T., ÖHLANDER B., 2002. Aqueous transport and fate of pollutants in mining area: a case study of Khibiny apatite-nepheline mines, the Kola Peninsula, Russia, Environmental Geology 43: 172-187.

- ΜΑΡΑΤΟΣ Γ., ΑΝΔΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ Β., 1964α. Συμβολή εις τον προσδιορισμόν της ηλικίας ορίζοντος του κρυσταλλοσχιστώδους της Ροδόπης, Αθήνα, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. VI 1: 25-35.
- ΜΑΡΑΤΟΣ Γ., ΑΝΔΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ Β., 1964β. Νεότερα δεδομένα επί της ηλικίας των φυλλιτών Ροδόπης, Αθήνα, Δελτ. Ελλ. Γεωλ., Εταιρ. VI 1: 113-132.
- ΜΑΡΑΤΟΣ Γ., ΑΝΔΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ Β., 1964γ. Στρώματα Μελίας-Αλεξανδρουπόλεως, η ηλικία και η τοποθέτησίς των εις την δομήν της Ροδόπης, Αθήνα, Δελτ. Ελλ. Γεωλ., Εταιρ. VI 1: 132-146.
- MACHELETT B., STEIGER K., PODLESACK W., 1984. In: Anke M., Brückner C., Gürtler H. and Grün M., (eds): Mengen und spurenelemente, 231-235.
- MATSCHULLAT J., 1998. Eine rekonstruktion der versauerungsgeschichte eines sees - sedimentologische, diatomologische und geochemische untersuchungen an sedimenten des Oderteiches im Harz, In: N.Jb.Geol.Paläont. : Abh. - 208, S. 39-54
- MAYNARD J.B., 1983(4). Geochemistry of sedimentary ore deposits, Springer-Verlag, N. York Heidelberg Berlin, 305p.
- ΜΕΛΑΔΙΩΤΗΣ Ι., ΒΕΡΑΝΗΣ Ν., ΝΙΚΟΛΑΙΔΗΣ 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.
- MELFOS V., VAVELIDIS M., CHRISTOFIDES G., SEIDEL E., 2002. Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece, Mineralium Deposita 37: 648-668.
- ΜΕΛΦΟΣ Β., 1995. Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιροδοπική ζώνη της Θράκης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 289σ.
- ΜΕΛΦΟΣ Β., ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ Π., ΑΡΙΚΑΣ Κ., ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ Μ., 2001. υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (Re) σε μολυβδαινίτες από μεταλλοφορίες πορφυριτικού Mo±Cu στη Θράκη (ΒΑ Ελλάδα), Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXXIV/3, 1015-1022.
- MERIAN E., 1991. Metals and their compounds in the Environment, Verlag chemie, Weinheim, 1600p.
- MERCK INDEX, 1983. 10th Ed., Merck and Co., Rahway, New Jersey, 621-622.
- MICHAEL C., PERDIKATIS V., DIMOU E., 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, Northern Greece, Geol. Soc. Greece, Sp. Publ., No4, 778-782.
- ΜΙΧΑΗΛ Κ., ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Π., ΜΑΡΑΝΤΟΣ Ι., ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Ε., 1988. Επιθερμικές μεταλλοφορίες Au στην περιοχή Κώνου, Αν. Ροδόπης, έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., παρ. Ξάνθης, 28σ.
- MPOSKOS E. & KROHE A., 2000. Petrological and structural evolution of continental high pressure (HP) metamorphic rocks in the Alpine Rhodope Domain (N. Greece), Proceedings of the 3d Int. Conf. On the Geology of the E. Mediterranean, 221-232.
- ΜΠΟΣΚΟΣ Ε., ΧΑΤΖΗΠΑΝΑΓΗΣ Ι., ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Π., 1998. Νέα δεδομένα στην οριοθέτηση των τεκτονικών ενότητων Παγγαίου και Σιδηρόνερου στη Δυτική Ροδόπη, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 32:13-21.
- ΜΟΥΝΤΡΑΚΗΣ Δ., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 207σ.
- MOUNTOURIS A., VOUTSAS E., TASSIOS D., 2002. Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments. The importance of bioavailability, Man. Pollut. Bull., 44:1136-1141.
- ΜΟΥΣΙΟΠΟΥΛΟΣ Ν., 1999. Βελτιστοποίηση της διαχείρισης απορριμμάτων στη Θεσσαλονίκη, Πρόγραμμα Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας, 10/97-4/99.

- ΜΩΡΙΚΗ Α., 2002. Κατανομή μετάλλων στην αιωρούμενη ύλη του θαλάσσιου περιβάλλοντος του Β. Αιγαίου πελάγους, πρακτικά 1^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 122-127.
- ΝΤΑΡΛΑΓΙΑΝΝΗΣ Δ., ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ Μ., ΑΡΙΚΑΣ Κ., ΜΕΛΦΟΣ Β., GOETZ D., 2002. Περιβαλλοντική γεωχημική μελέτη των ιζημάτων των ποταμών Σαπόρεμα και Φίλιουρη στην περιοχή Σαπών-Ξυλαγανής του Νομού Ροδόπης στη Θράκη, 6^ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 445-452.
- ΝΤΑΡΛΑΓΙΑΝΝΗΣ Δ., 2001. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περιοχές Σαπορέματος και Φιλιούρη Θράκης ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών σε μεταλλοφόρες θέσεις, διατριβή ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας ΟΠΚ, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, σ.96.
- ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Π., 1980. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φ.Χ. Φέρες-Πέπλος, 1:50.000, Αθήνα, Ι.Γ.Μ.Ε.
- ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Π., 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φ.Χ. Μαρώνεια, 1:50.000, Αθήνα, Ι.Γ.Μ.Ε.
- PAPADOPOULOS P., ARVANITIDIS N. D., ZANAS I., 1989. Some preliminary geological aspects on the Makri unit (phyllite series) , Peri-Rhodope zone, Geol. Rhodopica, 1, 34-42.
- PAPANIKOLAOU D. & PANAGOPOULOS A., 1981. On the structural style of Southern Rhodope, Geol. Balcanica 11:13-22.
- PE-PIPER G., CHRISTOFIDES G., ELEFThERiADIS G., 1998. Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northern Greece and their regional significance, Acta Vulcanologica 10: 255-263.
- ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ- ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ, 1999. Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., ΔΙ.ΠΕ.ΧΩ. Κεντρικής Μακεδονίας, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- REAVES G.A., BERROW M.L., 1984. Total copper contents of Scottish soils, J. Soil. Sci., 35, 583-592.
- REPA E., KUFS C., 1985. Leachate plume management, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/2-85/004.
- ROMIC M., ROMIC D., 2003. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area, Environmental Geology 43:795-805.
- ROSE A.W., HAWKES H.E., WEBB J.S., 1981. 2nd Ed., geochemistry in mineral exploration. Academic Press, London, 657p.
- RYTUBA, J., 2002. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact, Environmental Geology, USA, 326-338.
- SALOMONS W., 1993. Non-linear responses of toxic chemicals in the environment: a challenge for sustainable management, In: Ter-Meulen G., Stigliani W., Salomons W., Bridges E., Imeson A. (Eds.): chemical time bombs, Pros. Of the European state-of-the-art Conf. on delayed effects of chemicals in soils and sediments, Veldhoven, The Netherlands, 2-5 Sept.1992. Hoofddorp: Foundation for Ecodevelopment "Mondial Alternatief", 225-238.
- SALOMONS W., FORSTNER U., 1981. Metal pollution in the aquatic environment, Springer Verlag, Berlin, 453 pp.
- ΣΑΠΟΥΝΤΖΗΣ Η., 1981. Στοιχεία ορυκτολογίας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 242 σ.
- SCHEINBERG I.H., 1991. Copper, In: Metals and their compounds in the environment, Eds: Merian E., Verlag Chemie, Weinheim, 893-908.
- SCHRAUZER G.N., 1991. Cobalt, In: Metals and their compounds in the environment, Eds: Merian E., Verlag Chemie, Weinheim, 879-892.
- SEGUNPTA M., 1993. Environmental impacts of mining, Lewis publ., Boca Raton, Florida.

- SHAWH A.J. & CONSTANTINIDES D.C., 2001. The Sapes gold project, Bull. Geol. Soc. Greece, 34: 1073-1080.
- ΣΙΔΕΡΗΣ Κ., 1975. Αναζήτησις ιδιαιτέρων χαρακτηριστικών εις πλουτωνίτας και ηφαιστίτας Ανατολικής ζώνης Ροδόπης. Σχέσεις ηφαιστειότητας- πλουτωνίου δράσεως, Διατριβή επί υφηγεσία, Παν. Αθηνών, 108σ.
- SIGG L., STUMM W., BEHRA P., 1994. Chimie des milieux aquatiques-chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, 2e Edition, Masson, 391 pp.
- SKARPELIS N., 1999. The Agios Filippos ore deposits, Kirki. A base metal part of a high sulphidation epithermal system. Bull. Geol. Soc. Greece 35: 51-61.
- SKARPELIS N., VOUDOURIS P., 2000. Epithermal deposits in Northern Greece and the Aegean, In: Heinrich C. und Neubauer F. (Eds.) Geodynamics and ore deposits evolution of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride province workshop, pp.78.
- ΣΟΛΔΑΤΟΣ Κ., ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ Α., 1986. Εισαγωγή στη Γεωχημεία, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 144σ.
- SOLDATOS T., CHRISTOFIDES G., 1986. Rb-Sr geochronology and origin of the Elatia Pluton, central Rhodope, North Greece, Geologica Balcanica, 16 (1), 15-23.
- SUGIYAMA R. & IMURA H., 1999. Voluntary approaches in Japan: Proven record of pollution control agreements and new industrial initiatives for the protection of the global environment. *Eco-Management and Auditing*. 6:000-000.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ Α., 1993. Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων, Α.Π.Θ., Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, 240σ.
- TYLER MILLER G., JR, 1999. Living in the environment II: environmental systems problems, Brooks/Cole Publ. Comp., 800p.
- WARREN J., CARTER D., 1975. Canadian Journal of Spectroscopy, 20, 1.
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 1984. Ambient water quality criteria for arsenic, Office of research and development, USA, 61p.
- U.S. EPA, 1999. Appendix H, Toxicological Profiles, Screening Level Ecological Risk Assessment Protocol, USA, 110p.
- U.S. EPA, 2001. National primary drinking water regulations; arsenic contaminants monitoring, Federal Register, Vol.66, No 14, 6975-7066.
- VAVELIDIS M., FILIPPIDIS A., MICHAILIDIS K., EVANGELOU E., 1989. The polymetallic ore mineralization of the Kirki area. Geol. Rhodopica 1: 350-365.
- VERNET J. P., 1991. Heavy metals in the environment, Elsevier, Amsterdam, 405p.
- VOUDOURIS P., 1993. Mineralogische, mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (Nordostgriechenland), Universität Hamburg, 218p.
- VOUDOURIS P., MELFOS V., VAVELIDIS M., ARIKAS K., 2003. Genetic relation between the Tertiary Porphyry Cu-(±Mo) and the epithermal Au-(±Ag) deposits in the Rhodope metallogenic province, Thrace region, Northern Greece, Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al., 541-544.
- VOUDOURIS P., 1997. Epithermal and porphyry type mineralizations in Kassiteres area, Thrace (Greece), Mineral Deposits, Papunen, 683-686.
- VOUDOURIS P. & SKARPELIS N., 1998. Epithermal gold-silver mineralisations at Perama (Thrace) and Lemnos island. Bull. Geol. Soc. Greece 32: 125-135.
- ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ Α., 1996. Ορυκτοί πόροι και περιβάλλον, Μαθήματα Περιβαλλοντικής Γεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 265-317.
- ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ Β., 2002. Εργαστηριακές και επί τόπου δοκιμές εδαφομηχανικής, έκδοση Τ.Ε.Ε., Αθήνα, 144σ.

- ΧΡΙΣΤΟΦΙΔΗΣ Γ.Θ., 1977. Συμβολή εις την μελέτη πλουτωνίων πετρωμάτων της περιοχής Ξάνθης, Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, 249σ.
- WATZL V., 1998. Untersuchung der von Berbau und Erzaufbereitung verursachten Schwermetallbelastungen entlang des Flusses Erini (Thrakien, Griechenland), Diplomatarbeit im Studienfach Mineralogie, Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Hamburg.
- 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: Metals and their compounds in the Environment, Merian, E. (Ed), Verlag Chemie, Weinheim, 3-18.
- WHO, 1993. Guidelines for drinking water quality, Vol. 2, World Health Organization, Geneva.
-

ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

- | | |
|---|--|
| @ http://edis.ifas.ufl.edu | @ http://www.internat.naturvardsverket.se
(Swedish Environmental Protection Agency) |
| @ http://ag.arizona.edu | @ http://h2osparc.wq.ncsu.edu
(Water Resource Characterization DSS) |
| @ http://www.aehs.com | |