



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



Αικατερίνη Ν. Γιούρη

Πτυχιούχος Γεωλόγος

Μ.Δ.Ε. Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον

Μ.Δ.Ε. Κατάλυση και Προστασία του Περιβάλλοντος

Υπότροφος του Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΛΙΠΠΩΝ, Ν. ΚΑΒΑΛΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2020





ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI
FACULTY OF SCIENCES
SCHOOL OF GEOLOGY
DEPARTMENT OF MINERALOGY - PETROLOGY - ECONOMIC GEOLOGY



Katerina N. Giouri

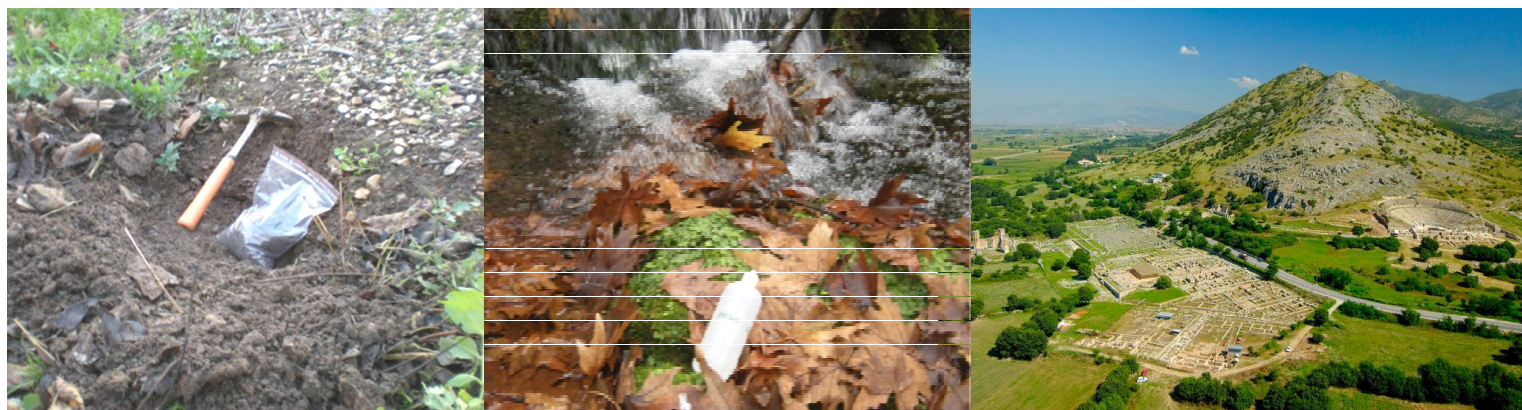
Geologist, B.Sc.

M.Sc. in Mineral Resources-Environment

M.Sc. in Catalysis and Environmental Protection

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL ENVIRONMENTAL RESEARCH IN THE WIDER AREA OF PHILIPPOI, KAVALA PREFEC.

DISSERTATION THESIS



**THESSALONIKI
2020**



Αικατερίνη Ν. Γιούρη

Πτυχιούχος Γεωλόγος

Μ.Δ.Ε. Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον

Μ.Δ.Ε. Κατάλυση και Προστασία του Περιβάλλοντος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΛΙΠΠΩΝ, Ν. ΚΑΒΑΛΑΣ

Εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. τον Ιούλιο του 2020

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 10/07/2020

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Ν°: 209

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Μιχαήλ Βαβελίδης, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Επιβλέπων

Κωνσταντίνος Φυτιάνος, Συνταξ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.,

Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

Βασίλειος Μέλφος, Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

Εξεταστική Επιτροπή

Μιχαήλ Βαβελίδης, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Επιβλέπων

Κωνσταντίνος Φυτιάνος, Συνταξ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.,

Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

Βασίλειος Μέλφος, Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Μέλος Εξεταστικής Επιτροπής

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Αναπλ. Καθηγήτρια Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.,

Μέλος Εξεταστικής Επιτροπής

Αριάδνη Αργυράκη, Καθηγήτρια Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος,

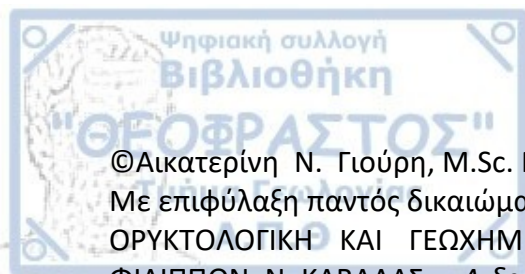
Ε.Κ.Π.Α.,

Μέλος Εξεταστικής Επιτροπής

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων,

Πολυτεχνείου Κρήτης,

Μέλος Εξεταστικής Επιτροπής



©Αικατερίνη Ν. Γιούρη, M.Sc. Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΛΙΠΠΩΝ, Ν. ΚΑΒΑΛΑΣ. – Διδακτορική Διατριβή

©Katerina N. Giouri, M.Sc. Geologist, 2020

All rights reserved.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL ENVIRONMENTAL RESEARCH IN THE WIDER AREA OF PHILIPPOI, KAVALA PREFEC. – *Ph.D. Thesis*

Citation:

Γιούρη Α.Ν., 2020. – Ορυκτολογική και γεωχημική περιβαλλοντική έρευνα στην ευρύτερη περιοχή Φιλίππων, Ν. Καβάλας. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμ. Γεωλογίας Νο 209, 206 σελ.

Giouri K.N., 2020. – Mineralogical and geochemical environmental research in the wider area of Philippoi, Kavala Prefec. Ph.D. Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Annex Number of Scientific Annals of the School of Geology No 209, 206 pp.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Δειγματοληψία ιζήματος, δειγματοληψία ύδατος, αρχαίο θέατρο Φιλίππων



Σε κάποιες ψυχές εκεί ψηλά ...



*Δεν έχει σημασία πόσο αργά πηγαίνεις,
αρκεί να μη σταματήσεις.*

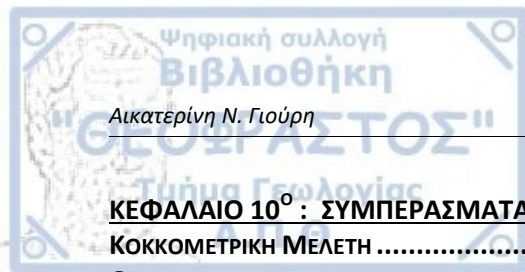
Κορφοδύκιος



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	8
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
1.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΥ	19
1.2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	20
1.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	21
1.4. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	25
1.4.1. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	25
1.4.2. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΑ ΥΔΑΤΑ	26
1.5. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ	26
1.6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	30
2.1. ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ	30
2.2. ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΑ-ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	31
2.3. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ	32
2.4. ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ-ΚΛΙΜΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	33
2.5. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	37
3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ	37
3.2. ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	40
4.1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	40
4.2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	41
4.2.1. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	42
4.2.2. ΙΖΗΜΑΤΑ	43
4.2.3. ΥΔΑΤΑ	44
4.2.3.1. Επιφανειακά ύδατα	45
4.2.3.2. Πόσιμα ύδατα	46
4.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	48
4.3.1. ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	48
4.3.2. ΙΖΗΜΑΤΑ	48
4.3.3. ΥΔΑΤΑ	48
4.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	49
4.4.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	49
4.4.1.1. Ξηρή κοσκίνιση	49
4.4.1.2. Στατιστικές παράμετροι	49
4.4.1.3. Λιθολογική σύσταση δειγμάτων	51
4.4.1.4. Διαχωρισμός κλάσματος αργίλου	51
4.4.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	53
4.4.2.1. Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	53
4.4.2.2. Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	54
4.4.2.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	55
4.4.3. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	55
4.4.3.1. Πετρώματα	55

4.4.3.2. Ιζήματα.....	56
4.4.3.2.1. Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων.....	57
4.4.3.2.2. Χημική ανάλυση.....	58
4.4.3.2.3. Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων.....	59
4.4.3.3. Ύδατα.....	60
4.4.3.3.1. Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων.....	60
4.4.3.3.2. Χημική ανάλυση.....	61
4.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	61
4.5.1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ	62
4.5.1.1. Πετρώματα.....	62
4.5.1.2. Ιζήματα.....	64
4.5.1.3. Επιφανειακά ύδατα	64
4.5.1.4. Πόσιμα ύδατα	65
4.5.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ.....	66
4.5.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΤΩΝ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ.....	69
4.5.4. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	71
5.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	71
5.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΤΑ FOLK	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	83
6.1. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	83
6.1.1. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	83
6.1.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΑΡΓΙΛΩΝ	87
6.2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	98
7.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	98
7.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΦΛΟΙΟ ΤΗΣ ΓΗΣ	102
7.3. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ.....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	114
8.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	114
8.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ.....	116
8.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΧΩΡΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ.....	119
8.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	124
8.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ.....	132
8.6. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ.....	138
8.7. ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ.....	142
8.8. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ.....	146
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	157
9.1. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ.....	157
9.1.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ	157
9.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	159
9.1.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΧΩΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ	161
9.1.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	170
9.1.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ	175
9.1.6. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	181
9.2. ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ.....	183
9.2.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΑ ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ.....	183
9.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΣΙΜΩΝ ΥΔΑΤΩΝ.....	184
9.2.3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ	186
9.2.4. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	192



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	193
ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	193
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	193
ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	194
ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	194
ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΥΔΑΤΩΝ.....	195
Επιφανειακά Ύδατα	195
Πόσιμα Ύδατα	196
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	197

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αναφέρεται στην κοκκομετρική, ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ιζημάτων, καθώς και στη χημική σύσταση των υδάτων του υδρογραφικού δικτύου που αναπτύσσεται στην ευρύτερη περιοχή των Φιλίππων, Ν. Καβάλας. Η περιοχή έρευνας εντοπίζεται βόρεια της πόλης της Καβάλας και ΒΑ των Τεναγών των Φιλίππων, ενώ τα ρέματα του υδρογραφικού της δικτύου αποστραγγίζουν μέρος του ΝΔ τμήματος της οροσειράς της Λεκάνης.

Η επιλογή της περιοχής έγινε καθώς από κοιτασματολογικές μελέτες είναι γνωστή η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή των Φιλίππων από την αρχαιότητα μέχρι και πριν από λίγες δεκαετίες, για την εκμετάλλευση κοιτασμάτων πλούσιων σε Fe-Mn-Au, σε Pb-Zn-Ag καθώς επίσης σε Cu-Au και Fe-As-Au. Επιπλέον της πιθανής φόρτισης λόγω αυτής της παλαιότερης μεταλλευτικής δραστηριότητας, έπρεπε να διερευνηθεί κατά πόσο τα ρέματα επιβαρύνονται λόγω της διέλευσής τους τόσο από οικισμούς όσο και από καλλιεργούμενες εκτάσεις, έως ότου καταλήξουν στην κεντρική αποστραγγιστική τάφρο των Φιλίππων.

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι ο προσδιορισμός των ιστολογικών, ορυκτολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων και υδάτων, με ιδιαίτερη έμφαση στις συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων που υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Στόχος ήταν να εκτιμηθεί ο βαθμός ρύπανσης στην περιοχή έρευνας.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία πετρωμάτων, ιζημάτων, επιφανειακών και πόσιμων υδάτων στην ευρύτερη περιοχή των Φιλίππων στην οποία αναπτύσσονται τα ρέματα Παλαιάς Καβάλας, Ζυγού, Κρυονερίου, Φιλίππων, Κρηνίδων και από το μεταλλείο της Αγ. Ελένης. Συνολικά λήφθηκαν και προσδιορίστηκαν ως προς τη σύστασή τους 17 δείγματα πετρωμάτων, 33 δείγματα ιζημάτων, 68 δείγματα επιφανειακών και 13 δείγματα πόσιμων υδάτων. Η συλλογή των υδατικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 3 ετών και για 2 διαφορετικές δειγματοληπτικές περιόδους στην διάρκεια του κάθε έτους, μία κάθε Νοέμβριο κατόπιν της ξηρής περιόδου και μία τον Μάιο, ανταποκρινόμενη στο διάστημα κατόπιν της υγρής περιόδου και των υψηλών βροχοπτώσεων.

Τα δείγματα πετρωμάτων αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε 9 κύρια και 50 ιχνοστοιχεία. Η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στα δείγματα των πετρωμάτων συγκρίθηκε με αντίστοιχες τιμές που προτείνονται για τη μέση περιεκτικότητά του στον φλοιό της Γης. Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων κατασκευάστηκαν αντιπροσωπευτικοί χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ληφθέντα δείγματα.

Τα δείγματα ιζημάτων μελετήθηκαν ως προς την κοκκομετρική και ορυκτολογική τους σύσταση, ενώ προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH και ο ολικός οργανικός άνθρακας

καθώς και η περιεκτικότητά τους σε 10 κύρια και 42 ιχνοστοιχεία. Διερευνήθηκε η χωρική μεταβλητότητα της χημικής σύστασης των ιζημάτων και έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές προέλευσης των χημικών στοιχείων. Η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στα δείγματα των ιζημάτων συγκρίθηκε με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής στα δείγματα πετρωμάτων καθώς και με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα και παράλληλα υπολογίστηκαν και γεωχημικοί περιβαλλοντικοί δείκτες. Σε αντιπροσωπευτικά δείγματα πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων μετάλλων στα διάφορα κλάσματά τους. Επίσης έγινε μία προσπάθεια να κατασκευαστούν χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων για τα ληφθέντα δείγματα.

Στα δείγματα επιφανειακών υδάτων προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) καθώς επίσης η περιεκτικότητά τους σε 7 κύρια και 63 ιχνοστοιχεία. Διερευνήθηκε η χωρική και η χρονική μεταβλητότητα της χημικής σύστασης των υδάτων και έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές προέλευσης των χημικών στοιχείων. Η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στα δείγματα των υδάτων συγκρίθηκε με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα, ενώ προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η κατανομή των χημικών στοιχείων στα δείγματα επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχοι χάρτες κατανομής. Στα δείγματα πόσιμων υδάτων προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα ολικά διαλυμένα στερεά καθώς και η περιεκτικότητά τους σε 7 κύρια και 63 ιχνοστοιχεία. Οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων στοιχείων συγκρίθηκαν με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα.

Για την κοκκομετρική μελέτη υπολογίστηκαν γραφικά οι στατιστικές παράμετροι μέσος όρος μεγέθους κόκκων (Mean-M), ταξινόμηση ή σταθερή απόκλιση (Sorting-σ), η λοξότητα (Skewness-Sk) και η κύρτωση (Kurtosis-Ku) για το κάθε δείγμα των ιζημάτων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε πως η ταξινόμηση των ιζημάτων κυμαίνεται από κακή έως πολύ κακή, η λοξότητα τους χαρακτηρίζεται από αρνητική έως έντονα θετική, ενώ οι κοκκομετρικές καμπύλες μόλις 3 δειγμάτων είναι πλατύκυρτες, 8 δειγμάτων είναι λεπτόκυρτες και για την πλειοψηφία των δειγμάτων χαρακτηρίζονται ως μεσόκυρτες. Από την ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση τη λιθολογική τους σύσταση προέκυψε ότι το 45% των δειγμάτων χαρακτηρίζονται κροκαλοπηλοαμμώδη, το 26% πηλοαμμοκροκαλώδη, το 23% ως αμμοκροκαλώδη και μόλις το 6% ως κροκαλοαμμώδη.

Από την ορυκτολογική μελέτη προέκυψε ότι η σύσταση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας είναι ομοιόμορφη και αποτελείται από ορυκτά που είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων του υποβάθρου της ευρύτερης περιοχής και των μεταλλοφοριών που αυτά φιλοξενούν. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν τα μη μεταλλικά ορυκτά χαλαζίας, πλαγιόκλαστα, καλιούχοι άστριοι, μαρμαρυγίας,

ασβεστίτης και αμφίβολοι και τα μεταλλικά ορυκτά σιδηροπυρίτης, γαληνίτης, λειμωνίτης, αιματίτης, μαγνητίτης καθώς και οξείδια Mn, Fe αλλά και Fe-Mn. Οι αργιλικές φάσεις που προσδιορίστηκαν είναι ο χλωρίτης και ο ιλλίτης και σε μικρότερα ποσοστά βερμικουλίτης, σμεκτίτης, καολινίτης, τάλκης και μία διογκώσιμη αργιλική φάση ενδοστρωματωμένων υδροξυλίων (hydroxy-interlayered phase/HIP).

Οι γεωχημικές αναλύσεις των πετρωμάτων έδειξαν ότι με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων ακολουθούν την φθίνουσα σειρά $Ca > Al > Fe > K > Mg > Na > S > Ti > P$ ενώ η αντίστοιχη για τα ιχνοστοιχεία είναι η εξής: $Mn > Sr > Ba > Cr > Rb > V > Ni > Zn > W > As > Ce > Co > Cu > Li > La > Pb > Nd > Y > Ga > Th > Sc > Nb > Pr > Zr > Sm > Cs > Gd > Dy > Sn > U > Be > Te > Er > Yb > Sb > Eu > Ta > Mo > Ho > Tl > Tb > Tm > Bi > Lu > Cd > Ag > Hf > In > Re$. Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα δείγματα των πετρωμάτων με αντίστοιχες τιμές που προτείνονται για τη μέση περιεκτικότητά τους στον φλοιό της Γης προέκυψε ο εμπλουτισμός των μαρμάρων σε Co, W, Ag, Cd, La, Ca, των σχιστολίθων και των γνευσίων σε W, Ca, Ag, Co, As, Na, Mn, Sr, Ni, Cr και των γρανιτών σε Co, Pb, U και Sb.

Οι γεωχημικές αναλύσεις των ιζημάτων έδειξαν ότι με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων ακολουθούν την φθίνουσα σειρά $SiO_2 > Al_2O_3 > CaO > Fe_2O_3 > MgO > K_2O > TiO_2 > Na_2O > MnO > P_2O_5$ ενώ η αντίστοιχη για τα ιχνοστοιχεία είναι η εξής: $S > Pb > Cu > As > Zn > Cr > Ni > Ba > V > Rb > Sr > Ce > Li > Co > La > Y > Ga > Sc > Sn > Sb > Th > Cs > Zr > Cd > Ag > Bi > Be > U > W > Tl > Nb > Mo > Se > Te > In > Hg > Hf > Au$. Από την διερεύνηση της χωρικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των ιζημάτων προέκυψε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της πλειοψηφίας των στοιχείων προσδιορίστηκαν στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (PK). Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι ο εμπλουτισμός των ιζημάτων σε Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb και Zn οφείλεται κυρίως στις μεταλλοφορίες που φιλοξενούν τα πετρώματα του υποβάθρου, ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις των Cr, Hg, La, Ni, Th, U και V σχετίζονται κυρίως με πετρώματα της ευρύτερης περιοχής Καβάλας-Φιλίππων όπως οι σχιστόλιθοι και οι αμφιβολίτες. Από τον υπολογισμό γεωχημικών περιβαλλοντικών δεικτών όπως Συντελεστής Ρύπανσης (CF), Δείκτης Φορτίου Ρύπανσης (PLI), Συντελεστής Εμπλουτισμού (EF) και Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (I_{geo}) διαπιστώθηκε πως τα περισσότερα ιζήματα είναι εμπλουτισμένα σε Ag, As, Pb, Cd, Sb και Zn ενώ τα επίπεδα συγκεντρώσεων των Hg, In και Sn είναι φυσιολογικά. Από τις διαδοχικές εκχυλίσσεις στα διάφορα κλάσματα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων ιζήματος προέκυψε υψηλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων Zn και Mn που συνδέονται με το ανταλλάξιμο κλάσμα καθώς και για το ζεύγος Fe-Mn στα κλάσματα που είναι συνδεδεμένα με την οργανική ύλη και με τα οξείδια Fe-Mn. Τα μέταλλα αυτά εμφανίζουν αυξημένες περιεκτικότητες στις μεταλλοφορίες που φιλοξενούνται στα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής Καβάλας-Φιλίππων ενισχύοντας έτσι την άποψη ότι η προέλευσή τους στα ρέματα της περιοχής έρευνας είναι λιθογενής, μέσω της αποσάθρωσης και της διάβρωσης του γεωλογικού υποβάθρου.

Οι γεωχημικές αναλύσεις των επιφανειακών υδάτων έδειξαν ότι με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων ακολουθούν την φθίνουσα σειρά $Ca > Cl > Na > S > Mg > Si > K$ ενώ η αντίστοιχη για τα ιχνοστοιχεία είναι η εξής: $Sr > Fe > W > P > Al > Br > As > Mn > Ba > Zn > B > Sb > Cu > Pb > Cr > U > Rb > Sc > Li > Ni > Se > V > Mo > Th > Sn > Hg > La > Ce > Co > Ag > Ge > Cd > Sm > Nd > Be > Y > Ru > Zr > Yb > Er > Cs > Gb > Pr > Dy > Tl > Re > Nb > Rh$. Από την διερεύνηση της χωρικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων δεν προέκυψε κάποια ενιαία τάση, αν και οι υψηλότερες περιεκτικότητες των στοιχείων As, Zn και Pb που είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος και που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής προσδιορίστηκαν στο μεταλλείο της Αγίας Ελένης. Από την διερεύνηση της χρονικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων προέκυψε και πάλι πως δεν ακολουθείται κάποια σταθερή τάση, αν και τα στοιχεία As, Cr, Cu, και Zn τα οποία μαζί με τα Mn και Pb συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής και είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος παρατηρήθηκε πως παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά την δειγματοληψία του Μαΐου του 2011. Τα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn, χημικά στοιχεία στα οποία είναι εμπλουτισμένα τόσο τα πετρώματα όσο και τα ιζήματα της περιοχής.

Οι γεωχημικές αναλύσεις των πόσιμων υδάτων έδειξαν ότι με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων ακολουθούν την φθίνουσα σειρά $Ca > Cl > S > Na > Mg > Si > K$ ενώ η αντίστοιχη για τα ιχνοστοιχεία είναι η εξής: $Sr > Zn > Br > W > Al > Ba > P > Cu > Fe > As > B > Mn > Cr > Sb > Pb > Ni > Se > U > V > Li > Rb > Hg > Sn > Ag > Mo > Cd > Co > La > Ce > Y > Zr > Cs > Nd > Nb > Re > Tl$. Τα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε As, η περιεκτικότητά του οποίου στον οικισμό της Παλαιάς Καβάλας είναι έως και 2 φορές υψηλότερη από το όριο των 10 $\mu g/L$ που θεσπίζει η ευρωπαϊκή νομοθεσία, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (USEPA) και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO).

ABSTRACT

The present Ph.D. thesis was performed at the Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences of Aristotle University of Thessaloniki. It provides information about the grain-size distribution, the mineralogical and geochemical composition of sediments as well as the geochemical composition of water samples collected throughout the catchment basin which is developed in the broader Philippoi area (Kavala Prefecture, Northern Greece). The branches of the main drainage system of the basin emanate from the Lekani mountains and flow north of the Kavala city, towards the Philippoi plain.

The research area is characterized by the presence of various ore deposits enriched in Fe-Mn-Au, Pb-Zn-Ag Cu-Au and Fe-As-Au, while anthropogenic activities like mining and agriculture have been taking place in the region, since the antiquity. The objective of the present research is the determination of the grain-size, mineralogical and geochemical characteristics of sediments as well as of the geochemical characteristics of water samples, especially in terms of the environmental impact of metals. The aim is the assessment of metals contamination in the studied area.

Collection of rock, sediment, surface and drinking water samples was carried out in the broader area of Philippoi. The study was mainly focused on the five streams of Palea Kavala, Zygos, Kryoneri, Philippoi and Krinides, since they flow among the ore deposits and the old mining wastes. Samples from the Agia Eleni mine were also collected. In total 17 rock samples, 33 sediment samples, 68 samples of surface water and 13 samples of drinking water were studied in the present dissertation. The water sampling was carried out twice a year, for 3 years in a row as following: in November, corresponding after the dry season and in May, corresponding after the rainy season.

The rock samples were analyzed for their content in 9 major and 50 trace elements and were compared with the average composition of the continental crust. Representative geochemical maps were produced according to the results, giving information about the distribution of the elemental concentrations.

The grain-size distribution and the mineralogical composition of the sediment samples were studied, while the physico-chemical parameters pH and total organic carbon were also determined, as well as their chemical composition in 10 major and 42 trace elements. The concentration of each element in the sediment samples was compared with the corresponding elements analyzed in the rock samples, as well as with corresponding sediment quality guidelines. In order to determine the metal enrichment in the sediments, the geochemical environmental indices were employed. Sequential extractions were performed in representative sediment samples and the concentrations of selected

metals in their various fractions were determined. Moreover, the distribution of the elemental concentrations was demonstrated in representative geochemical maps.

The physico-chemical parameters pH, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) of the surface water samples were measured in the field during sampling, while 7 major and 63 trace elements were determined. The spatial and seasonal variability of the water samples chemical composition were investigated and the results were statistically processed in order to determine potential sources of the chemical elements. The concentration of each element in the water samples was compared with corresponding quality standards and elemental distribution geochemical maps were produced. In the drinking water samples, the physico-chemical parameters pH, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) were measured, as well. They were also analyzed for their content in 7 major and 63 trace elements. The concentrations of selected elements were compared with corresponding quality standards.

For the grain-size analysis of the sediments, the statistical parameters of mean grain size (M), sorting (σ), skewness (Sk) and the kurtosis (Ku) were graphically calculated for each sample. The sediments are poorly to very poorly sorted, their skewness is characterized as coarse- to strongly fine-skewed, while the granulometric curves for just 3 samples are characterized as platykurtic, for 8 samples they are leptokurtic and for the majority of samples they are characterized as mesokurtic. According to the textural classification of the gravel bearing sediments, the 45% of the samples were characterized as gravelly muddy sands, 26% as muddy sandy gravels, 23% as sandy gravel and just the 6% are characterized as gravelly sands.

The mineralogical study revealed that the sediments are uniform and consist of minerals that are characteristic of the geological bedrock rocks and the ore deposits, including the non-metallic minerals quartz, plagioclase, feldspar, mica, calcite and amphibole and the ore minerals pyrite, galena, limonite, hematite, magnetite as well as Mn, Fe and Fe-Mn oxides. The identified clay phases are mainly chlorite and illite and to a lesser extent vermiculite, smectite, kaolinite, talc and a hydroxy-interlayered phase (HIP).

The geochemical analyses of the rock samples revealed that according to their mean concentrations, the major elements content followed the order $\text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{S} > \text{Ti} > \text{P}$, while the corresponding order for the trace elements is as follows: $\text{Mn} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Rb} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{W} > \text{As} > \text{Ce} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Li} > \text{La} > \text{Pb} > \text{Nd} > \text{Y} > \text{Ga} > \text{Th} > \text{Sc} > \text{Nb} > \text{Pr} > \text{Zr} > \text{Sm} > \text{Cs} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Sn} > \text{U} > \text{Be} > \text{Te} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Sb} > \text{Eu} > \text{Ta} > \text{Mo} > \text{Ho} > \text{Tl} > \text{Tb} > \text{Tm} > \text{Bi} > \text{Lu} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Hf} > \text{In} > \text{Re}$. The comparison of the elemental concentrations in the rock samples with the mean composition of the continental crust, revealed that the marbles are enriched in Co, W, Ag, Cd, the schists and gneisses are enriched in W, Ca, Ag, Co, As, Na, Mn, Sr, Ni, Cr, and the granites in Co, Pb, U and Sb.

The geochemical analyses of the sediment samples revealed that the major elements content follow the order $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} > \text{MnO} > \text{P}_2\text{O}_5$, while the trace elements content decrease in the order of $\text{S} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Rb} > \text{Sr} > \text{Ce} > \text{Li} > \text{Co} > \text{La} > \text{Y} > \text{Ga} > \text{Sc} > \text{Sn} > \text{Sb} > \text{Th} > \text{Cs} > \text{Zr} > \text{Cd} > \text{Ag} > \text{Bi} > \text{Be} > \text{U} > \text{W} > \text{Tl} > \text{Nb} > \text{Mo} > \text{Se} > \text{Te} > \text{In} > \text{Hg} > \text{Hf} > \text{Au}$. The spatial variability of the sediments chemical composition revealed that the majority of the chemical elements are enriched in the Palea Kavala stream (PK). The statistical analysis of the results demonstrated that the enrichment of sediments in Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb and Zn is mainly attributed to the neighboring ore deposits, while the elevated concentrations of Cr, Hg, La, Ni, Th, U and V are mainly related to the rock formations, such as schists and amphibolites. Regarding the geochemical environmental indices such as Contamination Factor (CF), Pollution Load Index (PLI), Enrichment Factor (EF) and Geo-accumulation Index (I_{geo}), the results showed that most of the sediments are enriched in Ag, As, Pb, Sb and Zn while Hg, In and Sn concentration levels are normal. According to the results of the sequential extractions in the various fractions of representative sediment samples, an elevated correlation coefficient was determined between the exchangeable bound Zn and Mn concentrations, as well as between Fe and Mn bound in both the Fe-Mn-oxides and the organic matter. These metals exhibit elevated concentrations in the ore deposits of the studied area. Hence, their origin in the drainage system is probably natural, due to the weathering of the geological formations and of the Fe-Mn-Au, Pb-Zn-Ag and Cu-Au mineralizations.

The geochemical analyses of the surface water samples revealed that according to their mean concentrations, the major elements content followed the order $\text{Ca} > \text{Cl} > \text{Na} > \text{S} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{K}$, while the corresponding order for the trace elements is: $\text{Sr} > \text{Fe} > \text{W} > \text{P} > \text{Al} > \text{Br} > \text{As} > \text{M} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{B} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{U} > \text{Rb} > \text{Sc} > \text{Li} > \text{Ni} > \text{Se} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Th} > \text{Th} > \text{Sn} > \text{Hg} > \text{La} > \text{Ce} > \text{Co} > \text{Ag} > \text{Ge} > \text{Cd} > \text{Sm} > \text{Nd} > \text{Be} > \text{Be} > \text{Y} > \text{Ru} > \text{Zr} > \text{Yr} > \text{Er} > \text{C} > \text{Cs} > \text{Gb} > \text{Pr} > \text{Dy} > \text{Tl} > \text{Re} > \text{Nb} > \text{Rh}$. The investigation of the spatial variability of the surface waters chemical composition did not reveal any uniform trend. However, the highest concentrations of As, Zn and Pb, which are elements of environmental significance and are also related to the local ore mineralizations, were determined in the Agia Eleni mine. The investigation of the seasonal variability of the surface waters chemical composition did not reveal any uniform trend, as well. Nevertheless, the elements As, Cr, Cu, and Zn which along with Mn and Pb are related with the ore mineralizations, exhibit any elevated concentrations during the sampling of May 2011. In general, the surface waters of the research area are enriched in As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb and Zn, which are attributed to the local geological context.

The geochemical analyses of the drinking water samples demonstrated that the major elements content followed the order $\text{Ca} > \text{Cl} > \text{S} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{K}$, while the trace elements content decrease in the order of $\text{Sr} > \text{Zn} > \text{Br} > \text{W} > \text{Al} > \text{Ba} > \text{Ba} > \text{P} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{As} > \text{B} > \text{M} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Sb} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Se} > \text{U} > \text{V} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Hg}$

Sn> Ag> Mo> Cd> Co > La> Ce> Y> Zr> Cs> Nd> Nb> Re> Tl. Drinking water samples in the research area are significantly enriched in As. Particularly in the Palea Kavala village, the As content is up to 2 times higher than the limit of 10 µg/L which is established by the European legislation, the US Environmental Protection Agency (USEPA) and the World Health Organization (WHO).

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας, στον κλάδο ειδίκευσης “Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον”, του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας (ΟΠΚ), του Τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Αντικείμενο της διατριβής αυτής είναι η ορυκτολογική και γεωχημική περιβαλλοντική έρευνα στην ευρύτερη περιοχή Φιλίππων, Ν. Καβάλας.

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στο βορειοανατολικό τμήμα της ελληνικής επικράτειας και εντοπίζεται βόρεια της πόλης της Καβάλας και ΒΑ των Τεναγών των Φιλίππων. Περιλαμβάνει το υδρογραφικό δίκτυο που αναπτύσσεται στην περιοχή των Φιλίππων, το οποίο αποτελείται από ρέματα που αποστραγγίζουν μέρος του ΝΔ τμήματος της οροσειράς της Λεκάνης. Η επιλογή της περιοχής έγινε επειδή στην ευρύτερη περιοχή είναι γνωστή έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα από την αρχαιότητα μέχρι πριν από λίγες δεκαετίες, για την εκμετάλλευση μεταλλευμάτων πλούσιων σε Fe-Mn-Au, σε Pb-Zn-Ag καθώς επίσης σε Cu-Au και Fe-As-Au.

Συνοπτικά η παρούσα έρευνα περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των πετρωμάτων, τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής, της ορυκτολογικής και της γεωχημικής σύστασης των ιζημάτων, καθώς και τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υδάτων του υδρογραφικού δικτύου που αναπτύσσεται στην ευρύτερη περιοχή των Φιλίππων, Ν. Καβάλας. Το 1^ο κεφάλαιο της διατριβής περιλαμβάνει κάποια εισαγωγικά στοιχεία σχετικά με την κατανομή των χημικών στοιχείων στα υδάτινα οικοσυστήματα καθώς και σχετικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος και τη νομοθεσία που τη διέπει. Στο 2^ο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της περιοχής έρευνας σχετικά με τα γεωγραφικά, διοικητικά, γεωμορφολογικά, μετεωρολογικά και ιστορικά στοιχεία που την χαρακτηρίζουν. Η περιγραφή της γεωλογίας της περιοχής έρευνας πραγματοποιείται στο 3^ο κεφάλαιο. Στο 4^ο κεφάλαιο παρατίθεται ο σχεδιασμός και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση της παρούσας έρευνας. Στο 5^ο κεφάλαιο δίνονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής μελέτης των ιζημάτων και στο 6^ο κεφάλαιο τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής τους σύστασης. Τα επόμενα τρία κεφάλαια αφορούν στην γεωχημεία των δειγμάτων που λήφθηκαν από την περιοχή έρευνας. Συγκεκριμένα, στο 7^ο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων των πετρωμάτων και ακολουθεί η σύγκρισή τους με τη μέση περιεκτικότητα αυτών στον φλοιό της Γης. Στο 8^ο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διερεύνηση της χωρικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των ιζημάτων και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές προέλευσης των χημικών στοιχείων. Ακολουθεί ο συσχετισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των ιζημάτων με αυτές των πετρωμάτων καθώς και

σύγκριση με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα και τέλος ακολούθησε ο υπολογισμός των περιβαλλοντικών δεικτών για τα ιζημάτα. Ακόμη δίνονται τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτικά δείγματα ιζημάτων. Στο 9^ο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα υδατικά δείγματα της περιοχής έρευνας. Στα δείγματα των επιφανειακών υδάτων διερευνήθηκε η χωρική και η χρονική μεταβλητότητα της χημικής τους σύστασης και έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές προέλευσης των χημικών στοιχείων, ενώ οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων στοιχείων τόσο στα επιφανειακά όσο και στα πόσιμα ύδατα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα. Στο τέλος κάθε ενός από τα παραπάνω τρία κεφάλαια που αφορούν στην γεωχημεία των δειγμάτων παρατίθενται οι αντίστοιχοι γεωχημικοί χάρτες που κατασκευάστηκαν προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η κατανομή των χημικών στοιχείων στα ληφθέντα δείγματα. Στο 10^ο κεφάλαιο γίνεται συνοπτική παρουσίαση των σημαντικότερων συμπερασμάτων που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα. Τέλος, παρουσιάζεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι με βάση τα δεδομένα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα, μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί οι παρακάτω δημοσιεύσεις:

- 1) Giouri A., Vavelidis M. and Melfos V. (2012). Primary approach on the evaluation of total arsenic concentration in Palea Kavala river, NE Macedonia, Northern Greece. In the Proceedings of the 11th International Conference Protection and Restoration of the Environment (PREXI), Eds: Katsifarakis K.L. et al., 3-6 July, Thessaloniki, Greece, 356-364.
- 2) Giouri K., Vavelidis M. and Melfos V. (2013). Occurrence of arsenic in waters and sediments of the Palea Kavala River, NE Macedonia, Northern Greece. Bull Geol Soc Greece, vol. XLVII, 8p.
- 3) Giouri K., Vavelidis M., Melfos V., Papadopoulou L. (2016) Assessment of selected metals enrichment in sediments from Palea Kavala river, NE Macedonia, Northern Greece. Bull Geol Soc Greece, vol. L, 2137-2144.
- 4) Giouri K., Melfos V., Papadopoulou L., Vavelidis M., Alifragkis D. (2016). Correlation of selected metals and their binding behavior with sediment fractions in Philippoi area, NE Macedonia, northern Greece. Scientific Annals of the School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki (Honorary Publication in Memory of Professor A. Kasoli-Fournaraki), 105, 1-7.
- 5) Giouri K., Melfos V., Papadopoulou L., Vavelidis M., Alifragkis D. (2018). Selected Metal Content and Binding Behaviour in Riverbed Sediments of the Kavala–Philippi Area (Northern Greece). Geosciences, 8, 187, 1-17.

Από την θέση αυτή, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Μ. Βαβελίδη (Τμ. Γεωλογίας, Α.Π.Θ.) για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, τη συμπαράσταση και τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου για την περάτωση της παρούσας έρευνας. Ιδιαίτερα για την δυνατότητα συμμετοχής μου στα παρακάτω ερευνητικά προγράμματα:

- 2008-2010: IKYDA 2008 «Μελέτη και ανάπτυξη κριτηρίων αξιολόγησης για τη δυνατότητα χρήσης ιστορικών συστημάτων υδρομάστευσης (Qanat Systems) για την υδροδότηση περιοχών της ΒΑ Ελλάδος (Επιστημονικός Υπεύθυνος: Καθηγητής Μ. Βαβελίδης) σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Potsdam.
- 2009-2011: «Έρευνα για τη δημιουργία θέσεων με ειδικά φυτά σε σωρούς αποβλήτων της ΒΑ Χαλκιδικής και επίβλεψη των πειραμάτων (δειγματοληψία, μετρήσεις βιομετρικών παραγόντων)», (Επιστημονικός Υπεύθυνος: Καθηγητής Μ. Βαβελίδης) σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Potsdam.
- 2013: «Αποκατάσταση διαταραγμένων εδαφών στην ευρύτερη περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας», (Επιστημονικός Υπεύθυνος: Καθηγητής Δ. Αλιφραγκής), με φορέα χρηματοδότησης την Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.
- 2014: «Αποκατάσταση του παλαιού τέλματος της Ολυμπιάδας», (Επιστημονικός Υπεύθυνος: Καθηγητής Δ. Αλιφραγκής), με φορέα χρηματοδότησης την Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.
- 2016: «Εδαφογεωχημική διασκόπηση για τον προσδιορισμό του γεωχημικού υποβάθρου σε περιοχές ανάντη και εκτός των έργων της εταιρείας ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ Α.Ε. στην Περιφερειακή Ενότητα Χαλκιδικής», (Επιστημονική Υπεύθυνη: Καθηγήτρια Α. Αργυράκη), με φορέα χρηματοδότησης την Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.

Η δυνατότητα που μου δόθηκε να συμμετέχω στα παραπάνω προγράμματα ήταν καθοριστικής σημασίας, καθώς είχα την ευκαιρία να αποκομίσω σημαντικές γνώσεις τόσο στην υπαίθρια όσο και στην εργαστηριακή έρευνα. Ειδικότερα κατά την διάρκεια διεξαγωγής του IKYDA 2008, είχαμε την ευκαιρία με την ελληνική ομάδα εργασίας να μεταβούμε δύο φορές στην Γερμανία. Κατά την παραμονή μας εκεί, συμμετείχαμε σε υπαίθρια έρευνα σε περιοχές της Σαξονίας και παράλληλα είχαμε την δυνατότητα να επισκεφτούμε εργαστήρια και ερευνητικά ινστιτούτα, εγκαταστάσεις επεξεργασίας ραδιενεργών υδάτων και να ενημερωθούμε σε νέες τεχνικές, αποκτώντας έτσι εμπειρία σε όργανα τελευταίας τεχνολογίας. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την παρουσίαση και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων της έρευνας σε διεθνές ακροατήριο κατά τη συμμετοχή μας στην Ετήσια Ημερίδα του Ινστιτούτου Γεωοικολογίας του Πανεπιστημίου του Potsdam το 2009, συνέβαλλαν σημαντικά στην κατάρτισή μου.

Μπορεί ένα μεγάλο μέρος της διατριβής να είχε ολοκληρωθεί πριν από αρκετά χρόνια, όμως οι συγκυρίες τα έφεραν έτσι ώστε να πρέπει να περατωθεί εν μέσω της κρίσης του Covid-19 την άνοιξη του 2020. Στο διάστημα αυτό και παράλληλα με την εργασία μου, η οποία λόγω της φύσης της αυτή την περίοδο ήταν ακόμη πιο απαιτητική, η στήριξη και η ενθάρρυνση του κ. Βαβελίδη ήταν απρόσκοπτη. Για όλα τα παραπάνω καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια, τον ευχαριστώ από καρδιάς.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον συνταξιούχο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας (Α.Π.Θ.) κ. Κ. Φυτιάνο, τόσο για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή, όσο και για την ενθάρρυνσή του να συνεχίσω στο επίπεδο του διδακτορικού κατόπιν των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Η φιλόξενη διάθεσή του στα αρχικά στάδια σχεδιασμού της διατριβής αλλά και οι χρήσιμες συμβουλές του στη συνέχεια, ήταν σημαντική βοήθεια σε όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειάς μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμ. Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) κ. Α. Τσιραμπίδη, ο οποίος αποτελούσε αρχικά μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής όμως αντικαταστάθηκε λόγω συνταξιοδότησης. Οι παρατηρήσεις του κατά τα αρχικά στάδια εκπόνησης της διατριβής ήταν εποικοδομητικές.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμ. Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) κ. Β. Μέλφο. Η βοήθειά του ήταν σημαντική σε όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου για την ολοκλήρωση της διατριβής, ακόμη και πριν να γίνει μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής σε αντικατάσταση του κ. Α. Τσιραμπίδη. Όποια λόγια και αν χρησιμοποιήσω δεν θα μπορούσαν να περιγράψουν τη στήριξη που μου παρείχε με τη συνεχή παροχή επιστημονικών υποδείξεων, τις συζητήσεις με σκοπό να αποσαφηνιστούν οι ανησυχίες μου, αλλά και την άμεση ανταπόκρισή του σε ότι χρειάστηκε να διεκπεραιωθεί και αφορούσε την πορεία της έρευνας. Ελπίζω το αποτέλεσμα να δικαιώνει τον χρόνο που έχει αφιερώσει.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του Τμ. Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) κ. Α. Φιλιππίδη για τη συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή. Η παρουσία του όλα αυτά τα χρόνια ήταν ιδιαίτερα διακριτική, όμως η προθυμία του για παροχή συμβουλών ανά πάσα στιγμή ήταν καίρια και ουσιαστική. Χαίρομαι ιδιαίτερα και τον ευχαριστώ για αυτό, όπως επίσης και για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμ. Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) κ. Λ. Παπαδοπούλου. Είναι και εκείνη ένας από τους ανθρώπους που ανταποκρινόταν άμεσα σε όποια ανάγκη παρουσιαζόταν κατά την πορεία της έρευνας. Την ευχαριστώ όχι μόνο για τη συμμετοχή της στην επταμελή εξεταστική επιτροπή, αλλά και για το συνεχές ενδιαφέρον της κατά την εξέλιξη της διατριβής, για τις ιδιαίτερης σημασίας επισημάνσεις και για την πολύτιμη βοήθειά της σε ότι αφορά αναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και θέματα μικροσκοπίας πετρωμάτων.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια του Τμ. Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος (Ε.Κ.Π.Α.) κ. Α. Αργυράκη για τη συμμετοχή της στην επταμελή εξεταστική επιτροπή. Η συνεργασία μας στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος που αναφέρθηκε παραπάνω και στο οποίο ήταν επιστημονική υπεύθυνη, ήταν κάτι περισσότερο από άριστη και αποτέλεσε σημαντική εμπειρία για εμένα. Επίσης οι παρατηρήσεις της ήταν καθοριστικής σημασίας στην βελτίωση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Γ. Χρηστίδη. Αρχικά τον ευχαριστώ για τη συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή. Επιπλέον ήταν ιδιαίτερα σημαντική η βοήθειά του στην πραγματοποίηση περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε δείγματα της διατριβής, για τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών. Η προθυμία του να πραγματοποιήσει τις αναλύσεις όπως και η διάθεσή του να βοηθήσει στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων ήταν πολύτιμη. Ιδιαίτερα σημαντικά ήταν τα σχόλια και οι παρατηρήσεις του, τα οποία βοήθησαν στην διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα όλα τα παραπάνω μέλη Δ.Ε.Π. που αποδέχθηκαν την πρόσκληση του κ. Βαβελίδη να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή. Είναι πολύ σημαντικό για εμένα να με κρίνουν επιστήμονες που θαυμάζω, αλλά κυρίως εκτιμώ και θα ήθελα να το υπογραμμίσω.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα των συνταξιούχο Καθηγητή της Σχολής Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος (Α.Π.Θ.) κ. Δ. Αλιφραγκή. Η βοήθειά του ήταν πολύτιμη καθώς μέρος των αναλύσεων των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Δασικής Εδαφολογίας, του Τομέα Δασικής Παραγωγής Προστασίας Δασών Φυσικού Περιβάλλοντος της Σχολής. Επιπλέον η συνεργασία μας στο πλαίσιο ερευνητικών προγραμμάτων στα οποία ήταν επιστημονικός υπεύθυνος όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ήταν άψογη και αποτέλεσε για εμένα αφετηρία γνώσεων. Τον ευχαριστώ για την καθοδήγηση κατά την διάρκεια των αναλύσεων, για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις του, για τις υποδείξεις και τις εποικοδομητικές συζητήσεις.

Ευχαριστώ ακόμη τον κ. Κυριάκο Κελίδη, Αναπληρωτή Υπεύθυνο Λειτουργίας του Κέντρου Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης (ΚΠΕ) Φιλίππων. Συνέβαλλε στην πορεία της έρευνας καθώς υπέδειξε τις τοποθεσίες που υπάρχουν πηγές στην ευρύτερη περιοχή των Φιλίππων, κάτι που είχε καθοριστική σημασία στην επιλογή θέσεων δειγματοληψίας πόσιμων υδάτων.

Τις ευχαριστίες μου απευθύνω επίσης στον Καθηγητή του Τμ. Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) κ. Κ. Βουδούρη καθώς και στον Δρ. Ν. Καζάκη για την εμπιστοσύνη και την παραχώρηση του σύνθετου φορητού οργάνου τύπου Crison (model MM40). Με τη χρήση του κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν απευθείας στην ύπαιθρο και την ώρα της δειγματοληψίας οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity-EC) και ολικά στερεά (Total Dissolved Solids-TDS) στα υδατικά δείγματα.

Όσον αφορά τους ανθρώπους χωρίς τη συμβολή των οποίων η παρούσα διατριβή δεν θα μπορούσε ή τουλάχιστον θα ήταν εξαιρετικά δύσκολο να ολοκληρωθεί, ο πρώτος που θα ήθελα να ευχαριστήσω είναι ο Δρ. Μ. Βαξεβανόπουλος. Καθώς οι περιοχές που αφορούσαν τις διδακτορικές μας διατριβές είναι γειτονικές, ήταν πολλές οι φορές που πήγαμε μαζί για δειγματοληψία. Ως γνώστης της περιοχής των Φιλίππων, μου υπέδειξε πολλές από τις πιο δυσπρόσιτες, πλην όμως σημαντικές θέσεις δειγματοληψίας. Ως σπηλαιολόγος, είχε συμμετάσχει σε χαρτογράφηση του μεταλλείου της Αγίας Ελένης και ήταν εκείνος που για πρώτη φορά μου υπέδειξε τις θέσεις δειγματοληψίας εντός του μεταλλείου. Θα έχω πάντα να διηγούμαι, όχι μόνο εγώ αλλά και η πολύ καλή μου φίλη και επίσης γεωλόγος κ. Μ. Δέλλιου που είχε έρθει μαζί και την οποία ευχαριστώ ιδιαίτερα που μου έχει σταθεί όλα αυτά τα χρόνια, ένα περιστατικό κατά την διάρκεια μίας δειγματοληψίας υδάτων του Νοεμβρίου, όταν προσπαθώντας να συνδυάσουμε τις δειγματοληψίες μας με τον Μάρκο είχε περάσει τόσο η ώρα που μας πήρε το βράδυ. Ανεβαίνοντας οι τρεις μας εντέλει προς την Αγία Ελένη αντικρίσαμε μέσα στο σκοτάδι να λαμπυρίζουν αμέτρητα ζευγάρια φωτεινά μάτια, που δεν ήταν άλλο από ένα κοπάδι προβάτων που το είχαν βγάλει για βοσκή και ξαπόσταινε στην πλαγιά κάτω από το σπήλαιο. Σημαντική εμπειρία καθώς δεν το βλέπεις συχνά, σημαντικές όμως και οι πληροφορίες που μας έδωσαν για την περιοχή οι δύο βοσκοί του κοπαδιού. Άλλωστε όσοι βγαίνουν στην ύπαιθρο γνωρίζουν πόσο βοηθούν οι πληροφορίες που μπορείς να πάρεις από τους ντόπιους. Μάρκο, σε ευχαριστώ!

Με τον συνάδερφο και Υπ. Δρ. κ. Χ. Στεργίου έχουμε συνεργαστεί άψογα τόσα χρόνια. Όμως εκτός από τις εποικοδομητικές συζητήσεις, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη συμβολή του στην διατύπωση του κειμένου για την γεωλογία της περιοχής της παρούσας διατριβής. Με τις επικαιροποιημένες γνώσεις του, καθώς παρακολουθεί τη σύγχρονη βιβλιογραφία, με βοήθησε να κατανοήσω και να βάλω σε μία σειρά παλαιότερα και νέα δεδομένα. Χρήστο, σε ευχαριστώ!

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Μ.Sc. Αρχαιολόγο κ. Ε. Νικολαΐδου, η οποία μου παρείχε σημαντική βοήθεια όσον αφορά τα ιστορικά στοιχεία της περιοχής έρευνας. Επιπλέον, σημαντική ήταν η βοήθειά της και σε θέματα μετάφρασης. Ελένη, σε ευχαριστώ!

Όπως ανέφερα παραπάνω, ξεκίνησα να αναφέρω τους λίγους πλην όμως κομβικής σημασίας ανθρώπους, χωρίς τη συμβολή των οποίων η παρούσα διατριβή δεν θα μπορούσε ή τουλάχιστον θα ήταν εξαιρετικά δύσκολο να ολοκληρωθεί. Όμως η Δρ. κ. Α. Μπουρλίβα δε συνέβαλε απλά στο να ολοκληρωθεί η διατριβή, αλλά κυρίως στο να ολοκληρωθεί εγκαίρως. Διαφορετικά θα χρειαζόμουν πολύ περισσότερο χρόνο, πολυτέλεια που δεν είχα πλέον. Κατά την διάρκεια των τελευταίων μηνών η συμβολή της ήταν πολύτιμη όχι μόνο με συζητήσεις επί του αντικειμένου αλλά και σε θέματα στατιστικής επεξεργασίας και παρουσίασης των αποτελεσμάτων. Το λιγότερο που μπορώ να κάνω είναι να αναγνωρίσω την ανιδιοτελή βοήθεια που μου παρείχε, μάλιστα στερώντας χρόνο από την οικογένειά της και να της εκφράσω και από εδώ την ευγνωμοσύνη μου. Άννα, σε ευχαριστώ πολύ!

Δε μπορώ να ανακαλέσω κάτι περισσότερο, όμως δεν έχει σημασία καθώς όσοι αναφέρθηκαν είναι οι ουσιαστικοί. Άλλωστε πέρασαν χρόνια μέχρι να ολοκληρωθεί η διατριβή κατά την διάρκεια των οποίων κάποιοι μπορεί να ήταν παρόντες για λίγο μεν, με σημαντική προσφορά δε και κάποιοι για περισσότερο, πλην όμως να ήταν αντικαταστάσιμοι. Όπως και να έχει ευχαριστώ όποιον, σεβόμενος το αντικείμενο, συνέβαλε στην ολοκλήρωση της έρευνας.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα ανεξαιρέτως τα μέλη του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας για τη συμβολή τους στην περάτωση της παρούσας διατριβής. Θεωρώ ιδιαίτερη συγκυρία το γεγονός ότι έχω την τιμή να συμμετέχουν στην εξεταστική μου επιτροπή ταυτόχρονα κάποια από τα παλαιότερα αλλά και από τα νεότερα μέλη Δ.Ε.Π. του Τομέα. Ενώ παράλληλα την ώρα που γράφονται αυτές οι γραμμές, ο Τομέας τελεί υπό την διεύθυνση ενός από τα νεότερα μέλη Δ.Ε.Π., του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη τον οποίο και ευχαριστώ. Χάρης στην οργανωτικότητα που τον χαρακτηρίζει κατέστη δυνατό να διεκπεραιωθούν εγκαίρως όλα τα γραφειοκρατικά που αφορούν στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, τηρώντας τις προθεσμίες και αποφεύγοντας τυχόν αστοχίες, παρά τους περιορισμούς λόγω Covid-19. Τον ευχαριστώ επίσης για την προθυμία του να παρέχει γνώσεις σε ότι αφορά τις εργαστηριακές μεθόδους και σε θέματα περίθλασης ακτίνων-Χ, κυρίως κατά τη συνεργασία μας σε ερευνητικά προγράμματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) του οποίου ήμουν υπότροφος, για την πολύτιμη οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια μέρους των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Ευχαριστώ επίσης την Επιτροπή Ερευνών του Α.Π.Θ. για την Υποτροφία Αριστείας που έλαβα κατά το 2011, για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής.

Για το τέλος αφήνω τους, όπως συνηθίζω να αποκαλώ, δικούς μου ανθρώπους και είναι αρκετοί. Δεν θα τους αναφέρω ονομαστικά καθώς τους έχω ήδη ευχαριστήσει προσωπικά και ο καθένας τους μπορεί να αναγνωρίσει σε αυτές τις γραμμές τη σημασία που έχει για μένα. Το μεγαλύτερο όμως ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, Νίκο και Μίνα και στον αδερφό μου Δημήτρη. Δεν είναι τόσο η υλική, όσο η ηθική στήριξη, η κατανόηση και η αμέριστη συμπαράσταση που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου για την ολοκλήρωση της παρούσας, τόσο σημαντικής για εμένα, διδακτορικής διατριβής. Θέλω να τους πω και από εδώ ότι τους αγαπώ και πως αναγνωρίζω όλα όσα μου προσφέρουν αδιάκοπα όλα αυτά τα χρόνια. Μπορεί το παρόν πόνημα να μην αφιερώνεται σε αυτούς, αφιερώνεται όμως σε εκείνους από τους οποίους προήλθαμε. Αφιερώνεται σε εκείνους που, ακόμη κι αν δεν το ξέρουν, μας έχουν προστατέψει πολλές φορές από εκεί ψηλά. Αφιερώνεται σε εκείνους που δίδαξαν στους γονείς μας και εκείνοι με τη σειρά τους σε εμένα και τον αδερφό μου, να πορευόμαστε πάντα με γνώμονα την ηθική και την εντιμότητα. Να είστε σίγουροι πως έτσι πράττουμε...

Κατερίνα Ν. Γιούρη

Θεσσαλονίκη, Ιούλιος 2020

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

Εδώ και δεκαετίες έχει παρατηρηθεί η ολοένα και αυξανόμενη ευαισθητοποίηση σε ζητήματα που αφορούν το περιβάλλον. Οι περισσότερες χώρες υιοθετούν πολιτικές προστασίας του περιβάλλοντος με στόχο τη μείωση των επιπτώσεων της ρύπανσης στα οικοσυστήματα, τον εξορθολογισμό της διαχείρισης των φυσικών πόρων και την αντιμετώπιση των επιπτώσεων της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής. Επίσης εφαρμόζουν στρατηγικές ενταγμένες σε πλαίσιο παγκόσμιας περιβαλλοντικής δράσης, προκειμένου να αποκατασταθεί η ποιότητα του εδάφους (Jung and Thornton 1996, Favas et al. 2011, Luo et al. 2012, Boussen et al. 2013).

Η προστασία του φυσικού περιβάλλοντος όμως είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη διαφύλαξη της βιόσφαιρας, στην οποία μέρος της ανθρώπινης δραστηριότητας φαίνεται να παρουσιάζει επιζήμια επίδραση. Κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί ότι στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, πρώτος ο J.B. Lamarque εισήγαγε τον όρο «βιόσφαιρα» (Svirezhev and Svirejeva-Hopkins 1996). Κατά τον Lamarque λοιπόν, πρόκειται για το «Πεδίο της Ζωής». Το 1875, ο ίδιος όρος εισάγεται στη γεωλογία από τον Eduard Suess, ο οποίος διακρίνει τη βιόσφαιρα ως ένα από τα εξωτερικά περιβλήματα της Γης. Όμως ο V.I. Vernadsky ήταν ο πρώτος ο οποίος προσδιόρισε τη σύγχρονη έννοια της βιόσφαιρας (Vernadsky, 1926). Η οικολογική λοιπόν έννοια της βιόσφαιρας δημιουργήθηκε την δεκαετία του 1920, όταν ο Vernadsky προσδιόρισε το ρόλο των κύκλων οξυγόνου, άνθρακα και αζώτου στη γεωλογική ιστορία του πλανήτη και ειδικότερα στην εξέλιξη του κλίματος και της ατμόσφαιρας. Ερμήνευσε την οικολογία σαν την επιστήμη της βιόσφαιρας, καθώς περιλαμβάνει την περιγραφή των θεμελιωδών αρχών των βιογεωχημικών κύκλων και την επανεξέταση της βιόσφαιρας ως σύνολο οικοσυστημάτων. Έτσι η βιόσφαιρα αποτελεί βασική αρχή της αστρονομίας, της γεωφυσικής, της μετεωρολογίας, της βιογεωγραφίας, της γεωλογίας, της γεωχημείας και όλων των επιστημών που αφορούν στη γη και τη ζωή (Vernadsky 1926, 1998, Svirezhev and Svirejeva-Hopkins 1996).

Ειδικότερα η βιόσφαιρα, το φυσικό περιβάλλον της έμβιας ύλης, αποτελείται από το κατώτερο τμήμα της ατμόσφαιρας, το ανώτερο τμήμα της λιθόσφαιρας και από την υδρόσφαιρα (Σοφογιάννη, 2011). Ως εξωτερικό περίβλημα περιλαμβάνει τον αέρα, το έδαφος, το οικολογικό σύστημα που ενσωματώνει όλους τους έμβιους οργανισμούς και τις σχέσεις που δημιουργούνται, καθώς επίσης και την αλληλεπίδρασή τους με τα στοιχεία της ατμόσφαιρας, της λιθόσφαιρας και της υδρόσφαιρας. Η εξελικτική πορεία της βιόσφαιρας αποτελεί διαδικασία βιογένεσης με σημείο έναρξης 3.5 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Οι διαστάσεις αυτού του περίπλοκου «βιολογικού φλοιού» δεν δύνανται

να προσδιοριστούν με ακρίβεια, σε κάθε περίπτωση όμως ισχύει ότι αποτελείται από το χερσαίο και το υδάτινο οικοσύστημα, με το τελευταίο να διακρίνεται σε θαλάσσιο και ποταμολιμναίο (Kabata-Pendias 2011).

Παράλληλα, ο άνθρωπος είναι μέρος του περιβάλλοντος. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας όμως είχε ως αποτέλεσμα την αναβάθμιση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, αλλά και την αύξηση της ικανότητάς του να επιδρά στις λειτουργίες της βιόσφαιρας. Έτσι, ό,τι επηρεάζει με τρόπο αρνητικό άλλους τύπους οργανισμών και οικοσυστημάτων, θεωρείται ανθρωπογενής ρύπανση (Jorquera Zuniga 2013). Συγκεκριμένα, σημαντικό μέρος των οικοσυστημάτων της βιόσφαιρας έχει υποστεί αξιοσημείωτες μεταβολές, καθώς οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν άμεσο αντίκτυπο στις φυσικές διεργασίες (Reimann and Garrett 2005). Οι μεταβολές που προκαλούνται είναι συνήθως αρνητικές. Αυτό αποτελεί ένα πολύ κρίσιμο θέμα για τον ίδιο τον άνθρωπο, δεδομένου ότι η ποιότητα ζωής του εξαρτάται από την χημική σύσταση των τροφών και του άμεσου περιβάλλοντός του (Norberg et al. 2007, Kabata-Pendias 2011).

1.2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ως «ρύπανση» ορίζεται «η εισαγωγή στο περιβάλλον ενέργειας ή ουσιών σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια επικίνδυνων για την υγεία, ικανών να βλάψουν τους ζωντανούς οργανισμούς, τα οικολογικά συστήματα, τις διάφορες κατασκευές και γενικά ικανών να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του» (Alloway 1995). Σύμφωνα με έναν άλλο ορισμό, ο όρος «ρύπανση του περιβάλλοντος» αναφέρεται συχνά στην «διάθεση εντός του περιβάλλοντος, με οποιοδήποτε τρόπο, ουσιών οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς που εξαρτώνται από το περιβάλλον» (Tromans 1991). Σε αυτό τον ορισμό δεν καθορίζονται με σαφήνεια οι ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στον άνθρωπο, δεδομένου ότι σχεδόν όλες οι ουσίες δυνητικά μπορούν να καταστούν επικίνδυνες.

Ρύπανση δύναται να προκληθεί από φυσικά αίτια όπως είναι η γεωλογική αποσάθρωση, τα ηφαίστεια, οι βιολογικές δραστηριότητες, οι πυρκαγιές. Όμως τα οικοσυστήματα, ως συστατικά της βιόσφαιρας, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στη ρύπανση που προκαλείται από χημικές ουσίες. Επομένως όλες οι ανθρώπινες επιδράσεις σε ένα φυσικό οικοσύστημα έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της φυσικής του ισορροπίας. Περισσότερο επικίνδυνη θεωρείται η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η γεωργία, η κτηνοτροφία, η βιομηχανία, η μεταλλουργική-μεταλλευτική δραστηριότητα και τα απόβλητά αυτών, τα αστικά λύματα κ.λ.π. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι ρυθμοί συγκέντρωσης των ρύπων είναι ταχύτεροι από τους αντίστοιχους των φυσικών μηχανισμών και οι συνέπειες της περιβαλλοντικής ρύπανσης δύνανται να εντοπιστούν σε μεγάλη, ακόμα και σε

παγκόσμια κλίμακα (Adriano 2001, Cui et al. 2005, Singh et al. 2005, Suthar et al. 2009, Chen et al. 2016, Zhang et al. 2017).

Έτσι, η φυσική ισορροπία διαταράσσεται καθώς οι ανθρώπινες επιδράσεις υπονομεύουν την ικανότητα ανάδρασης του οικοσυστήματος καταστρέφοντας τους ρυθμιστικούς του μηχανισμούς. Ξεκινώντας από την εποχή του χαλκού (3000-1100 π.Χ.), περνώντας στην έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα των κλασικών Ρωμαϊκών χρόνων και την επεξεργασία μόλυβδου από τον 1^ο έως τον 3^ο μ.Χ. αιώνα και φτάνοντας στην βιομηχανική επανάσταση, η ρύπανση θεωρείται μία από τις ανθρώπινες παρεμβάσεις που λειτουργεί με καταλυτικό τρόπο για τα φυσικά οικοσυστήματα (Kabata-Pendias 2001, Jorquera Zuniga, 2013).

1.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα χημικά στοιχεία, μέταλλα και αμέταλλα, αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι τόσο του έμβιου όσο και του αβιοτικού περιβάλλοντος. Η χημική σύσταση των ζώντων οργανισμών είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις χημικές συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον στο οποίο υπάρχουν και ζουν. Για την διαμόρφωση και προσαρμογή της πέρασαν μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου (Kabata-Pendias 2011). Άλλωστε σύμφωνα και με τον Williams (1981), η εξέλιξη της βιόσφαιρας μέσω των φυσικών διεργασιών οδήγησε σε οργανισμούς που έχουν προσαρμοστεί στην χημεία του περιβάλλοντός τους.

Άρα η γεωχημεία περιβάλλοντος έχει άμεση σχέση με την εξέλιξη των οργανισμών. Για παράδειγμα, η επιλογή των χημικών στοιχείων που κρίνονται ως απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών, κατά κάποιο τρόπο περιορίζεται στα στοιχεία που είναι διαθέσιμα στα ίδια τα φυτά. Αυτό όμως με τη σειρά του συνδέεται άμεσα με τα στοιχεία που υπάρχουν στο έδαφος ή ακόμη και στα υποκείμενα πετρώματα. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό πόσο σημαντική είναι η αλληλεπίδραση των χημικών στοιχείων με κάθε παράγοντα του οικοσυστήματος στο οποίο βρίσκονται (Cotton and Wilkinson 1980, Kabata-Pendias 2011).

Μία σημαντική παρατήρηση είναι πως από τα 30 χημικά στοιχεία που χαρακτηρίζονται ως απαραίτητα για τη ζωή, τα 17 είναι μέταλλα και τα 4 μεταλλοειδή (Cotton and Wilkinson 1980). Μέταλλα όπως ο σίδηρος (Fe) και το αργίλιο (Al) υπάρχουν σε τόση αφθονία στη λιθόσφαιρα, που οι συγκεντρώσεις τους εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος (wt%) και χαρακτηρίζονται ως κύρια. Τα περισσότερα όμως συναντώνται στα φυσικά οικοσυστήματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις και χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία. Στους ζώντες οργανισμούς τα μέταλλα συναντώνται τόσο ως κύρια στοιχεία αλλά και ως ιχνοστοιχεία. Έχουν μεγάλη περιβαλλοντική σημασία καθώς ενώ είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των οργανισμών, μπορούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις να καταστούν

από επιβλαβή έως και τοξικά (Förstner and Wittmann 1983, Salomons and Förstner 1984, Kabata-Pendias 2011).

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η αναγκαιότητα ενός στοιχείου και η τοξικότητά του, κρίνεται απαραίτητη η γνώση των χημικών μορφών του εν λόγω στοιχείου. Αυτή με τη σειρά της καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό των πιθανών χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων του (Alloway 2013). Έτσι, εξετάζοντας περιπτώσεις ρύπανσης η οποία εκδηλώνεται είτε με τρόπο φυσικό όπως μία ηφαιστειακή έκρηξη, είτε προέρχεται από ανθρωπογενείς παράγοντες, απαιτούνται πληροφορίες αναφορικά με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις φυσικών στοιχείων. Αφενός για μια αξιόπιστη αξιολόγηση και αφετέρου, για την πρόβλεψη δυνητικών περιβαλλοντικών συνθηκών (Jorquera Zuniga 2013).

Όταν ένα χημικό στοιχείο δεν δεσμεύεται κατά τον κύκλο δράσης των βακτηρίων και βρίσκεται υπό σωματιδιακή ή διαλυτή μορφή, τότε τείνει να βιοσυσσωρεύεται. Συγκεκριμένα, ο όρος βιοσυσσώρευση αναφέρεται στην αύξηση της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας σε έναν οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συγκέντρωση της συγκεκριμένης χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς οποτεδήποτε και αν λαμβάνονται, ενώ αποθηκεύονται πιο γρηγορά από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Η παρακολούθηση της πορείας των μετάλλων από την εισαγωγή τους στο οικοσύστημα και μετά γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς μετακινούνται από τον έναν κρίκο της τροφικής αλυσίδας στον άλλο και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς καταλήγοντας τελικά στον άνθρωπο, ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή αυτής της αλυσίδας. Ειδικότερα, εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό σε περιορισμένη έκταση μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Έτσι, ο άνθρωπος τελικά γίνεται δέκτης ιχνοστοιχείων από διάφορες πηγές και σε αυξημένες συγκεντρώσεις. Ως ιχνοστοιχεία, ορισμένα μέταλλα θεωρούνται απαραίτητα στον μεταβολισμό του ανθρώπινου σώματος. Όταν όμως δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα, μετατρέπονται σε εν δυνάμει τοξικά και η τοξικότητα των περισσότερων εξαρτάται από τη χημική δομή του στοιχείου (Λουκίδου 2003, Suthar et al. 2009, Zhang et al. 2017).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η βιοσυσσώρευση δυνητικά τοξικών ιχνοστοιχείων δύναται να διαπεράσει στην τροφική αλυσίδα μέσω του εδάφους, καθώς οι ζωντανοί οργανισμοί έχουν τη δυνατότητα να λαμβάνουν (βιολογικά διαθέσιμες) χημικές ουσίες είτε από την τροφή είτε από το αβιοτικό περιβάλλον. Μάλιστα σε τέτοιο βαθμό που οι ουσίες αυτές μπορούν να επηρεάζουν τον μεταβολισμό του τους (Alloway 2013, Singh et al. 2005, Chen et al. 2016).

Παράγοντες όπως η φύση των μετάλλων, οι ιδιότητες των εδαφών, η ευαισθησία ή η ανοχή του οργανισμού, επηρεάζουν τη ρυθμιστική συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων που είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό. Η χημική μορφή του στοιχείου, η προέλευση των μετάλλων αλλά και ο γεωχημικός τους κύκλος επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα, δηλαδή το βαθμό ευκολίας πρόσληψης των στοιχείων από τους οργανισμούς (Förstner and Salomons 1991, Horowitz 1991).

Από περιβαλλοντική άποψη, οι παράγοντες που καθορίζουν την ευκολία με την οποία γίνεται η πρόσληψη των στοιχείων από τους οργανισμούς και κατά συνέπεια έχουν σημασία για την ταξινόμησή τους, είναι η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα. Συναρτήσει αυτών των δύο προκύπτει η ταξινόμηση των στοιχείων όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1 σε i) μη επικίνδυνα, ii) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια, iii) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood 1974). Επέκταση όμως αυτής της ταξινόμησης αποτελεί εκείνη των Nieboer and Richardson (1980) η οποία περιλαμβάνει επιπλέον και τα ιόντα των στοιχείων (Πίν. 1.2).

Πίνακας 1.1. Ταξινόμηση των στοιχείων σύμφωνα με την τοξικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα τους (Wood 1974).

Μη επικίνδυνα	Τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια	Πολύ τοξικά και διαθέσιμα
Al	Ba	Ag
Br	Cs	As
C	Ga	Au
Ca	Hf	Be
Cl	Ir	Bi
F	La	Cd
Fe	Nb	Co
H	Re	Cu
K	Rh	Hg
Li	Ru	Ni
Mg	Ta	Pb
N	Ti	Pd

Η είσοδος των χημικών στοιχείων στο περιβάλλον μπορεί να οφείλεται είτε σε φυσικές διεργασίες αλλά και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, από τις οποίες προκαλείται και η ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι φυσικές διεργασίες περιλαμβάνουν την γεωλογική αποσάθρωση ενώ τα βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα, οι χρήσεις των μετάλλων, η έκλυση και αποδέσμευση μετάλλων από τα στερεά απόβλητα καθώς επίσης οι εκκρίσεις ανθρώπων και ζώων, οι οποίες περιέχουν μέταλλα εμπίπτουν στο πεδίο της ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Πίνακας 1.2. Κατηγορίες ιόντων σύμφωνα με την τοξικότητά τους (Nieboer and Richardson 1980).

Χαμηλής τοξικότητας	Ενδιάμεσης τοξικότητας	Πολύ τοξικά
Ba ⁺²	Cd ⁺²	Au ⁺
Sr ⁺²	Pb ⁺²	Ag ⁺
Mg ⁺²	Sn ⁺²	Tl ⁺
Sc ⁺³	Cu ⁺²	Cu ⁺
σπάνιες γαίες	Co ⁺²	Pd ⁺²
	Fe ⁺²	Pt ⁺²
	Ni ⁺²	Hg ⁺²
	Cr ⁺²	Pb ⁺⁴
	Ti ⁺²	Bi ⁺³
	Zn ⁺²	
	V ⁺²	
	Sb	
	As	
	Sn ⁺⁴	
	Fe ⁺³	
	Mn ⁺²	
	Ga ⁺³	

Η αποσάθρωση των γεωλογικών σχηματισμών επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο υπόβαθρο μίας περιοχής. Συνεπώς με την παρουσία μεταλλοφόρων σχηματισμών ή ζωνών με ορυκτά οικονομικού ενδιαφέροντος αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων μετάλλων στο γεωλογικό υπόβαθρο. Τα απόβλητα των μεταλλουργικών και μεταλλευτικών δραστηριοτήτων δύνανται να επιβαρύνουν το περιβάλλον είτε μέσω φυσικών διεργασιών (επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και της υγρασίας σε θειούχα ορυκτά με αποτέλεσμα την έκπλυση μετάλλων), είτε μέσω της απόρριψης των στείων αποβλήτων που προκύπτουν κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων, τα οποία όμως επίσης περιέχουν μέταλλα. Σε πολλές περιπτώσεις, τα βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, ιδίως στην βιομηχανία πετρελαίου και της παραγωγής λιπασμάτων.

Τέλος, αναφορικά με τα αστικά λύματα και την αποστράγγιση βρόχινου νερού, αξίζει να σημειωθεί ότι τα μέταλλα δύνανται να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω των παράκτιων αστικών περιοχών και των αστικών λυμάτων. Εντέλει απορρέουν στο υδάτινο περιβάλλον είτε από σημειακές πηγές ρύπανσης (όπως είναι οι διάφοροι αγωγοί), είτε μέσω της αποστράγγισης των βρόχινων νερών (μη σημειακές πηγές) (Baudo and Muntau 1990, Hill 2010, Kabata-Pendias 2011).

1.4. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η πορεία κίνησης των χημικών στοιχείων στο περιβάλλον διαγράφεται μέσω των βιογεωχημικών κύκλων οι οποίοι αποτελούν το σύνολο των φυσικοχημικών και βιολογικών μηχανισμών μεταφοράς και χημικής μετατροπής. Η κατανομή των στοιχείων αφορά στην διακίνησή τους μεταξύ των διαφόρων φάσεων της ύλης, οργανικής και ανόργανης, έμβιας και αβιοτικής (Αρβανίτης 2006). Όμως, μεγάλου εύρους αλλαγές επέδρασαν αρνητικά στην ισορροπία των χημικών ενώσεων στην επιφάνεια της Γης κατά την πρόσφατη ιστορική περίοδο από τις απαρχές της βιομηχανοποίησης, καθιστώντας δυσλειτουργική τη ρυθμιστική δραστηριότητα των εν λόγω μηχανισμών (Wood and Wang 1983).

Οι υδάτινες λεκάνες αποτελούν τον τελικό αποδέκτη. Μέσω φυσικών διεργασιών όπως είναι η διάβρωση της παράκτιας ζώνης από παγετώνες και κύματα, η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα, η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση κ.ά., τα μέταλλα μεταφέρονται στις λεκάνες. Η συσσώρευση στα ιζήματα του πυθμένα των μετάλλων που προέρχονται από αυτές τις διεργασίες, διαμορφώνει τη συγκέντρωσή τους στο υπόβαθρο της κάθε περιοχής (Förstner and Wittmann 1983).

Παράλληλα, οι υδάτινοι αποδέκτες επιβαρύνονται με μέταλλα και άλλους ρύπους, λόγω και της χωροθέτησης βιομηχανικών μονάδων και αστικών συγκροτημάτων πλησίον ποταμών, λιμνών και στην παράκτια ζώνη. Συνεπώς, η συσσώρευση τελικά αυτών των στοιχείων στον πυθμένα, οδήγησε στη θεώρηση των θαλάσσιων ιζημάτων ως μια σημαντική μη-σημειακή πηγή ρύπανσης των υπερκείμενων υδάτινων μαζών και βιοκοινωνιών (Baudo and Muntau 1990).

1.4.1. Ιχνοστοιχεία στα ιζήματα

Η σύσταση των ιζημάτων αφενός καθορίζεται από την προέλευση, τον τρόπο μεταφοράς και το περιβάλλον απόθεσης και, αφετέρου προσδιορίζεται από τα προϊόντα που προκύπτουν από την διάβρωση των εδαφών. Σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων στις υδάτινες μάζες (Cambell et al. 1988).

Αναφορικά με τον τρόπο μεταφοράς των ιχνοστοιχείων στο ίζημα, καταλήγουν εκεί είτε προσροφημένα επί των σωματιδίων που καθιζάνουν ή που μεταφέρονται κατά μήκος του πυθμένα, είτε με τη ρόφηση των μετάλλων που βρίσκονται εν διαλύσει στο νερό κατά την επαφή με το ίζημα. Στα προϊόντα της διάβρωσης περιλαμβάνονται τα πρωτογενή ορυκτά που δεν διασπώνται και τα ορυκτά που σχηματίζονται κατά την διάβρωση. Πρόκειται κυρίως για αργιλικά ορυκτά και οξείδια σιδήρου και αργιλίου καθώς και για άμορφα υλικά. Αρχικά, τα σωματίδια που καθιζάνουν στον πυθμένα επικάθονται στο ίζημα. Παράλληλα το σύνολο των σωματιδίων που προστίθενται, καλύπτουν τα προϋπάρχοντα στρώματα και έτσι ενσωματώνονται στην κύρια μάζα του ιζήματος. Ουσιαστικά, μέσω των ιζημάτων σκιαγραφείται η εικόνα ρύπανσης και η ιστορική εξέλιξη των χημικών και

υδρολογικών παραμέτρων ενός υδάτινου οικοσυστήματος. Επίπεδα ρύπων φυσικών διεργασιών ή ανθρώπινων δραστηριοτήτων προκύπτουν από συγκριτικές μελέτες των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα ιζήματα όσο και από κάθετα προφίλ (sediment cores) (Salomons and Förstner 1984, Adamo et al. 2005, Αρβανίτης 2006, Espinosa et al. 2009, Suthar et al. 2009).

Η κατηγοριοποίηση των ιζημάτων πραγματοποιείται με βάση το μέγεθος των κόκκων. Έτσι διαχωρίζονται σε λεπτόκοκκα ιζήματα (διάμετρος σωματιδίων $< 50 \mu\text{m}$) που υποδιαιρούνται σε ιλύ και άργιλο και σε χονδρόκοκκα ιζήματα (διάμετρος σωματιδίων $> 50 \mu\text{m}$), τα οποία υποδιαιρούνται σε άμμο και κροκάλες. Αυτές οι δύο κατηγορίες διαφοροποιούνται ως προς τις μορφολογικές, φυσικοχημικές, ορυκτολογικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα λεπτόκοκκα ιζήματα, τα οποία περιέχουν και πιο αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, αποτελούνται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και ανθρακικά άλατα. Τα χονδρόκοκκα αποτελούνται κυρίως από ορυκτά όπως ο χαλαζίας και οι άστριοι. Παρόλα αυτά υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες τα μέταλλα καταλήγουν στο ιζημα ως χονδρόκοκκα σωματίδια, κάτι που παρατηρείται σε περιοχές απόρριψης αποβλήτων από δραστηριότητες όπως τα μεταλλεία και τα χυτήρια (Förster and Salomons 1991, Kabata-Pendias 2011, Hu et al. 2013).

1.4.2. Ιχνοστοιχεία στα ύδατα

Τα επιφανειακά ύδατα είναι ένα αποτελεσματικό μέσο εκτίμησης της ρύπανσης σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δεδομένα που προκύπτουν από τη μελέτη τους σχετίζονται άμεσα με τυχόν επιβλαβή ή τοξικά αποτελέσματα στους οργανισμούς. Τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία που βρίσκονται στα ιζήματα του πυθμένα των υδάτινων λεκανών, δύνανται να ανακυκλωθούν μέσω βιολογικών και χημικών διαδικασιών και να επανέλθουν στην υδάτινη στήλη. Αποτελούν έτσι εκ νέου πηγή ρυπαντών για τα υπερκείμενα ύδατα. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στα ύδατα. Παράλληλα όμως, κρίνεται απαραίτητο να διευκρινιστεί ότι στα ποτάμια ύδατα οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων και κυρίως οι διακυμάνσεις τους, επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές. Ειδικότερα, παίζει σημαντικό ρόλο η ημερήσια και η εποχιακή μεταβολή που μπορεί να παρατηρηθεί στη ροή του νερού, η μεταβολή των pH και Eh και της θερμοκρασίας (Förster and Salomons 1991, Adams et al., 1992, Salomons 1995, Singh et al. 2005, Salati and Moore 2010, Varol and Şen 2012, Xiao et al. 2013).

1.5. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η ελληνική νομοθεσία στο πλαίσιο της ρύπανσης, βασιζόμενη στις έννοιες της πρόληψης και της προφύλαξης, επιδιώκει με το νόμο 1650/86 :

α) Την αποτροπή της ρύπανσης και γενικότερα της υποβάθμισης του περιβάλλοντος και τη λήψη όλων των αναγκαίων, για το σκοπό αυτό, προληπτικών μέτρων,

β) Τη διασφάλιση της ανθρώπινης υγείας από τις διάφορες μορφές υποβάθμισης του περιβάλλοντος και ειδικότερα από τη ρύπανση και τις οχλήσεις,

γ) Την προώθηση της ισορροπίας ανάπτυξης του εθνικού χώρου συνολικά και των επί μέρους γεωγραφικών και οικιστικών ενότητων του μέσα από την ορθολογική διαχείριση του περιβάλλοντος,

δ) Τη διασφάλιση της δυνατότητας ανανέωσης φυσικών πόρων και την ορθολογική αξιοποίηση των μη ανανεώσιμων ή σπάνιων πόρων σε σχέση με τις τωρινές και τις μελλοντικές ανάγκες και με κριτήρια την προστασία του περιβάλλοντος,

ε) Τη διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας των φυσικών οικοσυστημάτων και τη διασφάλιση της αναπαραγωγικής τους ικανότητας,

στ) Την αποκατάσταση του περιβάλλοντος
(https://www.kodiko.gr/nomologia/document_navigation/269310/nomos-1650-1986).

Σε ένα γενικό πλαίσιο, η παραπάνω νομοθεσία συνάδει με την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Ειδικότερα όμως, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2004/35/ΕΚ, ζημία του εδάφους θεωρείται οποιαδήποτε ρύπανση του εδάφους η οποία δημιουργεί σοβαρό κίνδυνο δυσμενών συνεπειών για την ανθρώπινη υγεία, ως αποτέλεσμα της άμεσης ή έμμεσης εισαγωγής εντός του εδάφους, ουσιών παρασκευασμάτων οργανισμών ή μικροοργανισμών. Παράλληλα, στόχος της ολοκληρωμένης προσέγγισης για τον έλεγχο της ρύπανσης είναι η πρόληψη των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος όπου αυτό είναι εφικτό, λαμβανομένης υπόψη της διαχείρισης των αποβλήτων και, όταν είναι αδύνατο, η μείωσή τους στο ελάχιστο, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του όπως διατυπώνεται στην οδηγία 2008/1/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=celex:32008L0001>).

Παράλληλα, η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει ότι η αποκατάσταση περιβαλλοντικής υποβάθμισης αναφορικά με τα νερά, τους φυσικούς οικοτόπους και το έδαφος, επιτυγχάνεται ουσιαστικά μέσω της επαναφοράς του περιβάλλοντος στην αρχική του κατάσταση. Στην Ευρώπη όμως, σε περιπτώσεις απουσίας κοινώς αποδεκτού νομοθετικού πλαισίου αναφορικά με τις οριακές τιμές, ορισμένες χώρες αποδέχονται και εφαρμόζουν διαφορετικές οριακές τιμές εξυγίανσης. Συγκεκριμένα, από τους Eikmann and Kloeke (1993) προτάθηκε πίνακας οριακών τιμών για τα ιχνοστοιχεία στο έδαφος σε σχέση με τη χρήση της γης, ενώ σε άλλες περιπτώσεις νομοθετικών ρυθμίσεων η επίδραση του τύπου του εδάφους στην κινητικότητα των ιχνοστοιχείων αποτέλεσε παράγοντα καθορισμού των οριακών τιμών εξυγίανσης (Lombi et al. 1998). Παράλληλα, αποδεκτό εύρος τιμών των ρύπων, όπως προτάθηκε από την Ολλανδική Υπηρεσία Περιβάλλοντος (Dutch Ministry of Environment), έχει υιοθετηθεί από πολλές ευρωπαϊκές χώρες.

από λίγες δεκαετίες, για την εκμετάλλευση κοιτασμάτων πλούσιων σε Fe-Mn καθώς επίσης και σε Pb-Ag-Cu-Au. Επιπλέον της πιθανής φόρτισης λόγω αυτής της παλαιότερης μεταλλευτικής δραστηριότητας, έπρεπε να διερευνηθεί κατά πόσο τα ρέματα επιβαρύνονται λόγω της διέλευσής τους τόσο από οικισμούς όσο και από καλλιεργούμενες εκτάσεις, έως ότου καταλήξουν στην κεντρική αποστραγγιστική τάφρο των Φιλίππων.

Κατά το παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί περιβαλλοντικές μελέτες στην ευρύτερη περιοχή του νομού Καβάλας. Ειδικότερα, έχουν μελετηθεί οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων και των νιτρικών στους τυρφώνες των Φιλίππων (Christanis et al. 1998, Karyotis et al. 2005). Η γεωχημεία και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε επιφανειακά εδάφη και ιζήματα διερευνήθηκαν κυρίως σε περιοχές που γειτνιάζουν άμεσα με την πόλη και το λιμάνι Φίλιππος Β΄ της Καβάλας (Παπαστέργιος 2008, Papastergios et al. 2010a,b, Papastergios et al. 2011). Έχει επίσης μελετηθεί η περιεκτικότητα των μετάλλων στα ύδατα και τα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (Giouri et al. 2012, Giouri et al. 2013, Giouri et al. 2016). Τέλος, ο εμπλουτισμός και ο συσχετισμός επιλεγμένων μετάλλων και κύριων στοιχείων μεταξύ διαφόρων κλασμάτων διερευνήθηκαν για πρώτη φορά σε ιζήματα της περιοχής Καβάλας-Φιλίππων από τους Giouri et al. (2018). Έτσι, η παρούσα έρευνα παρέχει πληροφορίες για την περιεκτικότητα των μετάλλων σε ιζήματα αλλά και σε ύδατα της ευρύτερης περιοχής Καβάλας-Φιλίππων, με την περιοχή δειγματοληψίας να εκτείνεται πέρα από το λιμάνι και την πόλη της Καβάλας.

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν ακόμη ο προσδιορισμός των ιστολογικών, ορυκτολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων και υδάτων, με ιδιαίτερη έμφαση στις συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων που υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να θεωρηθούν επικίνδυνα για το περιβάλλον, όπως μέταλλα και άλλα ιχνοστοιχεία.

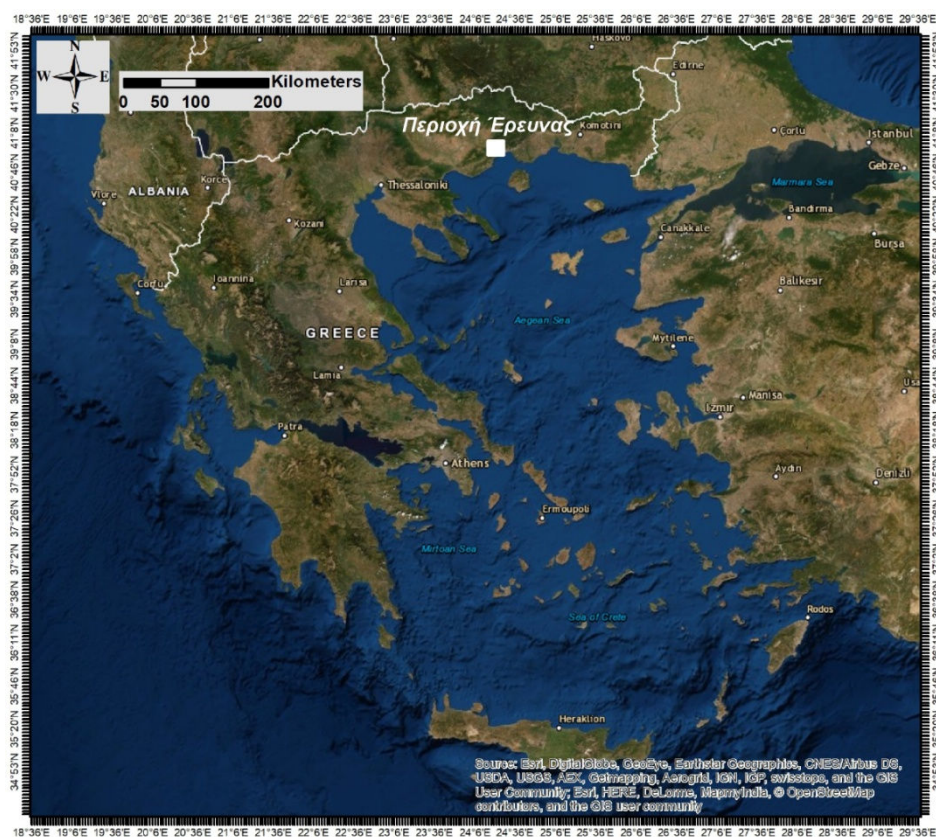
Στόχος της έρευνας ήταν να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές ρύπανσης στις περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις κάποιων στοιχείων παρουσιαζόταν αυξημένες. Η προέλευσή τους μπορεί να οφείλεται σε φυσικά φαινόμενα (αποσάθρωση γεωλογικών σχηματισμών και μεταλλεύματος) είτε σε ανθρωπογενείς παράγοντες (μεταλλευτική και βιομηχανική δραστηριότητα, έκπλυση καλλιεργούμενων εκτάσεων ή απόρριψη απορριμμάτων).

Με βάση όλα τα παραπάνω, έγινε προσπάθεια να εκτιμηθεί ο βαθμός ρύπανσης στην περιοχή έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

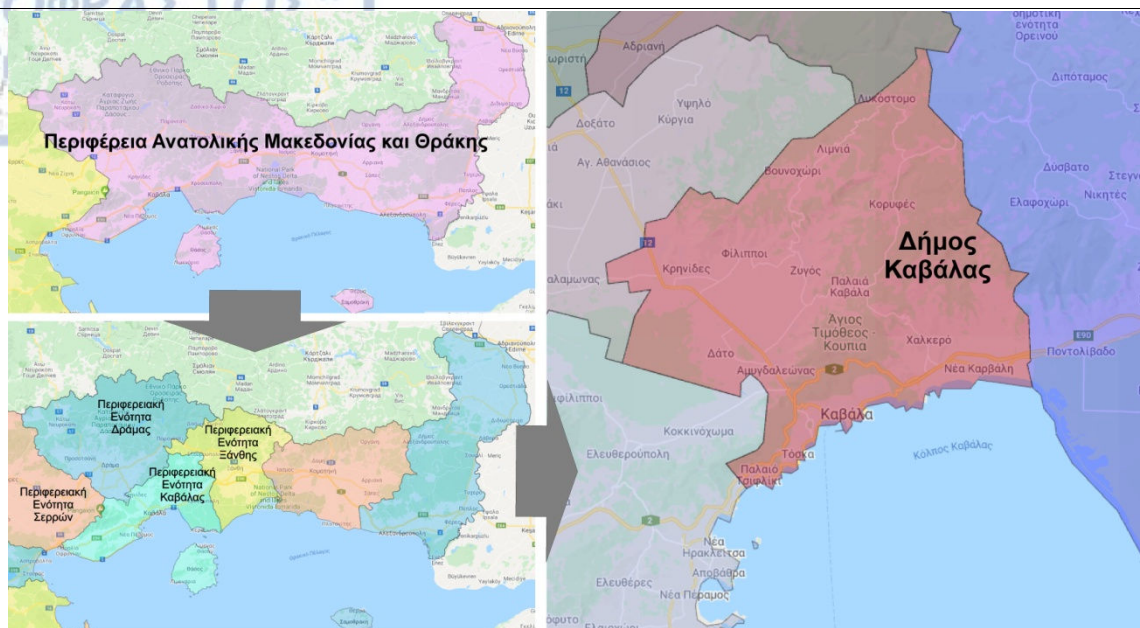
2.1. ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η περιοχή έρευνας της παρούσας διατριβής βρίσκεται στο βορειοανατολικό τμήμα της ελληνικής επικράτειας (Σχ. 2.1.). Γεωγραφικά ανήκει στο διαμέρισμα της Ανατολικής Μακεδονίας, ενώ διοικητικά στην περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και συγκεκριμένα στην περιφερειακή ενότητα Καβάλας (πρώην νομός Καβάλας) (Σχ. 2.2.).



Σχήμα 2.1. Γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής έρευνας.

Ο διαχωρισμός σε νομούς δεν ισχύει πλέον, όμως ο χαρακτηρισμός χρησιμοποιείται ακόμη και έχει ιστορική αξία. Από την 1^η Ιανουαρίου 2011 που τέθηκε σε ισχύ το πρόγραμμα «Καλλικράτης» η ελληνική επικράτεια διαιρείται σε περιφερειακές ενότητες, τα όρια των οποίων συνήθως συμπίπτουν με τους νομούς (Νόμος 3852/2010, Κ.Υ.Α. 45892/2010). Έδρα της περιφερειακής ενότητας στην οποία ανήκει η περιοχή έρευνας είναι η πόλη της Καβάλας. Βόρεια συνορεύει με την περιφερειακή ενότητα Δράμας, ενώ νότια βρέχεται από το Βόρειο Αιγαίο. Ανατολικά συνορεύει με την περιφερειακή ενότητα Ξάνθης και δυτικά με την περιφερειακή ενότητα Σερρών (Σχ. 2.2.).



Σχήμα 2.2. Διοικητική διαίρεση της ευρύτερης περιοχής έρευνας (τροποποιημένο από <https://www.geogreece.gr>).

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να επισημανθεί πως κατά την ανάθεση εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αρχικά το θέμα ήταν η ορυκτολογική και γεωχημική περιβαλλοντική έρευνα στην περιοχή του Δήμου Φιλίππων, του Νομού Καβάλας. Όμως κατόπιν της εφαρμογής του Προγράμματος «Καλλικράτης», προέκυψε συνένωση των προϋπαρχόντων Δήμων Καβάλας και Φιλίππων. Ο νέος πλέον Δήμος Καβάλας αποτελείται από δύο δημοτικές ενότητες, της Καβάλας και των Φιλίππων. Αυτές αντιστοιχούν στους δύο καταργηθέντες δήμους που προϋπήρχαν της εφαρμογής του «Καλλικράτη» (Νόμος 3852/2010, Κ.Υ.Α. 45892/2010).

Αρχικά λοιπόν η έρευνα περιορίστηκε στα ρέματα που αναπτύσσονταν εντός του πρώην Δήμου Φιλίππων. Όταν όμως ο Δήμος καταργήθηκε, δεν ήταν δυνατόν να γίνει επέκταση της περιοχής έρευνας καθώς οι προγραμματισμένες περιοδικές δειγματοληψίες είχαν ήδη ξεκινήσει. Κατά συνέπεια τροποποιήθηκε ο τίτλος της διατριβής ενώ η μελέτη συνεχίστηκε στα ίδια ρέματα, στην ευρύτερη πλέον περιοχή των Φιλίππων.

2.2. ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΑ-ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Διοικητικά η περιοχή έρευνας ανήκει στην δημοτική ενότητα Φιλίππων, του Δήμου Καβάλας (περιφερειακή ενότητα Καβάλας). Η δημοτική ενότητα Φιλίππων διαιρείται σε 11 κοινότητες. Ως προς την αστικότητα τους, οι 2 από αυτές χαρακτηρίζονται αστικές (δημοτική κοινότητα Κρηνίδων και τοπική κοινότητα Αμυγδαλεώνα) και οι 9 (δημοτική κοινότητα Ζυγού και τοπικές κοινότητες Κορυφών, Κρουονερίου, Λιμνιών, Λυδίας, Παλαιάς Καβάλας, Πολυνέρου, Πολυστύλου, Φιλίππων) θεωρούνται αγροτικές (ΕΛΣΤΑΤ 2011α,β). Τα ρέματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή διατρέχουν τις 7

από αυτές. Οι οικισμοί που περιλαμβάνονται καθώς και ο αντίστοιχος πληθυσμός τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Διοικητική διαίρεση της περιοχής έρευνας (ΕΛΣΤΑΤ 2011α,β)

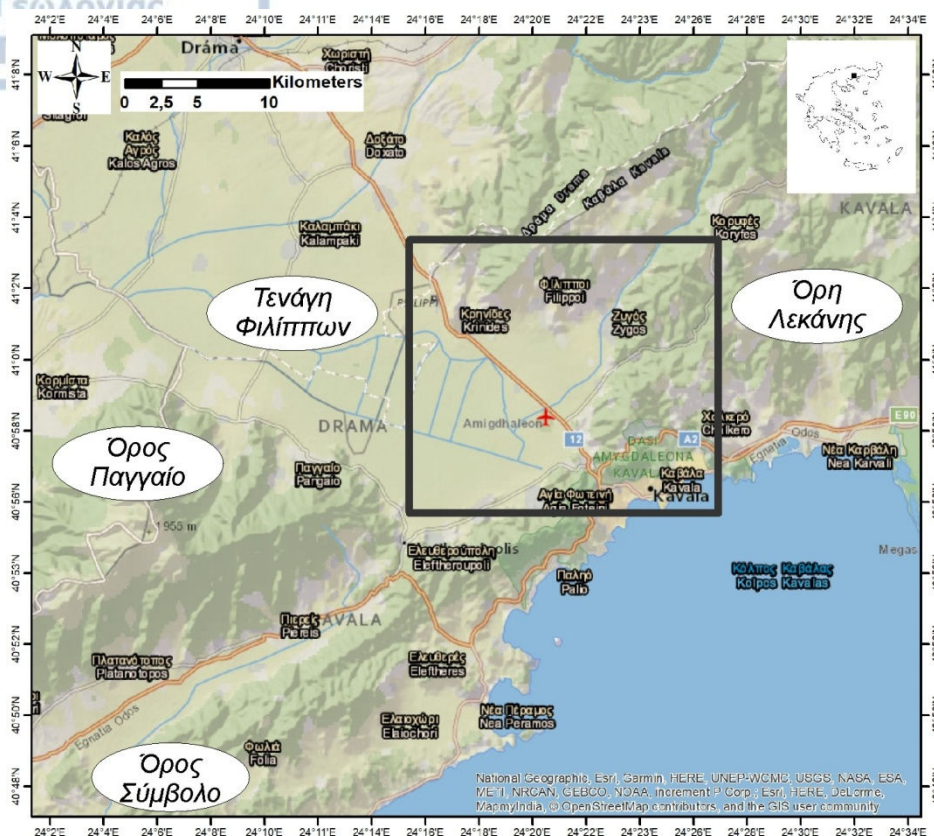
	Κοινότητες	Οικισμοί	Πληθυσμός
Δημοτική ενότητα Φιλίππων	Δημοτική κοινότητα Ζυγού	Ζυγός	1.485
		Πρόσφυγες	572
	Δημοτική κοινότητα Κρηνίδων	Κρηνίδες	3.365
	Τοπική κοινότητα Αμυγδαλεώνος	Αμυγδαλεώνας	2.724
	Τοπική κοινότητα Κρυονερίου	Κρυονέρι	690
	Τοπική κοινότητα Παλαιάς Καβάλας	Παλαιά Καβάλα	108
	Τοπική κοινότητα Πολυστύλου	Δάτο	310
		Μικροχώρι	90
		Πολύστυλο	420
	Τοπική κοινότητα Φιλίππων	Φίλιπποι	894
		ΣΥΝΟΛΟ:	10.658

2.3. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

Το βόρειο-βορειοανατολικό τμήμα της περιφερειακής ενότητας Καβάλας είναι ορεινό, καθώς υψώνονται τα όρη Λεκάνης (υψηλότερη κορυφή στα 1298m). Επίσης, στο δυτικό της όριο με την περιφερειακή ενότητα Σερρών εκτείνεται το όρος Παγγαίο και στο νοτιοδυτικό το όρος Σύμβολο. Η περιφερειακή ενότητα περιβάλλεται από τους ποταμούς Νέστο στα ανατολικά και Στρυμόνα στα δυτικά. Τόσο μεταξύ των ορέων όσο και στην παράκτια ζώνη αναπτύσσονται αξιόλογα πεδινά τμήματα, τα περισσότερα από τα οποία καλλιεργούνται.

Πιο συγκεκριμένα, από τις 11 κοινότητες στις οποίες διαίρεται ο δημοτική ενότητα Φιλίππων, οι 4 χαρακτηρίζονται ορεινές (τοπικές κοινότητες Κορυφών, Λιμνίων, Παλαιάς Καβάλας, Πολυνέρου) και οι 2 χαρακτηρίζονται ημιορεινές (τοπικές κοινότητες Αμυγδαλεώνος και Κρυονερίου). Οι υπόλοιπες 5 (δημοτικές κοινότητες Κρηνίδων, Ζυγού και τοπικές κοινότητες Λυδίας, Πολυστύλου, Φιλίππων) χαρακτηρίζονται ως πεδινές (ΕΛΣΤΑΤ 2011β).

Ένα από τα σπουδαιότερα πεδινά τμήματα είναι τα Τενάγη των Φιλίππων και οι Παρατενάγιες περιοχές μεταξύ των δυτικών απολήξεων των ορέων Λεκάνης και των ανατολικών απολήξεων του Παγγαίου όρους. Σε αυτή την περιοχή αναπτύσσονται διάφοροι μικροί χείμαρροι που εκβάλλουν στα Τενάγη των Φιλίππων. Πιο συγκεκριμένα τα ρέματα που ξεκινούν από τα όρη Λεκάνης εκβάλλουν στην τεχνητή κεντρική τάφρο των Τεναγών, η οποία στη συνέχεια καταλήγει στον ποταμό Αγγίτη που είναι παραπόταμος του Στρυμόνα. Εκεί εντοπίζεται και η περιοχή έρευνας της παρούσας διατριβής (Σχ. 2.3.).



Σχήμα 2.3. Γεωμορφολογία της ευρύτερης περιοχής έρευνας.

2.4. ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ-ΚΛΙΜΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

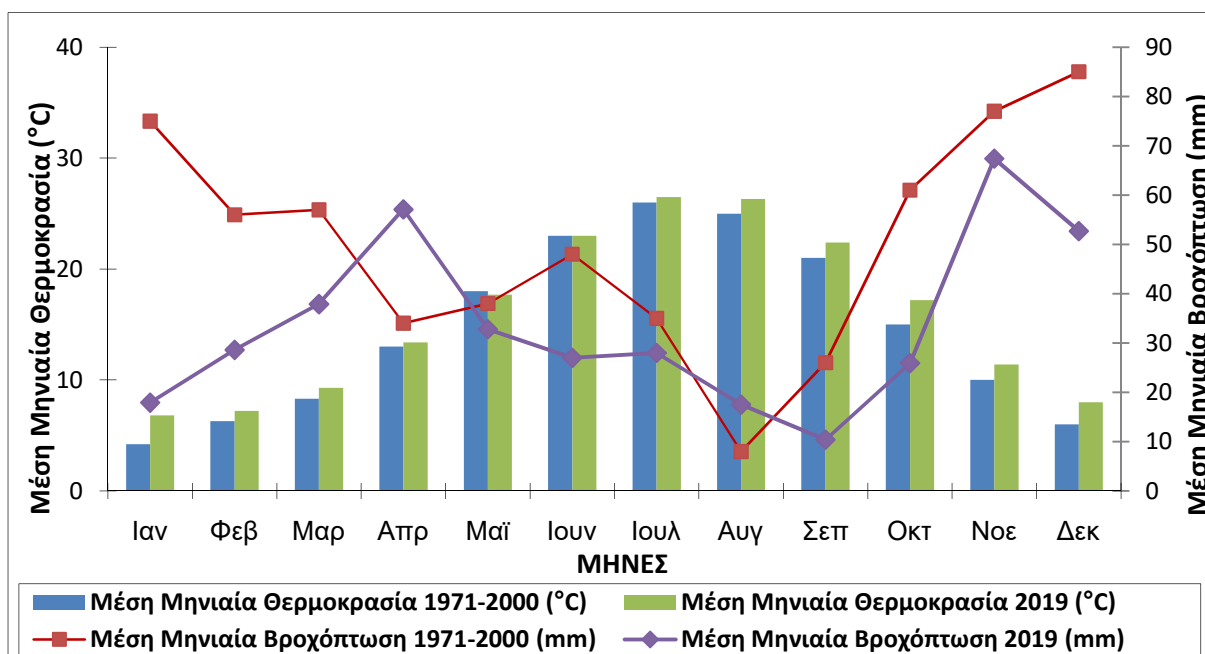
Όσον αφορά κάποια σημαντικά μετεωρολογικά στοιχεία για την περιφερειακή ενότητα Καβάλας, οι ορεινοί όγκοι που εντοπίζονται στο εσωτερικό της εμποδίζουν τους βόρειους ψυχρούς ανέμους να κατέλθουν μέχρι τις παράκτιες περιοχές. Αυτές οι συνθήκες σε συνδυασμό με την επίδραση της θάλασσας έχουν ως αποτέλεσμα στο νότιο παραθαλάσσιο τμήμα να διαμορφώνεται ένα μεσογειακό κλίμα. Εντούτοις, προς την ενδοχώρα το κλίμα μεταβάλλεται σε ηπειρωτικό με δριμείς χειμώνες και θερμά καλοκαίρια. Τα κατακρημνίσματα στις υψηλές κορυφές του Παγγαίου ανέρχονται στα 1400mm, στο εσωτερικό της περιφερειακής ενότητας κυμαίνονται από 600mm έως 850mm, ενώ στο παραθαλάσσιο τμήμα της το εύρος κυμαίνεται από 400mm έως 600mm (ΕΜΥ 1999, Κλιματικός Άτλαντας της Ελλάδας 1971-2000).

Το κλίμα της περιοχής έρευνας χαρακτηρίζεται μεσογειακό με ήπιους χειμώνες και ξηρό και θερμό καλοκαίρι. Κατά συνέπεια, ο κλιματικός τύπος της ευρύτερης περιοχής των Φιλιππων με βάση την ταξινόμηση Koerppen χαρακτηρίζεται ως τύπος κλίματος Csa, δηλαδή μεσογειακός τύπος κλίματος ή μεσόθερμος τύπος κλίματος με ξηρό και θερμό θέρος (Kottek et al. 2006, Peel et al. 2007). Είναι αντίστοιχο με εκείνο των περιοχών που βρίσκονται στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του βόρειου

ημισφαιρίου. Συνεπώς η παρουσία ανταγωνιστικών και αντίθετων αέριων μαζών είναι έντονη. Από ανεμολογικής πλευράς, στην περιοχή επικρατούν άνεμοι ΝΑ διεύθυνσης.

Ο ψυχρότερος μήνας είναι ο Ιανουάριος (μέση θερμοκρασία 3.9°C), ενώ ο θερμότερος είναι ο Ιούλιος (μέση θερμοκρασία 24.7°C). Η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 15.4°C και η μέση ετήσια υγρασία 71%. Το μέσο ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων ανέρχεται στα 700mm περίπου με ετήσιο μέσο όρο ημερών βροχής τις 90. Ως ενδεικτική τιμή της ετήσιας βροχόπτωσης στο πεδινό τμήμα αναφέρονται τα 576mm στο σταθμό του Αμυγδαλεώνα και τα 403mm στο σταθμό της Καβάλας (ΕΜΥ 1999).

Στο Σχήμα 2.4. παρουσιάζεται η μέση μηνιαία θερμοκρασία και το αντίστοιχο ύψος βροχής για τον σταθμό της Καβάλας. Παρουσιάζονται επίσης οι στατιστικές (κλιματικές) τιμές, οι οποίες αφορούν στην περίοδο 1971-2000 (Κλιματικός Άτλαντας της Ελλάδας 1971-2000, ΕΜΥ 2019). Με βάση το διάγραμμα η υψηλότερη θερμοκρασία εκδηλώνεται κατά τους θερινούς μήνες, περίοδο που παρατηρείται και η χαμηλότερη βροχόπτωση. Είναι αξιοσημείωτη η αύξηση της μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας η οποία το 2019 ανήλθε στους 15.8°C υπερβαίνοντας το μέσο όρο για την περίοδο 1971-2000 (14.7°C). Αντίστοιχα παρατηρείται μείωση της μέσης μηνιαίας βροχόπτωσης από 50mm για την περίοδο 1971-2000 σε 33.6mm για το 2019. Επιπλέον, η υψηλότερη μέση βροχόπτωση (85mm) παρατηρείται κατά το μήνα Δεκέμβριο για την περίοδο 1971-2000 και κατά τον Νοέμβριο (67.4mm) για το 2019, παρουσιάζοντας και πάλι σχετική μείωση.



Σχήμα 2.4. Ομβροθερμικό διάγραμμα του Μετεωρολογικού Σταθμού Καβάλας για το χρονικό διάστημα 1971-2000 και για το έτος 2019 (Κλιματικός Άτλαντας της Ελλάδας 1971-2000, ΕΜΥ 2019).

2.5. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η ευρύτερη περιοχή των Φιλιππων είναι ιδιαίτερης ιστορικής σημασίας, καθώς συνδέεται με πρόσωπα και γεγονότα που διαμόρφωσαν τον Δυτικό κόσμο. Από γεωγραφικής άποψης πρόκειται για μια προνομιούχα περιοχή με εύφορο έδαφος, εκτεταμένα δάση για ξυλεία και μεταλλεία. Κατά την αρχαιότητα, το μεγαλύτερο μέρος της εύφορης πεδιάδας που σήμερα εκτείνεται ανάμεσα στην οροσειρά του Ορβήλου βορείως, στο Παγγαίο νοτίως και στο Σύμβολο ανατολικά, ήταν καλυμμένο με έλη τα οποία αποξηράθηκαν με αποστραγγιστικά έργα μεταξύ 1931 και 1940. Έτσι, τα καλύτερα σημεία για κατοίκηση στο παρελθόν ήταν στην περιφέρεια της πεδιάδας, κοντά στους πρόποδες των γύρω βουνών και λοφοσειρών καθώς εκεί υπήρχαν καλλιεργήσιμες εκτάσεις, πηγές πόσιμου νερού και ποικιλία βιοτόπων (www.dikili-tash.fr/content_gr/presentation/localisation.htm).

Τα πρώτα ίχνη εγκατάστασης ανθρώπων στην περιοχή προέρχονται από τον προϊστορικό οικισμό στη θέση Ντικιλί Τας ή Μεγάλο Λιθάρι. Ο οικισμός βρίσκεται 2km ανατολικά των Φιλιππων και έχει τη μορφή τούμπας. Με ύψος ανθρωπογενών επιχώσεων 17m και έκταση 45 στρέμματα, πρόκειται για μία από της μεγαλύτερες τούμπες των Βαλκανίων. Η θέση κατοικείται σχεδόν χωρίς διακοπή από τη μέση νεολιθική εποχή (περίπου 5.000 π.Χ.) ως την πρώιμη εποχή του σιδήρου (1050-700 π.Χ.). Η κατοίκηση συνεχίζεται και στους ιστορικούς, ρωμαϊκούς και βυζαντινούς χρόνους αλλά πιο σποραδικά (Λαζαρίδης 1973, Σαμσάρης 1976, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Μπακιρτζής 2003).

Ήδη από την πρώιμη εποχή του σιδήρου αναπτύχθηκε ένας νέος οικισμός δυτικότερα, στην κορυφή ενός λόφου. Ο λόφος αυτός βρίσκεται σε εξαιρετικά προνομιακή θέση, κοντά σε πηγές και στο σημείο που δημιουργείται ένα στενό πέρασμα ανάμεσα στους πρόποδες του Ορβήλου όρους και στα έλη. Το πέρασμα αυτό αποτελούσε τον μοναδικό δρόμο που επέτρεπε την παράκαμψη του έλους και την ένωση του εσωτερικού της αρχαίας Θράκης με τα παράλια. Στη θέση αυτή το 360 π.Χ. Θάσιοι άποικοι, με αρχηγό τον εξόριστο Αθηναίο πολιτικό Καλλίστρατο, γνωρίζοντας τον πλούτο της περιοχής σε πολύτιμα μέταλλα, ξυλεία και γεωργικά προϊόντα ιδρύουν την αποικία Κρηνίδες. Μόλις τέσσερα χρόνια αργότερα, το 356 π.Χ., η νέα αποικία απειλείται από θρακικά φύλα. Έτσι οι Θάσιοι άποικοι στράφηκαν για βοήθεια στον βασιλιά της Μακεδονίας Φίλιππο Β' (Σαμσάρης 1976, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Μπακιρτζής 2003).

Ο Φίλιππος αναγνωρίζοντας τη στρατηγική και οικονομική σημασία της πόλης την καταλαμβάνει, την εποίκίζει με Μακεδόνες, την οχυρώνει και την μετονομάζει σε Φιλίππους. Το θέατρο των Φιλιππων έκανε την πρώιμη εμφάνισή του τόσο στον αρχικό πολεοδομικό σχεδιασμό της θασιακής αποικίας των Κρηνίδων, όσο και στον ανασχεδιασμό της ως νέας πόλης με το όνομα Φίλιπποι. Επίσης με την εντατική εκμετάλλευση των γειτονικών μεταλλείων, η πόλη αυτή θα αποτελέσει κομβικό σημείο στην εκμετάλλευση των μεταλλείων της Σκαπτής Ύλης και του Παγγαίου και θα αναδειχθεί σε σημαντική οικονομική δύναμη του βασιλείου (Βαβελίδης κ.ά. 1993, Vavelidis et al.

1996a, b). Η περιοχή αποκτά δικό της νομισματοκοπείο και κόβει δικά της νομίσματα με δικό της χρυσό και δικό της άργυρο (Βαβελίδης κ.ά. 1993, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Καραδέδος 2012, Βαξεβανόπουλος 2017).

Την εποχή των διαδόχων του Αλεξάνδρου και την περίοδο των τελικών συγκρούσεων των Μακεδόνων με τους Ρωμαίους η πόλη περνάει στο περιθώριο. Όμως με την επικράτηση των Ρωμαίων στο Μακεδονικό χώρο τον 2^ο αι π.Χ., η πόλη των Φιλίππων αποκτάει ξανά μεγάλη σημασία. Αυτό οφείλεται στο ότι τη διασχίζει η Εγνατία Οδός, ένας από τους μεγαλύτερους στρατιωτικούς και εμπορικούς δρόμους του αρχαίου κόσμου που συνέδεε τη Ρώμη με τις κτίσεις της στην Ανατολή (Λαζαρίδης 1973, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Μπακιρτζής 2003).

Το 42 π.Χ. διαδραματίζεται έξω από τα τείχη της πόλης η Μάχη των Φιλίππων, που αποτελεί σταθμό τόσο στην ιστορία της πόλης όσο και στην ιστορία όλης της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Οι δημοκρατικοί Βρούτος και Κάσσιος, επικεφαλής στη συννομωσία για τη δολοφονία του Ιουλίου Καίσαρα, ηττήθηκαν στη μάχη από τον Οκταβιανό και τον Αντώνιο οι οποίοι ήταν συνεχιστές της πολιτικής του. Αυτή η ήττα έθεσε τέλος στη δημοκρατία και άνοιξε το δρόμο στον Οκταβιανό για να γίνει ο πρώτος αυτοκράτορας στη Ρώμη. Μετά τη μάχη η πόλη των Φιλίππων αλλάζει εντελώς χαρακτήρα καθώς μετατρέπεται σε ρωμαϊκή αποικία (Colonia Augusta Julia Philippensis). Κατά την διάρκεια των επόμενων αιώνων η πόλη γνωρίζει ιδιαίτερη άνθιση (Λαζαρίδης 1973, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Μπακιρτζής 2003).

Ένα ακόμη γεγονός παγκοσμίου ενδιαφέροντος που άλλαξε ξανά τη φυσιογνωμία της πόλης ήταν η επίσκεψη του Αποστόλου Παύλου το 49-50 π.Χ. Στους Φιλίππους ο Απόστολος Παύλος θα βαφτίσει την πρώτη χριστιανή σε ευρωπαϊκό έδαφος, τη Λυδία Φιλιππησία, και θα ιδρύσει την πρώτη χριστιανική εκκλησία της Ευρώπης. Με την επικράτηση του χριστιανισμού ως επίσημη θρησκεία και τη μεταφορά της πρωτεύουσας στην Κωνσταντινούπολη τον 4^ο αι. μ.Χ., η πόλη των Φιλίππων επανακτά τον ελληνικό της χαρακτήρα και μετατρέπεται σε κέντρο χριστιανικής λατρείας (Hammond and Griffith 1995, Κουκούλη-Χρυσανθάκη και Μπακιρτζής 2003).

Κατά τους Βυζαντινούς χρόνους η πόλη υπέφερε από φυσικές καταστροφές και επιδρομές βαρβάρων. Από τον 12^ο αιώνα άρχισε σταδιακά να παρακμάζει, ώσπου εγκαταλείφθηκε ολοκληρωτικά στα τέλη του 14^{ου} αιώνα μετά την κατάκτηση από τους Οθωμανούς. Όπως προέκυψε ωστόσο από ανασκαφές και άλλες έρευνες κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η πόλη των Φιλίππων εξακολουθούσε να κατέχει την πρώτη θέση ανάμεσα στις πόλεις της Ανατολικής Μακεδονίας τουλάχιστον έως τα τέλη του 11^{ου} αιώνα., παρόλο που με την πάροδο του χρόνου η έκτασή της μειώθηκε αισθητά (Λαζαρίδης 1973, Σαμσάρης 1976, Hammond and Griffith 1995).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Γεωτεκτονικά η περιοχή έρευνας ανήκει στη Μάζα της Ροδόπης, η οποία δομείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλού έως μέσου βαθμού μεταμόρφωσης (γνεύσιους και μάρμαρα) με διεισδύσεις πυριγενών πετρωμάτων, καθώς και από ιζηματογενή πετρώματα (αλλουβιακά ιζήματα). Η Μάζα της Ροδόπης είναι μία σύνθετη ενότητα. Η ακολουθία καλυμμάτων από τα οποία αποτελείται διαμορφώθηκαν από τη αλπική σύγκλιση της Αφρικανικής πλάκας με την Ευρασιατική και διαιρείται σε δύο μεταμορφικά συμπλέγματα, το βόρειο (Northern Rhodope Core Complex-NRCC) και το νότιο μεταμορφικό σύμπλεγμα (Southern Rhodope Core Complex-SRCC). Το νότιο μεταμορφικό σύμπλεγμα αποτελείται από δυο τεκτονικές ενότητες, την κατώτερη (ενότητα Παγγαίου) και την ανώτερη η οποία επωθείται στην κατώτερη μέσω του ρήγματος του Νέστου (Papanikolaou and Panagoroulos 1981, Dinter 1998, Brun and Sokoutis 2007, Krenn et al. 2010, Nagel et al. 2011, Gautier et al. 2017). Η αλπική σύγκλιση των πλακών οδήγησε σε πάχυνση του φλοιού στην ευρύτερη περιοχή της Βόρειας Ελλάδας μέχρι τα μέσα του Ηωκαίνου, με τα δύο τελευταία υψηλής πίεσης μεταμορφικά γεγονότα να χρονολογούνται στα 51Ma και 42Ma, αντίστοιχα. Η ανάδυση (exhumation) των μεταμορφικών συμπλεγμάτων (NRCC και SRCC) της Ροδόπης έλαβε χώρα κατά το Μ. Ηώκαινο-Μ. Μειόκαινο και ήταν αποτέλεσμα μιας σύνθετης εφελκυστικής τεκτονικής με στοιχεία πλαστικής παραμόρφωσης (ductile extension) ελεγχόμενης από δυο μεγάλες ζώνες ρηγμάτων αποκόλλησης, του Chepelare στον βορρά και των Κερδυλλίων στον νότο (Brun and Sokoutis 2018). Την πλαστική εφελκυστική παραμόρφωση διαδέχτηκε θραυσιγενής εκτατική παραμόρφωση η οποία εκδηλώθηκε κατά μήκος κανονικών ρηγμάτων (Ολιγόκαινο-Ολόκαινο) (Brun and Sokoutis 2018). Αποτέλεσμα αυτής της παραμόρφωσης ήταν να διαμορφωθούν ρηξιγενείς ιζηματογενείς λεκάνες μία εκ των οποίων είναι και η λεκάνη των Φιλίππων (Papanikolaou and Panagoroulos 1981, Krohe and Mposkos 2002, Mposkos and Liati 1993, Brun and Sokoutis 2007, Kydonakis et al. 2015a,b).

Γεωλογικά η περιοχή έρευνας βρίσκεται στο νότιο μεταμορφικό σύμπλεγμα της Ροδόπης (SRCC) και ανήκει συγκεκριμένα στην ενότητα Παγγαίου. Πρόκειται για ένα σύμπλεγμα μεταμορφικών πυρήνων που δημιουργήθηκε κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης των Κερδυλλίων, μεταξύ Α. Ολιγόκαινου και Μ. Μειόκαινου (Brun and Sokoutis 2018, Kydonakis et al. 2014). Η λιθολογία της ενότητας Παγγαίου περιλαμβάνει μία κατώτερη σειρά γνευσίων παλαιοζωικής-μεσοζωικής ηλικίας την οποία ακολουθεί μία σειρά μαρμάρων με παρεμβολές σχιστόλιθου (Krohe and Mposkos 2002, Brun and Sokoutis 2007, Kydonakis et al. 2014). Σε αυτά τα πετρώματα διεισδύει ο πλουτωνίτης της Καβάλας

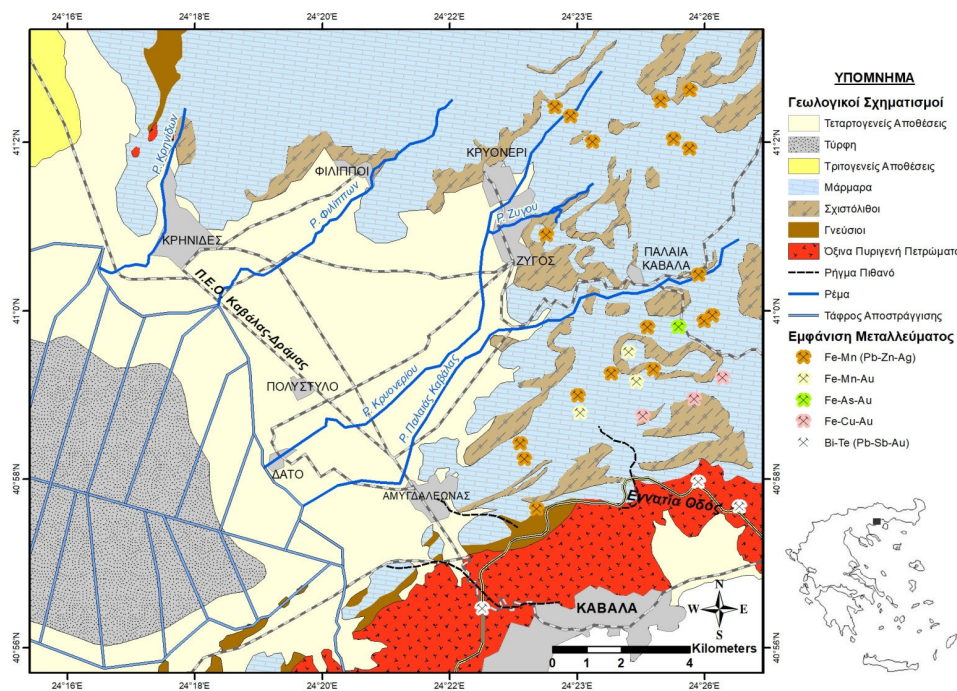
(ή του Συμβόλου), Μειοκαινικής ηλικίας 22-21 Ma (Christofides 1996). Ο πλουτωνίτης αυτός είναι τύπου-I και πρόκειται κυρίως για έναν αμφιβολιτικό-βιοιτικό γρανοδιορίτη με μικρότερες διεισδύσεις τοναλίτη, διορίτη, μονζογρανίτη και μονζοδιορίτη. Τα προσχωσιγενή ιζήματα της περιοχής είναι τεταρτογενούς ηλικίας. Αποτελούνται από αργίλους, άμμους και λατυποειδή που επικαλύπτουν τα μεταμορφωμένα πετρώματα στο δυτικό τμήμα της περιοχής έρευνας και διαμορφώνουν τη λεκάνη των Φιλίπων (Σχήμα 3.1.).

3.2. ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Στην περιοχή έρευνας εντοπίζονται περίπου 150 κύριες και μικρότερες εμφανίσεις μεταλλοφόρων σωμάτων. Οι εμφανίσεις αυτές έχουν ήδη τύχει εκμετάλλευσης από την αρχαιότητα και καταλαμβάνουν μια περιοχή περίπου 100km² (Vavelidis et al. 1996a, Vavelidis et al. 1997, Fornadel et al. 2011). Οι μεταλλοφορίες αυτές που είναι μαγματικής-υδροθερμικής προέλευσης εντοπίζονται στα μεταμορφωμένα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις και στον πλουτωνίτη της Καβάλας (Vavelidis et al. 1996a,b, Fornadel et al. 2011). Διακρίνονται πέντε διαφορετικοί τύποι μεταλλεύματος: Fe-Mn- (Pb-Zn-Ag), Fe-Mn-Au, Fe-As-Au, Fe-Cu-Au και Bi-Te- (Pb-Sb-Au). Τα μεταλλεύματα ακολουθούν μία ζωνώδη κατανομή γύρω από τη μαγματική διείσδυση και οι πρωτογενείς αλλά και δευτερογενείς παραγενέσεις τους παρουσιάζουν πολυπλοκότητα.

Η ορυκτολογική σύσταση των τύπων μεταλλοφορίας είναι σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, σφαλερίτης, τετραεδρίτης-τενναντίτης, μαγνητοπυρίτης, βισμούθινίτης, πετζίτης, λιλλιανίτης, προυσίτης, πυραργυρίτης, αργεντίτης (ή ακανθίτης), κοζαλίτης, τετραδυμίτης και αυτοφυής χρυσός και άργυρος. Τα δευτερογενή ορυκτά περιλαμβάνουν κυρίως γκαιτίτη, λεπιδοκροκίτη, αιματίτη, κοβελίνη, χαλκοσίνη, μαλαχίτη, σμιθσονίτη, κερουσίτη, σιδηρίτη, αρσеноσιδηρίτη, σκοροδίτη, γιαροσίτη, πυρολουσίτη, μαγγανίτη, κρυπτομέλανα, τοντοροκίτη και νσουτίτη (Vavelidis et al. 1996a,b, Vavelidis et al. 1997, Fornadel et al. 2011, Melfos et al. 2008).

Στην περιοχή έρευνας έλαβαν χώρα σημαντικές επιφανειακές αλλά και υπόγειες εξορυκτικές δραστηριότητες. Οι δραστηριότητες αυτές εκδηλώθηκαν κυρίως κατά τη διάρκεια των κλασικών και ρωμαϊκών χρόνων για χρυσό, μόλυβδο και άργυρο και στη σύγχρονη εποχή (1904-1914) για σίδηρο, μαγγάνιο, ψευδάργυρο και μόλυβδο (Vavelidis et al. 1996a,b, Vavelidis et al. 1997, Vavelidis and Andreou 2008). Στην περιοχή των μεταλλείων υπάρχουν κατά θέσεις μεγάλοι σωροί υλικών εξόρυξης και μεταλλουργικής δραστηριότητας, κυρίως από τις πρόσφατες δραστηριότητες, οι οποίοι εντοπίζονται κατά μήκος ποταμών και ρεμάτων. Η διάβρωση και η αποσάθρωση αυτών των σωρών έχει ως αποτέλεσμα να καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον της λεκάνης απορροής της περιοχής σημαντικές ποσότητες μετάλλων, οι οποίες στη συνέχεια μεταφέρονται κατόπιν προς τη λεκάνη των Φιλίπων.



Σχήμα 3.1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Καβάλας-Φιλίππων
(τροποποιημένο από Kronberg 1970, Kronberg and Melidonis 1970, Vavelidis et al. 1997, Fornadel et al. 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο μελέτης τα ιζημάτα και ύδατα των ρεμάτων που διασχίζουν την ευρύτερη περιοχή των Φιλιππων, η οποία εντοπίζεται κεντρικά του Ν. Καβάλας. Σκοπό της διατριβής αποτελεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων που υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να θεωρηθούν επικίνδυνες για το φυσικό περιβάλλον αλλά και τον άνθρωπο, με στόχο να εκτιμηθεί ο βαθμός ρύπανσης στην περιοχή έρευνας.

4.1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής στην αρχή προγραμματίστηκε μία σειρά εργασιών όπως η καταγραφή του υδρογραφικού δικτύου που αναπτύσσεται στην περιοχή και αναζήτηση στοιχείων που αφορούν στην οικιστική, αγροτική και βιομηχανική ανάπτυξη. Ο συνδυασμός των παραπάνω με τη συγκέντρωση βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά με την γεωλογία της περιοχής και με τις θέσεις μεταλλοφοριών και πρότερης μεταλλουργικής και εξορυκτικής δραστηριότητας, είχε ως αποτέλεσμα μία πρώτη καταγραφή των πιθανών πηγών ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή έρευνας.

Ακολούθησε η υπαίθρια έρευνα κατά την οποία πραγματοποιήθηκε συστηματική δειγματοληψία ιζημάτων σε ρέματα της περιοχής έρευνας προκειμένου να προσδιοριστεί η κοκκομετρία, η ορυκτολογία και η χημική τους σύσταση. Με βάση τα αποτελέσματα έγινε ο προσδιορισμός όλων των θέσεων δειγματοληψίας στα ρέματα της συγκεκριμένης περιοχής του τότε Δήμου Φιλιππων τόσο για ιζημάτα όσο και για ύδατα, καθώς και ο σχεδιασμός των συμπληρωματικών δειγματοληψιών.

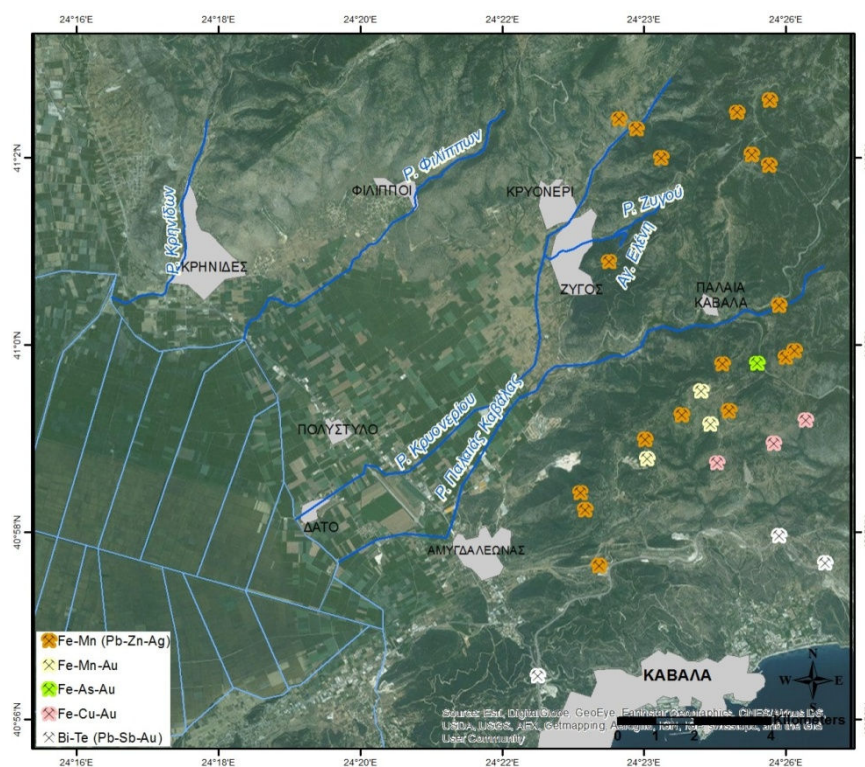
Για να παρατηρηθεί αν υπάρχουν μεταβολές στη συγκέντρωση των χημικών στοιχείων στα ύδατα των ρεμάτων, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία για χρονική περίοδο 3 ετών η οποία ξεκίνησε τον Νοέμβριο 2009.

Μετά από την κάθε δειγματοληψία πραγματοποιούνταν η απαραίτητη επεξεργασία και προετοιμασία του εκάστοτε δείγματος για συντήρηση και περαιτέρω ανάλυση. Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ιζημάτων, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει συσχέτιση της σύστασής τους με εκείνη των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας. Για το λόγο αυτό, το 2014 πραγματοποιήθηκε και δειγματοληψία πετρωμάτων. Συνολικά, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής λήφθηκαν και προσδιορίστηκαν ως προς τη σύστασή τους 17 δείγματα πετρωμάτων, 33 δείγματα ιζημάτων, 68 δείγματα επιφανειακών και 13 δείγματα πόσιμων υδάτων.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον τελικό στόχο της διατριβής περιλαμβάνει τη σύγκριση της χημικής σύστασης των δειγμάτων με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα, τον υπολογισμό περιβαλλοντικών δεικτών για τα ιζήματα, την κατασκευή χαρτών κατανομής και τη στατιστική ανάλυσή τους. Στις παρακάτω παραγράφους θα περιγραφεί λεπτομερώς η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

4.2.ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας έρευνας λήφθηκαν δείγματα πετρωμάτων, ιζημάτων και υδάτων από την ευρύτερη περιοχή στην οποία αναπτύσσονται 5 ρέματα. Πρόκειται για τα ρέματα Παλαιάς Καβάλας, Ζυγού, Κρυονερίου, Φιλίππων και Κρηνίδων (Σχ. 4.1.). Κάθε ένα από αυτά διασχίζει εμφανίσεις μεταλλεύματος είτε παλαιότερης, είτε νεότερης επιφανειακής αλλά και υπόγειας μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας, καθώς επίσης και οικισμούς.



Σχήμα 4.1. Χάρτης της περιοχής έρευνας με τα ρέματα δειγματοληψίας και τις εμφανίσεις μεταλλεύματος.

Κοντά στο ρέμα του Ζυγού εντοπίζεται ένα από τα παλαιότερα και μεγαλύτερα μεταλλεία της περιοχής, το «Σπήλαιο της Αγίας Ελένης». Στο μεταλλείο αυτό υπάρχουν ενδείξεις ότι λειτουργούσε τουλάχιστον από την κλασική περίοδο έως και τα οθωμανικά χρόνια (Βαβελίδης κ.ά. 1997, Βαβελίδης 2004, 2007, 2009). Εντός του μεταλλείου εντοπίζονται παλαιά συστήματα υδρομάστευσης από πήλινους αγωγούς. Σύμφωνα με την Πετροχείλου (1964) ήταν γνωστό από αρχαιοτάτων χρόνων διότι κατά την εξερεύνηση που πραγματοποίησε εκείνη και μέλη της Ελληνικής Σπηλαιολογικής Εταιρείας το

1963, διαπιστώθηκε εγκατάσταση αρχαίου υδραγωγείου 3 διαδοχικών εποχών και κατηγοριών. Ειδικότερα διαπιστώθηκε πρώτον λάξευση του δαπέδου προς διοχέτευση των λίγων πλέον ρεόντων υδάτων, δεύτερον εγκατάσταση πήλινων σωλήνων εντός του δαπέδου για ασφάλεια και τρίτον τοποθέτηση κεράμων επί ξερολιθιάς και τεμαχίων πήλινων σωλήνων για την επισκευή των κατεστραμμένων τμημάτων του. Η εγκατάσταση χρησιμοποιούνταν για την αποστράγγιση του μεταλλείου και πιθανώς για την επεξεργασία του μεταλλεύματος, ενώ υπάρχουν ακόμη σωροί μεταλλουργικών σκωριών (Βαβελίδης κ.ά. 1997, Βαβελίδης 2004, 2007, 2009).

4.2.1. Πετρώματα

Από τα πετρώματα της περιοχής λήφθηκαν συνολικά 17 δείγματα μαρμάρου, σχιστολίθου, γνευσίου και γρανίτη (Πίν. 4.1. και Σχ. 4.3).

Πίνακας 4.1. Κατανομή δειγμάτων πετρώματος

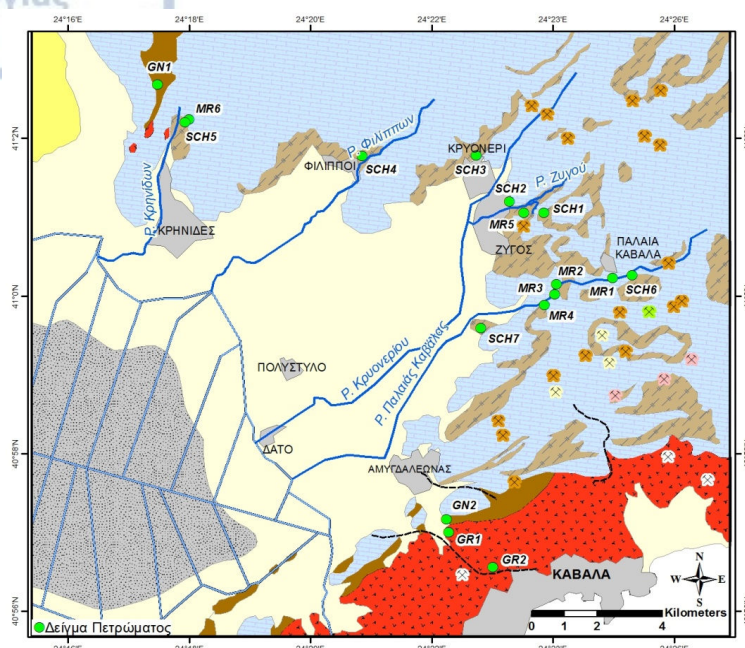
Κατηγορία Πετρώματος	Θέσεις Δειγματοληψίας	Αριθμός Δειγμάτων
Μάρμαρο	MR1 - MR6	6
Σχιστόλιθος	SCH1 - SCH7	7
Γνεύσιος	GN1 - GN2	2
Γρανίτης	GR1 - GR2	2
ΣΥΝΟΛΟ		17

Έγινε προσπάθεια τα δείγματα να είναι αντιπροσωπευτικά όλων των κατηγοριών πετρωμάτων που περιβάλλουν το υδρογραφικό δίκτυο της περιοχής έρευνας. Η λήψη του κάθε δείγματος πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας γεωλογικό σφυρί και όπου αυτό ήταν απαραίτητο, καλέμι (Σχ. 4.2.).



Σχήμα 4.2. Δειγματοληψία πετρωμάτων

Όλα τα πετρώματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες μέχρι να μεταφερθούν στο εργαστήριο.



Σχήμα 4.3. Γεωλογικός χάρτης της περιοχή έρευνας με τις θέσεις δειγματοληψίας πετρωμάτων

4.2.2. Ιζηματα

Λήφθηκαν δείγματα ιζημάτων από συνολικά 33 θέσεις, η κατανομή των οποίων φαίνεται στον Πίνακα 4.2. και στο Σχήμα 4.5.

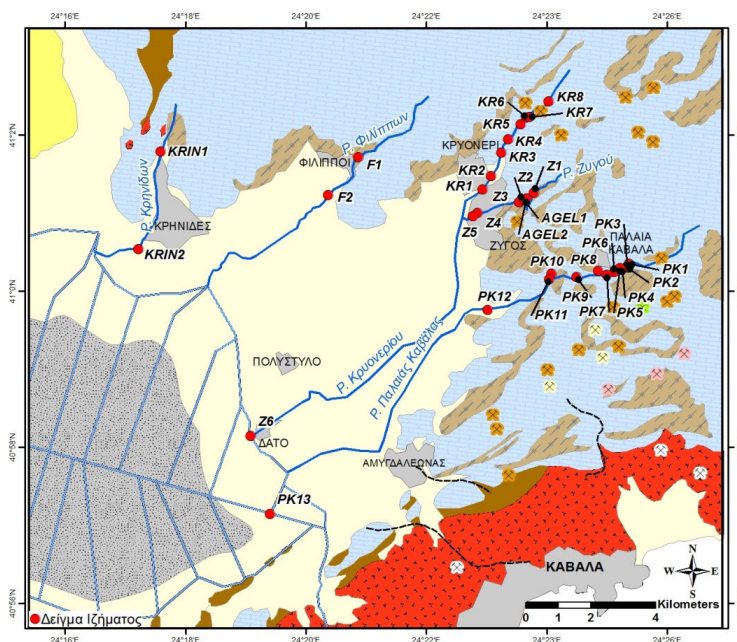
Πίνακας 4.2. Κατανομή δειγμάτων ιζήματος

Ρέμα	Θέσεις Δειγματοληψίας	Αριθμός Δειγμάτων
Παλαιάς Καβάλας	PK1 - PK13	13
Ζυγού	Z1 - Z6	6
Κρυονερίου	KR1 - KR8	8
Φιλίππων	F1 - F2	2
Κρηνίδων	KRIN1 - KRIN2	2
Αγίας Ελένης	AGEL1 - AGEL2	2
	ΣΥΝΟΛΟ	33

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε κατά μήκος της κοίτης του κάθε ρέματος μετά την απομάκρυνση επιφανειακού στρώματος πάχους 20cm περίπου, όπου αυτό ήταν δυνατό, προκειμένου να αποφευχθεί η λήψη τόσο φυτικών οργανικών υλικών όσο και υλικών μη αντιπροσωπευτικών που τυχόν μεταφέρθηκαν από αλλού. Για τη λήψη των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε φτυάρι και από κάθε θέση συλλέχθηκε υλικό βάρους 1-1.5kg (Σχ. 4.4.). Αμέσως μετά τοποθετήθηκαν όλα σε πλαστικές σακούλες μέχρι να μεταφερθούν στο εργαστήριο (ASTM 2000a, USEPA 2001, Kabata-Pendias 2011).



Σχήμα 4.4. Δειγματοληψία ιζημάτων



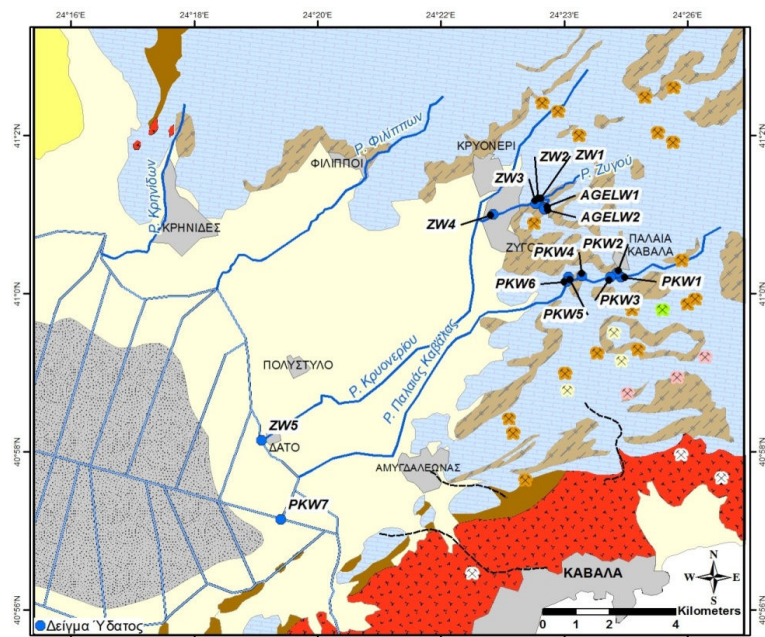
Σχήμα 4.5. Γεωλογικός χάρτης της περιοχή έρευνας με τις θέσεις δειγματοληψίας ιζημάτων

4.2.3. Ύδατα

Ο αρχικός σχεδιασμός της έρευνας αφορούσε στη λήψη δειγμάτων από τα επιφανειακά ύδατα των ρεμάτων της περιοχής. Καθώς όμως οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για κάποια στοιχεία (ιδιαίτερα του As) ήταν αρκετά υψηλές, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει προσδιορισμός των αντίστοιχων συγκεντρώσεων και στα πόσιμα ύδατα. Για τον λόγο αυτό, η δειγματοληψία υδάτων περιλαμβάνει τόσο επιφανειακά όσο και πόσιμα ύδατα. Οι πλαστικές φιάλες χωρητικότητας 300ml που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη όλων των υδατικών δειγμάτων, πρώτα ξεπλύθηκαν σχολαστικά με απιονισμένο H_2O .

4.2.3.1. Επιφανειακά ύδατα

Το μόνο ρέμα της περιοχής έρευνας που είναι μόνιμης ροής, είναι αυτό της Παλαιάς Καβάλας. Επίσης το ρέμα Ζυγού παρατηρήθηκε πως είναι εφήμερης ροής, ενώ στα υπόλοιπα δεν παρατηρήθηκε ροή καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη λήψη δειγμάτων από 14 θέσεις (Σχ. 4.6.).



Σχήμα 4.6. Θέσεις δειγματοληψίας επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας

Κατά το διάστημα 3 ετών το οποίο κρίθηκε σκόπιμο για τη συλλογή υδάτων, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες για δύο διαφορετικές περιόδους: μία κάθε Νοέμβριο και μία κάθε Μάιο. Η πρώτη ανταποκρίνεται στο τέλος της ξηρής περιόδου καθώς έχει προηγηθεί το καλοκαίρι που αποτελεί εποχή περιορισμένης βροχόπτωσης. Η δεύτερη ανταποκρίνεται σε συνθήκες υψηλότερης ροής, καθώς έχει προηγηθεί η υγρή περίοδος του έτους με έντονη βροχόπτωση αλλά και χιονόπτωση. Φυσικά ο χρόνος πραγματοποίησης της εκάστοτε δειγματοληψίας προσδιορίστηκε σε άμεση συνάρτηση με τις καιρικές συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή έρευνας (Σχ. 4.7.).



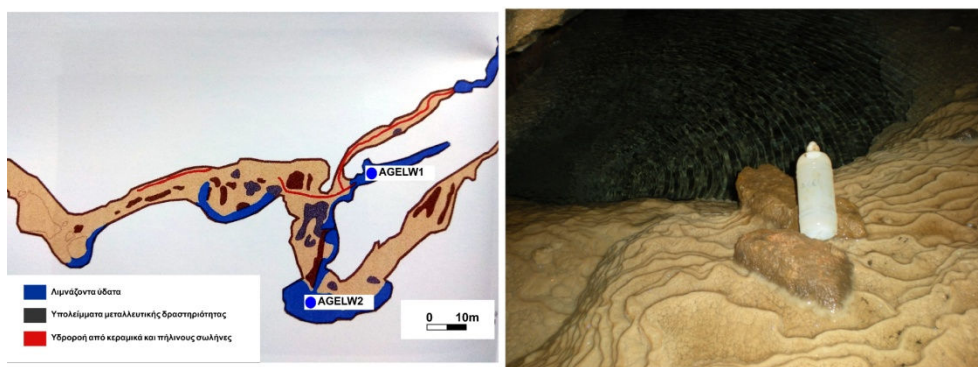
Σχήμα 4.7. Δειγματοληψία επιφανειακών υδάτων

Επειδή δεν ήταν δυνατή η λήψη δειγματος από όλες τις θέσεις και για όλες τις δειγματοληπτικές περιόδους, η αντίστοιχη κατανομή των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 4.3. Η αρίθμηση των δειγμάτων έγινε με βάση τις θέσεις κατά μήκος του ρέματος, ξεκινώντας από την πηγή με κατεύθυνση προς την εκβολή του.

Πίνακας 4.3. Κατανομή δειγμάτων επιφανειακών υδάτων

Ρέμα	Θέσεις Δειγματοληψίας	Αριθμός Θέσεων	Αριθμός Δειγμάτων 1 ^{ης} Περιόδου (Νοε-2009)	Αριθμός Δειγμάτων 2 ^{ης} Περιόδου (Μάι-2010)	Αριθμός Δειγμάτων 3 ^{ης} Περιόδου (Νοε-2010)	Αριθμός Δειγμάτων 4 ^{ης} Περιόδου (Μάι-2011)	Αριθμός Δειγμάτων 5 ^{ης} Περιόδου (Νοε-2011)	Αριθμός Δειγμάτων 6 ^{ης} Περιόδου (Μάι-2012)
Παλαιάς Καβάλας	PKW1 - PKW7	7	7	7	7	7	7	7
Ζυγού	ZW1 - ZW5	5	4	5	1	1	1	4
Αγίας Ελένης	AGELW1 - AGELW2	2	-	2	2	2	2	2
ΣΥΝΟΛΟ		14	11	14	10	10	10	13

Μετά την πραγματοποίηση της 1^{ης} δειγματοληψίας, κρίθηκε σκόπιμο να λαμβάνονται πλέον δείγματα και από τα ύδατα που συγκεντρώνονται εντός του σπηλαίου της Αγίας Ελένης. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν δύο θέσεις με σημαντική μόνιμη συγκέντρωση λιμναζόντων υδάτων (Σχήμα 4.8.).



Σχήμα 4.8. Θέσεις δειγματοληψίας υδάτων εντός του σπηλαίου της Αγίας Ελένης (αποτύπωση σπηλαίου: από Βαβελίδης 2009).

4.2.3.2. Πόσιμα ύδατα

Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν για κάποια χημικά στοιχεία (π.χ. As) στις πρώτες δειγματοληπτικές περιόδους των επιφανειακών υδάτων, κατά την περίοδο δειγματοληψίας του Νοεμβρίου 2011 θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνει δειγματοληψία και σε θέσεις πόσιμου ύδατος από τον οικισμό της Παλαιάς Καβάλας. Επειδή προσδιορίστηκαν εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις και στα πόσιμα ύδατα, έγινε μία επιπλέον δειγματοληψία πόσιμων υδάτων και κατά

τον Μάιο 2012 και από τους υπόλοιπους οικισμούς της περιοχής έρευνας. Η αντίστοιχη κατανομή των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 4.4.

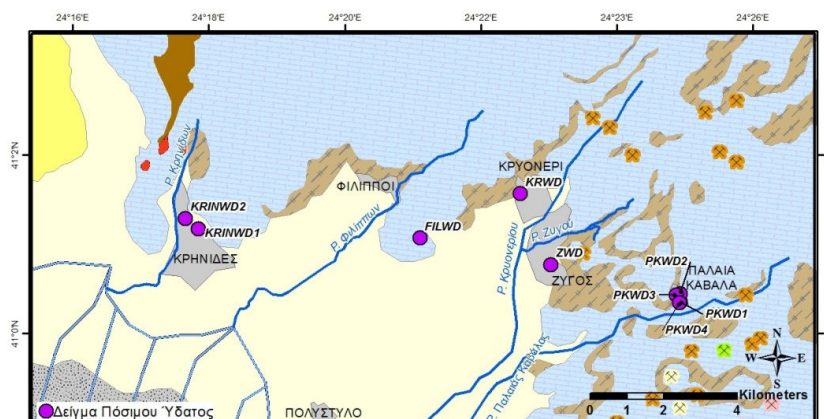
Πίνακας 4.4. Κατανομή δειγμάτων πόσιμων υδάτων

Οικισμός	Θέσεις Δειγματοληψίας	Αριθμός Θέσεων	Αριθμός Δειγμάτων 1 ^{ης} Περιόδου (Νοε-2011)	Αριθμός Δειγμάτων 2 ^{ης} Περιόδου (Μάι-2012)
Παλαιάς Καβάλας	PKWD1 - PKWD4	4	4	4
Ζυγού	ZWD1	1	-	1
Κρυονερίου	KRWD1	1	-	1
Φιλίππων	FWD1	1	-	1
Κρηνίδων	KRINWD1 - KRINWD2	2	-	2
ΣΥΝΟΛΟ		9	4	9

Τα σημεία δειγματοληψίας των πόσιμων υδάτων ανταποκρίνονται σε σημεία του δικτύου υδροδότησης που είτε βρίσκονται εντός οικιών, είτε πρόκειται για δημόσιες βρύσες με πηγαίο νερό που συχνά χρησιμοποιούν οι κάτοικοι (Σχ. 4.9.). Στο Σχήμα 4.10. φαίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας των πόσιμων υδάτων στην περιοχή έρευνας.



Σχήμα 4.9. Δειγματοληψία πόσιμων υδάτων



Σχήμα 4.10. Θέσεις δειγματοληψίας πόσιμων υδάτων στην περιοχή έρευνας

4.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Αμέσως μετά τη δειγματοληψία τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, ώστε να γίνει η προετοιμασία τους για τις εκάστοτε αναλύσεις. Η κατεργασία των δειγμάτων έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

4.3.1. Πετρώματα

Ένα μέρος από το κάθε δείγμα πετρώματος κρατήθηκε ως αντιδείγμα και το υπόλοιπο κονιοποιήθηκε με τη χρήση μύλου βολφραμίου μέχρι να πάρει τη μορφή αναφούρ σκόνης. Η σκόνη αυτή αποθηκεύτηκε σε αυτόκλειστο πλαστικό σακουλάκι για το κάθε δείγμα με σκοπό να χρησιμοποιηθεί για τις χημικές αναλύσεις.

4.3.2. Ιζήματα

Για την επεξεργασία των ιζημάτων, αρχικά το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο με απιονισμένο H_2O , ώστε να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη συγκόλληση των κόκκων μεταξύ τους. Με ανάδευση αφαιρέθηκαν μέσω της επίπλευσης τα φυτικά οργανικά υλικά που δεν απομακρύνθηκαν κατά τη δειγματοληψία. Μετά την εξάτμιση του απιονισμένου H_2O κατά την παραμονή σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 10 ημέρες, ακολούθησε ξήρανση του κάθε δείγματος στους $60^{\circ}C$ για 24h ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Ακολούθησε ήπια άλεση του κάθε δείγματος σε αχάτινο γουδί με σκοπό να αποσυσσωματωθούν οι κόκκοι, αλλά προσεκτικά ώστε να μην καταστραφούν (ASTM 2000a, USEPA 2001). Τα ιζήματα φυλάχθηκαν σε ξεχωριστές πλαστικές σακούλες, μέχρι να γίνει περαιτέρω επεξεργασία για την κάθε ανάλυση, όπως περιγράφεται παρακάτω.

4.3.3. Ύδατα

Μετά την μεταφορά τους στο εργαστήριο, όλα τα υδατικά δείγματα διηθήθηκαν με τη χρήση χάρτινων φίλτρων Whatman μεμβράνης $0.45\mu m$ και τοποθετήθηκαν σε φιάλες πολυαιθυλενίου. Το κάθε δείγμα οξινίστηκε με διάλυμα HNO_3 (1:1) σε $pH < 2$, ώστε να διατηρηθούν σε διάλυση τα ιχνοστοιχεία και να μην αναπτυχθούν μικροοργανισμοί. Στη συνέχεια τα δείγματα συντηρήθηκαν στους $4^{\circ}C$ μέχρι την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων (APHA 1995, USEPA 2001).

4.4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

4.4.1. Κοκκομετρική Μελέτη Ιζημάτων

Τα ιζήματα απαρτίζονται από πληθυσμούς κόκκων. Τα φυσικά χαρακτηριστικά αυτών των κόκκων όπως το σχήμα, η μορφολογία και η κατανομή συνιστούν την υφή τους. Ο προσδιορισμός αυτών των χαρακτηριστικών μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις φυσικές διεργασίες που έχουν επιδράσει στον κάθε κόκκο, μέσω του υπολογισμού των στατιστικών παραμέτρων του κάθε ιζήματος. Για το σκοπό αυτό έπρεπε να προσδιοριστεί η εκατοστιαία κατά βάρος κατανομή των κόκκων μεταξύ διαφορετικών ορίων μεγέθους.

4.4.1.1. Ξηρή κοσκίνιση

Για την εκατοστιαία κατά βάρος κατανομή των κόκκων, μετά την ξήρανσή του το κάθε δείγμα διαχωρίστηκε με τη μέθοδο της ξηρής δονούμενης κοσκίνισης. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα επάλληλων κοσκίνων με μεγέθη βρόγχων 16 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0.71mm, 0.5 mm, 0.18 mm, 0.125 mm και 0.063 mm. Ακολούθησε ζύγιση του κάθε κλάσματος και προσδιορισμός του ποσοστού συμμετοχής του στο ίζημα.

4.4.1.2. Στατιστικές παράμετροι

Με βάση την κοκκομετρική σύσταση του κάθε ιζήματος, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες συχνότητας κατανομής και οι αθροιστικές καμπύλες συχνότητας. Για τη μέτρηση μεγέθους των κόκκων οι κλίμακες που χρησιμοποιήθηκαν είναι εκείνες του Wentworth (1922), όπου το μέγεθος εκφράζεται σε mm και του Krumbein (1934) στην οποία το μέγεθος εκφράζεται σε μονάδες Φ, όπου $\Phi = -\log_2 \delta$ και δ =διάμετρος κόκκων σε mm (Πίν. 4.5.).

Πίνακας 4.5. Κοκκομετρικές κλίμακες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα

Λιθολογική Τάξη	Κλίμακα Wentworth, 1922 (mm)	Κλίμακα Krumbein, 1934 (Φ)	Λιθολογική Τάξη	Κλίμακα Wentworth, 1922 (mm)	Κλίμακα Krumbein, 1934 (Φ)
Κροκάλες	32	-5	Ιλύς	0.031	5
	16	-4		0.16	6
	8	-3		0.08	7
	4	-2		0.004	8
	2	-1		0.002	9
Άμμος	1	0	Άργιλος	0.001	10
	0.5	1		0.0005	11
	0.25	2		0.00025	12
	0.125	3			
	0.063	4			

Οι στατιστικές παράμετροι που υπολογίστηκαν είναι ο μέσος όρος μεγέθους κόκκων (Mean-M), η ταξινόμηση (Sorting-σ), η λοξότητα (Skewness-Sk) και η κύρτωση (Kurtosis-Ku). Τα διάφορα μεγέθη Φ που χρειάζονται για τον υπολογισμό της κάθε παραμέτρου όπως περιγράφεται παρακάτω, υπολογίζονται από τις αθροιστικές καμπύλες συχνότητας των δειγμάτων.

- **Μέσος όρος μεγέθους κόκκων (Mean-M)**

Οι τιμές του μέσου όρου υπολογίστηκαν από τη σχέση (Folk, 1980):

$$M = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84}}{3}$$

- **Ταξινόμηση (Sorting-σ)**

Οι τιμές της ταξινόμησης υπολογίστηκαν από τη σχέση (Folk, 1980):

$$\sigma = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{4} + \frac{\Phi_{95} - \Phi_5}{6.6}$$

Οι διαβαθμίσεις της ταξινόμησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6. Διαβαθμίσεις ταξινόμησης-σ και βαθμός ταξινόμησης κλαστικών ιζημάτων (Folk, 1980)

σ	Διαβάθμιση	Βαθμός Ταξινόμησης
<0,35	Πολύ καλή	Πολύ καλά ταξινομημένο
0.35 - 0.50	Καλή	Καλά ταξινομημένο
0.50 - 0.71	Μέτρια καλή	Μέτρια καλά ταξινομημένο
0.71 - 1.00	Μέτρια	Μέτρια ταξινομημένο
1.00 - 2.00	Κακή	Φτωχά ταξινομημένο
2.0 - 4.00	Πολύ κακή	Πολύ φτωχά ταξινομημένο
>4.0	Εξαιρετικά κακή	Αταξινόμητο

- **Λοξότητα (Skewness-Sk)**

Οι τιμές της λοξότητας υπολογίστηκαν από τη σχέση (Folk, 1980):

$$Sk = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{84} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_5 + \Phi_{95} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_5)}$$

Οι διαβαθμίσεις της λοξότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7. Διαβαθμίσεις λοξότητας-Sk (Folk, 1980)

Sk	Διαβαθμίσεις
+0.30 έως +1.00	Έντονα θετική
+0.10 έως +0.30	Θετική
+0.10 έως -0.10	Συμμετρική
-0.10 έως -0.30	Αρνητική
-0.30 έως -1.00	Έντονα αρνητική

- **Κύρτωση (Kurtosis-Ku)**

Οι τιμές της κύρτωσης υπολογίστηκαν από τη σχέση (Folk, 1980):

$$Ku = \frac{\Phi_{95} - \Phi_5}{2.44(\Phi_{75} - \Phi_{25})}$$

Οι διαβαθμίσεις της κύρτωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8. Διαβαθμίσεις κύρτωσης-Κυ (Folk 1980)

Κυ (Φ)	Διαβαθμίσεις
<0.67	Πολύ πλατύκυρτη
0.67 - 0.90	Πλατύκυρτη
0.90 - 1.11	Μεσόκυρτη
1.11 - 1.50	Λεπτόκυρτη
1.50 - 3.00	Πολύ λεπτόκυρτη
>3.00	Εξαιρετικά λεπτόκυρτη

4.4.1.3. Λιθολογική σύσταση δειγμάτων

Τα κλαστικά ιζήματα μπορούν κατόπιν της κοκκομετρικής ανάλυσης να ταξινομηθούν και να χαρακτηριστούν λιθολογικά, με βάση την εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία των κλασμάτων κροκαλών, άμμου, ιλύος και αργίλου. Η ταξινόμηση πραγματοποιείται με τη χρήση των τριγωνικών διαγραμμάτων κατά Folk (1980). Ο χαρακτηρισμός γίνεται με βάση τις λιθολογικές τάξεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9.

Όλα τα δείγματα ιζήματος περιείχαν αρκετά μεγάλο ποσοστό κροκαλών. Έτσι για τη λιθολογική ταξινόμηση όλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μόνο το τριγωνικό διάγραμμα με εκατοστιαία κατανομή σε κροκάλες-άμμο-ιλύ και άργιλο. Επομένως δεν κρίθηκε απαραίτητο να διαχωριστεί η ιλύς από την άργιλο για τη λιθολογική ταξινόμηση. Χρειάστηκε όμως να ληφθεί το κλάσμα αργίλου από κάποια δείγματα, προκειμένου να γίνει διάκριση των αργιλικών ορυκτών. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, περιγράφεται παρακάτω.

Πίνακας 4.9. Λιθολογικές τάξεις κλαστικών ιζημάτων κατά Folk (1980)

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ
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 = gravels (κροκάλες), S ή s = sand (άμμος), M ή m = mud (πηλός),

Z ή z = silt (ιλύς) και C ή c = clay (άργιλος).

4.4.1.4. Διαχωρισμός κλάσματος αργίλου

Ο διαχωρισμός του κλάσματος της αργίλου έγινε με τη μέθοδο καθίζησης των ανόργανων τεμαχιδίων του εδάφους σε αιώρημα νερού. Η ταχύτητα καθίζησης των κόκκων μέσα στο νερό

εξαρτάται από το μέγεθός τους. Συγκεκριμένα, τα χονδρόκοκκα τεμαχίδια καθιζάνουν ταχύτερα, ενώ τα λεπτόκοκκα αργότερα και τελευταία καθιζάνει η άργιλος.

Η ταχύτητα καθίζησης ενός στερεού ακολουθεί τον νόμο του Stokes που περιγράφεται από τον τύπο:

$$U = \frac{(\rho_s - \rho) \times g \times d^2}{18 \times \eta}$$

όπου:

U: η ταχύτητα καθίζησης

ρ_s : η πυκνότητα του στερεού σώματος (για την άργιλο ίση με 2.65g/cm³)

ρ : η πυκνότητα του ρευστού όπου γίνεται η καθίζηση (ίση με την πυκνότητα του νερού, δηλαδή 1g/cm³)

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας (9.81m/sec²)

d: η ακτίνα του στερεού που καθιζάνει (cm)

η : το ιξώδες του ρευστού όπου γίνεται η καθίζηση (poises)

Στη συνέχεια ο χρόνος καθίζησης προκύπτει από τον παρακάτω τύπο:

$$U = \frac{h}{t}$$

όπου:

U: η ταχύτητα καθίζησης

h: το ύψος της στήλης καθίζησης

t: ο χρόνος καθίζησης

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη την ελάχιστη διάσταση διαμέτρου των κόκκων της ιλύος που είναι ίση με 20μm (και άρα d=10μm) υπολογίζεται ότι αυτή καθιζάνει σε 40sec. Ομοίως για την άργιλο, η ελάχιστη διάστασή της είναι ίση με 2μm (άρα d=1μm) και καθιζάνει σε 2h. Το αιώρημα που παραμένει μετά τις 2h περιέχει το κλάσμα της αργίλου.

Ουσιαστικά εφαρμόστηκε η μεθοδολογία που προτάθηκε από τον Βουγουσο (1962), με περιορισμό στην απόληψη του κλάσματος και χωρίς τη μέτρηση της πυκνότητας διότι όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 4.4.1.3. δεν κρίθηκε απαραίτητο. Χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα ιλύος και αργίλου που προέκυψε από την κοσκίνιση. Πριν την εφαρμογή της μεθόδου έγινε μηχανική διασπορά του κάθε δείγματος με ανάδευση για 10min σε ηλεκτρικό αναδευτήρα, κατόπιν της προσθήκης απιονισμένου H₂O. Ακολούθως τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους 1L και συμπληρώθηκαν με νερό μέχρι τη χαραγή του κάθε κυλίνδρου. Μετά την πάροδο 2h το αιώρημα που περιείχε το κλάσμα της αργίλου απορροφήθηκε με αντλία κενού και φυγοκεντρίθηκε. Το ίζημα που προέκυψε

αποξηράθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και αποθηκεύτηκε σε πλαστικές κάψουλες μέχρι να χρησιμοποιηθεί για την ορυκτολογική μελέτη των αργιλικών ορυκτών.

Η διαδικασία διαχωρισμού του αργιλικού κλάσματος πραγματοποιήθηκε για 9 δείγματα στο Εργαστήριο Δασικής Εδαφολογίας του Τομέα Δασικής Παραγωγής Προστασίας Δασών Φυσικού Περιβάλλοντος, της Σχολής Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

4.4.2. Ορυκτολογική Μελέτη Ιζημάτων

Για την πραγματοποίηση της ορυκτολογικής μελέτης των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περιθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Για περαιτέρω μελέτη των μεταλλικών ορυκτών έγινε χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ορυκτών φάσεων.

4.4.2.1. Περιθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Για την εφαρμογή της μεθόδου μικρή ποσότητα σκόνης του ολικού δείγματος, αφού πρώτα κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί, τοποθετήθηκε σε ειδικό πλακίδιο και επιπεδοποιήθηκε. Με τον τρόπο αυτό προέκυψε το τυχαία προσανατολισμένο παρασκεύασμα του κάθε δείγματος. Η ακτινογράφιση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης σε περιθλασίμετρο PHILIPS τύπου PW1820/00, ενώ χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού (CuK_α) για παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος $\lambda=1,54184\text{\AA}$ και φίλτρο Ni (0.0170mm). Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 35kV/25mA, η ταχύτητα περιστροφής του γωνιομέτρου $1.2^\circ/\text{min}$ και η περιοχή σάρωσης $3^\circ\text{--}63^\circ$. Οι εκτιμήσεις για την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων έγιναν με βάση το αρχείο καρτών της ASTM (American Society for Testing and Materials).

Από την ακτινογράφιση των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, εντοπίστηκε στα ολικά δείγματα η παρουσία αργιλικών ορυκτών. Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμο αυτά να προσδιοριστούν, καθώς στο τυχαία προσανατολισμένο παρασκεύασμα δεν είναι ακριβής η μεταξύ τους διάκριση εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού των φυλλωδών κρυστάλλων τους. Ο προσδιορισμός των αργιλικών ορυκτών έγινε σε 9 αντιπροσωπευτικά δείγματα ιζήματος της περιοχής έρευνας. Χρησιμοποιήθηκε υλικό από το αργιλικό κλάσμα κάθε δείγματος ($<2\mu\text{m}$) με το οποίο προετοιμάστηκαν 3 διαφορετικά παρασκευάσματα για το καθένα:

- Ένα παράλληλα προσανατολισμένο παρασκεύασμα (Air Dried-AD), με καθίζηση του αιωρούμενου υλικού σε γυάλινο αντικειμενοφόρο πλακίδιο και ξήρανσή του σε θερμοκρασία δωματίου. Ο παράλληλος προσανατολισμός των φυλλωδών κρυστάλλων

των αργιλικών ορυκτών βοηθά στην ενίσχυση της έντασης των ανακλάσεων τους (Gibbs, 1965).

- Ένα παρασκεύασμα εμποτισμένο με αιθυλενογλυκόλη (Glycolated-GL), με την τοποθέτηση του πλακιδίου σε ξηραντήρα αιθυλενογλυκόλης για 12h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, που οδήγησε στον κορεσμό του με αυτήν. Με τους ατμούς αιθυλενογλυκόλης προκαλείται διόγκωση των ορυκτών της σμεκτιτικής ομάδας, ξεχωρίζοντάς τα έτσι από τα υπόλοιπα μη διογκούμενα ορυκτά (Brunton, 1955).
- Ένα παρασκεύασμα κορεσμένο σε Mg και γλυκερόλη (Mg_Glycerol-MgGL). Η κατεργασία αυτή βοηθά στην διάκριση του βερμικουλίτη, καθώς μετά από κορεσμό σε Mg και στη συνέχεια σε γλυκερόλη ο βερμικουλίτης δεν διογκώνεται και η αιχμή του στο (001) παραμένει σταθερή στα $\approx 14-14.1 \text{ \AA}$ (Thorez, 1976).
- Ένα παρασκεύασμα πυρωμένο στους 550°C (Heated-HEAT), με την τοποθέτηση του αντικειμενοφόρου πλακιδίου με το προσανατολισμένο δείγμα σε φούρνο και την πύρωσή του για 2h. Η πύρωση σε αυτή τη θερμοκρασία βοηθά στην διάκριση χλωρίτη από σμεκτίτη, βερμικουλίτη και ενδοστρωματωμένα ορυκτά ιλλίτη/σμεκτίτη καθώς προκαλεί μετατόπιση των κύριων ανακλάσεών τους σε σχέση με τις αντίστοιχες των προηγούμενων παρασκευασμάτων ενώ ο καολινίτης εξαφανίζεται (Brown 1961).

Η ακτινογράφιση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, σε περιθλασίμετρο BRUKER τύπου D8 Advance. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού (CuK_α) για παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος $\lambda=1,54184\text{\AA}$ και φίλτρο Ni (0.5%). Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 35kV/35mA, η ταχύτητα σάρωσης $0.019^\circ/\text{min}$ και η περιοχή σάρωσης του γωνιομέτρου $2^\circ-35^\circ$.

4.4.2.2. Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Η μελέτη των μεταλλικών ορυκτών πραγματοποιήθηκε με στιλπνές τομές οι οποίες κατασκευάστηκαν στην Ακαδημία Επιστημών Σόφιας, στη Βουλγαρία. Για την προετοιμασία των τομών χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα των 0.125-0.180mm. Η μελέτη των παρασκευασμάτων έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με τη χρήση μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός, τύπου Leitz Laborlux Pol II. Η λήψη φωτογραφιών έγινε με φωτογραφική μηχανή συνδεδεμένη με μικροσκόπιο τύπου Zeiss Axioskop 40.

4.4.2.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πραγματοποιήθηκε στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ο προσδιορισμός της σύστασης των μεταλλικών ορυκτών έγινε με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) τύπου JEOL JSM-840A εφοδιασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer-EDS) INCA 300. Προκειμένου να καταστούν αγώγιμα, πριν την ανάλυσή τους τα δείγματα επανθρακώθηκαν σε εξαχνωτή κενού JEOL-4X. Το μέσο πάχος της επικάλυψης άνθρακα ήταν 200Å. Οι συνθήκες λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ήταν 20kV/0.4mA, η διάμετρος της δέσμης ήταν περίπου 1μm και ο χρόνος ανάλυσης 60sec. Η παρατήρηση των μεταλλικών ορυκτών και η λήψη φωτογραφιών στο SEM, σε μερικές περιπτώσεις έγινε με τη βοήθεια εικόνας οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (backscattered image).

4.4.3. Γεωχημική Μελέτη

Για την πραγματοποίηση της γεωχημικής μελέτης προσδιορίστηκε η χημική σύσταση των δειγμάτων πετρώματος, ιζήματος αλλά και ύδατος που λήφθηκαν από την περιοχή έρευνας. Η χημική ανάλυση των στερεών υλικών έγινε με ανάλογη κατεργασία αναφούς σκόνης, η οποία προέκυψε από την κονιοποίηση με μύλο βολφραμίου για τα πετρώματα και με αχάτινο γουδί για τα ιζήματα. Τα υδατικά δείγματα αναλύθηκαν ως είχαν, κατόπιν διηθήσεως (ASTM 2000b).

Μεγάλο μέρος των χημικών αναλύσεων πραγματοποιήθηκε στα πιστοποιημένα εργαστήρια AcmeLabs, στο Vancouver (Καναδάς). Στο σημείο αυτό όμως θα πρέπει να αναφερθεί πως τα εργαστήρια έχουν πλέον εξαγοραστεί και ενσωματωθεί στον όμιλο Bureau Veritas. Κατά τη διάρκεια ολοκλήρωσης αυτής της εξαγοράς, η ονομασία του νομικού προσώπου μεταβλήθηκε αρχικά από Acme Analytical Laboratories Ltd. σε AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.) και μέσα στο 2014 πήρε τη σημερινή τελική μορφή Bureau Veritas Mineral Laboratories (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd). Την μεταβολή αυτήν ακολούθησαν και οι κωδικοί των πακέτων ανάλυσης σύμφωνα με τα οποία έγιναν οι χημικές αναλύσεις. Οπότε οι κωδικοί αλλά και κυρίως τα όρια ανιχνευσιμότητας που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, είναι εκείνα που ίσχυαν την χρονική στιγμή που πραγματοποιούνταν η ανάλυση. Αυτό έπρεπε να τονιστεί διότι ενδεχομένως να διαφέρουν από τα αντίστοιχα που αναφέρονται στο αναλυτικό φυλλάδιο των εργαστηρίων που είναι σε ισχύ σήμερα.

4.4.3.1. Πετρώματα

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων πετρώματος πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd). Η διαλυτοποίηση της σκόνης που προέκυψε από την

κονιοποίηση στο μύλο βολφραμίου, πραγματοποιήθηκε για το κάθε δείγμα με χώνευση σε μίγμα 4 οξέων ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF-HCl}$). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε διότι έτσι επιτυγχάνεται πλήρης διαλυτοποίηση όλων των ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων των πυριτικών. Επομένως η συγκέντρωση που προσδιορίζεται για κάθε χημικό στοιχείο είναι η ολική και αυτό μας ενδιέφερε για τα πετρώματα (Hossner 1996, Mendoza 1996, USEPA 1996b, Hseu et al. 2002). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS). Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10. Όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου ICP-MS που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των πετρωμάτων (Πακέτο ανάλυσης MA250: Ultratrace 4-Acid Digestion).

Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας
Ag	ng/g (ppb)	20	Ho	μg/g (ppm)	0.1	Sc	μg/g (ppm)	0.1
Al	wt %	0.02	In	μg/g (ppm)	0.01	Se	μg/g (ppm)	0.3
As	μg/g (ppm)	0.2	K	wt %	0.02	Sm	μg/g (ppm)	0.1
Ba	μg/g (ppm)	1	La	μg/g (ppm)	0.1	Sn	μg/g (ppm)	0.1
Be	μg/g (ppm)	1	Li	μg/g (ppm)	0.1	Sr	μg/g (ppm)	1
Bi	μg/g (ppm)	0.04	Lu	μg/g (ppm)	0.1	Ta	μg/g (ppm)	0.1
Ca	wt %	0.02	Mg	wt %	0.02	Tb	μg/g (ppm)	0.1
Cd	μg/g (ppm)	0.02	Mn	μg/g (ppm)	2	Te	μg/g (ppm)	0.05
Ce	μg/g (ppm)	0.02	Mo	μg/g (ppm)	0.05	Th	μg/g (ppm)	0.1
Co	μg/g (ppm)	0.2	Na	wt %	0.002	Ti	wt %	0.001
Cr	μg/g (ppm)	1	Nb	μg/g (ppm)	0.04	Tl	μg/g (ppm)	0.05
Cs	μg/g (ppm)	0.1	Nd	μg/g (ppm)	0.1	Tm	μg/g (ppm)	0.1
Cu	μg/g (ppm)	0.02	Ni	μg/g (ppm)	0.1	U	μg/g (ppm)	0.1
Dy	μg/g (ppm)	0.1	P	wt %	0.001	V	μg/g (ppm)	1
Er	μg/g (ppm)	0.1	Pb	μg/g (ppm)	0.02	W	μg/g (ppm)	0.1
Eu	μg/g (ppm)	0.1	Pr	μg/g (ppm)	0.1	Y	μg/g (ppm)	0.1
Fe	wt %	0.02	Rb	μg/g (ppm)	0.1	Yb	μg/g (ppm)	0.1
Ga	μg/g (ppm)	0.02	Re	μg/g (ppm)	0.002	Zn	μg/g (ppm)	0.2
Gd	μg/g (ppm)	0.1	S	wt %	0.04	Zr	μg/g (ppm)	0.2
Hf	μg/g (ppm)	0.02	Sb	μg/g (ppm)	0.02			

4.4.3.2. Ιζημάτα

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα με διαστάσεις κόκκων <2mm που προέκυψε από κοσκίνιση. Είναι το σύνολο άμμου, ιλύος και αργίλου, ονομάζεται «λεπτή γη» και αυτό χρησιμοποιείται στις φυσικοχημικές αναλύσεις των εδαφών (McLean 1982, Nelson and Sommers 1982, Olsen and Sommers 1982).

Για τη χημική ανάλυση των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα της ιλύος και της αργίλου (<63μm) που προέκυψε από την κοσκίνιση. Η επιλογή αυτή έγινε καθώς λόγω της μεγαλύτερης ειδικής

επιφάνειας που παρουσιάζουν τα λεπτόκοκκα σωματίδια των ιζημάτων, τα περιβαλλοντικά διαθέσιμα ιχνοστοιχεία συσσωρεύονται κυρίως σε αυτό το κλάσμα. Αντίθετα, το κλάσμα με μέγεθος $>63\mu\text{m}$ δεν χρησιμοποιείται σε περιβαλλοντικές μελέτες καθώς η ποσότητα των ανόργανων ρυπαντών που περιέχει είναι πολύ λιγότερη. Για το λόγο αυτό τα λεπτόκοκκα ιζήματα έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ρύπανσης από ανόργανους ρυπαντές (Gibbs 1977, Ackermann 1980, Förstner and Wittmann 1983, Salomons and Förstner 1984, Förster and Salomons 1991, Loring 1991, Salomons 1995, Kabata-Pendias 2011).

4.4.3.2.1. Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων

Η μέτρηση του pH των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης σύμφωνα με τη μέθοδο McLean (1982). Παρασκευάστηκε αιώρημα με 20gr δείγματος και 20ml απιονισμένου H_2O (αναλογία 1:1) το οποίο αναδεύτηκε με υάλινη ράβδο. Η ανάδευση επαναλήφθηκε ύστερα από 1h και μετά την πάροδο 2h ακολούθησε μέτρηση του pH με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου τύπου pH301 Hanna Instruments.

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Δασικής Εδαφολογίας του Τομέα Δασικής Παραγωγής Προστασίας Δασών Φυσικού Περιβάλλοντος, της Σχολής Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Για τον προσδιορισμό του ακολουθήθηκε η μέθοδος που πρότεινε ο Davies (1974) μέσω καύσης της οργανικής ουσίας. Αρχικά τοποθετήθηκαν 20gr δείγματος σε γνωστού βάρους χωνευτήρια από πορσελάνη και παρέμειναν στους 105°C για 4h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία τους. Αφού ψύχθηκαν σε ξηραντήριο και ξαναζυγίστηκαν για να βρεθεί το βάρος του ξηρού δείγματος, στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας όπου παρέμειναν στους 430°C για 24h. Η διαφορά βάρους του ξηρού δείγματος πριν και μετά την καύση οφείλεται στην καταστροφή της οργανικής ουσίας η οποία συνδέεται με την εκατοστιαία περιεκτικότητα του εδάφους σε άνθρακα (Ball 1964).



Σχήμα 4.11. Προσδιορισμός pH δειγμάτων ιζήματος στο εργαστήριο.

4.4.3.2.2. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων ιζημάτων πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.), στο Vancouver (Καναδάς). Ως περιβαλλοντική έρευνα, η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στο μέρος των ρυπαντών που είναι περιβαλλοντικά διαθέσιμο (προσροφημένο) και όχι δεσμευμένο στο αδιάλυτο κλάσμα (αργιλοπυριτικά ορυκτά) των ιζημάτων. Για αυτό η μέθοδος διαλυτοποίησης που επιλέχθηκε ήταν η χώνευση του κάθε δείγματος με θερμό (95°) βασιλικό νερό (aqua regia). Πρόκειται για μίγμα HCl-HNO₃ σε αναλογία 3:1 που σχηματίζει το χημικό ενδιάμεσο NOCl. Αποτελεί μέθοδο ήπιας προσβολής των δειγμάτων που χρησιμοποιείται ευρέως σε περιβαλλοντικές μελέτες, καθώς οδηγεί στην εκχύλιση του περιβαλλοντικά διαθέσιμου μέρους των ρυπαντών ("pseudo-total" or "near total" analysis) και όχι στην ολική τους διαλυτοποίηση (Krause et al. 1995, Vercoutere et al. 1995, USEPA 1996a, Chen and Ma 1998, Sastre et al. 2002). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS). Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11. Όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου ICP-MS που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των ιζημάτων (Πακέτο ανάλυσης 1F: Ultratrace Aqua Regia Digestion).

Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας
Ag	ng/g (ppb)	2	Hf	μg/g (ppm)	0.02	S	wt %	0.02
Al	wt %	0.01	Hg	ng/g (ppb)	5	Sb	μg/g (ppm)	0.02
As	μg/g (ppm)	0.1	In	μg/g (ppm)	0.02	Sc	μg/g (ppm)	0.1
Au	ng/g (ppb)	0.2	K	wt %	0.01	Se	μg/g (ppm)	0.1
B	μg/g (ppm)	20	La	μg/g (ppm)	0.5	Sn	μg/g (ppm)	0.1
Ba	μg/g (ppm)	0.5	Li	μg/g (ppm)	0.1	Sr	μg/g (ppm)	0.5
Be	μg/g (ppm)	0.1	Mg	wt %	0.01	Ta	μg/g (ppm)	0.05
Bi	μg/g (ppm)	0.02	Mn	μg/g (ppm)	1	Te	μg/g (ppm)	0.02
Ca	wt %	0.01	Mo	μg/g (ppm)	0.01	Th	μg/g (ppm)	0.1
Cd	μg/g (ppm)	0.01	Na	wt %	0.001	Ti	wt %	0.001
Ce	μg/g (ppm)	0.1	Nb	μg/g (ppm)	0.02	Tl	μg/g (ppm)	0.02
Co	μg/g (ppm)	0.1	Ni	μg/g (ppm)	0.1	U	μg/g (ppm)	0.1
Cr	μg/g (ppm)	0.5	P	wt %	0.001	V	μg/g (ppm)	2
Cs	μg/g (ppm)	0.02	Pb	μg/g (ppm)	0.01	W	μg/g (ppm)	0.1
Cu	μg/g (ppm)	0.01	Pd	ng/g (ppb)	10	Y	μg/g (ppm)	0.01
Fe	wt %	0.01	Pt	ng/g (ppb)	2	Zn	μg/g (ppm)	0.1
Ga	μg/g (ppm)	0.1	Rb	μg/g (ppm)	0.1	Zr	μg/g (ppm)	0.1
Ge	μg/g (ppm)	0.1	Re	ng/g (ppb)	1			

Για κάποιους χαρακτηρισμούς των ιζημάτων ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων. Επειδή όμως η παραπάνω μέθοδος διαλυτοποίησης δεν οδηγεί στην εκχύλιση των ολικών συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που περιέχονται στα ιζήματα, εφαρμόστηκε επιπλέον και η μέθοδος φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence-XRF). Η ανάλυση και

για αυτό το σκοπό πραγματοποιήθηκε στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-Χ τύπου S4 PIONEER Bruker. Η ανάλυση έγινε με την παρασκευή υαλωδών δισκίων, όπως αυτή έχει περιγραφεί για τα πετρώματα στην παράγραφο 4.4.3.1. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν 0.001wt% για τα Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 , 0.01wt% για τα Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO και 0.1wt% για το SiO_2 .

4.4.3.2.3. Μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων

Για την εκτίμηση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι τόσο απλών όσο και διαδοχικών εκχυλίσεων. Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων (sequential extraction) χρησιμοποιείται ευρέως και με επιτυχία, παρόλο που ο διαχωρισμός των διάφορων χημικών ενώσεων στις οποίες περιέχονται τα μέταλλα είναι δύσκολος (Alvarez et al. 2006, Arain et al. 2008). Μια από τις πρώτες μεθόδους διαδοχικής εκχύλισης προτάθηκε από τους Tessier et al. (1979) και αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη και άλλων αντίστοιχων μεθόδων. Για την παρούσα διατριβή ενδιαφέρον παρουσίασε η κατανομή επιλεγμένων μετάλλων στα διάφορα κλάσματα. Τα στάδια της μεθόδου και τα βήματα που ακολουθήθηκαν για το κάθε στάδιο, περιγράφονται στον Πίνακα 4.12. Ο όγκος των διαλυμάτων που αναφέρονται αντιστοιχούν σε 1gr δείγματος.

Πίνακας 4.12. Συνθήκες διαδοχικών εκχυλίσεων της μεθόδου των Tessier et al. (1979).

Στάδιο	Κλάσμα	Αντιδραστήρια	Πειραματικές Συνθήκες
S1	Υδατοδιαλυτό και Ανταλλάξιμο	8ml MgCl_2 1M σε pH=7 με HCl	1h σε $T_{\text{δωματίου}}$ με συνεχή ανάδευση
S2	Συνδεδεμένο με ανθρακικά άλατα	8ml οξικό νάτριο (NaOAc) 1M σε pH=5 με CH_3COOH	5h σε $T_{\text{δωματίου}}$ με συνεχή ανάδευση
S3	Συνδεδεμένο με οξειδία Fe-Mn	20ml Hydroxylammonium Chloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) σε 25% CH_3COOH	6h στους $96\pm 3^\circ\text{C}$ με περιστασιακή ανάδευση
S4	Συνδεδεμένο με οργανική ουσία	3ml HNO_3 0.02M και 5ml 30% H_2O_2 σε pH=2 με HNO_3	2h στους $85\pm 2^\circ\text{C}$ με περιστασιακή ανάδευση
		3ml 30% H_2O_2	3h στους $85\pm 2^\circ\text{C}$ με περιστασιακή ανάδευση
		5ml οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 3.2M σε 20% HNO_3	30min σε $T_{\text{δωματίου}}$ με συνεχή ανάδευση

Κατόπιν κάθε σταδίου ακολούθησε φυγοκέντριση της κάθε φιάλης στις 4000rpm για 20min και το υπερκείμενο διαυγές εκχύλισμα συλλέγονταν σε δοχεία πολυαιθυλενίου. Στη συνέχεια και πριν την μετάβαση στο επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε φυγοκεντρική πλύση των δειγμάτων μέσω της

διαδικασίας: προσθήκη 8ml απιονισμένου H_2O στην κάθε φιάλη, ανακίνηση για 5min, φυγοκέντριση στις 4000rpm και απόχυση. Κανονικά η μέθοδος Tessier περιλαμβάνει και 5^ο στάδιο (S5) κατά οποίο διεξάγεται χώνευση με μίγμα $HF-HClO_4$ (ισχυρή προσβολή) για την πλήρη διαλυτοποίηση του υπολειμματικού κλάσματος και την εκχύλιση των μετάλλων συνδεδεμένων με αυτό. Αυτό το στάδιο όμως δεν πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω μας ενδιέφερε η κατανομή των μετάλλων στο περιβαλλοντικά διαθέσιμο κλάσμα, το σύνολο του οποίου λήφθηκε μετά από εκχύλιση με θερμό βασιλικό νερό (aqua regia).

Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν για το περιεχόμενό τους σε Cu, Fe, Mn, Zn στο Εργαστήριο Δασικής Εδαφολογίας, του Τομέα Δασικής Παραγωγής-Προστασίας Δασών-Φυσικού Περιβάλλοντος, της Σχολής Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με την τεχνική της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectroscopy-FAAS).

4.4.3.3. Υδατα

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν επιτόπιες μετρήσεις στην ύπαιθρο, απευθείας μετά τη λήψη του κάθε υδατικού δείγματος. Η χημική ανάλυση έγινε στα δείγματα που είχαν διηθηθεί και οξιניστεί με διάλυμα HNO_3 (1:1) σε $pH < 2$, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3.3.

4.4.3.3.1. Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity-EC) και ολικά στερεά (Total Dissolved Solids-TDS) έγινε απευθείας μετά την δειγματοληψία με τη χρήση σύνθετου φορητού οργάνου τύπου Crison, model MM40 (Σχ. 4.12). Για τη μέτρηση του pH προηγήθηκε βαθμονόμηση του φορητού pH-μέτρου με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων $pH=4$ και $pH=7$, ενώ για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας το φορητό αγωγιμόμετρο βαθμονομήθηκε με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων $147\mu S/cm$ και $1413\mu S/cm$.



Σχήμα 4.12. Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων υδατικού δείγματος στην ύπαιθρο.

4.4.3.3.2. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων ύδατος πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS). Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.13. Όρια ανιχνευσιμότητας της μεθόδου ICP-MS που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των υδάτων (Πακέτο ανάλυσης 2C: Geochemical Water Analysis).

Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας	Στοιχεία	Μονάδα Μέτρησης	Όριο Ανιχν/τητας
Ag	μg/L (ppb)	0.05	Hf	μg/L (ppb)	0.02	Ru	μg/L (ppb)	0.05
Al	μg/L (ppb)	1	Hg	μg/L (ppb)	0.1	S	mg/L (ppm)	1
As	μg/L (ppb)	0.5	Ho	μg/L (ppb)	0.01	Sb	μg/L (ppb)	0.05
Au	μg/L (ppb)	0.05	In	μg/L (ppb)	0.01	Sc	μg/L (ppb)	1
B	μg/L (ppb)	5	K	mg/L (ppm)	0.05	Se	μg/L (ppb)	0.5
Ba	μg/L (ppb)	0.05	La	μg/L (ppb)	0.01	Si	μg/L (ppb)	40
Be	μg/L (ppb)	0.05	Li	μg/L (ppb)	0.1	Sm	μg/L (ppb)	0.02
Bi	μg/L (ppb)	0.05	Lu	μg/L (ppb)	0.01	Sn	μg/L (ppb)	0.05
Br	μg/L (ppb)	5	Mg	mg/L (ppm)	0.05	Sr	μg/L (ppb)	0.01
Ca	mg/L (ppm)	0.05	Mn	μg/L (ppb)	0.05	Ta	μg/L (ppb)	0.02
Cd	μg/L (ppb)	0.05	Mo	μg/L (ppb)	0.1	Tb	μg/L (ppb)	0.01
Ce	μg/L (ppb)	0.01	Na	mg/L (ppm)	0.05	Te	μg/L (ppb)	0.05
Cl	mg/L (ppm)	1	Nb	μg/L (ppb)	0.01	Th	μg/L (ppb)	0.05
Co	μg/L (ppb)	0.02	Nd	μg/L (ppb)	0.01	Ti	μg/L (ppb)	10
Cr	μg/L (ppb)	0.5	Ni	μg/L (ppb)	0.2	Tl	μg/L (ppb)	0.01
Cs	μg/L (ppb)	0.01	P	μg/L (ppb)	20	Tm	μg/L (ppb)	0.01
Cu	μg/L (ppb)	0.1	Pb	μg/L (ppb)	0.1	U	μg/L (ppb)	0.02
Dy	μg/L (ppb)	0.01	Pd	μg/L (ppb)	0.2	V	μg/L (ppb)	0.2
Er	μg/L (ppb)	0.01	Pr	μg/L (ppb)	0.01	W	μg/L (ppb)	0.02
Eu	μg/L (ppb)	0.01	Pt	μg/L (ppb)	0.01	Y	μg/L (ppb)	0.01
Fe	μg/L (ppb)	10	Rb	μg/L (ppb)	0.01	Yb	μg/L (ppb)	0.01
Ga	μg/L (ppb)	0.05	Re	μg/L (ppb)	0.01	Zn	μg/L (ppb)	0.5
Gd	μg/L (ppb)	0.01	Rh	μg/L (ppb)	0.01	Zr	μg/L (ppb)	0.02
Ge	μg/L (ppb)	0.05						

4.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Για την εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης στην περιοχή έρευνας έγινε σύγκριση των περιεκτικοτήτων των μετάλλων που προσδιορίστηκαν με ελληνικά και διεθνή πρότυπα ιζημάτων και υδάτων. Επιπλέον υπολογίστηκαν στα ιζήματα οι γεωχημικοί δείκτες Συντελεστής Ρύπανσης (CF), Δείκτης Φορτίου Ρύπανσης (PLI), Συντελεστής Εμπλουτισμού (EF) και Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (I_{geo}). Για την καλύτερη απόδοση και απεικόνιση των συγκεντρώσεων των στοιχείων στην κάθε θέση δειγματοληψίας κατασκευάστηκαν γεωχημικοί χάρτες κατανομής τους τόσο για πετρώματα και τα ιζήματα, όσο και για τα επιφανειακά και πόσιμα ύδατα. Τέλος, για τη διευκόλυνση της ερμηνείας των

αποτελεσμάτων των κοκκομετρικών, φυσικοχημικών και χημικών αναλύσεων έγινε στατιστική επεξεργασία τους με τη μέθοδο της παραγοντικής ανάλυσης (factor analysis).

4.5.1. Σύγκριση Με Ποιοτικά Πρότυπα

Ο εμπλουτισμός των ιχνοστοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα και ύδατα μπορεί να οφείλεται είτε στην επίδραση των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, είτε στον φυσικό γεωχημικό κύκλο των ιχνοστοιχείων. Άλλωστε τα ιζήματα αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των ιχνοστοιχείων και κυρίως των μετάλλων, στα υδάτινα περιβάλλοντα (Zheng et al. 2008, Sarmiento et al. 2009). Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί οδηγίες που υπαγορεύουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια ανά περίπτωση, αφορούν όμως κυρίως τα δυνητικά επιβλαβή ιχνοστοιχεία.

Στην παρούσα έρευνα έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα με τα ανώτερα επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων μετάλλων που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Ουσιαστικά πρόκειται για οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που μεταγενέστερα ενσωματώθηκαν στην ελληνική νομοθεσία, αποτελώντας πλέον νόμους του κράτους. Επιπλέον έγινε σύγκριση με ποιοτικά πρότυπα που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA). Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα πετρώματος, για τα οποία δεν θεσπίζονται κάποια όρια. Παρακάτω αναφέρονται τα πρότυπα με τα οποία συγκρίθηκε η κάθε κατηγορία δείγματος.

4.5.1.1. Πετρώματα

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για το κάθε στοιχείο στα δείγματα των πετρωμάτων, συγκρίθηκαν με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης. Για τη σύγκριση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που αναφέρονται από τους Taylor and McLennan (1985) που παραθέτουν μία μέση περιεκτικότητα για το κάθε στοιχείο χωρίς να γίνεται διάκριση σε τύπους πετρωμάτων και οι τιμές που αναφέρονται από τους Turekian and Wedepohl (1961) οι οποίοι παραθέτουν για το κάθε στοιχείο διαφορετικές περιεκτικότητες, ανά τύπο πετρώματος (Πίν. 4.14.)

Η σύγκριση με τις παραπάνω περιεκτικότητες πραγματοποιήθηκε διαιρώντας την συγκέντρωση που προσδιορίστηκε για κάθε χημικό στοιχείο στο υπό μελέτη δείγμα, με την αντίστοιχη περιεκτικότητα που αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Δηλαδή ουσιαστικά πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό ενός παράγοντα εμπλουτισμού, ο οποίος δείχνει πόσες φορές μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του στοιχείου στο υπό μελέτη δείγμα από την αντίστοιχη βιβλιογραφική τιμή. Δεδομένου ότι στην παρούσα διατριβή οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των πετρωμάτων ήταν οι ολικές, τα αποτελέσματα των συγκρίσεων είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικά και δίνουν την πραγματική εικόνα για την περιοχή έρευνας. Άρα όταν η τιμή ενός

παράγοντα εμπλουτισμού είναι κατά πολύ >1 , τότε σημαίνει πως το υπό μελέτη δείγμα είναι εμπλουτισμένο στο συγκεκριμένο χημικό στοιχείο για το οποίο γίνεται η σύγκριση. Αντίθετα, αν η τιμή ενός παράγοντα εμπλουτισμού είναι κατά πολύ <1 , τότε σημαίνει πως το υπό μελέτη δείγμα είναι απεμπλουτισμένο στο συγκεκριμένο χημικό στοιχείο.

Πίνακας 4.14. Μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης κατά Taylor and McLennan (1985) και κατά Turekian and Wedepohl (1961)

Στοιχείο	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης (Taylor and McLennan 1985)	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης (Turekian and Wedepohl 1961)			
		Ανθρακικά	Σχιστόλιθοι	Γρανίτες (high-Ca)	Γρανίτες (low-Ca)
	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)
Ag	0.08	0.01	0.07	0.05	0.04
Al	84160	4200	80000	82000	72000
As	1.00	1	13	1.9	1.5
Ba	250.00	10	580	420	840
Ca	52890	302300	22100	25300	5100
Cd	0.10	0.04	0.3	0.13	0.1
Ce	33.00	11.5	59	81	92
Co	29.00	0.1	19	7	1
Cr	185.00	11	90	22	4.1
Cs	1.00	0.1	5	2	4
Cu	75.00	4	45	30	10
Fe	70760	3800	47200	29600	14200
Ga	18.00	4	19	17	17
K	9130	2700	26600	25200	42000
La	16.00	1	92	45	55
Li	13.00	5	66	24	40
Mg	31970	47000	15000	9400	1600
Mn	1400.00	1100	850	540	390
Mo	1.00	0.4	2.6	1	1.3
Na	23000	400	9600	28400	25800
Ni	105.00	20	68	15	4.5
P	1050	400	700	920	600
Pb	8.00	9	20	15	19
Rb	32.00	3	140	110	170
S	260	1200	2400	300	300
Sb	0.20	0.2	1.5	0.2	0.2
Se	0.05	0.08	0.6	0.05	0.1
Si	267820	24000	73000	314000	347000
Sn	2.50	0.1	6	1.5	3
Sr	260.00	610	300	440	100
Th	3.50	47	12	8.5	17
Ti	5400.00	400	4600	3400	1200
U	0.91	2.2	3.7	3	3
V	230.00	20	130	88	44
W	1.00	0.6	1.8	1.3	2.2
Y	20.00	30	26	35	40
Zn	80.00	20	95	60	39
Zr	100.00	19	160	140	175

4.5.1.2. Ιζημάτα

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για το κάθε στοιχείο στα δείγματα των ιζημάτων της περιοχής έρευνας, συγκρίθηκαν αρχικά με τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Με την Υπουργική Απόφαση (Υ.Α.) Αριθ. οικ. 114218/1997 ορίζονται οι προδιαγραφές διαχείρισης των στερεών αποβλήτων από το ελληνικό κράτος, λαμβάνοντας υπόψη την οδηγία 91/156/ΕΟΚ. Όμως στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ι της απόφασης θεσπίζονται οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Αυτές οι τιμές αναφέρονται ως ισχύοντα όρια στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) και από την Kabata-Pendias (2011) και χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση με τις συγκεντρώσεις των ιζημάτων της παρούσας διατριβής. Τα όρια για κάποια στοιχεία πέραν αυτών που αναφέρονται στον Παράρτημα Ι, λήφθηκαν από τους παραπάνω συγγραφείς (Πίν. 4.15).

Έγινε επίσης σύγκριση και με τα ποιοτικά πρότυπα Sediment Quality Guidelines (SQGs) που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA). Σύμφωνα με αυτά τα πρότυπα (Πίν. 4.15) γίνεται διάκριση των ιζημάτων σε μη ρυπασμένα, μέτρια ρυπασμένα και πολύ ρυπασμένα (Perin et al. 1997).

Πίνακας 4.15. Ποιοτικά πρότυπα ιζημάτων σύμφωνα με την Ε.Ε. και την USEPA

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Ε.Ε.	USEPA		
			Μη ρυπασμένα	Μέτρια ρυπασμένα	Πολύ ρυπασμένα
As	μg/g (ppm)	20	<3	3-8	>8
Cd	μg/g (ppm)	3	-	-	>6
Cr	μg/g (ppm)	150	<25	25-75	>75
Cu	μg/g (ppm)	140	<25	25-50	>50
Hg	μg/g (ppm)	1.5	<1	-	>1
Ni	μg/g (ppm)	75	<20	20-50	>50
Pb	μg/g (ppm)	300	<40	40-60	>60
Zn	μg/g (ppm)	300	<90	90-200	>200
pH	-	6-7	-	-	-

Πέρα από τις παραπάνω συγκρίσεις, κρίθηκε σκόπιμο να συσχετιστεί η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στα δείγματα των ιζημάτων της περιοχής έρευνας με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στα δείγματα πετρωμάτων στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Η σύγκριση αυτή κρίθηκε απαραίτητη ώστε να διερευνηθεί αν και κατά πόσο τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έχουν συνεισφέρει στην προέλευση των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα των ρεμάτων.

4.5.1.3. Επιφανειακά ύδατα

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για την κάθε παράμετρο στα δείγματα των επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας, συγκρίνονται με τα ποιοτικά πρότυπα που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και έχουν υιοθετηθεί από το ελληνικό κράτος με την

Υπουργική Απόφαση (Υ.Α.) Αριθμ. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010. Με αυτήν καθορίζονται από το ελληνικό κράτος Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα (Πίν. 4.16) σύμφωνα με τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου.

Επίσης γίνεται σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα (Πίν. 4.16) που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA) για τα επιφανειακά ύδατα (National Recommended Water Quality Criteria), όπως αυτά αναφέρονται στο site της USEPA (<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>).

Πίνακας 4.16. Ποιοτικά πρότυπα επιφανειακών υδάτων σύμφωνα με την Ε.Ε. και την USEPA

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Ε.Ε.	USEPA
As	μg/L (ppb)	30	150
Cd	μg/L (ppb)	0.25	0.25
Cr	μg/L (ppb)	50	74
Cu	μg/L (ppb)	26	9
Hg	μg/L (ppb)	0.05	0.77
Ni	μg/L (ppb)	20	52
Pb	μg/L (ppb)	7.2	2.5
Zn	μg/L (ppb)	125	120
pH	-	-	6.5-9

4.5.1.4. Πόσιμα ύδατα

Όπως και στα επιφανειακά έτσι και στα πόσιμα ύδατα οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για την κάθε παράμετρο συγκρίνονται με τα ποιοτικά πρότυπα διαφόρων οργανισμών. Καταρχάς έγινε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που καθορίζει η ελληνική νομοθεσία με την Υπουργική Απόφαση (Υ.Α.) Αριθμ. ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/2007 (Πίν. 4.17.). Είναι η πιο πρόσφατη Υ.Α. που αφορά στα ποιοτικά πρότυπα για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Ουσιαστικά πρόκειται για πρότυπα που και πάλι θεσπίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση, καθώς η παραπάνω Υ.Α. αποτελεί τροποποίηση της Κ.Υ.Α. Υ2/2600/2001, η οποία με τη σειρά της είναι σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Επιπλέον έγινε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA) για τα πόσιμα ύδατα (National Recommended Water Quality Criteria) όπως αυτά αναφέρονται στο site της USEPA (<http://water.epa.gov/drink/contaminants>), καθώς και με τα ποιοτικά πρότυπα που ορίζει ο

Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization-WHO) (WHO 2011). Τα όρια αυτά παρουσιάζονται μαζί με όλα τα προηγούμενα στον Πίνακα 4.17.

Πίνακας 4.17. Ποιοτικά πρότυπα πόσιμων υδάτων σύμφωνα με την Ε.Ε., την USEPA και τον WHO

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Ε.Ε.	USEPA	WHO
Al	μg/L (ppb)	200	50	-
As	μg/L (ppb)	10	10	10
B	μg/L (ppb)	1000	-	2400
Ba	μg/L (ppb)	-	2000	700
Cd	μg/L (ppb)	5	5	3
Cr	μg/L (ppb)	50	100	50
Cu	μg/L (ppb)	2000	1000	2000
Fe	μg/L (ppb)	200	300	200
Hg	μg/L (ppb)	1	2	6
Mn	μg/L (ppb)	50	50	400
Ni	μg/L (ppb)	20	-	70
Pb	μg/L (ppb)	10	15	10
Sb	μg/L (ppb)	5	6	20
Zn	μg/L (ppb)	-	5000	3000
pH	-	6.5-9.5	6.5-8.5	6.5-8.5
EC	μS/cm	2500	-	400
TDS	mg/L	-	500	1000

4.5.2. Προσδιορισμός Γεωχημικών Δεικτών

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό της ρύπανσης σε μία περιοχή. Ο βαθμός ρύπανσης των ιζημάτων σε ανόργανους ρυπαντές μπορεί να αποτιμηθεί με τον προσδιορισμό κάποιων γεωχημικών δεικτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στο αντικείμενο της Περιβαλλοντικής Γεωχημείας σαν δείκτες περιβαλλοντικής ρύπανσης. Πρόκειται ουσιαστικά για συσχέτιση ιχνοστοιχείων στα υπό εξέταση δείγματα, είτε με τις συγκεντρώσεις κοινώς αποδεκτών δειγμάτων αναφοράς με χαμηλό περιεχόμενο ρυπαντών, είτε με τις τιμές της μέσης συγκέντρωσης των μετάλλων στον φλοιό της Γης.

Για τον υπολογισμό των γεωχημικών δεικτών είναι πολύ σημαντική η επιλογή του υποβάθρου, προκειμένου να ερμηνευτούν τα γεωχημικά δεδομένα. Συνήθως, η κανονικοποίηση των περιεκτικοτήτων των μετάλλων διενεργείται με αναφορά σε ένα στοιχείο όπως το Al ή ο Fe, των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως σταθερές και δεν επηρεάζονται από οποιοσδήποτε πηγές ρύπανσης (Loska and Wiechula 2003, Sakan et al. 2009, Zhang et al. 2009, Hu et al. 2013). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε ως στοιχείο αναφοράς το Al και όχι ο Fe. Η παρουσία Fe-ούχων μεταλλοφοριών και άρα αντίστοιχων ορυκτών στην ευρύτερη περιοχή έρευνας, ενδεχομένως να έχει συνεισφέρει στην αύξηση των συγκεντρώσεων του Fe. Η επιλογή λοιπόν του Al έγινε λόγω της

αποκλειστικά γηγενούς προέλευσης του ΑΙ, καθώς η συγκέντρωσή του δεν επηρεάζεται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, δεν επιμολύνεται από τις συνθήκες δειγματοληψίας και επιπλέον αντιπροσωπεύει την μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα, τα αργιλικά ορυκτά (Bruland et al. 1974, Carral et al. 1995, Eby 2004). Ο υπολογισμός των γεωχημικών δεικτών έγινε με βάση τις τιμές μέσης συγκέντρωσης των μετάλλων στον φλοιό (average shale content) σύμφωνα με τους Turekian and Wedepohl (1961).

Παρακάτω δίνονται οι γεωχημικοί δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός επιβάρυνσης των ιζημάτων των ρεμάτων στην περιοχή έρευνας σε συγκεκριμένα μέταλλα, η σχέση από την οποία υπολογίζεται ο καθένας και οι αντίστοιχες κατηγορίες με βάση την τιμή του.

Ο υπολογισμός του Συντελεστή Ρύπανσης (Contamination Factor – CF) για κάθε μέταλλο και σε κάθε θέση δειγματοληψίας, γίνεται από τη σχέση:

$$CF = \frac{C_{Metal}}{C_{Background}}$$

όπου:

C_{Metal} : η συγκέντρωση του μετάλλου στο υπό μελέτη ίζημα

$C_{Background}$: η συγκέντρωση του μετάλλου στο υπόβαθρο (average shale)

Κατηγορίες τιμών του Συντελεστή Ρύπανσης (CF) (Hakanson 1980):

CF<1	Καμία ρύπανση
1<CF<3	Μέτρια ρύπανση
3<CF<6	Σημαντική ρύπανση
CF>6	Πολύ υψηλή ρύπανση

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο Δείκτης Φορτίου Ρύπανσης (Pollution Load Index – PLI) για τον προσδιορισμό της συνολικής επιβάρυνσης από όλα τα μέταλλα στην κάθε θέση δειγματοληψίας. Η τιμή του δίνεται από τη σχέση:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

όπου:

CF_n : ο συντελεστής ρύπανσης του n-οστού μετάλλου στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας

n: ο αριθμός των μετάλλων των οποίων οι συγκεντρώσεις έχουν προσδιοριστεί στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας

Κατηγορίες τιμών του Δείκτη Φορτίου Ρύπανσης (PLI) (Tomlinson et al. 1980):

PLI<1	Δεν υπάρχει ρύπανση
PLI>1	Υπάρχει ρύπανση

Ο Συντελεστής Εμπλουτισμού (Enrichment Factor –EF) εκφράζει τον σχετικό εμπλουτισμό ενός δείγματος σε συγκεκριμένο στοιχείο, ως προς τον στερεό φλοιό της Γης. Ο υπολογισμός του για κάθε μέταλλο και σε κάθε θέση δειγματοληψίας, γίνεται από τη σχέση:

$$EF = \frac{\left(\frac{Metal}{Al}\right)_{Sample}}{\left(\frac{Metal}{Al}\right)_{Background}}$$

όπου ο αριθμητής είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του μετάλλου (για το οποίο προσδιορίζεται ο συντελεστής) προς τη συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς (που στην προκειμένη επιλέχθηκε το Al) στο υπό μελέτη δείγμα ιζημάτων, ενώ ο παρανομαστής είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του αντίστοιχου μετάλλου προς εκείνη του στοιχείου αναφοράς στο υπόβαθρο.

Κατηγορίες τιμών του Συντελεστή Εμπλουτισμού (EF) (Grant and Middleton 1990):

EF<1	Μη εμπλουτισμένα
1<EF<3	Ασημάντως εμπλουτισμένα
3<EF<5	Μετρίως εμπλουτισμένα
5<EF<10	Μετρίως προς ισχυρά εμπλουτισμένα
10<EF<25	Ισχυρά εμπλουτισμένα
25<EF<50	Πολύ ισχυρά εμπλουτισμένα
EF>50	Εξαιρετικά εμπλουτισμένα

Ο Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (Geoaccumulation Index– I_{geo}) αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο προσδιορισμού του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων από μέταλλα. Εκφράζει το μέγεθος της ρύπανσης και οι τιμές του κλιμακώνονται σε 7 κατηγορίες (από το 0 έως το 6) με αυξανόμενο βαθμό ρύπανσης. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right)$$

όπου:

- C_n : η συγκέντρωση του μετάλλου στο υπό μελέτη ίζημα
 B_n : η μέση συγκέντρωση του μετάλλου στον φλοιό (average shale content)
 1.5: σταθερός όρος που χρησιμοποιείται ως συντελεστής διόρθωσης της μάζας του υποβάθρου, για την ελαχιστοποίηση των λιθολογικών επιδράσεων

Κατηγορίες τιμών του Δείκτη Γεωσυσσώρευσης (I_{geo}) (Müller 1981):

Κατηγορία 0	$I_{geo}<0$	Μη ρυπασμένα
Κατηγορία 1	$0<I_{geo}<1$	Μη ρυπασμένα προς μετρίως ρυπασμένα
Κατηγορία 2	$1<I_{geo}<2$	Μετρίως ρυπασμένα
Κατηγορία 3	$2<I_{geo}<3$	Μετρίως προς ισχυρά ρυπασμένα
Κατηγορία 4	$3<I_{geo}<4$	Ισχυρά ρυπασμένα
Κατηγορία 5	$4<I_{geo}<5$	Ισχυρά έως εξαιρετικά ρυπασμένα
Κατηγορία 6	$I_{geo}>5$	Εξαιρετικά ρυπασμένα

4.5.3. Κατασκευή Γεωχημικών Χαρτών Κατανομής

Μέρος της επεξεργασίας των γεωχημικών δεδομένων αποτέλεσε η κατασκευή γεωχημικών χαρτών κατανομής των χημικών στοιχείων. Μέσω της ψηφιοποίησης των δεδομένων σε κάθε θέση δειγματοληψίας και της δημιουργίας του αντίστοιχου χάρτη, ήταν δυνατή η απεικόνιση της χωρικής διασποράς σε όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής (πετρώματα, ιζήματα, επιφανειακά ύδατα, πόσιμα ύδατα).

Οι γεωχημικοί χάρτες κατανομής των στοιχείων κατασκευάστηκαν μετά την εισαγωγή των γεωχημικών δεδομένων σε περιβάλλον Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ArcGIS 10.1. Για τη γεωαναφορά των στοιχείων των χαρτών χρησιμοποιήθηκε το προβολικό σύστημα WGS84 και για το γεωλογικό υπόβαθρο τα αντίστοιχα φύλλα χάρτη του Ι.Γ.Μ.Ε. (Kronberg 1970, Kronberg and Melidonis 1970). Η διαίρεση των κλάσεων συγκέντρωσης έγινε με βάση τα σημεία καμπής των στατιστικών κατανομών των στοιχείων. Για την παρουσίαση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν σύμβολα διαβαθμισμένου μεγέθους (graduated symbols) τα οποία προβλήθηκαν επί του γεωλογικού χάρτη της περιοχής έρευνας.

4.5.4. Στατιστική Ανάλυση

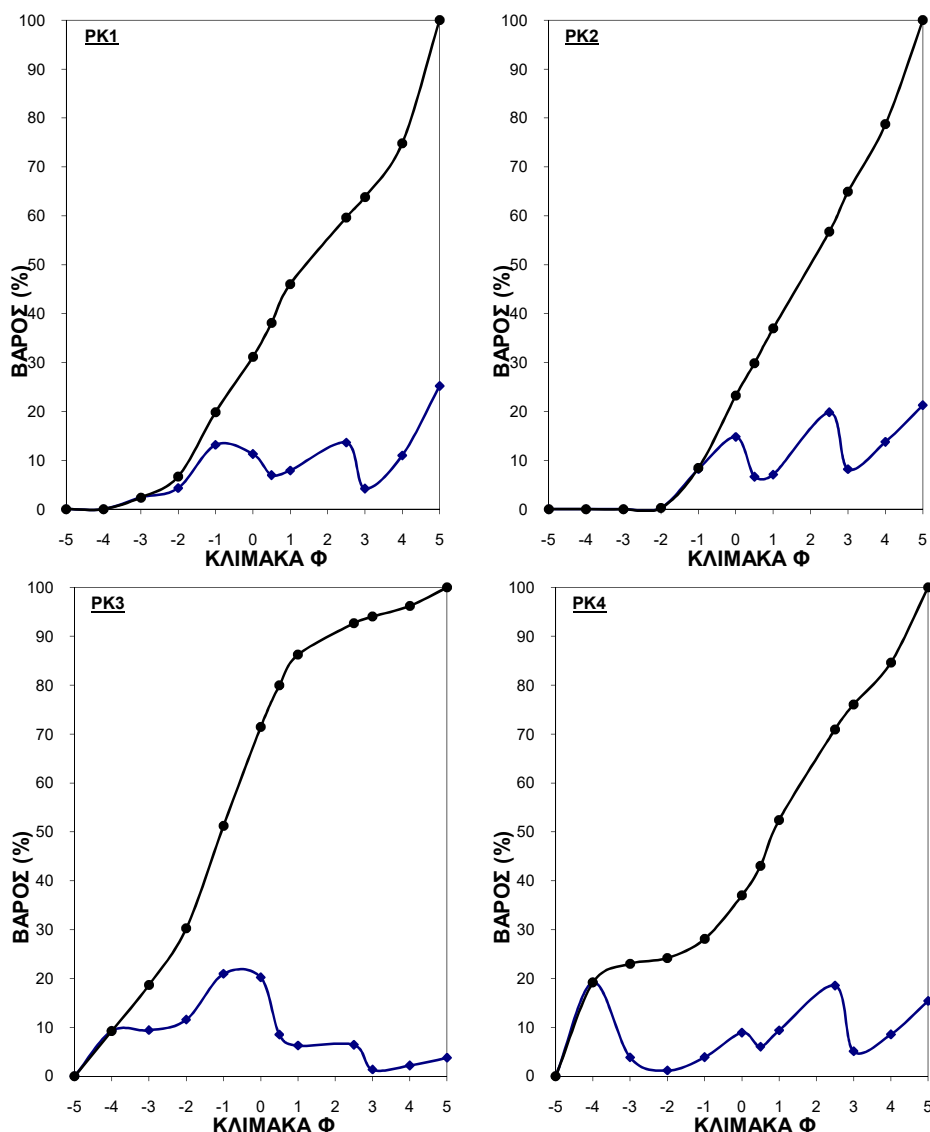
Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, αρχικά υπολογίστηκαν τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία μέση τιμή (Mean), τυπική απόκλιση (SD), διάμεσος (Median), ελάχιστο (Min), μέγιστο (Max) και εύρος (Range). Τα στατιστικά στοιχεία υπολογίστηκαν για κάθε φυσικοχημική και χημική παράμετρο που προσδιορίστηκε και σε κάθε διαφορετική ομάδα δειγμάτων. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων έγινε υπό μορφή θηκογραμμάτων (Boxplots) με χρήση του προγράμματος OriginPro 8.5.0 SR1 (OriginLab Corporation). Για τον εντοπισμό στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ εποχιακών και χωρικών κατανομών των μεταβλητών που μελετήθηκαν επιλέχθηκε η μη παραμετρική ανάλυση διακύμανσης μονής κατεύθυνσης, γνωστή ως «έλεγχος Kruskal-Wallis». Ο έλεγχος αυτός είναι ο μη παραμετρικός ισοδύναμος της ανάλυσης διακύμανσης ενός παράγοντα (one-way ANOVA). Η επιλογή της μη-παραμετρικής στατιστικής μεθοδολογίας έγινε λόγω του ότι μεγάλο ποσοστό των μεταβλητών που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα παρουσιάζουν αποκλίσεις από την κανονική κατανομή, όπως προέκυψε κατόπιν των στατιστικών ελέγχων Kolmogorov-Smirnov και Shapiro-Wilk. Ένας ακόμη λόγος είναι και η ύπαρξη δεδομένων με μη συνεχή κατανομή. Η επιλογή λογαριθμικών μετασχηματισμών δεν προτιμήθηκε, καθώς σύμφωνα με μελέτες υποδεικνύεται η πιθανή διαστρέβλωση των στατιστικών αποτελεσμάτων (Robert and Casella 2004).

Για τον προσδιορισμό των συσχετίσεων που αναπτύσσονται μεταξύ επιλεγμένων παραμέτρων και για την διερεύνηση των πιθανών πηγών προέλευσής τους έγινε εφαρμογή στατιστικών μεθόδων όπως η πολλαπλή γραμμική συσχέτιση κατά Pearson (Pearson's Correlation Analysis), η ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) καθώς και η ανάλυση σε συστάδες (Cluster Analysis). Αποκλειστικά για τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις διαδοχικές εκχυλίσσεις, έγινε υπολογισμός των βαθμών συντελεστών συσχέτισης κατά Spearman, που δίνει το μέγεθος της συσχέτισης ποιοτικών μεταβλητών διάταξης χωρίς να απαιτείται μία γραμμική σχέση. Η επιλογή αυτή έγινε λόγω του ότι η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόστηκε σε αντιπροσωπευτικά δείγματα της περιοχής έρευνας. Επομένως είναι περιορισμένο το πλήθος τους και τα επιλεγμένα δείγματα δεν ακολουθούν κάποια κατανομή στον χώρο.

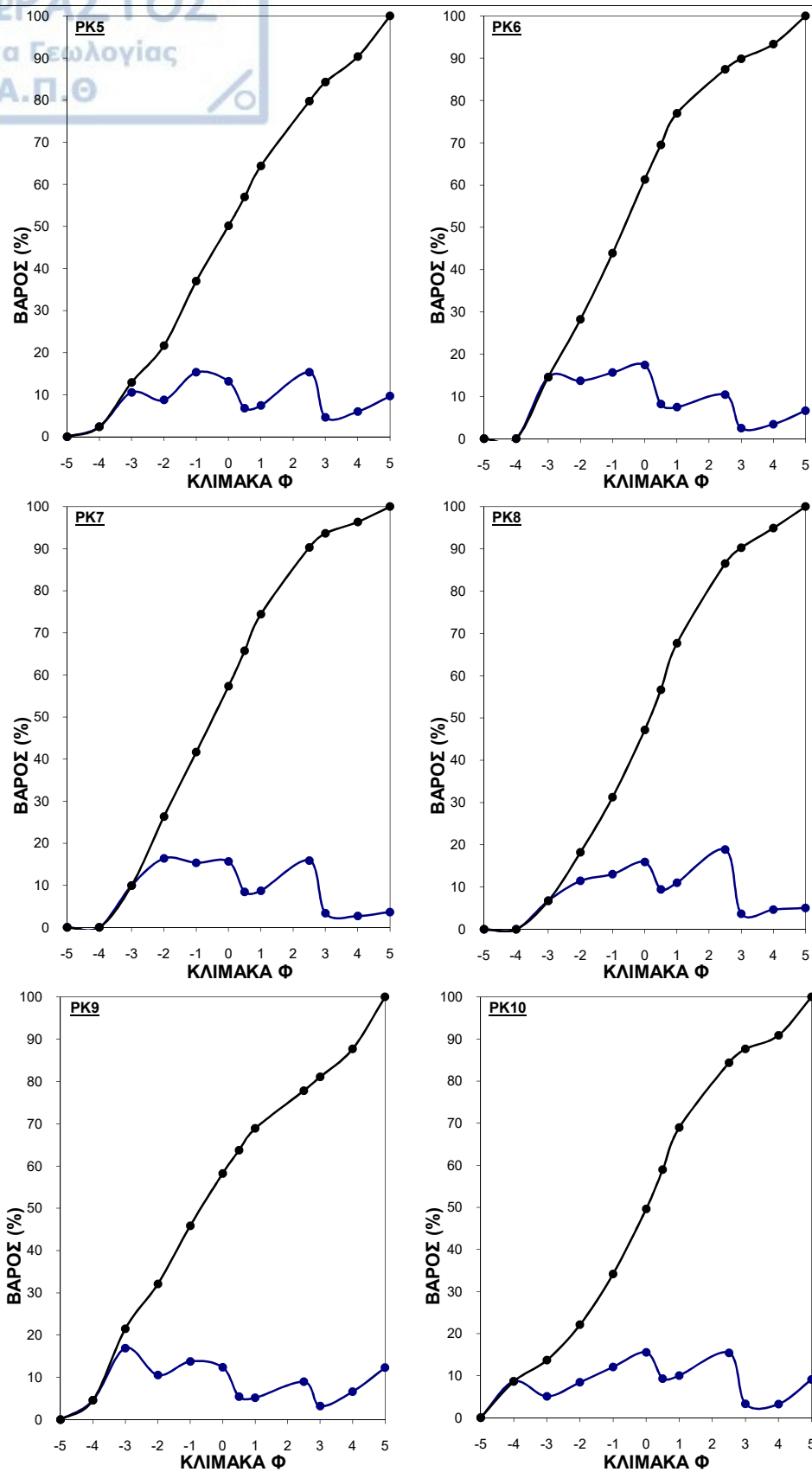
Η ανάλυση κύριων συνιστωσών έγινε με χρήση του κριτηρίου του Kaiser (επιλογή συνιστωσών με ιδιοτιμή άνω της μονάδας) και περιστροφή Varimax. Ο έλεγχος της καταλληλότητας των δεδομένων για την εφαρμογή της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών έγινε με τον έλεγχο Kaiser-Meyer-Olkin (KMO test) όπου σε κάθε περίπτωση έδωσε τιμές μεγαλύτερες από 0.600, υποδεικνύοντας την καταλληλότητά τους. Για την ανάλυση σε συστάδες επιλέχθηκε η μέθοδος Ward's χρησιμοποιώντας σαν τύπο απόστασης το τετράγωνο της ευκλείδειας απόστασης και την παρουσίαση των δυνητικών συσχετίσεων υπό μορφή δένδρογράμματος (Dendrograms). Η εφαρμογή όλων των στατιστικών μεθόδων έγινε με χρήση του προγράμματος IBM SPSS Statistics v.25 (IBM Corp.).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο :**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ****5.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

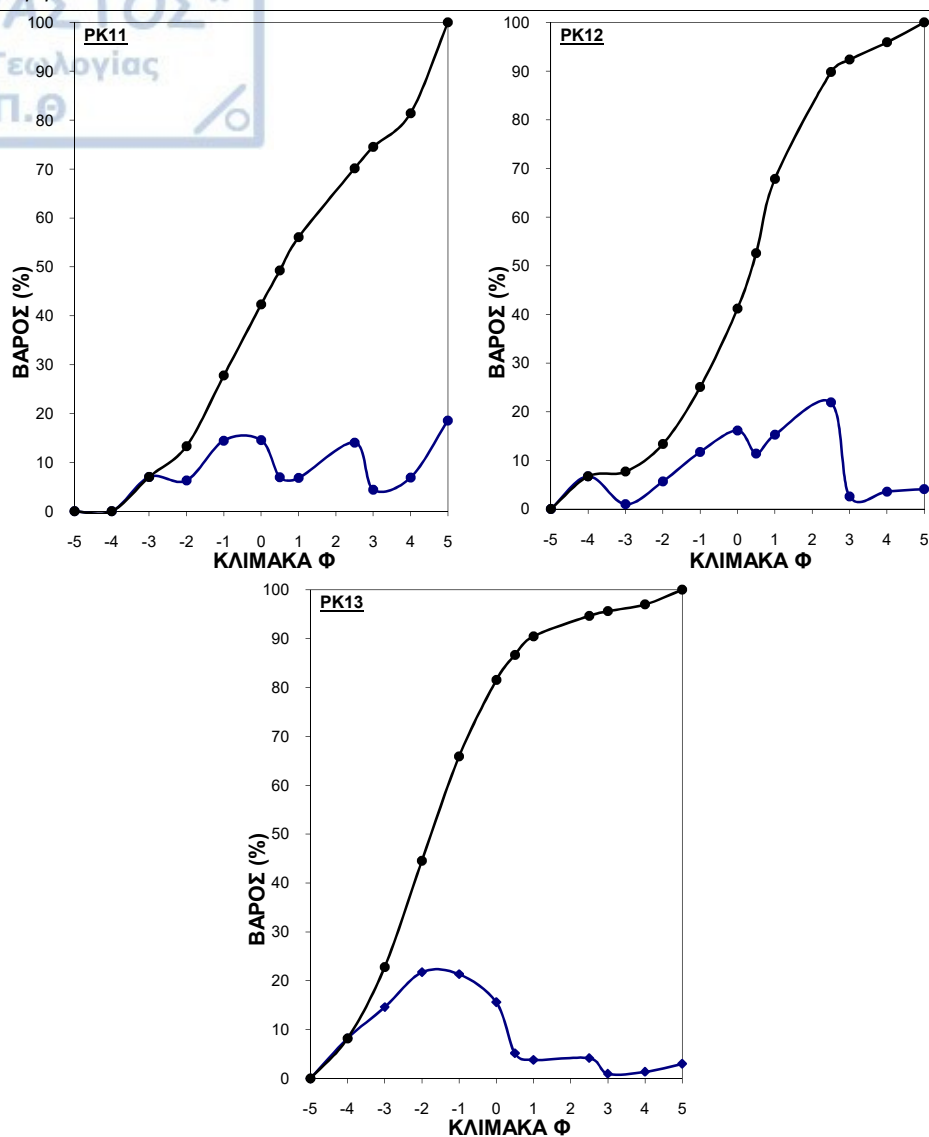
Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής σύστασης των ιζημάτων μετά από ξηρή κοσκίνηση μελετήθηκαν και τα 33 δείγματα. Με βάση αυτή την κατανομή της κοκκομετρικής σύστασης κάθε δείγματος, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες συχνότητας και οι αθροιστικές καμπύλες συχνότητας, οι οποίες παρουσιάζονται στα Σχ. 5.1. έως Σχ. 5.6.



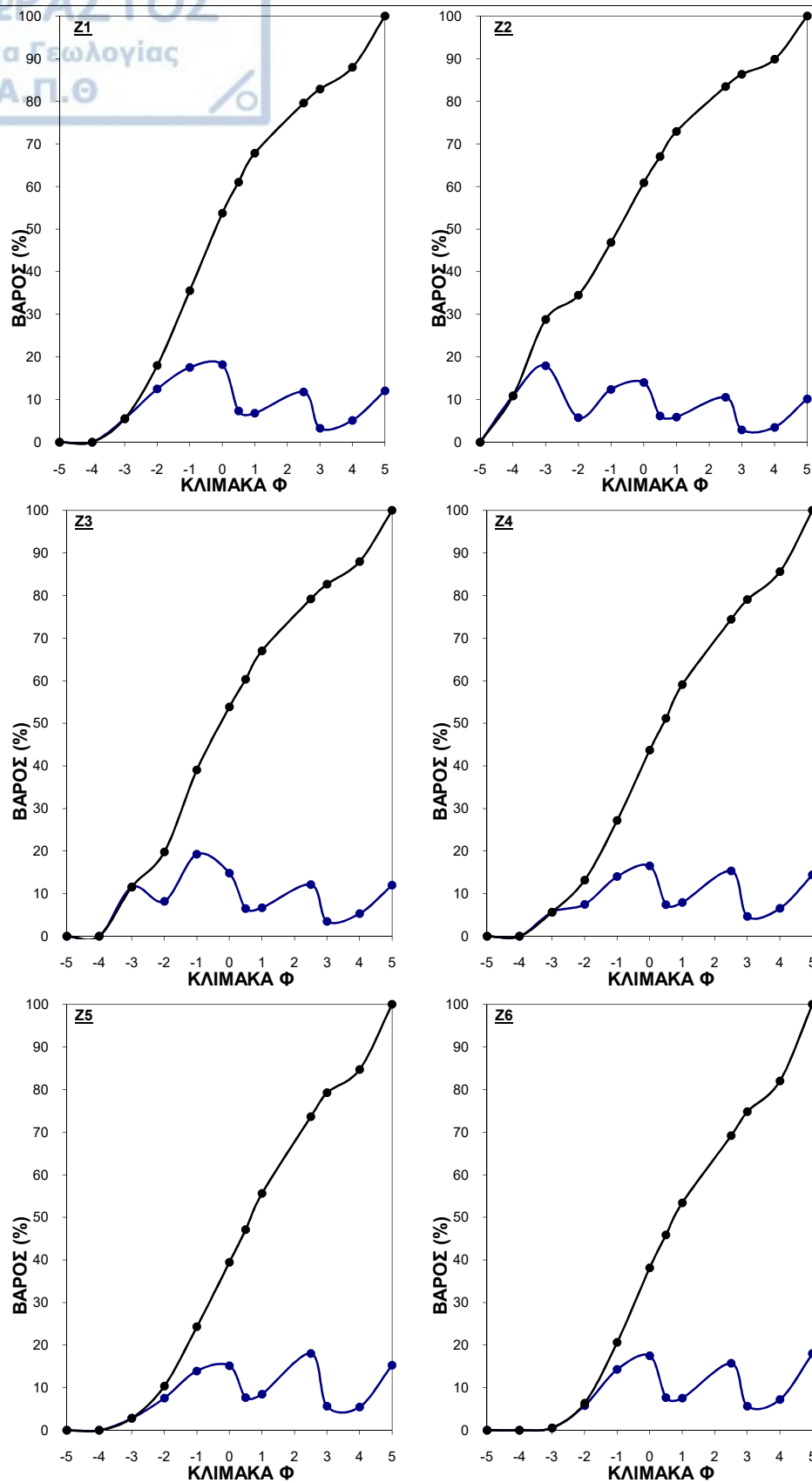
Σχήμα 5.1. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Παλαιάς Καβάλας.



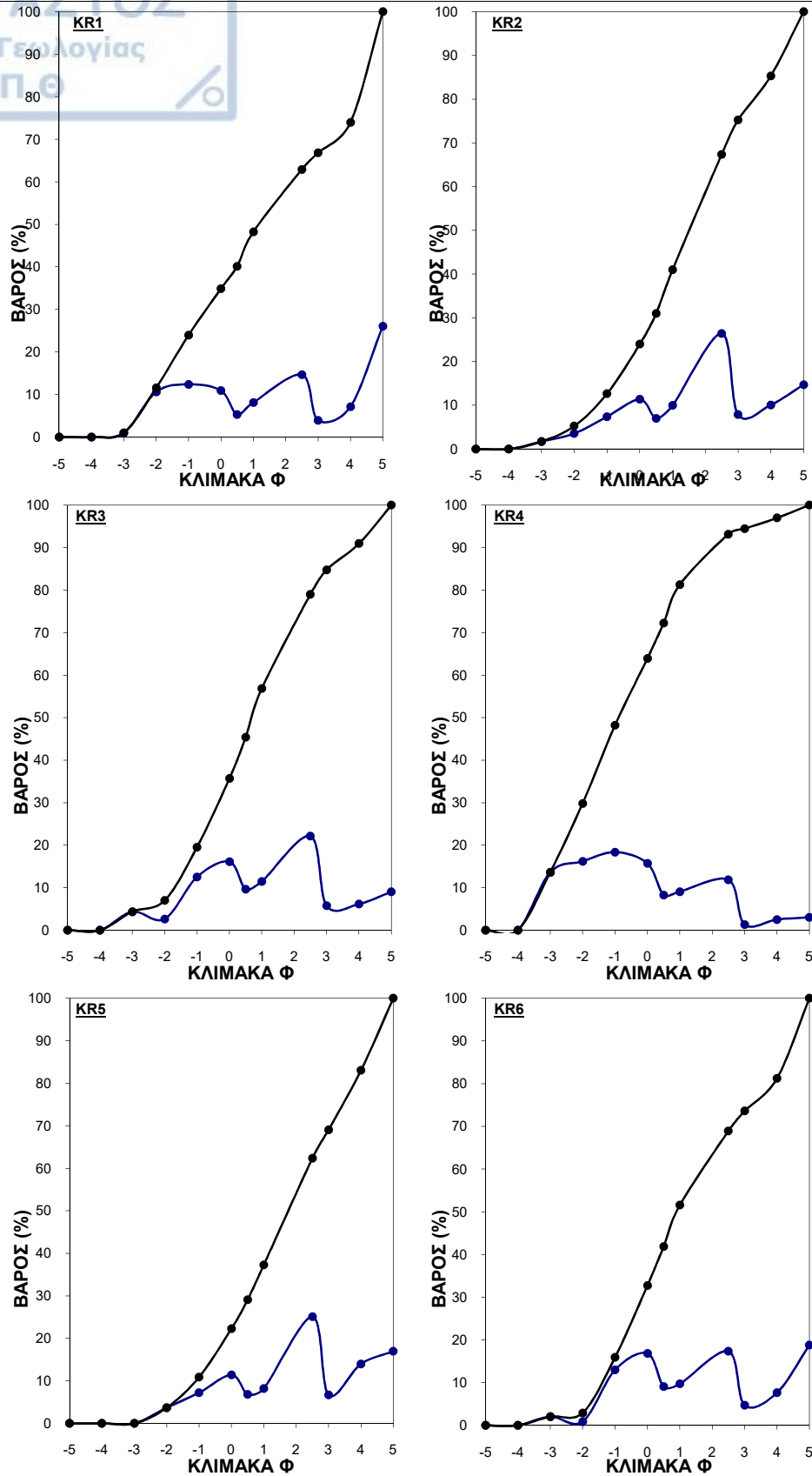
Σχήμα 5.1.(συνέχεια). Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Παλαιάς Καβάλας.



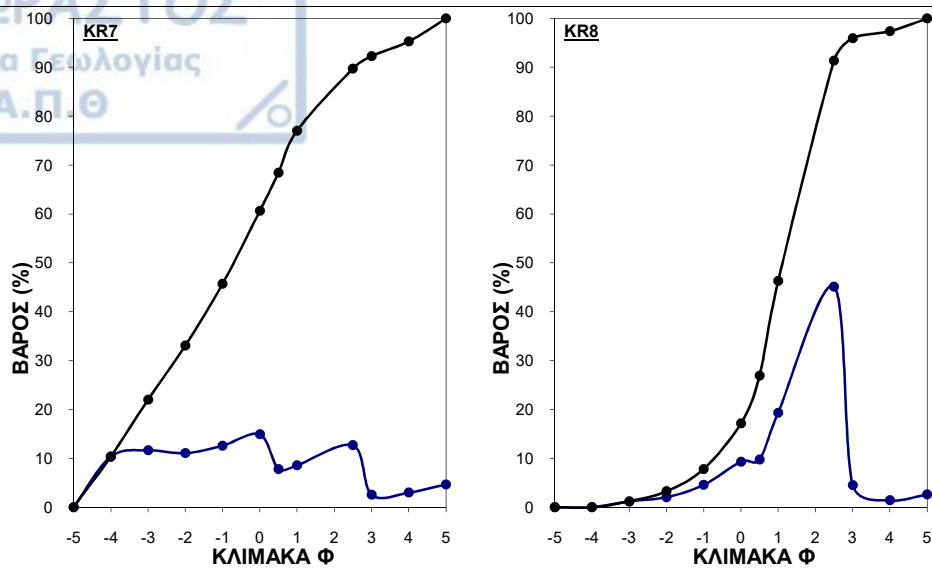
Σχήμα 5.1.(συνέχεια). Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Παλαιάς Καβάλας.



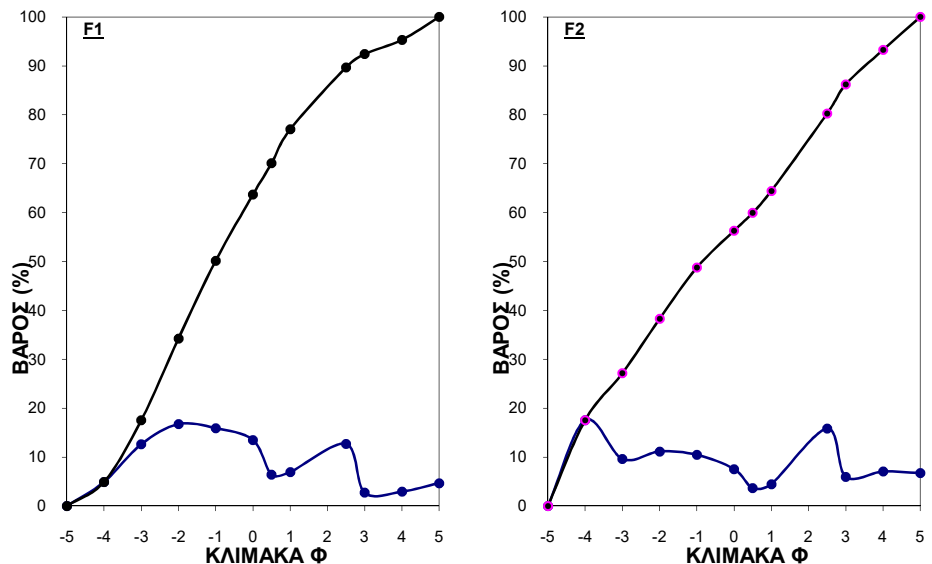
Σχήμα 5.2. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Ζυγού.



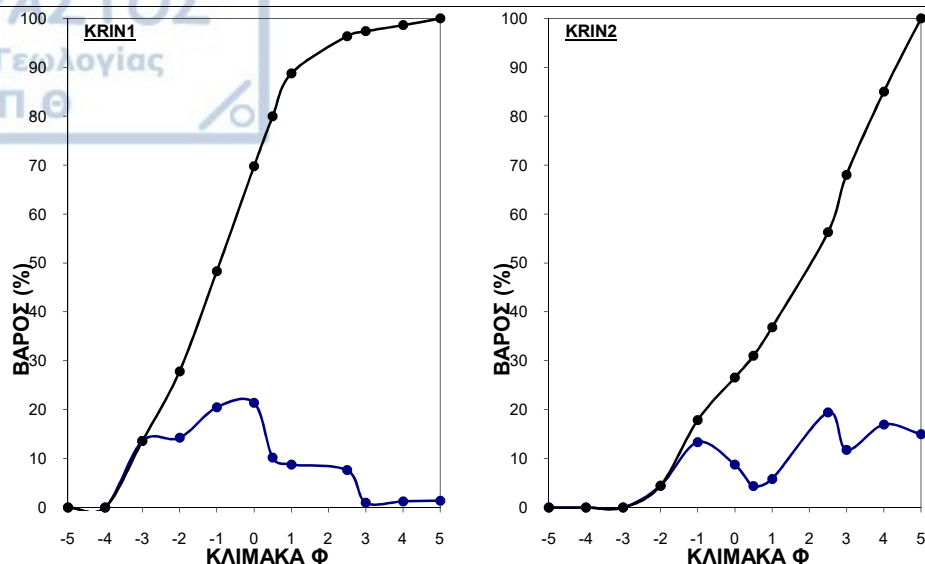
Σχήμα 5.3. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Κρυονερίου.



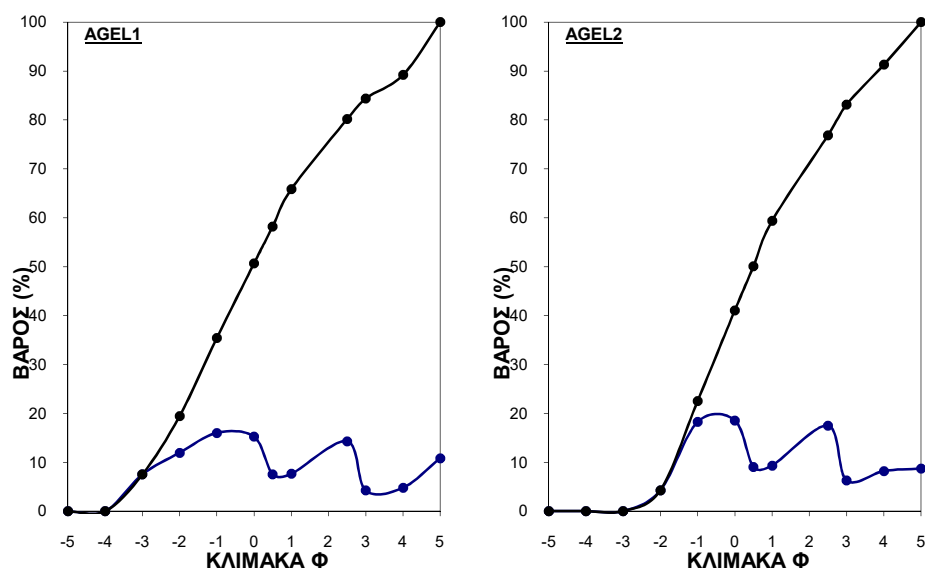
Σχήμα 5.3.(συνέχεια). Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Κρυονερίου.



Σχήμα 5.4. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Φιλίππων.



Σχήμα 5.5. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Κρηνίδων.



Σχήμα 5.6. Καμπύλες συχνότητας (μπλε γραμμή) και αθροιστικές καμπύλες συχνότητας (μαύρη γραμμή) των κόκκων των δειγμάτων από το ρέμα Αγίας Ελένης.

Στη συνέχεια, από τις κοκκομετρικές καμπύλες υπολογίστηκαν γραφικά οι στατιστικές παράμετροι μέσος όρος μεγέθους κόκκων (Mean-M), ταξινόμηση ή σταθερή απόκλιση (Sorting-σ), η λοξότητα (Skewness-Sk) και η κύρτωση (Kurtosis-Ku) για το κάθε δείγμα. Ο υπολογισμός των στατιστικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με την χρήση του λογισμικού GRADISTAT 8.0 (Blott and Pye 2001). Οι τιμές των παραμέτρων υπολογίστηκαν με την γραφική μέθοδο των Folk and Ward (1957) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Στατιστικές παράμετροι των δειγμάτων της περιοχής έρευνας.

Δείγμα	Μέσο μέγεθος (M)	Ταξινόμηση (σ)	Λοξότητα (Sk)	Κύρτωση (Ku)
PK1	1.86	3.14	0.20	0.86
PK2	2.15	2.65	0.15	0.97
PK3	-1.17	2.19	0.04	1.18
PK4	0.24	3.67	-0.09	0.97
PK5	0.10	2.87	0.14	1.04
PK6	-0.52	2.53	0.19	1.14
PK7	-0.40	2.19	0.09	0.91
PK8	0.08	2.22	0.01	0.98
PK9	-0.19	3.26	0.29	0.91
PK10	-0.09	2.81	0.05	1.23
PK11	1.09	3.14	0.25	0.98
PK12	0.23	2.15	-0.13	1.30
PK13	-1.66	1.96	0.18	1.13
Z1	0.29	2.77	0.33	1.10
Z2	-0.64	3.13	0.19	0.94
Z3	0.18	2.93	0.28	1.10
Z4	0.79	2.86	0.24	1.08
Z5	0.98	2.79	0.23	1.08
Z6	1.29	2.82	0.31	0.99
KR1	1.69	3.29	0.22	0.80
KR2	1.55	2.46	0.11	1.23
KR3	0.78	2.35	0.13	1.22
KR4	-0.80	2.08	0.13	0.95
KR5	1.80	2.50	0.11	1.10
KR6	1.50	2.72	0.34	0.99
KR7	-0.81	2.56	0.04	0.92
KR8	1.08	1.27	-0.14	1.20
F1	-0.77	2.43	0.19	0.95
F2	-0.69	3.13	0.16	0.74
KRIN1	-1.01	1.77	0.00	0.98
KRIN2	1.60	2.57	-0.08	0.98
AGEL1	0.21	2.75	0.22	1.08
AGEL2	0.75	2.28	0.27	0.99

Η γενική κοκκομετρική εικόνα ενός ιζηματος δίνεται από την παράμετρο του μέσου μεγέθους (M) των κόκκων του. Από τα αποτελέσματα των αθροιστικών καμπυλών διαπιστώνεται πως τα ιζήματα που αναλύθηκαν χαρακτηρίζονται τόσο από θετικές όσο και από αρνητικές τιμές Φ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές του μέσου μεγέθους (M) να παρουσιάζουν μεγάλο εύρος και να κυμαίνονται από -1.66 έως 2.15.

Από την κατανομή των κόκκων, 7 δείγματα (PK8, Z1, Z5, KR2, KR6, KR8, KRIN1) χαρακτηρίζονται ως μονοπληθυσμιακά (unimodal). Από αυτά, στα Z1 και KRIN1 η κατανομή των κόκκων παρουσιάζει μία μέγιστη συχνότητα στα -0.5Φ (πολύ αδρόκοκκη άμμος) ενώ στα υπόλοιπα 5 η μέγιστη συχνότητα παρουσιάζεται στα 0.7Φ (αδρόκοκκη άμμος). Ακόμη 7 δείγματα από αυτά που αναλύθηκαν (PK1, PK2, PK5, PK9, Z3, F2, AGEL2) χαρακτηρίζονται ως τριπληθυσμιακά (trimodal) ενώ τα υπόλοιπα 19 είναι διπληθυσμιακά (bimodal). Στις διπληθυσμιακές καμπύλες, η δεύτερη σε συχνότητα κορυφή εμφανίζεται στα $-4,2\Phi$ (κροκάλες) και σπανιότερα στα -2.5Φ και -3.5Φ . Τέλος στις πολυμορφικές καμπύλες η τρίτη κορυφή δεν είναι συγκεκριμένη, καθώς εμφανίζεται άλλοτε στις κροκάλες και άλλοτε στη λεπτόκοκκη ιλύ (Σχ. 5.1. έως 5.6.).

Με βάση τις τιμές των στατιστικών παραμέτρων όπως αυτές φαίνονται στον Πίνακα 5.1., η ταξινόμηση (σ) των ιζημάτων γενικά κυμαίνεται από κακή έως πολύ κακή. Μόνο 3 δείγματα (PK13, KR8, KRIN1) χαρακτηρίζονται ως φτωχά ταξινομημένα, ενώ όλα τα υπόλοιπα ως πολύ φτωχά ταξινομημένα.

Το εύρος τιμών της λοξότητας (Sk) είναι αρκετά μεγάλο για το σύνολο των δειγμάτων. Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1. προκύπτει πως η λοξότητα των ιζημάτων της περιοχής έρευνας χαρακτηρίζεται από αρνητική έως έντονα θετική, δεδομένου ότι οι τιμές της καλύπτουν όλο το εύρος των διαβαθμίσεων που προτείνει ο Folk (1980).

Όσον αφορά την κύρτωση (Ku), οι κοκκομετρικές καμπύλες 8 δειγμάτων (PK3, PK6, PK10, PK12, PK13, KR2, KR3, KR8) χαρακτηρίζονται ως λεπτόκυρτες, ενώ των 3 δειγμάτων PK1, KR1 και F2 χαρακτηρίζονται ως πλατύκυρτες. Οι κοκκομετρικές καμπύλες των υπόλοιπων 22 δειγμάτων είναι μεσόκυρτες.

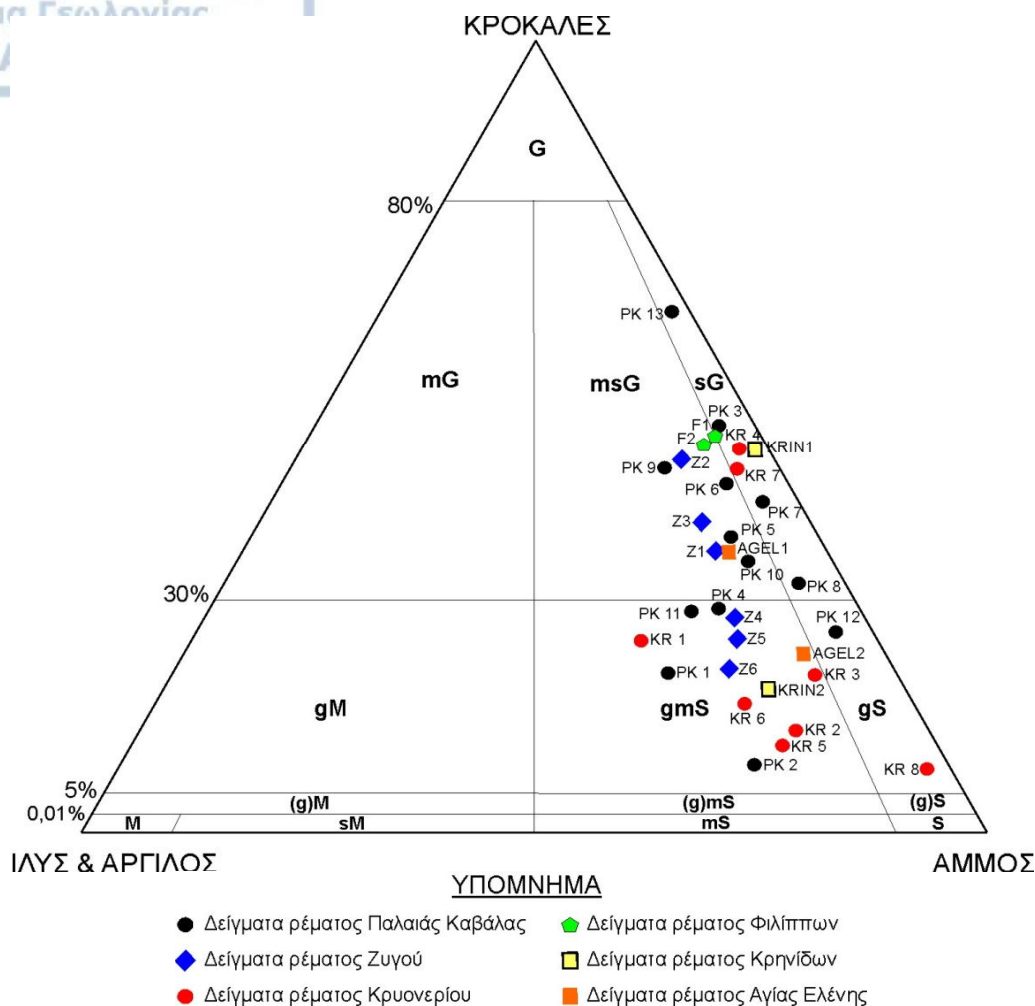
5.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΤΑ FOLK

Με βάση την κοκκομετρία των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε επίσης η ταξινόμησή τους κατά Folk (1980). Στον Πίνακα 5.2. παρατίθεται η εκατοστιαία αναλογία των ιζημάτων που χαρακτηρίζονται ως συνδυασμός από κροκάλες, άμμους, ιλύ και άργιλο καθώς και οι αντίστοιχες λιθολογικές τάξεις που προκύπτουν από την ταξινόμηση κατά Folk (1980).

Πίνακας 5.2. Ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής έρευνας κατά Folk (1980).

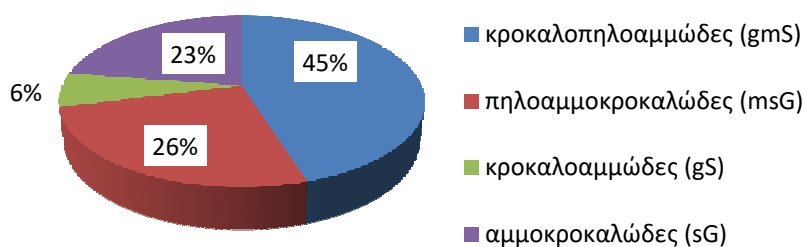
Δείγμα	Κροκάλες (%)	Άμμος (%)	Ιλύς+Άργιλος (%)	Κατηγορία	Χαρακτηρισμός
PK1	20	55	25	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
PK2	8	70	21	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
PK3	51	45	4	sG	αμμοκροκαλώδες
PK4	28	57	15	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
PK5	37	53	10	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
PK6	44	49	7	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
PK7	42	55	4	sG	αμμοκροκαλώδες
PK8	31	64	5	sG	αμμοκροκαλώδες
PK9	46	42	12	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
PK10	34	57	9	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
PK11	28	54	19	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
PK12	25	71	4	gS	κροκαλοαμμώδες
PK13	66	31	3	gS	κροκαλοαμμώδες
Z1	36	52	12	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
Z2	47	43	10	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
Z3	39	49	12	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
Z4	27	58	14	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
Z5	24	60	15	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
Z6	21	61	18	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR1	24	50	26	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR2	13	73	15	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR3	20	71	9	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR4	48	49	3	sG	αμμοκροκαλώδες
KR5	11	72	17	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR6	16	65	19	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
KR7	46	50	5	sG	αμμοκροκαλώδες
KR8	8	90	3	gS	κροκαλοαμμώδες
F1	50	45	5	sG	αμμοκροκαλώδες
F2	49	45	7	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
KRIN1	48	50	1	sG	αμμοκροκαλώδες
KRIN2	18	67	15	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες
AGEL1	35	54	11	msG	πηλοαμμοκροκαλώδες
AGEL2	23	69	9	gmS	κροκαλοπηλοαμμώδες

Στο Σχήμα 5.7. παρουσιάζεται η ταξινόμηση των ιζημάτων σε τριγωνικό διάγραμμα κατά Folk (1980) με βάση τη λιθολογική τους σύσταση, όπως αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2. Επιπλέον στο Σχήμα 5.8. παρουσιάζεται το ποσοστό που καταλαμβάνει η κάθε λιθολογική τάξη στο σύνολο των ιζημάτων που αναλύθηκαν.



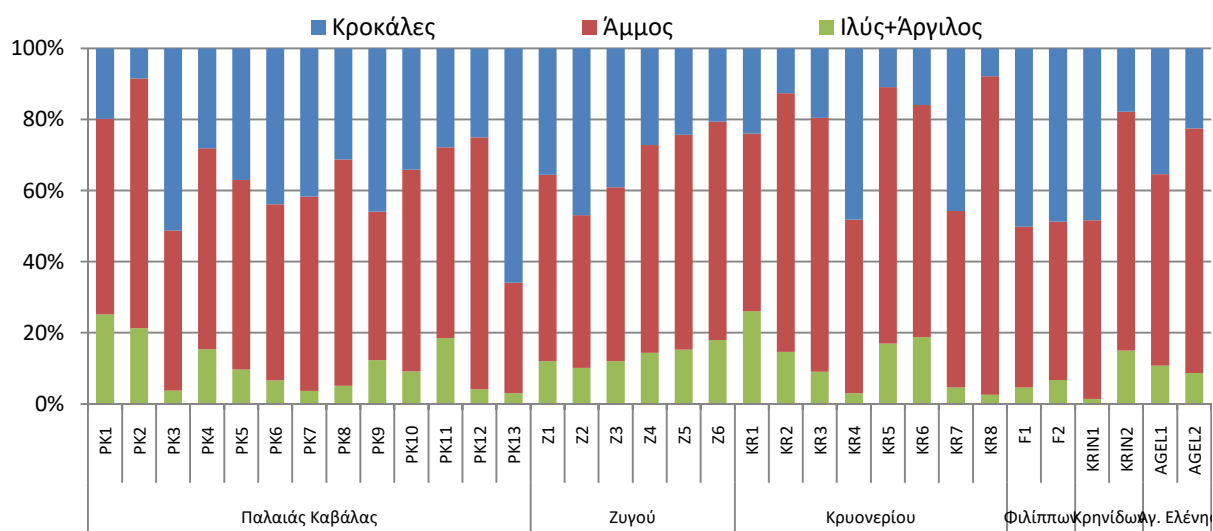
Σχήμα 5.7. Ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής έρευνας σε τριγωνικό διάγραμμα κατά Folk (1980).

Με βάση τα αποτελέσματα της παραπάνω ταξινόμησης προκύπτει ότι 14 δείγματα χαρακτηρίζονται ως κροκαλοπηλοαμμώδη (PK1, PK2, PK4, PK11, Z4, Z5, Z6, KR1, KR2, KR3, KR5, KR6, KRIN2, AGEL2) και 9 δείγματα ως πηλοαμμοκροκαλώδη (PK5, PK6, PK9, PK10, Z1, Z2, Z3, F2, AGEL1). Επίσης, 8 δείγματα (PK3, PK7, PK8, PK13, KR4, KR7, F1, KRIN1) χαρακτηρίζονται ως αμμοκροκαλώδη και 2 (PK12, KR8) ως κροκαλοαμμώδη.



Σχήμα 5.8. Ποσοστιαία κατανομή των λιθολογικών τάξεων των δειγμάτων κατά Folk (1980).

Όπως προκύπτει και από την κατανομή των κύριων κοκκομετρικών κλασμάτων των ιζημάτων της περιοχής έρευνας (Πίν. 5.2. και Σχ. 5.9.), επικρατούν τα αδρόκοκκα κλαστικά υλικά. Σε μόλις 6 δείγματα (18% περίπου) το επικρατέστερο κλάσμα είναι οι κροκάλες με ποσοστό >45%, ενώ στα υπόλοιπα επικρατεί το κλάσμα της άμμου. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι στα υπόλοιπα 27 δείγματα (82% περίπου), η άμμος συμμετέχει με ποσοστά από 49% (δείγματα Z3 και KR4) έως και 90% (δείγμα KR8). Το κλάσμα με τη χαμηλότερη συμμετοχή σε όλα τα ιζήματα είναι το λεπτομερέστερο, εκείνο της ιλύος και της αργίλου. Παρουσιάζει εύρος 1.4-26%, ενώ σε 15 από τα δείγματα το ποσοστό του είναι <10%.



Σχήμα 5.9. Κατανομή των κύριων κοκκομετρικών κλασμάτων στα δείγματα της περιοχής έρευνας, ανά ρέμα δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο :

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των ιζημάτων της περιοχής έρευνας για τα κύρια ορυκτά, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Ο προσδιορισμός των αργιλικών ορυκτών σε τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα πραγματοποιήθηκε σε 9 αντιπροσωπευτικά δείγματα ιζημάτων.

Λόγω της εκτεταμένης εμφάνισης μεταλλοφοριών στην περιοχή έρευνας ήταν αναμενόμενο να υπάρχουν μεταλλικά ορυκτά στα ιζήματα. Για τον προσδιορισμό των μεταλλικών ορυκτών προετοιμάστηκαν στυλπνές τομές οι οποίες μελετήθηκαν αρχικά σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και στη συνέχεια σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) προκειμένου να γίνει η ταυτοποίησή τους.

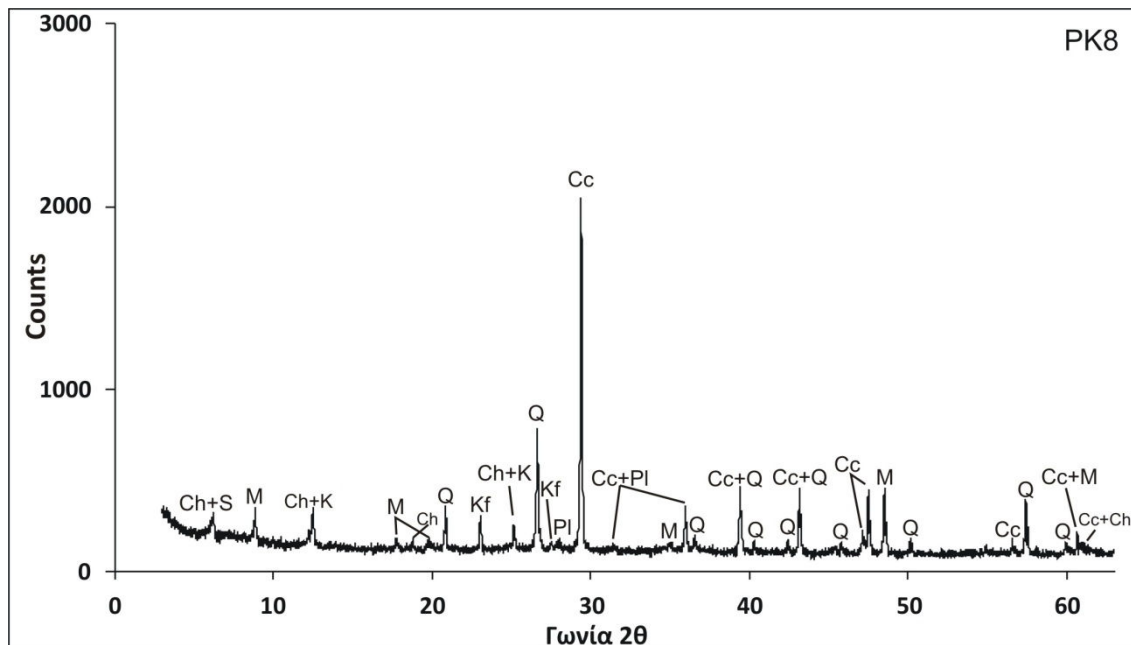
6.1. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

6.1.1. Ορυκτολογική σύσταση ιζημάτων

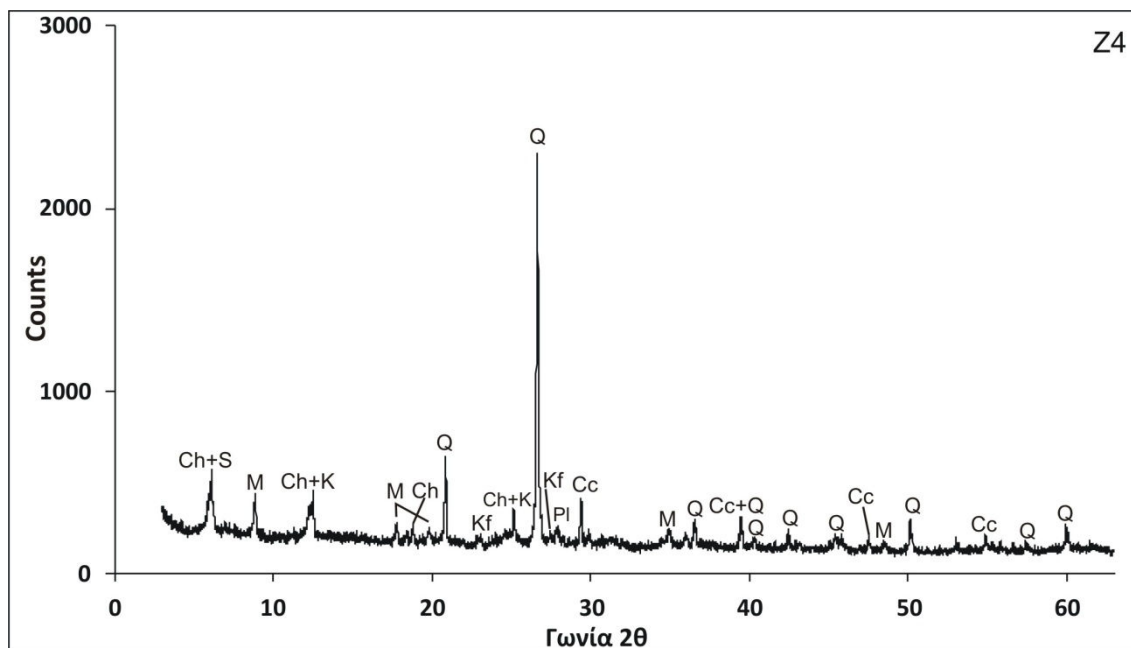
Τα ιζήματα ως προϊόντα αποσάθρωσης των γεωλογικών σχηματισμών μίας περιοχής, είναι αναμενόμενο να αποτελούνται από ορυκτά των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας. Η ορυκτολογική σύσταση όλων των ιζημάτων της περιοχής έρευνας είναι ομοιόμορφη. Τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν και συμμετέχουν ως κύρια είναι ο χαλαζίας (Q), τα πλαγιόκλαστα (Pl), οι καλιούχοι άστριοι (Kf), ο μαρμαρυγίας (M), ο ασβεστίτης (Cc) και πιο περιορισμένα οι αμφίβολοι (Am). Εντοπίστηκαν επίσης αργιλικά ορυκτά όπως ο χλωρίτης (Ch), ο σμεκτίτης (S) και ο καολινίτης (K), για τα οποία θα ακολουθήσει λεπτομερέστερη περιγραφή παρακάτω.

Στα Σχήματα 6.1. έως 6.6. παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων από αντιπροσωπευτικά δείγματα της περιοχής έρευνας. Συγκεκριμένα παρατίθεται το περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm για ένα δείγμα από κάθε ρέμα.

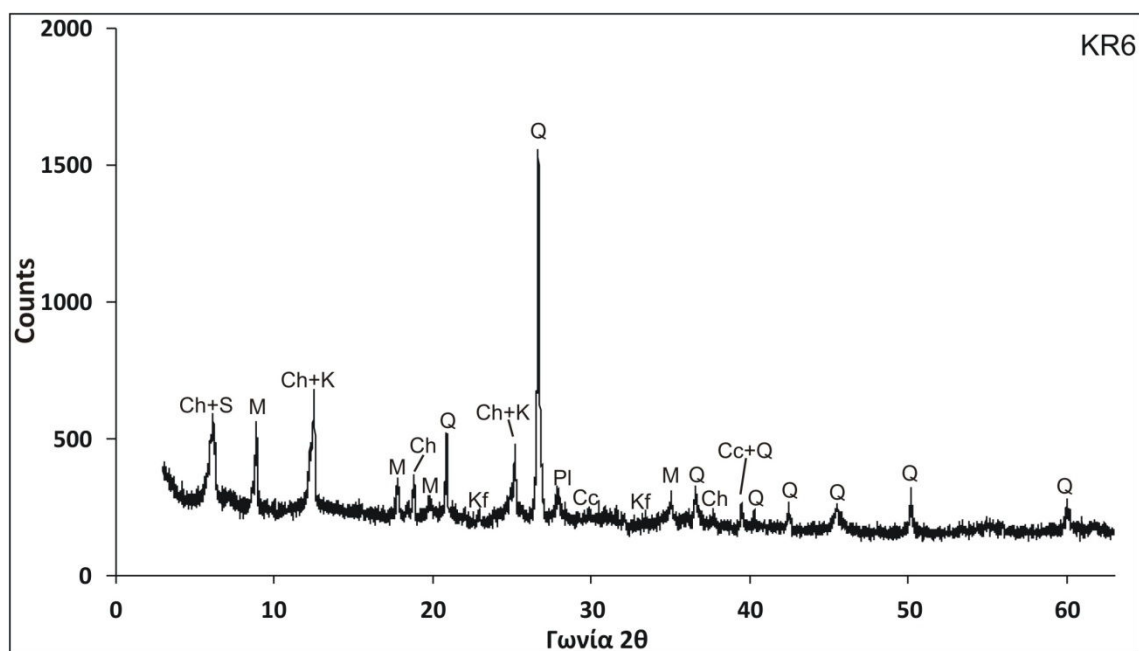
Κατά την παρατήρηση των ιζημάτων με στερεοσκόπιο, έγινε προσπάθεια να διαχωριστούν κόκκοι των ιζημάτων που περιέχουν μεταλλικά ορυκτά. Με το υλικό που προέκυψε προετοιμάστηκε τυχαία προσανατολισμένο παρασκεύασμα το οποίο και ακτινογραφήθηκε. Όμως λόγω της δομής των κόκκων, δεν λήφθηκαν αποκλειστικά μεταλλικά ορυκτά. Όπως παρουσιάζεται στο περιθλασιόγραμμα του Σχήματος 6.7., τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν είναι ο χαλαζίας (Q), οι καλιούχοι άστριοι (Kf), ο μαρμαρυγίας (M), ο αιματίτης (Ht) και ο γκαϊτίτης-λειμωνίτης (Goet). Τα αργιλικά ορυκτά συμβολίζονται συνολικά ως Tcl (Total clays).



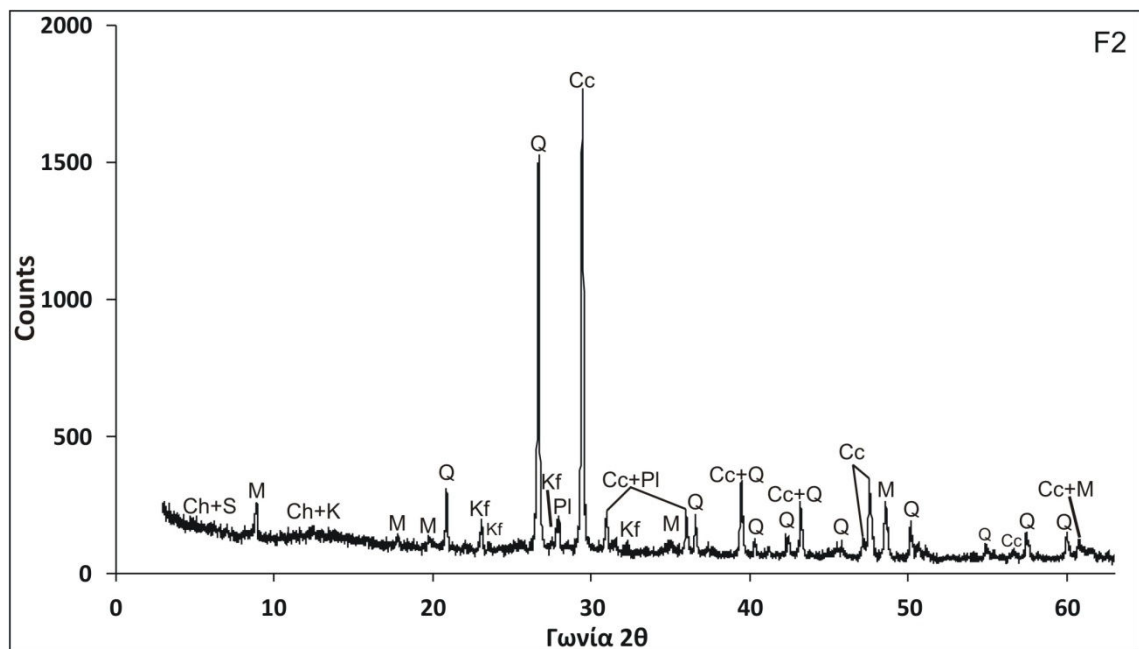
Σχήμα 6.1. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (PK8).



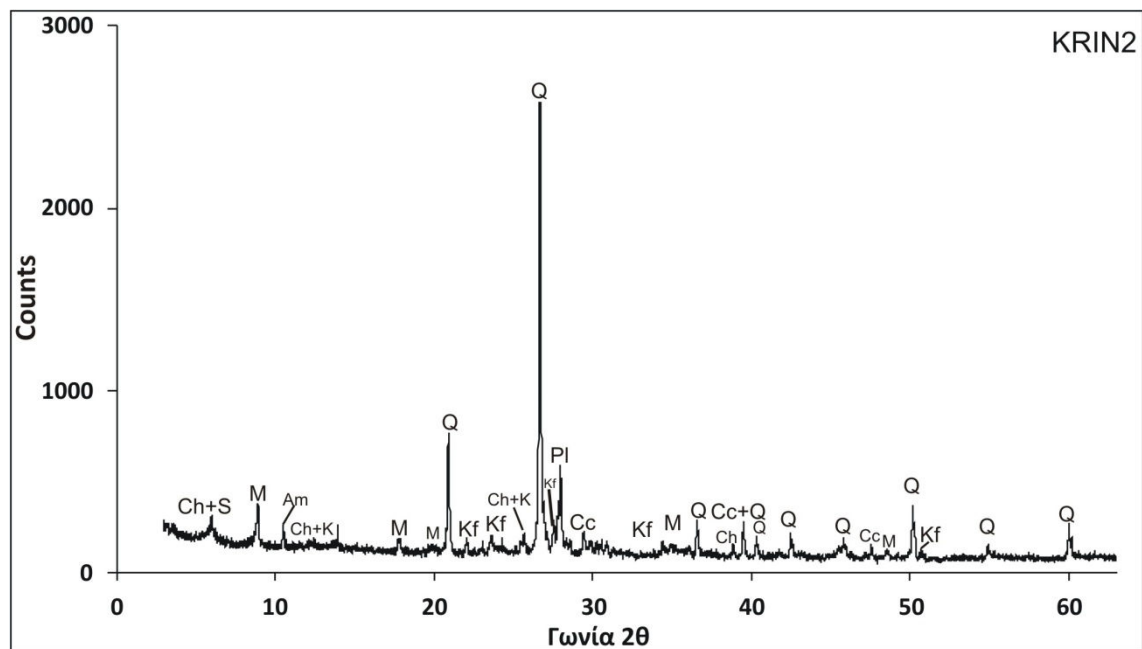
Σχήμα 6.2. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Ζυγού (Z4).



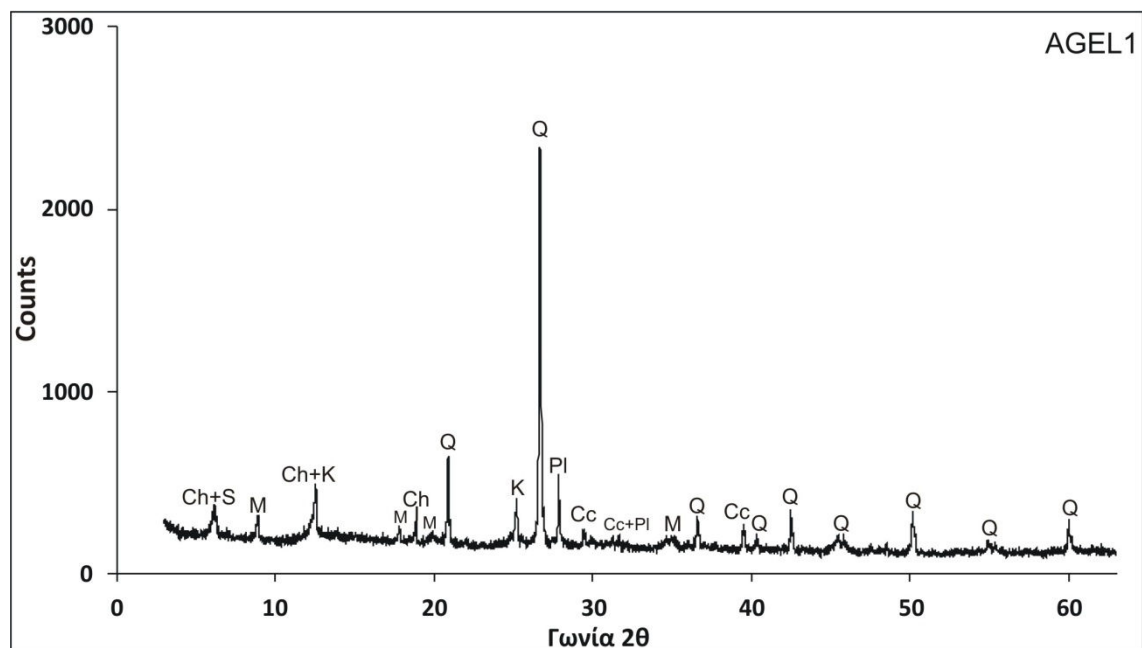
Σχήμα 6.3. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Κρυονερίου (KR6).



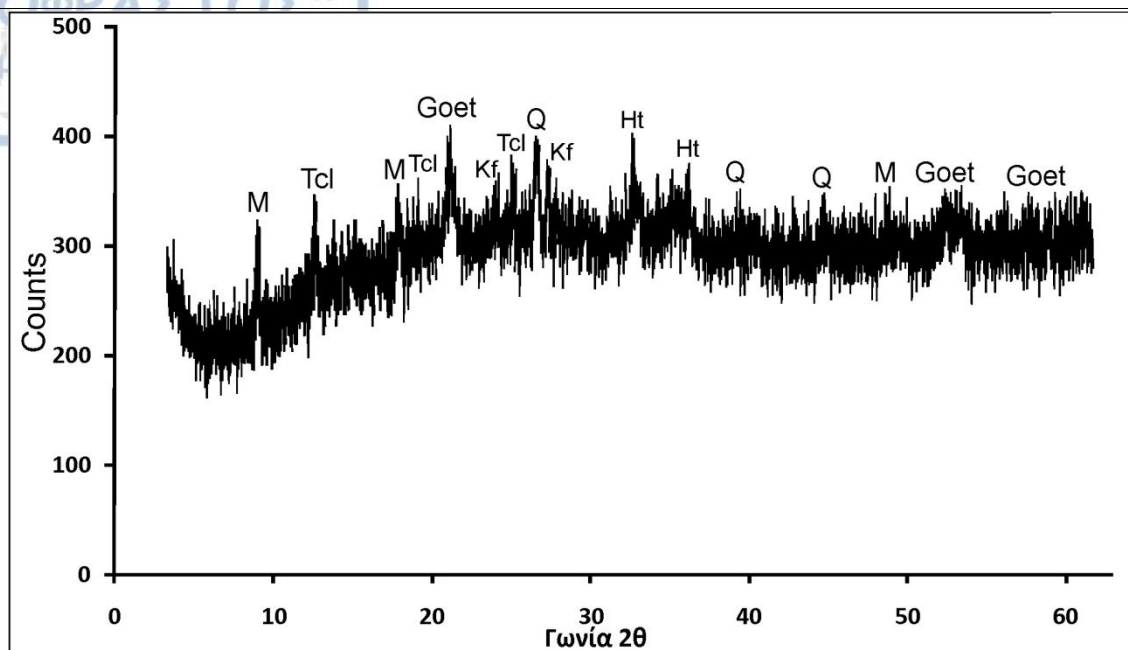
Σχήμα 6.4. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Φιλίππων (F2).



Σχήμα 6.5. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Κρηνίδων (KRIN2).



Σχήμα 6.6. Περιθλασιόγραμμα του κλάσματος <63μm από αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρέματος Αγίας Ελένης (AGEL1).



Σχήμα 6.7. Περιθλασιογράμμα του υλικού που διαχωρίστηκε για την απόληψη κόκκων με μεταλλικά ορυκτά.

6.1.2. Ορυκτολογία αργίλων

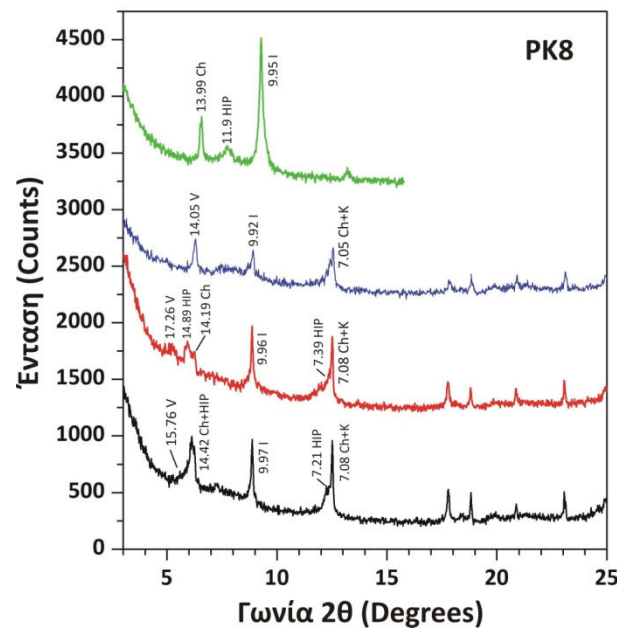
Με την ακτινογράφιση προσανατολισμένων παρασκευασμάτων του κλάσματος <2μm σε 9 αντιπροσωπευτικά ιζήματα της περιοχής έρευνας, ταυτοποιήθηκαν τα αργιλικά ορυκτά που συμμετέχουν στη σύστασή τους. Οι αργιλικές φάσεις που επικρατούν είναι ο χλωρίτης (Ch) και ο ιλλίτης (I), ενώ σε μικρότερα ποσοστά ταυτοποιήθηκαν βερμικουλίτης (V), σμεκτίτης (S), καολινίτης (K) και πιο περιορισμένα τάλκης (T). Επιπλέον αναγνωρίστηκε μία διογκώσιμη αργιλική φάση ενδοστρωματωμένων υδροξυλίων (hydroxy-interlayered phase/HIP), είτε σμεκτιτική είτε βερμικουλιτική, η οποία είναι μία ενδιάμεση δομή προς την χλωριτίωση.

Από τη μελέτη προκύπτει ακόμη ότι η σύσταση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας ως προς την παρουσία των αργιλικών ορυκτών είναι ομοιόμορφη. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα KRIN2, το οποίο παρουσιάζει διαφοροποιήσεις.

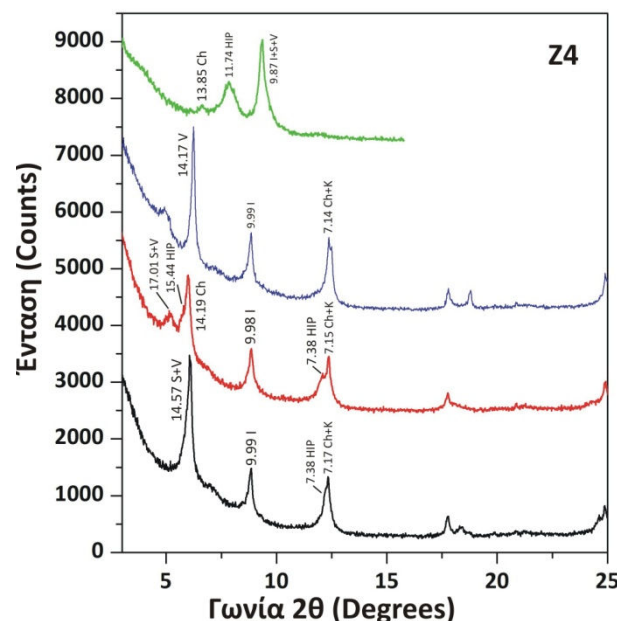
Στα Σχήματα 6.8. έως 6.12. παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των τυχαία προσανατολισμένων, με αιθυλενογλυκόλη εμποτισμένων, κορεσμένων με Mg και γλυκερόλη και στους 550°C πυρωμένων παρασκευασμάτων 5 αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από τα ρέματα της περιοχής έρευνας.

Συγκεκριμένα, όλα τα δείγματα πλην του KRIN2 παρουσιάζουν μια ισχυρή ανάκλαση στα 14.5Å περίπου, η οποία είναι χαρακτηριστική του χλωρίτη. Η ταυτοποίηση του χλωρίτη έγινε με βάση τη χαρακτηριστική του ιδιότητα κατά την οποία η δομή του παραμένει ανεπηρέαστη ύστερα από εμποτισμό με αιθυλενογλυκόλη. Παράλληλα, μετά από πύρωση στους 550°C παρατηρείται συρρίκνωση της δομής του και μετατόπιση της κύριας ανάκλασης του από τα 14.5Å περίπου στα 13.9Å. Από την

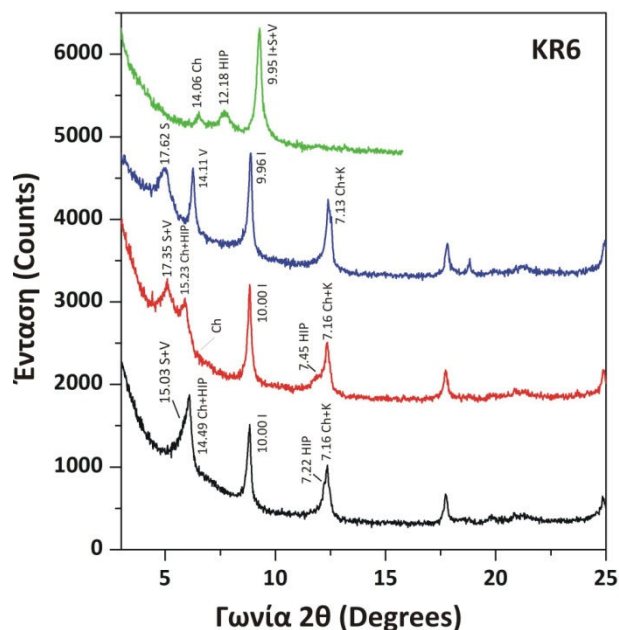
άλλη πλευρά, η ασυμμετρία της κύριας ανάκλασης του χλωρίτη, καθώς και η παρουσία κύρτωσης (shoulder) προς την αριστερή πλευρά σε ορισμένα δείγματα (Σχ. 6.8. και 6.12.) υποδηλώνει την πιθανότητα παρουσίας σμεκτίτη. Ο σμεκτίτης παρουσιάζει κύρια ανάκλαση d_{001} στα $15.5\text{\AA}$ περίπου, η οποία είναι εμφανής. Η παρουσία του επιβεβαιώθηκε επίσης στα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη παρασκευάσματα καθώς παρατηρήθηκε χαρακτηριστική μετατόπιση της κύριας ανάκλασης του στα $17\text{\AA}$ περίπου, λόγω διόγκωσης της δομής του. Χαρακτηριστική είναι και η μετατόπιση της κύριας ανάκλασης του από τα $15.5\text{\AA}$ στα $10\text{\AA}$ μετά από θέρμανση στους 550°C (πράσινη γραμμή).



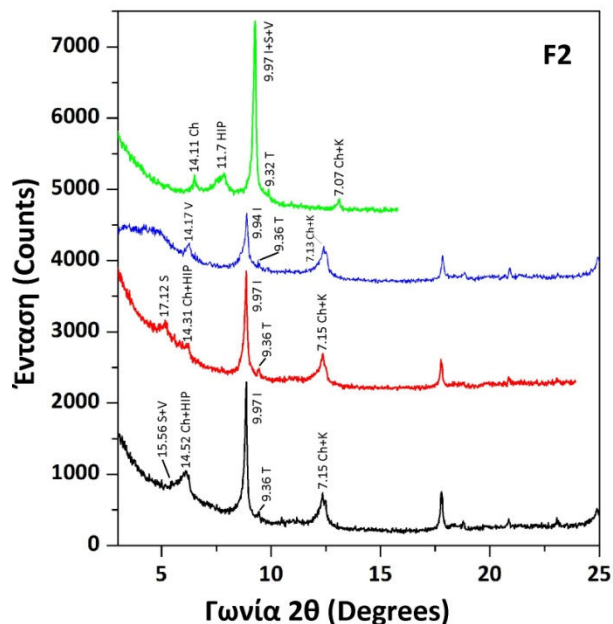
Σχήμα 6.8. Περιθλασιόγραμμα παράλληλα προσανατολισμένου (μαύρο), εμποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη (κόκκινο), κορεσμένου με Mg και γλυκερόλη (μπλε) και πυρωμένου στους 550°C παρασκευάσματος (πράσινο) του δείγματος PK8 από το ρέμα Παλαιάς Καβάλας.



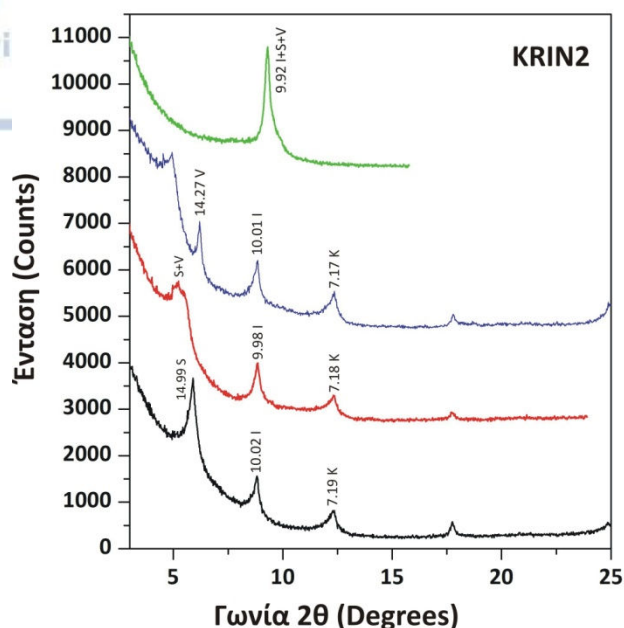
Σχήμα 6.9. Περιθλασιόγραμμα παράλληλα προσανατολισμένου (μαύρο), εμποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη (κόκκινο), κορεσμένου με Mg και γλυκερόλη (μπλε) και πυρωμένου στους 550°C παρασκευάσματος (πράσινο) του δείγματος Z4 από το ρέμα Ζυγού.



Σχήμα 6.10. Περιθλασιόγραμμα παράλληλα προσανατολισμένου (μαύρο), εμποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη (κόκκινο), κορεσμένου με Mg και γλυκερόλη (μπλε) και πυρωμένου στους 550°C παρασκευάσματος (πράσινο) του δείγματος KR6 από το ρέμα Κρυονερίου.



Σχήμα 6.11. Περιθλασιόγραμμα παράλληλα προσανατολισμένου (μαύρο), εμποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη (κόκκινο), κορεσμένου με Mg και γλυκερόλη (μπλε) και πυρωμένου στους 550°C παρασκευάσματος (πράσινο) του δείγματος F2 από το ρέμα Φιλίππων.



Σχήμα 6.12. Περιθλασιόγραμμα παράλληλα προσανατολισμένου (μαύρο), εμποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη (κόκκινο), κορεσμένου με Mg και γλυκερόλη (μπλε) και πυρωμένου στους 550°C παρασκευάσματος (πράσινο) του δείγματος KRIN2 από το ρέμα Κρηνίδων.

Η παρουσία του ιλλίτη ταυτοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα με την κύρια και ισχυρή του ανάκλαση d_{001} στα 10Å περίπου. Η κύρια αυτή ανάκλαση του ιλλίτη δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή μετά από εμποτισμό με αιθυλενογλυκόλη και μετά από κορεσμό με Mg και γλυκερόλη αλλά ούτε και μετά την πύρωση στους 550°C. Ωστόσο η ενίσχυση της κύριας ανάκλασης του ιλλίτη που παρατηρείται κατόπιν της πύρωσης στους 550°C οφείλεται στη συρρίκνωση του σμεκτίτη και του βερμικουλίτη λόγω της αφυδάτωσής τους κατά τη θέρμανση (Moore and Reynolds 1997).

Η ταυτοποίηση του βερμικουλίτη πραγματοποιήθηκε κυρίως με την ανάκλασή του η οποία στο κορεσμένο με Mg και γλυκερόλη παρασκεύασμα (μπλε γραμμή) παραμένει σταθερή στα 14Å περίπου και δεν μετατοπίζεται (Thorez, 1976).

Στα εμποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη παρασκευάσματα παρατηρείται επιπλέον είτε ένα ζεύγος ανακλάσεων (Σχ. 6.8.) είτε μια ασύμμετρη ανάκλαση μεταξύ των 14Å και 15.5Å. Αντίστοιχα, στα πυρωμένα στους 550°C παρασκευάσματα που παρουσιάζονται με την πράσινη γραμμή (Σχ. 6.8. έως 6.11.), παρατηρήθηκε ανάκλαση μεταξύ 11.7Å και 12.2Å σε όλα τα δείγματα με εξαίρεση το δείγμα KRIN2. Αυτή η ανάκλαση αποδίδεται σε μία είτε σμεκτιτική είτε βερμικουλιτική φάση που περιέχει ένα ενδοστρωματωμένο φύλλο υδροξυλίων (hydroxy-interlayered phase/HIP) και η οποία αποτελεί μία ενδιάμεση δομή προς τον χλωρίτη. Είναι καθαρά εδαφολογικό χαρακτηριστικό και η ύπαρξή της είναι ένδειξη εδαφογένεσης (Allen and Hajeh 1989, Barnhisel and Bertsch 1989).

Πιθανή είναι η και συμμετοχή του καολινίτη ($d_{001}=7.12\text{\AA}$, $d_{002}=3.57\text{\AA}$) αν και η διάκριση του από τον χλωρίτη θα απαιτούσε την επεξεργασία με διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), κατά την οποία προκαλείται χαρακτηριστική μετατόπιση 1^{ης} τάξης διευκολύνοντας τον διαχωρισμό τους. Έτσι η

διάκριση των δύο ορυκτών γίνεται εύκολα από τις ανακλάσεις στις $\approx 25^\circ$. Ο καολινίτης εμφανίζει τη 002 στις $\approx 25-25^\circ$ ($3.57-3.59\text{\AA}$) ενώ ο χλωρίτης στις $\approx 24.8^\circ$ ($3.53-3.55\text{\AA}$).

Σε ένα μόνο δείγμα, το F2 (Σχ. 6.11) αναγνωρίστηκε τάλκης από την χαρακτηριστική του ανάκλαση στα $\approx 9.3\text{\AA}$. Στο συγκεκριμένο περιθλασιόγραμμα η ανάκλαση εμφανίζεται στα $9.36\text{\AA}$ και δεν μετατοπίζεται κατόπιν καμίας κατεργασίας, παρά μόνο ελάχιστα στα $9.32\text{\AA}$ μετά την πύρωση στους 550°C . Η ύπαρξη τάλκη πιθανώς αποδίδεται στην περιορισμένη εμφάνιση αμφιβολιτικών φακών στα σχιστολιθικά πετρώματα του υποβάθρου της περιοχής έρευνας.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε ήδη το δείγμα KRIN2 παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Περιέχει ιλλίτη ενώ η επικρατούσα διογκώσιμη φάση είναι σμεκτίτης αλλά και βερμικουλίτης (Σχ. 6.12.). Επίσης η χαρακτηριστική ανάκλαση στα $\approx 7.2\text{\AA}$ πιθανώς αποδίδεται στον καολινίτη. Ωστόσο η απουσία της στο πυρωμένο στους 550°C παρασκεύασμα (πράσινη γραμμή) χρήζει περαιτέρω διερεύνησης για το αν αποδίδεται στον χλωρίτη ή στον καολινίτη.

6.2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η μελέτη κάτω από το μεταλλογραφικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε ότι τα ιζήματα της περιοχής έρευνας περιέχουν μία σειρά μεταλλικών ορυκτών. Πρόκειται κυρίως για οξειδία του Mn και Fe αλλά και Fe-Mn, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να περιέχουν As, Pb ή/και Zn. Τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν είναι κυρίως σιδηροπυρίτης (Py), γαληνίτης (Ga), λειμωνίτης (Lim), αιματίτης (Ht), μαγνητίτης (Mt) και τιτανίτης (Tit).

Τα οξειδία-Mn εμφανίζονται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο με ανοικτό τεφρό χρώμα. Η αναγνώρισή τους έγινε κυρίως με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Σχ. 6.13. και 6.14.). Η χημική σύσταση των οξειδίων-Mn αποτελείται από 75.99% έως 92.50% MnO. Περιέχουν επίσης PbO από 5.73% έως 8.61% και FeO από 2.32% έως 6.70%. Στα οξειδία-Mn προσδιορίστηκε ακόμη BaO έως 6.07%. Μερικές φορές στη σύστασή τους συμμετέχουν σε μικρά ποσοστά TiO_2 (2.15%) και 0.92% As_2O_3 (Πίν. 6.1.).

Τα οξειδία Fe-Mn επίσης εμφανίζονται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο με ανοικτό τεφρό έως λευκότεφρο χρώμα (Σχ. 6.15.). Η κρυσταλλικότητά τους είναι χαμηλή και για αυτό το λόγο κυρίως η παρατήρησή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο βοήθησε στην αναγνώρισή τους. Η σύσταση των οξειδίων Fe-Mn αποτελείται κυρίως από MnO (55.27% έως 87.49%) και σε μικρότερο ποσοστό από FeO (17.56% έως 36.12%). Στις περισσότερες περιπτώσεις περιέχουν ελάχιστο CaO (0.88% έως 1.12%). Σε μικρά ποσοστά συμμετέχουν επίσης As_2O_3 έως 3.27% και ZnO έως 4.10% (Πίν. 6.2.).

Ο σιδηροπυρίτης εντοπίζεται κυρίως υπό μορφή μικρών υπιδιόμορφων κρυστάλλων (Σχ. 6.16. και 6.17.). Πρόκειται για τυπικό σιδηροπυρίτη με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 44.68-46.09% για τον Fe και από 53.91-55.32% για το S (Πίν. 6.3.).

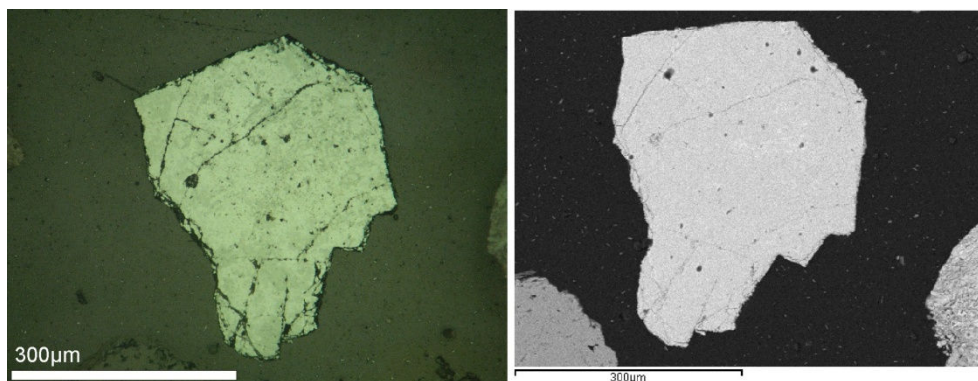
Στα περιθώρια ενός κόκκου σιδηροπυρίτη εντοπίστηκε σε περιορισμένη έκταση γαληνίτης (Σχ. 6.16.), με τα ποσοστά των Pb, S και Fe να είναι 81.81%, 15.21% και 2.98%, αντίστοιχα (Πίν. 6.4.).

Ο λειμωνίτης εμφανίζεται συχνά ως υπόλειμμα οξείδωσης κρυστάλλων σιδηροπυρίτη, του οποία η χαρακτηριστική ιδιομορφία παρατηρείται (Σχ. 6.17. έως 6.20.). Το FeO στη σύσταση του λειμωνίτη κυμαίνεται από 91.33% έως 95.09% (Πίν. 6.5.).

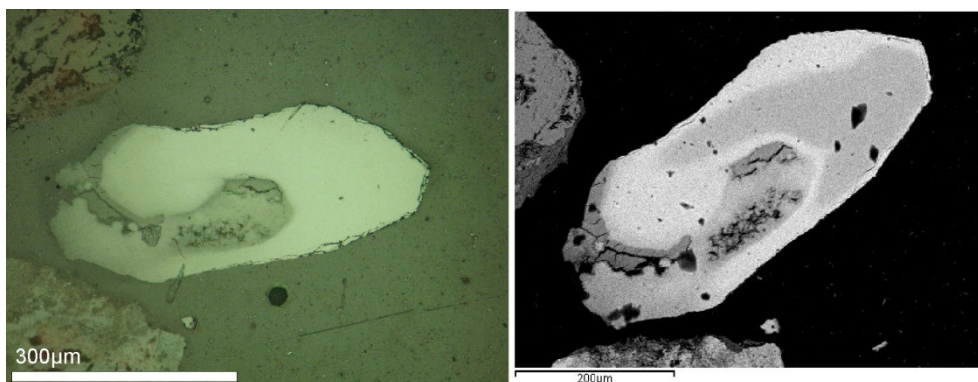
Ο αιματίτης αποτελεί προϊόν αλλοίωσης του μαγνητίτη, καταδεικνύοντας έτσι την έκθεσή του σε επιφανειακές συνθήκες και διατηρώντας το ιδιόμορφο έως υπιδιόμορφο σχήμα του (Σχ. 6.21. και 6.22.). Το σχήμα του είναι υπιδιόμορφο και στη σύστασή του το FeO κυμαίνεται από 91.24% έως 92.49% (Πίν. 6.6.).

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.23., το σχήμα των κρυστάλλων μαγνητίτη που προσδιορίστηκαν στην περιοχή έρευνας παρουσιάζει μία ιδιομορφία. Όσον αφορά τη σύσταση του μαγνητίτη, αποτελείται κυρίως από FeO σε ποσοστό 89.57% (Πίν. 6.7.). Σε μικρότερες περιεκτικότητες προσδιορίστηκαν SiO₂ (4.58%), Al₂O₃ (4.04%) και CaO (1.01%).

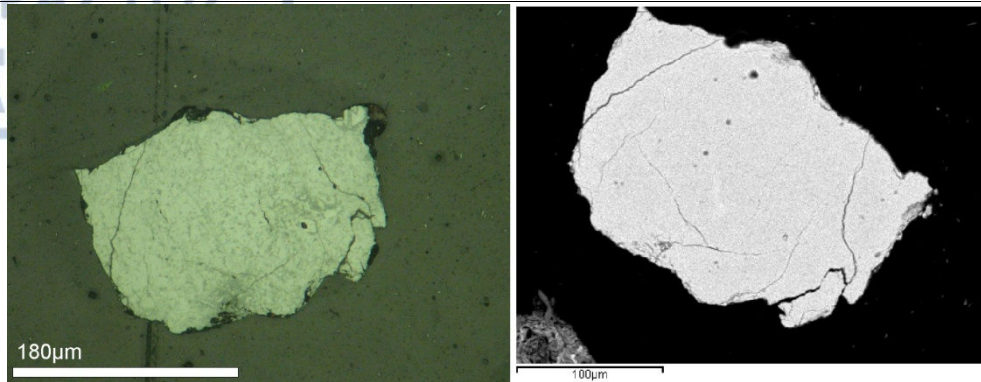
Τέλος, σε μία περίπτωση αναγνωρίστηκε τιτανίτης (Σχ. 6.24.). Το σχήμα του είναι υπιδιόμορφο και η σύστασή του αποτελείται από 38.70% TiO₂, 31.36% SiO₂, 28.46% CaO και 1.48 % Al₂O₃ (Πίν. 6.8.).



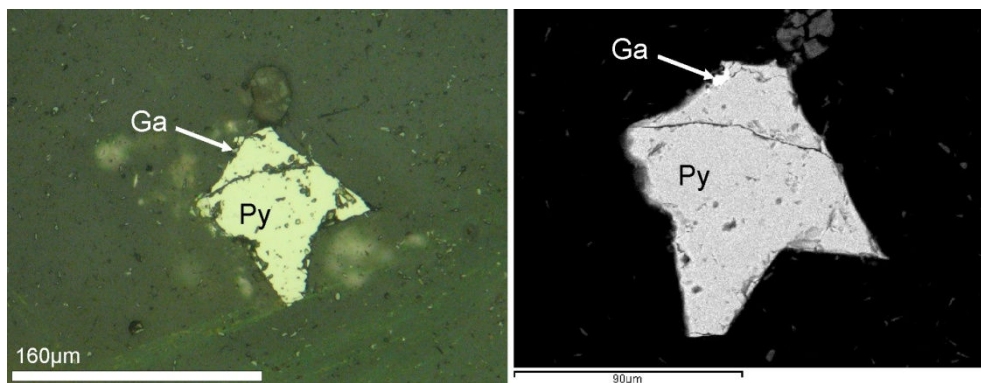
Σχήμα 6.13. Φωτογραφία οξειδίου του Mn στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



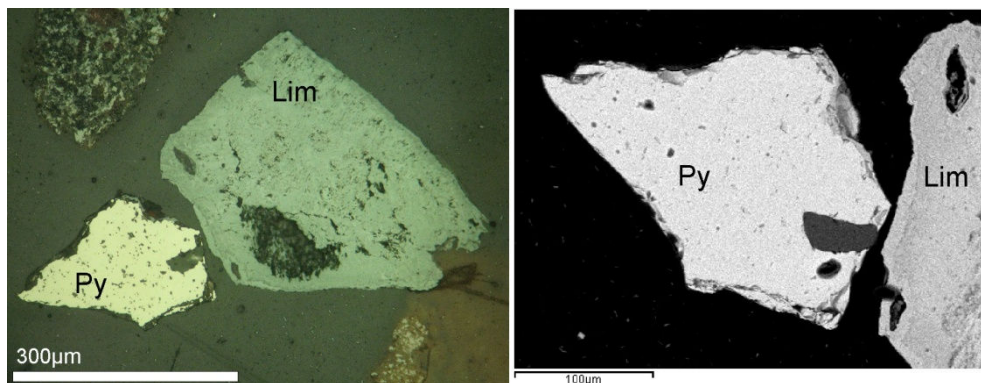
Σχήμα 6.14. Φωτογραφία οξειδίου του Mn στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



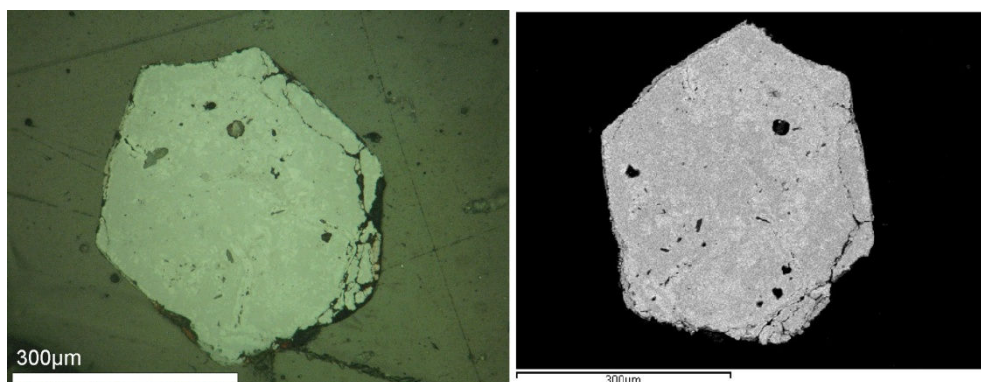
Σχήμα 6.15. Φωτογραφία οξειδίου Fe-Mn στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



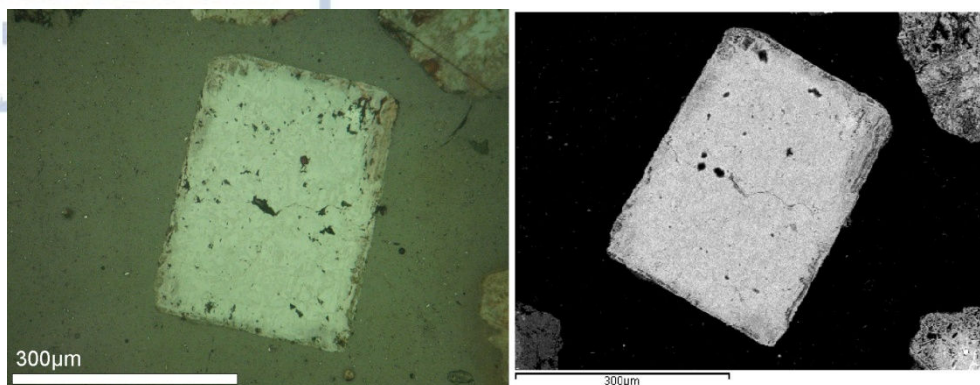
Σχήμα 6.16. Σιδηροπυρίτης (Py) και μικρή εμφάνιση γαληνίτη (Ga). Φωτογραφία στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



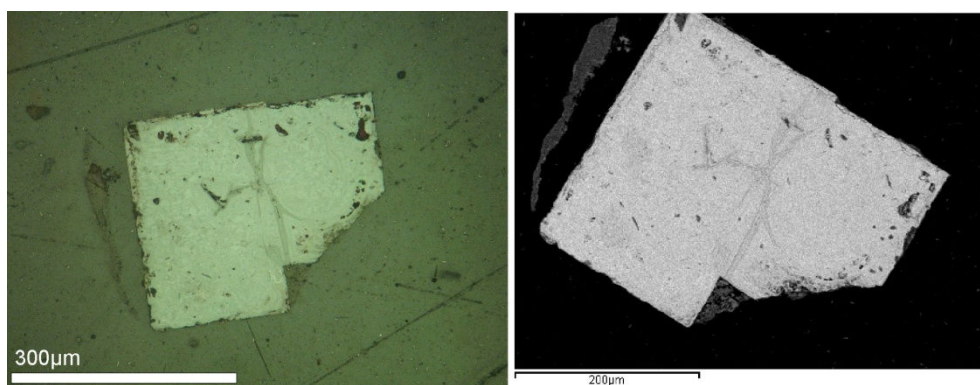
Σχήμα 6.17. Σιδηροπυρίτης (Py) και λειμωνίτης (Lim). Φωτογραφία στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



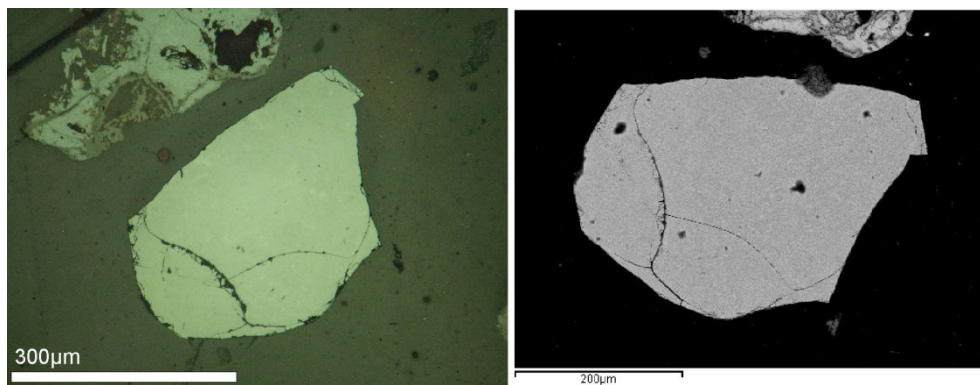
Σχήμα 6.18. Φωτογραφία λειμωνίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



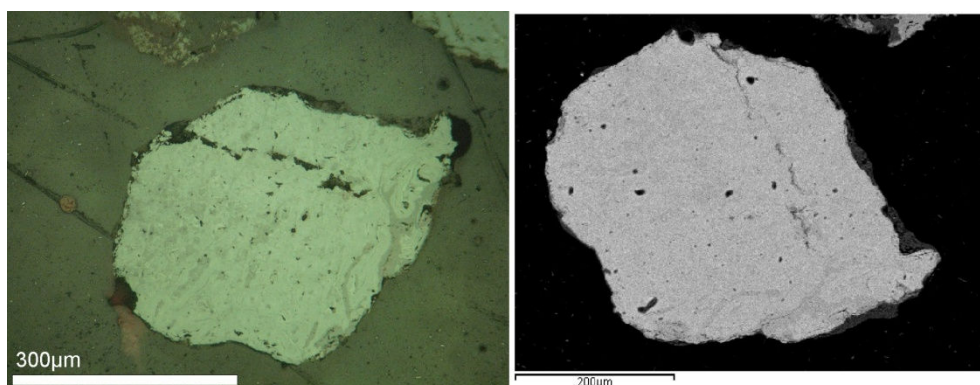
Σχήμα 6.19. Φωτογραφία λειμωνίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



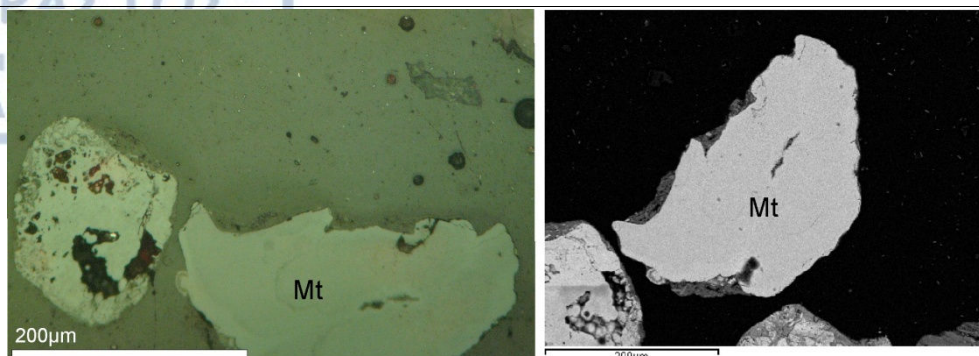
Σχήμα 6.20. Φωτογραφία λειμωνίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



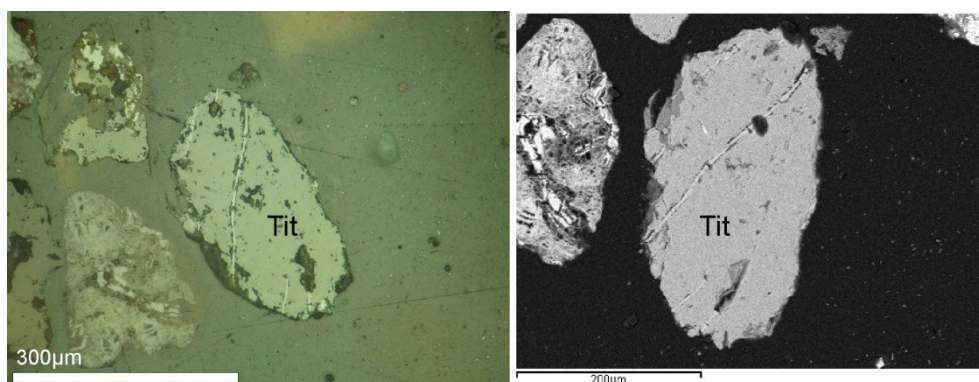
Σχήμα 6.21. Φωτογραφία αιματίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



Σχήμα 6.22. Φωτογραφία αιματίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



Σχήμα 6.23. Φωτογραφία μαγνητίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.



Σχήμα 6.24. Φωτογραφία τιτανίτη στο μεταλλογραφικό (αριστερά) και στο ηλεκτρονικό (δεξιά) μικροσκόπιο.

Πίνακας 6.1. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε οξείδια του Mn των ιζημάτων της περιοχής έρευνας.

Weight %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.15	0.00
MnO	92.50	78.10	82.31	79.49	75.99	85.65	84.08	84.03	82.77	76.40
FeO	6.70	3.34	3.42	2.93	3.19	0.00	0.00	2.32	0.00	3.58
As ₂ O ₃	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	5.77	3.22	5.23	6.05	3.32	3.51	4.68	0.00	6.07
PbO	0.00	8.13	0.00	8.61	8.12	0.00	0.00	0.00	8.28	5.73
ΣΥΝΟΛΟ	99.20	96.26	88.95	96.26	93.35	88.97	87.59	91.03	93.20	91.78

Πίνακας 6.2. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε οξείδια Fe-Mn από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1	2	3	4	5	6	7
MnO	55.27	66.81	82.44	80.96	87.49	74.84	76.68
FeO	36.12	30.88	17.56	17.73	10.50	22.50	17.37
ZnO	4.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₃	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.23
ΣΥΝΟΛΟ	98.76	97.69	100.00	98.69	97.99	97.34	96.28

Πίνακας 6.3. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε σιδηροπυρίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1	2	3	4
S	55.02	54.95	53.91	55.32
Fe	44.98	45.05	46.09	44.68
ΣΥΝΟΛΟ	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 6.4. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε γαληνίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1
S	15.21
Fe	2.98
Pb	81.81
ΣΥΝΟΛΟ	100.00

Πίνακας 6.5. Χημική σύσταση λειμωνίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FeO	91.33	92.69	93.95	92.50	93.77	94.27	95.09	93.75	93.38	92.13	94.19

Πίνακας 6.6. Χημική σύσταση αιματίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1	2
FeO	92.49	91.24

Πίνακας 6.7. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε μαγνητίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1
Al ₂ O ₃	4.04
SiO ₂	4.58
CaO	1.01
FeO	89.57
ΣΥΝΟΛΟ	99.20

Πίνακας 6.8. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων σε τιτανίτη από τα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Weight %	1
Al ₂ O ₃	1.48
SiO ₂	31.36
CaO	28.46
TiO ₂	38.70
ΣΥΝΟΛΟ	100.00

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει κατά το παρελθόν (Vavelidis et al. 1996a, Vavelidis 1996b, Vavelidis et al. 1997, Melfos et al. 2008, Vavelidis and Andreou 2008, Fornadel et al. 2011), τα πετρώματα στην ευρύτερη περιοχή των Φιλιππων φιλοξενούν 5 διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας που περιέχουν υψηλά ποσοστά Fe, Mn, Pb, Zn, As. Όσον αφορά τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν κατά την παρούσα έρευνα, η παρουσία τους δικαιολογείται καθώς υπάρχουν στα πετρώματα και στις μεταλλοφορίες που εμφανίζονται στην ευρύτερη περιοχή Καβάλας-Φιλιππων.

Στα ιζήματα της περιοχής έρευνας, εκτός από κρυσταλλικές φάσεις όπως σιδηροπυρίτης, μαγνητίτης και γαληνίτης, προσδιορίστηκαν οξείδια Fe ή/και Mn. Όπως φαίνεται από τη χημική σύσταση των τελευταίων (Πίν. 6.1 και 6.2.), περιέχουν συχνά και σε ίχνη As, Pb, Zn. Με βάση την βιβλιογραφία που παρατίθεται παρακάτω, η παρουσία αυτών των ιχνοστοιχείων συνδέεται με τα οξείδια Fe ή/και Mn.

Τα οξείδια αυτά είναι από τα βασικά συστατικά του εδάφους, ενώ τα συσσωματώματά τους είναι συνήθως χαμηλής κρυσταλλικότητας. Η ικανότητά τους να προσροφούν ανόργανους ρυπαντές τα καθιστά πιθανούς φορείς δυνητικά επιβλαβών ιχνοστοιχείων. Λόγω των φορτίων των οξειδίων Fe-Mn μπορούν να δεσμεύουν ιχνοστοιχεία, με τις συγκεντρώσεις να ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά: $Pb > Cd > Mn > Co > Ni > F$ (Nimforopoulos et al. 1997, Mulligan et al. 2001, Kabata-Pendias 2011, Gasparatos et al. 2012).

Επικεντρώνοντας στη σύνδεση των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας έρευνας στο πλεγμα των οξειδίων Fe ή/και Mn, η παρουσία As στα επιφανειακά ιζήματα επηρεάζεται σημαντικά από αυτά καθώς οι ενώσεις του δεσμεύονται κυρίως μέσω της προσρόφησης από οξείδια μετάλλων και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Επίσης η συμπεριφορά του επηρεάζεται από χημικά στοιχεία όπως ο Fe, το Al και το Mn ενώ συνδέεται τόσο με κρυσταλλικά, όσο και με άμορφα οξείδια του Fe (Smedley and Kinniburgh 2002, Deschamps et al. 2003, Violante et al. 2008).

Η συγκέντρωση του Pb στα επιφανειακά ιζήματα συνδέεται επίσης ισχυρά με οξείδια και υδροξείδια των Fe ή/και Mn. Μπορεί ακόμη να δεσμεύεται από ανθρακικά και φωσφορικά σωματίδια, με τις συγκεντρώσεις του να είναι αυξημένες στα επιφανειακά ιζήματα λόγω της οργανικής ουσίας (Mulligan et al. 2001, Kabata-Pendias 2011). Τέλος ο Zn προσροφάται τόσο από τα ανόργανα όσο και από τα οργανικά συστατικά του εδάφους. Συγκεκριμένα προσροφάται από την οργανική ύλη, από τα ανθρακικά και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά αλλά και από τα οξείδια Fe-Mn. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να ακινητοποιηθεί κοντά στην επιφάνεια (Perelomov and Kandeler 2006, Kabata-Pendias 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής συλλέχθηκαν συνολικά 17 δείγματα πετρωμάτων από την ευρύτερη περιοχή έρευνας. Ειδικότερα πρόκειται για 6 δείγματα μαρμάρων, 7 δείγματα σχιστολίθων, 2 δείγματα γνευσίων και 2 δείγματα γρανίτη (Σχ. 4.3., Πίν. 4.1.).

Το παρόν κεφάλαιο περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων πετρώματος καθώς και των διαγραμμάτων τους (θηκογράμματα). Επίσης γίνεται σύγκριση των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα με τιμές που προτείνονται για τη μέση περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών στον φλοιό της Γης. Κατόπιν παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικοί χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ληφθέντα δείγματα.

7.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

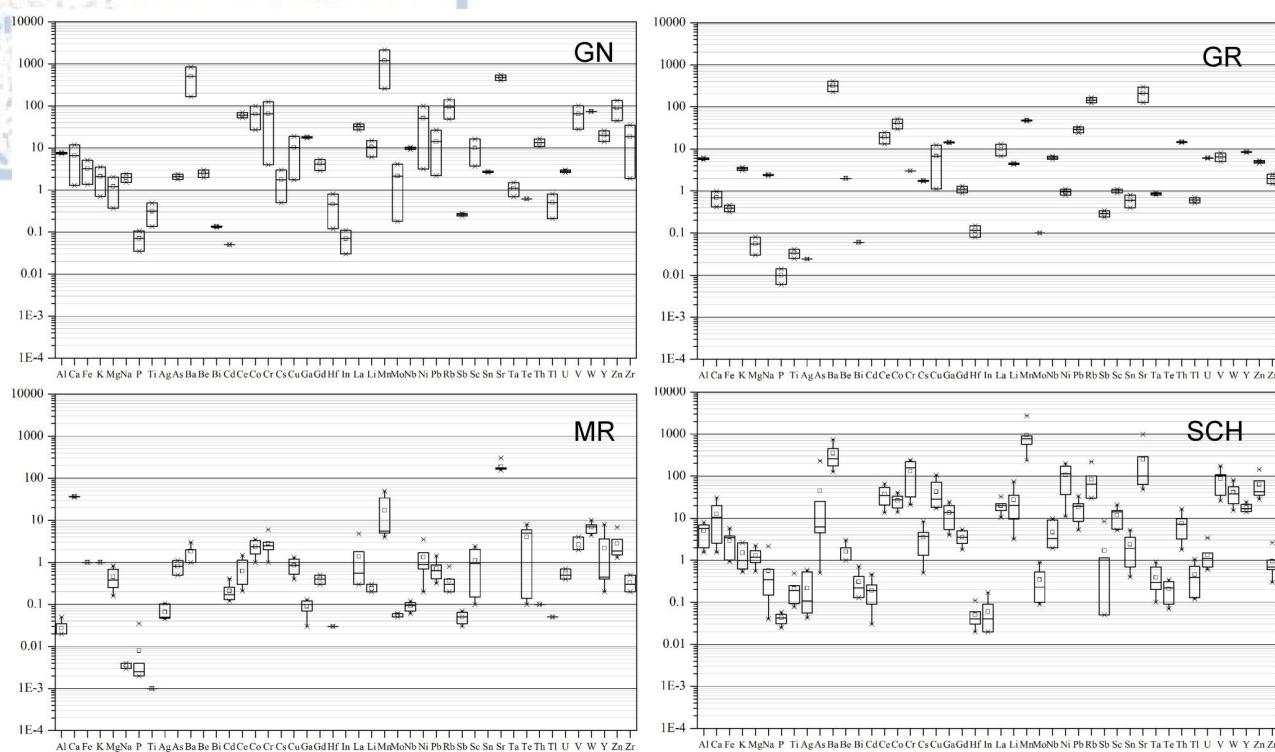
Τα πετρώματα της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε 59 χημικά στοιχεία. Συγκεκριμένα πρόκειται για 9 κύρια στοιχεία (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti) και 50 ιχνοστοιχεία (Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, ο προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS).

Στον Πίνακα 7.1. παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης στα πετρώματα. Η μέση τιμή του κάθε στοιχείου δίνεται τόσο ανά ομάδα πετρώματος, όσο και στο σύνολο των δειγμάτων. Επίσης στο Σχήμα 7.1. παρουσιάζεται η συνολική εικόνα της περιεκτικότητας των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν σε κάθε ομάδα πετρώματος.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στο σύνολο των πετρωμάτων, το Ca και είναι το επικρατέστερο στοιχείο με μέση τιμή 18.83wt%. Το δεύτερο πιο επικρατές στοιχείο με βάση τη μέση τιμή τους είναι το Al (4.15wt%) και ακολουθούν ο Fe (2.51wt%) και το K (1.95wt%). Η μέση τιμή της περιεκτικότητας των πετρωμάτων σε Mg ανέρχεται στα 0.84wt%, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμή για το Na είναι 0.75wt% και για το S είναι 0.64wt%. Τέλος, αρκετά χαμηλότερες είναι οι περιεκτικότητες των Ti και P με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεών τους να προσδιορίζεται στα 0.18wt% και 0.03wt%, αντίστοιχα (Σχ. 7.1. και Πίν. 7.1.).

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας και στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπ. απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, εύρος) αυτών.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Όριο ανχνευσιμότητας	Μάρμαρα		Σχιστολίθοι		Γρανίτες		Γνεύσαιοι		Σύνολο πετρωμάτων						
			N	Μέση τιμή	N	Μέση τιμή	N	Μέση τιμή	N	Μέση τιμή	N	Μέση τιμή	SD	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Εύρος
Al	wt %	0.02	4	0.03	7	5.04	2	5.84	2	7.55	15	4.15	3.14	5.53	0.02	7.99	7.97
Ca	wt %	0.02	6	36.45	7	12.42	2	0.70	2	6.58	17	18.83	15.41	14.24	0.42	37.26	36.84
Fe	wt %	0.02	0	-	7	2.91	2	0.39	2	3.24	11	2.51	1.89	2.00	0.32	5.70	5.38
K	wt %	0.02	0	-	7	1.50	2	3.39	2	2.11	11	1.95	1.22	2.19	0.53	3.63	3.10
Mg	wt %	0.02	6	0.45	7	1.29	2	0.06	2	1.21	17	0.84	0.69	0.69	0.03	2.23	2.20
Na	wt %	0.002	6	0.004	7	0.560	2	2.405	2	1.985	17	0.748	0.991	0.164	0.003	2.474	2.471
P	wt %	0.001	6	0.008	7	0.042	2	0.010	2	0.071	17	0.030	0.028	0.031	0.002	0.106	0.104
S	wt %	0.04	0	-	1	0.64	0	-	0	-	1	0.64	-	0.64	0.64	0.64	0.00
Ti	wt %	0.001	1	0.001	7	0.214	2	0.033	2	0.313	12	0.182	0.165	0.140	0.001	0.490	0.489
Ag	ng/g (ppb)	20.00	6	66.50	7	215.71	1	24.00	0	-	14	138.07	178.98	58.00	24.00	579.00	555.00
As	μg/g (ppm)	0.20	2	0.80	6	45.30	0	-	2	2.10	10	27.76	71.19	3.45	0.50	229.30	228.80
Ba	μg/g (ppm)	1.00	6	1.83	7	348.00	2	316.50	2	505.00	17	240.59	261.85	177.00	1.00	843.00	842.00
Be	μg/g (ppm)	1.00	0	-	5	1.60	2	2.00	2	2.50	9	1.89	0.78	2.00	1.00	3.00	2.00
Bi	μg/g (ppm)	0.04	0	-	7	0.31	1	0.06	2	0.14	10	0.25	0.19	0.18	0.06	0.71	0.65
Cd	μg/g (ppm)	0.02	6	0.21	7	0.19	0	-	2	0.05	15	0.18	0.13	0.15	0.03	0.46	0.43
Ce	μg/g (ppm)	0.02	6	0.62	7	37.59	2	18.86	2	61.07	17	25.10	24.38	20.58	0.21	69.68	69.47
Co	μg/g (ppm)	0.20	6	2.35	7	26.54	2	40.60	2	63.25	17	23.98	24.77	24.40	1.00	99.30	98.30
Cr	μg/g (ppm)	1.00	6	2.83	7	131.00	2	3.00	2	65.00	17	62.94	88.90	6.00	1.00	241.00	240.00
Cs	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	3.53	2	1.75	2	1.75	11	2.88	2.29	2.20	0.50	8.40	7.90
Cu	μg/g (ppm)	0.02	6	0.85	7	42.42	2	6.72	2	10.30	17	19.77	28.82	12.30	0.40	106.44	106.04
Dy	μg/g (ppm)	0.10	2	0.30	7	3.13	2	1.20	2	3.70	13	2.48	1.52	2.60	0.20	4.80	4.60
Er	μg/g (ppm)	0.10	2	0.30	7	1.76	2	0.90	2	2.00	13	1.44	0.73	1.50	0.20	2.50	2.30
Eu	μg/g (ppm)	0.10	1	0.10	7	0.84	2	0.30	2	0.85	12	0.69	0.36	0.70	0.10	1.20	1.10
Ga	μg/g (ppm)	0.02	5	0.09	7	13.47	2	14.27	2	17.94	16	9.95	8.37	13.04	0.03	24.00	23.97
Gd	μg/g (ppm)	0.10	2	0.40	7	3.50	2	1.10	2	4.10	13	2.75	1.77	2.60	0.30	5.40	5.10
Hf	μg/g (ppm)	0.02	1	0.03	7	0.05	2	0.12	2	0.46	12	0.13	0.22	0.06	0.02	0.80	0.78
Ho	μg/g (ppm)	0.10	1	0.20	7	0.61	2	0.30	2	0.65	12	0.53	0.21	0.50	0.20	0.90	0.70
In	μg/g (ppm)	0.01	0	-	7	0.06	0	-	2	0.07	9	0.06	0.05	0.04	0.02	0.17	0.15
La	μg/g (ppm)	0.10	6	1.38	7	19.63	2	9.85	2	32.35	17	13.54	11.90	12.90	0.30	37.50	37.20
Li	μg/g (ppm)	0.10	5	0.24	7	27.21	2	4.45	2	10.50	16	13.85	19.66	5.35	0.20	73.60	73.40
Lu	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	0.20	2	0.25	2	0.25	11	0.22	0.06	0.20	0.10	0.30	0.20
Mn	μg/g (ppm)	2.00	6	17.17	7	957.86	2	47.00	2	1204.00	17	547.65	788.12	238.00	4.00	2715.00	2711.00
Mo	μg/g (ppm)	0.05	3	0.06	7	0.34	1	0.10	2	2.16	13	0.54	1.11	0.16	0.05	4.13	4.08
Nb	μg/g (ppm)	0.04	6	0.09	7	4.62	2	6.15	2	9.84	17	3.82	3.87	2.69	0.06	10.43	10.37
Nd	μg/g (ppm)	0.10	6	0.75	7	18.81	2	7.35	2	26.10	17	11.95	10.76	9.30	0.10	29.70	29.60
Ni	μg/g (ppm)	0.10	6	1.32	7	106.14	2	0.95	2	51.05	17	50.29	71.22	3.50	0.20	200.90	200.70
Pb	μg/g (ppm)	0.02	6	0.71	7	18.23	2	28.83	2	14.37	17	12.84	12.40	8.38	0.32	33.55	33.23
Pr	μg/g (ppm)	0.10	3	0.23	7	4.61	2	1.75	2	7.00	14	3.61	2.75	3.45	0.20	8.00	7.80
Rb	μg/g (ppm)	0.10	6	0.37	7	83.24	2	144.90	2	94.60	17	62.58	67.00	48.60	0.20	218.20	218.00
Re	μg/g (ppm)	0.002	1	0.002	2	0.004	0	-	1	0.005	4	0.004	0.002	0.004	0.002	0.005	0.003
Sb	μg/g (ppm)	0.02	4	0.05	7	1.68	2	0.29	2	0.26	15	0.87	2.11	0.24	0.03	8.38	8.35
Sc	μg/g (ppm)	0.10	4	1.10	7	11.70	2	1.00	2	9.95	15	7.21	6.95	5.20	0.10	20.80	20.70
Se	μg/g (ppm)	0.30	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	-	-	0.00	0.00	0.00
Sm	μg/g (ppm)	0.10	2	0.35	7	3.93	2	1.35	2	4.80	13	3.12	2.01	3.20	0.30	6.10	5.80
Sn	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	2.40	2	0.60	2	2.70	11	2.13	1.54	1.90	0.40	5.20	4.80
Sr	μg/g (ppm)	1.00	6	191.17	7	251.57	2	212.50	2	476.00	17	252.06	230.87	176.00	48.00	995.00	947.00
Ta	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	0.39	2	0.85	2	1.10	11	0.60	0.42	0.70	0.10	1.50	1.40
Tb	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	0.37	0	-	2	0.55	9	0.41	0.21	0.40	0.10	0.70	0.60
Te	μg/g (ppm)	0.05	6	4.01	7	0.21	0	-	1	0.61	14	1.87	2.78	0.31	0.07	7.96	7.89
Th	μg/g (ppm)	0.10	1	-	7	7.50	2	14.55	2	13.60	12	9.08	5.66	8.80	0.10	16.40	16.30
Tl	μg/g (ppm)	0.05	1	-	7	0.45	2	0.61	2	0.51	12	0.45	0.31	0.46	0.05	1.05	1.00
Tm	μg/g (ppm)	0.10	0	-	7	0.29	2	0.20	2	0.25	11	0.26	0.07	0.30	0.20	0.40	0.20
U	μg/g (ppm)	0.10	3	0.53	7	1.34	2	6.10	2	2.80	14	2.06	1.96	1.15	0.40	6.20	5.80
V	μg/g (ppm)	1.00	3	2.67	7	86.57	2	6.50	2	65.00	14	54.07	54.45	31.50	2.00	173.00	171.00
W	μg/g (ppm)	0.10	6	6.87	6	41.47	0	-	1	73.80	13	27.98	27.03	15.30	4.40	80.00	75.60
Y	μg/g (ppm)	0.10	6	2.18	7	17.97	2	8.40	2	19.85	17	11.49	8.56	14.10	0.20	25.60	25.40
Yb	μg/g (ppm)	0.10	2	0.25	7	1.51	2	1.30	2	1.95	13	1.35	0.63	1.50	0.20	2.30	2.10
Zn	μg/g (ppm)	0.20	6	2.80	7	62.57	2	4.95	2	89.45	17	37.86	45.32	28.20	1.30	144.20	142.90
Zr	μg/g (ppm)	0.20	3	0.33	7	0.94	2	2.00	2	18.40	14	3.46	9.08	0.75	0.20	34.90	34.70



Σχήμα 7.1. Θηκογράμματα συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-MS στα πετρώματα της περιοχής έρευνας (GN: γνεύσιοι, GR: γρανίτες, MR: μάρμαρα, SCH: σχιστόλιθοι).

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο σύνολο των πετρωμάτων, οι υψηλότερες προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Mn, Sr και Ba με εύρος τιμών 4-2715μg/g, 48-995μg/g και 1-843μg/g, αντίστοιχα (Σχ. 7.1. και Πίν. 7.1.).

Με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά : Mn (547.65μg/g) > Sr (252.06μg/g) > Ba (240.59μg/g) > Cr (62.94μg/g) > Rb (62.58μg/g) > V (54.07μg/g) > Ni (50.29μg/g) > Zn (37.86μg/g) > W (27.98μg/g) > As (27.76μg/g) > Ce (25.10μg/g) > Co (23.98μg/g) > Cu (19.77μg/g) > Li (13.85μg/g) > La (13.54μg/g) > Pb (12.84μg/g) > Nd (11.95μg/g) > Y (11.49μg/g) > Ga (9.95μg/g) > Th (9.08μg/g) > Sc (7.21μg/g) > Nb (3.82μg/g) > Pr (3.61μg/g) > Zr (3.46μg/g) > Sm (3.12μg/g) > Cs (2.88μg/g) > Gd (2.75μg/g) > Dy (2.48μg/g) > Sn (2.13μg/g) > U (2.06μg/g) > Be (1.89μg/g) > Te (1.87μg/g) > Er (1.44μg/g) > Yb (1.35μg/g) > Sb (0.87μg/g) > Eu (0.69μg/g) > Ta (0.60μg/g) > Mo (0.54μg/g) > Ho (0.53μg/g) > Tl (0.45μg/g) > Tb (0.41μg/g) > Tm (0.26μg/g) > Bi (0.25 μg/g) > Lu (0.22μg/g) > Cd (0.18μg/g) > Ag (0.138μg/g) > Hf (0.13μg/g) > In (0.06μg/g) > Re (0.004μg/g).

Η ανάλυση των δειγμάτων πετρώματος πραγματοποιήθηκε προκειμένου οι τιμές τους να συγκριθούν με τις αντίστοιχες των ιζημάτων της περιοχής. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προκύπτει πως οι περιεκτικότητες των περισσότερων χημικών στοιχείων στο σύνολο των πετρωμάτων είναι φυσιολογικές.

Με βάση τις μέσες τιμές τα δείγματα των πετρωμάτων χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις Ca, δεδομένου ότι τα μάρμαρα επικρατούν στο υπόβαθρο της περιοχής. Στις αυξημένες περιεκτικότητες των στοιχείων Al, Fe και K συνεισφέρει η παρουσία των σχιστολιθικών και γνευσιακών πετρωμάτων, καθώς και τα αργιλικά ορυκτά που περιέχουν. Fe περιέχουν επίσης οι μεταλλοφορίες που φιλοξενούνται στις παραπάνω λιθολογικές ομάδες, όπως και Mn του οποίου οι περιεκτικότητες είναι αυξημένες. Υψηλές μέσες τιμές παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Sr και Ba. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές (Drury 1973, Simmons 1999) το Sr είναι σχετικά δυσκίνητο στοιχείο που συγκεντρώνεται σε μεταμορφωμένα πετρώματα σε συνδυασμό με το Ba. Επίσης οι συγκεντρώσεις του Sr συνδέονται με ανθρακικά και με αργιλικά ορυκτά στα οποία προσροφάται, καθώς και με την υποκατάστασή του από το Ba στα θειικά ορυκτά. Επομένως στα ανθρακικά πετρώματα και στους σχιστόλιθους παρατηρείται σχετικός εμπλουτισμός του Sr και του Ba. Επιπλέον, αυξημένες τιμές Ba συνδέονται με ανθρακικά πετρώματα που σχετίζονται με επίσης υψηλές συγκεντρώσεις σε Ca, Mg και Sr. Με βάση τα παραπάνω εξηγούνται οι περιεκτικότητες των πετρωμάτων της περιοχής (Kulp et al. 1952, Mielke 1979, Vavelidis et al. 1996a, 1997).

7.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΦΛΟΙΟ ΤΗΣ ΓΗΣ

Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στο σύνολο των δειγμάτων πετρώματος της περιοχής έρευνας, συγκρίθηκαν με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης, όπως αυτή προτείνεται από τους Taylor and McLennan (1985). Στον Πίνακα 7.2. αναφέρεται ακόμη και ένας παράγοντας εμπλουτισμού, όπως αυτός υπολογίστηκε στο κεφάλαιο 4.

Πίνακας 7.2. Σύγκριση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων στα πετρώματα της περιοχής έρευνας με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης.

Στοιχείο	(Taylor and McLennan 1985)	Παρούσα έρευνα	Συντελεστής εμπλουτισμού
	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης	Μέση τιμή συνόλου πετρωμάτων	
	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	
Ag	0.08	0.14	1.7
Al	84160	41466.67	0.5
As	1.00	27.76	27.8
Ba	250.00	240.59	1.0
Ca	52890	188317.65	3.6
Cd	0.10	0.18	1.8
Ce	33.00	25.10	0.8
Co	29.00	23.98	0.8
Cr	185.00	62.94	0.3
Cs	1.00	2.88	2.9
Cu	75.00	19.77	0.3
Fe	70760	25136.36	0.4
Ga	18.00	9.95	0.6
K	9130	19518.18	2.1
La	16.00	13.54	0.8
Li	13.00	13.85	1.1
Mg	31970	8388.24	0.3
Mn	1400.00	547.65	0.4
Mo	1.00	0.54	0.5
Na	23000	7481.76	0.3
Ni	105.00	50.29	0.5
P	1050	297.65	0.3
Pb	8.00	12.84	1.6
Rb	32.00	62.58	2.0
S	260	6400.00	24.6
Sb	0.20	0.87	4.4
Se	0.05	-	-
Sn	2.50	2.13	0.9
Sr	260.00	252.06	1.0
Th	3.50	9.08	2.6
Ti	5400.00	1823.33	0.3
U	0.91	2.06	2.3
V	230.00	54.07	0.2
W	1.00	27.98	28.0
Y	20.00	11.49	0.6
Zn	80.00	37.86	0.5
Zr	100.00	3.46	0.0

Με βάση το γεγονός αυτό, όταν η τιμή ενός παράγοντα εμπλουτισμού είναι κατά πολύ >1 , τότε σημαίνει πως το υπό μελέτη δείγμα είναι εμπλουτισμένο στο συγκεκριμένο χημικό στοιχείο για το οποίο γίνεται η σύγκριση. Ενώ όταν η τιμή του είναι κατά πολύ <1 , τότε είναι απεμπλουτισμένο στο συγκεκριμένο χημικό στοιχείο. Στον Πίνακα 7.2. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης και οι αντίστοιχοι παράγοντες εμπλουτισμού που υπολογίστηκαν.

Με βάση τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι τα πετρώματα της περιοχής έρευνας είναι λιγότερο εμπλουτισμένα σε Li, Pb, Ag και Cd καθώς οι παράγοντες εμπλουτισμού για αυτά τα στοιχεία είναι 1.1, 1.6, 1.7 και 1.8, αντίστοιχα. Περισσότερο εμπλουτισμένα κατά 2.0, 2.1, 2.3, 2.6, 2.9, 3.6 και 4.4 φορές είναι σε Rb, K, U, Th, Cs, Ca και Sb. Ιδιαίτερα εμπλουτισμένα είναι τα πετρώματα της περιοχής σε S (24.6 φορές, σε ένα δείγμα), σε As (27.8 φορές) και W (28.0 φορές).

Μετά τη σύγκριση του συνόλου των πετρωμάτων με τις ενιαίες τιμές που αναφέρονται από τους Taylor and McLennan (1985), έγινε και σύγκριση ανά τύπο πετρώματος με τις τιμές που αναφέρονται από τους Turekian and Wedepohl (1961). Σαν γενικό συμπέρασμα από αυτή τη σύγκριση προκύπτει ότι τα πετρώματα της περιοχής έρευνας είναι εμπλουτισμένα στα χημικά στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις και άρα υψηλή μέση τιμή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 7.3. για τα μάρμαρα, στον Πίνακα 7.4. για την ομάδα των σχιστολίθων και γνευσίων και στον Πίνακα 7.5. για τα δείγματα γρανίτη.

Με βάση τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι τα μάρμαρα είναι 1.2 φορές εμπλουτισμένα σε Ca, 1.4 φορές σε La, 5.3 φορές σε Cd και 6.7 φορές σε Ag. Ιδιαίτερα εμπλουτισμένα είναι σε W και Co με τους αντίστοιχους παράγοντες εμπλουτισμού να είναι 11.4 και 23.5 (Πίνακας 7.3.).

Από τη σύγκριση της μέσης περιεκτικότητας των δειγμάτων σχιστολίθων και γνευσίων της περιοχής έρευνας με τις τιμές που προτείνονται από τους Turekian and Wedepohl (1961) (Πίν. 7.4.) προέκυψε πως είναι οριακά εμπλουτισμένοι σε Cr (1.1 φορές) και Ni (1.2 φορές). Οι παράγοντες εμπλουτισμού είναι 1.2 για το Sr, 1.3 για το Mn και το Na και 1.8 για το As. Περισσότερο εμπλουτισμένοι είναι σε Co (2.4 φορές), Ag (3.1 φορές) και Ca (4.3 φορές). Τέλος, ιδιαίτερα εμπλουτισμένη είναι αυτή η ομάδα πετρωμάτων σε W με τον αντίστοιχο παράγοντα εμπλουτισμού να ανέρχεται στο 32, κάτι που διαπιστώθηκε και για την ομάδα των μαρμάρων (Πίν. 7.4.).

Η μέση τιμή της περιεκτικότητας των γρανιτικών δειγμάτων συγκρίθηκε με τις αντίστοιχες που προτείνονται τόσο για high-Ca όσο και για low-Ca γρανίτες (Πίν. 7.5.).

Πίνακας 7.3. Σύγκριση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων στα μάρμαρα της περιοχής έρευνας με την αντίστοιχη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης.

Παράμετρος	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης (Turekian and Wedepohl 1961)	Παρούσα έρευνα	Παράγοντας εμπλουτισμού
	Ανθρακικά	Μέση τιμή μαρμάρων	
	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	
Ag	0.01	0.067	6.7
Al	4200	275.000	0.1
As	1	0.800	0.8
Ba	10	1.833	0.2
Ca	302300	364450.000	1.2
Cd	0.04	0.210	5.3
Ce	11.5	0.618	0.1
Co	0.1	2.350	23.5
Cr	11	2.833	0.3
Cs	0.1	-	-
Cu	4	0.852	0.2
Fe	3800	-	-
Ga	4	0.090	0.0
K	2700	-	-
La	1	1.383	1.4
Li	5	0.240	0.0
Mg	47000	4483.333	0.1
Mn	1100	17.167	0.0
Mo	0.4	0.057	0.1
Na	400	36.667	0.1
Ni	20	1.317	0.1
P	400	80.000	0.2
Pb	9	0.713	0.1
Rb	3	0.367	0.1
S	1200	-	-
Sb	0.2	0.050	0.3
Se	0.08	-	-
Sn	0.1	-	-
Sr	610	191.167	0.3
Th	47	-	-
Ti	400	-	-
U	2.2	0.533	0.2
V	20	2.667	0.1
W	0.6	6.867	11.4
Y	30	2.183	0.1
Zn	20	2.800	0.1
Zr	19	0.333	0.0

Πίνακας 7.4. Σύγκριση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων στους σχιστόλιθους και γνεύσιους της περιοχής έρευνας με την αντίστοιχη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης.

Παράμετρος	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης (Turekian and Wedepohl 1961)	Παρούσα έρευνα			Παράγοντας εμπλουτισμού
	Σχιστόλιθοι	Μέση τιμή σχιστολίθων	Μέση τιμή γνευσίων	Μέση τιμή σχιστολίθων+γνευσίων	
	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	
Ag	0.07	0.216	-	0.216	3,1
Al	80000	50442.857	75500.000	62971.429	0,8
As	13	45.300	2.100	23.700	1,8
Ba	580	348.000	505.000	426.500	0,7
Ca	22100	124185.714	65750.000	94967.857	4,3
Cd	0.3	0.190	0.050	0.120	0,4
Ce	59	37.587	61.070	49.329	0,8
Co	19	26.543	63.250	44.896	2,4
Cr	90	131.000	65.000	98.000	1,1
Cs	5	3.529	1.750	2.639	0,5
Cu	45	42.417	10.300	26.359	0,6
Fe	47200	29142.857	32350.000	30746.429	0,7
Ga	19	13.473	17.940	15.706	0,8
In	0.1	0.060	0.070	0.065	0,7
K	26600	14985.714	21050.000	18017.857	0,7
La	92	19.629	32.350	25.989	0,3
Li	66	27.214	10.500	18.857	0,3
Mg	15000	12928.571	12050.000	12489.286	0,8
Mn	850	957.857	1204.000	1080.929	1,3
Mo	2.6	0.344	2.155	1.250	0,5
Na	9600	5598.571	19845.000	12721.786	1,3
Ni	68	106.143	51.050	78.596	1,2
P	700	424.286	705.000	564.643	0,8
Pb	20	18.229	14.370	16.299	0,8
Rb	140	83.243	94.600	88.921	0,6
S	2400	564.706	-	564.706	0,2
Sb	1.5	1.684	0.260	0.972	0,6
Se	0.6	-	-	-	-
Sn	6	2.400	2.700	2.550	0,4
Sr	300	251.571	476.000	363.786	1,2
Th	12	7.500	13.600	10.550	0,9
Ti	4600	2137.143	3125.000	2631.071	0,6
U	3.7	1.343	2.800	2.071	0,6
V	130	86.571	65.000	75.786	0,6
W	1.8	41.467	73.800	57.633	32,0
Y	26	17.971	19.850	18.911	0,7
Zn	95	62.571	89.450	76.011	0,8
Zr	160	0.943	18.400	9.671	0,1

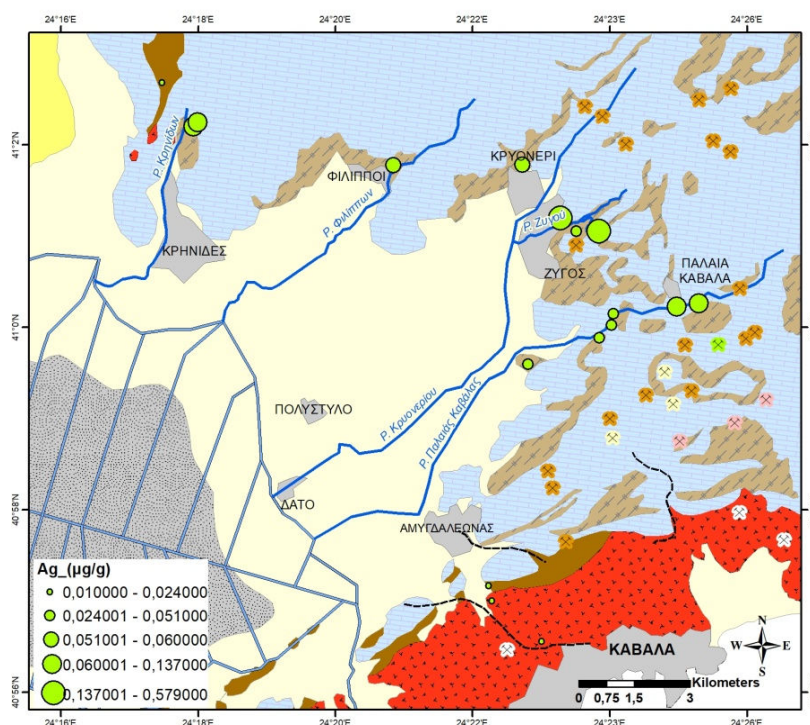
Πίνακας 7.5. Σύγκριση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων στα δείγματα γρανίτη της περιοχής έρευνας με την αντίστοιχη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης.

Παράμετρος	Μέση Περιεκτικότητα Φλοιού της Γης (Turekian and Wedepohl 1961)		Παρούσα έρευνα	Παράγοντας εμπλουτισμού (high-Ca)	Παράγοντας εμπλουτισμού (low-Ca)
	Γρανίτες (high-Ca)	Γρανίτες (low-Ca)	Μέση τιμή γρανιτών		
	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)	μg/g (ppm)		
Ag	0.05	0.04	0.024	0.5	0.6
Al	82000	72000	58400.000	0.7	0.8
As	1.9	1.5	-	-	-
Ba	420	840	316.500	0.8	0.4
Ca	25300	5100	6950.000	0.3	1.4
Cd	0.13	0.1	-	-	-
Ce	81	92	18.855	0.2	0.2
Co	7	1	40.600	5.8	40.6
Cr	22	4.1	3.000	0.1	0.7
Cs	2	4	1.750	0.9	0.4
Cu	30	10	6.715	0.2	0.7
Fe	29600	14200	3900.000	0.1	0.3
Ga	17	17	14.265	0.8	0.8
In	-	0.26		-	0.0
K	25200	42000	33850.000	1.3	0.8
La	45	55	9.850	0.2	0.2
Li	24	40	4.450	0.2	0.1
Mg	9400	1600	550.000	0.1	0.3
Mn	540	390	47.000	0.1	0.1
Mo	1	1.3	0.100	0.1	0.1
Na	28400	25800	24045.000	0.8	0.9
Ni	15	4.5	0.950	0.1	0.2
P	920	600	100.000	0.1	0.2
Pb	15	19	28.825	1.9	1.5
Rb	110	170	144.900	1.3	0.9
S	300	300	-	-	-
Sb	0.2	0.2	0.290	1.5	1.5
Se	0.05	0.1	-	-	-
Sn	1.5	3	0.600	0.4	0.2
Sr	440	100	212.500	0.5	2.1
Th	8.5	17	14.550	1.7	0.9
Ti	3400	1200	330.000	0.1	0.3
U	3	3	6.100	2.0	2.0
V	88	44	6.500	0.1	0.1
W	1.3	2.2	-	-	-
Y	35	40	8.400	0.2	0.2
Zn	60	39	4.950	0.1	0.1
Zr	140	175	2.000	0.0	0.0

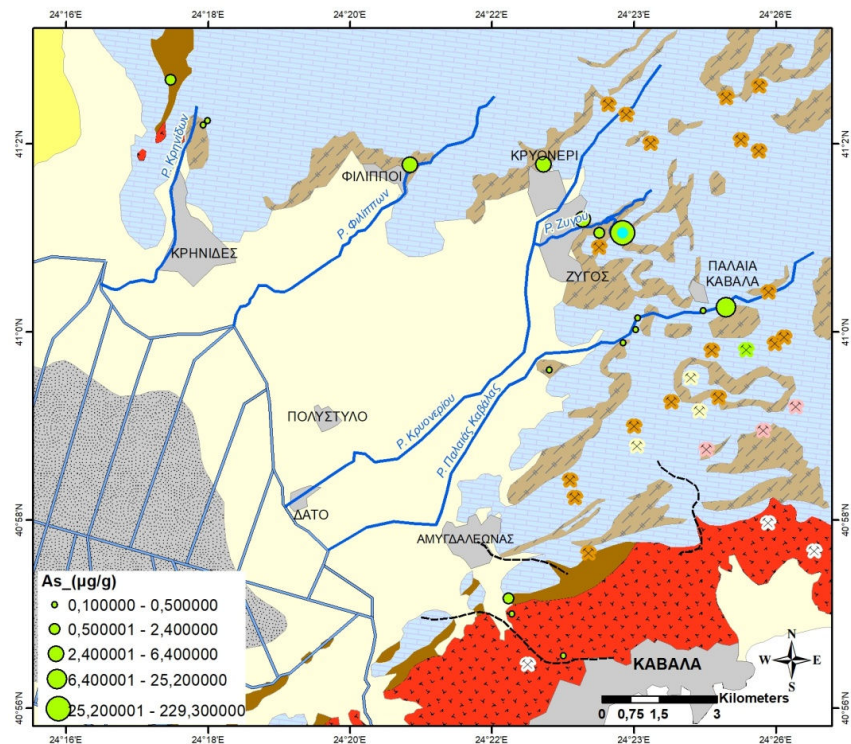
Από τη σύγκριση προέκυψε ότι ο παράγοντας εμπλουτισμού για το Sb είναι κοινός και για τους δύο τύπους γρανιτών (1.5). Το ίδιο ισχύει και για το U (παράγοντας εμπλουτισμού 2.0). Ο Pb και το Co είναι εμπλουτισμένα σε σχέση και με τους δύο τύπους γρανιτών. Συγκεκριμένα ο Pb 1.9 φορές σε σχέση με τους high-Ca και 1.5 φορές σε σχέση με τους low-Ca, ενώ το Co 5.8 και 40.6 φορές, αντίστοιχα. Τέλος, τα K και Rb είναι 1.3 φορές εμπλουτισμένα και το Th 1.7. φορές σε σχέση με τους high-Ca γρανίτες, ενώ για με τους low-Ca γρανίτες ο παράγοντας εμπλουτισμού είναι 1.4 για το Ca και 2.1 για το Sr (Πίν. 7.5.).

7.3. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

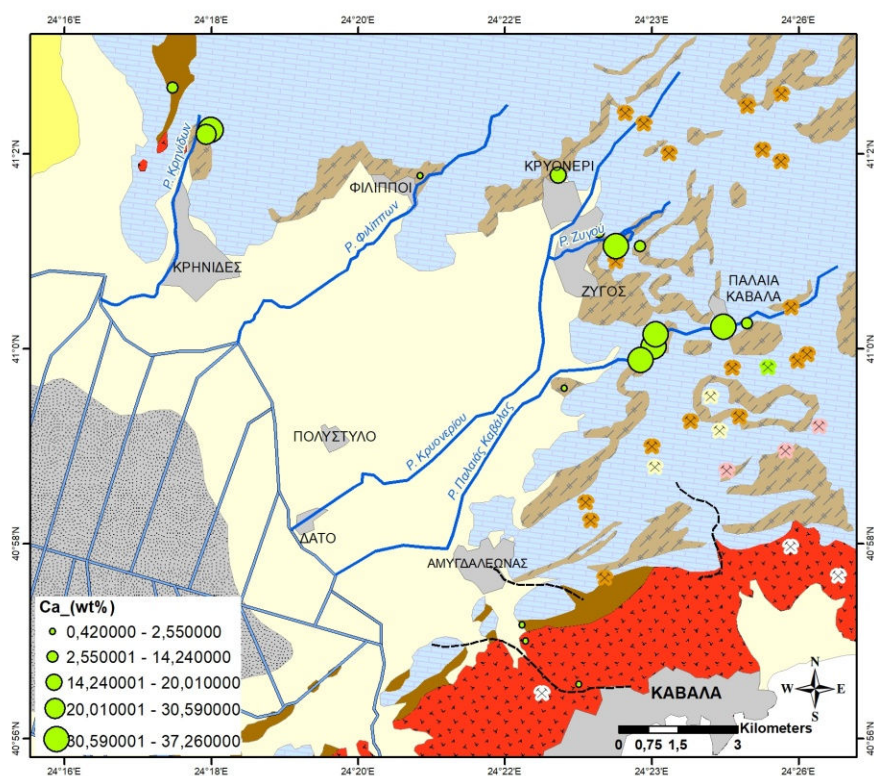
Προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η χωρική κατανομή των χημικών στοιχείων στα δείγματα πετρώματος στην περιοχή έρευνας, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχοι χάρτες όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4. Παρακάτω δίνονται αλφαβητικά οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων των οποίων οι συγκεντρώσεις έδειξαν εμπλουτισμό για τα πετρώματα της περιοχής έρευνας σε σύγκριση με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης, όπως προτείνεται από τους Taylor and McLennan (1985). Έτσι στα Σχήματα 7.2. έως 7.14. παρουσιάζονται οι χάρτες κατανομής των στοιχείων Ag, As, Ca, Cd, Cs, K, Li, Pb, Rb, Sb, Th, U και W στα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής των Φιλιππων.



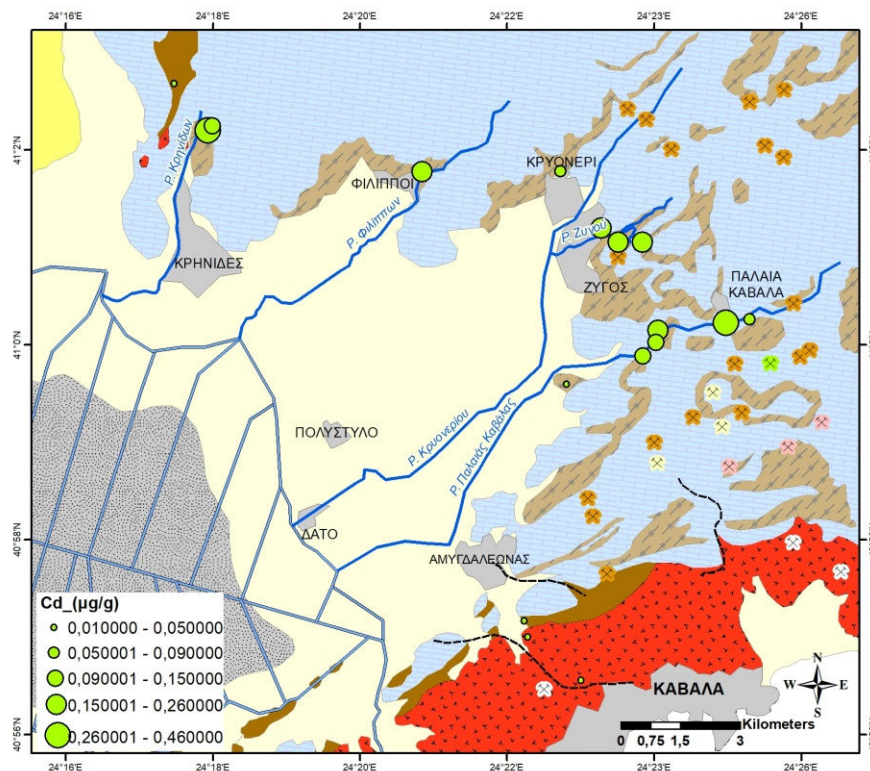
Σχήμα 7.2. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Ag που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



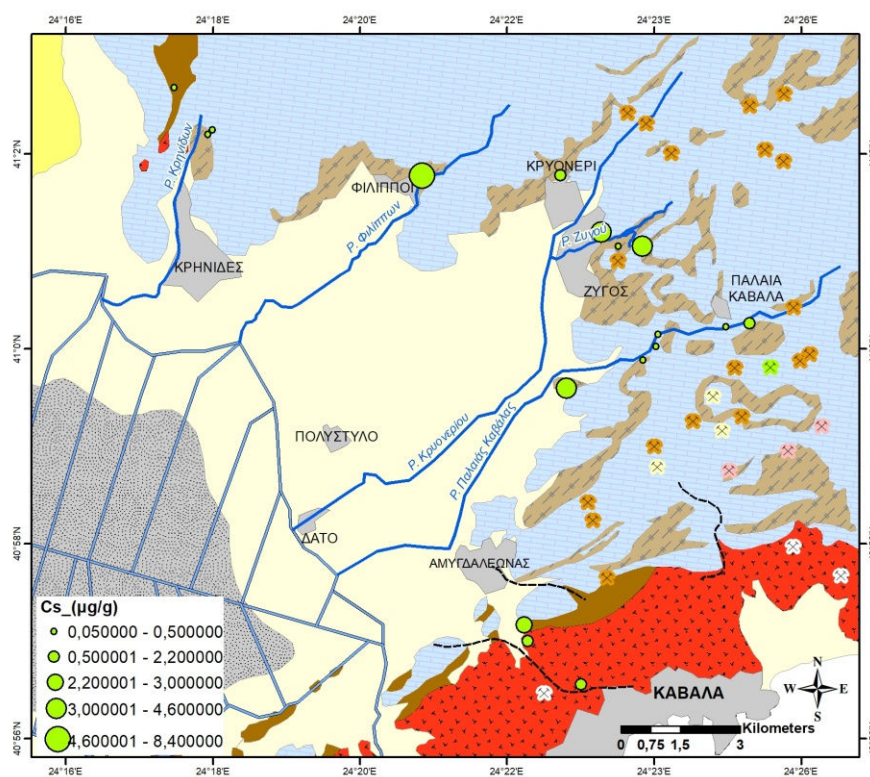
Σχήμα 7.3. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του As που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



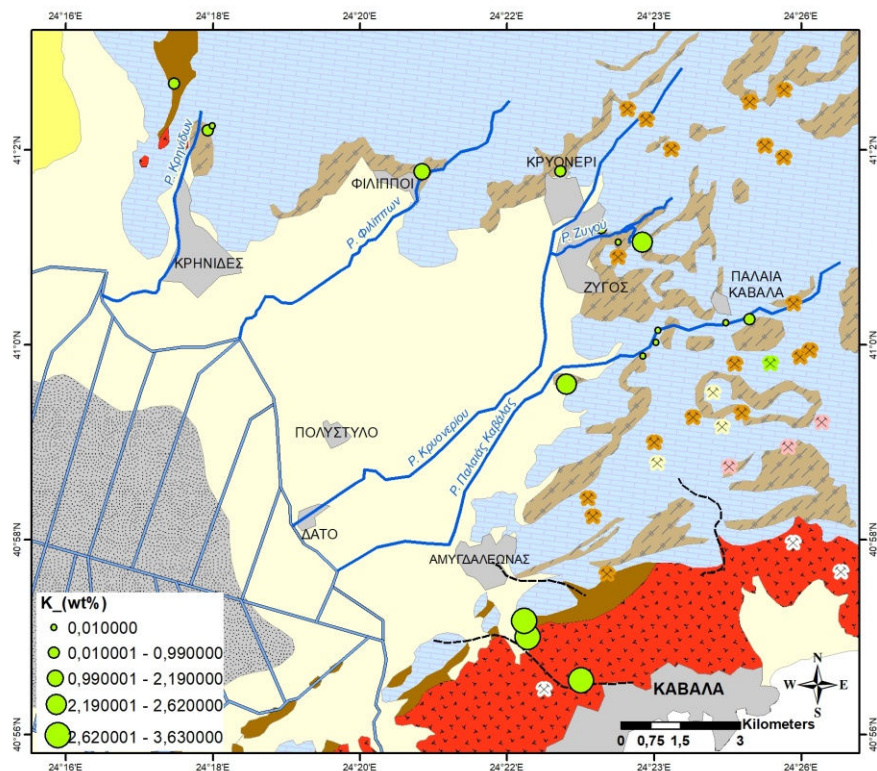
Σχήμα 7.4. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Ca που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



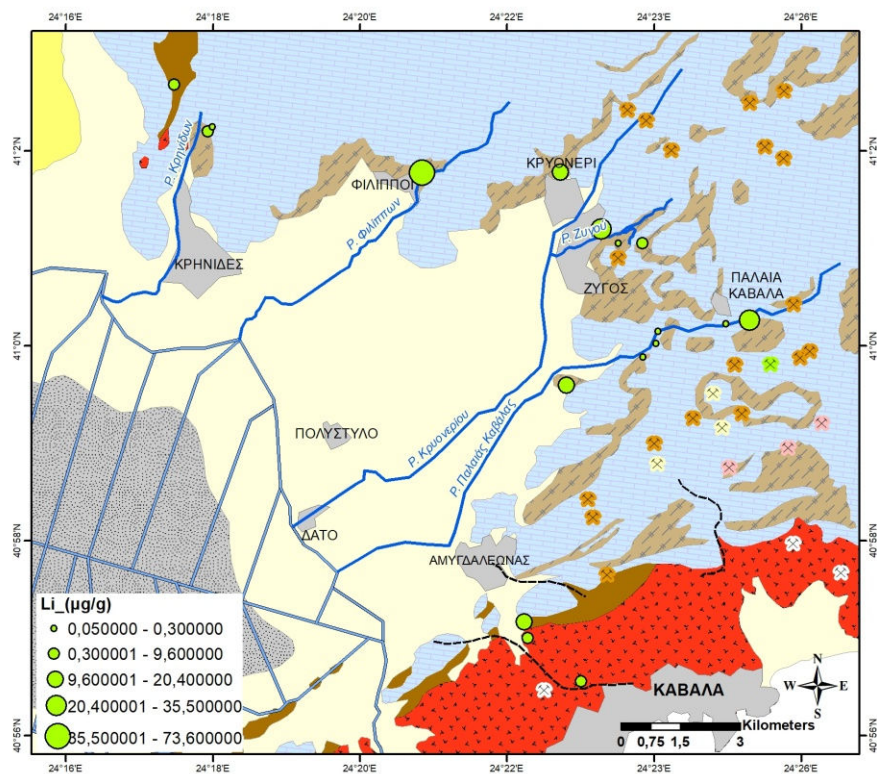
Σχήμα 7.5. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Cd που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



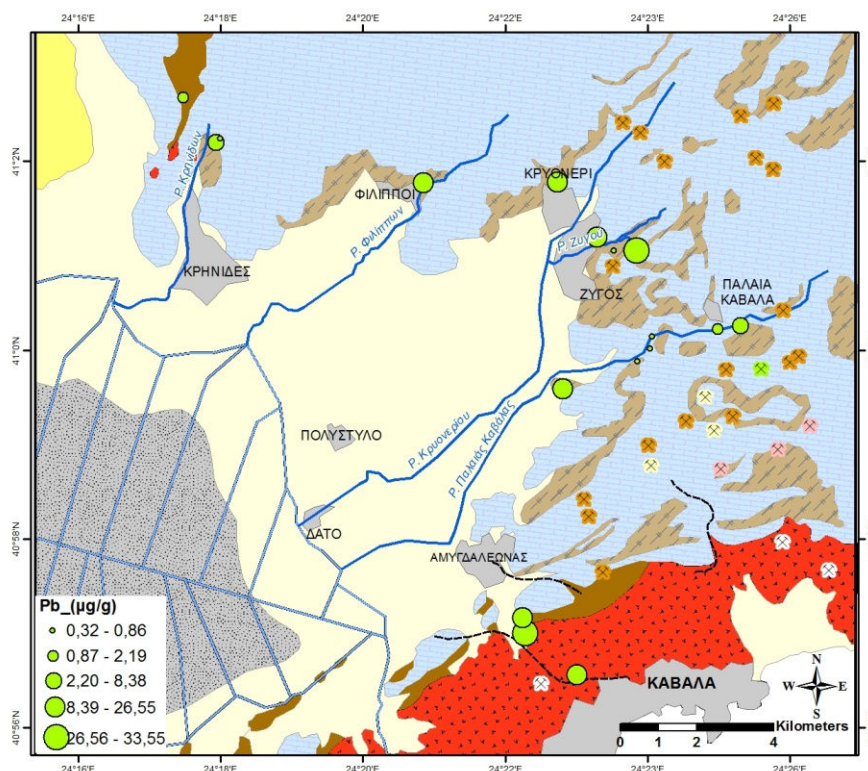
Σχήμα 7.6. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Cs που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



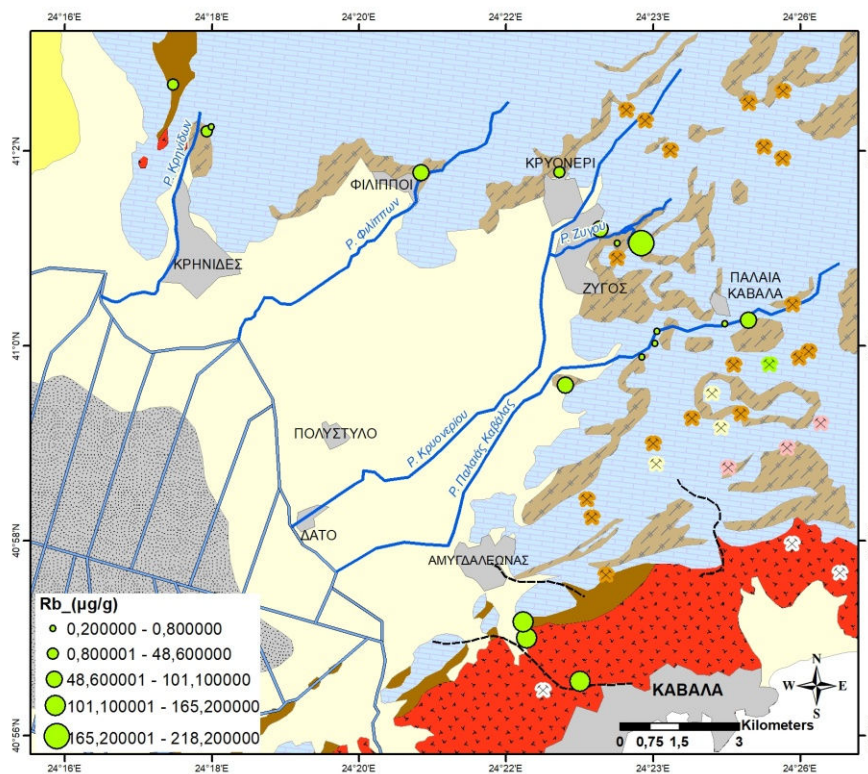
Σχήμα 7.7. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του K που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



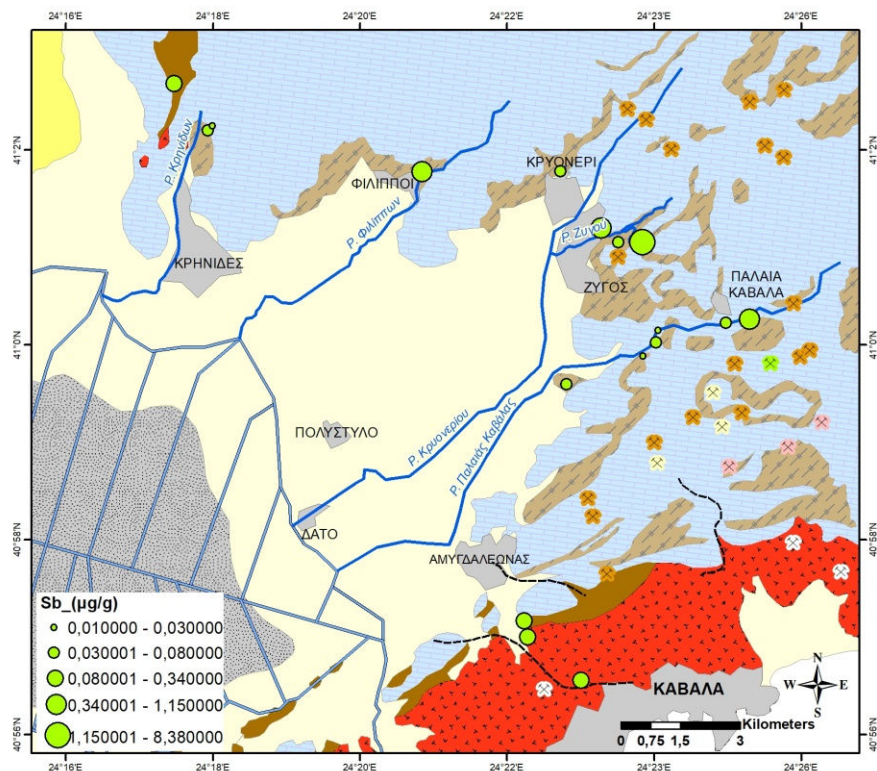
Σχήμα 7.8. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Li που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



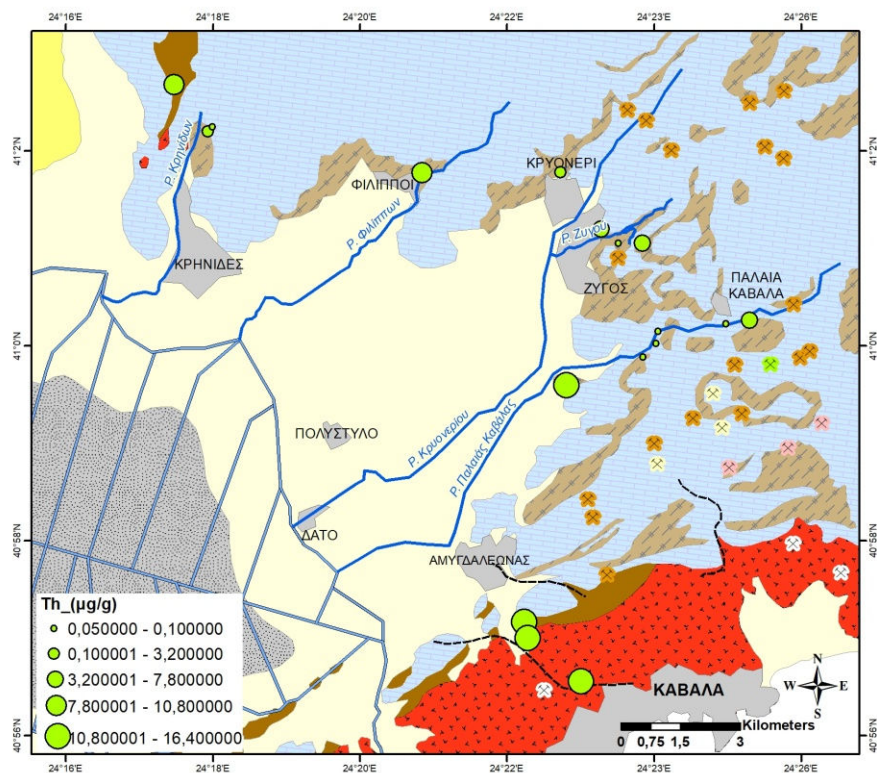
Σχήμα 7.9. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Pb που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



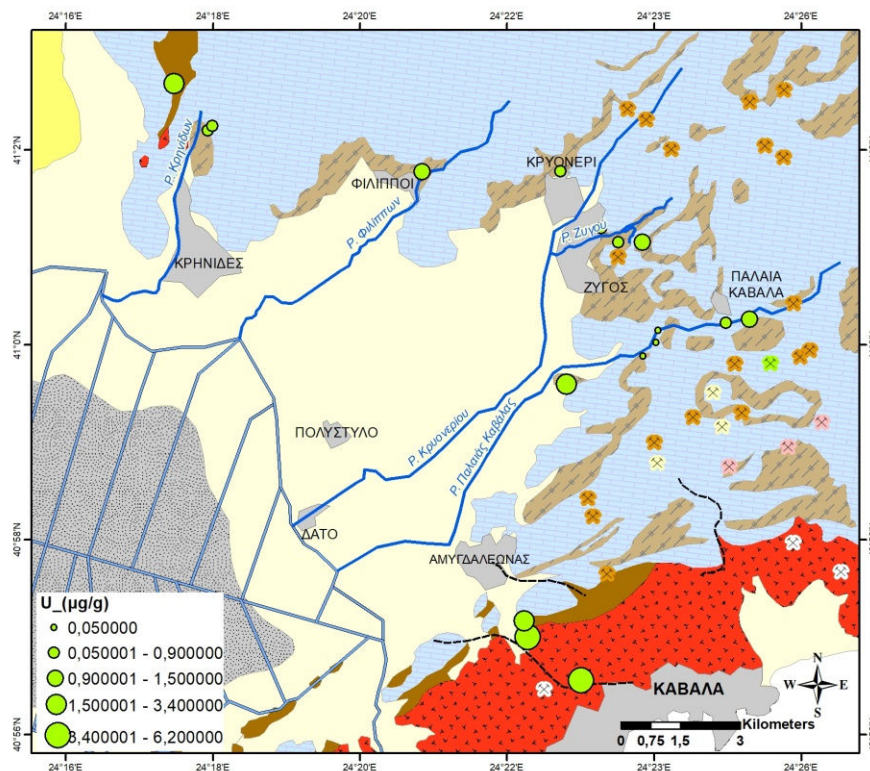
Σχήμα 7.10. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Rb που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



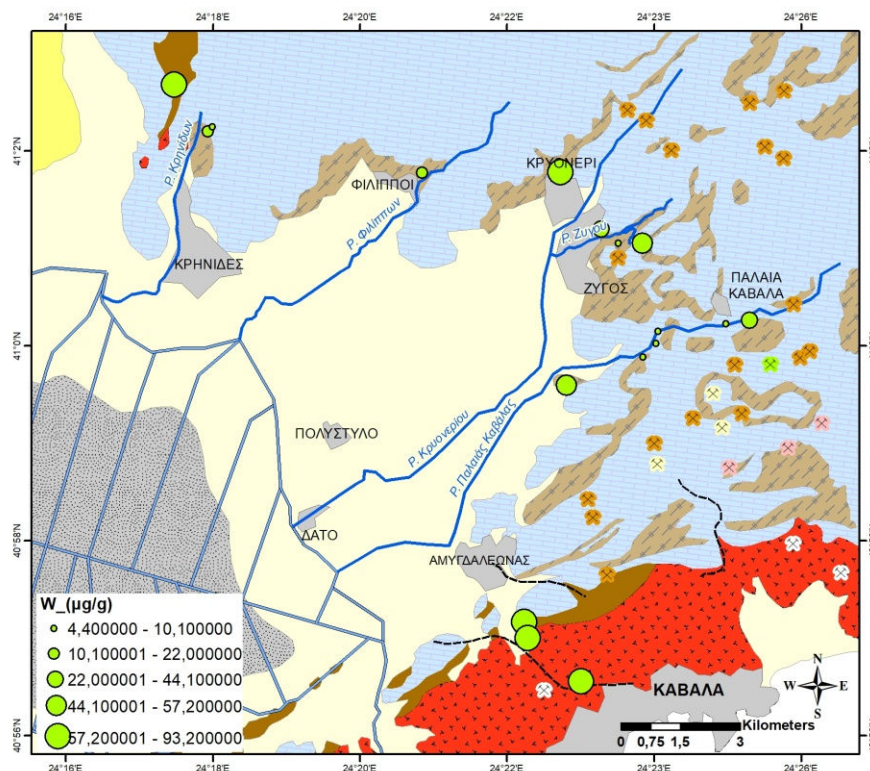
Σχήμα 7.11. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Sb που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 7.12. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Th που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 7.13. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του U που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 7.14. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του W που προσδιορίστηκαν στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής συλλέχθηκαν συνολικά 33 δείγματα ιζημάτων από την ευρύτερη περιοχή έρευνας. Το παρόν κεφάλαιο πραγματεύεται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων αλλά και από την χημική ανάλυση του κλάσματος της ιλύος και της αργίλου (<63μm) των δειγμάτων ιζήματος. Οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων μετάλλων προσδιορίστηκαν και στα διάφορα κλάσματα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις. Ακολούθησε συσχετισμός της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου στα δείγματα των ιζημάτων με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στα δείγματα πετρωμάτων στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Η σύγκριση αυτή κρίθηκε απαραίτητη ώστε να διερευνηθεί αν και κατά πόσο τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έχουν συνεισφέρει στην προέλευση των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα των ρεμάτων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα, υπέστησαν περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να εκτιμηθεί ο βαθμός ρύπανσης των ιζημάτων της ευρύτερης περιοχής. Για το σκοπό αυτό έγινε σύγκριση της χημικής σύστασης των δειγμάτων με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα και υπολογίστηκαν περιβαλλοντικοί δείκτες για τα ιζήματα. Επίσης έγινε μία προσπάθεια να κατασκευαστούν χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στα ληφθέντα δείγματα.

8.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Οι φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες προσδιορίστηκαν στα ιζήματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή έρευνας είναι το pH και ο ολικός οργανικός άνθρακας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά οι τιμές του pH κυμαίνονται από 6.33 (δείγμα PK8) έως 8.55 (δείγμα KR8), με τη μέση τιμή του να προσδιορίζεται στο 7.78.

Η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι αρκετά σημαντική στο σύνολο των δειγμάτων. Οι τιμές του κυμαίνονται από 1.68wt% (δείγμα KRIN1) έως 14.50wt% (δείγμα KR5), με τη μέση περιεκτικότητά του να βρίσκεται στο 8.47wt%.

Πίνακας 8.1. Αποτελέσματα προσδιορισμού φυσικοχημικών παραμέτρων στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ρέμα	Δείγμα	pH	Συνολικός οργανικός άνθρακας (wt%)
Παλαιά Καβάλα	PK1	7.80	12.25
	PK2	6.93	3.29
	PK3	8.18	4.03
	PK4	7.09	9.86
	PK5	7.10	7.92
	PK6	6.74	6.78
	PK7	6.61	3.83
	PK8	6.33	6.66
	PK9	7.93	4.66
	PK10	8.05	4.76
	PK11	7.95	7.10
	PK12	7.76	14.35
	PK13	7.58	4.43
Ζυγός	Z1	7.72	12.90
	Z2	7.83	9.71
	Z3	7.53	11.63
	Z4	7.86	13.20
	Z5	8.14	9.92
	Z6	8.18	8.65
Κρυονέρι	KR1	7.75	11.21
	KR2	8.02	12.42
	KR3	7.79	12.80
	KR4	8.29	14.2
	KR5	8.09	14.50
	KR6	7.71	3.77
	KR7	8.27	10.43
	KR8	8.55	8.68
Φίλιπποι	F1	8.35	3.14
	F2	8.39	4.72
Κρηνίδες	KRIN1	8.05	1.68
	KRIN2	8.27	1.71
Αγία Ελένη	AGEL1	8.10	12.79
	AGEL2	7.74	11.67
	Μέση τιμή	7.78	8.47
	Ελάχιστο	6.33	1.68
	Μέγιστο	8.55	14.50

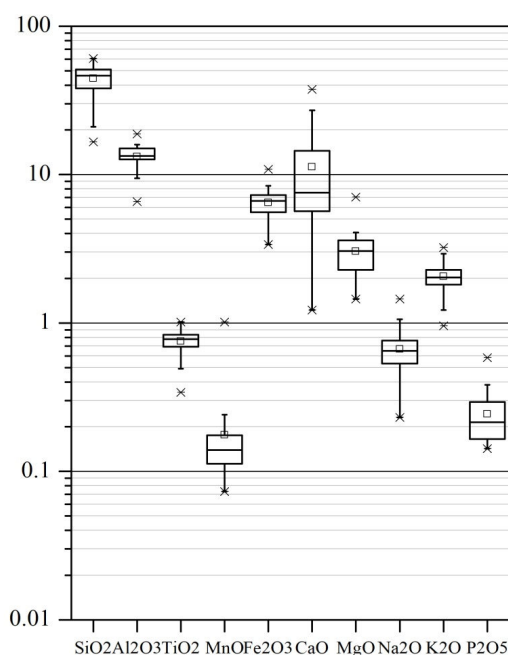
Με βάση τις μεταβολές που παρουσιάζει το pH στο σύνολο των δειγμάτων, χαρακτηρίζεται από ελαφρώς όξινο έως αλκαλικό. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το μόνο ρέμα στο οποίο προσδιορίστηκε $pH < 7.5$ είναι αυτό της Παλαιάς Καβάλας. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο ρέμα γειτνιάζει με τις περισσότερες θέσεις μεταλλοφορίας που περιέχουν θειούχα ορυκτά. Η σύσταση τους αυτή πιθανώς επηρεάζει το pH κυρίως προς τα ανάντη. Στα δείγματα από τα υπόλοιπα ρέματα το pH είναι ουδέτερο έως αλκαλικό (> 7.5) (Πίν. 8.1.). Σε αυτό συνεισφέρουν σημαντικά πιθανώς τα μάρμαρα τα οποία επικρατούν στο υπόβαθρο της περιοχής έρευνας.

8.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Τα ιζήματα της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε 52 χημικά στοιχεία. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, οι περιεκτικότητες των 10 από αυτά (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2) προσδιορίστηκαν υπό τη μορφή οξειδίων με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) ενώ τα υπόλοιπα 42 (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) με την μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS).

Στον Πίνακα 8.2. παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης στα ιζήματα. Επίσης στα Σχήματα 8.1. και 8.2. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων Ge, Pd, Pt και Re βρίσκονται κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας της μεθόδου και για τον λόγο αυτό δεν συμπεριλαμβάνονται στην συζήτηση.

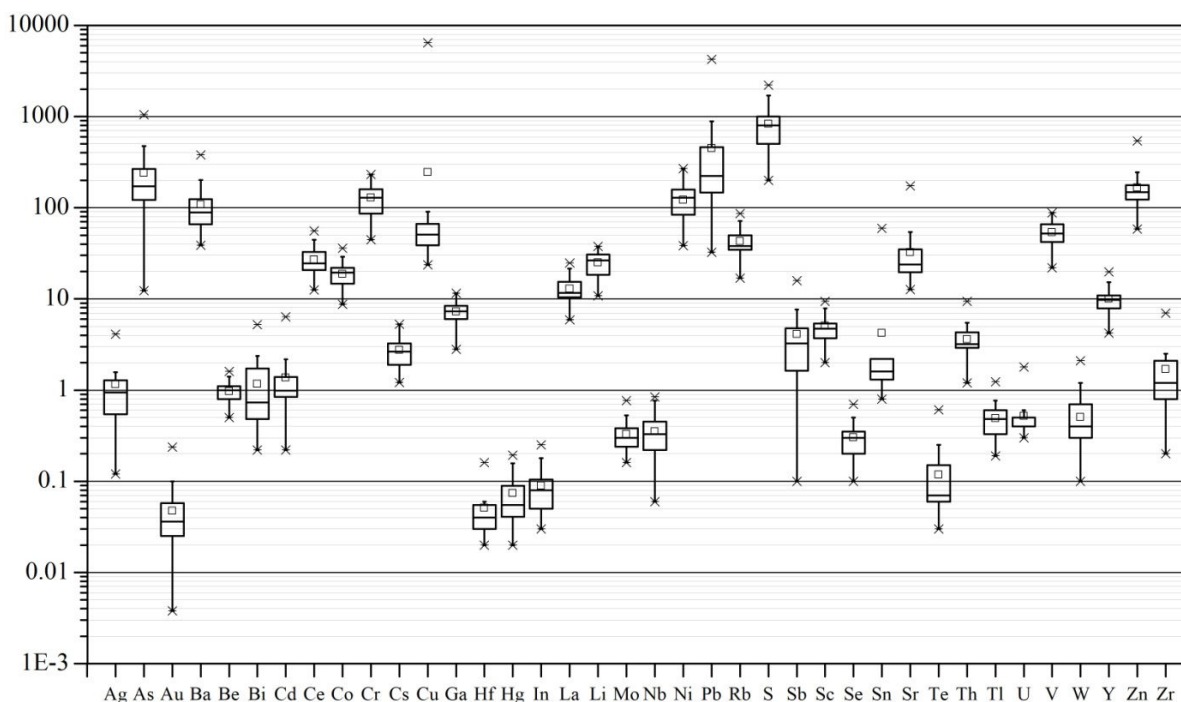
Τις υψηλότερες περιεκτικότητες στα κύρια στοιχεία σε όλα τα δείγματα, τις παρουσιάζει το SiO_2 (44.45wt%). Ακολουθούν το Al_2O_3 (13.21wt%), το CaO και το Fe_2O_3 με 11.24wt% και 6.46wt%, αντίστοιχα. Η μέση τιμή της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε MgO ανέρχεται στα 3.04wt%, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμή για το K_2O είναι 2.06wt%. Τέλος, αρκετά χαμηλότερες είναι οι περιεκτικότητές τους σε TiO_2 , Na_2O , MnO και P_2O_5 με μέση τιμή 0.76wt%, 0.67wt%, 0.18wt% και 0.24wt%, αντίστοιχα (Σχ. 8.1. και Πίν. 8.2.).



Σχήμα 8.1. Θηκογράμματα συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζημάτων της περιοχής έρευνας.

Πίνακας 8.2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των ιζημάτων της περιοχής έρευνας και στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, διάμεσος, τυπ. απόκλιση, ελάχιστο, μέγιστο, εύρος) αυτών.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Όριο ανιχνευσιμότητας	n	Μέση τιμή	SD	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Εύρος
Al	wt %	0.01	33	2.76	0.67	2.84	1.29	4.03	2.74
Ca	wt %	0.01	33	5.79	4.50	3.89	0.61	19.85	19.24
Fe	wt %	0.01	33	3.30	0.91	3.44	1.60	6.16	4.56
K	wt %	0.01	33	0.54	0.25	0.47	0.18	1.12	0.94
Mg	wt %	0.01	33	1.49	0.60	1.49	0.59	3.65	3.06
Na	wt %	0.001	33	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03
P	wt %	0.001	33	0.09	0.04	0.09	0.05	0.25	0.19
S	wt %	0.02	33	0.08	0.05	0.08	0.02	0.22	0.20
Ti	wt %	0.001	33	0.05	0.03	0.04	0.02	0.13	0.11
Mo	μg/g (ppm)	0.01	33	0.33	0.13	0.30	0.16	0.77	0.61
Cu	μg/g (ppm)	0.01	33	245.49	1115.39	50.73	23.54	6457.96	6434.42
Pb	μg/g (ppm)	0.01	33	448.04	732.55	224.14	32.47	4240.92	4208.45
Zn	μg/g (ppm)	0.1	33	165.84	88.93	148.40	58.50	539.80	481.30
Ag	ng/g (ppb)	2	33	1161.82	997.66	946.00	120.00	4097.00	3977.00
Ni	μg/g (ppm)	0.1	33	122.12	50.67	128.70	38.30	268.70	230.40
Co	μg/g (ppm)	0.1	33	18.81	6.04	19.40	8.70	35.90	27.20
Mn	μg/g (ppm)	1	33	1106.24	873.87	911.00	405.00	5268.00	4863.00
As	μg/g (ppm)	0.1	33	241.03	220.11	171.90	12.30	1048.00	1035.70
U	μg/g (ppm)	0.1	33	0.52	0.26	0.50	0.30	1.80	1.50
Au	ng/g (ppb)	0.2	33	47.24	43.14	36.10	3.80	237.90	234.10
Th	μg/g (ppm)	0.1	33	3.59	1.45	3.20	1.20	9.40	8.20
Sr	μg/g (ppm)	0.5	33	32.48	28.21	23.80	12.70	174.00	161.30
Cd	μg/g (ppm)	0.01	33	1.36	1.17	0.99	0.22	6.34	6.12
Sb	μg/g (ppm)	0.02	33	4.10	3.85	3.24	0.10	15.80	15.70
Bi	μg/g (ppm)	0.02	33	1.16	1.00	0.73	0.22	5.25	5.03
V	μg/g (ppm)	2	33	53.70	16.19	52.00	22.00	88.00	66.00
La	μg/g (ppm)	0.5	33	12.87	4.37	11.60	5.90	24.80	18.90
Cr	μg/g (ppm)	0.5	33	128.75	52.85	128.70	44.50	231.30	186.80
Ba	μg/g (ppm)	0.5	33	107.65	65.24	89.00	38.60	378.60	340.00
W	μg/g (ppm)	0.1	33	0.48	0.41	0.40	0.05	2.10	2.05
Sc	μg/g (ppm)	0.1	33	5.07	2.01	4.70	2.00	9.40	7.40
Tl	μg/g (ppm)	0.02	33	0.49	0.20	0.48	0.19	1.23	1.04
Hg	ng/g (ppb)	5	33	71.76	44.42	55.00	20.00	194.00	174.00
Se	μg/g (ppm)	0.1	33	0.30	0.16	0.30	0.05	0.70	0.65
Te	μg/g (ppm)	0.02	33	0.12	0.11	0.07	0.03	0.61	0.58
Ga	μg/g (ppm)	0.1	33	7.25	2.01	7.30	2.80	11.50	8.70
Cs	μg/g (ppm)	0.02	33	2.74	1.05	2.66	1.21	5.30	4.09
Ge	μg/g (ppm)	0.1	2	0.15	0.07	0.15	0.10	0.20	0.10
Hf	μg/g (ppm)	0.02	33	0.04	0.04	0.03	0.01	0.16	0.15
Nb	μg/g (ppm)	0.02	33	0.35	0.19	0.33	0.06	0.84	0.78
Rb	μg/g (ppm)	0.1	33	42.91	16.52	38.10	16.90	86.70	69.80
Sn	μg/g (ppm)	0.1	33	4.23	10.08	1.60	0.80	59.20	58.40
Zr	μg/g (ppm)	0.1	33	1.70	1.50	1.20	0.20	7.00	6.80
Y	μg/g (ppm)	0.01	33	10.05	3.18	9.74	4.24	19.82	15.58
Ce	μg/g (ppm)	0.1	33	27.03	10.32	24.50	12.50	55.50	43.00
In	μg/g (ppm)	0.02	33	0.09	0.05	0.08	0.01	0.25	0.24
Re	ng/g (ppb)	1	33	0.61	0.30	0.50	0.50	2.00	1.50
Be	μg/g (ppm)	0.1	33	0.97	0.27	1.00	0.50	1.60	1.10
Li	μg/g (ppm)	0.1	33	24.91	7.44	26.50	10.80	37.60	26.80
Pd	ng/g (ppb)	10	33	5.24	1.39	5.00	5.00	13.00	8.00
Pt	ng/g (ppb)	2	33	1.30	0.73	1.00	1.00	4.00	3.00



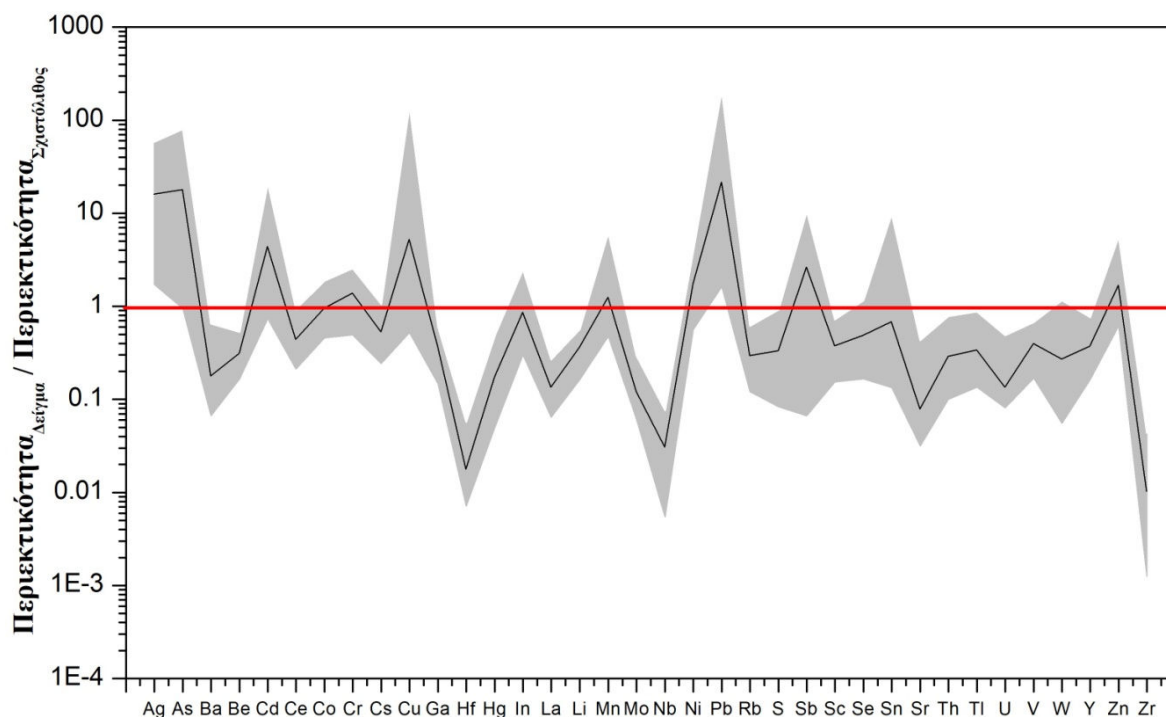
Σχήμα 8.2. Θηκογράμματα συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζήματος της περιοχής έρευνας.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, οι υψηλότερες προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία S, Pb, Cu, As και Zn με εύρος τιμών 200-2200μg/g, 32.47-4241μg/g, 23.54-6458μg/g, 12.3-1048μg/g, και 58.5-539.8μg/g, αντίστοιχα (Σχ. 8.2. και Πίν. 8.2.).

Με βάση τη μέση περιεκτικότητά τους, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ακολουθούν την εξής φθίνουσα σειρά : S (800μg/g) > Pb (448μg/g) > Cu (245.5μg/g) > As (241μg/g) > Zn (165.8μg/g) > Cr (128.7μg/g) > Ni (122.1μg/g) > Ba (107.7μg/g) > V (53.7μg/g) > Rb (42.91μg/g) > Sr (32.48μg/g) > Ce (27.03μg/g) > Li (24.91μg/g) > Co (18.81μg/g) > La (12.87μg/g) > Y (10.05μg/g) > Ga (7.25μg/g) > Sc (5.07μg/g) > Sn (4.23μg/g) > Sb (4.10μg/g) > Th (3.59μg/g) > Cs (2.74μg/g) > Zr (1.7μg/g) > Cd (1.36μg/g) > Ag (1.16μg/g) > Bi (1.16μg/g) > Be (0.97μg/g) > U (0.52μg/g) > W (0.51μg/g) > Tl (0.49μg/g) > Nb (0.35μg/g) > Mo (0.33μg/g) > Se (0.30μg/g) > Te (0.12μg/g) > In (0.09μg/g) > Hg (71.76 ng/g) > Hf (0.05μg/g) > Au (0.047μg/g).

8.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΧΩΡΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Για τη διερεύνηση της χωρικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των ιζημάτων στην περιοχή έρευνας, έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζήματος με τη μέση σύσταση των σχιστολίθων (average shales), όπως προτείνεται από τους Turekian and Wedepohl (1961). Στο Σχήμα 8.3. προβάλλονται οι κανονικοποιημένοι λόγοι των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων προς τη μέση σύσταση των σχιστολίθων.



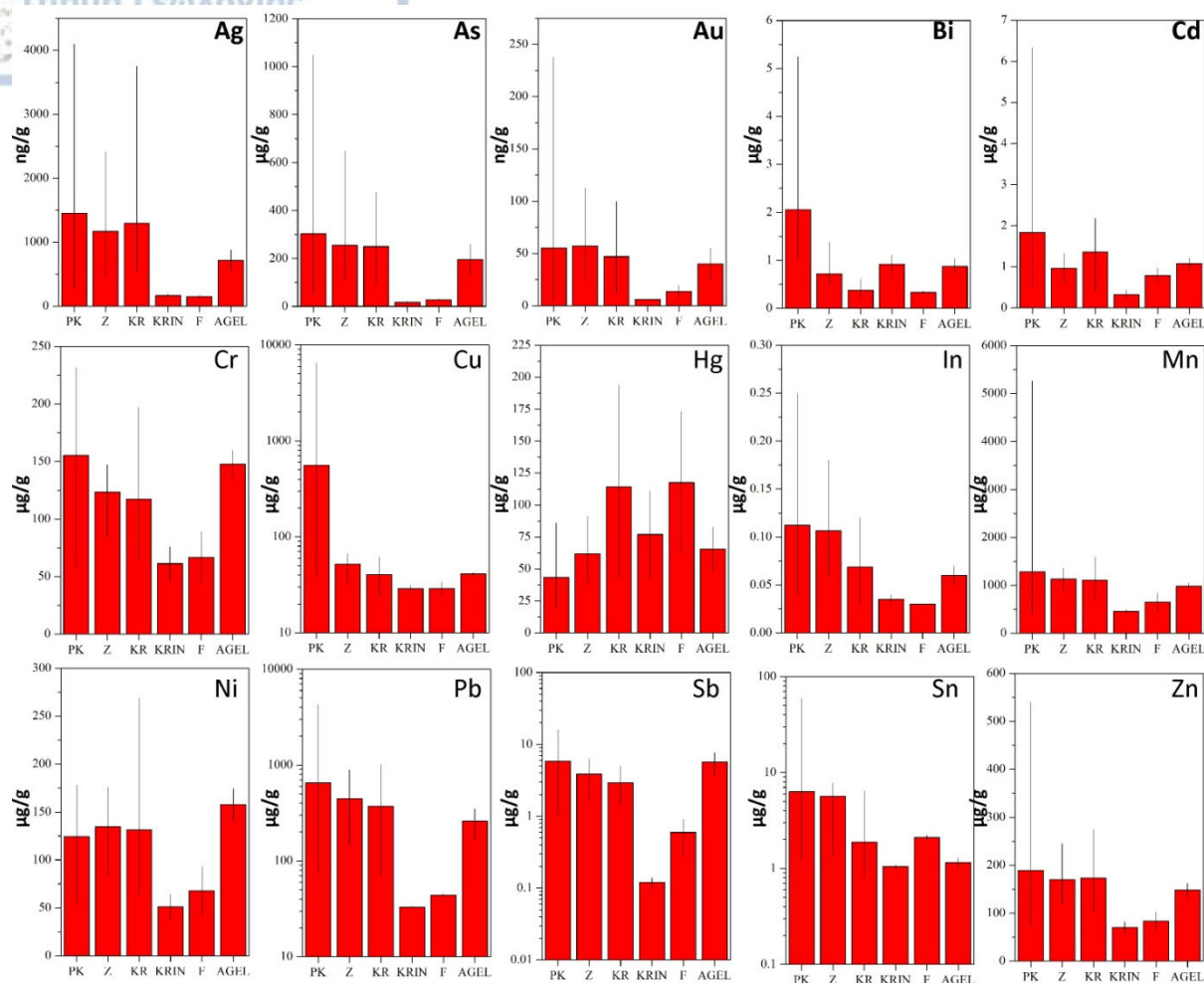
Σχήμα 8.3. Διάγραμμα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας, κανονικοποιημένων ως προς τη μέση σύσταση των σχιστολίθων (Turekian and Wedepohl 1961).

Από την κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων (Σχ. 8.3.), προκύπτει ότι τα ιζήματα της περιοχής έρευνας είναι εμπλουτισμένα σε Ag, As, Cd, Cr, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν αυτά τα στοιχεία για περαιτέρω διερεύνηση της χωρικής κατανομής τους, αλλά και για τον προσδιορισμό των πηγών προέλευσής τους. Επιπλέον κρίθηκε σκόπιμο να συμπεριληφθούν στην διερεύνηση και τα στοιχεία Au, Bi, Hg λόγω του ότι περιέχονται στις μεταλλοφορίες που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή έρευνας.

Στον Πίνακα 8.3. παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των περιεκτικότητων των 15 στοιχείων (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn) που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση. Επίσης στο Σχήμα 8.4. απεικονίζεται η μέση τιμή και το εύρος της περιεκτικότητας του κάθε χημικού στοιχείου, ανά ρέμα.

Πίνακας 8.3. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπ. απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, εύρος) των περιεκτικοτήτων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ρέμα	Στατιστικά Στοιχεία	Ag ng/g ppb	As μg/g ppm	Au ng/g ppb	Bi μg/g ppm	Cd μg/g ppm	Cr μg/g ppm	Cu μg/g ppm	Hg ng/g ppb	In μg/g ppm	Mn μg/g ppm	Ni μg/g ppm	Pb μg/g ppm	Sb μg/g ppm	Sn μg/g ppm	Zn μg/g ppm
Παλαιά Καβάλα	Μέση Τιμή	1453.92	303.32	55.28	2.06	1.84	155.26	559.04	43.31	0.11	1281.69	124.31	651.36	5.83	6.31	189.22
	SD	1161.15	281.44	57.79	1.05	1.68	60.50	1772.46	18.66	0.07	1347.01	41.90	1104.89	5.22	15.91	123.76
	Διάμεσος	1023.00	190.50	36.70	1.96	1.08	166.10	68.82	41.00	0.09	833.00	137.30	291.28	3.62	1.80	141.60
	Ελάχιστο	288.00	51.30	3.80	1.04	0.50	58.40	38.38	20.00	0.04	405.00	55.50	75.68	1.04	1.20	74.50
	Μέγιστο	4097.00	1048.00	237.90	5.25	6.34	231.30	6458.00	86.00	0.25	5268.00	178.20	4241.00	15.80	59.20	539.80
	Εύρος	3809.00	996.70	234.10	4.21	5.84	172.90	6419.62	66.00	0.21	4863.00	122.70	4165.32	14.76	58.00	465.30
Ζυγός	Μέση Τιμή	1170.50	255.08	57.25	0.72	0.97	123.52	52.09	61.83	0.11	1129.17	134.72	445.72	3.85	5.65	170.15
	SD	721.62	201.62	34.30	0.34	0.25	23.31	10.86	20.73	0.04	172.41	32.23	273.06	1.88	2.43	46.02
	Διάμεσος	1075.50	190.40	52.30	0.61	0.96	126.20	53.39	61.50	0.10	1122.50	130.30	449.00	3.55	6.30	169.80
	Ελάχιστο	450.00	109.30	25.30	0.48	0.61	84.40	33.07	39.00	0.06	899.00	83.80	146.44	1.63	1.40	120.90
	Μέγιστο	2405.00	647.60	112.50	1.38	1.33	147.30	66.58	91.00	0.18	1360.00	175.80	888.99	6.37	7.80	245.00
	Εύρος	1955.00	538.30	87.20	0.90	0.72	62.90	33.51	52.00	0.12	461.00	92.00	742.55	4.74	6.40	124.10
Κρουονέρι	Μέση Τιμή	1295.13	249.80	47.09	0.38	1.36	117.23	40.46	114.25	0.07	1111.13	131.46	371.25	2.94	1.89	173.40
	SD	1022.04	142.17	29.11	0.13	0.65	43.33	11.28	50.51	0.03	325.27	69.20	339.48	1.18	1.85	49.73
	Διάμεσος	969.50	186.40	42.30	0.37	1.49	110.55	40.80	101.00	0.06	1089.00	112.50	272.34	2.85	1.25	169.15
	Ελάχιστο	542.00	91.60	12.20	0.22	0.41	63.90	24.16	43.00	0.03	668.00	62.90	69.80	1.47	0.80	104.30
	Μέγιστο	3752.00	475.50	99.80	0.61	2.18	197.30	61.23	194.00	0.12	1594.00	268.70	1006.07	4.92	6.40	274.10
	Εύρος	3210.00	383.90	87.60	0.39	1.77	133.40	37.07	151.00	0.09	926.00	205.80	936.27	3.45	5.60	169.80
Κρηνίδες	Μέση Τιμή	164.00	17.20	6.15	0.92	0.33	61.30	28.83	77.00	0.04	457.50	51.20	32.91	0.12	1.05	70.40
	SD	42.43	6.93	0.21	0.27	0.15	20.79	3.60	48.08	0.01	50.20	18.24	0.62	0.03	0.07	16.83
	Διάμεσος	164.00	17.20	6.15	0.92	0.33	61.30	28.83	77.00	0.04	457.50	51.20	32.91	0.12	1.05	70.40
	Ελάχιστο	134.00	12.30	6.00	0.73	0.22	46.60	26.28	43.00	0.03	422.00	38.30	32.47	0.10	1.00	58.50
	Μέγιστο	194.00	22.10	6.30	1.11	0.43	76.00	31.37	111.00	0.04	493.00	64.10	33.35	0.14	1.10	82.30
	Εύρος	60.00	9.80	0.30	0.38	0.21	29.40	5.09	68.00	0.01	71.00	25.80	0.88	0.04	0.10	23.80
Φίλιπποι	Μέση Τιμή	147.50	28.15	13.80	0.34	0.79	66.65	28.82	117.50	0.03	651.50	68.00	44.05	0.60	2.10	83.65
	SD	38.89	2.05	7.35	0.04	0.24	31.32	7.46	78.49	-	266.58	36.06	2.97	0.45	0.14	26.23
	Διάμεσος	147.50	28.15	13.80	0.34	0.79	66.65	28.82	117.50	0.03	651.50	68.00	44.05	0.60	2.10	83.65
	Ελάχιστο	120.00	26.70	8.60	0.31	0.62	44.50	23.54	62.00	0.03	463.00	42.50	41.95	0.28	2.00	65.10
	Μέγιστο	175.00	29.60	19.00	0.36	0.96	88.80	34.09	173.00	0.03	840.00	93.50	46.15	0.91	2.20	102.20
	Εύρος	55.00	2.90	10.40	0.05	0.34	44.30	10.55	111.00	0.00	377.00	51.00	4.20	0.63	0.20	37.10
Αγία Ελένη	Μέση Τιμή	716.00	195.60	40.10	0.88	1.08	147.70	41.14	65.50	0.06	981.00	157.75	259.77	5.68	1.15	148.25
	SD	231.93	88.53	21.07	0.23	0.19	16.97	1.64	24.75	0.01	103.24	23.83	129.21	2.81	0.21	19.16
	Διάμεσος	716.00	195.60	40.10	0.88	1.08	147.70	41.14	65.50	0.06	981.00	157.75	259.77	5.68	1.15	148.25
	Ελάχιστο	552.00	133.00	25.20	0.71	0.94	135.70	39.98	48.00	0.05	908.00	140.90	168.40	3.69	1.00	134.70
	Μέγιστο	880.00	258.20	55.00	1.04	1.21	159.70	42.30	83.00	0.07	1054.00	174.60	351.13	7.67	1.30	161.80
	Εύρος	328.00	125.20	29.80	0.33	0.27	24.00	2.32	35.00	0.02	146.00	33.70	182.73	3.98	0.30	27.10



Σχήμα 8.4. Χωρική κατανομή ανά ρέμα, των συγκεντρώσεων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3., προκύπτει ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα από τα στοιχεία που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση προσδιορίστηκαν στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (PK). Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο �έμα Ζυγού (Z) και κατόπιν οι αντίστοιχες στα ιζήματα του ρέματος Κρυονερίου (KR). Η εικόνα αυτή διαφέρει σε μεμονωμένες περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες των στοιχείων Au, Hg και Ni παρουσιάζουν τις υψηλότερες μέσες τιμές τους στα ρέματα του Ζυγού (Z), των Φιλίππων (F) και της Αγίας Ελένης (AGEL), αντίστοιχα. Γενικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που επιλέχθηκαν είναι περιορισμένες στα ρέματα Κρηνίδων (KRIN) και Φιλίππων (F) καθώς σε αυτά εμφανίζεται η χαμηλότερη μέση τιμή της πλειοψηφίας των χημικών στοιχείων (Σχήμα 8.4.). Στον Πίνακα 8.4. παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των επιλεγμένων χημικών στοιχείων, σε φθίνουσα σειρά.

Πίνακας 8.4. Χωρική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Ag	PK>KR>Z>AGEL>KRIN>F
As	PK>Z>KR>AGEL>>F>KRIN
Au	Z>PK>KR>AGEL>>F>KRIN
Bi	PK>KRIN>AGEL>Z>KR>F
Cd	PK>KR>AGEL>Z>F>KRIN
Cr	PK>AGEL>Z>KR>F>KRIN
Cu	PK>Z>AGEL>KR>KRIN>F
Hg	F>KR>KRIN>AGEL>Z>PK
In	PK>Z>KR>AGEL>KRIN>F
Mn	PK>Z>KR>AGEL>F>KRIN
Ni	AGEL>Z>KR>PK>F>KRIN
Pb	PK>Z>KR>AGEL>F>KRIN
Sb	PK>AGEL>Z>KP>F>KRIN
Sn	PK>Z>F>KR>AGEL>KRIN
Zn	PK>KR>Z>AGEL>F>KRIN

Από τους Πίν. 8.3. και 8.4. καθώς και από το Σχ. 8.4., προκύπτει πως από τα επιλεγμένα στοιχεία, την υψηλότερη μέση τιμή την παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του Mn. Η τιμή αυτή προσδιορίστηκε στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας και ανέρχεται στα 1281.69μg/g, ενώ τα ιζήματα των ρεμάτων Φιλίππων και Κρηνίδων παρουσιάζουν συγκριτικά πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις που είναι 651.50μg/g και 457.50μg/g, αντίστοιχα.

Ακολουθεί ο Pb με την υψηλότερη μέση τιμή στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας να είναι 651.36μg/g, ενώ στα ιζήματα των ρεμάτων Φιλίππων και Κρηνίδων αυτές βρίσκονται να είναι πολύ χαμηλότερα στα 44.05 μg/g και 32.91 μg/g, αντίστοιχα.

Το ίδιο ισχύει και για το As, καθώς η υψηλότερη μέση τιμή των συγκεντρώσεών του προσδιορίστηκε στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (303.32μg/g) και ακολούθως στο ρέμα Ζυγού (225.08μg/g). Σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα ιζήματα των ρεμάτων Φιλίππων και Κρηνίδων με τη μέση τιμή του As να είναι 28.15μg/g και 17.20 μg/g, αντίστοιχα.

Παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Zn, Cr και Cd καθώς η υψηλότερη μέση τιμή για το καθένα προσδιορίζεται επίσης στο ρέμα Παλαιάς Καβάλας (189.22μg/g,

155.26μg/g και 1.84μg/g, αντίστοιχα) ενώ η χαμηλότερη στο ρέμα Κρηνίδων (70.40μg/g, 61.30μg/g και 0.33μg/g, αντίστοιχα).

Ωστόσο, παρά τις ουσιαστικές διαφορές που παρατηρούνται, προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0,05$) μεταξύ των ρεμάτων για τα στοιχεία Ag, Bi, Cu, Hg, In, Sb και Sn. Έτσι, ο Cu παρουσιάζει συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας με μέση τιμή 559.04μg/g, σε σχέση με τα ιζήματα των υπόλοιπων ρεμάτων. Ακολουθεί η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Sn (6.31μg/g), του Sb (5.83μg/g), του Bi (2.06μg/g), του Ag (1453.92ng/g), του Hg (117.50ng/g) και του In (0.11μg/g) οι οποίες προσδιορίζονται επίσης στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εξαίρεση αποτελούν οι υψηλότερες μέσες τιμές των στοιχείων Au (57.25ng/g), Hg (117.50ng/g) και Ni (157.75μg/g) οι οποίες προσδιορίζονται στα ιζήματα των ρεμάτων του Ζυγού (Ζ), των Φιλιππων (Φ) και της Αγίας Ελένης (ΑΓΕΛ), αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 8.5. φαίνεται η φθίνουσα σειρά που ακολουθεί στα ιζήματα η μέση περιεκτικότητα των 15 στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση.

Πίνακας 8.5. Φθίνουσα κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα ιζήματα των ρεμάτων της περιοχής έρευνας.

Ρέμα Παλαιάς Καβάλας	Mn > Pb > Cu > As > Zn > Cr > Ni > Sn > Sb > Bi > Cd > Ag > In > Au > Hg
Ρέμα Ζυγού	Mn > Pb > As > Zn > Ni > Cr > Cu > Sn > Sb > Ag > Cd > Bi > In > Hg > Au
Ρέμα Κρουονερίου	Mn > Pb > As > Zn > Ni > Cr > Cu > Sb > Sn > Cd > Ag > Bi > Hg > In > Au
Ρέμα Κρηνίδων	Mn > Zn > Cr > Ni > Pb > Cu > As > Sn > Bi > Cd > Ag > Sb > Hg > In > Au
Ρέμα Φιλιππων	Mn > Zn > Ni > Cr > Pb > Cu > As > Sn > Cd > Sb > Bi > Ag > Hg > In > Au
Ρέμα Αγίας Ελένης	Mn > Pb > As > Ni > Zn > Cr > Cu > Sb > Sn > Cd > Bi > Ag > Hg > In > Au

Η φθίνουσα σειρά που ακολουθεί η μέση περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων στα ρέματα Παλαιάς Καβάλας είναι κατά κύριο λόγο ίδια με την αντίστοιχη στα ρέματα Ζυγού, Κρουονερίου και Αγίας Ελένης, παρουσιάζοντας πολύ μικρές διαφοροποιήσεις. Ομοιότητες παρατηρούνται επίσης και στην φθίνουσα σειρά που ακολουθεί η μέση περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων στα ρέματα Φιλιππων και Κρηνίδων (Πίν. 8.5.).

8.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για την διερεύνηση των πιθανών πηγών προέλευσης των χημικών στοιχείων στα ιζήματα των ρεμάτων της περιοχής έρευνας καθώς και για τον προσδιορισμό των συσχετίσεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους έγινε χρήση στατιστικών μεθόδων, όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.

Οι παραπάνω στατιστικές μέθοδοι εφαρμόστηκαν στα χημικά στοιχεία τα οποία α) χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα εμπλουτισμένα στα ιζήματα σε σχέση με τη μέση σύσταση των σχιστολίθων (average shales) όπως προτείνεται από τους Turekian and Wedepohl (1961) και ταυτόχρονα παρουσιάζουν και ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, β) παρουσίασαν υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης με τα προηγούμενα, όπως αποδείχθηκε στην προκειμένη για το U και γ) σε επιλεγμένα στοιχεία φυσικής/γεωγενούς κυρίως προέλευσης όπως το V, το Th και το La τα οποία παρουσιάζουν χαμηλές περιεκτικότητες στα ιζήματα της περιοχής έρευνας. Για τους λόγους αυτούς κρίθηκε σκόπιμο οι παραπάνω στατιστικές μέθοδοι να εφαρμοστούν στα εξής 19 χημικά στοιχεία : Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, In, La, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Th, U, V και Zn.

Αρχικά έγινε υπολογισμός των διμεταβλητών συσχετίσεων μεταξύ του συνόλου των χημικών στοιχείων τα οποία επιλέχθηκαν για να διερευνηθούν περαιτέρω οι πιθανές πηγές προέλευσής τους. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κατά Pearson που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.6.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 8.6., εξαιρετικά ισχυρές θετικές συσχετίσεις (επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.01$) παρατηρούνται μεταξύ του Cu και των στοιχείων Sn ($\rho=0.979$), Pb ($\rho=0.931$), και U ($\rho=0.887$), ενώ λιγότερο ισχυρή αλλά εξίσου σημαντική στατιστικά είναι η συσχέτιση του Cu με τον Zn ($\rho=0.760$, $p<0.01$) και με το Sb ($\rho=0.551$, $p<0.01$). Ιδιαίτερα ισχυρές θετικές συσχετίσεις (επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.01$) παρατηρούνται επίσης και μεταξύ του Pb με τα στοιχεία Sn ($\rho=0.922$), Zn ($\rho=0.871$) και U ($\rho=0.819$), ενώ μέτρια αλλά εξίσου σημαντική είναι η συσχέτιση του Pb με το Sb ($\rho=0.676$, $p<0.01$).

Πολύ ισχυρές θετικές συσχετίσεις παρατηρούνται για τον Sn με το U ($\rho=0.859$, $p<0.01$) και τον Zn ($\rho=0.776$, $p<0.01$). Μία μέτρια αλλά σημαντική στατιστικά συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των U-Zn ($\rho=0.682$, $p<0.01$). Ο Zn παρουσιάζει επίσης πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με το Sb ($\rho=0.794$, $p<0.01$).

Πολύ ισχυρή και ιδιαίτερα σημαντική στατιστικά ($p<0.01$) είναι η συσχέτιση του Cr με το V ($\rho=0.883$) και το Ni ($\rho=0.844$), αλλά και του Ni με το V ($\rho=0.687$) και το Th ($\rho=0.608$). Πολύ ισχυρή είναι επίσης η συσχέτιση του Cd με το Mn ($\rho=0.836$) και το Sb ($\rho=0.811$), λιγότερο ισχυρή με το In ($\rho=0.685$) και μέτρια με τον Pb ($\rho=0.447$), όμως όλες είναι στατιστικά σημαντικές ($p<0.01$).

Όσον αφορά το As, η συσχέτισή του με τον Au ($\rho=0.862$, $p<0.01$) και το In ($\rho=0.829$, $p<0.01$) είναι πολύ ισχυρή. Λιγότερο ισχυρή είναι η συσχέτισή του As με το Mn ($\rho=0.710$, $p<0.01$) και μέτριες αλλά στατιστικά σημαντικές ($p<0.01$) οι αντίστοιχες με το Cd ($\rho=0.612$), το Sb ($\rho=0.540$) και το Bi ($\rho=0.525$).

Πίνακας 8.6. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κατά Pearson των επιλεγμένων στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cr	Cu	Hg	In	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Th	U	V	Zn
Ag	1																		
As	0.676**	1																	
Au	0.694**	0.862**	1																
Bi	0.269	0.525**	0.256	1															
Cd	0.421*	0.612**	0.392*	0.658**	1														
Cr	0.160	0.203	0.186	0.250	-0.144	1													
Cu	-0.148	-0.145	-0.172	0.000	0.261	-0.097	1												
Hg	0.117	0.021	0.050	-0.402*	-0.031	-0.312	-0.126	1											
In	0.617**	0.829**	0.698**	0.631**	0.685**	0.096	-0.024	-0.060	1										
La	0.095	0.180	0.241	-0.417*	0.015	-0.071	-0.113	0.601**	-0.014	1									
Mn	0.307	0.710**	0.436*	0.667**	0.836**	-0.024	-0.109	-0.012	0.685**	0.117	1								
Ni	0.085	0.245	0.290	0.030	-0.161	0.844**	-0.210	-0.120	0.025	0.277	0.070	1							
Pb	0.098	0.082	0.011	0.109	0.447**	-0.151	0.931**	-0.048	0.243	-0.020	0.076	-0.259	1						
Sb	0.321	0.540**	0.458**	0.495**	0.811**	-0.052	0.551**	-0.191	0.611**	-0.061	0.586**	-0.057	0.676**	1					
Sn	-0.169	-0.181	-0.185	-0.048	0.240	-0.125	0.979**	-0.097	-0.011	-0.086	-0.107	-0.215	0.922**	0.532**	1				
Th	-0.004	0.199	0.238	-0.269	-0.123	0.283	-0.061	0.387*	-0.075	0.765**	0.065	0.608**	-0.064	-0.069	-0.051	1			
U	-0.007	-0.081	-0.050	-0.172	0.180	-0.131	0.887**	0.140	-0.080	0.121	-0.179	-0.126	0.819**	0.409*	0.859**	0.178	1		
V	0.187	0.302	0.146	0.513**	0.137	0.883**	-0.140	-0.273	0.311	-0.057	0.294	0.687**	-0.122	0.058	-0.164	0.205	-0.233	1	
Zn	0.229	0.338	0.240	0.252	0.671**	-0.004	0.760**	0.034	0.407*	0.122	0.383*	-0.039	0.871**	0.794**	0.776**	0.083	0.682**	0.073	1

*: Επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$ **: Επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.01$

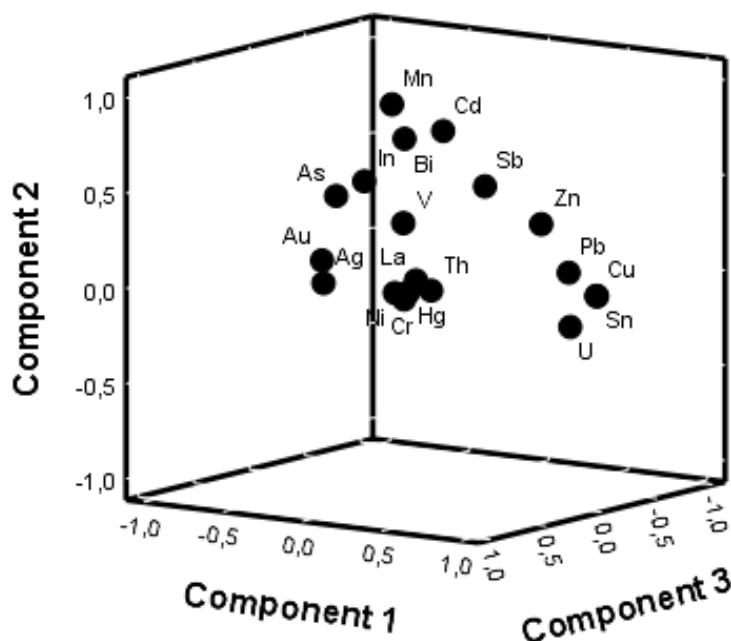
Επιπλέον, παρατηρούνται μέτριες αλλά στατιστικά σημαντικές ($p < 0.01$) γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ του Ag και των As ($\rho = 0.676$), Au ($\rho = 0.694$), και In ($\rho = 0.617$), όπως και μεταξύ των Au-In ($\rho = 0.698$). Σημαντικές συσχετίσεις παρατηρούνται επίσης για τα ζεύγη Zn-Cd ($\rho = 0.671$), Bi-Cd ($\rho = 0.658$), Bi-In ($\rho = 0.631$), Bi-Mn ($\rho = 0.667$), Bi-Sb ($\rho = 0.495$), Bi-V ($\rho = 0.513$), Hg-La ($\rho = 0.601$), In-Mn ($\rho = 0.685$), In-Sb ($\rho = 0.611$), La-Th ($\rho = 0.765$), Mn-Sb ($\rho = 0.586$), Au-Sb ($\rho = 0.458$), Sn-Sb ($\rho = 0.532$) (Πίν. 8.6.).

Οι ισχυρές γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων υποδεικνύουν παρόμοια επίπεδα ρύπανσης και πιθανώς κοινές πηγές προέλευσης. Όμως η πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει τις παραπάνω αλληλοσυσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων, καθιστά δύσκολη την ερμηνεία τους. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε η ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) με στόχο τη μείωση των αρχικών χημικών μεταβλητών σε γραμμικούς συνδυασμούς αυτών, τις κύριες συνιστώσες. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η διάκριση των στοιχείων σε ομάδες με διαφορετική προέλευση. Η καταλληλότητα των δεδομένων για ανάλυση κύριων συνιστωσών έγινε με την χρήση στατιστικών ελέγχων όπως τον δείκτη KMO (Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy). Στην παρούσα έρευνα το πλήθος των δεδομένων των χημικών μεταβλητών στα ιζήματα των ρεμάτων έδωσαν ευνοϊκά αποτελέσματα με την τιμή του δείκτη KMO να είναι 0.761, τη στιγμή που για να διασφαλιστεί η ορθότητα της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών θα πρέπει η τιμή αναφοράς να είναι > 0.5 . Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.7., ενώ το ορθογώνιο διάγραμμα των τριών κύριων συνιστωσών μετά την περιστροφή απεικονίζεται στο Σχήμα 8.5.

Πίνακας 8.7. Παραγοντικά φορτία, ιδιοτιμές και ποσοστά ερμηνείας της ολικής διακύμανσης για κάθε συνιστώσα.

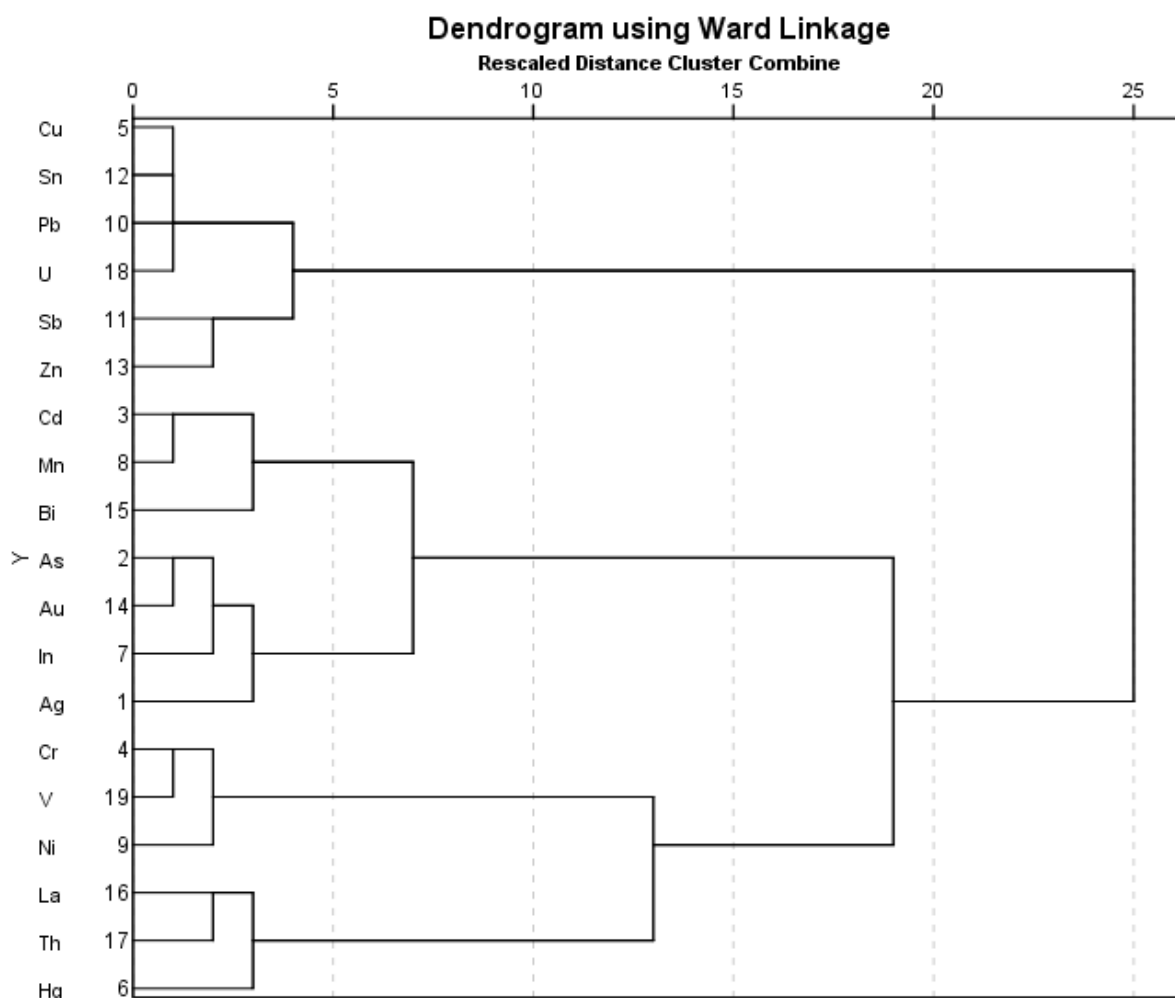
Στοιχεία	Κύριες Συνιστώσες				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Ag	-0.017	0.108	0.896	-0.003	0.011
As	-0.036	0.544	0.755	0.158	0.136
Au	-0.038	0.223	0.879	0.119	0.180
Bi	-0.022	0.759	0.159	0.228	-0.461
Cd	0.312	0.853	0.288	-0.143	-0.023
Cr	-0.059	-0.095	0.111	0.966	-0.113
Cu	0.976	-0.009	-0.143	-0.051	-0.106
Hg	-0.019	-0.051	0.129	-0.222	0.809
In	0.079	<u>0.620</u>	<u>0.667</u>	0.093	-0.103
La	-0.010	0.004	0.073	0.003	0.942
Mn	-0.068	0.943	0.206	0.018	0.116
Ni	-0.137	-0.073	0.083	0.889	0.291
Pb	0.952	0.141	0.071	-0.140	-0.051
Sb	<u>0.611</u>	<u>0.599</u>	0.338	-0.044	-0.101
Sn	0.968	-0.014	-0.162	-0.076	-0.074
Th	0.034	-0.056	-0.002	0.397	0.843
U	0.914	-0.157	0.003	-0.077	0.171
V	-0.117	0.289	0.034	0.877	-0.119
Zn	0.849	0.401	0.172	-0.008	0.117
Ιδιοτιμή (eigen value)	5.867	4.740	2.892	2.428	1.108
% Ερμηνείας Ολικής Διακύμανσης	25.67	18.95	15.67	15.03	14.34
Αθροιστικό % Ολικής Διακύμανσης	25.67	44.62	60.29	75.32	89.66

Με βάση τον Πίνακα 8.7. και το Σχήμα 8.5., προκύπτουν 5 κύριες συνιστώσες (PC1, PC2, PC3, PC4, PC5) που παρουσιάζουν ιδιοτιμή μεγαλύτερη από την μονάδα (eigen value > 1) και ερμηνεύουν συνολικά το 89.66% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Η 1^η συνιστώσα (PC1) εκφράζει το 25,67% της ολικής διακύμανσης και παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία Cu (0.976), Pb (0.952), Sn (0.968), U (0.914), Zn (0.849) και μέτριο θετικό φορτίο για το Sb (0.611). Τα περισσότερα από αυτά είναι χημικά στοιχεία που φιλοξενούνται στις μεταλλοφορίες της περιοχής έρευνας. Η 2^η συνιστώσα (PC2) εκφράζει το 18.95% της ολικής διακύμανσης δεδομένων και παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία Bi (0.759), Cd (0.853), Mn (0.943), καθώς και μέτρια (<0.7) φορτία για τα In (0.620) και Sb (0.599). Από την άλλη πλευρά η 3^η συνιστώσα (PC3), με ποσοστό 15.67%, παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία Ag (0.896), As (0.755), Au (0.879), ενώ το In παρουσιάζει μέτριο φορτίο (0.677) και σε αυτή την συνιστώσα υποδεικνύοντας μια μικτή πηγή προέλευσης. Τα περισσότερα από τα χημικά στοιχεία που ομαδοποιούνται στις πρώτες 3 κύριες συνιστώσες φιλοξενούνται στις μεταλλοφορίες της περιοχής έρευνας. Η 4^η συνιστώσα (PC4) που εκφράζει το 15.03% της ολικής διακύμανσης, παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα Cr (0.966), Ni (0.889) και V (0.877) υποδεικνύοντας την κοινή προέλευση αυτών των στοιχείων, που πιθανώς συνδέεται με την παρουσία αμφιβολιτικών φακών στα γνευσιακά πετρώματα της περιοχής έρευνας. Τέλος, η 5^η συνιστώσα (PC5), με ποσοστό 14.34% επί της ολικής διακύμανσης, εμφανίζει υψηλά θετικά φορτία για τον Hg (0.809), καθώς και για τα La (0.942) και Th (0.843), στοιχεία που χαρακτηρίζονται καθαρά ως λιθογενή ενισχύοντας έτσι την γεωγενή προέλευση του Hg (Πίν. 8.7. και Σχ. 8.5.).



Σχήμα 8.5. Ορθογώνιο διάγραμμα των τριών κύριων συνιστωσών μετά την περιστροφή (Varimax rotation).

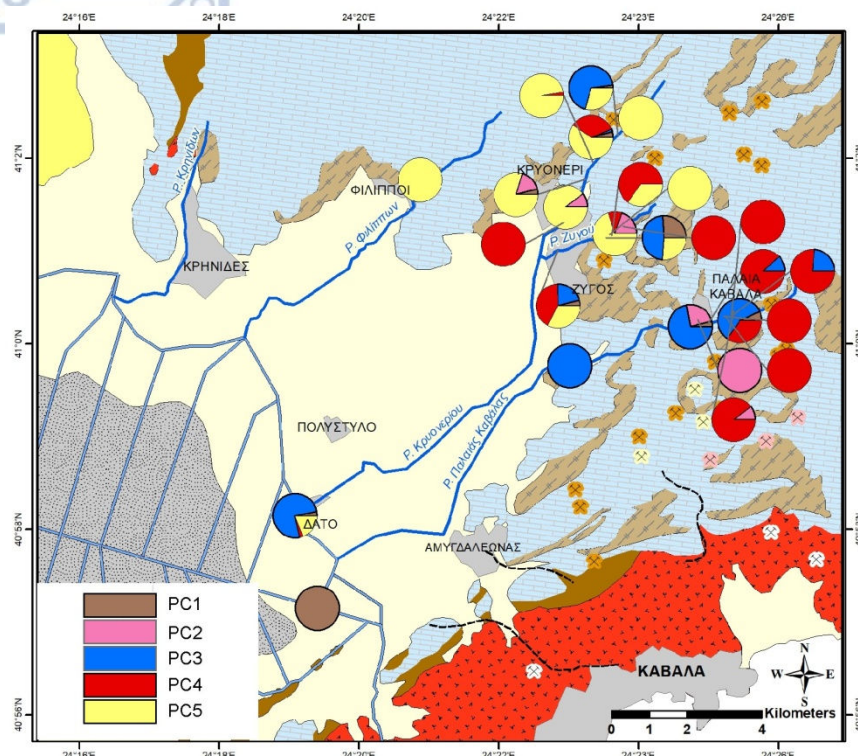
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών επιβεβαιώθηκαν και από την ανάλυση κατά συστάδες, τα αποτελέσματα της οποίας απεικονίζονται στο Σχήμα 8.6.



Σχήμα 8.6. Δενδρόγραμμα των συγκεντρώσεων στο πλήθος των στοιχείων που μελετήθηκαν με τη χρήση ανάλυσης κατά συστάδες στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

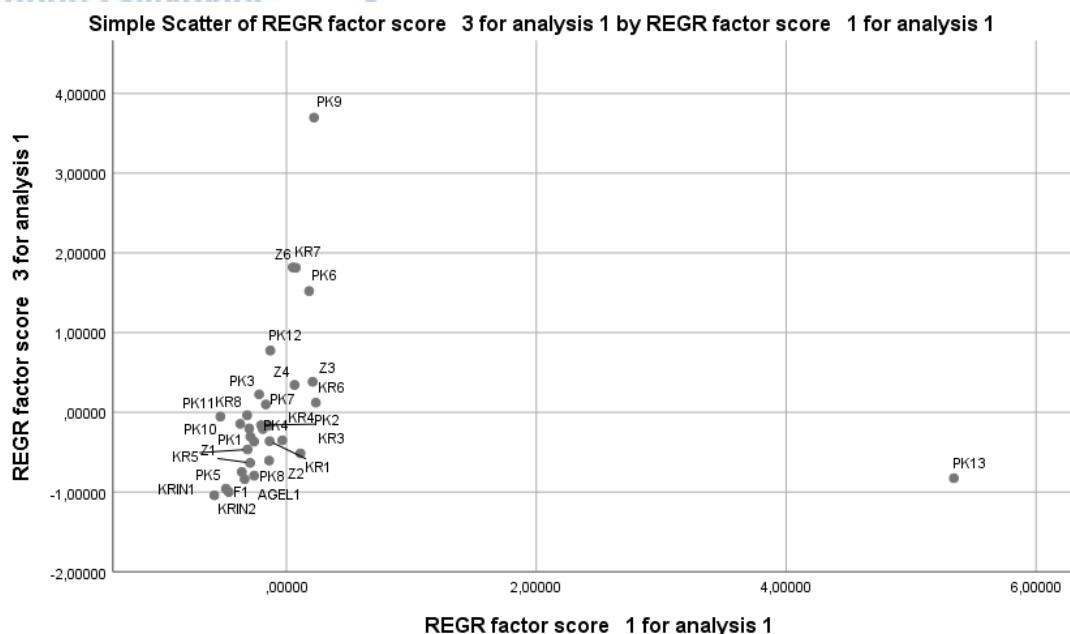
Επιπλέον, για την απεικόνιση της χωρικής επίδρασης των πέντε παραγόντων, υπολογίστηκαν οι παραγοντικές τιμές (factor scores) για κάθε θέση δειγματοληψίας, με βάση τις οποίες δημιουργήθηκε ο χάρτης του Σχ. 8.7. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην απεικόνιση του Σχ 8.7. περιλαμβάνονται μόνο οι θετικές παραγοντικές τιμές. Για το λόγο αυτό δεν γίνεται κάποια απεικόνιση για παράδειγμα στα δείγματα του ρέματος Κρηνίδων, καθώς στα συγκεκριμένα δείγματα οι παραγοντικές τιμές είναι αρνητικές. Παρατηρείται πως η 4^η συνιστώσα (PC4) που περιλαμβάνει τα στοιχεία Cr, Ni και V, παρουσιάζει τις υψηλότερες παραγοντικές τιμές κυρίως σε δείγματα ανάντη του ρέματος Παλαιάς Καβάλας. Μόνο σε ένα δείγμα στο ρέμα Παλαιάς Καβάλας παρουσιάζονται υψηλές παραγοντικές τιμές της 2^{ης} συνιστώσας (PC2) στην οποία ομαδοποιούνται τα στοιχεία Bi, Cd και Mn. Ενώ η 5^η συνιστώσα

(PC5), που περιλαμβάνει τα λιθογενή στοιχεία La και Th παρουσιάζει υψηλές τιμές σε δείγματα κυρίως από τα ρέματα Ζυγού, Κρυονερίου και Φιλίππων (Σχ. 8.7.).



Σχήμα 8.7. Χωρική κατανομή των παραγοντικών τιμών των 5 κύριων συνιστωσών στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Επίσης στο Σχήμα 8.8. απεικονίζεται το γράφημα διασποράς των δειγμάτων στον επίπεδο χώρο (υπό μορφή σημείων) που δημιουργούν η 1^η και η 3^η συνιστώσα (PC1 και PC3, αντίστοιχα). Σε αυτές ομαδοποιούνται τα στοιχεία που παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες και όπως θα αναπτυχθεί παρακάτω, εμφανίζουν και υψηλούς δείκτες ρύπανσης στα ιζήματα των ρεμάτων της περιοχής έρευνας. Παρατηρείται επίσης ότι τα δείγματα PK9, Z6, KR7 και PK6 παρουσιάζουν υψηλές παραγοντικές τιμές στην 3^η συνιστώσα, όπως φαίνεται και στο Σχ. 8.8. Πρόκειται για δείγματα που παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε Ag και As. Από την άλλη πλευρά το δείγμα PK13 ξεχωρίζει από το πλήθος των ιζημάτων με ιδιαίτερα υψηλές παραγοντικές τιμές στην 1^η συνιστώσα (Σχ. 8.7 και 8.8), καθώς παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε Cu, Pb και Zn. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι μεταξύ των θέσεων PK12 και PK13, το ρέμα Παλαιάς Καβάλας διασχίζει αγροτικές καλλιεργούμενες εκτάσεις. Η χρήση φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων και λοιπών αγροχημικών προϊόντων τα οποία περιέχουν ως συστατικά τους Cu, Pb και Zn ενδεχομένως να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων συμβάλλοντας στην αύξησή τους (Baker 1990, Ramalho et al. 2000).



Σχήμα 8.8. Γράφημα διασποράς των ιζημάτων της περιοχής μελέτης (υπό μορφή σημείων) στον επίπεδο χώρο μεταξύ της 1^{ης} και της 3^{ης} τρίτης συνιστώσας.

Γενικά, η κατανομή των παραγοντικών τιμών, καθώς και η χωρική απεικόνιση τους, υποδεικνύει ότι ο εμπλουτισμός των ιζημάτων της περιοχής έρευνας κατά ένα μεγάλο μέρος οφείλεται πιθανότατα στα πετρώματα του υποβάθρου. Για τον λόγο αυτό, η μέση τιμή της περιεκτικότητας των στοιχείων που παρουσιάζονται εμπλουτισμένα στα ιζήματα των ρεμάτων της περιοχής έρευνας συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των πετρωμάτων της περιοχής. Για τη σύγκριση αυτή υπολογίστηκε ένας παράγοντας εμπλουτισμού, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 4.5.1.1. Στον Πίνακα 8.8. παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι παράγοντες εμπλουτισμού που υπολογίστηκαν.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά προέκυψε ότι ο εμπλουτισμός των ιζημάτων της περιοχής έρευνας σε στοιχεία όπως Ag, As, Cd, Pb και Sb μπορεί να οφείλεται στα πετρώματα του υποβάθρου, καθώς οι περιεκτικότητές τους είναι εξίσου υψηλές και σε αυτά, όπως διαπιστώνεται στο κεφάλαιο 7. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των Cr, Mn, Ni και P μπορεί να προέρχονται από τα σχιστολιθικά και γνευσιακά πετρώματα της περιοχής, καθώς είναι εμπλουτισμένα σε αυτά τα στοιχεία. Επιπλέον, στοιχεία όπως Ag, As, Bi, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb και Zn φιλοξενούνται και στις μεταλλοφορίες που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή έρευνας. Επομένως οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους μπορεί να οφείλονται και σε αυτό το γεγονός. Εκτός από όσα στοιχεία αναφέρθηκαν πριν, τα Ce, In, Li, Mg, Sn και Tl είναι σχετικά εμπλουτισμένα στα ιζήματα (Πίν. 8.8.).

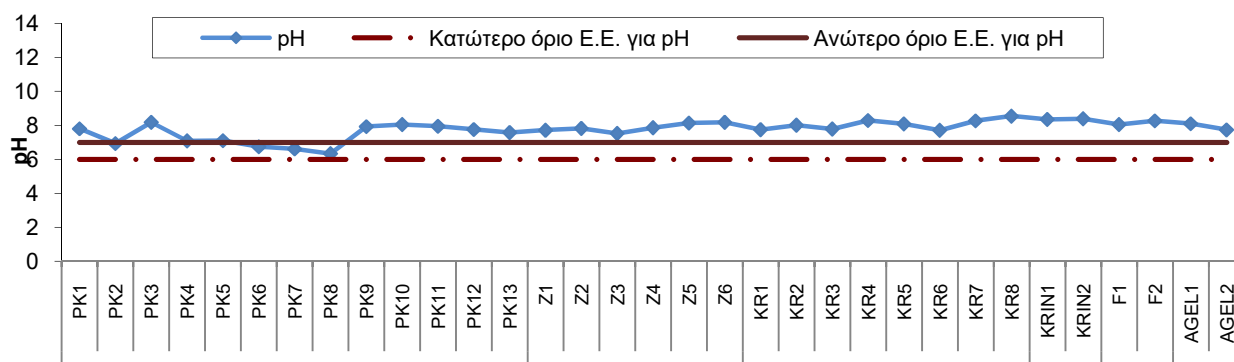
Πίνακας 8.8. Σύγκριση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων στα δείγματα ιζήματος με την αντίστοιχη μέση περιεκτικότητα στα πετρώματα της περιοχής έρευνας.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Μέση τιμή ιζημάτων	Μέση τιμή πετρωμάτων	Παράγοντας εμπλουτισμού
Ag	ng/g (ppb)	1161.82	138.071	8.4
Al	wt %	2.76	4.147	0.7
As	μg/g (ppm)	241.03	27.760	8.7
Ba	μg/g (ppm)	107.65	240.588	0.4
Be	μg/g (ppm)	0.97	1.889	0.5
Bi	μg/g (ppm)	1.16	0.247	4.7
Ca	wt %	5.79	18.832	0.3
Cd	μg/g (ppm)	1.36	0.179	7.6
Ce	μg/g (ppm)	27.03	25.098	1.1
Co	μg/g (ppm)	18.81	23.976	0.8
Cr	μg/g (ppm)	128.75	62.941	2.0
Cs	μg/g (ppm)	2.74	2.882	1.0
Cu	μg/g (ppm)	245.49	19.768	12.4
Fe	wt %	3.30	2.514	1.3
Ga	μg/g (ppm)	7.25	9.948	0.7
Hf	μg/g (ppm)	0.04	0.128	0.3
In	μg/g (ppm)	0.09	0.062	1.4
K	wt %	0.54	1.952	0.3
La	μg/g (ppm)	12.87	13.535	1.0
Li	μg/g (ppm)	24.91	13.850	1.8
Mg	wt %	1.49	0.839	1.8
Mn	μg/g (ppm)	1106.24	547.647	2.0
Mo	μg/g (ppm)	0.33	0.538	0.6
Na	wt %	0.02	0.748	0.0
Nb	μg/g (ppm)	0.35	3.818	0.1
Ni	μg/g (ppm)	122.12	50.288	2.4
P	wt %	0.09	0.030	3.2
Pb	μg/g (ppm)	448.04	12.839	34.9
Rb	μg/g (ppm)	42.91	62.582	0.7
Re	ng/g (ppb)	0.61	3.5	0.2
S	wt %	0.08	0.640	0.1
Sb	μg/g (ppm)	4.10	0.873	4.7
Sc	μg/g (ppm)	5.07	7.213	0.7
Se	μg/g (ppm)	0.30	-	-
Sn	μg/g (ppm)	4.23	2.127	2.0
Sr	μg/g (ppm)	32.48	252.059	0.1
Te	μg/g (ppm)	0.12	1.866	0.1
Th	μg/g (ppm)	3.59	9.075	0.4
Ti	wt %	0.05	0.182	0.3
Tl	μg/g (ppm)	0.49	0.454	1.1
U	μg/g (ppm)	0.52	2.057	0.3
V	μg/g (ppm)	53.70	54.071	1.0
W	μg/g (ppm)	0.48	27.985	0.0
Y	μg/g (ppm)	10.05	11.494	0.9
Zn	μg/g (ppm)	165.84	37.859	4.4
Zr	μg/g (ppm)	1.70	3.457	0.5

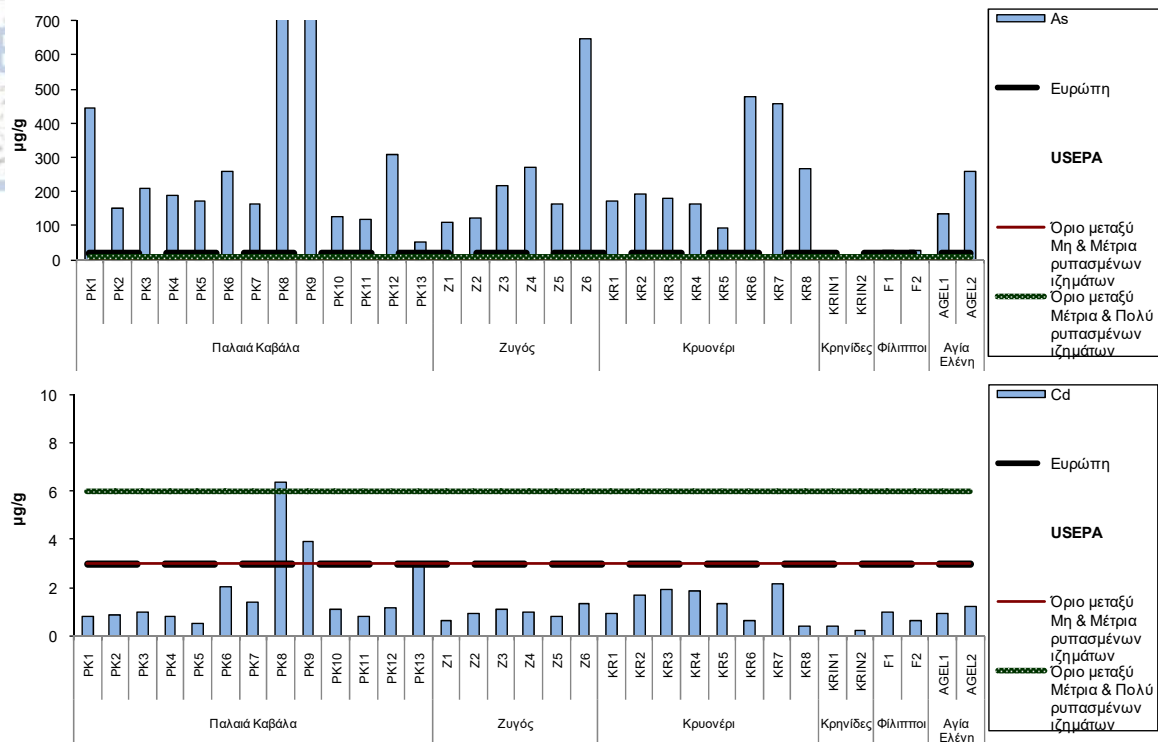
8.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν για κάποια στοιχεία στα ιζήματα της περιοχής έρευνας με δύο διαφορετικά ποιοτικά πρότυπα. Έγινε σύγκριση με τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και με τα ποιοτικά πρότυπα Sediment Quality Guidelines (SQGs) που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA). Με βάση αυτά θεσπίζονται οριακές τιμές για το pH και για τα χημικά στοιχεία As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn (Πίν. 4.15). Στα Σχήματα 8.10. έως 8.13. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης.

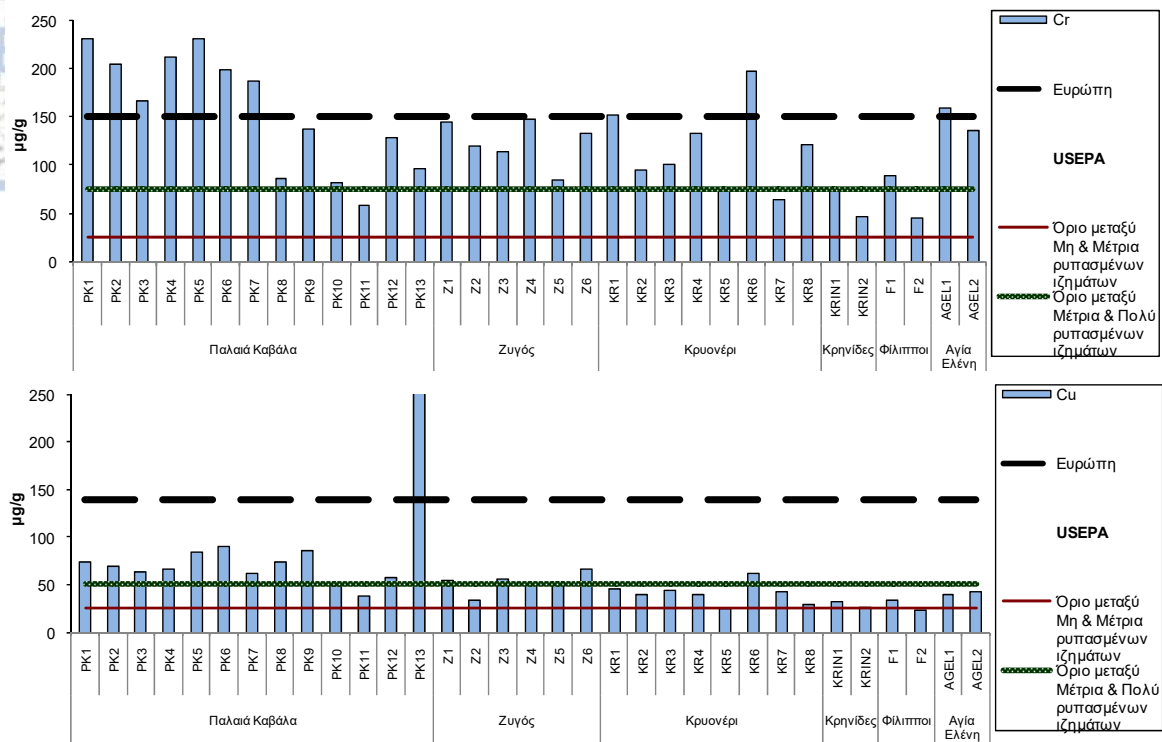
Επιτρεπτά όρια για το pH στα ιζήματα θεσπίζονται μόνο από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, με βάση τα οποία θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6-7. Όπως φαίνεται όμως στο Σχήμα 8.9. μόνο στα δείγματα PK2, PK6, PK7 και PK8 το pH των ιζημάτων της περιοχής έρευνας είναι μέσα σε αυτά τα όρια. Το θετικό είναι ότι στα υπόλοιπα δείγματα ναι μεν υπερβαίνει το ανώτερο όριο που θεσπίζεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (pH=7), όμως αυτό σημαίνει ότι χαρακτηρίζεται από ελαφρώς έως πολύ αλκαλικό. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό, καθώς σε γενικά πλαίσια οι αλκαλικές συνθήκες δεν ευνοούν την κινητικότητα των πιθανώς επιβλαβών στοιχείων.



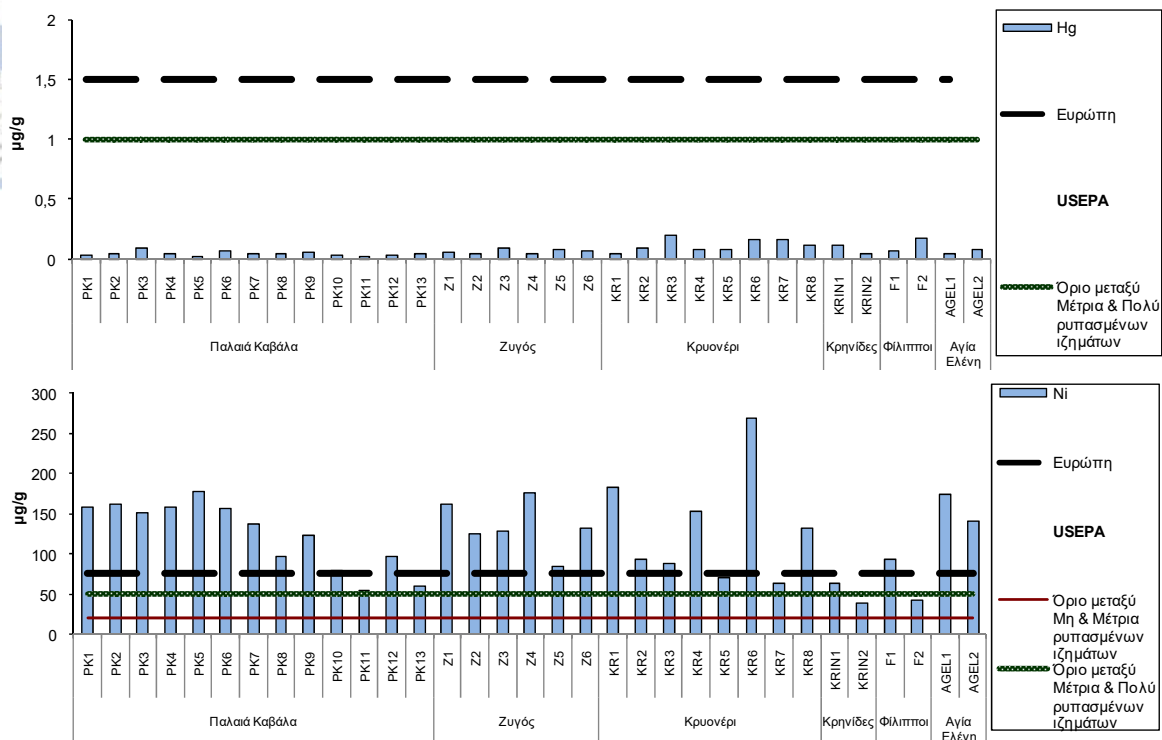
Σχήμα 8.9. Συγκεντρώσεις pH των ιζημάτων της περιοχής έρευνας ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία.



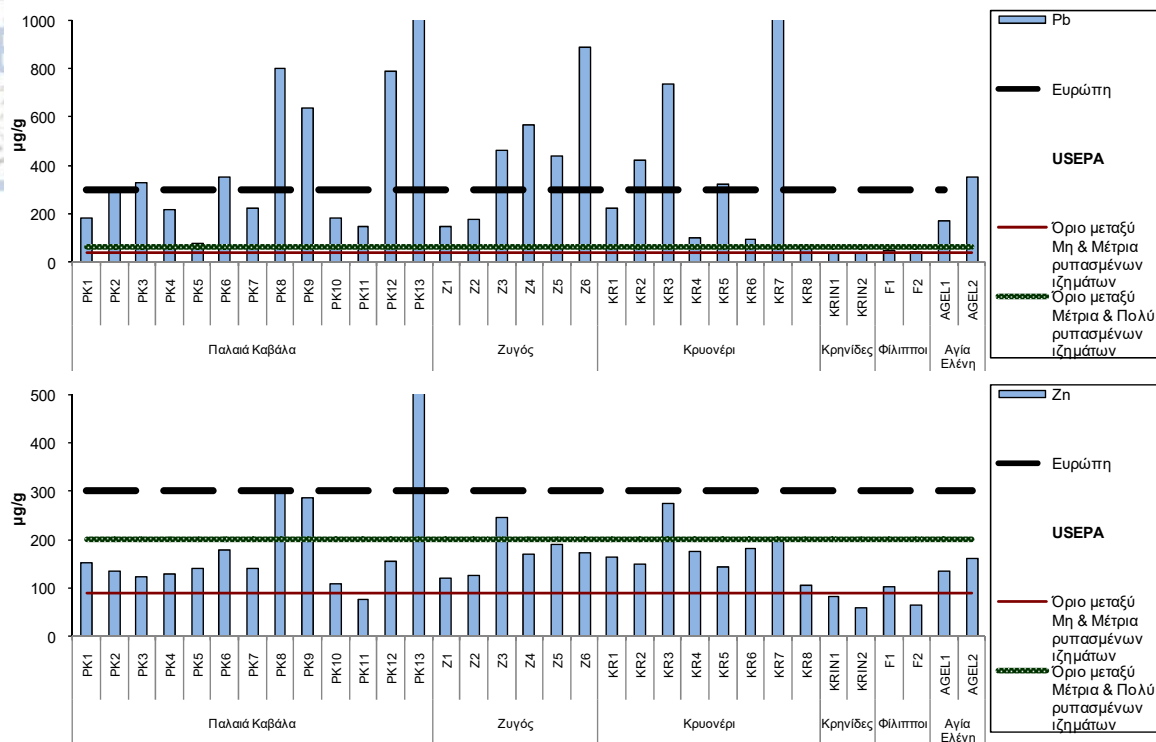
Σχήμα 8.10. Περιεκτικότητες των ιζημάτων σε As και Cd ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 8.11. Περιεκτικότητες των ιζημάτων σε Cr και Cu ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 8.12. Περιεκτικότητες των ιζημάτων σε Hg και Ni ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 8.13. Περιεκτικότητες των ιζημάτων σε Pb και Zn ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.

Οι περιεκτικότητες όλων των δειγμάτων σε As είναι κατά πολύ υψηλότερες τόσο των ορίων που καθορίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία όσο και από την USEPA. Όσον αφορά το Cd, μόνο 2 δείγματα υπερβαίνουν το όριο που θεσπίζεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (PK8, PK9) ενώ η περιεκτικότητα του δείγματος PK13 είναι οριακή (3.03μg/g με όριο τα 3μg/g). Όσον αφορά τα πρότυπα της USEPA για το Cd, όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται μη ρυπασμένα, 2 χαρακτηρίζονται μέτρια ρυπασμένα (PK9, PK13) και το PK8 πολύ ρυπασμένο (Σχ. 8.10.).

Οι περιεκτικότητες του Cr σε 10 δείγματα (PK1, PK2, PK3, PK4, PK5, PK6, PK7, KR1, KR6, AGEL1) υπερβαίνουν το όριο που έχει θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της USEPA για το Cr, κανένα δείγμα δεν χαρακτηρίζεται μη ρυπασμένο, 4 δείγματα χαρακτηρίζονται μέτρια ρυπασμένα (PK11, KR7, KRIN2, F2) ενώ όλα τα άλλα εμπίπτουν στην κατηγορία των πολύ ρυπασμένων. Η συγκέντρωση του Cu είναι υψηλότερη του ευρωπαϊκού ποιοτικού προτύπου μόνο στο δείγμα PK13. Τα δείγματα KR5 και F2 χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένα σύμφωνα με τα ποιοτικά πρότυπα της USEPA για τον Cu, ενώ 17 δείγματα χαρακτηρίζονται πολύ ρυπασμένα (PK1, PK2, PK3, PK4, PK5, PK6, PK7, PK8, PK9, PK12, PK13, Z1, Z3, Z4, Z5, Z6, KR6) και τα υπόλοιπα 14 είναι στην ενδιάμεση κατηγορία των μέτρια ρυπασμένων (Σχ. 8.11.).

Όσον αφορά τον Hg, σε όλα τα δείγματα οι περιεκτικότητές του είναι κατά πολύ χαμηλότερες και από τα ευρωπαϊκά πρότυπα αλλά και από τα αντίστοιχα που θεσπίζει η USEPA. Οι περιεκτικότητες του Ni στην πλειοψηφία των δειγμάτων (PK1, PK2, PK3, PK4, PK5, PK6, PK7, PK8, PK9, PK10, PK12, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, KR1, KR2, KR3, KR4, KR6, KR8, F1, AGEL1, AGEL2) υπερβαίνουν το όριο που έχει θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζει η USEPA όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται πολύ ρυπασμένα, με εξαίρεση τα 2 δείγματα (KRIN2, F2) που χαρακτηρίζονται μέτρια ρυπασμένα (Σχ. 8.12.).

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τον Pb υπερβαίνουν το όριο της ευρωπαϊκής νομοθεσίας σε 15 δείγματα (PK3, PK6, PK8, PK9, PK12, PK13, Z3, Z4, Z5, Z6, KR2, KR3, KR5, KR7, AGEL2). Με βάση τα ποιοτικά πρότυπα της USEPA, όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται πολύ ρυπασμένα με εξαίρεση τα 4 δείγματα από τα ρέματα Κρηνίδων και Φιλιππων (KRIN1, KRIN2, F1, F2) τα οποία χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένα. Τέλος, την οριακή τιμή που θεσπίζει η ευρωπαϊκή νομοθεσία για τον Zn την υπερβαίνει η περιεκτικότητα του δείγματος PK8 και πολύ περισσότερο του PK13. Τέσσερα δείγματα (PK11, KRIN1, KRIN2, F2) εμπίπτουν στην κατηγορία των μη ρυπασμένων των ποιοτικών προτύπων της USEPA για τον Zn, 5 δείγματα (PK8, PK9, PK13, Z3, KR3) στην κατηγορία των πολύ ρυπασμένων και όλα τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως μέτρια ρυπασμένα (Σχ. 8.13.).

Από τα παραπάνω φαίνεται γενικά ότι τα ιζήματα της περιοχής έρευνας παρουσιάζουν αυξημένες περιεκτικότητες στα στοιχεία As, Pb, Zn και λιγότερο στα Cd, Cu, Ni και Cr. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη σύγκριση στην παράγραφο 8.4. με τα

πετρώματα της περιοχής έρευνας, σύμφωνα με την οποία τα ιζήματα είναι εμπλουτισμένα εκτός των άλλων και σε As, Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Cr.

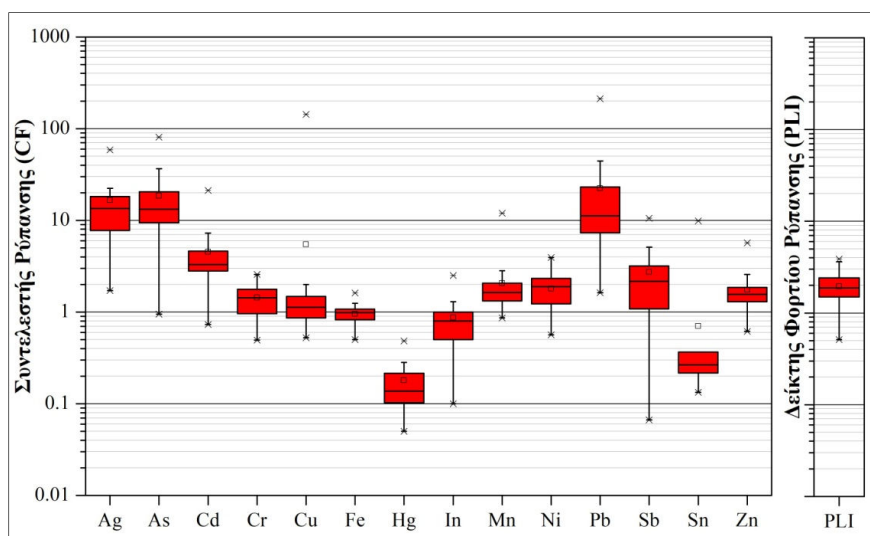
8.6. ΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Οι γεωχημικοί περιβαλλοντικοί δείκτες που προσδιορίστηκαν για τα ιζήματα της περιοχής έρευνας είναι ο Συντελεστής Ρύπανσης (CF), ο Δείκτης Φορτίου Ρύπανσης (PLI), ο Συντελεστής Εμπλουτισμού (EF) και ο Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (I_{geo}). Ο υπολογισμός τους έγινε όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4 της παρούσας διατριβής.

Η επιλογή των στοιχείων για τα οποία υπολογίστηκαν οι δείκτες έγινε με βάση τη σύγκρισή τους με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης κατά Turekian and Wedepohl (1961), όπως παρουσιάστηκε στο υποκεφάλαιο 8.3. Από την κανονικοποίηση του Σχ. 8.3. προκύπτει ότι τα ιζήματα της περιοχής έρευνας είναι εμπλουτισμένα στα στοιχεία Ag, As, Cd, Cr, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn. Εκτός από αυτά, οι δείκτες υπολογίστηκαν επιπλέον και για τα Fe και Hg που παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω των μεταλλοφοριών που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή.

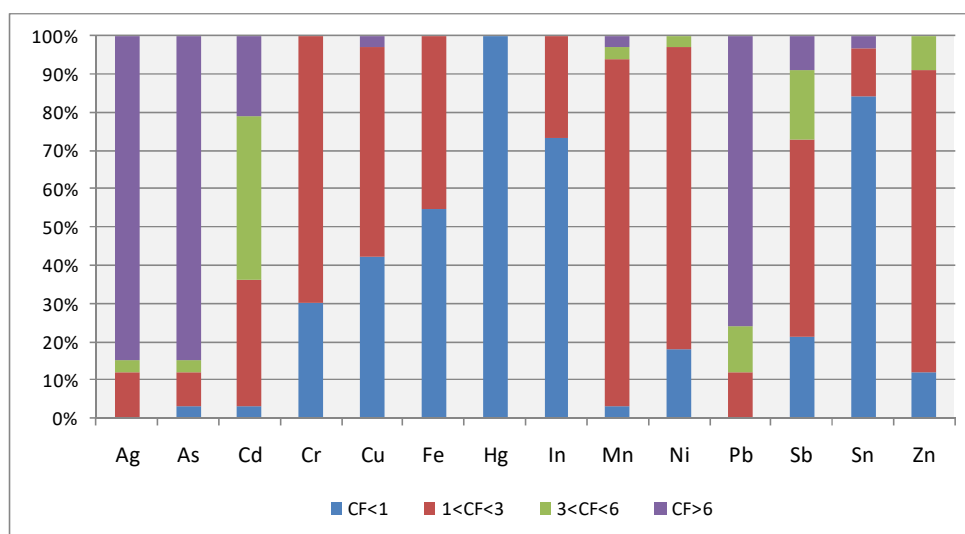
Στο Σχήμα 8.14. παρουσιάζονται οι συντελεστές ρύπανσης (CF) που υπολογίστηκαν για τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία, καθώς και ο αντίστοιχος δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI). Επίσης στο Σχήμα 8.15. παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας τιμών των συντελεστών ρύπανσης, ανά χημικό στοιχείο.

Οι υψηλότερες τιμές CF καθώς και το μεγαλύτερο εύρος παρατηρούνται για τα στοιχεία Ag, As, Pb, Cd, Sb, Zn (Σχ. 8.14).



Σχήμα 8.14. Θηκογράμματα συντελεστών ρύπανσης (CF) και δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζήματος της περιοχής έρευνας.

Με βάση τις τιμές των CF και την κατηγοριοποίησή τους, υποδεικνύεται πολύ υψηλή ρύπανση ($CF > 6$) για το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων σε Ag, As και Pb και σημαντική ρύπανση ($3 < CF < 6$) για το 42% των δειγμάτων σε Cd. Ως μέτρια ($1 < CF < 3$) χαρακτηρίζεται η ρύπανση σε Mn, Ni, Zn, Cr, Cu, Sb για το 91%, 79%, 79%, 70%, 55%, 52% των δειγμάτων, αντίστοιχα. Τέλος, καμία ρύπανση δεν φαίνεται να υπάρχει για το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων σε Sn, In, Fe και ομοίως για το σύνολο των δειγμάτων σε Hg (Σχήμα 8.15).

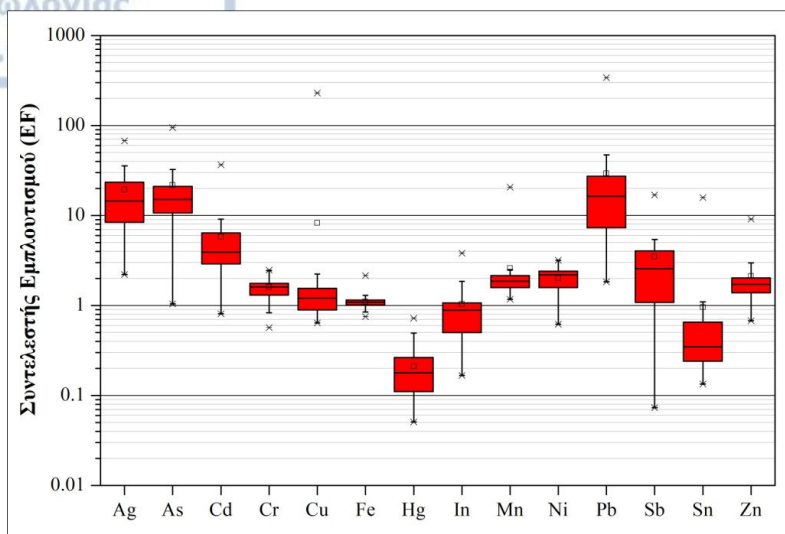


Σχήμα 8.15. Ποσοστιαία κατανομή των κατηγοριών τιμών για το κάθε χημικό στοιχείο που υπολογίστηκε ο συντελεστής ρύπανσης (CF).

Για τα περισσότερα ιζήματα (88% των δειγμάτων) οι τιμές του δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI) που υπολογίστηκαν ήταν > 1 , υποδεικνύοντας πως υπάρχει ρύπανση. Αντίθετα για το 12% των δειγμάτων (KRIN1, KRIN2, F1, F2) δεν υποδεικνύεται ρύπανση, καθώς οι τιμές του PLI σε αυτές τις θέσεις είναι < 1 .

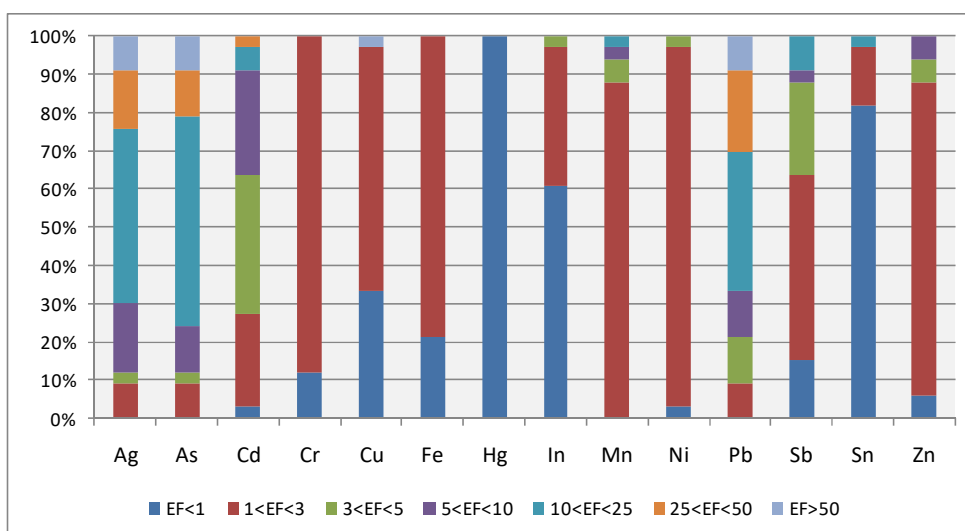
Στο Σχήμα 8.16. παρουσιάζονται οι συντελεστές εμπλουτισμού (EF) που υπολογίστηκαν για τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία. Επίσης στο Σχήμα 8.17. παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας τιμών των EF, ανά χημικό στοιχείο.

Οι τιμές που υπολογίστηκαν για το συντελεστή εμπλουτισμού (EF) παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή με τις τιμές του συντελεστή ρύπανσης (CF). Έτσι οι υψηλότερες τιμές EF καθώς και το μεγαλύτερο εύρος παρατηρούνται για τα στοιχεία Ag, As, Pb, Cd, Sb, Zn (Σχ. 8.16).



Σχήμα 8.16. Θηκογράμματα συντελεστών εμπλουτισμού (EF) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζημάτων της περιοχής έρευνας.

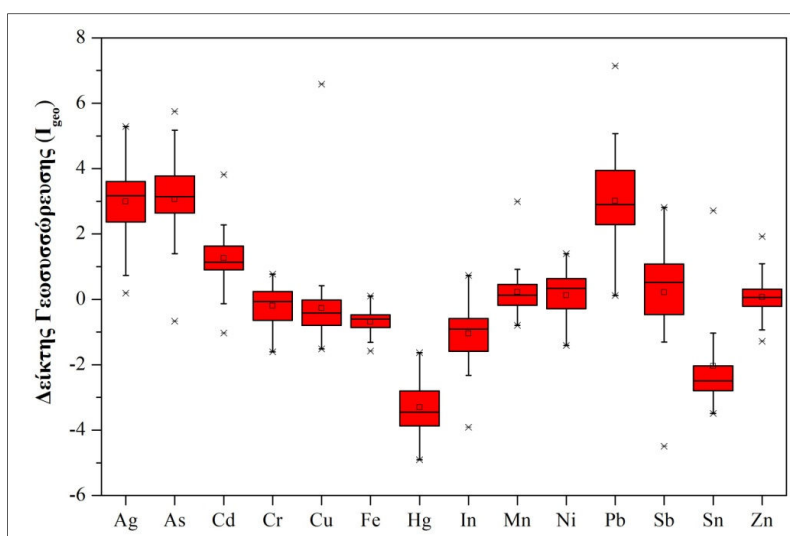
Με βάση τις τιμές των EF και την κατηγοριοποίησή τους, κανένα από τα δείγματα δεν εμφανίζεται ως εξαιρετικά ή πολύ ισχυρά εμπλουτισμένο σε κάποιο στοιχείο. Αντίθετα το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων είναι ισχυρά εμπλουτισμένα σε As (55%), Ag (45%) και Pb (36%) με τις τιμές EF για τα στοιχεία αυτά να εμπίπτουν στην κατηγορία $10 < EF < 25$. Μετρίως εμπλουτισμένα σε Cd είναι το 36% των δειγμάτων ($3 < EF < 5$). Το 94% των δειγμάτων χαρακτηρίζονται ως ασήμαντα εμπλουτισμένα σε Ni. Παρομοίως και το 88% σε Cr και Mn. Στην ίδια κατηγορία ($1 < EF < 3$) κατατάσσονται και το 82%, 79%, 64% και 48% των ιζημάτων ως προς τον εμπλουτισμό τους σε Zn, Fe, Cu και Sb. Τέλος, μη εμπλουτισμένα χαρακτηρίζονται το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων σε Sn και In όπως και το σύνολο των δειγμάτων σε Hg (Σχήμα 8.17.).



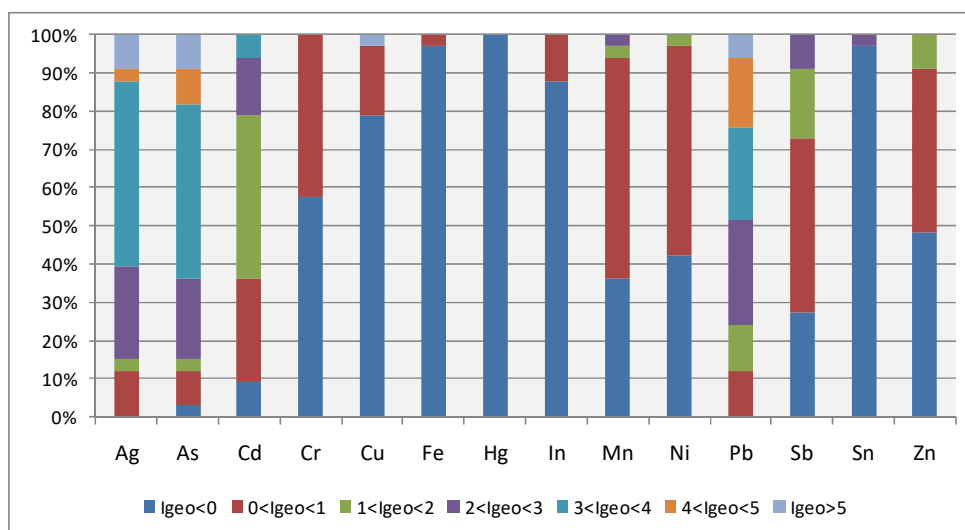
Σχήμα 8.17. Ποσοστιαία κατανομή των κατηγοριών τιμών για το κάθε χημικό στοιχείο που υπολογίστηκε ο συντελεστής εμπλουτισμού (EF).

Στο Σχήμα 8.18. παρουσιάζονται οι δείκτες γεωσυσσώρευσης (I_{geo}) που υπολογίστηκαν για τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία. Επίσης στο Σχήμα 8.19. παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας τιμών των I_{geo} , ανά χημικό στοιχείο.

Εξίσου παρόμοια είναι η κατανομή που παρουσιάζουν και οι τιμές που υπολογίστηκαν για το δείκτη γεωσυσσώρευσης (I_{geo}) με την αντίστοιχη των συντελεστών ρύπανσης (CF) και συντελεστών εμπλουτισμού (EF). Συνεπώς οι υψηλότερες τιμές I_{geo} καθώς και το μεγαλύτερο εύρος παρατηρούνται και πάλι για τα στοιχεία Ag, As, Pb, Cd, Sb, Zn (Σχ. 8.18.).



Σχήμα 8.18. Θηκογράμματα δεικτών γεωσυσσώρευσης (I_{geo}) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ιζήματος της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 8.19. Ποσοστιαία κατανομή των κατηγοριών τιμών για το κάθε χημικό στοιχείο που υπολογίστηκε ο δείκτης γεωσυσσώρευσης (I_{geo}).

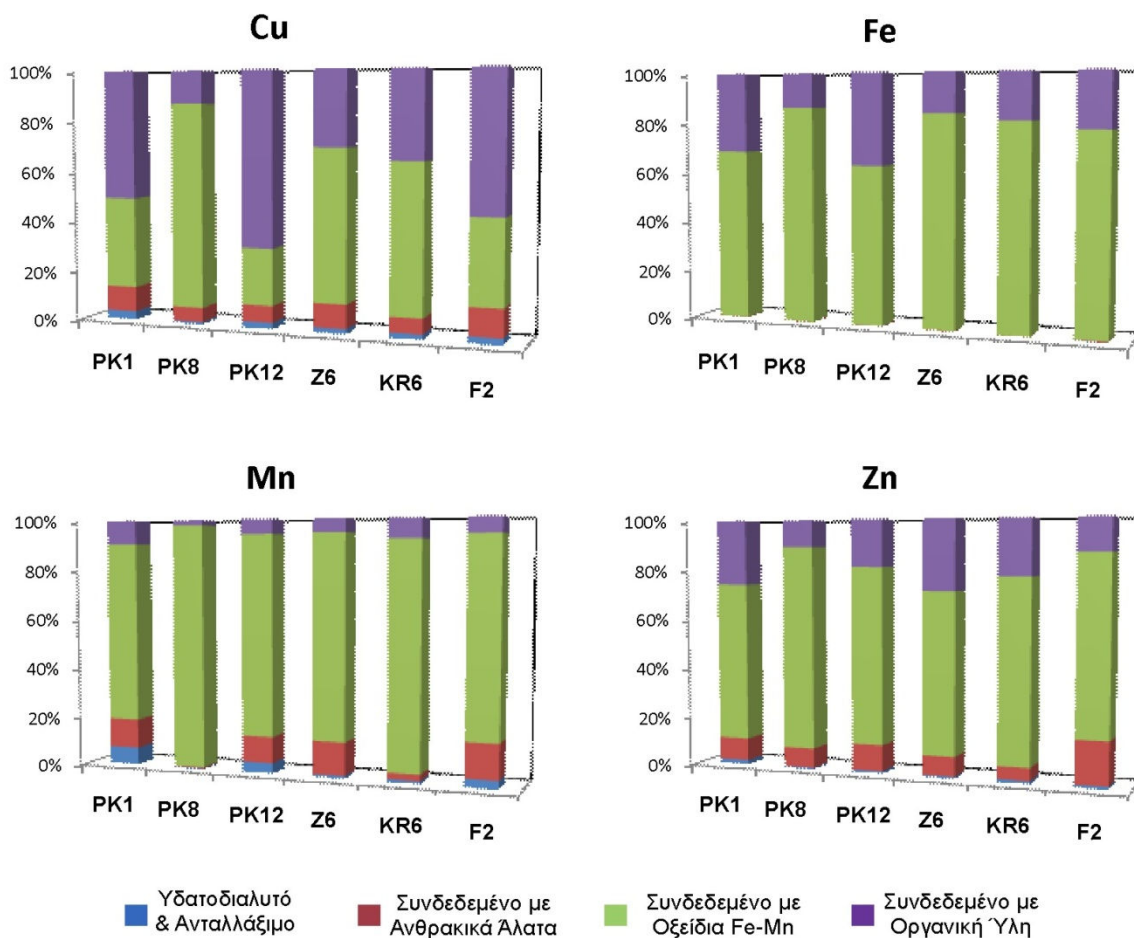
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα περισσότερα ιζήματα είναι ισχυρά ρυπασμένα ως προς τον Ag και το As (48% και 45%, αντίστοιχα), με τις περισσότερες τιμές να είναι μεταξύ 3 και 4. Το ίδιο ισχύει για το 24% των δειγμάτων σε Pb, ενώ για το ίδιο μέταλλο οριακά περισσότερα δείγματα (27%) χαρακτηρίζονται από μέτρια έως ισχυρά ρυπασμένα ($2 < I_{geo} < 3$). Μετρίως ρυπασμένα σε Cd είναι το 42% των ιζημάτων $1 < I_{geo} < 2$, ενώ τα επίπεδα των Mn, Ni, Sb κυμαίνονται από μη έως μέτρια ρυπασμένα για το 58%, 55% και 45% των δειγμάτων, αντίστοιχα $0 < I_{geo} < 1$. Τέλος, ως μη ρυπασμένα ($I_{geo} < 0$) χαρακτηρίζονται το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων σε Sn, Fe, In, Cu, Cr, Zn και In όπως και το σύνολο των δειγμάτων σε Hg (Σχήμα 8.19).

Από τον υπολογισμό των παραπάνω γεωχημικών δεικτών, ως γενική παρατήρηση διαπιστώνεται ότι τα περισσότερα ιζήματα είναι εμπλουτισμένα σε Ag, As, Pb, Cd, Sb και Zn. Αντίθετα, φυσιολογικά είναι τα επίπεδα συγκεντρώσεων των Hg, In και Sn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

8.7. ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ

Με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων μπορεί να διερευνηθεί η κατανομή των μετάλλων στα διάφορα κλάσματα του ιζήματος. Από την κατανομή αυτή μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για την προέλευση των μετάλλων καθώς και για το ενδεχόμενο δευτερογενούς ρύπανσης από αυτά. Διότι η όποια μεταβολή των περιβαλλοντικών συνθηκών μπορεί να προκαλέσει την επαναδιάλυση των μετάλλων και την είσοδό τους στην υδάτινη φάση (Tessier et al. 1979, Salomons and Förstner 1984, Förster and Salomons 1991, Salomons 1995).

Για την παρούσα διατριβή ενδιαφέρον παρουσίασε η κατανομή επιλεγμένων μετάλλων στα εξής κλάσματα: στο υδατοδιαλυτό και ανταλλάξιμο κλάσμα (S1), στο συνδεδεμένο με τα ανθρακικά άλατα (S2), στο κλάσμα που είναι συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn (S3) και στο κλάσμα που είναι συνδεδεμένο με την οργανική ουσία (S4). Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε επιλεγμένα δείγματα και μέταλλα, ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά των ρεμάτων που παρουσίασαν ενδιαφέρον ως προς τις αντίστοιχες περιεκτικότητες. Έτσι στα 4 κλάσματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των Cu, Fe, Mn και Zn στα δείγματα ιζήματος PK1, PK8, PK12 (ρέμα Παλαιάς Καβάλας), Z6 (ρέμα Ζυγού), KR6 (ρέμα Κρουονερίου) και F2 (ρέμα Φιλίππων). Το ποσοστό της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn, Zn σε αυτά τα τέσσερα κλάσματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.20.



Σχήμα 8.20. Ποσοστά συμμετοχής των Cu, Fe, Mn και Zn στα 4 γεωχημικά κλάσματα των ιζημάτων της περιοχής έρευνας.

Το ανταλλάξιμο κλάσμα, το οποίο θεωρείται ασθενώς δεσμευμένο και επομένως μπορεί πιο άμεσα να καταστεί βιοδιαθέσιμο, συνήθως αντιπροσωπεύει το χαμηλότερο ποσοστό των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει και στην παρούσα έρευνα, καθώς ένα μικρό ποσοστό των Cu, Mn και Zn είναι συνδεδεμένο με το ανταλλάξιμο κλάσμα. Ομοίως, ένα μικρό ποσοστό Cu, Mn και Zn συνδέεται με το ανθρακικό κλάσμα. Ο χαλκός υπάρχει κυρίως στο οργανικό και στο συνδεδεμένο με οξείδια Fe-Mn κλάσμα. Στα δείγματα PK1, PK12 και F2 προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu συνδεδεμένου με την οργανική ύλη (49%, 70% και 52%, αντίστοιχα). Ένα ποσοστό Cu <10% είναι δεσμευμένο στα ανθρακικά άλατα. Όσον αφορά τον Fe, σαφώς αφθονεί στο κλάσμα που συνδέεται με τα οξείδια Fe-Mn και παρατηρείται λιγότερο στο οργανικό κλάσμα. Το ίδιο συμβαίνει και με το Mn. Στα δείγματα PK1, PK12, Z6 και F2 ένα ποσοστό Mn περίπου 10% είναι συνδεδεμένο με το ανθρακικό κλάσμα. Επίσης το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn προσδιορίστηκε στο κλάσμα που είναι συνδεδεμένο με τα οξείδια Fe-Mn, και ακολουθούν τα ποσοστά συμμετοχής του στο οργανικό και στο ανθρακικό κλάσμα. Σε γενικές γραμμές, το μεγαλύτερο μέρος της συγκέντρωσης των μετάλλων είναι συνδεδεμένο

με το κλάσμα οξειδίων Fe-Mn. Το δεύτερο σε αφθονία είναι το κλάσμα που συνδέεται με την οργανική ύλη και ακολουθεί το κλάσμα που συνδέεται με τα ανθρακικά άλατα (Σχ. 8.20.).

Στον Πίνακα 8.9. παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης (correlation matrix) των επιλεγμένων μετάλλων με κάθε ένα από τα 4 κλάσματα (ανταλλάξιμο, συνδεδεμένο με ανθρακικά άλατα, συνδεδεμένο με οξείδια Fe-Mn, συνδεδεμένο με οργανική ύλη).

Πίνακας 8.9. Συντελεστές συσχέτισης κατά Spearman μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων που συνδέονται με τα 4 κλάσματα: (α) συντελεστές ανταλλάξιμου κλάσματος S1, (β) συντελεστές κλάσματος συνδεδεμένου με ανθρακικά άλατα S2, (γ) συντελεστές κλάσματος συνδεδεμένου με οξείδια Fe-Mn S2, (δ) συντελεστές κλάσματος συνδεδεμένου με την οργανική ύλη

(α)	Cu - S1	Fe - S1	Mn - S1	Zn - S1
Cu - S1	1			
Fe - S1	0.261	1		
Mn - S1	0.343	0.088	1	
Zn - S1	0.638	0.143	0.794	1
(β)	Cu - S2	Fe - S2	Mn - S2	Zn - S2
Cu - S2	1			
Fe - S2	-0.143	1		
Mn - S2	-0.086	0.600	1	
Zn - S2	0.600	<u>-0.771</u>	-0.143	1
(γ)	Cu - S3	Fe - S3	Mn - S3	Zn - S3
Cu - S3	1			
Fe - S3	0.714	1		
Mn - S3	<u>0.771</u>	0.943	1	
Zn - S3	0.657	0.486	0.714	1
(δ)	Cu - S4	Fe - S4	Mn - S4	Zn - S4
Cu - S4	1			
Fe - S4	<u>-0.771</u>	1		
Mn - S4	-0.943	0.886	1	
Zn - S4	0.143	0.086	0.086	1

-Οι τιμές με έντονους χαρακτήρες θεωρούνται στατιστικά σημαντικές ($p < 0.05$)

-Οι υπογραμμισμένες τιμές θεωρούνται οριακά σημαντικές στατιστικά ($p \leq 0.07$)

Όσον αφορά τις σχέσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε κάθε ένα από τα 4 κλάσματα, παρατηρείται μια θετική και στατιστικά ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ανταλλάξιμων Zn και Mn ($\rho = 0.794$, $p = 0.05$). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.20., τα ποσοστά ανταλλάξιμων Zn και Mn είναι εξίσου περιορισμένα (Πίνακας 8.9.α). Μέτρια είναι η συσχέτιση μεταξύ Zn-Cu ($\rho = 0.600$) και Mn-Fe ($\rho = 0.600$) που συνδέονται με τα ανθρακικά άλατα, αλλά στατιστικά και στις δύο περιπτώσεις το επίπεδο σημαντικότητας δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό ($p = 0.2$). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.9.β, ανάμεσα σε Zn και Fe που συνδέονται με τα ανθρακικά άλατα προσδιορίστηκε μία αρνητική αλλά οριακά σημαντική στατιστικά συσχέτιση ($\rho = -0.771$, $p = 0.07$). Όπως είναι αναμενόμενο, η συσχέτιση Fe-Mn στο κλάσμα που συνδέεται με τα οξείδια Fe και Mn είναι ισχυρά θετική και

στατιστικά σημαντική ($p=0.943$, $p=0.005$). Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 8.20., καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του Fe (65-90%) και του Mn (70-95%) είναι αυτό που συμμετέχει στο κλάσμα των οξειδίων τους (Πίνακας 8.9.γ). Τέλος, στο κλάσμα των μετάλλων που συνδέονται με την οξείδωση της οργανικής ύλης παρατηρείται μια ισχυρή και στατιστικά σημαντική θετική συσχέτιση για το ζεύγος Fe-Mn ($\rho=0.886$, $p=0.02$), ενώ μια εξίσου ισχυρή αλλά αρνητική συσχέτιση είναι εμφανής για τον Cu που συμμετέχει στο οργανικό κλάσμα όταν σχηματίζει ζεύγη με τον Fe και το Mn ($\rho=-0.771$ και $\rho=-0.943$, αντίστοιχα) (Πίνακας 8.9.δ).

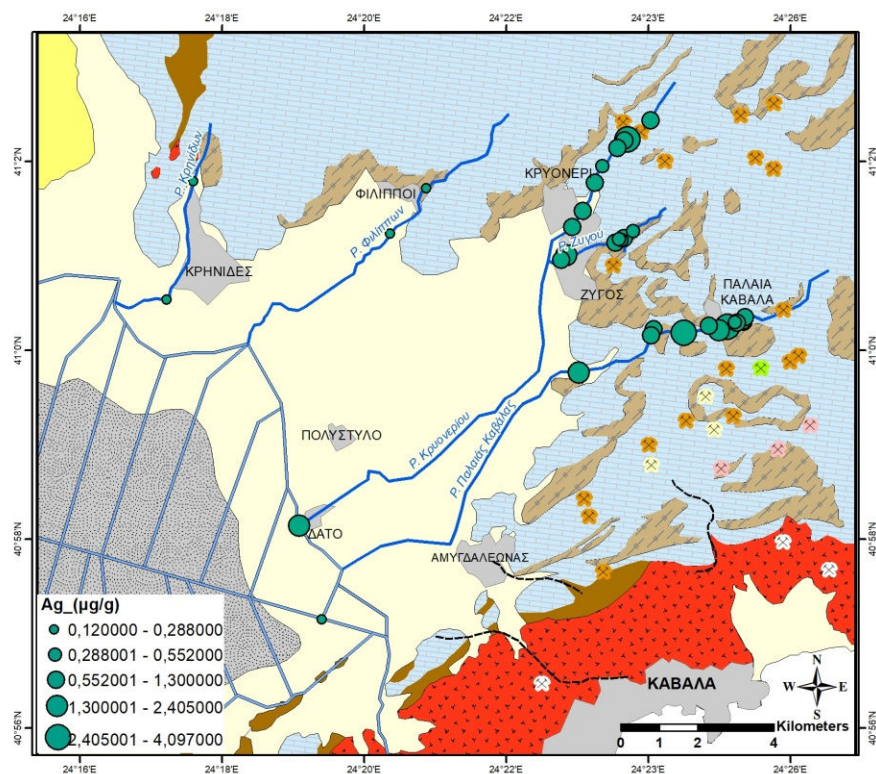
Γενικά παρατηρείται υψηλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ Zn και Mn που συνδέονται με το ανταλλάξιμο κλάσμα. Αυξημένος είναι επίσης ο συντελεστής συσχέτισης για το ζεύγος Fe-Mn στα κλάσματα που είναι συνδεδεμένα με την οργανική ύλη και με τα οξείδια Fe-Mn.

Σύμφωνα με τους Tessier et al. (1979), εφόσον οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι σταθερές, οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το συσχετισμό μεταξύ των παραπάνω κλασμάτων είναι η σταθερότητα των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης των μετάλλων και η επαναδιάλυση τους στα υδάτινα περιβάλλοντα. Στα ιζήματα ρεμάτων ή ποταμών οι ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων που συνδέονται με συγκεκριμένα κλάσματα, υποδεικνύουν την κοινή τους προέλευση. Σε αυτή την περίπτωση οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας των μετάλλων είναι ανάλογες με την εκφόρτίσή τους στην υδάτινη στήλη. Ως εκ τούτου, τα ζεύγη για τα οποία προσδιορίστηκε αυξημένος συντελεστής συσχέτισης στην παρούσα έρευνα (ανταλλάξιμα Zn και Mn, Fe και Mn συνδεδεμένα με οξείδια Fe-Mn, Fe και Mn συνδεδεμένα με οργανική ύλη) δείχνουν ότι τα μέταλλα Cu, Fe, Mn και Zn προέρχονται πράγματι από την ίδια πηγή.

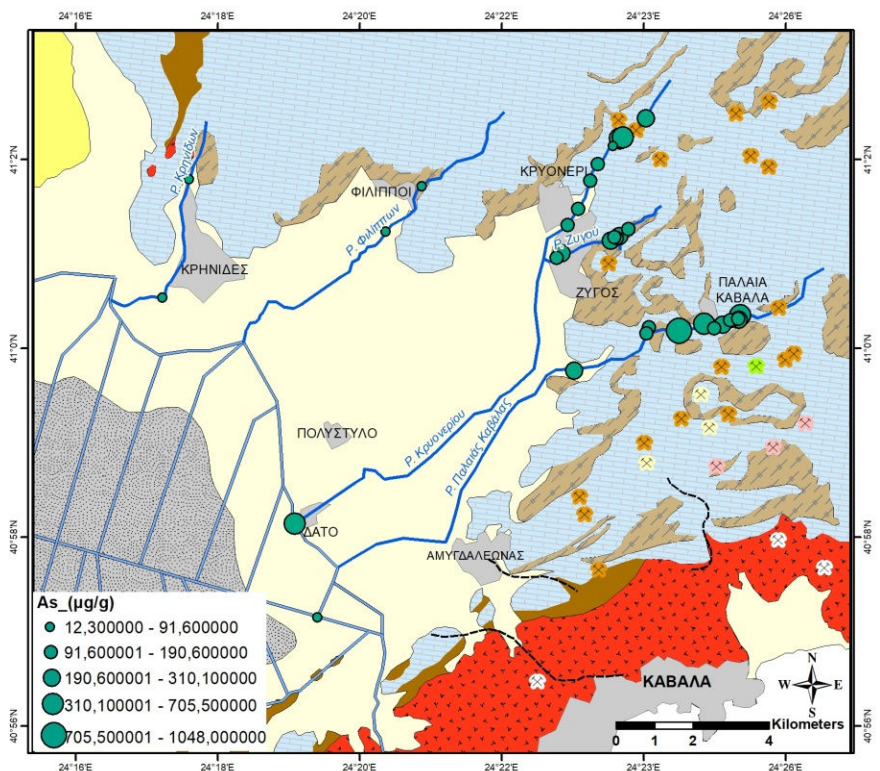
Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προσδιορίστηκαν στα παραπάνω ιζήματα πιθανότατα επηρεάζονται από τις μεταλλοφορίες που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή Καβάλας-Φιλίππων, καθώς αυτές έχουν αυξημένες περιεκτικότητες σε Fe, Cu, Zn και Mn. Η αποσάθρωση και η διάβρωση του γεωλογικού υποβάθρου, των μεταλλοφοριών και του εδαφικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν στην αύξηση της περιεκτικότητας αυτών των στοιχείων, ενισχύοντας έτσι την άποψη ότι η προέλευσή τους στα ρέματα της περιοχής έρευνας είναι λιθογενής. Ωστόσο, είναι αρκετά περίπλοκες οι φυσικοχημικές διεργασίες που επηρεάζουν την κατανομή των μετάλλων στα διάφορα κλάσματα των ιζημάτων. Επομένως αντιδράσεις όπως η κροκίδωση των κolloειδών και η συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια των σωματιδίων καθώς και μεταξύ των ρυπαντών και των αιωρούμενων στερεών, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την διερεύνηση πιθανών πηγών των μετάλλων (Tessier et al. 1979).

8.8. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

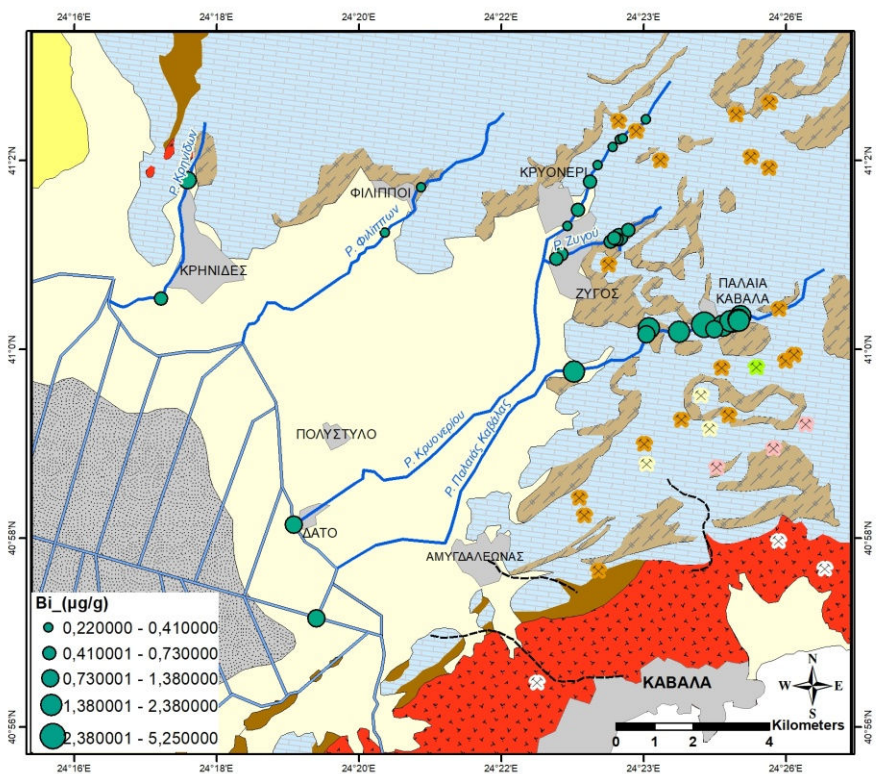
Προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η χωρική κατανομή των χημικών στοιχείων στα δείγματα ιζήματος στην περιοχή έρευνας, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχοι χάρτες όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.5.3. Παρακάτω δίνονται αλφαβητικά οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων των οποίων οι συγκεντρώσεις έδειξαν εμπλουτισμό για τα ιζήματα της περιοχής έρευνας όχι μόνο σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των πετρωμάτων, αλλά και με βάση τους γεωχημικούς περιβαλλοντικούς δείκτες που προσδιορίστηκαν. Έτσι στα Σχήματα 8.21. έως 8.40. παρουσιάζονται οι χάρτες κατανομής των στοιχείων Ag, As, Bi, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Tl και Zn στα ιζήματα της ευρύτερης περιοχής των Φιλιππων.



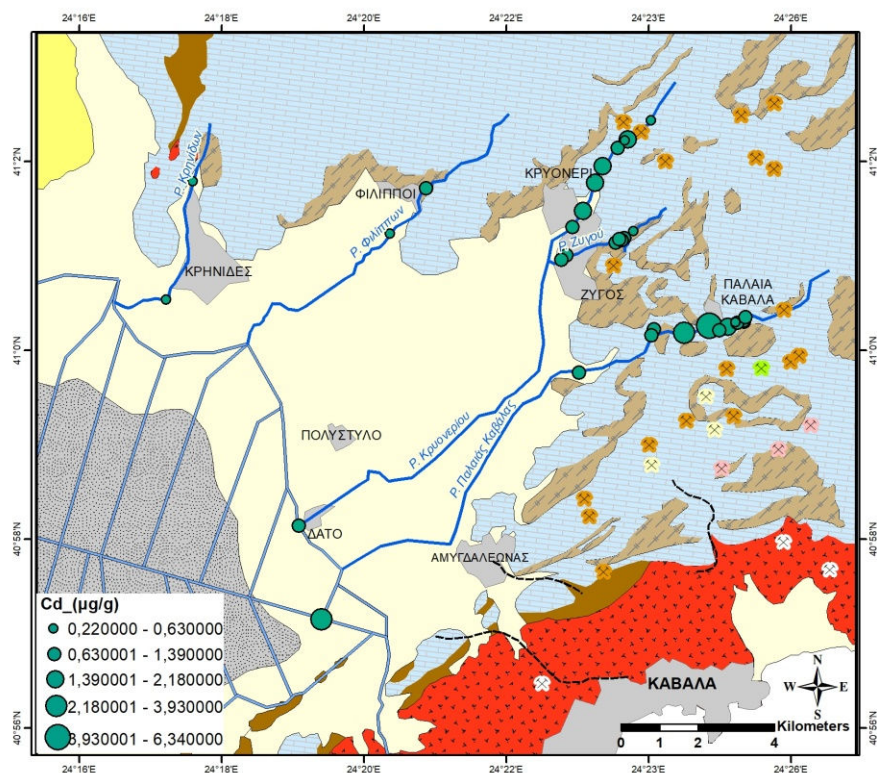
Σχήμα 8.21. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Ag που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



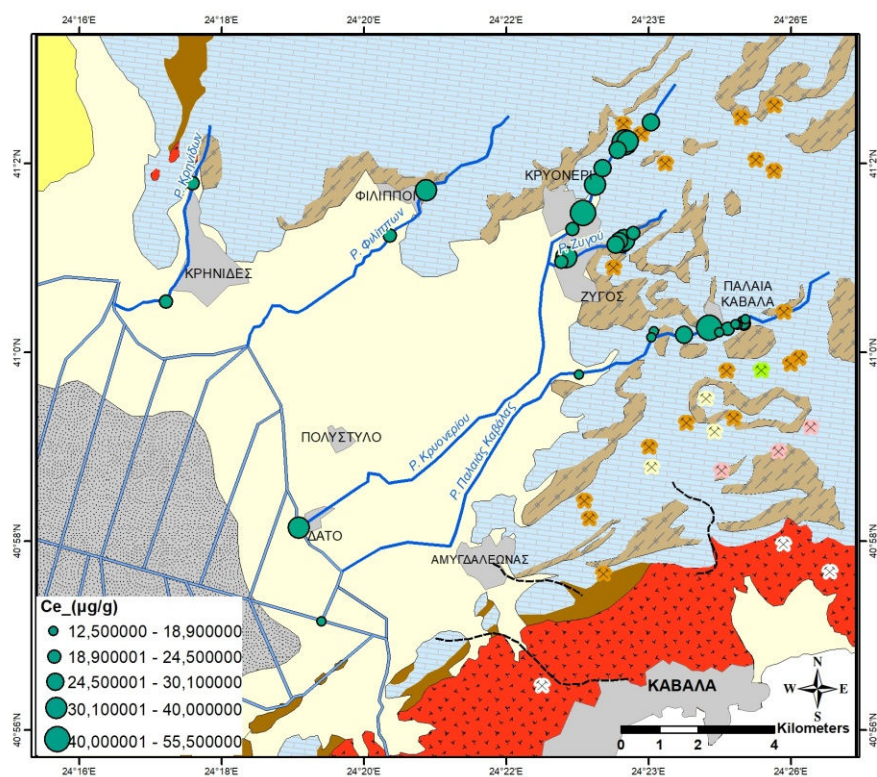
Σχήμα 8.22. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του As που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



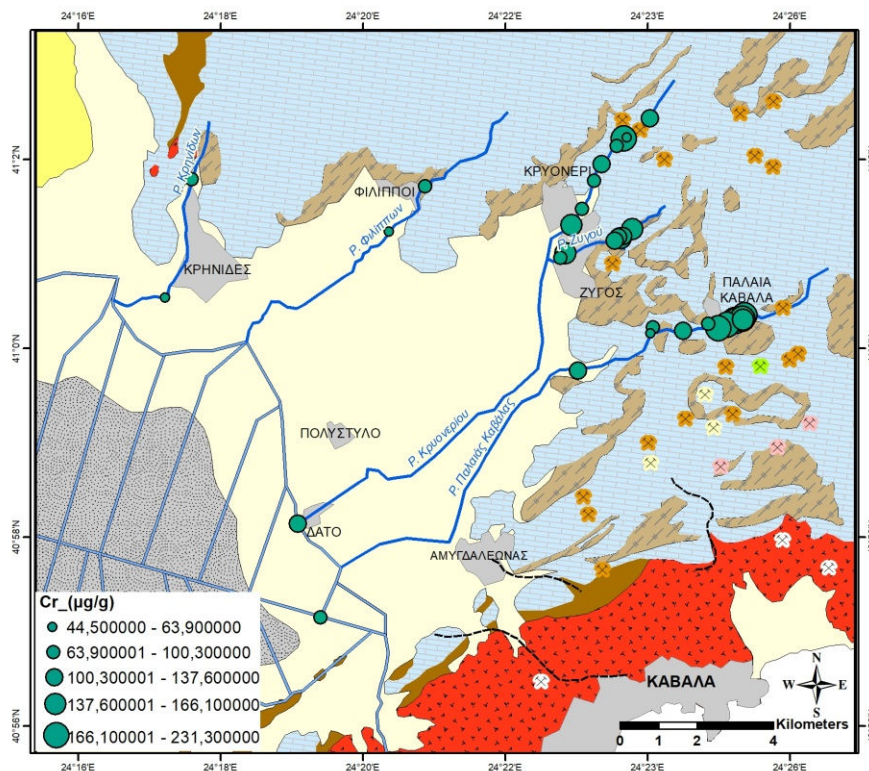
Σχήμα 8.23. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Bi που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



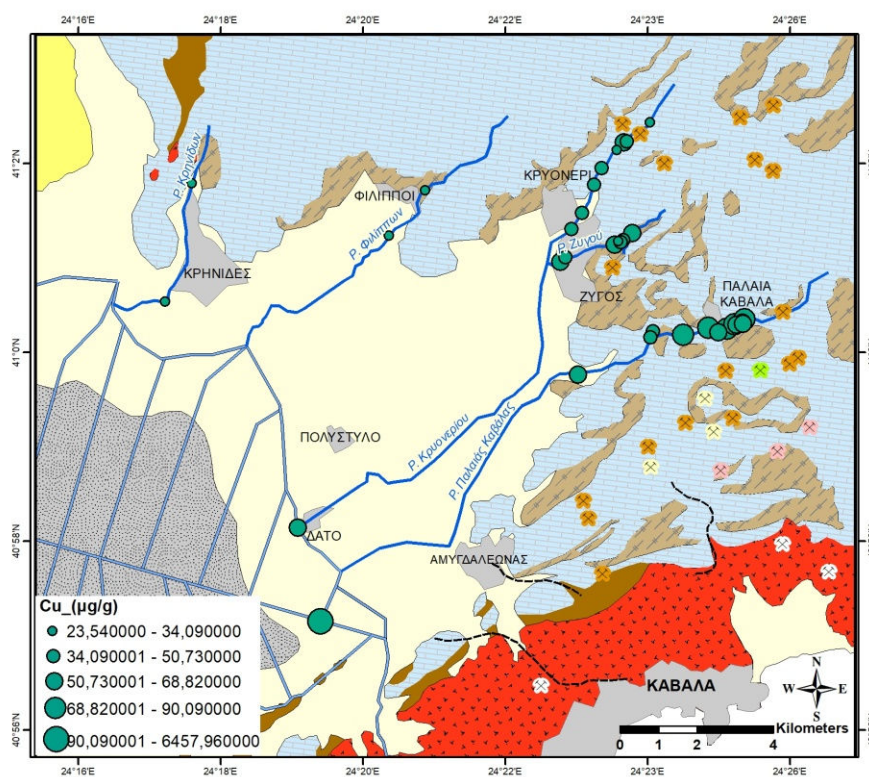
Σχήμα 8.24. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Cd που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



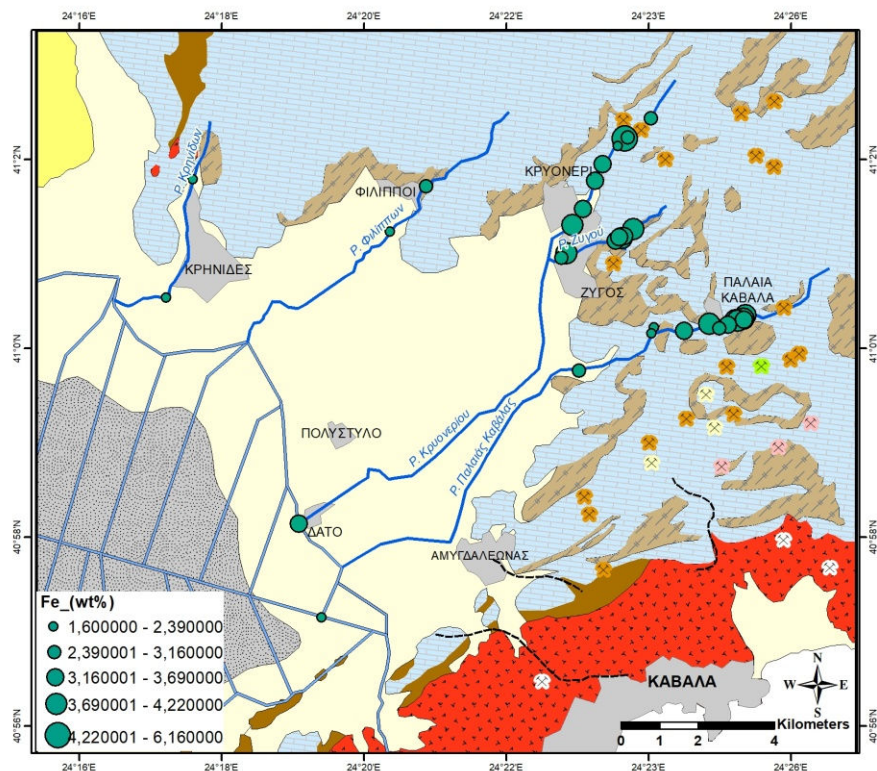
Σχήμα 8.25. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Ce που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



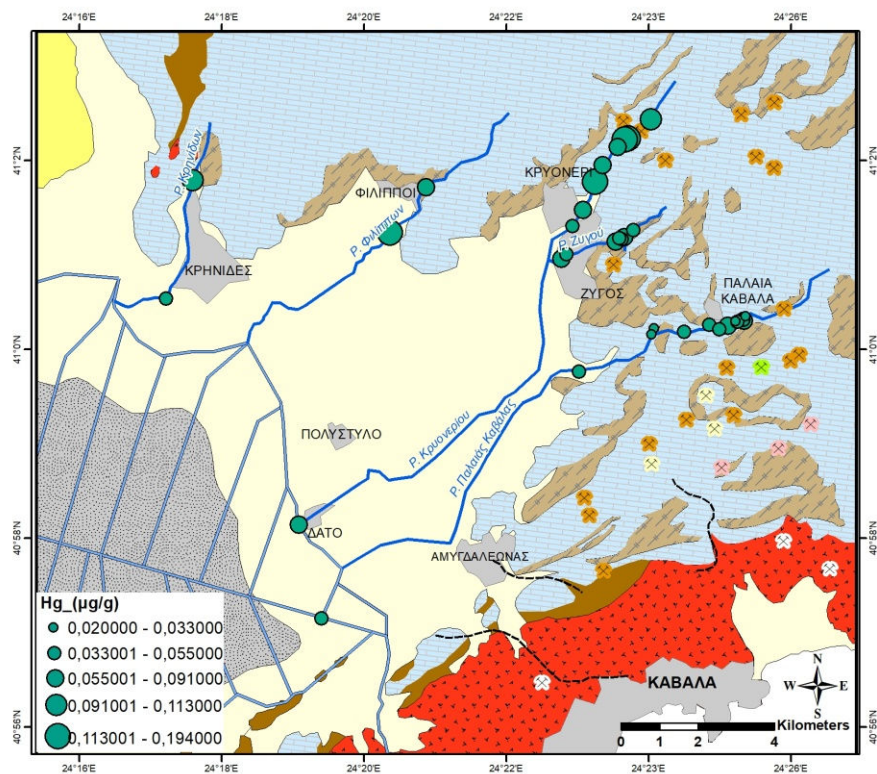
Σχήμα 8.26. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Cr που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



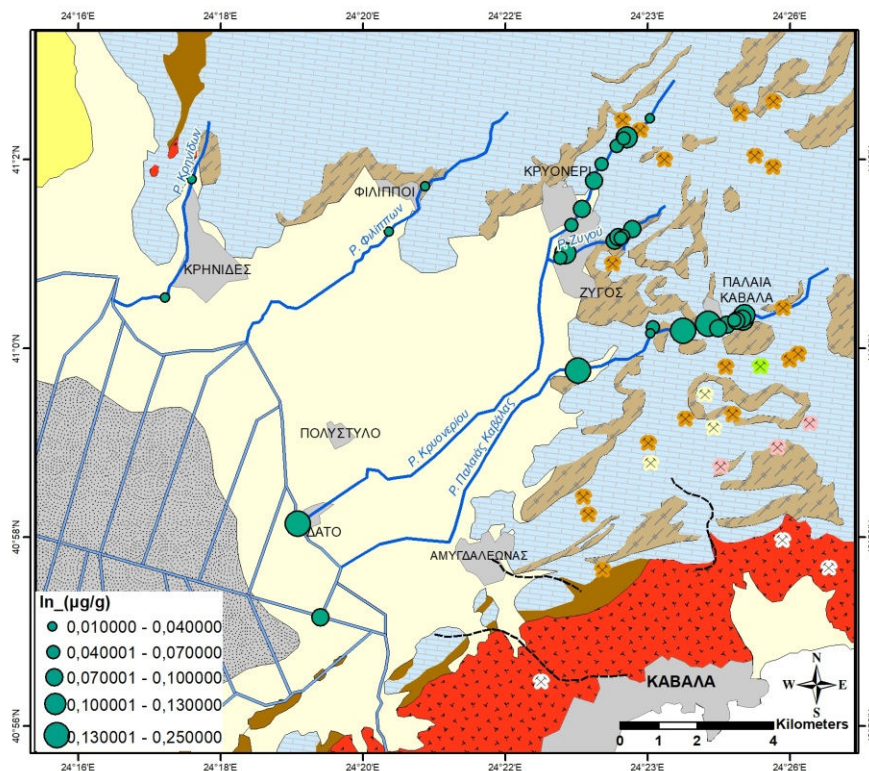
Σχήμα 8.27. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Cu που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



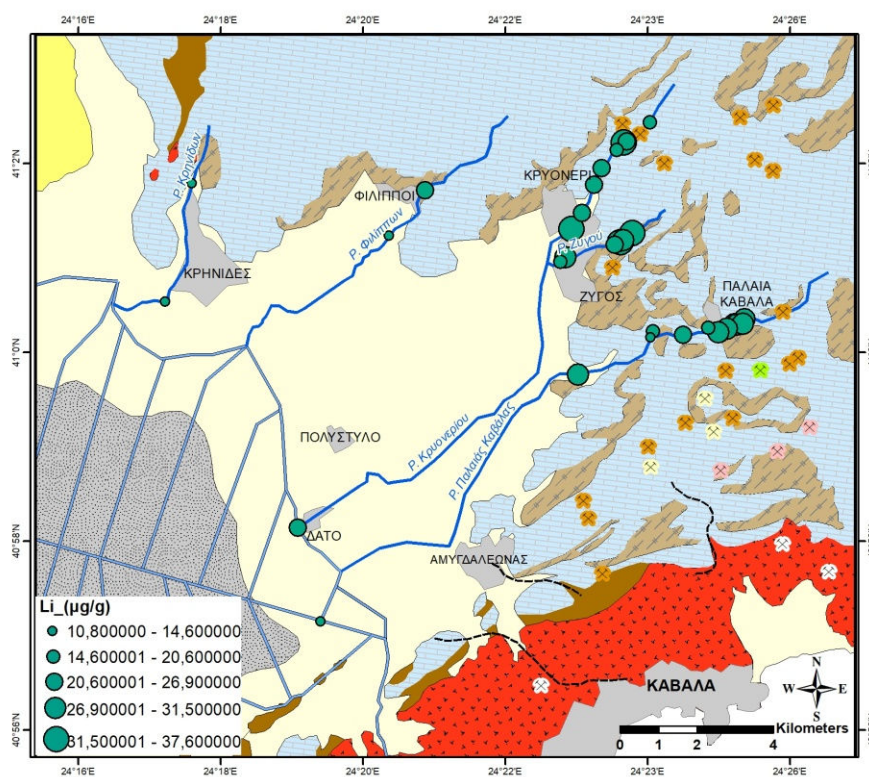
Σχήμα 8.28. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Fe που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



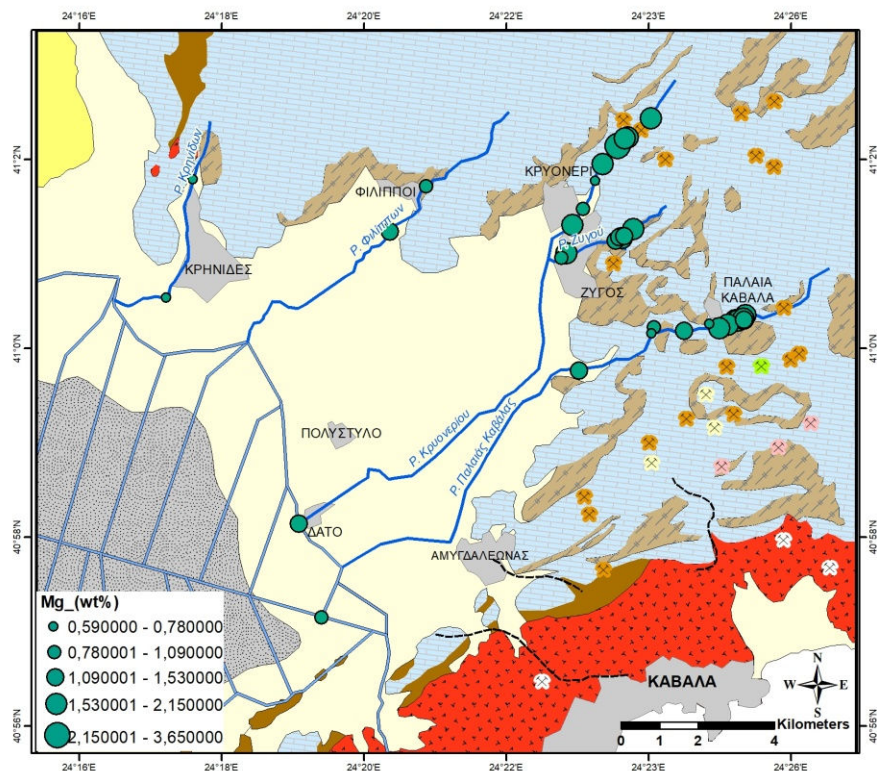
Σχήμα 8.29. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Hg που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



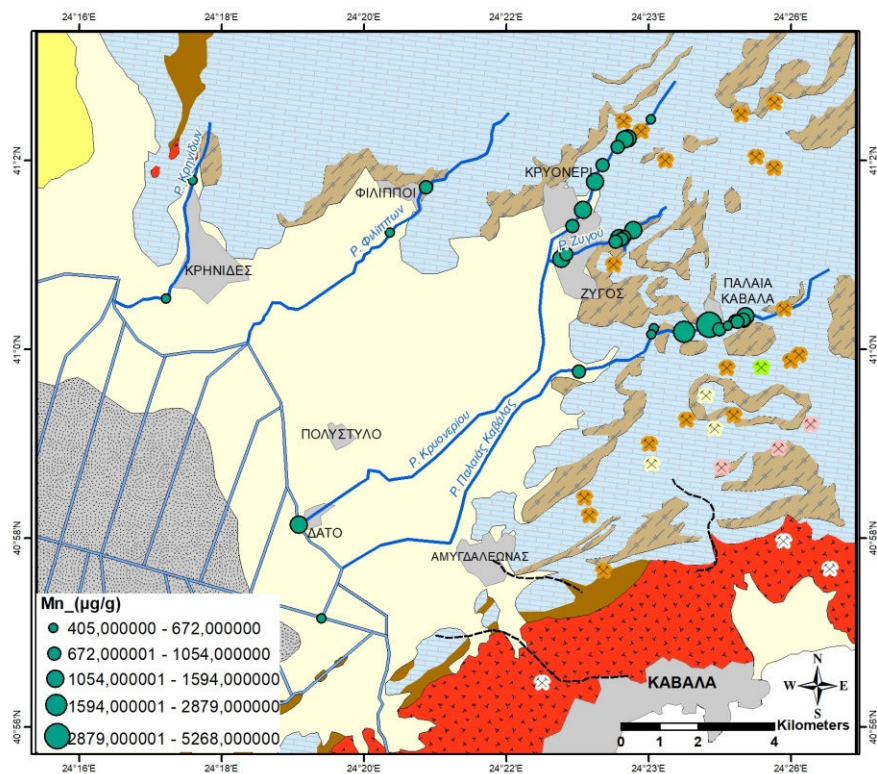
Σχήμα 8.30. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του In που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



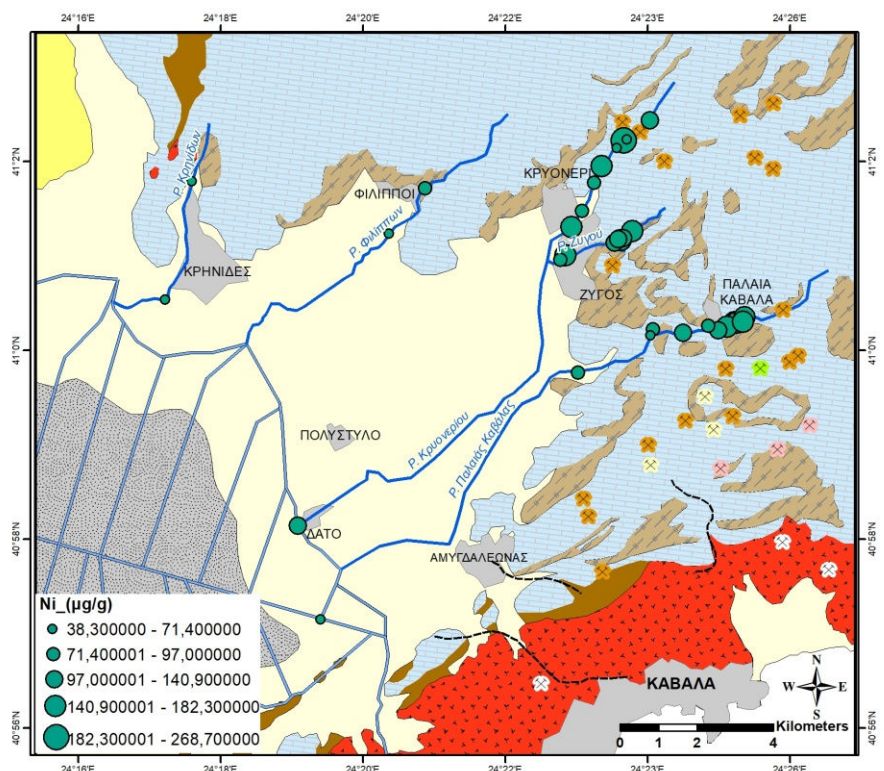
Σχήμα 8.31. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Li που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



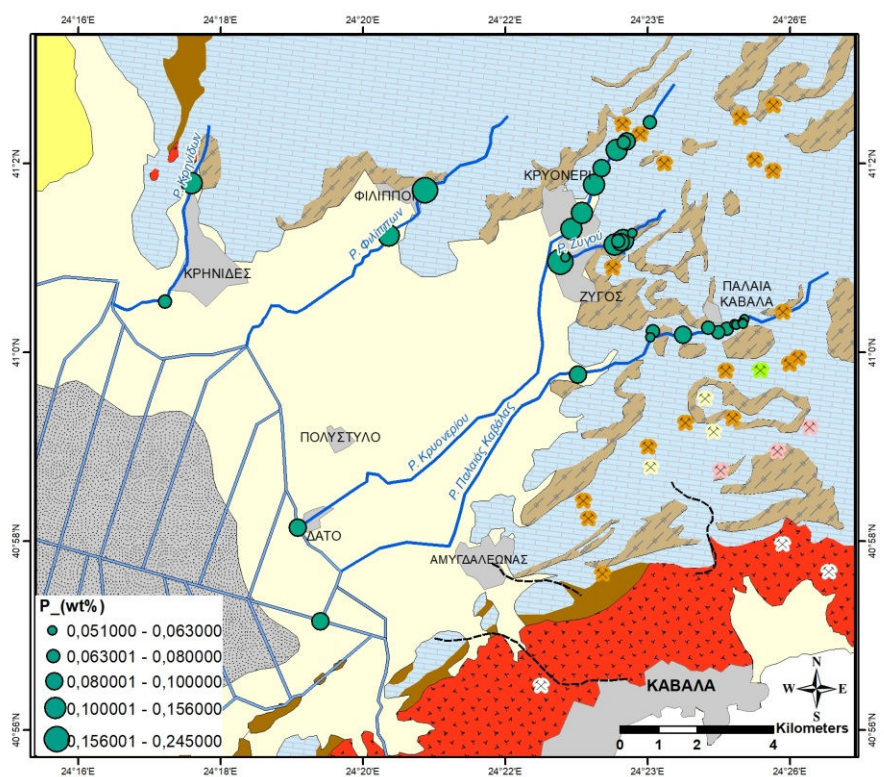
Σχήμα 8.32. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Mg που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



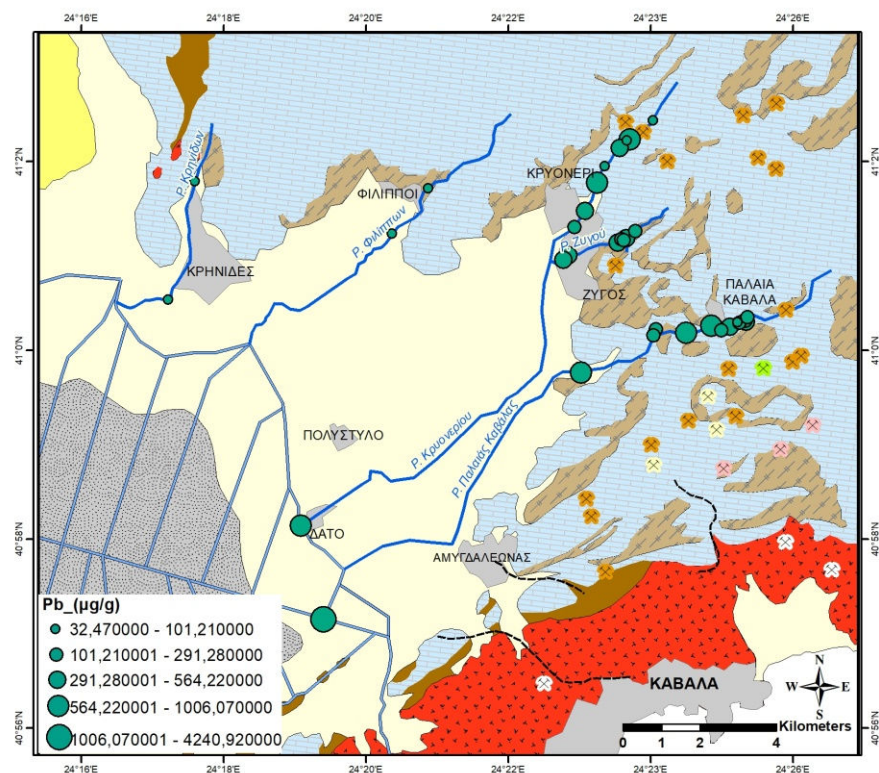
Σχήμα 8.33. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Mn που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



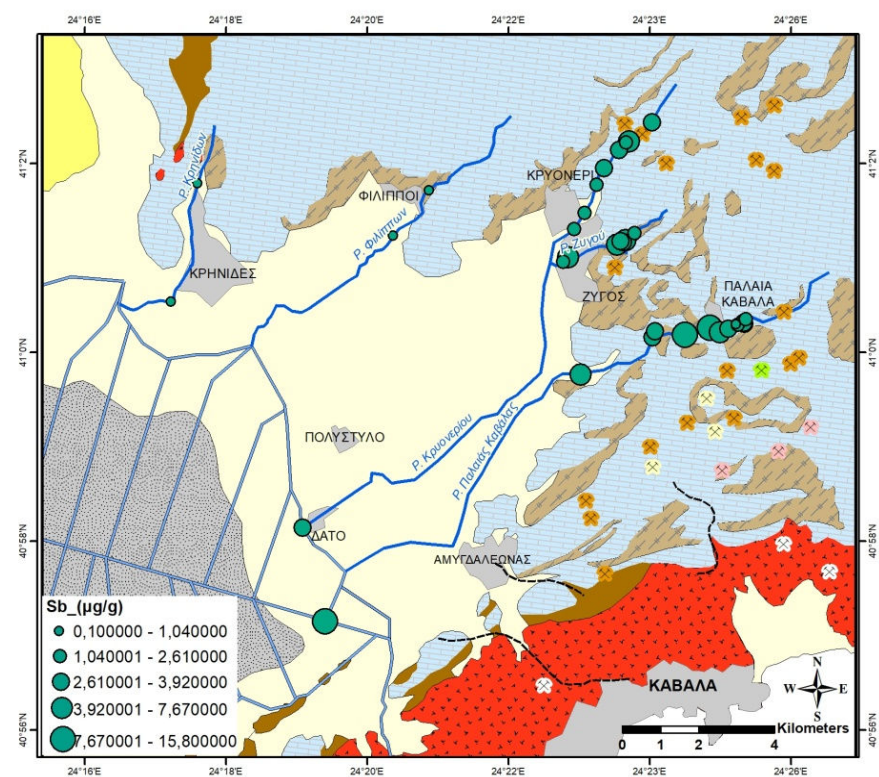
Σχήμα 8.34. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Νί που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



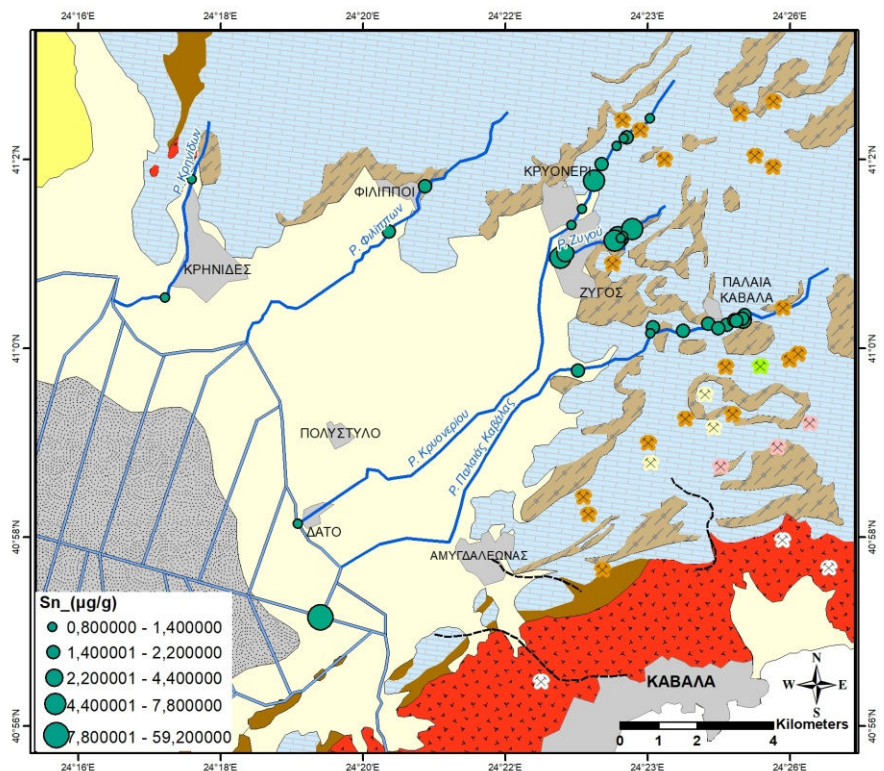
Σχήμα 8.35. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Ρ που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



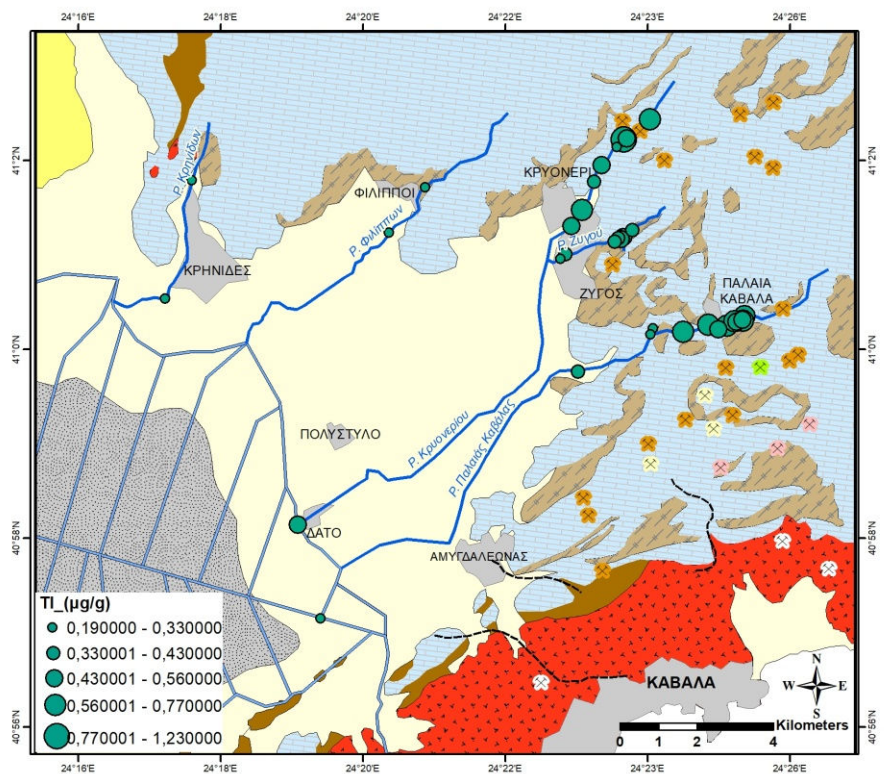
Σχήμα 8.36. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Pb που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



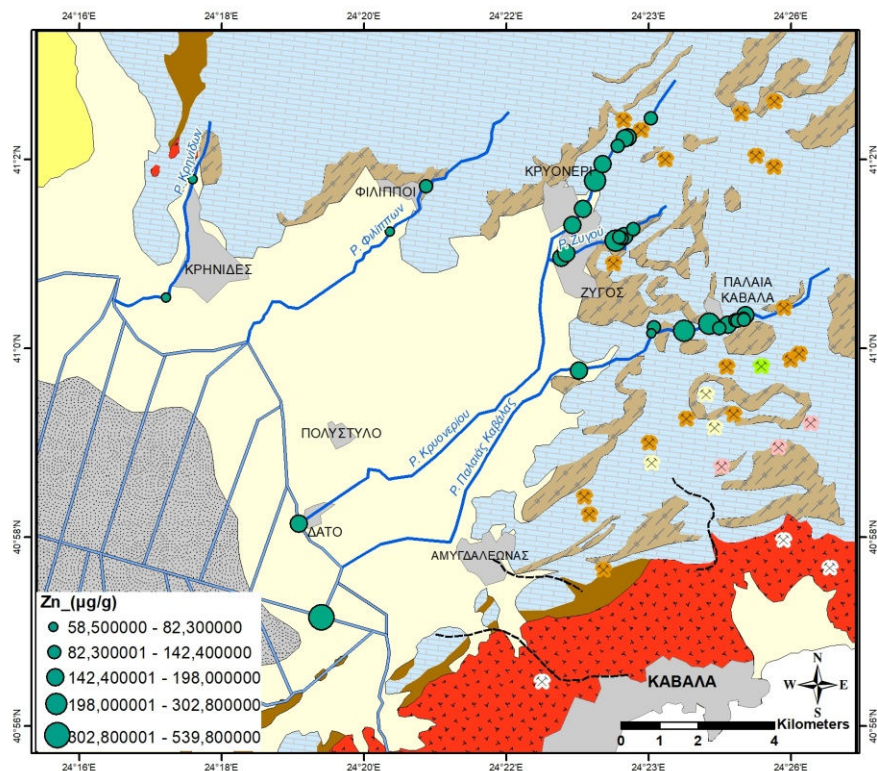
Σχήμα 8.37. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Sb που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 8.38. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Sn που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 8.39. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Tl που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 8.40. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του Zn που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΥΔΑΤΩΝ**

Το παρόν κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων αλλά και από την χημική ανάλυση των υδατικών δειγμάτων. Οι χημικές αναλύσεις εκτός από την παράθεσή τους σε πίνακα, παρουσιάζονται και υπό τη μορφή διαγραμμάτων (θηκογράμματα). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα, υπέστησαν περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να εκτιμηθεί ο βαθμός ρύπανσης των υδάτων της ευρύτερης περιοχής. Για το σκοπό αυτό έγινε σύγκριση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε επιλεγμένα χημικά στοιχεία με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα. Επίσης κατασκευάστηκαν χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στην κάθε κατηγορία των υδατικών δειγμάτων.

9.1. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής συλλέχθηκαν συνολικά 68 δείγματα επιφανειακών υδάτων από τα ρέματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας. Η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε κατά την διάρκεια 3 ετών και για 6 δειγματοληπτικές περιόδους, χρονικό διάστημα επαρκές ώστε να υπάρξει μία σαφής εικόνα της ποιότητας των υδάτων. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν 2 δειγματοληψίες στην διάρκεια του κάθε έτους, μία τον Νοέμβριο κατόπιν της ξηρής περιόδου και μία τον Μάιο, ανταποκρινόμενη στο διάστημα κατόπιν της υγρής περιόδου και των υψηλών βροχοπτώσεων. Δεν είχαν όλα τα ρέματα συνεχόμενη ροή κατά την διάρκεια του έτους, για αυτό δεν ήταν πάντα δυνατό να ληφθεί δείγμα από την κάθε θέση σε κάθε χρονική περίοδο. Οι θέσεις δειγματοληψίας αναφέρονται στο κεφάλαιο 4 (Σχ. 4.6., Πίν. 4.3.).

9.1.1. Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Παραμέτρων στα Επιφανειακά Ύδατα

Οι φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα που συλλέχθηκαν από την περιοχή έρευνας είναι το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity - EC) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids-TDS). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά δειγματοληπτική περίοδο, στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. Αποτελέσματα προσδιορισμού φυσικοχημικών παραμέτρων στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Περίοδος Δειγματοληψίας	Δείγμα	pH	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)	Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)	Περίοδος Δειγματοληψίας	Δείγμα	pH	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)	Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)
			(μS/cm)	(mg/L)				(μS/cm)	(mg/L)
Νοέ-2009	PKW1a	7.45	311	202	Μάι-2010	PKW1b	7.46	325	208
	PKW2a	7.51	349	224		PKW2b	7.61	446	286
	PKW3a	7.64	366	134		PKW3b	7.92	312	199
	PKW4a	7.58	422	270		PKW4b	8.14	520	334
	PKW5a	7.67	390	200		PKW5b	8.04	343	219
	PKW6a	7.36	434	262		PKW6b	8.02	318	204
	PKW7a	7.61	424	272		PKW7b	7.98	547	350
	ZW1a	7.46	285	202		ZW1b	7.97	357	229
	ZW2a	7.30	388	209		ZW2b	8.07	410	265
	ZW3a	7.48	279	201		ZW3b	8.12	351	224
	ZW4a	-	-	-		ZW4b	8.30	522	335
	ZW5a	8.58	407	260		ZW5b	8.14	549	351
	AGELW1a	-	-	-		AGELW1b	7.27	477	301
	AGELW2a	-	-	-		AGELW2b	7.15	330	211
Νοέ-2010	PKW1c	7.78	377	242	Μάι-2011	PKW1d	8.02	521	334
	PKW2c	7.77	453	290		PKW2d	7.80	597	382
	PKW3c	7.87	527	337		PKW3d	8.24	588	376
	PKW4c	7.90	434	278		PKW4d	8.33	505	323
	PKW5c	7.98	448	287		PKW5d	8.37	491	315
	PKW6c	8.21	486	311		PKW6d	8.42	468	299
	PKW7c	8.29	645	413		PKW7d	7.69	978	626
	ZW1c	-	-	-		ZW1d	-	-	-
	ZW2c	-	-	-		ZW2d	-	-	-
	ZW3c	-	-	-		ZW3d	-	-	-
	ZW4c	-	-	-		ZW4d	-	-	-
	ZW5c	8.30	512	327		ZW5d	7.56	873	559
	AGELW1c	7.43	501	315		AGELW1d	7.52	510	326
	AGELW2c	7.32	422	292		AGELW2d	7.41	429	274
Νοέ-2011	PKW1e	7.59	589	377	Μάι-2012	PKW1f	7.79	635	406
	PKW2e	7.46	603	386		PKW2f	7.94	593	380
	PKW3e	8.00	585	374		PKW3f	7.14	588	376
	PKW4e	7.93	541	347		PKW4f	8.38	547	349
	PKW5e	8.03	457	293		PKW5f	8.35	512	328
	PKW6e	7.81	938	601		PKW6f	8.39	501	320
	PKW7e	7.43	707	453		PKW7f	7.74	486	311
	ZW1e	-	-	-		ZW1f	7.63	778	498
	ZW2e	-	-	-		ZW2f	8.03	722	463
	ZW3e	-	-	-		ZW3f	7.55	725	464
	ZW4e	-	-	-		ZW4f	-	-	-
	ZW5e	7.52	467	298		ZW5f	7.76	612	390
	AGELW1e	7.81	390	250		AGELW1f	7.89	398	273
	AGELW2e	7.72	305	202		AGELW2f	7.76	321	229
	Μέση τιμή	7.74	466	294		Μέση τιμή	7.89	519	333
	SD	0.32	136	91		SD	0.35	155	98
	Διάμεσος	7.67	434	287		Διάμεσος	7.94	510	326
	Ελάχιστο	7.30	279	134		Ελάχιστο	7.14	312	199
	Μέγιστο	8.58	938	601		Μέγιστο	8.42	978	626
	Εύρος	1.28	659	467		Εύρος	1.28	666	427

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.1., κατά την ξηρή περίοδο οι τιμές του pH κυμαίνονται από 7.30 (δείγμα ZW2a) έως 8.58 (δείγμα ZW5a), με τη μέση τιμή του να προσδιορίζεται στο 7.74. Κατά την υγρή περίοδο το pH δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα, καθώς οι τιμές του κυμαίνονται από 7.14 (δείγμα PKW3f) έως 8.42 (δείγμα PKW6d), με τη μέση τιμή του να προσδιορίζεται στο 7.89. Γενικά το pH των επιφανειακών υδάτων δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές και χαρακτηρίζεται από ουδέτερο έως

ελαφρώς αλκαλικό. Το εύρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υδάτων είναι 279-938 μ S/cm (μέση τιμή 466) κατόπιν της ξηρής περιόδου, ενώ είναι ελάχιστα υψηλότερο κατά την υγρή περίοδο, με εύρος 312-978 μ S/cm και μέση τιμή 519 μ S/cm. Ομοίως, η μέση τιμή των ολικών στερεών (TDS) κατά την ξηρή περίοδο είναι 294mg/L και κατά την υγρή περίοδο 333mg/L, με το εύρος τιμών τους να κυμαίνεται από 134 έως 601mg/L και από 199 έως 626mg/L, αντίστοιχα (Πίν. 9.1.).

9.1.2. Προσδιορισμός της Χημικής Σύστασης των Επιφανειακών Υδάτων

Τα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε 70 χημικά στοιχεία. Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών τους, τα 7 από αυτά χαρακτηρίζονται ως κύρια στοιχεία (Ca, Cl, K, Mg, Na, S, Si) και τα υπόλοιπα 63 ως ιχνοστοιχεία (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gb, Ge, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, , Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, ο προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS).

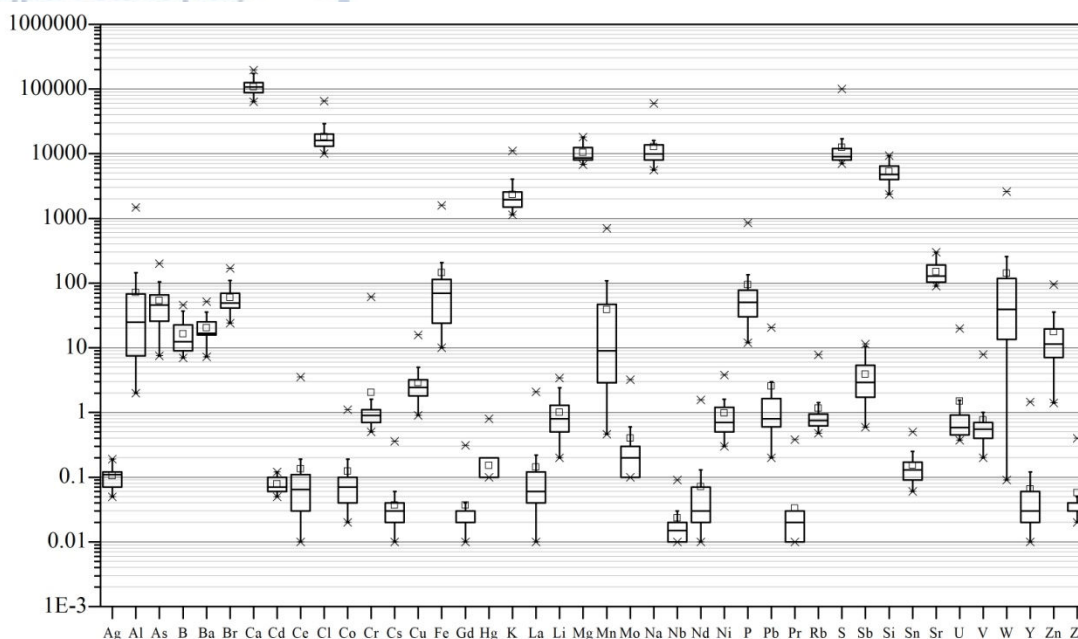
Στον Πίνακα 9.2. παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της ανάλυσης των 70 χημικών στοιχείων στο σύνολο των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων. Επίσης στο Σχήμα 9.1. παρουσιάζεται η συνολική εικόνα της περιεκτικότητας των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στο σύνολο των επιφανειακών υδατικών δειγμάτων. Τα 6 από το σύνολο των στοιχείων που αναλύθηκαν (Au, Hf, In, Pd, Pt, Ta) βρίσκονται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της μεθόδου σε όλα τα δείγματα και για τον λόγο αυτό δεν συμπεριλαμβάνονται στην συζήτηση. Επιπλέον, τα ιχνοστοιχεία Ti, Bi, Te, Eu, Ho, Tb, Lu και Tm προσδιορίστηκαν σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις και μόνο σε ένα δείγμα το καθένα, ενώ το Ga προσδιορίστηκε σε μόλις 2 δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στα επιφανειακά ύδατα ακολουθούν την φθίνουσα σειρά Ca > Cl > Na > S > Mg > Si > K με τις μέσες τιμές της περιεκτικότητάς τους να βρίσκονται στα 108.00mg/L, 18.22mg/L, 12.73mg/L, 12.49mg/L, 10.37mg/L, 5.35mg/L και 2.32mg/L, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα 48 ιχνοστοιχεία, οι μέσες συγκεντρώσεις τους σε μ g/L παρουσιάζουν μια φθίνουσα σειρά ως εξής: Sr (150.20) > Fe (145.50) > W (141.50) > P (94.16) > Al (71.22) > Br (59.71) > As (53.86) > Mn (38.76) > Ba (20.25) > Zn (17.62) > B (16.28) > Sb (3.90) > Cu (2.87) > Pb (2.54) > Cr (2.03) > U (1.50) > Rb (1.17) > Sc (1.13) > Li (1.00) > Ni (0.98) > Se (0.77) > V (0.76) > Mo (0.40) > Th (0.16) > Sn (0.15) > Hg (0.15) > La (0.14) > Ce (0.13) > Co (0.12) > Ag (0.11) > Ge (0.10) > Cd (0.08) > Sm (0.07) > Nd (0.07) > Be (0.07) > Y (0.07) > Ru (0.063) > Zr (0.06) > Yb (0.04) > Er (0.04) > Cs (0.04) > Gb (0.04) > Pr (0.03) > Dy (0.03) > Tl (0.03) > Re (0.03) > Nb (0.02) > Rh (0.01).

Πίνακας 9.2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας και στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπ. απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, εύρος) αυτών.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Όριο ανιχνευσιμότητας	N	Μέση τιμή	SD	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Εύρος
Ag	μg/L (ppb)	0.05	17	0.11	0.04	0.11	0.05	0.19	0.14
Al	μg/L (ppb)	1.00	68	71.22	185.70	25.00	2.00	1479.00	1477.00
As	μg/L (ppb)	0.50	68	53.86	39.47	46.10	7.50	199.20	191.70
Au	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
B	μg/L (ppb)	5.00	68	16.28	9.72	12.50	7.00	46.00	39.00
Ba	μg/L (ppb)	0.05	68	20.25	9.03	16.77	7.27	51.82	44.55
Be	μg/L (ppb)	0.05	5	0.07	0.00	0.07	0.07	0.07	0.00
Bi	μg/L (ppb)	0.05	1	0.21	-	0.21	0.21	0.21	0.00
Br	μg/L (ppb)	5.00	68	59.71	28.16	49.00	24.00	170.00	146.00
Ca	mg/L (ppm)	0.05	68	108.00	26.89	107.40	63.78	194.70	130.92
Cd	μg/L (ppb)	0.05	15	0.08	0.02	0.07	0.05	0.12	0.07
Ce	μg/L (ppb)	0.01	64	0.13	0.44	0.07	0.01	3.54	3.53
Cl	mg/L (ppm)	1.00	68	18.22	9.06	16.00	10.00	65.00	55.00
Co	μg/L (ppb)	0.02	30	0.12	0.21	0.07	0.02	1.11	1.09
Cr	μg/L (ppb)	0.50	58	2.03	7.92	0.90	0.50	61.10	60.60
Cs	μg/L (ppb)	0.01	50	0.04	0.05	0.03	0.01	0.36	0.35
Cu	μg/L (ppb)	0.10	68	2.87	2.27	2.45	0.90	15.80	14.90
Dy	μg/L (ppb)	0.01	12	0.03	0.06	0.01	0.01	0.22	0.21
Er	μg/L (ppb)	0.01	5	0.04	0.06	0.01	0.01	0.15	0.14
Eu	μg/L (ppb)	0.01	1	0.07	-	0.07	0.07	0.07	0.00
Fe	μg/L (ppb)	10.00	21	145.50	334.80	70.00	10.00	1588.00	1578.00
Ga	μg/L (ppb)	0.05	2	0.29	0.33	0.29	0.05	0.52	0.47
Gb	μg/L (ppb)	0.01	19	0.04	0.07	0.02	0.01	0.31	0.30
Ge	μg/L (ppb)	0.05	9	0.10	0.05	0.08	0.05	0.20	0.15
Hf	μg/L (ppb)	0.02	0	-	-	-	-	-	-
Hg	μg/L (ppb)	0.10	23	0.15	0.15	0.10	0.10	0.80	0.70
Ho	μg/L (ppb)	0.01	1	0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.00
In	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
K	mg/L (ppm)	0.05	68	2.32	1.47	1.96	1.13	11.10	9.97
La	μg/L (ppb)	0.01	65	0.14	0.32	0.06	0.01	2.09	2.08
Li	μg/L (ppb)	0.10	68	1.00	0.64	0.80	0.20	3.40	3.20
Lu	μg/L (ppb)	0.01	1	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.00
Mg	mg/L (ppm)	0.05	68	10.37	2.97	8.54	6.74	18.02	11.28
Mn	μg/L (ppb)	0.05	68	38.76	91.14	8.97	0.46	704.90	704.44
Mo	μg/L (ppb)	0.10	65	0.40	0.55	0.20	0.10	3.20	3.10
Na	mg/L (ppm)	0.05	68	12.73	9.17	9.97	5.59	59.76	54.17
Nb	μg/L (ppb)	0.01	18	0.02	0.02	0.02	0.01	0.09	0.08
Nd	μg/L (ppb)	0.01	50	0.07	0.22	0.03	0.01	1.57	1.56
Ni	μg/L (ppb)	0.20	23	0.98	0.83	0.70	0.30	3.80	3.50
P	μg/L (ppb)	20.00	56	94.16	156.30	50.50	12.00	852.00	840.00
Pb	μg/L (ppb)	0.10	68	2.54	4.34	0.80	0.20	20.60	20.40
Pd	μg/L (ppb)	0.20	0	-	-	-	-	-	-
Pr	μg/L (ppb)	0.01	24	0.03	0.07	0.02	0.01	0.38	0.37
Pt	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Rb	μg/L (ppb)	0.01	68	1.17	1.30	0.75	0.48	7.78	7.30
Re	μg/L (ppb)	0.01	6	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.04
Rh	μg/L (ppb)	0.01	3	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Ru	μg/L (ppb)	0.05	4	0.06	0.01	0.07	0.05	0.07	0.02
S	mg/L (ppm)	1.00	68	12.49	11.72	9.00	7.00	100.00	93.00
Sb	μg/L (ppb)	0.05	68	3.90	2.69	2.92	0.59	11.36	10.77
Sc	μg/L (ppb)	1.00	16	1.13	0.34	1.00	1.00	2.00	1.00
Se	μg/L (ppb)	0.50	15	0.77	0.38	0.60	0.50	1.80	1.30
Si	mg/L (ppm)	40.00	68	5.35	1.67	4.80	2.37	9.39	7.02
Sm	μg/L (ppb)	0.02	5	0.07	0.11	0.02	0.02	0.27	0.25
Sn	μg/L (ppb)	0.05	37	0.15	0.10	0.13	0.06	0.50	0.44
Sr	μg/L (ppb)	0.01	68	150.20	55.87	127.90	90.16	298.90	208.74
Ta	μg/L (ppb)	0.02	0	-	-	-	-	-	-
Tb	μg/L (ppb)	0.01	1	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.00
Te	μg/L (ppb)	0.05	1	0.09	-	0.09	0.09	0.09	0.00
Th	μg/L (ppb)	0.05	6	0.16	0.12	0.13	0.05	0.32	0.27
Ti	μg/L (ppb)	10.00	1	62.00	-	62.00	62.00	62.00	0.00
Tl	μg/L (ppb)	0.01	11	0.03	0.03	0.01	0.01	0.10	0.09
Tm	μg/L (ppb)	0.01	1	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.00
U	μg/L (ppb)	0.02	68	1.50	3.08	0.59	0.37	19.87	19.50
V	μg/L (ppb)	0.20	62	0.76	1.01	0.55	0.20	7.90	7.70
W	μg/L (ppb)	0.02	68	141.50	347.10	39.20	0.09	2597.00	2596.91
Y	μg/L (ppb)	0.01	59	0.07	0.19	0.03	0.01	1.45	1.44
Yb	μg/L (ppb)	0.01	4	0.04	0.07	0.01	0.01	0.14	0.13
Zn	μg/L (ppb)	0.50	68	17.62	18.95	11.45	1.40	94.60	93.20
Zr	μg/L (ppb)	0.02	17	0.06	0.09	0.03	0.02	0.40	0.38



Σχήμα 9.1. Θηκογράμματα συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στο επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

9.1.3. Διερεύνηση Χωρικής και Χρονικής Μεταβλητότητας της Χημικής Σύστασης

Για την διερεύνηση της χωρικής και χρονικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας, λήφθηκαν υπόψη εκείνα τα χημικά στοιχεία για τα οποία προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις τους στο >50% του συνόλου των δειγμάτων. Με βάση αυτό το κριτήριο επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση τα στοιχεία Al, As, B, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Cr, Cs, Cu, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, U, V, W, Y και Zn. Επιπλέον κρίθηκε σκόπιμο να συμπεριληφθούν και τα στοιχεία Ag, Cd, Co, Fe, Hg και Ni όπως έγινε και για τα ιζήματα, λόγω του ότι περιέχονται στις μεταλλοφορίες που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή έρευνας.

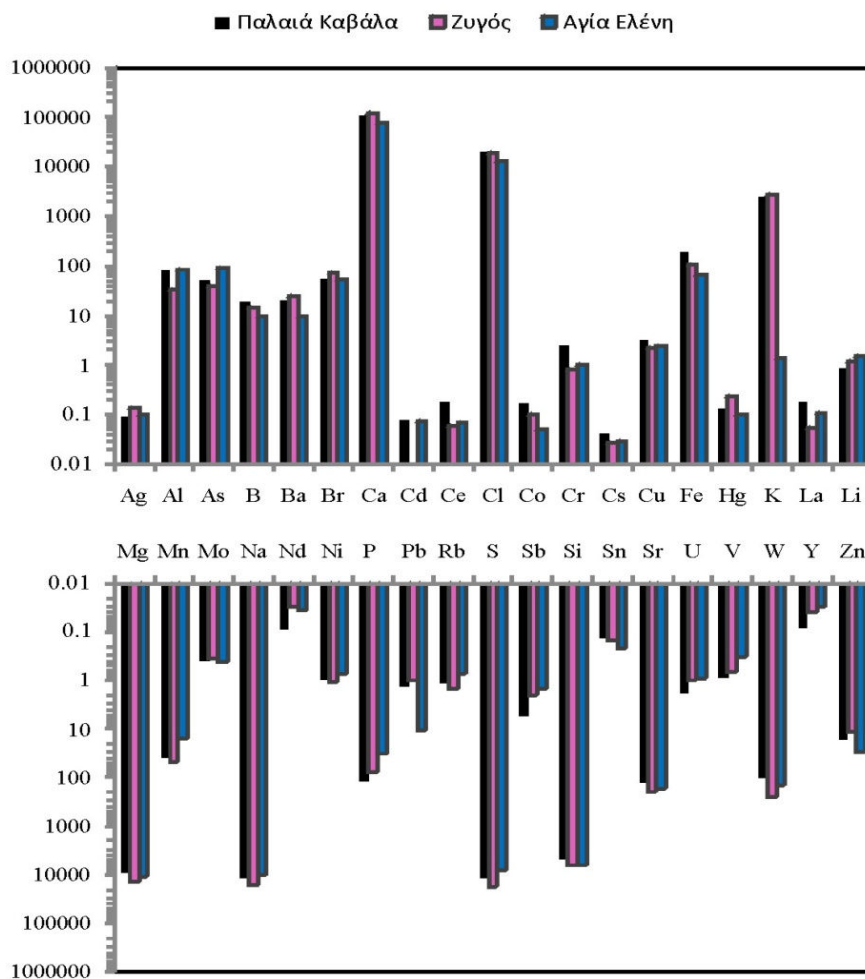
Στον Πίνακα 9.3. παρουσιάζονται ανά περιοχή δειγματοληψίας τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των περιεκτικοτήτων των 38 στοιχείων (Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, U, V, W, Y και Zn) που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση. Επίσης στο Σχήμα 9.2. απεικονίζεται η μέση τιμή της περιεκτικότητας του κάθε χημικού στοιχείου, ανά περιοχή δειγματοληψίας.

Πίνακας 9.3. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, πλήθος) των περιεκτικοτήτων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά περιοχή δειγματοληψίας.

Ρέμα	Στατιστικές Παράμετροι	Ag	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	K	La	Li
Παλαιά Καβάλα	Μέση Τιμή	0.09	83.69	49.96	18.52	20.95	55.57	110.82	0.08	0.18	19.36	0.17	2.57	0.04	3.18	182.46	0.13	2.43	0.19	0.83
	SD	0.03	231.45	33.71	10.30	9.10	24.95	24.35	0.03	0.55	10.47	0.29	9.64	0.06	2.76	425.77	0.05	1.01	0.41	0.70
	Διάμεσος	0.08	25.00	46.10	14.00	16.58	44.00	108.82	0.07	0.08	16.00	0.07	0.80	0.02	2.50	53.00	0.10	2.21	0.08	0.60
	Ελάχιστο	0.06	2.00	15.90	7.00	12.85	24.00	67.79	0.05	0.01	11.00	0.02	0.50	0.01	0.90	18.00	0.10	1.13	0.01	0.20
	Μέγιστο	0.12	1479.00	198.50	46.00	51.82	135.00	194.65	0.12	3.54	65.00	1.11	61.10	0.36	15.80	1588.00	0.20	5.80	2.09	3.40
	N	7	42	42	42	42	42	42	9	40	42	14	39	33	42	13	15	42	39	42
Ζυγός	Μέση Τιμή	0.14	32.31	39.13	14.31	25.13	74.06	119.76	-	0.06	18.44	0.10	0.79	0.03	2.30	105.00	0.24	2.65	0.05	1.17
	SD	0.06	31.40	47.99	9.16	5.55	38.74	27.75	-	0.04	6.12	0.08	0.24	0.01	0.93	35.86	0.31	2.48	0.04	0.43
	Διάμεσος	0.15	21.50	25.60	10.00	25.57	78.00	116.92	-	0.05	17.00	0.08	0.70	0.03	2.30	95.50	0.10	1.85	0.05	1.10
	Ελάχιστο	0.06	5.00	7.50	7.00	16.61	35.00	76.53	-	0.01	12.00	0.02	0.50	0.01	1.00	77.00	0.10	1.17	0.02	0.50
	Μέγιστο	0.19	103.00	199.20	37.00	33.21	170.00	171.15	-	0.17	38.00	0.27	1.10	0.04	4.00	152.00	0.80	11.10	0.14	2.00
	N	4	16	16	16	16	16	16	0	15	16	11	9	7	16	4	5	16	16	16
Αγία Ελένη	Μέση Τιμή	0.10	81.10	93.84	10.00	9.51	54.10	77.27	0.08	0.07	13.10	0.05	1.03	0.03	2.45	65.75	0.10	1.37	0.11	1.46
	SD	0.03	86.49	18.78	2.45	2.24	9.33	8.26	0.01	0.07	3.81	0.04	0.35	0.01	0.94	66.07	0.00	0.15	0.12	0.24
	Διάμεσος	0.11	55.00	96.75	9.50	8.92	51.00	77.29	0.07	0.06	11.00	0.04	1.00	0.03	2.20	54.50	0.10	1.36	0.07	1.35
	Ελάχιστο	0.05	3.00	66.30	7.00	7.27	44.00	63.78	0.06	0.01	10.00	0.02	0.50	0.02	1.30	10.00	0.10	1.14	0.04	1.20
	Μέγιστο	0.15	270.00	133.50	14.00	14.69	70.00	89.72	0.10	0.23	20.00	0.11	1.80	0.06	3.90	144.00	0.10	1.57	0.43	1.90
	N	6	10	10	10	10	10	10	6	9	10	5	10	10	10	4	3	10	10	10
Ρέμα	Στατιστικές Παράμετροι	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si	Sn	Sr	U	V	W	Y	Zn
Παλαιά Καβάλα	Μέση Τιμή	8.87	40.36	0.41	11.90	0.09	0.97	114.19	1.29	1.15	11.79	5.21	4.64	0.14	129.14	1.84	0.86	102.00	0.08	16.79
	SD	2.36	111.53	0.63	8.89	0.27	1.06	187.66	1.85	1.36	14.23	2.58	1.29	0.08	57.69	3.90	1.22	176.46	0.23	17.76
	Διάμεσος	8.05	5.79	0.20	8.49	0.03	0.60	53.00	0.70	0.70	9.00	5.09	4.20	0.12	104.22	0.47	0.60	39.20	0.03	11.45
	Ελάχιστο	6.74	0.46	0.10	5.59	0.01	0.30	13.00	0.20	0.48	7.00	1.61	2.83	0.06	90.16	0.37	0.30	0.24	0.01	1.40
	Μέγιστο	17.10	704.94	3.20	41.47	1.57	3.80	852.00	10.00	7.78	100.00	11.36	9.11	0.38	298.93	19.87	7.90	948.08	1.45	94.60
	N	42	42	41	42	33	10	37	42	42	42	42	42	24	42	42	40	42	38	42
Ζυγός	Μέση Τιμή	13.69	49.30	0.36	16.31	0.03	1.05	76.00	0.98	1.49	17.25	1.96	6.54	0.15	194.34	0.96	0.69	245.27	0.04	11.83
	SD	2.29	50.75	0.28	11.74	0.02	0.70	45.74	0.50	1.49	4.36	1.10	2.03	0.06	33.84	0.21	0.38	642.24	0.03	16.34
	Διάμεσος	13.76	38.58	0.20	13.84	0.02	0.80	89.50	0.80	0.93	18.00	1.71	6.44	0.14	202.42	0.88	0.55	40.61	0.03	7.05
	Ελάχιστο	10.58	1.32	0.10	9.82	0.01	0.30	16.00	0.40	0.53	11.00	0.59	2.37	0.08	144.53	0.76	0.40	0.09	0.01	2.00
	Μέγιστο	18.02	146.50	1.10	59.76	0.08	2.70	134.00	2.00	6.71	24.00	4.84	9.39	0.25	233.70	1.54	1.90	2597.28	0.11	67.30
	N	16	16	15	16	13	11	10	16	16	16	16	16	6	16	16	16	16	14	16
Αγία Ελένη	Μέση Τιμή	11.41	15.17	0.40	10.52	0.04	0.70	32.00	10.31	0.71	7.80	1.51	6.41	0.22	168.12	0.91	0.32	141.21	0.03	30.40
	SD	0.60	6.85	0.55	2.04	0.03	0.28	20.24	6.73	0.06	0.63	0.70	0.61	0.15	16.75	0.10	0.19	202.42	0.02	23.39
	Διάμεσος	11.57	13.45	0.10	10.37	0.03	0.70	24.00	8.90	0.74	8.00	1.59	6.29	0.16	166.95	0.87	0.25	59.45	0.02	24.75
	Ελάχιστο	10.57	4.77	0.10	8.53	0.01	0.50	12.00	2.40	0.62	7.00	0.60	5.61	0.07	149.45	0.79	0.20	1.63	0.01	9.60
	Μέγιστο	12.50	24.96	1.50	15.85	0.08	0.90	69.00	20.60	0.78	9.00	2.68	7.23	0.50	195.10	1.10	0.70	599.12	0.08	86.20
	N	10	10	9	10	4	2	9	10	10	10	10	10	7	10	10	6	10	7	10

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.3., προκύπτει πως χωρικά δεν ακολουθείται κάποια ενιαία τάση ως προς το που προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των 16 από τα στοιχεία που επιλέχθηκαν (Al, B, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mo, P, Sb, U, V, Y) προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα του ρέματος της Παλαιάς Καβάλας (PKW). Κάτι αντίστοιχο ισχύει για τις συγκεντρώσεις εξίσου αρκετών στοιχείων στα ύδατα του ρέματος Ζυγού (ZW). Σε αυτό το ρέμα προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των 15 από τα στοιχεία που επιλέχθηκαν (Ag, Ba, Br, Ca, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, S, Si, Sr, W). Τέλος, πολύ λιγότερα και συγκεκριμένα 7 (As, La, Li, Nd, Pb, Sn, Zn) είναι τα στοιχεία που παρουσιάζουν τις υψηλότερες μέσες τιμές τους στα υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν στο μεταλλείο της Αγίας Ελένης (AGELW). Γενικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που επιλέχθηκαν είναι περιορισμένες στο μεταλλείο Αγίας Ελένης (AGELW) καθώς σε αυτό εμφανίζεται η χαμηλότερη μέση τιμή της πλειοψηφίας των χημικών στοιχείων (Σχήμα 9.2.). Στον Πίνακα 9.4. παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των επιλεγμένων χημικών στοιχείων, σε φθίνουσα σειρά.



Σχήμα 9.2. Χωρική κατανομή ανά περιοχή δειγματοληψίας, των συγκεντρώσεων (σε µg/L) των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Πίνακας 9.4. Χωρική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Ag	ZW >	AGELW >	PKW	Mg	ZW >	AGELW >	PKW
Al	PKW >	AGELW >	ZW	Mn	ZW >	PKW >	AGELW
As	AGELW >	PKW >	ZW	Mo	PKW >	AGELW >	ZW
B	PKW >	ZW >	AGELW	Na	ZW >	PKW >	AGELW
Ba	ZW >	PKW >	AGELW	Nd	AGELW >	ZW >	PKW
Br	ZW >	PKW >	AGELW	Ni	ZW >	PKW >	AGELW
Ca	ZW >	PKW >	AGELW	P	PKW >	ZW >	AGELW
Cd	PKW >	AGELW		Pb	AGELW >	PKW >	ZW
Ce	PKW >	AGELW >	ZW	Rb	ZW >	PKW >	AGELW
Cl	PKW >	ZW >	AGELW	S	ZW >	PKW >	AGELW
Co	PKW >	ZW >	AGELW	Sb	PKW >	ZW >	AGELW
Cr	PKW >	AGELW >	ZW	Si	ZW >	AGELW >	PKW
Cs	PKW >	AGELW >	ZW	Sn	AGELW >	ZW >	PKW
Cu	PKW >	AGELW >	ZW	Sr	ZW >	AGELW >	PKW
Fe	PKW >	ZW >	AGELW	U	PKW >	ZW >	AGELW
Hg	ZW >	PKW >	AGELW	V	PKW >	ZW >	AGELW
K	ZW >	PKW >	AGELW	W	ZW >	AGELW >	PKW
La	AGELW >	PKW >	ZW	Y	PKW >	ZW >	AGELW
Li	AGELW >	ZW >	PKW	Zn	AGELW >	PKW >	ZW

Από τους Πίν. 9.3. και 9.4. καθώς και από το Σχ. 9.2., προκύπτει όπως είναι αναμενόμενο ότι από τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία, τις υψηλότερες περιεκτικότητες τις παρουσιάζουν τα κύρια. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα από τα κύρια στοιχεία προσδιορίστηκαν στα ύδατα του ρέματος Ζυγού (ZW). Το επικρατέστερο από αυτά και στις τρεις περιοχές δειγματοληψίας είναι το Ca, ακολουθεί το Cl, ενώ το λιγότερο επικρατές είναι το K. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των Ca και K προσδιορίστηκαν στα ύδατα του Ζυγού (119763.13μg/L και 2646.88μg/L, αντίστοιχα) και η υψηλότερη συγκέντρωση του Cl στα ύδατα της Παλαιάς Καβάλας (19357.14μg/L). Τα επικρατέστερα ιχνοστοιχεία στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής είναι ο Fe, το Sr και το W. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη περιεκτικότητα του Fe προσδιορίστηκε στα ύδατα της Παλαιάς Καβάλας (PKW) και ανέρχεται στα 182.46μg/L. Στην Αγία Ελένη (AGELW) προσδιορίστηκε η υψηλότερη συγκέντρωση του Sr (168.12μg/L) και στο ρέμα Ζυγού η υψηλότερη συγκέντρωση του W (245.27μg/L).

Παρά τις διαφορές που παρατηρούνται, επιπλέον προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0,05$) μεταξύ των ρεμάτων για τα στοιχεία As, B, Ba, Ca, Cl, K, La, Li, Mg, Na, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sr, U, V, Zn. Από τα κύρια στοιχεία για τα οποία προκύπτουν διαφοροποιήσεις στατιστικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το Ca παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ύδατα του ρέματος Ζυγού (με μέση τιμή 119763.13μg/L) με την αντίστοιχη μέση τιμή στο �έμα Παλαιάς Καβάλας να ανέρχεται στα 110819.05μg/L και στην Αγία Ελένη να είναι κατά πολύ χαμηλότερη (77272.00μg/L). Ακολουθεί η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του S (17250.00μg/L), του Na (16312.50μg/L), του Mg (13685.00μg/L), του Si (6537.00μg/L) και του K (2646.88μg/L) οι οποίες προσδιορίζονται επίσης στο ρέμα του Ζυγού. Εξάιρεση αποτελεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η υψηλότερη μέση τιμή του Cl (19357.14μg/L) η οποία προσδιορίστηκε στα ύδατα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας με την αντίστοιχη στην Αγία Ελένη να είναι κατά πολύ χαμηλότερη (13100.00μg/L).

Διαφορετική είναι η εικόνα όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας. Οι υψηλότερες περιεκτικότητες για την πλειοψηφία των ιχνοστοιχείων για τα οποία προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις, προσδιορίστηκαν στα δείγματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας (PKW). Έτσι, ο P παρουσιάζει συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα της Παλαιάς Καβάλας σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές δειγματοληψίας, με τη μέση τιμή του να ανέρχεται στα 114.19μg/L. Ακολουθεί η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του B (18.52μg/L), του Sb (5.21μg/L), του U (1.84μg/L), του V (0.86μg/L) και του La (0.19μg/L) οι οποίες προσδιορίστηκαν επίσης στο ρέμα Παλαιάς Καβάλας. Για μόλις τρία από τα ιχνοστοιχεία οι υψηλότερες περιεκτικότητές τους προσδιορίστηκαν στα δείγματα του ρέματος Ζυγού (ZW) με τις μέσες τιμές τους να είναι 194.34μg/L για το Sr, 25.13μg/L για το Ba και 1.49μg/L για το Rb.

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι υψηλότερες περιεκτικότητες για τα στοιχεία As, Zn και Pb που είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος και που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της

περιοχής, προσδιορίστηκαν στο μεταλλείο της Αγίας Ελένης. Συγκεκριμένα, το As παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα ύδατα της Αγίας Ελένης με τη μέση τιμή του να ανέρχεται στα 93.84μg/L, ενώ η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του As στα ρέματα Παλαιάς Καβάλας και Ζυγού είναι κατά πολύ χαμηλότερες (49.96μg/L και 39.13μg/L, αντίστοιχα). Ανάλογες διαφοροποιήσεις προκύπτουν και για τα στοιχεία Zn και Pb. Οι υψηλότερες περιεκτικότητές τους προσδιορίστηκαν στα ύδατα της Αγίας Ελένης με τη μέση τιμή τους να ανέρχεται στα 30.40μg/L για τον Zn και στα 10.31μg/L για τον Pb. Πολύ χαμηλότερες είναι οι αντίστοιχες μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των Zn και Pb στο ρέμα Παλαιάς Καβάλας (16.79μg/L και 1.29μg/L, αντίστοιχα) και στο ρέμα Ζυγού (11.83μg/L και 0.98μg/L, αντίστοιχα). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες προσδιορίστηκαν στα ύδατα της Αγίας Ελένης και για το Li, με τη μέση τιμή τους να είναι 1.46μg/L.

Στον Πίνακα 9.5. φαίνεται η φθίνουσα σειρά που ακολουθεί στα επιφανειακά ύδατα η μέση περιεκτικότητα των 38 στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση.

Πίνακας 9.5. Φθίνουσα κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Ρέμα Παλαιάς Καβάλας	Ca > Cl > Na > S > Mg > Si > K > Fe > Sr > P > W > Al > Br > As > Mn > Ba > B > Zn > Sb > Cu > Cr > U > Pb > Rb > Ni > V > Li > Mo > La > Ce > Co > Sn > Hg > Nd > Ag > Y > Cd > Cs
Ρέμα Ζυγού	Ca > Cl > S > Na > Mg > Si > K > W > Sr > Fe > P > Br > Mn > As > Al > Ba > B > Zn > Cu > Sb > Rb > Li > Ni > Pb > U > Cr > V > Mo > Hg > Sn > Ag > Co > Ce > La > Y > Nd > Cs
Μεταλλείο Αγίας Ελένης	Ca > Cl > Mg > Na > S > Si > K > Sr > W > As > Al > Fe > Br > P > Zn > Mn > Pb > B > Ba > Cu > Sb > Li > Cr > U > Rb > Ni > Mo > V > Sn > La > Ag > Hg > Cd > Ce > Co > Nd > Cs > Y

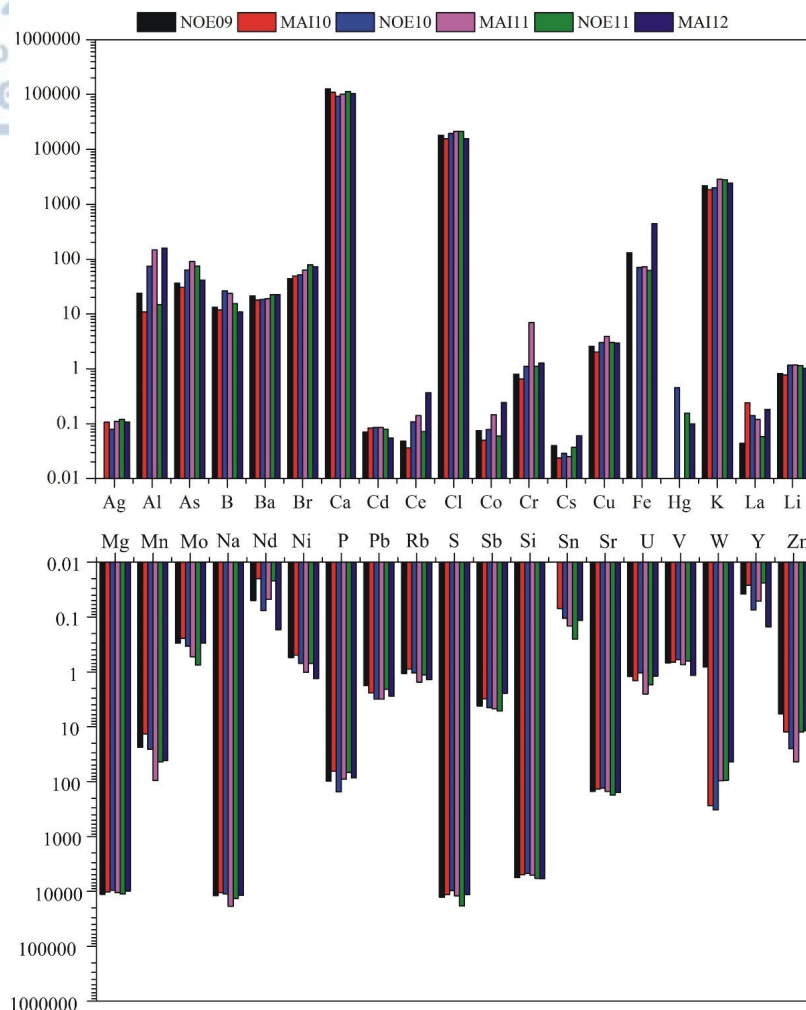
Όσον αφορά την χρονική μεταβλητότητα της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας, στον Πίνακα 9.6. παρουσιάζονται ανά περίοδο δειγματοληψίας τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των περιεκτικότητων των 38 στοιχείων (Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, U, V, W, Y και Zn) που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση. Επίσης στο Σχήμα 9.3. απεικονίζεται η μέση τιμή της περιεκτικότητας του κάθε χημικού στοιχείου, ανά περίοδο δειγματοληψίας.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6., προκύπτει ότι χρονικά οι περιεκτικότητες των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας δεν ακολουθούν κάποια σταθερή τάση. Οι συγκεντρώσεις τους παρουσιάζουν μεταβλητότητα και δεν εμφανίζουν κάποια εποχιακή τάση ανά δειγματοληπτική περίοδο (κατόπιν ξηρής και υγρής περιόδου δειγματοληψίας) αλλά ούτε και ανά έτος δειγματοληψίας. Διαπιστώνεται όπως και παραπάνω ότι τα επικρατέστερα στοιχεία είναι τα κύρια (Ca, Cl, K, Mg, Na, S και Si) και από τα ιχνοστοιχεία τις υψηλότερες περιεκτικότητες τις παρουσιάζουν τα Fe, Sr και W (Σχ. 9.3.).

Πίνακας 9.6. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, πλήθος) των περιεκτικοτήτων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά περίοδο δειγματοληψίας.

Περίοδος Δειγματοληψίας	Στατιστικές Παράμετροι	Ag	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	K	La	Li
Νοέ-2009	Μέση Τιμή	-	24.00	36.72	13.36	21.41	44.18	126.94	0.07	0.05	18.00	0.08	0.80	0.04	2.58	131.50	-	2.17	0.04	0.82
	SD	-	33.90	19.84	7.55	6.03	20.26	23.84	0.00	0.06	7.64	0.04	0.41	0.03	4.40	106.77	-	0.78	0.05	0.64
	Διάμεσος	-	7.00	41.10	12.00	20.21	39.00	129.66	0.07	0.02	14.00	0.09	0.60	0.04	1.30	131.50	-	2.19	0.02	0.60
	Ελάχιστο	-	3.00	9.30	7.00	15.55	24.00	97.68	0.07	0.01	11.00	0.02	0.50	0.02	0.90	56.00	-	1.17	0.01	0.20
	Μέγιστο	-	97.00	59.90	32.00	34.36	86.00	171.15	0.07	0.19	38.00	0.11	1.50	0.06	15.80	207.00	-	4.04	0.15	2.40
	N	0	11	11	11	11	11	11	11	2	11	11	4	6	2	11	2	0	11	8
Μάι-2010	Μέση Τιμή	0.11	10.93	30.99	11.79	17.88	49.14	109.25	0.08	0.04	15.64	0.05	0.65	0.02	2.03	-	-	1.85	0.24	0.77
	SD	0.05	10.72	20.33	6.78	8.75	24.93	18.66	0.03	0.03	8.63	0.02	0.12	0.01	0.69	-	-	0.66	0.55	0.38
	Διάμεσος	0.11	5.50	29.80	10.00	16.40	40.00	113.38	0.07	0.03	13.00	0.05	0.70	0.02	1.85	-	-	1.80	0.06	0.70
	Ελάχιστο	0.06	2.00	7.50	7.00	8.16	35.00	78.43	0.06	0.01	10.00	0.03	0.50	0.01	1.00	-	-	1.14	0.02	0.30
	Μέγιστο	0.15	32.00	76.50	28.00	42.34	115.00	138.15	0.12	0.11	44.00	0.08	0.80	0.04	3.20	-	-	2.85	2.09	1.50
	N	3	14	14	14	14	14	14	3	11	14	5	11	8	14	0	0	14	14	14
Νοέ-2010	Μέση Τιμή	0.08	73.60	63.57	26.20	18.28	51.70	93.10	0.09	0.11	19.50	0.08	1.11	0.03	2.99	70.17	0.45	2.00	0.14	1.17
	SD	0.04	45.36	22.31	10.15	8.15	16.81	16.76	0.02	0.06	5.68	0.03	0.26	0.02	1.20	44.10	0.49	0.67	0.06	0.82
	Διάμεσος	0.08	59.50	57.55	27.00	16.74	47.00	90.90	0.08	0.10	18.00	0.07	1.05	0.02	2.70	61.50	0.45	1.91	0.15	0.70
	Ελάχιστο	0.05	25.00	32.70	11.00	7.27	34.00	69.31	0.07	0.04	12.00	0.05	0.70	0.01	1.80	12.00	0.10	1.25	0.05	0.50
	Μέγιστο	0.11	175.00	101.30	44.00	33.12	92.00	121.23	0.11	0.23	33.00	0.11	1.60	0.08	6.00	140.00	0.80	3.47	0.22	3.10
	N	2	10	10	10	10	10	10	4	10	10	5	10	8	10	6	2	10	10	10
Μάι-2011	Μέση Τιμή	0.11	148.10	90.22	23.60	18.87	62.80	101.35	0.09	0.14	21.10	0.15	6.94	0.03	3.93	72.00	-	2.85	0.12	1.18
	SD	-	104.62	59.20	11.15	10.43	42.89	29.92	0.02	0.09	7.14	0.18	19.03	0.01	1.43	69.47	-	2.95	0.05	0.41
	Διάμεσος	0.11	107.00	63.55	19.50	16.24	43.00	92.49	0.09	0.11	19.50	0.06	0.95	0.02	3.55	24.00	-	2.02	0.10	1.10
	Ελάχιστο	0.11	46.00	43.40	12.00	8.08	41.00	70.97	0.07	0.06	16.00	0.02	0.70	0.02	2.40	18.00	-	1.13	0.07	0.60
	Μέγιστο	0.11	311.00	199.20	46.00	41.50	170.00	173.76	0.10	0.32	38.00	0.45	61.10	0.04	6.40	152.00	-	11.10	0.20	2.00
	N	1	10	10	10	10	10	10	2	10	10	6	10	10	10	5	0	10	10	10
Νοέ-2011	Μέση Τιμή	0.12	14.90	75.02	15.50	22.36	78.70	112.32	0.08	0.07	21.10	0.06	1.12	0.04	3.04	62.25	0.16	2.80	0.06	1.15
	SD	-	6.54	35.89	6.92	9.91	24.87	36.76	0.04	0.05	15.78	0.04	0.60	0.02	0.86	46.59	0.05	1.31	0.03	0.94
	Διάμεσος	0.12	14.50	67.95	13.50	21.33	69.00	106.80	0.08	0.06	17.50	0.05	0.90	0.03	2.60	62.50	0.20	2.54	0.05	0.65
	Ελάχιστο	0.12	6.00	39.00	9.00	9.15	58.00	75.17	0.05	0.03	11.00	0.03	0.70	0.02	2.10	10.00	0.10	1.50	0.03	0.40
	Μέγιστο	0.12	27.00	155.00	29.00	39.95	135.00	194.65	0.11	0.19	65.00	0.10	2.60	0.09	5.00	114.00	0.20	5.31	0.15	3.40
	N	1	10	10	10	10	10	10	2	10	10	3	9	10	10	4	9	10	10	10
Μάι-2012	Μέση Τιμή	0.11	158.46	41.30	10.92	22.77	73.38	103.84	0.06	0.37	15.77	0.24	1.27	0.06	2.96	440.50	0.10	2.43	0.18	1.03
	SD	0.04	399.42	36.77	5.81	10.66	21.02	26.55	0.01	1.00	7.11	0.39	1.10	0.10	2.65	765.47	0.00	1.47	0.44	0.56
	Διάμεσος	0.10	31.00	24.60	10.00	16.56	70.00	94.16	0.06	0.08	14.00	0.08	0.95	0.03	2.20	77.00	0.10	1.68	0.06	0.80
	Ελάχιστο	0.06	13.00	18.10	8.00	12.15	48.00	63.78	0.05	0.04	10.00	0.02	0.50	0.01	1.30	20.00	0.10	1.37	0.03	0.40
	Μέγιστο	0.19	1479.00	133.50	30.00	51.82	110.00	139.14	0.06	3.54	37.00	1.11	4.60	0.36	11.60	1588.00	0.10	5.80	1.66	1.90
	N	10	13	13	13	13	13	13	2	12	13	7	12	12	13	4	12	13	13	13

Περίοδος Δειγματοληψίας	Στατιστικές Παράμετροι	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si	Sn	Sr	U	V	W	Y	Zn
Νοέ-2009	Μέση Τιμή	11.26	23.67	0.30	11.92	0.05	0.55	97.17	1.79	1.07	12.73	4.17	5.63	-	151.34	1.21	0.68	0.81	0.04	5.81
	SD	3.43	45.56	0.42	6.49	0.05	0.35	126.64	2.90	1.00	6.39	2.44	1.92	-	64.65	1.91	0.33	0.85	0.03	8.55
	Διάμεσος	8.57	3.43	0.20	8.82	0.04	0.55	41.50	0.60	0.66	9.00	4.09	4.28	-	103.33	0.45	0.60	0.40	0.03	2.40
	Ελάχιστο	8.07	0.46	0.10	6.38	0.01	0.30	33.00	0.40	0.53	7.00	0.59	3.94	-	93.18	0.40	0.50	0.09	0.01	1.40
	Μέγιστο	16.24	151.96	1.40	29.67	0.13	0.80	353.00	10.00	3.88	24.00	7.57	8.46	-	253.99	6.91	1.60	2.68	0.10	30.90
	N	11	11	9	11	5	2	6	11	11	11	11	11	0	11	11	11	11	9	11
Μάι-2010	Μέση Τιμή	10.21	13.66	0.24	10.66	0.02	0.50	64.86	2.43	0.89	11.43	3.09	5.00	0.07	137.25	1.44	0.66	277.46	0.03	12.31
	SD	2.62	19.40	0.24	5.85	0.02	0.14	30.50	4.49	0.33	3.82	1.90	1.48	-	47.44	2.87	0.57	278.03	0.02	21.51
	Διάμεσος	10.68	4.28	0.20	8.59	0.02	0.50	75.00	0.70	0.82	9.00	2.50	4.44	0.07	145.55	0.80	0.45	166.06	0.02	7.15
	Ελάχιστο	7.36	0.89	0.10	6.43	0.01	0.40	24.00	0.20	0.48	7.00	0.71	2.83	0.07	90.16	0.41	0.20	31.84	0.01	2.00
	Μέγιστο	17.04	69.14	1.00	28.91	0.05	0.60	112.00	14.40	1.51	19.00	5.72	7.91	0.07	255.87	11.38	2.00	948.08	0.08	86.20
	N	14	14	14	14	6	2	7	14	14	14	14	14	1	14	14	14	14	8	14
Νοέ-2010	Μέση Τιμή	9.57	25.81	0.34	11.21	0.08	0.70	154.10	3.13	1.04	9.60	4.51	4.74	0.11	131.55	1.04	0.60	326.15	0.07	25.18
	SD	2.43	27.98	0.41	6.07	0.02	0.44	249.15	5.58	0.80	1.35	3.19	0.99	0.03	45.33	1.41	0.27	800.69	0.04	11.60
	Διάμεσος	8.17	14.85	0.20	10.00	0.08	0.50	65.50	1.20	0.72	10.00	3.79	4.25	0.11	104.16	0.48	0.55	63.04	0.08	22.50
	Ελάχιστο	6.74	2.06	0.10	5.59	0.04	0.40	33.00	0.50	0.59	8.00	1.39	3.73	0.06	93.81	0.37	0.30	13.46	0.02	12.40
	Μέγιστο	13.30	76.54	1.40	27.57	0.11	1.20	852.00	18.80	3.21	12.00	8.79	6.54	0.13	214.73	4.99	1.00	2597.28	0.13	49.50
	N	10	10	10	10	8	3	10	10	10	10	10	10	7	10	10	8	10	10	10
Μάι-2011	Μέση Τιμή	10.51	94.84	0.53	18.56	0.05	1.01	480.70	3.14	1.53	12.00	4.71	5.07	0.15	150.66	2.54	0.74	95.93	0.05	43.22
	SD	3.93	217.92	0.95	17.66	0.03	0.86	1006.05	6.18	1.97	6.90	3.09	1.06	0.08	66.88	6.09	0.66	59.39	0.03	25.69
	Διάμεσος	8.16	12.63	0.20	9.84	0.03	0.60	59.00	1.20	0.75	9.00	3.48	4.81	0.15	116.42	0.50	0.55	92.82	0.04	38.95
	Ελάχιστο	7.77	1.89	0.10	7.77	0.02	0.30	49.00	0.40	0.53	8.00	1.69	3.82	0.06	99.91	0.41	0.30	17.70	0.02	16.20
	Μέγιστο	18.02	704.94</																	

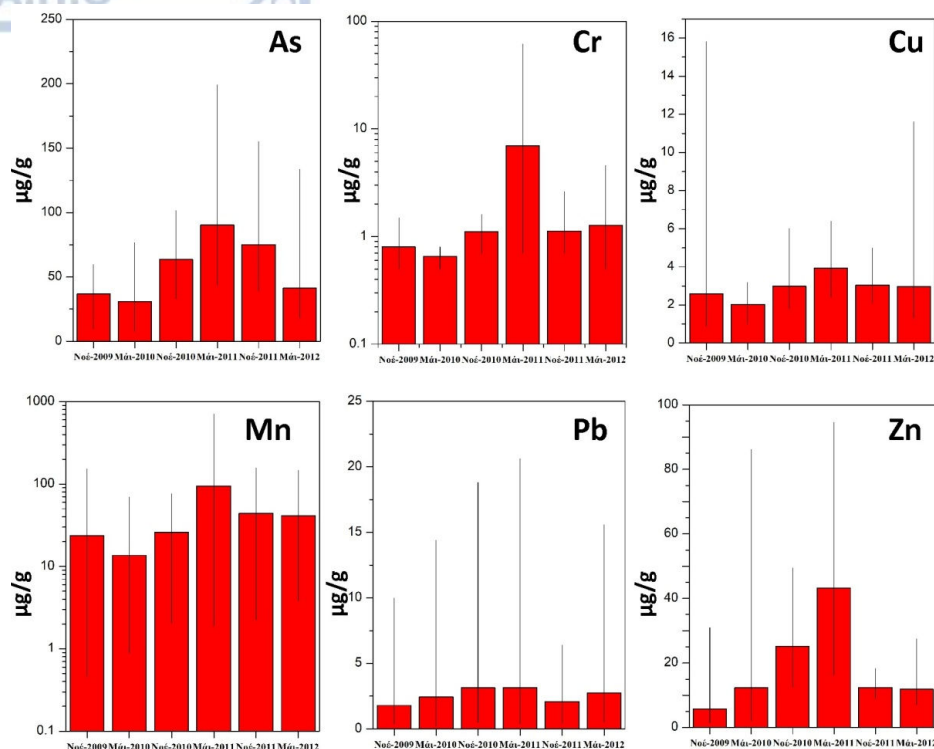


Σχήμα 9.3. Χρονική κατανομή ανά περίοδο δειγματοληψίας, των συγκεντρώσεων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Έτσι αρχικά, ελέγχθηκαν στατιστικά (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0.05$) οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των στοιχείων μεταξύ των δειγματοληψιών που ακολούθησαν τις ξηρές (Νοέμβριος 2009, 2010 και 2011) και υγρές (Μάιος 2010, 2011 και 2012) περιόδους. Ωστόσο δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Στη συνέχεια, από τον στατιστικό έλεγχο των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν για το κάθε στοιχείο ανά δειγματοληπτική περίοδο, προέκυψε πως τα Al, As, B, Br, Ce, Cl, Cr, Cu, Hg, La, Nd, P, Sn, W, Y και Zn παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0.05$). Από αυτά, τα στοιχεία As, Cr, Cu, και Zn τα οποία μαζί με τα Mn και Pb συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής και είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, παρατηρείται επιπλέον πως παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2011 (Σχ. 9.3.). Έτσι στο Σχήμα 9.4. απεικονίζεται η μέση τιμή και το εύρος της περιεκτικότητας αυτών των 6 χημικών στοιχείων ανά περίοδο

δειγματοληψίας και στον Πίνακα 9.7. παρουσιάζεται η χρονική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας τους, σε φθίνουσα σειρά ανά δειγματοληπτική περίοδο.



Σχήμα 9.4. Χρονική κατανομή ανά περίοδο δειγματοληψίας, των συγκεντρώσεων των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση της χρονικής τους μεταβλητότητας στα ύδατα της περιοχής έρευνας.

Πίνακας 9.7. Χρονική κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

As	Μάι-2011 > Νοέ-2011 > Νοέ-2010 > Μάι-2012 > Νοέ-2009 > Μάι-2010
Cr	Μάι-2011 > Μάι-2012 > Νοέ-2011 > Νοέ-2010 > Νοέ-2009 > Μάι-2010
Cu	Μάι-2011 > Νοέ-2011 > Νοέ-2010 > Μάι-2012 > Νοέ-2009 > Μάι-2010
Mn	Μάι-2011 > Νοέ-2011 > Μάι-2012 > Νοέ-2010 > Νοέ-2009 > Μάι-2010
Pb	Μάι-2011 > Νοέ-2010 > Μάι-2012 > Μάι-2010 > Νοέ-2011 > Νοέ-2009
Zn	Μάι-2011 > Νοέ-2010 > Νοέ-2011 > Μάι-2010 > Μάι-2012 > Νοέ-2009

Από την παρατήρηση του Σχ. 9.4. και του Πίν. 9.7., προκύπτει πως η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του As στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας προσδιορίστηκε στα 90.22μg/L τον Μάιο του 2011, ενώ πολύ χαμηλότερες είναι οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του που προσδιορίστηκαν τον Μάιο του 2010 και τον Μάιο του 2012 (30.99μg/L και 41.30μg/L, αντίστοιχα). Χαμηλότερες περιεκτικότητες προσδιορίστηκαν και κατόπιν των ξηρών δειγματοληπτικών περιόδων, τον Νοέμβριο του 2009, του 2010 και του 2011 (36.72μg/L, 63.57μg/L και 75.02μg/L, αντίστοιχα) χωρίς όμως οι διαφοροποιήσεις σε σχέση με την υγρή περίοδο να είναι στατιστικά σημαντικές. Παρόμοια τάση παρατηρείται και για τις περιεκτικότητες του Cr, καθώς οι υψηλότερες και στατιστικά σημαντικές

συγκεντρώσεις (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0.05$) προσδιορίστηκαν τον Μάιο του 2011 (μέση τιμή 6.94μg/L), ενώ οι αντίστοιχες μέσες τιμές του για τον Μάιο του 2010 και τον Μάιο του 2012 είναι κατά πολύ χαμηλότερες (0.65μg/L και 1.27μg/L, αντίστοιχα). Περιορισμένη είναι η περιεκτικότητα των επιφανειακών υδάτων σε Cr κατόπιν των ξηρών δειγματοληπτικών περιόδων όπως προσδιορίστηκε τον Νοέμβριο του 2009, του 2010 και του 2011 με τη μέση τιμή τους να είναι 0.8μg/L, 1.11μg/L και 1.12μg/L, αντίστοιχα (Πίν. 9.6. και 9.7., Σχ. 9.4.).

Λιγότερες εποχιακές αυξομειώσεις αλλά παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν οι περιεκτικότητες των επιφανειακών υδάτων σε Cu. Η υψηλότερη μέση τιμή των συγκεντρώσεων του καταγράφηκε τον Μάιο του 2011 (3.93μg/L), ενώ οι αντίστοιχες του Μαΐου για το 2010 και το 2012 είναι 2.03μg/L και 2.96μg/L. Όσον αφορά το Mn, παρόλο που υπάρχουν εμφανείς διαφορές μεταξύ των δειγματοληπτικών περιόδων με την εξαιρετικά υψηλή μέση τιμή των συγκεντρώσεων του να προσδιορίζεται και πάλι τον Μάιο του 2011 (94.84μg/L), οι εποχιακές διαφοροποιήσεις δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Το ίδιο ισχύει και για τις περιεκτικότητες του Pb, οι οποίες δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγματοληπτικών περιόδων. Η υψηλότερη μέση τιμή παρουσιάζεται για τις συγκεντρώσεις Pb του Μαΐου 2011 (3.14μg/L) ενώ οριακά χαμηλότερη είναι η αντίστοιχη του Νοεμβρίου 2010 (3.13μg/L). Τέλος, ο Zn σε συμφωνία με τα υπόλοιπα από τα παραπάνω στοιχεία, παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες περιεκτικότητες τον Μάιο του 2011 (μέση τιμή 43.22μg/L), ενώ οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του που προσδιορίστηκαν τον Μάιο του 2010 και του 2012 είναι κατά πολύ χαμηλότερες (12.31μg/L και 11.87μg/L, αντίστοιχα). Εξίσου χαμηλές είναι και οι συγκεντρώσεις του Zn που προσδιορίστηκαν κατόπιν των ξηρών δειγματοληπτικών περιόδων, κατά τον Νοέμβριο του 2009, του 2010 και του 2011 (5.81μg/L, 25.18μg/L και 12.38μg/L, αντίστοιχα) (Πίν. 9.6. και 9.7., Σχ. 9.4.).

Στον Πίνακα 9.8. φαίνεται ανά δειγματοληπτική περίοδο η φθίνουσα σειρά που ακολουθεί στα επιφανειακά ύδατα η μέση περιεκτικότητα των 6 παραπάνω χημικών στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση. Παρόμοια συμπεριφορά στη σειρά που ακολουθούν οι περιεκτικότητες αυτών των στοιχείων παρατηρείται μόνο μεταξύ των 2 δειγματοληπτικών περιόδων Μαΐου και Νοεμβρίου του 2010, όπως επίσης και μεταξύ των 3 περιόδων του Νοεμβρίου 2009, του Νοεμβρίου 2011 και του Μαΐου του 2012. Παρόλα αυτά δεν προέκυψε κάποια στατιστική συσχέτιση μεταξύ τους.

Πίνακας 9.8. Φθίνουσα κατανομή της μέσης περιεκτικότητας των στοιχείων που επιλέχθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά δειγματοληπτική περίοδο.

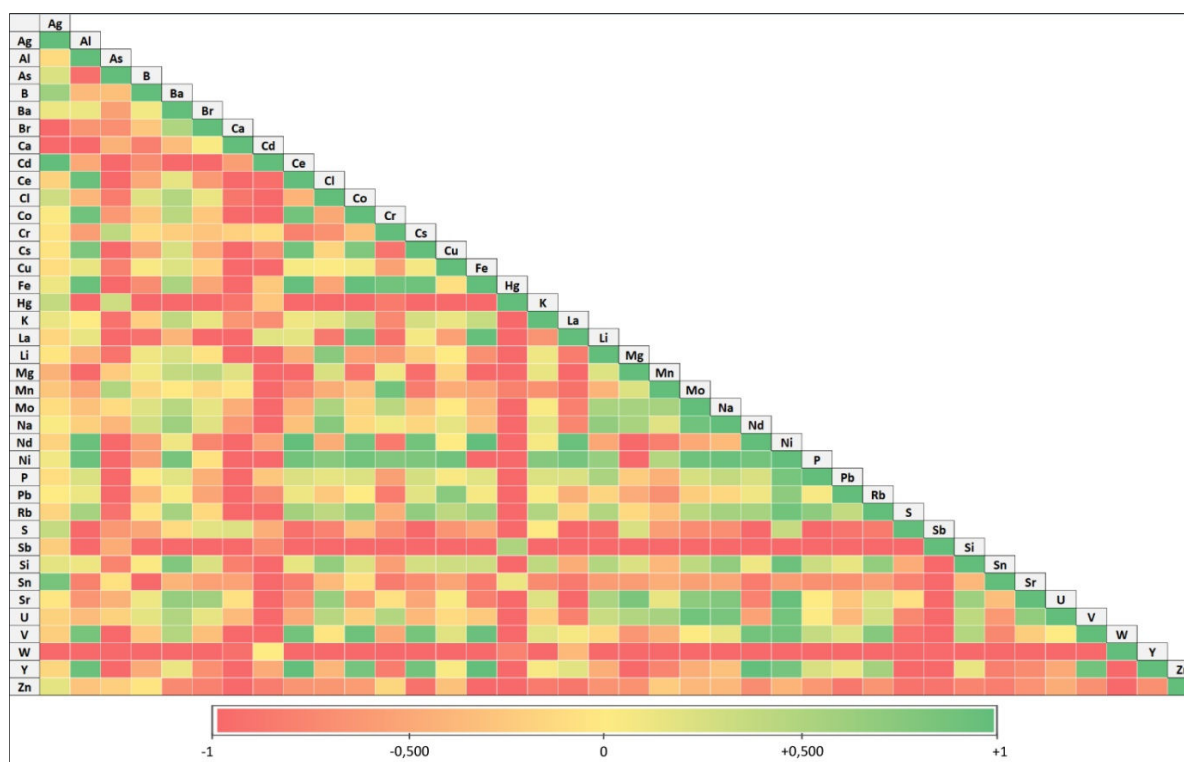
Noέ-2009	As > Mn > Zn > Cu > Pb > Cr
Μάι-2010	As > Mn > Zn > Pb > Cu > Cr
Noέ-2010	As > Mn > Zn > Pb > Cu > Cr
Μάι-2011	Mn > As > Zn > Cr > Cu > Pb
Noέ-2011	As > Mn > Zn > Cu > Pb > Cr
Μάι-2012	As > Mn > Zn > Cu > Pb > Cr

9.1.4. Διερεύνηση Πηγών Προέλευσης Χημικών Στοιχείων

Για την διερεύνηση των πιθανών πηγών προέλευσης των χημικών στοιχείων στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας καθώς και για τον προσδιορισμό των συσχετίσεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους έγινε χρήση στατιστικών μεθόδων, όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.

Οι παραπάνω στατιστικές μέθοδοι εφαρμόστηκαν στα 38 χημικά στοιχεία (Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, U, V, W, Y και Zn) τα οποία επιλέχθηκαν παραπάνω για περαιτέρω διερεύνηση της χωρικής και χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεών τους στα επιφανειακά ύδατα.

Αρχικά έγινε υπολογισμός των διμεταβλητών συσχετίσεων μεταξύ του συνόλου των 38 χημικών στοιχείων. Με βάση τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κατά Pearson, προέκυψαν πολλές σημαντικές στατιστικά συσχετίσεις, τόσο ισχυρές αλλά και μέτριες. Προκειμένου να γίνει αυτό αντιληπτό, τα παραπάνω δεδομένα οπτικοποιήθηκαν με την κατασκευή του χάρτη θερμότητας (heatmap) του Σχ. 9.5. Όπως φαίνεται στην κλίμακα του χάρτη, όλα τα κελιά που αποδίδονται με διαβαθμίσεις του πράσινου χρώματος αφορούν σε σημαντικές στατιστικά τιμές συντελεστών Pearson που είναι >0.500 . Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι είναι αυξημένος ο αριθμός των ισχυρών και μέτριων συσχετίσεων. Αυτό αποδίδεται αφενός στο πλήθος των μετρήσεων και αφετέρου στο γεγονός ότι κατανέμονται σε 6 δειγματοληπτικές περιόδους χωρίς να είναι συνεχείς για όλα τα δείγματα σε κάθε μία από τις δειγματοληψίες. Έτσι θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει περιορισμός των χημικών στοιχείων.



Σχήμα 9.5. Χάρτης θερμότητας (heatmap) για τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κατά Pearson των επιλεγμένων στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

Η επιλογή τους περιορίστηκε σε εκείνα τα χημικά στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες στα επιφανειακά ύδατα και στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις (έλεγχος Kruskal-Wallis H, $p < 0,05$) τόσο χωρικά όσο και χρονικά, αλλά επίσης είναι και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Με βάση αυτά τα κριτήρια ο υπολογισμός των διμεταβλητών συσχετίσεων παρουσιάζεται για τα στοιχεία As, Cr, Cu, Mn, Pb και Zn (Πίν. 9.9.).

Πίνακας 9.9. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κατά Pearson των επιλεγμένων στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

	As	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
As	1					
Cr	0.707**	1				
Cu	0.095	0.219	1			
Mn	0.749**	0.948**	0.259	1		
Pb	-0.066	0.073	0.877**	0.151	1	
Zn	0.395*	0.420**	0.345*	0.382*	0.060	1
*: Επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$						
**: Επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.01$						

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 9.9., στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας παρατηρείται εξαιρετικά ισχυρή θετική συσχέτιση για το Mn με το Cr ($\rho=0.948$, $p<0.01$) ενώ λιγότερο ισχυρή αλλά εξίσου σημαντική είναι η συσχέτιση του Mn με το As ($\rho=0.749$, $p<0.01$). Πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση παρατηρείται επίσης μεταξύ του As και του Cr ($\rho=0.707$, $p<0.01$). Πολύ ισχυρή και ιδιαίτερα σημαντική στατιστικά ($p<0.01$) είναι η συσχέτιση του Cu με τον Pb ($\rho=0.877$). Τέλος, μέτρια αλλά στατιστικά σημαντική είναι η συσχέτιση μεταξύ των Zn-Cr ($\rho=0.420$, $p<0.01$), ενώ επίσης μέτριες αλλά λιγότερο σημαντικές στατιστικά (επίπεδο σημαντικότητας $p < 0.05$) είναι οι συσχετίσεις του Zn με το As ($\rho=0.395$), με το Mn ($\rho=0.382$) και με τον Cu ($\rho=0.345$).

Η ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) εφαρμόστηκε στο σύνολο των 38 χημικών στοιχείων με στόχο τη μείωση των αρχικών χημικών μεταβλητών στους γραμμικούς συνδυασμούς τους (κύριες συνιστώσες) και κατ' επέκταση στην διάκριση των στοιχείων σε ομάδες με διαφορετική προέλευση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.10.

Πίνακας 9.10. Παραγοντικά φορτία, ιδιοτιμές και ποσοστά ερμηνείας της ολικής διακύμανσης για κάθε συνιστώσα στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

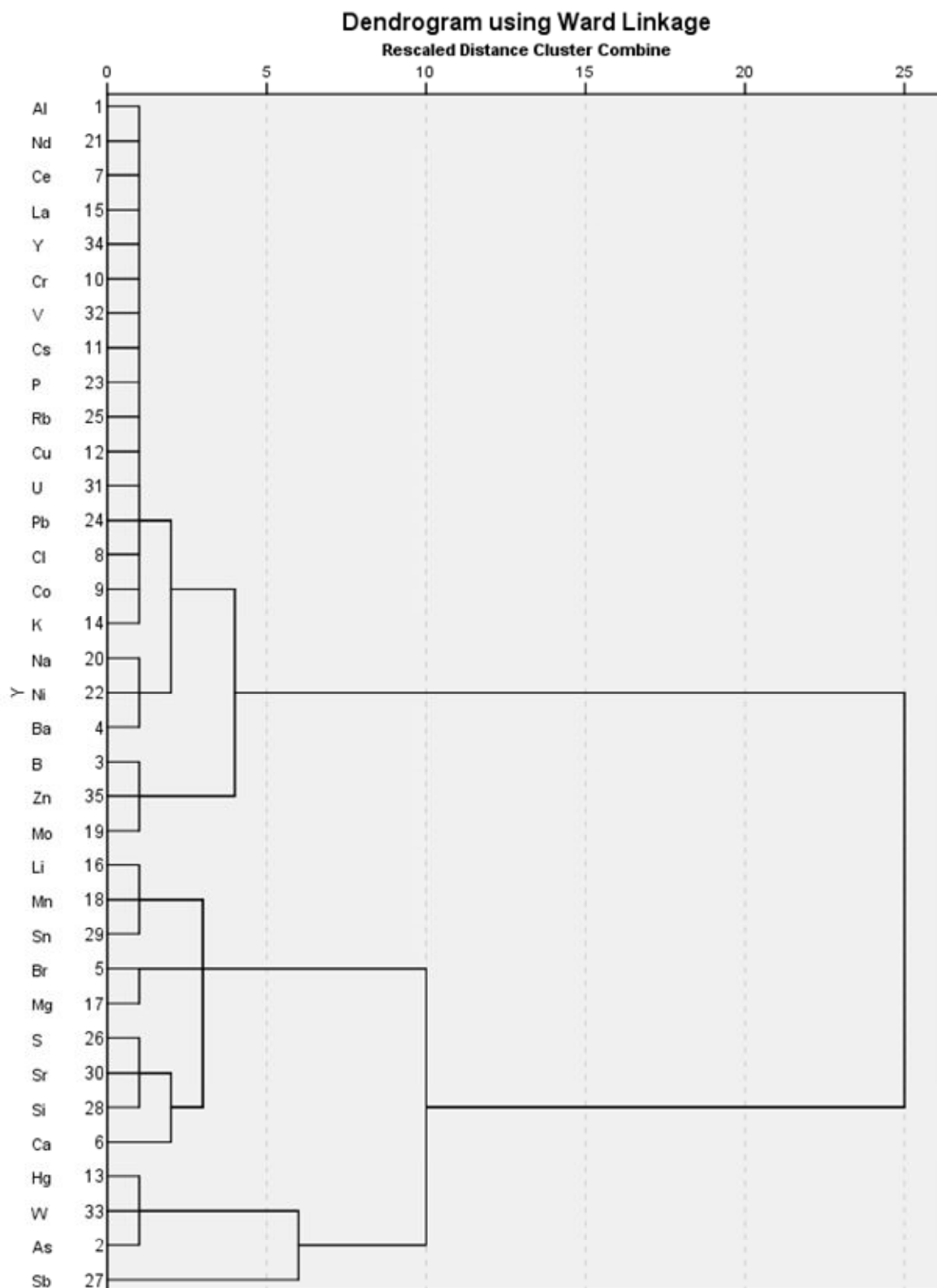
Στοιχεία	Κύριες Συνιστώσες			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Al	1.000	0.005	-0.003	0.024
As	-0.194	0.032	0.980	0.004
B	<u>0.672</u>	0.003	<u>0.740</u>	0.029
Ba	<u>0.842</u>	<u>0.417</u>	0.301	0.163
Br	0.219	<u>0.696</u>	<u>0.604</u>	-0.279
Ca	-0.552	0.648	-0.522	-0.034
Ce	0.999	-0.002	-0.025	0.027
Cl	0.980	0.127	-0.127	0.073
Co	0.981	0.109	-0.036	0.155
Cr	0.998	-0.052	-0.001	-0.004
Cs	0.995	-0.077	-0.021	0.057
Cu	0.993	0.098	0.046	-0.003
Hg	-0.178	0.015	0.984	-0.017
K	0.908	-0.015	-0.117	0.350
La	0.999	0.015	0.020	0.023
Li	<u>0.528</u>	<u>0.713</u>	0.147	<u>0.436</u>
Mg	-0.436	<u>0.775</u>	<u>0.454</u>	0.041
Mn	0.149	<u>0.723</u>	0.190	<u>0.634</u>
Mo	<u>0.906</u>	-0.004	<u>0.421</u>	0.044
Na	<u>0.884</u>	<u>0.458</u>	0.061	0.076
Nd	0.999	-0.002	0.004	0.026
Ni	<u>0.936</u>	<u>0.339</u>	-0.007	0.058
P	0.995	0.000	0.086	0.042
Pb	0.993	0.104	-0.020	-0.029
Rb	0.996	0.025	0.071	0.055
S	-0.183	0.967	-0.140	0.105
Sb	-0.403	-0.711	-0.566	-0.056
Si	0.455	0.847	-0.269	0.045
Sn	0.201	<u>0.598</u>	-0.199	<u>0.741</u>
Sr	0.009	0.997	0.049	0.052
U	0.994	0.092	-0.004	0.053
V	0.999	-0.031	0.029	0.019
W	-0.186	0.009	0.982	0.006
Y	0.999	0.031	0.009	0.008
Zn	<u>0.590</u>	0.032	<u>0.805</u>	-0.026
Ιδιοτιμή (eigen value)	21.640	6.859	5.363	1.012
% Ερμηνείας Ολικής Διακύμανσης	61.83	19.60	15.32	2.89
Αθροιστικό % Ολικής Διακύμανσης	61.83	81.43	96.75	99.64

Με βάση τον Πίνακα 9.10., προκύπτουν 4 κύριες συνιστώσες (PC1, PC2, PC3, PC4) που παρουσιάζουν ιδιοτιμή μεγαλύτερη από την μονάδα ($\text{eigen value} > 1$) και ερμηνεύουν συνολικά το 99.64% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Η 1^η συνιστώσα (PC1) εκφράζει το 25,67% της ολικής διακύμανσης και παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία Al (1.000), Ba (0.842), Ce (0.999), Cl (0.980), Co (0.981), Cr (0.998), Cs (0.995), Cu (0.993), K (0.908), La (0.999), Mo (0.906), Na (0.884), Nd (0.999), Ni (0.936), P (0.995), Pb (0.993), Rb (0.996), U (0.994), V (0.999), Y (0.999) και μέτρια θετικά φορτία (<0.7) για τα στοιχεία B (0.672), Li (0.528), Zn (0.590).

Η 2^η συνιστώσα (PC2) εκφράζει το 19.60% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία S (0.967), Si (0.847), Sr (0.997) και μέτρια θετικά φορτία για το Ca (0.648), το Br (0.696), το Mg (0.775), το Mn (0.723) και τον Sn (0.598). Επιπλέον, εκτός από την 1^η, παρουσιάζουν μέτρια θετικά φορτία και σε αυτή την 2^η συνιστώσα τα στοιχεία Ba (0.417), Li (0.713), Na (0.458) και Ni (0.339) πιθανώς υποδεικνύοντας μικτή προέλευση.

Η 3^η συνιστώσα (PC3) που εκφράζει το 15.32% της ολικής διακύμανσης, παρουσιάζει υψηλά θετικά φορτία για τα στοιχεία As (0.980), Hg (0.984) και W (0.982) ενώ και σε αυτή τη συνιστώσα προσδιορίστηκαν θετικά φορτία για τον Zn (0.805), το B (0.740), το Br (0.604), το Mg (0.454) και το Mo (0.421).

Τέλος, η 4^η συνιστώσα (PC4) με ποσοστό μόλις 1.02% επί της ολικής διακύμανσης, περιλαμβάνει θετικά φορτία για τα στοιχεία Li, Mn και Sn τα οποία όμως παρουσιάζουν θετικά φορτία και στις υπόλοιπες συνιστώσες, όπως έχει ήδη περιγραφεί παραπάνω. Συγκεκριμένα, το Li παρουσιάζει μέτριο θετικό φορτίο (0.436) στην 4^η συνιστώσα, κάτι που για αυτό το στοιχείο συμβαίνει και στην 1^η και στην 2^η συνιστώσα στις οποίες παρουσιάζει θετικά φορτία 0.528 και 0.713, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα υπόλοιπα, στην 4^η συνιστώσα παρουσιάζονται μέτριο και υψηλό θετικό φορτίο για το Mn (0.634) και τον Sn (0.741), όμως το Mn εμφανίζει και στην 2^η συνιστώσα υψηλό θετικό φορτίο (0.723) ενώ ο Sn μέτριο (0.598). Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν και από την ανάλυση κατά συστάδες όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.6.

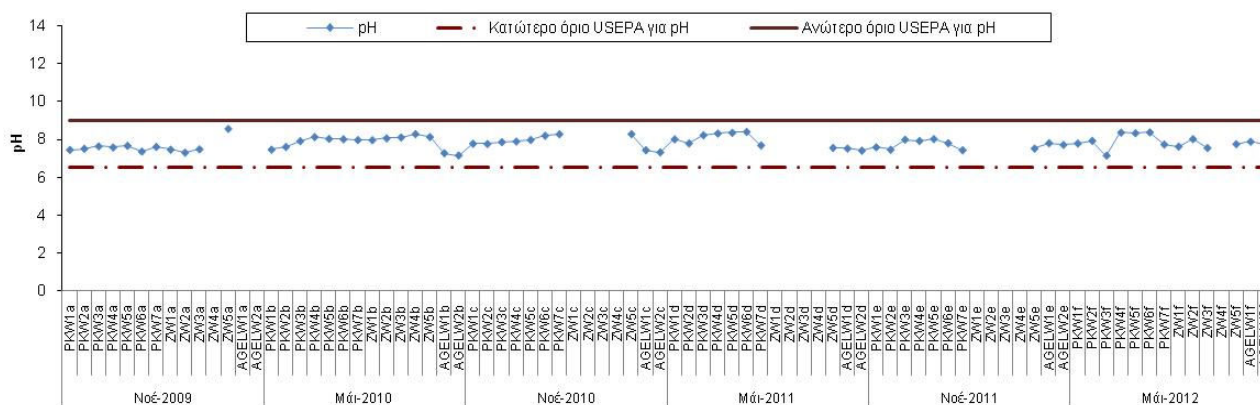


Σχήμα 9.6. Δενδρόγραμμα των συγκεντρώσεων στο πλήθος των στοιχείων που μελετήθηκαν με τη χρήση ανάλυσης κατά συστάδες στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας.

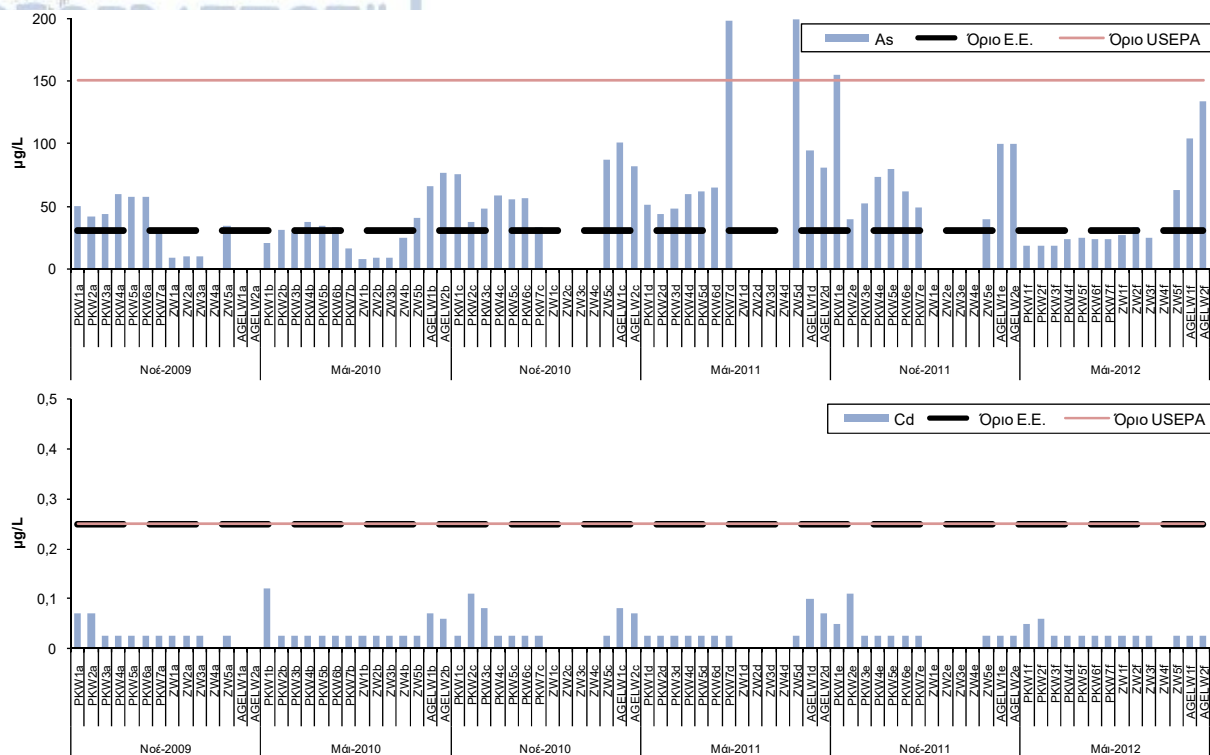
9.1.5. Σύγκριση με Ποιοτικά Πρότυπα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν για κάποια στοιχεία στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας με 2 διαφορετικά ποιοτικά πρότυπα. Έγινε σύγκριση με τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και με τα ποιοτικά πρότυπα που ορίζει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA) για τα επιφανειακά ύδατα. Με βάση αυτά θεσπίζονται οριακές τιμές για το pH καθώς και για τα χημικά στοιχεία As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn (Πίν. 4.16). Στα Σχήματα 9.7. έως 9.11. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης.

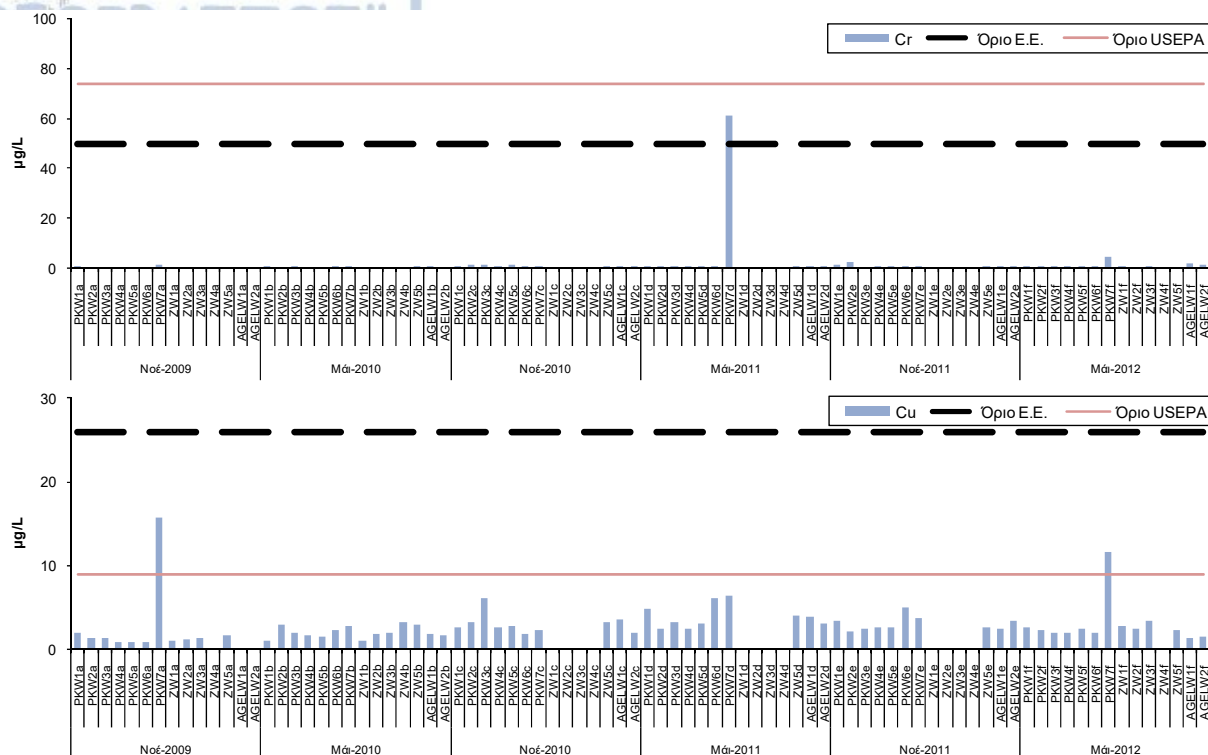
Επιτρεπτά όρια για το pH στα επιφανειακά ύδατα θεσπίζονται μόνο από την USEPA, με βάση τα οποία θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6.5-9. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.7., το pH που προσδιορίστηκε σε όλα τα επιφανειακά υδατικά δείγματα που λήφθηκαν για την παρούσα έρευνα, είναι μέσα σε αυτά τα όρια. Επιπλέον, το γεγονός ότι χαρακτηρίζεται από ουδέτερο έως ελαφρώς αλκαλικό είναι σημαντικό, καθώς σε αυτές τις συνθήκες δεν ευνοείται η κινητικότητα των πιθανώς επιβλαβών στοιχείων.



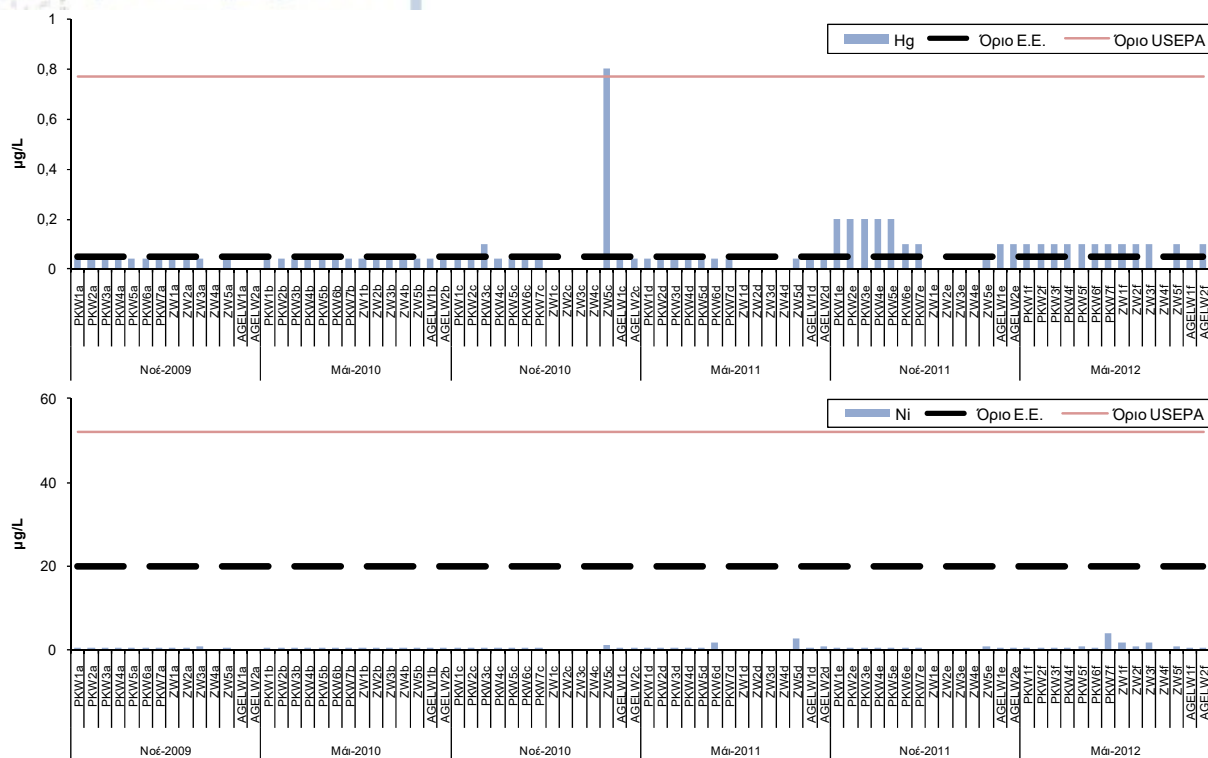
Σχήμα 9.7. Συγκεντρώσεις pH των επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας ανά θέση δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την USEPA.



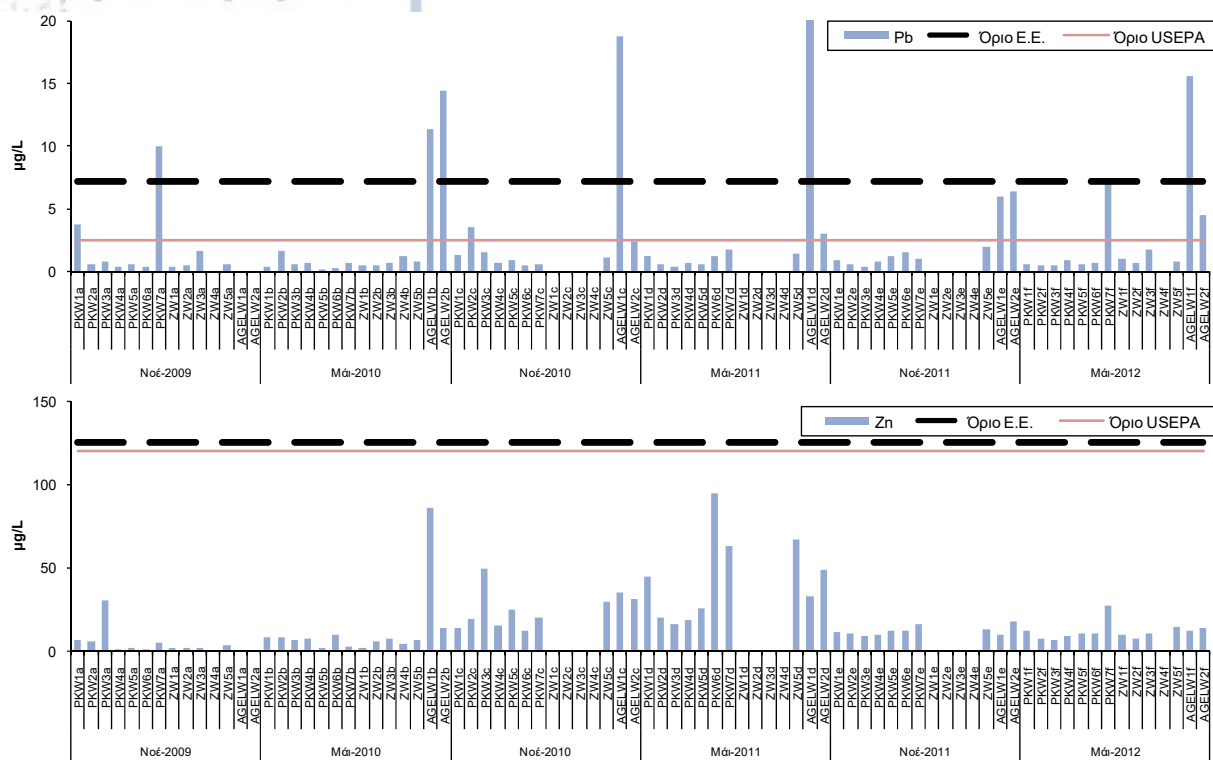
Σχήμα 9.8. Περιεκτικότητα των επιφανειακών υδάτων σε As και Cd ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 9.9. Περιεκτικότητες των επιφανειακών υδάτων σε Cr και Cu ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 9.10. Περιεκτικότητες των επιφανειακών υδάτων σε Hg και Ni ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.



Σχήμα 9.11. Περιεκτικότητες των επιφανειακών υδάτων σε Pb και Zn ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και τη USEPA.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας με τα αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα, προκύπτει πως στην πλειοψηφία των δειγμάτων οι συγκεντρώσεις του As που προσδιορίστηκαν υπερβαίνουν τα όρια που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Συγκεκριμένα, αυτό συμβαίνει σε 48 από τα 68 δείγματα (PKW1a, PKW2a, PKW3a, PKW4a, PKW5a, PKW6a, ZW5a, PKW2b, PKW4b, PKW5b, PKW6b, ZW5b, AGELW1b, AGELW2b, PKW1c, PKW2c, PKW3c, PKW4c, PKW5c, PKW6c, PKW7c, ZW5c, AGELW1c, AGELW2c, PKW1d, PKW2d, PKW3d, PKW4d, PKW5d, PKW6d, PKW7d, ZW5d, AGELW1d, AGELW2d, PKW1e, PKW2e, PKW3e, PKW4e, PKW5e, PKW6e, PKW7e, ZW5e, AGELW1e, AGELW2e, ZW2f, ZW5f, AGELW1f, AGELW2f). Σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της USEPA για το As, μόλις σε 3 από τα δείγματα (PKW7d, ZW5d, PKW1e) οι συγκεντρώσεις του υπερβαίνουν το αντίστοιχο όριο. Όσον αφορά το Cd, οι περιεκτικότητές του σε όλα τα δείγματα είναι κατά πολύ χαμηλότερες τόσο από τα ευρωπαϊκά πρότυπα όσο και από τα αντίστοιχα που θεσπίζει η USEPA (Σχ. 9.8.).

Οι συγκεντρώσεις του Cr που έχουν προσδιοριστεί σε όλα τα επιφανειακά υδατικά δείγματα είναι εξαιρετικά χαμηλές και καμία δεν υπερβαίνει την ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζει η USEPA, ενώ μόλις σε ένα δείγμα (PKW7d) η περιεκτικότητα του Cr είναι υψηλότερη του ευρωπαϊκού ποιοτικού προτύπου. Όσον αφορά τον Cu, σε όλα τα δείγματα οι περιεκτικότητές του είναι κατά πολύ χαμηλότερες από τα ευρωπαϊκά πρότυπα, ενώ σε μόλις 2 δείγματα (PK7a και PK7f) υπερβαίνουν το όριο που έχει θεσπιστεί από την USEPA (Σχ. 9.9.).

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τον Hg υπερβαίνουν το όριο της ευρωπαϊκής νομοθεσίας σε 23 δείγματα (PKW3c, ZW5c, PKW1e, PKW2e, PKW3e, PKW4e, PKW5e, PKW6e, PKW7e, AGELW1e, AGELW2e, PKW1f, PKW2f, PKW3f, PKW4f, PKW5f, PKW6f, PKW7f, ZW1f, ZW2f, ZW3f, ZW5f, AGELW2c) ενώ την οριακή τιμή που θεσπίζει η USEPA για τον Hg την υπερβαίνει μόνο η περιεκτικότητα του δείγματος ZW5c. Όσον αφορά το Ni, σε όλα τα δείγματα οι περιεκτικότητές του είναι κατά πολύ χαμηλότερες από τα ευρωπαϊκά πρότυπα αλλά και από τα αντίστοιχα που θεσπίζει η USEPA (Σχ. 9.10.).

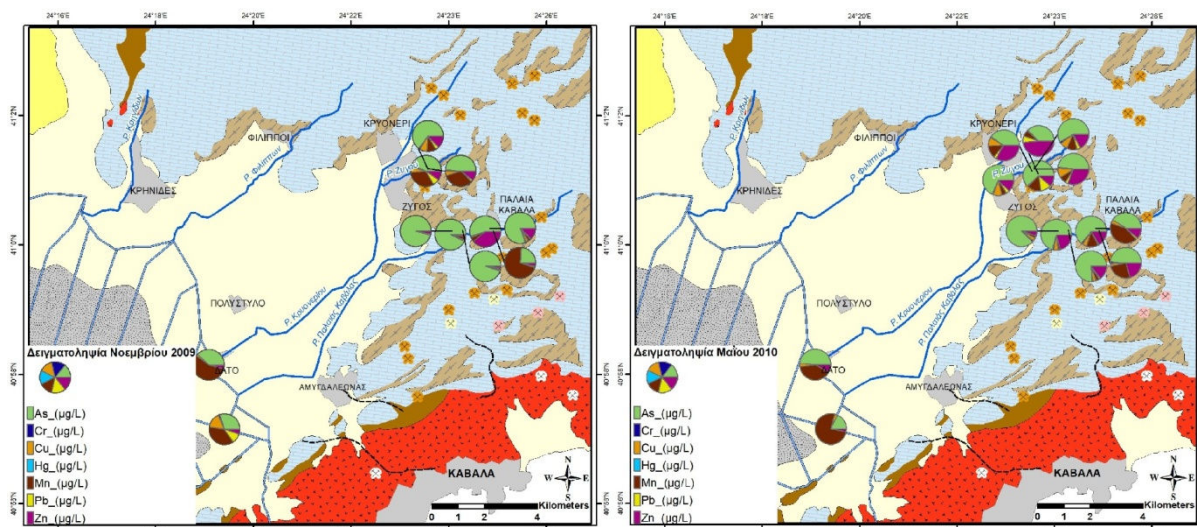
Οι περιεκτικότητες του Pb σε 13 δείγματα (PKW1a, PKW7a, AGELW1b, AGELW2b, PKW2c, AGELW1c, AGELW1d, AGELW2d, AGELW1e, AGELW2e, PKW7f, AGELW1f, AGELW2f) υπερβαίνουν το όριο που έχει θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Στα 7 από αυτά (PKW7a, AGELW1b, AGELW2b, AGELW1c, AGELW1d, PKW7f, AGELW1f) είναι υψηλότερες και από το όριο που θεσπίζει η USEPA. Τέλος, ο Zn είναι ακόμη ένα χημικό στοιχείο του οποίου οι συγκεντρώσεις στο σύνολο των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας είναι χαμηλότερες και από τα 2 ποιοτικά πρότυπα με τα οποία έγινε σύγκριση. Κατά συνέπεια οι περιεκτικότητες του Zn στα υδατικά δείγματα δεν υπερβαίνουν το όριο που θεσπίζει η ευρωπαϊκή ένωση αλλά ούτε και το αντίστοιχο που θεσπίζει η USEPA (Σχ. 9.11.).

Από τα παραπάνω φαίνεται γενικά ότι τα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε As. Επίσης σε αρκετά δείγματα προσδιορίστηκαν σχετικά αυξημένες περιεκτικότητες για τον Hg ενώ σε περιορισμένο αριθμό δειγμάτων ήταν υψηλές οι συγκεντρώσεις του Pb.

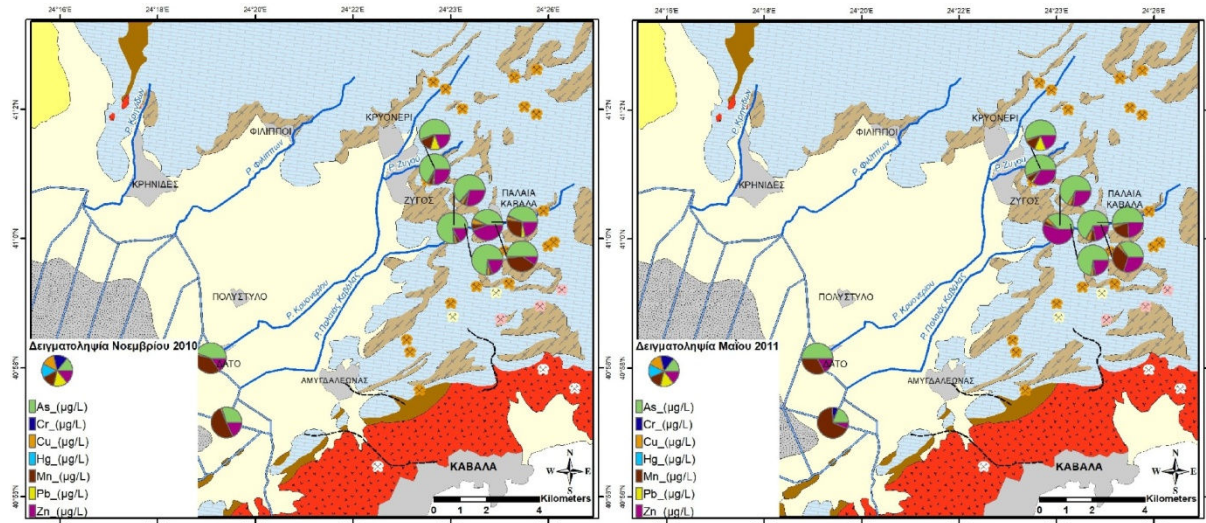
9.1.6. Χάρτες Κατανομής

Προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η κατανομή των χημικών στοιχείων στα δείγματα επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχοι χάρτες όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.5.3. Λόγω του πλήθους των δεδομένων που προκύπτουν όχι μόνο από τα χημικά στοιχεία που αναλύθηκαν αλλά και από τις επαναλαμβανόμενες δειγματοληπτικές περιόδους, οι χάρτες κατανομής που δίνονται παρακάτω αφορούν στα στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις και στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις τόσο χωρικά, όσο και χρονικά. Έτσι στο Σχήμα 9.12. έως 9.14 παρουσιάζονται οι χάρτες κατανομής των στοιχείων As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn στα επιφανειακά ύδατα της ευρύτερης περιοχής των Φιλιππων ανά θέση και για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

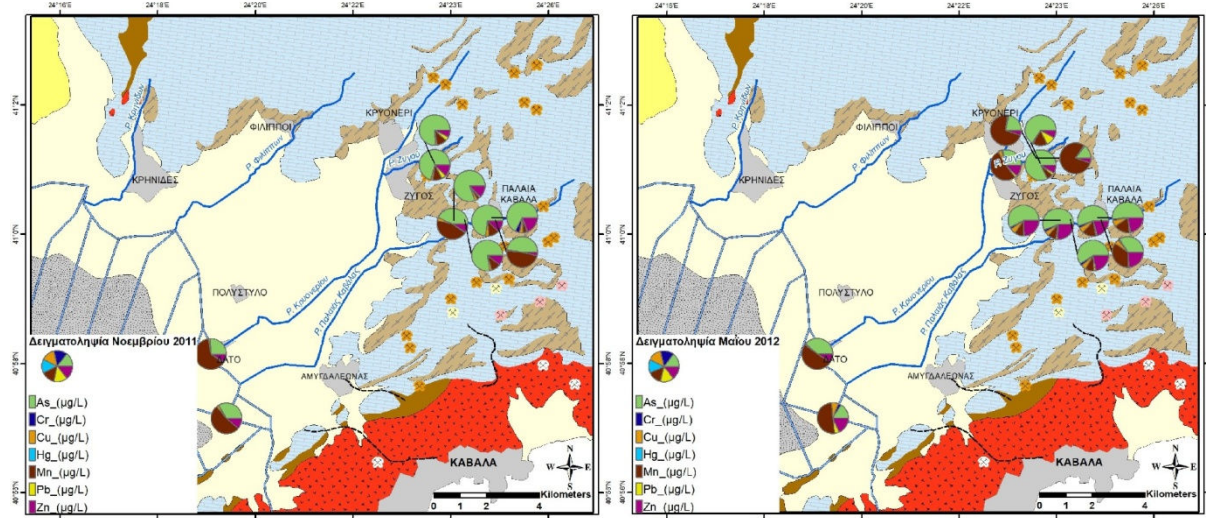
Από την παρατήρηση των παρακάτω σχημάτων προκύπτει ότι το στοιχείο που επικρατεί στην πλειοψηφία των δειγμάτων και σε όλες τις δειγματοληπτικές περιόδους, είναι το As. Μικρότερη συμμετοχή στη χημική σύσταση των υδατικών δειγμάτων έχει ο Zn, ενώ αρκετά αυξημένη είναι η περιεκτικότητα του Mn ιδίως στα δείγματα κατάντη των ρεμάτων. Όπως διαπιστώθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας έρευνας τόσο τα πετρώματα όσο και τα ιζήματα της περιοχής είναι εμπλουτισμένα σε As, Mn, Zn αλλά και σε Cr, Hg, Pb και Zn, χημικά στοιχεία των οποίων η περιεκτικότητα στα υδατικά δείγματα είναι σημαντική.



Σχήμα 9.12. Χάρτες κατανομής των συγκεντρώσεων των στοιχείων As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά θέση και για τις περιόδους δειγματοληψίας Νοέμβριος 2009-Μάιος 2010.



Σχήμα 9.13. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων των στοιχείων As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά θέση και για τις περιόδους δειγματοληψίας Νοέμβριος 2010-Μάιος 2011.



Σχήμα 9.14. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων των στοιχείων As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά θέση και για τις περιόδους δειγματοληψίας Νοέμβριος 2011-Μάιος 2012.

9.2. ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής συλλέχθηκαν συνολικά 13 δείγματα πόσιμων υδάτων από τα ρέματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας. Η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε 2 δειγματοληπτικές περιόδους. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μία δειγματοληψία τον Νοέμβριο 2011 κατόπιν της ξηρής περιόδου και μία τον Μάιο 2012, ανταποκρινόμενη στο διάστημα κατόπιν της υγρής περιόδου. Οι θέσεις δειγματοληψίας αναφέρονται στο κεφάλαιο 4 (Σχ. 4.10., Πίν. 4.4.).

9.2.1. Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Παραμέτρων στα Πόσιμα Ύδατα

Οι φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες προσδιορίστηκαν στα πόσιμα ύδατα που συλλέχθηκαν από την περιοχή έρευνας είναι το pH, τα ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids - TDS) και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity - EC). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά περίοδο δειγματοληψίας, στον Πίνακα 9.11.

Πίνακας 9.11. Αποτελέσματα προσδιορισμού φυσικοχημικών παραμέτρων στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας.

Περίοδος Δειγματοληψίας	Δείγμα	pH	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)	Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)
			($\mu\text{S}/\text{cm}$)	(mg/L)
Νοέ-2011	PKWD1e	6.98	624	400
	PKWD2e	6.99	629	402
	PKWD3e	7.34	637	407
	PKWD4e	7.37	640	410
Μάι-2012	PKWD1f	7.07	686	439
	PKWD2f	7.05	674	431
	PKWD3f	7.43	687	435
	PKWD4f	7.45	693	446
	KRINWD1f	7.12	689	433
	KRINWD2f	7.15	690	437
	ZWDf	7.23	674	425
	KRWDf	7.32	677	429
	FILWDf	7.39	681	431
	Μέση τιμή	7.22	668	425
	SD	0.17	25	15
	Διάμεσος	7.23	677	431
	Ελάχιστο	6.98	624	400
	Μέγιστο	7.45	693	446
	Εύρος	0.47	69	46

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.11., οι τιμές του pH κυμαίνονται από 6.98 (δείγμα PKWD1e) έως 7.45 (δείγμα PKWD4f), με τη μέση τιμή του να προσδιορίζεται στο 7.21. Γενικά το pH των πόσιμων υδάτων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές και χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο. Το εύρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των πόσιμων υδάτων είναι 624-693 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (μέση τιμή 668), ενώ το εύρος των

ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) κυμαίνεται από 400 έως 446mg/L με τη μέση τιμή τους να είναι 425mg/L (Πίν. 9.11.). Παρατηρείται ότι τόσο οι ελάχιστες όσο και οι μέγιστες τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των ολικών στερεών προσδιορίστηκαν στα ίδια δείγματα στα οποία προσδιορίστηκαν και οι αντίστοιχες του pH. Έτσι οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας παρουσιάζουν την ελάχιστη τιμή τους κατά την δειγματοληψία του Νοεμβρίου του 2011 (δείγμα PKWD1e) και τη μέγιστη τιμή τους κατά την δειγματοληψία του Μαΐου του 2012 (δείγμα PKWD4f).

9.2.2. Προσδιορισμός της Χημικής Σύστασης των Πόσιμων Υδάτων

Τα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε 70 χημικά στοιχεία. Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών τους, τα 7 από αυτά χαρακτηρίζονται ως κύρια στοιχεία (Ca, Cl, K, Mg, Na, S, Si) και τα υπόλοιπα 63 ως ιχνοστοιχεία (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gb, Ge, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, , Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, ο προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/ICP-MS).

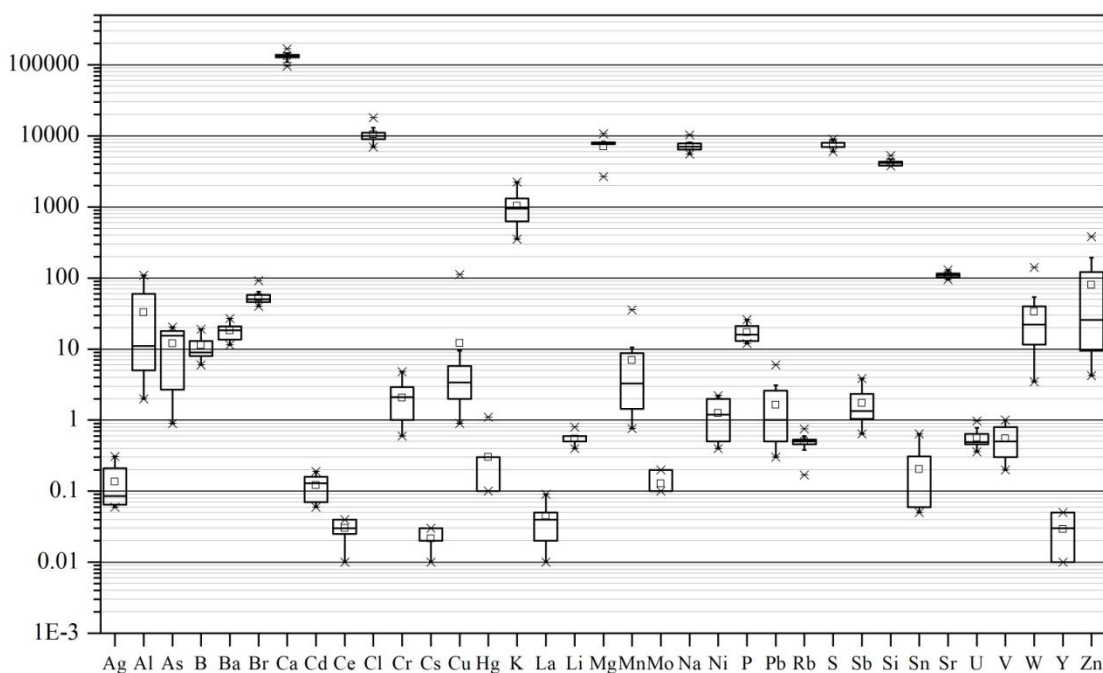
Στον Πίνακα 9.12. παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία της ανάλυσης των 70 χημικών στοιχείων στο σύνολο των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων. Επίσης στο Σχήμα 9.15. παρουσιάζεται η συνολική εικόνα της περιεκτικότητας των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στο σύνολο των επιφανειακών υδατικών δειγμάτων. Τα 27 από το σύνολο των στοιχείων που αναλύθηκαν (Au, Be, Bi, Dy, Er, Eu, Ga, Gb, Ge, Hf, Ho, In, Lu, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tm, Yb) δεν προσδιορίστηκαν σε κανένα δείγμα. Επιπλέον, τα ιχνοστοιχεία Co, Fe και Tl προσδιορίστηκαν σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις και μόνο σε ένα δείγμα το καθένα, ενώ τα Nb, Re και Zr προσδιορίστηκαν σε μόλις 2 δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στα πόσιμα ύδατα ακολουθούν την φθίνουσα σειρά $Ca > Cl > S > Na > Mg > Si > K$ με τις μέσες τιμές της περιεκτικότητάς τους να προσδιορίζονται στα 131.11mg/L, 10.46mg/L, 7.77mg/L, 7.19mg/L, 7.06mg/L, 4.21mg/L και 1.03mg/L.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα 36 ιχνοστοιχεία, οι μέσες συγκεντρώσεις τους σε μg/L παρουσιάζουν μια φθίνουσα σειρά ως εξής: $Sr (108.77) > Zn (80.19) > Br (53.38) > W (33.43) > Al (32.92) > Ba (18.22) > P (17.10) > Cu (12.18) > Fe (12.00) > As (11.90) > B (11.23) > Mn (6.94) > Cr (2.05) > Sb (1.74) > Pb (1.63) > Ni (1.25) > Se (0.57) > U (0.56) > V (0.55) > Li (0.55) > Rb (0.50) > Hg (0.30) > Sn (0.20) > Ag (0.14) > Mo (0.13) > Cd (0.12) > Co (0.05) > La (0.05) > Ce (0.03) > Y (0.03) > Zr (0.03) > Cs (0.02) > Nd (0.02) > Nb (0.01) > Re (0.01) > Tl (0.01).$

Πίνακας 9.12. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των πόσιμων υδάτων της περιοχής έρευνας και στατιστικά στοιχεία (μέση τιμή, τυπ. απόκλιση, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, εύρος) αυτών.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Όριο ανιχνευσιμότητας	N	Μέση τιμή	SD	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Εύρος
Ag	μg/L (ppb)	0.05	8	0.14	0.10	0.09	0.06	0.31	0.25
Al	μg/L (ppb)	1	13	32.92	41.46	11.00	2.00	109.00	107.00
As	μg/L (ppb)	0.5	13	11.90	7.78	15.40	0.90	20.50	19.60
Au	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
B	μg/L (ppb)	5	13	11.23	4.53	9.00	6.00	19.00	13.00
Ba	μg/L (ppb)	0.05	13	18.22	4.45	18.32	11.44	26.91	15.47
Be	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Bi	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Br	μg/L (ppb)	5	13	53.38	13.57	50.00	40.00	92.00	52.00
Ca	mg/L (ppm)	0.05	13	131.11	17.14	131.49	95.61	168.08	72.47
Cd	μg/L (ppb)	0.05	7	0.12	0.05	0.13	0.06	0.19	0.13
Ce	μg/L (ppb)	0.01	8	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04	0.03
Cl	mg/L (ppm)	1	13	10.46	2.76	10.00	7.00	18.00	11.00
Co	μg/L (ppb)	0.02	1	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.00
Cr	μg/L (ppb)	0.5	13	2.05	1.30	2.10	0.60	4.80	4.20
Cs	μg/L (ppb)	0.01	13	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
Cu	μg/L (ppb)	0.1	13	12.18	30.18	3.40	0.90	112.20	111.30
Dy	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Er	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Eu	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Fe	μg/L (ppb)	10	1	12.00	-	12.00	12.00	12.00	0.00
Ga	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Gb	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Ge	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Hf	μg/L (ppb)	0.02	0	-	-	-	-	-	-
Hg	μg/L (ppb)	0.1	6	0.30	0.40	0.10	0.10	1.10	1.00
Ho	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
In	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
K	mg/L (ppm)	0.05	13	1.03	0.54	0.95	0.35	2.25	1.90
La	μg/L (ppb)	0.01	13	0.05	0.03	0.04	0.01	0.09	0.08
Li	μg/L (ppb)	0.1	13	0.55	0.11	0.60	0.40	0.80	0.40
Lu	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Mg	mg/L (ppm)	0.05	13	7.06	2.37	7.92	2.65	10.67	8.02
Mn	μg/L (ppb)	0.05	13	6.94	9.32	3.29	0.76	35.64	34.88
Mo	μg/L (ppb)	0.1	7	0.13	0.05	0.10	0.10	0.20	0.10
Na	mg/L (ppm)	0.05	13	7.19	1.25	7.07	5.52	10.31	4.79
Nb	μg/L (ppb)	0.01	2	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Nd	μg/L (ppb)	0.01	6	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Ni	μg/L (ppb)	0.2	4	1.25	0.89	1.20	0.40	2.20	1.80
P	μg/L (ppb)	10	10	17.10	4.68	16.00	12.00	26.00	14.00
Pb	μg/L (ppb)	0.1	13	1.63	1.64	1.00	0.30	6.00	5.70
Pd	μg/L (ppb)	0.2	0	-	-	-	-	-	-
Pr	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Pt	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Rb	μg/L (ppb)	0.01	13	0.50	0.14	0.50	0.17	0.75	0.58
Re	μg/L (ppb)	0.01	2	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Rh	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Ru	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
S	mg/L (ppm)	1	13	7.77	1.01	8.00	6.00	9.00	3.00
Sb	μg/L (ppb)	0.05	13	1.74	1.07	1.35	0.64	3.84	3.20
Sc	μg/L (ppb)	1	0	-	-	-	-	-	-
Se	μg/L (ppb)	0.5	3	0.57	0.06	0.60	0.50	0.60	0.10
Si	mg/L (ppm)	0.04	13	4.21	0.44	4.17	3.76	5.29	1.53
Sm	μg/L (ppb)	0.02	0	-	-	-	-	-	-
Sn	μg/L (ppb)	0.05	9	0.20	0.20	0.06	0.05	0.64	0.59
Sr	μg/L (ppb)	0.01	13	108.77	9.99	108.91	94.82	129.86	35.04
Ta	μg/L (ppb)	0.02	0	-	-	-	-	-	-
Tb	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Te	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Th	μg/L (ppb)	0.05	0	-	-	-	-	-	-
Ti	μg/L (ppb)	10	0	-	-	-	-	-	-
Tl	μg/L (ppb)	0.01	1	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.00
Tm	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
U	μg/L (ppb)	0.02	13	0.56	0.17	0.49	0.36	0.97	0.61
V	μg/L (ppb)	0.2	13	0.55	0.29	0.50	0.20	1.00	0.80
W	μg/L (ppb)	0.02	13	33.43	35.77	22.18	3.45	140.10	136.65
Y	μg/L (ppb)	0.01	10	0.03	0.02	0.03	0.01	0.05	0.04
Yb	μg/L (ppb)	0.01	0	-	-	-	-	-	-
Zn	μg/L (ppb)	0.5	13	80.19	111.76	25.60	4.20	382.50	378.30
Zr	μg/L (ppb)	0.02	2	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01

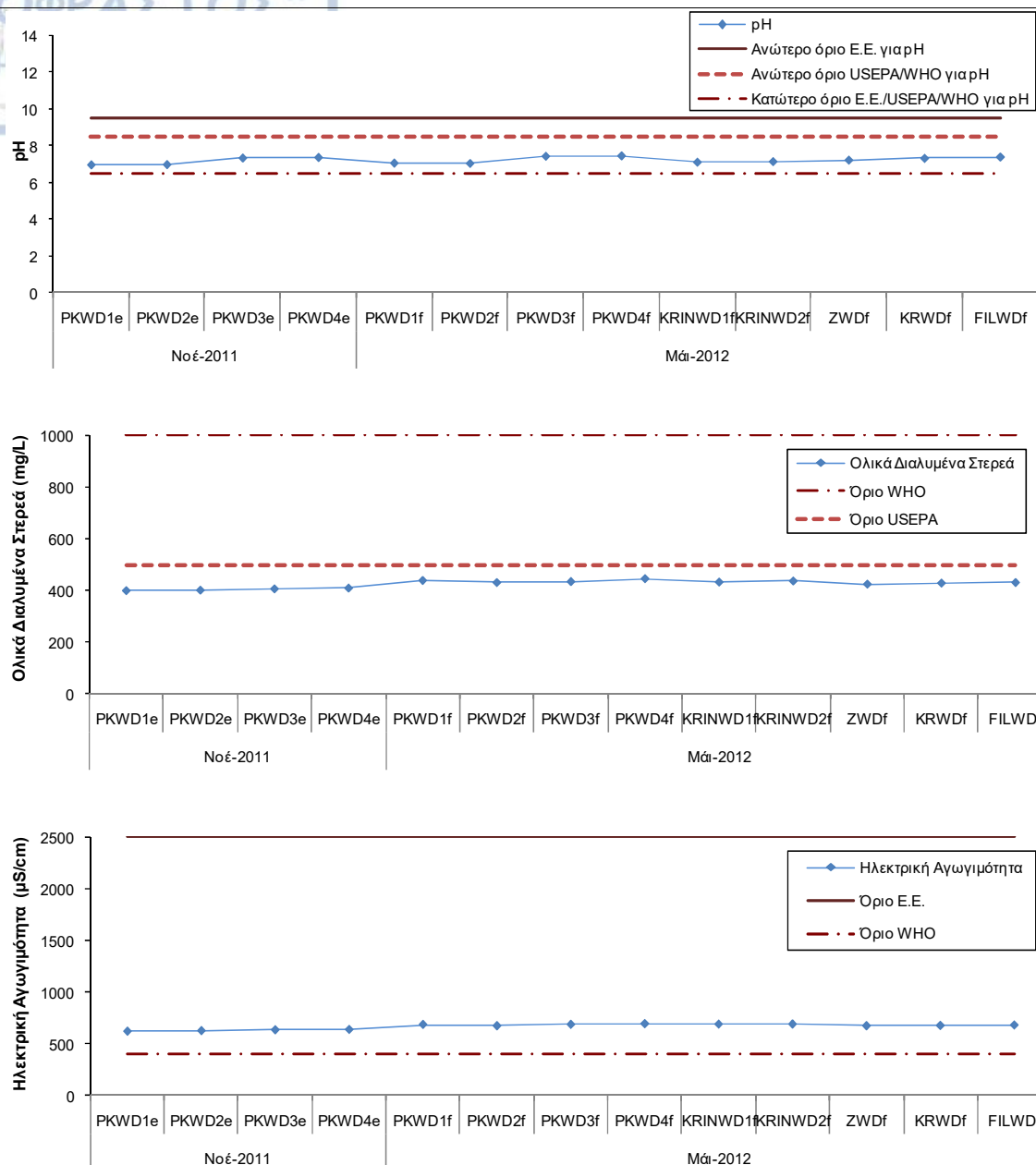


Σχήμα 9.15. Θηκογράμματα συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στο πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας.

9.2.3. Σύγκριση με Ποιοτικά Πρότυπα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν για κάποια στοιχεία στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας με 3 διαφορετικά ποιοτικά πρότυπα. Έγινε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που ορίζουν για τα πόσιμα ύδατα η ευρωπαϊκή νομοθεσία, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency-USEPA) και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization-WHO). Με βάση αυτά θεσπίζονται οριακές τιμές για το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity - EC) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids-TDS) καθώς και για τα χημικά στοιχεία Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb και Zn (Πίν. 4.17). Στα Σχήματα 9.16. έως 9.20. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης.

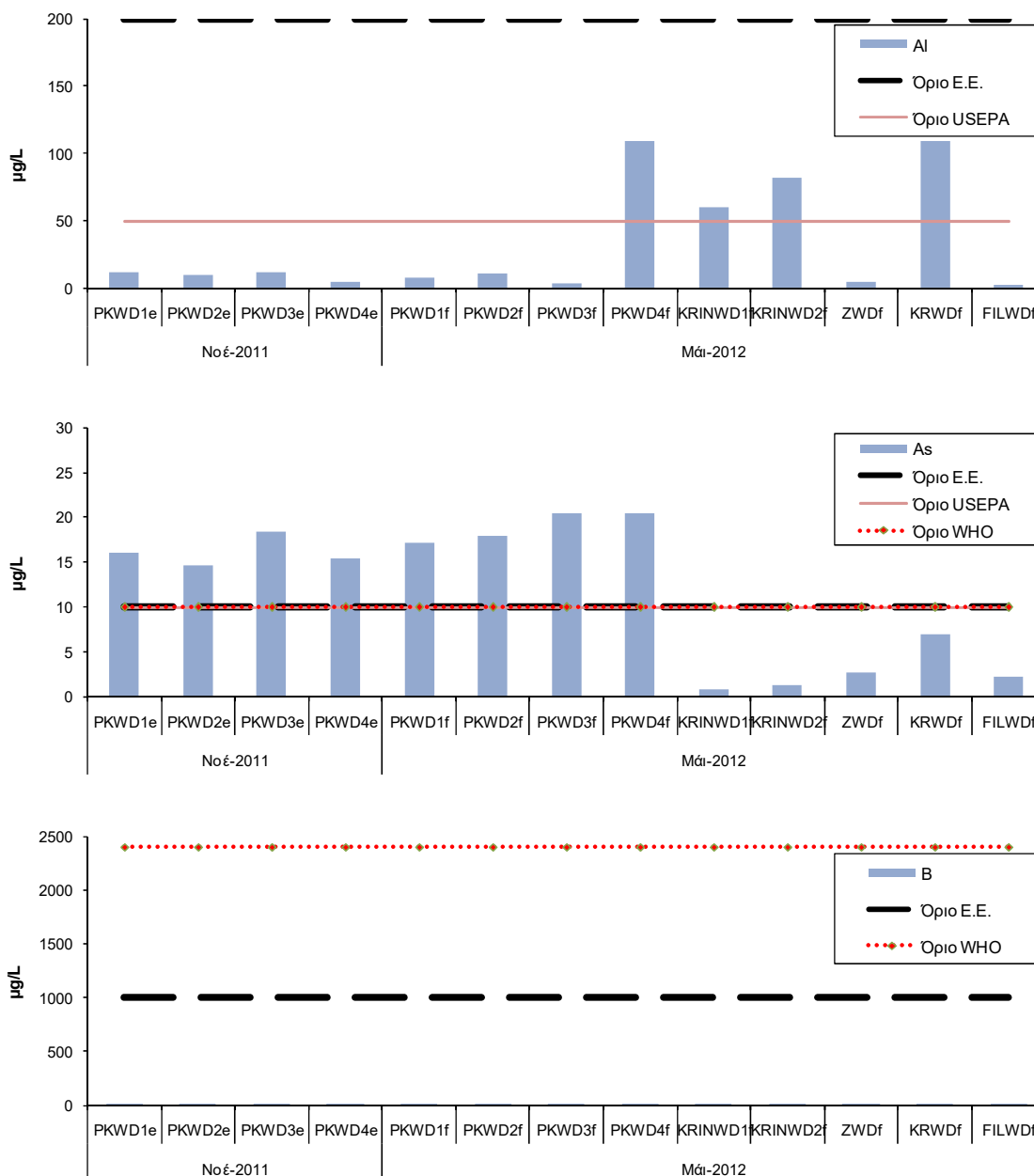
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.16., οι τιμές του pH που προσδιορίστηκαν στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας πληρούν και τα 3 ποιοτικά πρότυπα με τα οποία έγινε σύγκριση. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε όλα τα δείγματα οι τιμές της υπερβαίνουν το όριο που θεσπίζεται από τον WHO (400μS/cm) ενώ είναι κατά πολύ χαμηλότερες από το αντίστοιχο όριο που θεσπίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση (2500μS/cm) (Σχ. 9.16.).



Σχήμα 9.16. Σύγκριση φυσικοχημικών παραμέτρων στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, την USEPA και τον WHO.

Επιτρεπτά όρια για το ΑΙ στα πόσιμα ύδατα θεσπίζονται μόνο από την ευρωπαϊκή ένωση και την USEPA. Με βάση αυτά και όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.17. σε όλα τα δείγματα οι περιεκτικότητές του είναι κατά πολύ χαμηλότερες από τα ευρωπαϊκά πρότυπα, ενώ σε 4 από τα δείγματα (PKWD4f, KRINWD1f, KRINWD2f, KRWD1) οι περιεκτικότητες του ΑΙ υπερβαίνουν το όριο της USEPA. Όσον αφορά το As, το επιτρεπτό όριο στα πόσιμα ύδατα (10μg/L) είναι κοινό και για τα 3 πρότυπα με τα οποία έγινε σύγκριση. Τα δείγματα από την Παλαιά Καβάλα είναι αρκετά επιβαρυνμένα καθώς οι συγκεντρώσεις του As σε αυτά είναι κατά πολύ υψηλότερες των 10μg/L και για στις δύο δειγματοληπτικές περιόδους.

Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα όπως στα δείγματα PKWD3f και PKWD4f, η συγκέντρωση του As είναι διπλάσια του θεσπιζόμενου ορίου (20.4μg/L και 20.5μg/L, αντίστοιχα). Στα υπόλοιπα δείγματα πόσιμων υδάτων από τις Κρηνίδες, τον Ζυγό, το Κρυονέρι και τους Φιλίππους οι περιεκτικότητες του As είναι χαμηλότερες του ορίου. Χαμηλότερες των ορίων είναι και οι περιεκτικότητες του B σε όλα τα δείγματα (Σχ. 9.17.).

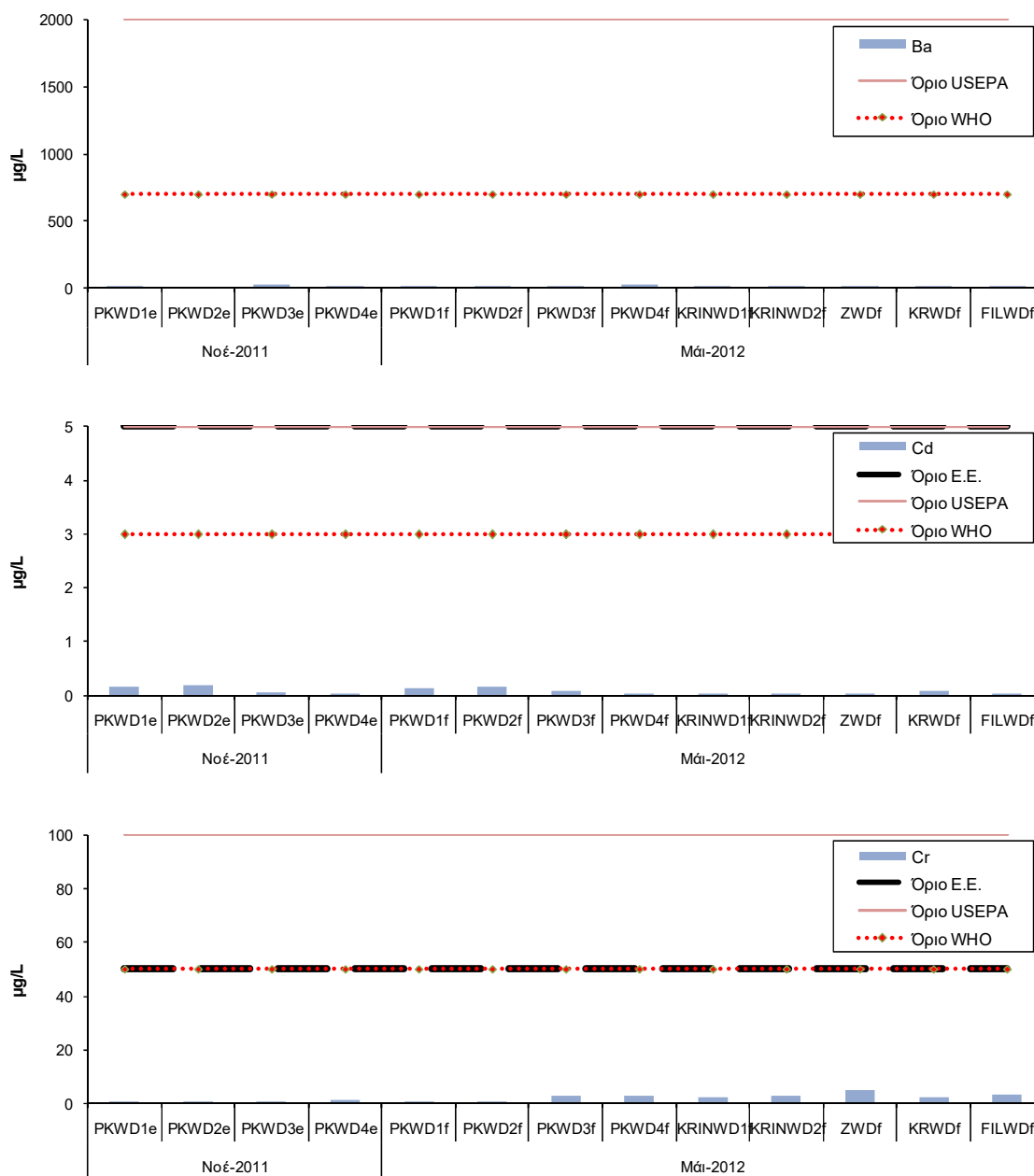


Σχήμα 9.17. Περιεκτικότητες των πόσιμων υδάτων σε Al, As και B ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, την USEPA και τον WHO.

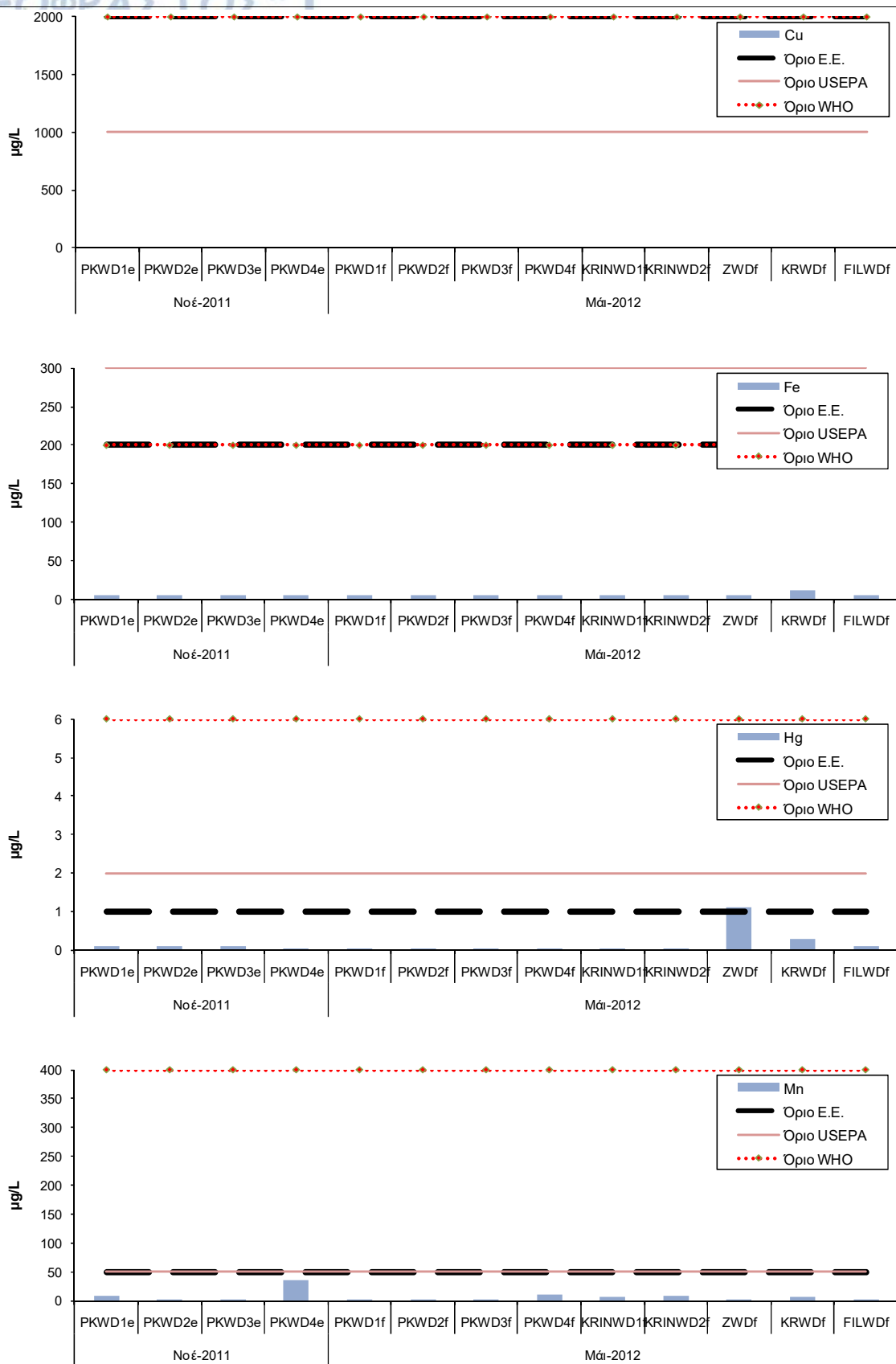
Οι συγκεντρώσεις του Ba, του Cd και του Cr που έχουν προσδιοριστεί σε όλα τα πόσιμα ύδατα είναι εξαιρετικά χαμηλές και καμία δεν υπερβαίνει κάποιο από ποιοτικά πρότυπα με τα οποία έγινε σύγκριση (Σχ. 9.18.).

Ακριβώς το ίδιο ισχύει και για τις περιεκτικότητες των Cu, Fe και Mn ενώ μόλις σε ένα δείγμα (ZWDf) η περιεκτικότητα του Hg είναι οριακά υψηλότερη του ευρωπαϊκού ποιοτικού προτύπου καθώς είναι 1.1μg/L με όριο το 1μg/L (Σχ. 9.19.).

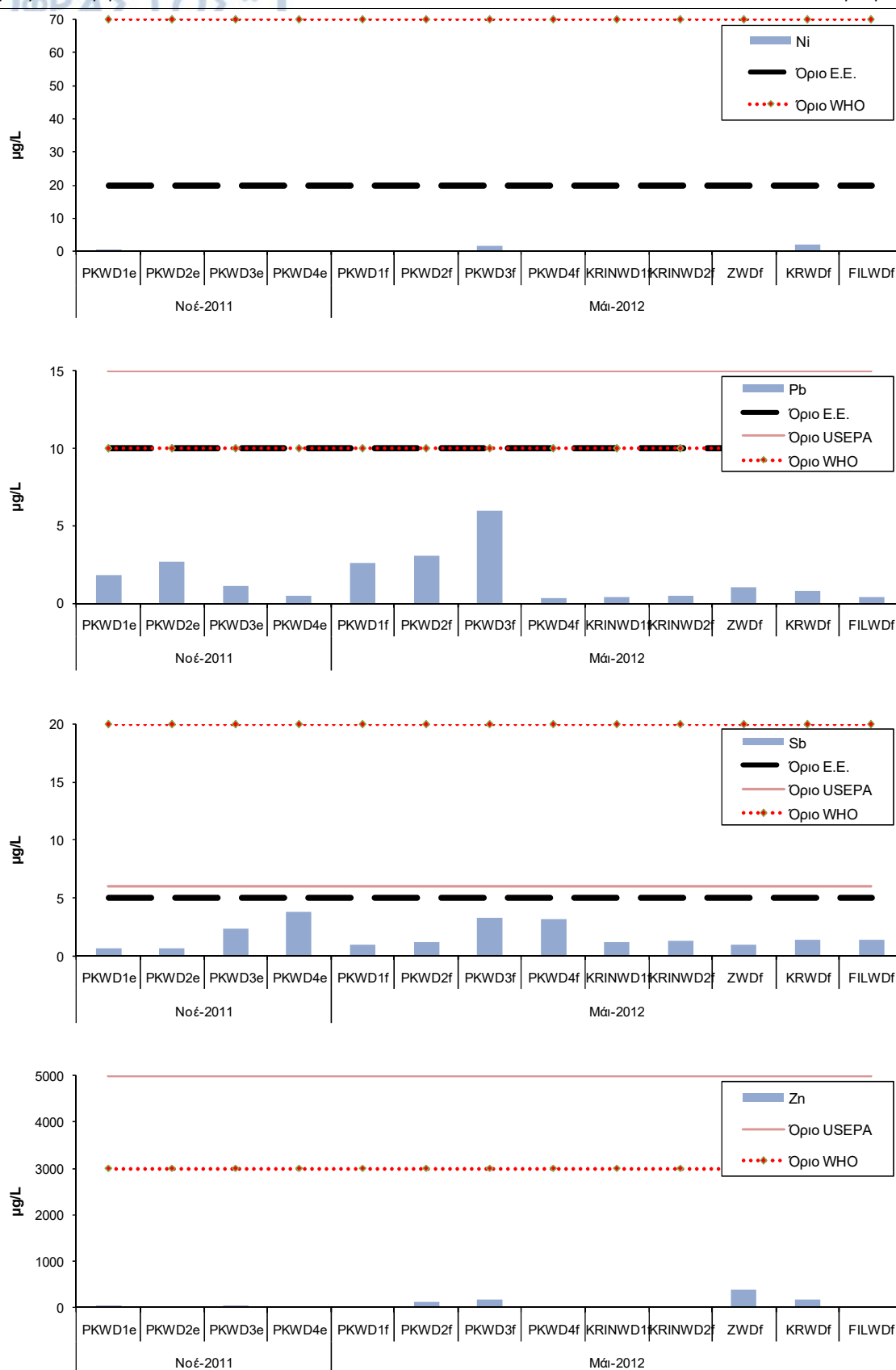
Τέλος, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Ni, Pb, Sb και Zn στο σύνολο των δειγμάτων πόσιμων υδάτων της περιοχής έρευνας είναι χαμηλότερες και από τα 3 ποιοτικά πρότυπα με τα οποία έγινε σύγκριση. Κατά συνέπεια οι περιεκτικότητες τους δεν υπερβαίνουν το όριο που θεσπίζει για τα πόσιμα ύδατα η ευρωπαϊκή ένωση, η USEPA αλλά ούτε και το αντίστοιχο που θεσπίζει ο WHO (Σχ. 9.20.).



Σχήμα 9.18. Περιεκτικότητες των πόσιμων υδάτων σε Ba, Cd και Cr ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, την USEPA και τον WHO.



Σχήμα 9.19. Περιεκτικότητες των πόσιμων υδάτων σε Cu, Fe, Hg και Mn ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, την USEPA και τον WHO.

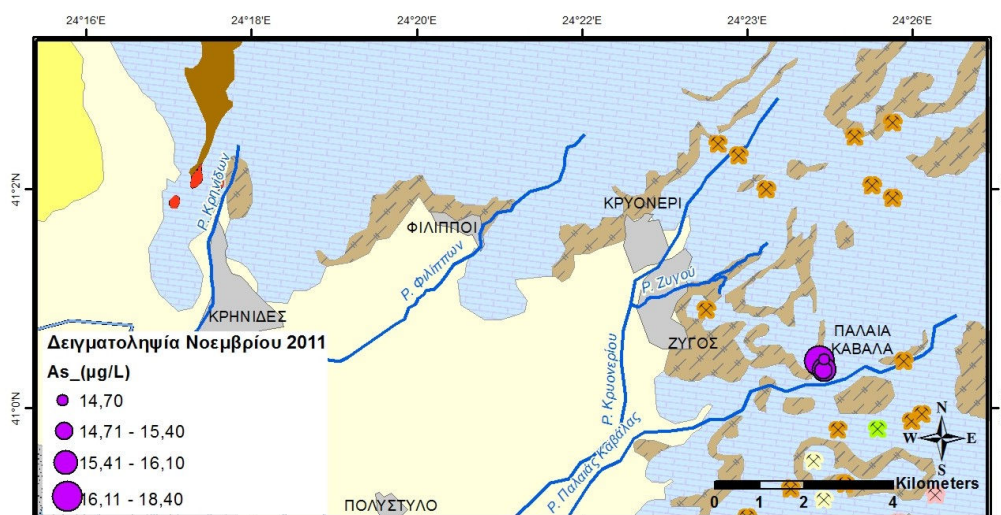


Σχήμα 9.20. Περιεκτικότητες των πόσιμων υδάτων σε Ni, Pb, Sb και Zn ανά θέση και περίοδο δειγματοληψίας, σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα που θεσπίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία, την USEPA και τον WHO.

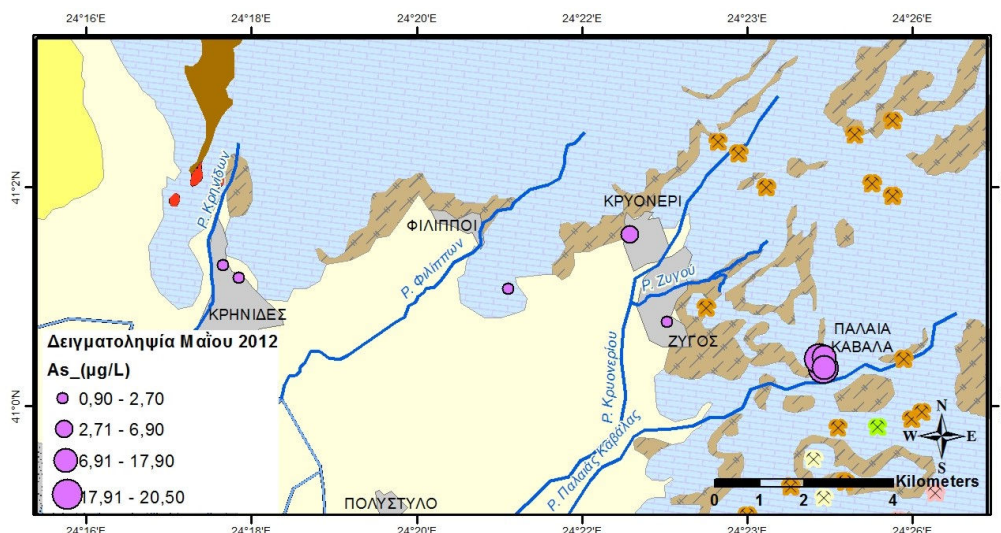
9.2.4. Χάρτες Κατανομής

Προκειμένου να αποδοθεί οπτικά η χωρική κατανομή των χημικών στοιχείων στα δείγματα πόσιμων υδάτων στην περιοχή έρευνας, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχοι χάρτες όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.5.3. Όμως το στοιχείο που παρουσίασε ενδιαφέρον στα δείγματα πόσιμων υδάτων, είναι το As. Κατά τη σύγκριση με αντίστοιχα ποιοτικά πρότυπα, το As είναι το μόνο χημικό στοιχείο του οποίου οι περιεκτικότητες στο σύνολο των δειγμάτων υπερβαίνουν κατά πολύ τα όρια που θεσπίζονται από τη νομοθεσία.

Έτσι στα Σχήματα 9.21. και 9.22. παρουσιάζονται οι χάρτες κατανομής του As στα πόσιμα ύδατα της ευρύτερης περιοχής των Φιλιππων. Στον χάρτη κατανομής της δειγματοληψίας του Μαΐου 2012 κατά την οποία λήφθηκαν δείγματα και από τους υπόλοιπους οικισμούς, φαίνεται ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στα δείγματα της Παλαιάς Καβάλας (Σχ. 9.22.).



Σχήμα 9.21. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του As που προσδιορίστηκαν στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά θέση και για την περίοδο δειγματοληψίας του Νοεμβρίου του 2011.



Σχήμα 9.22. Χάρτης κατανομής των συγκεντρώσεων του As που προσδιορίστηκαν στα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας, ανά θέση και για την περίοδο δειγματοληψίας του Μαΐου του 2012.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Από τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής σύστασης των 33 δειγμάτων ιζήματος προέκυψε ότι:

- η ταξινόμηση (σ) των ιζημάτων γενικά κυμαίνεται από κακή έως πολύ κακή.
- η λοξότητα (Sk) των ιζημάτων της περιοχής έρευνας χαρακτηρίζεται από αρνητική έως έντονα θετική, επειδή οι τιμές της καλύπτουν όλο το εύρος των διαβαθμίσεων σύμφωνα με τον Folk (1980).
- όσον αφορά την κύρτωση (Ku), οι κοκκομετρικές καμπύλες της πλειοψηφίας των δειγμάτων χαρακτηρίζονται ως μεσόκυρτες, για 8 από τα δείγματα είναι λεπτόκυρτες και σε μόλις 3 χαρακτηρίζονται ως πλατύκυρτες.
- με βάση την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk (1980), το 45% των δειγμάτων χαρακτηρίζονται κροκαλοπηλοαμμώδη, το 26% χαρακτηρίζονται πηλοαμμοκροκαλώδη, το 23% ως αμμοκροκαλώδη και το 6% ως κροκαλοαμμώδη.
- Το επικρατέστερο κλάσμα είναι αυτό της άμμου, με ποσοστό συμμετοχής 49-90% στο 82% των δειγμάτων. Ακολουθούν οι κροκάλες και το κλάσμα της ιλύος και αργίλου.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των 33 δειγμάτων ιζήματος προέκυψε ότι:

- Τα μη μεταλλικά ορυκτά που προσδιορίστηκαν και συμμετέχουν ως κύρια στα ιζήματα είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, οι καλιούχοι άστριοι, ο μαρμαρυγίας, ο ασβεστίτης και οι αμφίβολοι.
- Τα μεταλλικά ορυκτά που προσδιορίστηκαν, πρόκειται κυρίως για οξειδία του Mn, του Fe αλλά και Fe-Mn, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να περιέχουν περιεκτικότητες As, Pb ή/και Zn. Αναγνωρίστηκαν επίσης σιδηροπυρίτης, γαληνίτης, λειμωνίτης, αιματίτης και μαγνητίτης.
- Οι αργιλικές φάσεις που επικρατούν είναι ο χλωρίτης (Ch) και ο ιλλίτης (I), ενώ σε μικρότερα ποσοστά ταυτοποιήθηκαν βερμικουλίτης (V), σμεκτίτης (S), καολινίτης (K) και τάλκης (T). Αναγνωρίστηκε επίσης μία διογκώσιμη αργιλική φάση ενδοστρωματωμένων υδροξυλίων (hydroxy-interlayered phase/HIP) είτε σμεκτιτική είτε βερμικουλιτική, η οποία αποτελεί μία ενδιάμεση δομή προς τον χλωρίτη και η ύπαρξή της είναι ένδειξη εδαφογένεσης.

- Σε γενικές γραμμές τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν στα ιζήματα είναι χαρακτηριστικά των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής Καβάλας-Φιλίππων και των μεταλλοφοριών που αυτά φιλοξενούν.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Από τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των 17 δειγμάτων πετρώματος προέκυψε ότι:

- Το επικρατέστερο κύριο στοιχείο είναι το Ca και ακολουθούν τα Al, Fe, K, Mg, Na, S, Ti και P.
- Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, οι υψηλότερες προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Mn, Sr και Ba.
- Τα πετρώματα της περιοχής έρευνας συνολικά, σε σύγκριση με τη μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης (Taylor and McLennan 1985) είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε S, As, W, περισσότερο εμπλουτισμένα σε Rb, K, U, Th, Cs, Ca, Sb και λιγότερο εμπλουτισμένα σε Li, Pb, Ag και Cd.
- Σε σύγκριση με τις τιμές που αναφέρονται από τους Turekian and Wedepohl (1961), τα μάρμαρα της περιοχής έρευνας είναι εμπλουτισμένα σε Co, W, Ag, Cd, La, Ca, οι σχιστόλιθοι και οι γνεύσιοι σε W, Ca, Ag, Co, As, Na, Mn, Sr, Ni, Cr ενώ οι γρανίτες είναι εμπλουτισμένοι κυρίως σε Co, Pb, U και Sb.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Από τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των 33 δειγμάτων ιζήματος προέκυψε ότι:

- Σε σύγκριση με τη μέση σύσταση των σχιστολίθων (average shales) όπως αυτή προτείνεται από τους Turekian and Wedepohl (1961), τα ιζήματα της περιοχής έρευνας είναι εμπλουτισμένα σε Ag, As, Cd, Cr, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn και Zn.
- Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα από τα στοιχεία Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn και Zn, προσδιορίστηκαν στα ιζήματα του ρέματος Παλαιάς Καβάλας. Λιγότερο υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις τους στα ιζήματα των ρεμάτων Ζυγού και Κρουονερίου, ενώ είναι περιορισμένες στα ρέματα Κρηνίδων και Φιλίππων.
- Η στατιστική ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) έδειξε ότι τα στοιχεία στα οποία εστίασε η παρούσα έρευνα ομαδοποιούνται σε 5 διαφορετικές συνιστώσες. Ο εμπλουτισμός σε Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb και Zn οφείλεται κυρίως στα πετρώματα του υποβάθρου και στις μεταλλοφορίες που αυτά φιλοξενούν, ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις των Cr, Hg, La, Ni, Th, U και V σχετίζονται κυρίως με πετρώματα της ευρύτερης περιοχής Καβάλας-Φιλίππων όπως οι σχιστόλιθοι και οι αμφιβολίτες.

- Από τη μέση τιμή του Συντελεστή Ρύπανσης (CF) όπως υπολογίστηκε για το κάθε ένα από τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία, ακολουθείται η παρακάτω φθίνουσα σειρά: $Ag > Pb > As > Cu > Cd > Sb > Mn > Ni > Zn > Cr > Fe > In > Sn > Hg$. Από τον υπολογισμό του δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI), φαίνεται πως υπάρχει ρύπανση ($PLI > 1$) στο 88% των δειγμάτων ενώ δεν φαίνεται ρύπανση για το 12% των ιζημάτων ($PLI < 1$).
- Η φθίνουσα σειρά που ακολουθείται από τη μέση τιμή των Συντελεστών Εμπλουτισμού (EF) παρουσιάζει ελάχιστες διαφοροποιήσεις σε σχέση με την αντίστοιχη των Συντελεστών Ρύπανσης (CF) και είναι η εξής: $Ag > As > Pb > Cu > Cd > Sb > Mn > Zn > Ni > Cr > Fe > In > Sn > Hg$.
- Παρόμοια φθίνουσα σειρά με τα προηγούμενα ακολουθούν και οι δείκτες γεωσυσσώρευσης (I_{geo}), όπως υπολογίστηκαν για το κάθε ένα από τα επιλεγμένα χημικά στοιχεία: $Ag > As > Pb > Cd > Mn > Sb > Ni > Zn > Cr > Cu > Fe > In > Sn > Hg$.
- Με βάση τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων, παρατηρείται υψηλός συντελεστής συσχέτισης για το ζεύγος Zn-Mn που συνδέονται με το ανταλλάξιμο κλάσμα και για το ζεύγος Fe-Mn στα κλάσματα που είναι συνδεδεμένα με την οργανική ύλη και με τα οξείδια Fe-Mn. Επίσης ο Cu που είναι δεσμευμένος στο οργανικό κλάσμα, παρουσιάζει ισχυρή αλλά αρνητική συσχέτιση όταν σχηματίζει ζεύγη με τα αντίστοιχα ποσοστά συμμετοχής των Fe και Mn στο οργανικό κλάσμα. Ως εκ τούτου, υποδεικνύεται κοινή πηγή προέλευσης για τα μέταλλα Cu, Fe, Mn και Zn.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΥΔΑΤΩΝ

Επιφανειακά Υδατα

Από τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των 68 δειγμάτων επιφανειακού ύδατος προέκυψε ότι:

- Το επικρατέστερο κύριο στοιχείο είναι το Ca και ακολουθούν τα Cl, Na, S, Mg, Si και K.
- Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, οι υψηλότερες προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Sr, Fe και W.
- Κατά την διερεύνηση της χωρικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας προέκυψε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων Al, B, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mo, P, Sb, U, V, Y προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα του ρέματος της Παλαιάς Καβάλας, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων Ag, Ba, Br, Ca, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, S, Si, Sr, W προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ύδατα του ρέματος του Ζυγού, ενώ οι υψηλότερες περιεκτικότητες για τα στοιχεία As, Zn και Pb που είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος και που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής, προσδιορίστηκαν στο μεταλλείο της Αγίας Ελένης.

- Κατά την διερεύνηση της χρονικής μεταβλητότητας της χημικής σύστασης των επιφανειακών υδάτων στην περιοχή έρευνας προέκυψε ότι οι περιεκτικότητες των στοιχείων που επιλέχθηκαν δεν ακολουθούν κάποια σταθερή εποχιακή τάση. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων As, Cr, Cu, Mn, Pb και Zn που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής και είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος παρουσιάζονται αυξημένες κατά την δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2011.
- Η στατιστική ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) έδειξε ότι τα στοιχεία στα οποία εστίασε η παρούσα έρευνα ομαδοποιούνται σε 4 διαφορετικές συνιστώσες. Όμως λόγω του πλήθους των μετρήσεων που κατανέμονται σε 6 δειγματοληπτικές περιόδους και δεν είναι συνεχείς για όλα τις θέσεις και περιόδους δειγματοληψίας, η διάκριση των στοιχείων σε ομάδες με διαφορετική προέλευση δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρη καθώς πολλά από αυτά παρουσιάζουν θετικά φορτία σε περισσότερες από μία κύριες συνιστώσες.
- Σημαντική είναι η περιεκτικότητα των επιφανειακών υδάτων της περιοχής έρευνας σε As, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb και Zn, χημικά στοιχεία στα οποία τόσο τα πετρώματα όσο και τα ιζήματα της περιοχής είναι εμπλουτισμένα.

Πόσιμα Ύδατα

Από τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των 13 δειγμάτων πόσιμου ύδατος προέκυψε ότι:

- Το επικρατέστερο κύριο στοιχείο είναι το Ca και ακολουθούν τα Cl, S, Na, Mg, Si και K.
- Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, οι υψηλότερες προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Sr, Zn και Br.
- Τα πόσιμα ύδατα της περιοχής έρευνας είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε As.
- Στα δείγματα που λήφθηκαν από τον οικισμό Παλαιάς Καβάλας, οι συγκεντρώσεις του As είναι έως και 2 φορές υψηλότερες από το όριο των 10μg/L που θεσπίζει η ευρωπαϊκή νομοθεσία, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (USEPA) και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal seiments. *Environ. Technol. Lett.* (1), 518-527.
- Adams, W.J., Kimerle, R.A., Barnett Jr. J.W., 1992. Sediment quality and aquatic life assessment *Environ. Sci. Technol.*, 26 (10), pp. 1864-1875.
- Adriano, D., 2001. Trace elements in terrestrial environments. In *Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*; Springer-Verlag: New York, NY, USA, 867p.
- Allen, B.L. and Hajeh, B.F., 1989. Mineral occurrence in soil environments. In: Dixon, J.B., Weed, S.B., Eds.; *Minerals in soil environments*, 2nd edn. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 199-278.
- Alloway B.J., 2013. Bioavailability of Elements in Soil. In: Selinus O. (eds) *Essentials of Medical Geology*. Springer, Dordrecht
- Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, London, UK, 371p.
- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A. and Rico, M.I., 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma* (132), 450-463.
- APHA (American Public Health Association), 1995. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 18th edition, Washington DC.
- Arain, M.M., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I. and Baig, J.A., 2008. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials* (154), 998–1006.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 2000a. E 1391-94 Standard guide for collection, storage, characterization and manipulation of sediments for toxicological testing. In: 2000 ASTM Standards on Environmental Sampling, Vol. 11.05 Conshohocken, PA, 768-788.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 2000b. D3976-92 Standard practice for preparation of sediment samples for chemical analysis. In: 2000 ASTM Standards on Environmental Sampling, Conshohocken, PA, 163-165.
- Baker, D.E., 1990. Copper. In: Alloway, B.J., Eds., *Heavy metals in soils*, 151-176, Glasgow/London/New York, Blackie/Wiley, 339pp.
- Ball, D.F., 1964. Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. *Journal of soil science*, 15, 84-92.
- Barnhisel, R.I. and Bertsch, P.M., 1989. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: Dixon, J.B., Weed, S.B., Eds.; *Minerals in soil environments*, 2nd edn. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 729-788.
- Baudo, R., and Muntau, H., 1990. Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems, chapter 1 In *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-place Pollutants*, Eds. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Blott, S.J. and Pye, K. (2001) GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237-1248.
- Boussen S., Soubrand M., Bril H., Ouerfelli K., Abdeljaouad S. 2013. Transfer of lead, zinc and cardium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonated Mediterranean (Northem Tunisia) soils. *Geoderma* 192: 227-236

- Bouyoucos, G., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.*(54), 464-465.
- Brown, G., 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London, 2nd edition, 544p.
- Bruland, K., Bertine, K., Koide, M. and Goldberg, E., 1974. History of metal pollution in the Southern California coastal zone. *Environ Sci Technol*, (8), 425-432.
- Brun, J.P., Sokoutis, D., 2007. Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). *Int. J. Earth Sci.*, 96, 1079-1099.
- Brun, J.P., Sokoutis, D., 2018. Core complex segmentation in North Aegean, a dynamic view. *Tectonics*, 37, 1797– 1830.
- Brunton G. (1955) Vapour pressure glycolation of oriented clay minerals. *Am Miner* (40), 124–126.
- Campbell P.G.C., Lewis A.G., Chapman P.M., Crowder A.A., Flether W.K., Imber B., Luoma S.N., Stokes P.M., Winfrey M., 1988. Biologically Available Metals in Sediments. In: National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa.
- Carral, E., Vilares, R., Puente, X., and Carballeira, A., 1995. Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NW Spain). *Mar. Pollut. Bull.* (30), 604–608.
- Chen, H.; Wang, J.; Chen, J.; Lin, H.; Lin, C. 2016. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments: a reexamination into the offshore environment in China. *Mar. Pollut. Bull.*, 113, 132-140.
- Chen, M., and Ma L.Q., 1998. Comparison of four EPA digestion methods for metal analysis using certified and Florida soils. *J. Environ. Qual.* (27), 1294–1300.
- Christanis, K.; Georgakopoulos, A.; Fernandez-Turiel, J.L.; Bouzinos, A., 1998. Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland, eastern Macedonia, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, 36, 295-313.
- Christofides, G., 1996. Tertiary magmatism in the Greek Rhodope Massif, northern Greece: Granitic plutons. In *Terranes of Serbia: The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions*; Knezevic, V., Krstic, B., Eds. University of Belgrade: Belgrade, RS, pp. 155–160.
- Cotton F.A. and Wilkinson G., 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed. J Wiley and Sons, New York, 246p.
- Cui Y.J., Zhai R.H., Huang Y.Z., Qiu Y. and Liang J.Z. 2005. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China, *Environment International*, 31: 784-790.
- Davies, B.E., 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Science Society of America Proceedings*, 38(1), 150-151.
- Deschamps E., Ciminelli V.S.T., Weidler P., Ramos A.Y., 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays Clay Miner.* 51:197-204.
- Dinter, D.A., 1998. Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: Origin of the north Aegean basin, *Geological Society of America Bulletin*, 110, 1208–1230.
- Eby, G.N., 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*. Brooks/Cole, 514 p.
- Eikmann, T., Kloke, A., 1993. Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-) Stoffe in Böden. In: Rosenkranz, D., Einsele, G., Harreß, H. (Eds.), *Bodenschutz* Schmidt Verlag, Berlin, 26pp.

- Espinosa, E., Armienta, M.A., Cruz, O., Aguayo, A. and Cenicerros, N., 2009. Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapan, a historical polymetallic mining zone of Mexico. *Environ. Geol.*, 58, 1467-1477.
- Favas p., Pratas J., Gomes M., Cala V. 2011. Selective Chemical Extraction of Heavy Metals in Tailings and Soils Contaminated by Mining Activity: Environmental Implications. *Journal of Geochemical Exploration* 111 (3): 160-171
- Folk, L.R. and Ward, W.C. 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. Sedimentary Res.*, 27(1), 3-26.
- Folk, R. 1980. Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Publishing Company, Austin, Texas, 184pp.
- Fornadel, A.P., Spry, P.G., Melfos, V., Vavelidis, M., Voudouris, P., 2011. Is the Palea Kavala Bi-Te-Pb-Sb±Au district, northeastern Greece, an intrusion-related system? *Ore. Geol. Rev.*, 39, 119–133.
- Förster, U. and Salomons, W., 1991. Mobilization of metals from sediment. In Merian, E. (eds), *Metals and their compounds in the environment*. VCH, Weinheim, 379–398.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 481p.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 481p.
- Gasparatos D., 2012. Fe-Mn concretions and nodules to sequester heavy metals in soils. In: *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds), Springer, p. 443 - 474.
- Gautier, P., Bosse, V., Cherneva, Z., Didier, A., Gerdjikov, I., Tiepolo, M., 2017. Polycyclic alpine orogeny in the Rhodope metamorphic complex: the record in migmatites from the Nestos shear zone (N. Greece), *Bull. Soc.Géol. France - Earth Sciences Bulletin*, 188, 36.
- Gibbs, R., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.* (88), 829-943.
- Giouri, A.; Vavelidis, M.; Melfos V., 2012. Primary approach on the evaluation of total arsenic concentration in Palea Kavala river, NE Macedonia, Northern Greece. In *Proceedings of the 11th International Conference Protection and Restoration of the Environment XI (PREXI)*, Thessaloniki, Greece, July; Katsifarakis, K.L. et al. Eds.; 356-364.
- Giouri, A.; Vavelidis, M.; Melfos, V., 2013. Occurrence of Arsenic in waters and sediments of the Palea Kavala river, NE Macedonia, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XLVII, 934-941.
- Giouri, K., Melfos, V., Papadopoulou, L., Vavelidis, M., Alifragkis, D., 2018. Selected metal content and binding behaviour in riverbed sediments of the Kavala-Philippi Area (Northern Greece). *Geosciences*, 8 (5), 187-204.
- Giouri, K.; Vavelidis, M.; Melfos, V.; Papadopoulou, L., 2016. Assessment of selected metals enrichment in sediments from Palea Kavala river, NE Macedonia, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, L, 2137-2144.
- Grant, A. and Middleton, R., 1990. An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, UK. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* (31), 71–85.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, (14), 975–1001.
- Hammond, N.G.L. and Griffith, G.T., 1995. Ιστορία της Μακεδονίας, Τόμος Β' (550-336π.Χ.). Μαλλιάρης Παιδεία Α.Ε., Θεσσαλονίκη, 940σελ.

Hill, M.K., 2010. Understanding environmental pollution, 3rd edition. Cambridge University Press, New York, 602pp.

Horowitz, A.J. 1991. A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry, 2nd ed. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 136 pp.

Hossner, L. R., 1996. Dissolution for Total Elemental Analysis. *In*: D. L. Sparks et al.(Eds), Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods, SSSA Book Series No. 5, ASA and SSSA, Madison, WI, U.S.A., pp. 49–64.

Hseu, Z.Y., Chen, Z.S., Tsai, C.C., Tsui, C.C., Cheng, S.F., Liu, C.L. and Lin, H.T., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water Air Soil Pollut.* (141), 189–205.

<http://water.epa.gov/drink/contaminants>

<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>

http://www.dikili-tash.fr/content_gr/presentation/localisation.htm

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=celex:32008L0001>

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31976L0464>

<https://www.geogreece.gr>

https://www.kodiko.gr/nomologia/document_navigation/269310/nomos-1650-1986

Hu, B., Cuia, R., Li, J., Weia, H., Zhao, J., Bai, F., Song, W. and Ding, X., 2013. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Mar. Pollut. Bull.* (76), 400–405.

Jorquera Zuniga, C.O., 2013. Geochemical baselines based on stream waters: applications to environmental studies, Central Chile as a case study. Ph.D. Thesis, Imperial College, London, 265p.

Jung, M.C., Thornton, I., 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry* 11: 53-59

K.Y.A. (Κοινή Υπουργική Απόφαση) Αριθμ. 45892, 2010. Πρωτοβάθμιοι και Δευτεροβάθμιοι Οργανισμοί Τοπικής Αυτοδιοίκησης της Χώρας με το Ν. 3852/2010 και αναλογική κατανομή πληθυσμού στις δημοτικές κοινότητες του άρθρου 2, παρ. 4 του Ν. 3852/2010, ο οποίος δεν είναι δυνατόν να κατανεμηθεί, λόγω ελλειπών στοιχείων τύπου εγκατάστασης. ΦΕΚ 1292/Β/11-8-2010.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants, 4th ed., CRC Press, 548 p.

Karyotis, T., Charoulis, A., Mitsimponas, T., Vavoulidou, E., 2005. Nutrients and trace elements of arable soils rich in organic matter, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36 (4), 403-414.

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F., 2006. World Map of the Köppen-Geiger Climate Classification Updated. *Meteorologische Zeitschrift*, 15(3), 259-263.

Krause, P., Erbsloh, B., Niedergesab, R., Pepelinik, R. and Prange A., 1995. Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. *Fres. J. Anal. Chem.*, (353), 3–11.

Krenn, K., Bauer, C., Proyer, A., Kloetzli, U., Hoinkes, G., 2010. Tectonometamorphic evolution of the Rhodope orogen. *Tectonics*, 29, TC4001. <https://doi.org/10.1029/2009TC002513>.

Krohe, A., Mposkos, E., 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks. *In* The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen; Blundell, D.J., Neubauer, F., von Quadt, A., Eds. Geological Society: London, UK, Volume 204, pp. 151–178.

- Kronberg, P. Kavala Sheet. In Geological map of Greece, Scale 1:50.000. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens, Greece, 1970.
- Kronberg, P.; Melidonis, N. Krinidhes Sheet. In Geological map of Greece, Scale 1:50.000. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens, Greece, 1970.
- Krumbein, W.C., 1934. Size frequency distributions of sediments. J. Sedim. Petrol. (4), 65–77.
- Kydonakis, K., Brun, J.P., Sokoutis, D., 2015a. North Aegean core complexes, the gravity spreading of a thrust wedge. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 120 (1), 595–616.
- Kydonakis, K., Brun, J.P., Sokoutis, D., Gueydan, F., 2015b. Kinematics of Cretaceous subduction and exhumation in the western Rhodope (Chalkidiki block). Tectonophysics, 665, 218-235.
- Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J.P., Jolivet, M., Gueydan, F., Kostopoulos, D., 2014. Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece). Tectonics, 33, 1113–1132.
- Lombi, E., Wenzel, W., Adriano, D. 1998. Soil contamination, risk reduction and remediation. Land Contamination and Reclamation 6(4), 183-197.
- Loring, D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. ICES Journal of Marine Science, (48), 101-115.
- Loska, K. and Wiechula, D., 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. Chemosphere, (51), 723–733.
- Luo Xiao-san, Yu Shen, Zhu Yong-guan, Li Xiang-dong, 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. Science of The Total Environment (421-422), 17-30.
- McLean, E.O., 1982. Soil pH and lime requirement. In:Page, A.L., Miller, L.H., Keeney, D.R. (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Agronomy Monograph, 2nd edition, vol. 9, American Society of Agronomy, Wisconsin, USA, pp. 199-224.
- Melfos, V., Voudouris, P. Vavelidis, M. Spry, P.G., 2008. Microthermometric results and formation conditions of a new intrusion-related Bi–Te–Pb–Sb±Au mineralization in the Kavala Pluton, Greece. Proceedings of the 13th All-Russian Conference on Thermobarogeochemistry in conjunction with the 4th Asian and Pacific International Fluid Inclusion Society Symposium, Moscow, Russia, volume 2, 165-168.
- Mendoza, C. A., Cortes, G. and Munoz, D., 1996. Heavy metal pollution in soils and sediments of rural developing district 063, Mexico, Environ. Toxicol. Water Qual. (11), 327–333.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford University Press, New York, 378p.
- Mposkos, E., Liati, A. (1993). Metamorphic evolution of metapelites in the high-pressure terrane of the Rhodope zone, Northern Greece. Canadian Mineralogist, 31, 401-424.
- Müller, G., 1981. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. Chemier-Zeitung, 105, 157–164.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. Eng. Geol., 60, 193-207.
- Nagel, T. J., Schmid, S., Janak, M., Froitzheim, N., Jahn-Awe, S., Georgiev, N. 2011. The exposed base of a collapsing wedge: The Nestos Shear Zone (Rhodope Metamorphic Province, Greece), Tectonics, 30, TC4009, doi: 10.1029/2010TC002815.

- Nelson, D.W. and Sommers, L.E., 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. *In*:Page, A.L., Miller, L.H., Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*, Agronomy Monograph, 2nd edition, vol. 9, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp. 539-579
- Nieboer, E. and Richardson, D.H.S., 1980. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, Volume 1(1), pp. 3-26.
- Nimfopoulos M.K., Patrick R.A.D., Michailidis K.M., Polya D.A., Esson J., 1997. Geology, geochemistry and origin of the continental karst-hosted supergene manganese deposits in the western Rhodope massif, Macedonia, northern Greece. *Explor. Min. Geol.*, 6, 171-184.
- Norberg, G., Fowler, B., Norberg, M., Friberg, L., 2007. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3rd ed., Academic Press. 975p.
- Olsen, S.R. and Sommers, L.E., 1982. Phosphorus. *In*:Page, A.L., Miller, L.H., Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties*, Agronomy Monograph, 2nd edition, vol. 9, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp. 403-430.
- Papanikolaou, D., Panagopoulos G. (1981). On the structural style of Southern Rhodope (Greece). *Geol. Balk.*, 11, 13-22.
- Papastergios, G.; Filippidis, A.; Fernandez-Turiel, J.L.; Gimeno, D.; Sikalidis, C., 2010a. Natural and anthropogenic effects on the soil geochemistry of Kavala area, northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43, 2373–2382.
- Papastergios, G.; Fernandez-Turiel, J.L.; Georgakopoulos, A.; Gimeno, D., 2010b. Arsenic Background Concentrations in Surface Soils of Kavala Area, Northern Greece. *Water Air Soil Pollut.*, 209, 323-331.
- Papastergios, G.; Filippidis, A.; Fernandez-Turiel, J.L.; Gimeno, D.; Sikalidis, C., 2011. Surface soil geochemistry for environmental assessment in Kavala area, northern Greece. *Water Air Soil Pollut.*, 216, 141–152.
- Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A., 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, European Geosciences Union, 11(5), 1633-1644.
- Peng, J.F.; Song, Y.H.; Yuan, P.; Cui, X.Y.; Qiu, G.L., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.*, 161, 633–640.
- Perelomov L.V. and Kandeler E., 2006. Effects of soil microorganisms on the sorption of zinc and lead compounds by goethite. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169:95-100.
- Perin, G., Bonardi, M., Fabris, R., Simoncini, B., Manente, S., Tosi, L. and Scotto, S., 1997. Heavy metal pollution in central Venice Lagoon bottom sediments: evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure. *Environmental Technology* (18), 593–604.
- Ramalho, J.F.G.P., Sobrinho, N.M.B. and Velloso, A.C.X., 2000. Heavy metals contamination of a watershed in Caetés by the use of agrochemicals. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 35(7), 1289-1303.
- Reimann, C. and Garrett, R.G., 2005. Geochemical background--concept and reality. *The Science of the total environment*, 350(1-3), pp.12–27.
- Robert, C.P. and Casella, G., 2004. *Monte Carlo Statistical Methods* (2nd edition), Springer, New York, ISBN 0387212396.

- Sakan, S.M., Djordjevic, D.S., Manojlovic, D.D. and Polic, P.S., 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, 90 (11), 3382–3390.
- Salati, S. and Moore F., 2010. Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran *Environ. Monit. Assess.*, 164 (1-4), pp. 677-689.
- Salomons, W. and Förstner, U., 1984. *Metals in hydrocycle*. Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg, p.349.
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, preventions. *J. Geochem. Explor.*, 52, 5–23.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R. and Delgado, J., 2009. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Sci. Total Environ.* (407), 2051–2062.
- Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M. and Rauret G., 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples : microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Analytica Chimica Acta* (462), 59-72.
- Singh, K.P.; Mohan, D.; Singh, V.K.; Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments- a tributary of the Ganges India. *J. Hydrol.*, 312, 14-27.
- Singh, V.K., Singh, K.P., Mohan D., 2005. Status of heavy metals in water and bed sediments of River Gomti—a tributary of the Ganga River, India *Environ. Monit. Assess.*, 105 (1-3), pp. 43-67.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Suthar, S., Nema, K.A., Chabukdhara, M. and Gupta, K.S., 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1088–1095.
- Svirezhev, Y.M. and Svirejeva-Hopkins, A. (1996). *Sustainable Biosphere (Critical Overview of the Basic Concepts of Sustainability)*. IIASA Working Paper, 21p.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell, Oxford, ISBN-13: 978-0632011483, 312p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* (51), 844-851.
- Thorez, J., 1976. Practical identification of clay minerals. In: *A handbook for teachers and students in clay mineralogy*, Lelotte, G., Ed.; Institute of Mineralogy, Liege State University, Belgium, 99p.
- Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy metals in estuaries and the formation pollution index. *Helgoland Marine Research*, 33, pp. 566-575.
- Tromans, S., 1991. *Environmental Protection Act 1990*, Sweet and Maxwell, London, 375p.
- Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin of the Geological Society of America*, (72), 175–192.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2001. *Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: Technical manual*. EPA 823-B-01-002. U.S. EPA, Office of Water, Washington DC, pp.
- USEPA, (U. S. Environmental Protection Agency), 1996a. *Soil screening guidance: User's guide*, EPA 540/R-96/018, U.S. EPA, Washington DC, 89p.

- USEPA, (U. S. Environmental Protection Agency), 1996b. Method 3052. Microwave Assisted Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. In: Test Methods for Evaluating Solid Wastes: Physical/Chemical Methods, EPA SW-846, 3rd Ed., Vol. I, Section A, Chapter 3 (Inorganic Analytes), pp. 3052-1–3052-20, U.S. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C
- Varol, M., Şen, B., 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*, 92, pp. 1-10.
- Vavelidis, M. and Andreou. S., 2008. Gold and Gold Working in Late Bronze Age Northern Greece: The Evidence from Thessaloniki Toumba. *Naturwissenschaften*, 95, 361-366.
- Vavelidis, M., Christofides, G., Melfos, V., 1996a. The Au–Ag-bearing mineralization and placer gold of Palea Kavala (Macedonia, N. Greece). In *Terranes of Serbia: The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions*, Knežević-Dorđević, V., Krstić, B., Eds.; University of Belgrade: Belgrade, RS, pp. 311–316.
- Vavelidis, M., Gialoglou, G., Melfos, V., Wagner, G.A., 1996b. Goldgrube in Palaea Kavala- Griechenland: Entdeckung von Skaptehyle? *Erzmetall*, 49, 547–554.
- Vavelidis, M., Melfos, V., Eleftheriadis, G., 1997. Mineralogy and microthermometric investigations in the Au-bearing sulphide mineralization of Palea Kavala (Macedonia, Greece). In *Mineral Deposits: Research and Exploration — Where do They Meet?*; Papunen, H., Ed.; Balkema: Rotterdam, NL,; pp. 343–346.
- Vercoutere, K., Fortunati, U., Muntau, H., Griepink, B. and Maier, E.A., 1995. The certified reference materials CRM 142 R light sandy soil, CRM 143 R sewage sludge amended soil and CRM145 R sewage sludge for quality control in monitoring environmental and soil pollution. *Fres. J. Anal. Chem.*, (352), 197–202.
- Vernadsky V.I., 1926. *The Biosphere*. Leningrad, Nauchtekhnizdat (in Russian)
- Vernadsky, V.I., 1998. *The Biosphere*. English version (complete annotated edn.), New York: Copernicus, 192p.
- Violante A., Del Gaudio S., Pigna M., Pucci M., Amalfitano C., 2008. Sorption and desorption of arsenic by soil minerals and soils in the presence of nutrients and organics. In: *Interactions of Soil Minerals, Organic Matter and Microorganism in Soils*, eds. Q. Huang, A. Violante, P.M. Huang, 39-69, Springer-Verlag, New York.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* (30), 377–392.
- WHO (World Health Organization), 2011. *Guidelines for drinking water quality*, 4th Edition, 564p.
- Williams, R. J. B., 1981. Natural selection of the chemical elements, *Proc. R. Soc. London*, 13213, 361p.,
- Wood, J. M. 1974. Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. *Science*, Volume 183(4129), pp. 1049-1052.
- Wood, J.M. and Wang, H.K., 1983. Microbial resistance to heavy metals. *Environ Sci. Technol.* 17(12), pp. 582A-590A.
- Xiao, R., Bai, J., Huang, L., Zhang, H., Cui, B. Liu X., 2013. Distribution and pollution, toxicity and risk assessment of heavy metals in sediments from urban and rural rivers of the Pearl River delta in southern China. *Ecotoxicology*, 22 (10), pp. 1564-1575
- Zhang, C.; Shan, B.; Tang, W.; Dong, L.; Zhang, W.; Pei, Y., 2017. Heavy metal concentrations and speciation in riverine sediments and the risks posed in three urban belts in the Haihe Basin. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 139, 263-271.

- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H. and Yu, L., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environ. Pollut.* (157), 1533–1543.
- Zheng, N.A., Wang, Q., Liang, Z. and Zheng, D., 2008. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environ. Pollut.* (154), 35–142.
- Αρβανίτης, Λ., 2006. Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς. Διατριβή ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πάτρα, 157σελ.
- Βαβελίδης, Μ., Γιαλόγλου, Γ., Wagner, G.A., Μέλφος, Β., 1993. Σκαπτή Ύλη: Ένα αρχαίο μεταλλείο χρυσού στην τοποθεσία Μάνδρα Καρή, Παλαιάς Καβάλας. Πρακτικά 2ου συμποσίου της ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη, 23-35.
- Βαβελίδης, Μ., Χριστοφίδης, Γ., Μέλφος, Β., 1997. Αρχαία μεταλλευτική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή Καβάλας-Φιλίππων. 1^ο Διεθνές συνέδριο για την Αρχαία Ελληνική Τεχνολογία, Θεσσαλονίκη, 95-101.
- Βαβελίδης, Μ., 2004. Κοιτάσματα χρυσού και αρχαία μεταλλευτική δραστηριότητα στη Μακεδονία και τη Θράκη. *Θεσσαλονικέων Πόλις*, 14, 74-93.
- Βαβελίδης, Μ., 2007. Κοιτάσματα χρυσού και αρχαία μεταλλευτική δραστηριότητα στη Μακεδονία και Θράκη-Αρχαιομεταλλευτικές έρευνες. Ο χρυσός των Μακεδόνων, Εκδόσεις Ζήτρος, Θεσσαλονίκη, 47-61.
- Βαβελίδης, Μ., 2009. Η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στη Μακεδονία και Θράκη, με αναφορά στη λατομική δραστηριότητα, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Από: Μεταλλεία, Τόποι, Πόλεμοι – Αναγνώσεις χαρτών από το αρχείο της Επιθεώρησης Μεταλλείων Βορείου Ελλάδος. Εθνικό κέντρο χαρτών και χαρτογραφικής κληρονομιάς - Εθνική χαρτοθήκη, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 17-86.
- Βαξεβανόπουλος, Μ., 2017. Καταγραφή και μελέτη της αρχαίας μεταλλευτικής δραστηριότητας στο όρος Παγγαίο, Α. Μακεδονία. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 335σελ.
- ΕΛΣΤΑΤ (Ελληνική Στατιστική Αρχή), 2011α. Πίνακας αποτελεσμάτων μόνιμου πληθυσμού-Απογραφής 2011. Διαθέσιμο: <https://www.statistics.gr/2011-census-pop-hous>
- ΕΛΣΤΑΤ (Ελληνική Στατιστική Αρχή), 2011β. Πίνακας αποτελεσμάτων μόνιμου πληθυσμού κατά αστικότητα, ορεινότητα, έκταση. Διαθέσιμο: <https://www.statistics.gr/2011-census-pop-hous>
- ΕΜΥ (Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία) 1999. Κλιματικά στοιχεία των σταθμών της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας, Τεύχη Α', Β' και Γ', Αθήνα.
- ΕΜΥ (Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία) 2019. Κλιματικά Δεδομένα για επιλεγμένους σταθμούς στην Ελλάδα. Διαθέσιμο: <http://www.hnms.gr/emv/el/climatology>
- Κλιματικός Άτλαντας της Ελλάδας 1971-2000. Διαθέσιμο: <http://climatlas.hnms.gr>
- Κουκούλη-Χρυσανθάκη Χ. και Μπακιρτζής Χ., 2003. Φίλιπποι (4η έκδ.). Ταμείο Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, Υπουργείο Πολιτισμού, Αθήνα, 93σελ.
- Κουκούλη-Χρυσανθάκη, Χ. και Καραδέδος, Γ., 2012. Το αρχαίο θέατρο των Φιλίππων. Στο: Αρχαία θέατρα της Μακεδονίας, Εκδόσεις Διάζωμα, 252σελ.
- Λαζαρίδης, Δ., 1973. Φίλιπποι-Ρωμαϊκή αποικία. Στο: Αρχαίες ελληνικές πόλεις, Αθηναϊκό κέντρο οικιστικής, 58σελ.

Λουκίδου Μ., 2003. Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από αραιά διαλύματα με την εφαρμογή της βιορρόφησης. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 236σελ.

Νόμος Υπ' Αριθ. 3852, 2010. Νέα Αρχιτεκτονική της Αυτοδιοίκησης και της Αποκεντρωμένης Διοίκησης – Πρόγραμμα Καλλικράτης. ΦΕΚ 87Α/7-6-2010.

Παπαστέργιος, Γ., 2008. Περιβαλλοντική γεωχημική μελέτη εδαφών και ιζημάτων σε παράκτιες περιοχές ανατολικά της Καβάλας και κατασκευή γεωχημικών χαρτών με χρήση GIS. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 224σελ.

Πετροχείλου, Α., 1964. Το σπήλαιον Αγία Ελένη αριθ. 2503 Ζυγού Καβάλας (La grotte Sainte-Hellene, riviere souterraine No 2503 á Zygos de Kavala). Δελτίον Ελληνικής Σπηλαιολογικής Εταιρίας, 7 (7), σελ. 189-197.

Σαμσάρης, Δ., 1976. Ιστορική γεωγραφία της Ανατολικής Μακεδονίας κατά την αρχαιότητα. Μακεδονικά, Θεσσαλονίκη, 16, 401-405.

Σοφογιάννη, Σ., 2011. Μείωση της φυτοτοξικότητας του αρσενικού (As) στο έδαφος. Μεταπτυχιακή διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 134σελ.

Υ.Α. (Υπουργική Απόφαση) Αριθ. οικ. 114218, 1997. Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων. ΦΕΚ 1016/Β/17-11-1997.

Υ.Α. (Υπουργική Απόφαση) Αριθμ. ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295, 2007. Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998. ΦΕΚ 630/Β/26-4-2007.

Υ.Α. (Υπουργική Απόφαση) Αριθμ. Η.Π. 51354/2641/Ε103, 2010. Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16^{ης} Δεκεμβρίου 2008 «σχετικά με Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και σχετικά με την τροποποίηση και μετέπειτα κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου», καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις. ΦΕΚ 1909/Β/8-12-2010.