

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Διπλωματική εργασία

« Συγκεντρώσεις βαρέων και τοξικών μετάλλων, με έμφαση στον υδράργυρο, σε δείγματα από την περιοχή των Χανίων. Διερεύνηση ανθρωπογενούς προέλευσης. »

ΑΣΗΜΙΝΑ ΜΩΡΑΪΤΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας (επιβλέπουσα)

Κορνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής

Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ πολύ την Λέκτορα κα. Πεντάρη Δέσποινα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ'όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Κορνίτσα Κωνσταντίνο καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή Αλεβίζο Γεώργιο για το χρόνο που αφιέρωσαν για την ανάγνωση της διπλωματικής μου και για τα σχόλια τους. Θέλω να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην Διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Κατσιμίχα Δέσποινα για την πολύτιμη βοήθεια, τη συνεχή στήριξη αλλά και τη φιλία της. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Μωραΐτη Δανιήλ για το χρόνο που αφιέρωσε για την παρούσα εργασία και τον Διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Θωμαΐδη Ευστράτιο για τις πολύ σημαντικές συμβουλές και τη στήριξη του. Ακόμα ευχαριστώ τον Διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Στρατάκη Αντώνιο του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας καθώς και το προσωπικό του εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και την Ερευνητική Μονάδα Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα κλείνοντας να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου για τη συμπαράσταση τους και για όλες τις όμορφες στιγμές που μου χάρισαν όλα αυτά τα χρόνια που είμαστε μαζί.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου για όλα όσα μου έχουν προσφέρει μέχρι σήμερα, την εμπιστοσύνη τους, την αγάπη τους και φυσικά την αστείρευτη υπομονή τους! Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου και τον αδερφό μου στον οποίο και οφείλω πάρα πολλά.

*Σας ευχαριστώ πολύ όλους,
Ασημίνα Μωραΐτη*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν ο προσδιορισμός βαρέων και τοξικών μετάλλων, με έμφαση στον υδράργυρο σε εδάφη και ιζήματα από διάφορες περιοχές των Χανίων και η διερεύνηση της ανθρωπογενούς προέλευσης τους. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία θαλάσσιων ιζημάτων και εδαφικών δειγμάτων από 9 περιοχές των Χανίων. Μετά από κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ, προσδιορίστηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας καθώς και η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) και σε ιχνοστοιχεία με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Τέλος προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε υδράργυρο (Hg) με τη μέθοδο ICP-MS καθώς και με AAS-παραγωγή ψυχρών ατμών.

Τα πιο άφθονα ιχνοστοιχεία ήταν ο μόλυβδος, το στρόντιο και ο ψευδάργυρος ενώ η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας κυμάνθηκε από 200 έως 1.600 ppb. Για τη διερεύνηση της ανθρωπογενούς προέλευσης του υδραργύρου προσδιορίστηκε ο δείκτης γεωσυσσώρευσης Igeo και ο παράγοντας εμπλουτισμού EF οι οποίοι και χαρακτηρίζουν τις περιοχές ως επιβαρυμένες. Ακόμα έγινε συσχέτιση του υδραργύρου με τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης Pearson όπου τα αποτελέσματα που προέκυψαν ενισχύουν την υπόθεση της ανθρωπογενούς προέλευσης του υδραργύρου στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Abstract

During the present thesis it was determined the amount of heavy and toxic metals in soil and sediments within the area of Chania. The research was mainly focused at the concentration of mercury and the exploration of the human factor. For this purpose, nine samples of sea sediments and soil samples were gathered from different areas within Chania's region. The samples were properly prepared and the content in Hg, major and trace elements was determined by ICP-MS, AAS and XRF while XRD/TOC analyses were also determined.

The most prominent trace elements were lead, strontium and zinc while the concentration of the samples in Hg for the different sample areas varied between 200 and 1600ppb. For the exploration of the human factor, two environmental indicators were also determined and showed that the areas were polluted.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
Abstract.....	4
Περιεχόμενα.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	9
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ.....	9
1.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	9
1.3 ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	10
1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ.....	14
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	14
2.2 ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ.....	15
2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ.....	16
2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΧΡΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	18
2.5 ΜΕΤΡΑ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΡΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	22
3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD).....	22
3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (XRF).....	25
3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC).....	27
3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP- MS).....	28
3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	30
3.6 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΨΥΧΡΩΝ ΑΤΜΩΝ.....	32
3.7 ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ Igeo ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ EF	33
3.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΑ ΥΠΟΛΟΙΠΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΘΕΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	40
5.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	40

5.2 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	42
5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC).....	44
5.4 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	45
5.5 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟ (Hg).....	47
5.6 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΑ ΥΠΟΛΟΙΠΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΘΕΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	49
5.7 ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ Igeo ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΕΦ	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	53
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	57

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιότητα της ζωής και η ίδια η ζωή όλων των έμβιων όντων είναι αλληλοσυνδεδεμένη με το περιβάλλον καθώς η επιβίωση και η ανάπτυξή μας εξαρτάται άμεσα από αυτό. Η αλόγιστη χρήση επικίνδυνων βαρέων μετάλλων και περισσότερο η αλόγιστη απόρριψή τους δημιουργεί σοβαρότατα προβλήματα στην αλυσίδα της ζωής και γενικότερα στον πλανήτη που ζούμε. Το αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι ο προσδιορισμός του περιεχομένου των βαρέων μετάλλων και ειδικότερα του υδραργύρου σε ιζήματα και εδάφη από περιοχές του νομού Χανίων, με στόχο την διερεύνηση ανθρωπογενούς προέλευσης των μετάλλων αυτών.

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας γίνεται αναφορά στα βαρέα μέταλλα. Δίνεται ο ορισμός τους, αναλύεται η τοξικότητα και οι επιπτώσεις που έχουν στην υγεία, αναφέρονται οι πηγές των βαρέων μετάλλων και τέλος δίνονται τα χαρακτηριστικά ορισμένων από αυτά.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στον υδράργυρο αναλυτικά. Παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά του, οι χημικές του ενώσεις, η γεωχημική εμφάνιση, η τοξικότητα και οι συνέπειες της χρήσης υδραργύρου στον ανθρώπινο οργανισμό, οι χρήσεις και ο κύκλος ζωής καθώς και τα μέτρα περιορισμού της χρήσης του.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Περιγράφονται επίσης και οι αρχές λειτουργίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, της ανάλυσης σε κύρια στοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-X (XRF), της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για την ανάλυση των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία και τέλος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με παραγωγή ψυχρών ατμών καθώς και της μεθόδου του ICP-MS για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε υδράργυρο. Αναλύεται ο δείκτης γεωσυσσώρευσης Igeo και ο παράγοντας εμπλουτισμού EF

καθώς και η μέθοδος συσχέτισης του υδραργύρου με τα υπόλοιπα προσδιορισθέντα στοιχεία.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύεται η δειγματοληψία ενώ στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

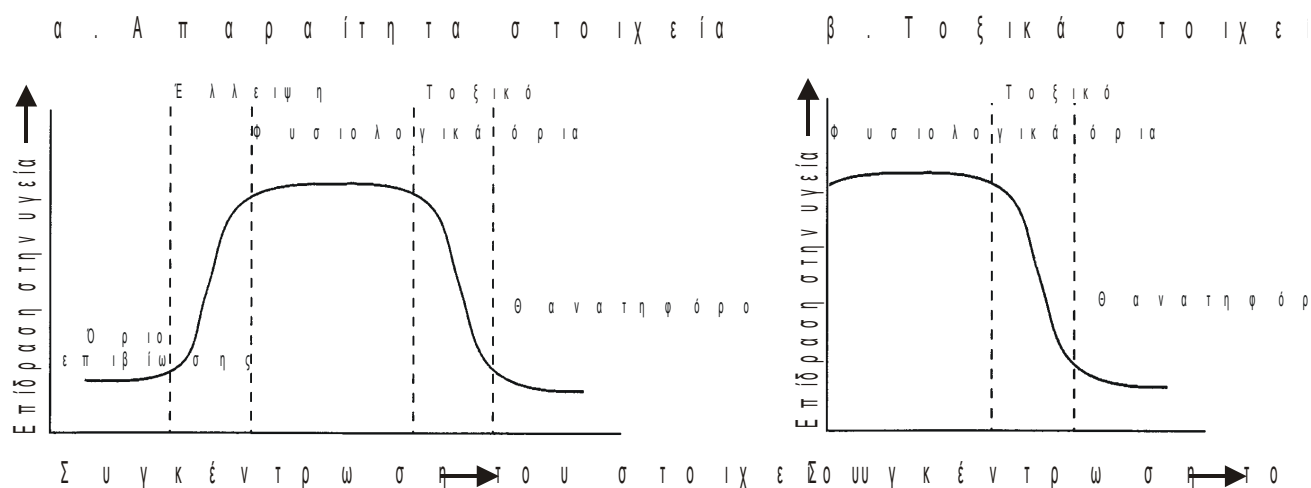
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέων μετάλλων», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς όπως η ομάδα μετάλλων που η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 ή έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως βαρέα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως είναι ο Pb, το Ni, ο Hg, το Cd, ο Zn, ο Cu και άλλα^[1]. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ούτε να καταστραφούν^[2]. Η πλειονότητα τους ωστόσο χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και για αυτόν το λόγο κάποια από αυτά καλούνται και ιχνοστοιχεία. Ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση μικρότερη του 0,1% στη λιθόσφαιρα ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό^[3].

1.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Για τη διαβίωσή τους, η πλειοψηφία των οργανισμών χρειάζονται ίχνη βαρέων μετάλλων όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, το χρώμιο, το σελήνιο και το μολυβδαίνιο. Τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία είναι συστατικά των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών που είναι σημαντικά για τις μεταβολικές διαδικασίες. Σε υψηλές συγκεντρώσεις όμως τα βαρέα μέταλλα μπορούν να γίνουν τοξικά. Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται γραφικά η σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση ενός στοιχείου και την επίδρασή του στην υγεία. Η καμπύλη α αναφέρεται στα απαραίτητα στοιχεία, ενώ η καμπύλη β αναφέρεται στα τοξικά στοιχεία. Σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες τα βαρέα μέταλλα δεν αποικοδομούνται αλλά συσσωρεύονται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα μέρος αυτών να καταλήγει μέσω της βιολογικής τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Τα βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα για βιοσυσσώρευση, φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι αυτοί έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται αυξητικά στους διάφορους ιστούς των οργανισμών της τροφικής

αλυσίδας. Η ποσότητα του χημικού ρύπου μπορεί να προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς, είτε απευθείας από το περιβάλλον (βιοσυγκέντρωση), είτε από την τροφή (διαιτητική συσσώρευση). Όσο περισσότερο βιοδιαθέσιμος είναι ένας χημικός ρύπος τόσο μεγαλύτερη είναι η βιοσυσσώρευση του και τόσο πιο σοβαρές οι τοξικές του επιδράσεις. Η βιοδιαθεσιμότητα επηρεάζεται από το είδος του χημικού ρύπου και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του περιβάλλοντος μέσω του οποίου και ρυθμίζεται η πρόσληψη του χημικού ρύπου^[4]. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο μπορεί να εκφραστεί με νευροφυσιολογικές διαταραχές, γενετικές αλλοιώσεις των κυττάρων (μεταλλάξεις), επιδράσεις στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα, στις βασικές λειτουργίες του οργανισμού και στην αναπαραγωγή^[5]. Πολλά από τα βαρέα μέταλλα προσβάλλουν το νευρικό σύστημα και το σύστημα παραγωγής ερυθρών αιμοσφαιρίων, προκαλώντας σε μεγάλες δόσεις αναιμία. Προκαλούν χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια, εμφύσημα, νεφρικές βλάβες, βλάβες του καρδιαγγειακού και μυοσκελετικού συστήματος, καρκίνο των οργάνων αναπαραγωγής και των πνευμόνων. Μπορούν ακόμα να προκαλέσουν ηπατικές και αγγειακές βλάβες, καρκίνο του ήπατος και του δέρματος. Επιπλέον, προσβάλλουν τους νεφρούς, το λεμφικό σύστημα, το αναπνευστικό και το κεντρικό νευρικό σύστημα. Επιδρούν στις ρινικές κοιλότητες και στους πνεύμονες. Προκαλούν προβλήματα στο αναπνευστικό και τους οφθαλμούς, εξασθένηση των μυών, απώλεια της όρασης παράλυση και τελικά θάνατο^[6].



Σχήμα 1 Η σχέση ανάμεσα στην επίδραση στην υγεία και στην συγκέντρωση των στοιχείων
α. απαραίτητα στοιχεία β. τοξικά στοιχεία.

1.3 ΠΗΓΕΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Οι πηγές των βαρέων μετάλλων μπορούν να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Φυσικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση των

πετρωμάτων και του εδάφους, αντίστοιχα απελευθερώνουν συχνά τα βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα και στον αέρα. Άλλες μη σημειακές συνεισφορές προέρχονται από τη σήψη των φυτών και τα κατάλοιπα των ζώων, την ατμοσφαιρική εναπόθεση των αερομεταφερόμενων μορίων από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τον καπνό της δασικής πυρκαγιάς, τα εκκρίματα των φυτών κλπ. Λόγω των φυσικών πηγών, τα φυσικά επιφανειακά νερά περιέχουν πάντοτε ίχνη μετάλλων. Όσον αφορά την ανθρωπογενή προέλευσή τους είναι γνωστό ότι οι επιφανειακές απορροές από μεταλλεία και μεταλλευτικές δραστηριότητες έχουν συνήθως χαμηλό pH και περιέχουν υψηλά επίπεδα μετάλλων όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο. Η καύση των φυσικών καυσίμων ρυπαίνει την ατμόσφαιρα με σύμπλοκα μετάλλων που στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους. Οι απορροές με τα νερά των βροχών σε αστικές περιοχές περιέχουν συχνά μέταλλα από τους δρόμους και την ατμοσφαιρική σκόνη. Οι γεωργικές δραστηριότητες με τη χρήση λιπασμάτων υψηλών συγκεντρώσεων σε μέταλλα, φυτοφαρμάκων, ξηρών ουσιών και συντηρητικών μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των συγκεντρώσεων σε υδάτινα οικοσυστήματα μέσω της απορροής. Ακόμα, στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και λάσπη αποβλήτων από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Τα βαρέα μέταλλα στο οικοσύστημα μπορούν να βρεθούν είτε ως διαλυμένα είτε ως δεσμευμένα με τη μορφή υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Η διαλυτή φάση περιέχει συνήθως ιόντα και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δυναμική τους συμπεριφορά στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και λάσπη, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, όργανο-αργίλων και όργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς την διαλυτή διαθεσιμότητά τους. Η χημεία του νερού καθορίζει το ποσοστό απορρόφησης και προσρόφησης των μετάλλων από και προς το ίζημα. Η προσρόφηση αφαιρεί το μέταλλο από την υδάτινη στήλη και αποθηκεύει το μέταλλο στο υπόστρωμα. Η ενδεχόμενη διαλυτοποίηση επιστρέφει το μέταλλο στην υδάτινη στήλη, όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί η επανακυκλοφορία και η βιοαφομοίωση. Τα μέταλλα μπορούν

να εκροφηθούν από το ίζημα εάν το νερό εμφανίσει αύξηση της αλατότητας, μείωση της οξειδοαναγωγικής ικανότητας ή μείωση του pH^[7].

1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Παρακάτω δίνονται στοιχεία για τα χαρακτηριστικά μερικών βαρέων μετάλλων εκτός του υδραργύρου για τον οποίο γίνεται λεπτομερέστερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο:

Ψευδάργυρος: Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος περιέχουν ψευδάργυρο. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο καθώς επίσης ο σιελογόνος αδένας, ο προστάτης, το ανοσοποιητικό σύστημα και το έντερο. Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες στην όραση, τη γεύση, την όσφρηση και τη μνήμη. Η υπερβολική ποσότητα του όμως μπορεί να καταστεί επιζήμια καθώς μπορεί να συνδεθεί με την έλλειψη χαλκού και σιδήρου αφού καταστέλλει την απορρόφηση τους^[8].

Κάδμιο: Το κάδμιο (Cd) βρίσκεται κυρίως στο φλοιό της γης και εμφανίζεται σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο. Η λήψη καδμίου από τον άνθρωπο πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, από τρόφιμα τα οποία έχουν αυξημένη συγκέντρωση καδμίου^[2]. Είναι συσσωρευτικό στοιχείο και επηρεάζει ιδιαίτερα τα νεφρά, το καρδιοαναπνευστικό σύστημα, τη σπλήνα και το θυρεοειδή αδέν.

Χαλκός: Ο χαλκός (Cu) συναντάται πολύ συχνά στο φλοιό της γης με τη μορφή σουλφιδίων, οξειδίων και σπανιότατα ως μέταλλο. Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Εκτελεί διάφορες βιολογικές λειτουργίες στα συστήματα πρωτεϊνών-ενζύμων, όπως είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων και οξυγόνου, η κατάλυση βασικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κ.α^[1]. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν ευρέως το χαλκό. Βρίσκει εφαρμογή στις βιομηχανίες και στη γεωργία. Ο χαλκός μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον από φυσικές πηγές και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού θα δεσμεύονται είτε στα ιζήματα στο νερό είτε σε μόρια του εδάφους^[2]. Μακροπρόθεσμη έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού μπορεί να προκαλέσει ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα και τα μάτια.

Προκαλεί επίσης πονοκεφάλους, πόνους στο στομάχι, ίλιγγο και εμετό. Υψηλές λήψεις του χαλκού μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, ακόμη και το θάνατο.

Μόλυβδος: Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα μαλακό μέταλλο το οποίο είχε πολλές εφαρμογές κατά την διάρκεια των αιώνων. Έχει χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές σε μεταλλικά προϊόντα, καλώδια και σωληνώσεις, αλλά και στα χρώματα και τα φυτοφάρμακα. Ο μόλυβδος προκαλεί καταστρεπτικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία και μπορεί να εισαχθεί στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της λήψης των τροφίμων, του νερού και του αέρα^[2]. Επηρεάζει περισσότερο το νευρικό σύστημα και μπορεί να συσσωρεύεται στα κόκκαλα^[9]. Παρά την αυξανόμενη συνολική χρήση του μολύβδου από τη βιομηχανία, στοιχεία από διάφορες πηγές δείχνουν ότι τα επίπεδα του τοξικού μολύβδου έχουν μειωθεί κατά τη διάρκεια των πρόσφατων δεκαετιών.

Σίδηρος: Ο σίδηρος (Fe) αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο. Βρίσκεται στο νερό κυρίως με τη δισθενή του μορφή και μπορεί να προέρχεται από διάλυση πετρωμάτων ή από ρύπανση του νερού. Ο σίδηρος στο νερό προκαλεί προβλήματα στα πλυντήρια και στους αγωγούς διανομής νερού (ευνοείται η ανάπτυξη βακτηρίων και δημιουργούνται αποθέσεις). Το πόσιμο νερό δεν αποτελεί την κύρια πηγή σιδήρου για τον άνθρωπο. Η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου προκαλεί βλάβη στους ιστούς εξαιτίας της συσσώρευσης του. Αντίθετα η έλλειψη του προκαλεί αναιμία και μπορεί να συνδεθεί με καρδιοαγγειακές παθήσεις^[1].

Χρώμιο: Το χρώμιο (Cr) είναι στοιχείο που συναντάται στο φλοιό της γης, στον αέρα, στα επιφανειακά και υπόγεια νερά^[1]. Δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr_2O_4). Είναι απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικό. Στον άνθρωπο συμμετέχει στον έλεγχο μεταβολισμού της γλυκόζης^[9]. Περιβαλλοντική σημασία έχουν μόνο δύο οξειδωτικές καταστάσεις του, οι +3 και +6. Στα νερά βρίσκονται κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο για τα ζώα και τους ανθρώπους. Προκαλεί βλάβες στο δέρμα και το συκώτι. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό είναι 50 $\mu\text{g/L}$ ^[1].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο γνωστό από την αρχαιότητα. Ποσότητες του έχουν βρεθεί σε Αιγυπτιακούς τάφους του 1500 π.Χ. Από τον Αριστοτέλη (350 π.Χ.) αναφέρεται ως "χυτός άργυρος" και από τον Διοσκουρίδη (50 μ.Χ) ονομάστηκε "υδράργυρος". Οι λατινικές ονομασίες του είναι "hydrargyrum" (από την οποία προέρχεται και το σύμβολό του) και "mercurius", επειδή συνδεόταν από τους αλχημιστές με τον πλανήτη Ερμή. Οι αρχαίοι Έλληνες τον χρησιμοποιούσαν στις αλοιφές και οι Ρωμαίοι στα καλλυντικά. Συχνά θεωρείται ως το μόνο υγρό μέταλλο, ωστόσο τα σπανιότατα μέταλλα καίσιο (σ.τ. 28,4°C) και γάλλιο (σ.τ. 29,8°C) μπορούν να είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου σε κατάσταση υπέρτηξης^[10]. Το ότι ο υδράργυρος είναι ένα υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και όχι ένα στερεό δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. Μια εξήγηση προέρχεται από τη θεωρία της σχετικότητας του Einstein.

Ο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 80 και ατομικό βάρος 200,59. Έχει πυκνότητα 13,55 g/cm³, χρώμα λευκό του κασσίτερου και στερεοποιείται στους -38,9 βαθμούς κελσίου σε κρυστάλλους ενώ το σημείο ζέσεως του βρίσκεται στους 356,8 βαθμούς^[5]. Είναι μέταλλο ημιευγενές, προσβάλλεται από το θείο και τις θειούχες ενώσεις, που μαυρίζουν την αστραφτερή και ανακλαστική του επιφάνεια. Διαλύει πολλά μέταλλα (π.χ. Au, Ag, Zn, Sn, Cu, Pb, Cd) σχηματίζοντας αμαλγάματα (υγρά ή στερεά διαλύματα μετάλλων σε υδράργυρο). Δεν σχηματίζει αμάλαμα με τον σίδηρο και για τον λόγο αυτό μεγάλες ποσότητές του φυλάσσονται και μεταφέρονται με ασφάλεια σε δοχεία από σίδηρο^[10]. Διαλύεται σε πολικά και μη πολικά διαλύματα. Λόγο της υψηλής πτητικότητας και της τοξικότητάς του πρέπει να φυλάσσεται σε καλά πωματισμένο δοχείο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Ο υδράργυρος, όπως άλλωστε και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, χαρακτηρίζεται από μεγάλη διάρκεια παραμονής στο περιβάλλον και από την τάση να βιοσυσσωρεύεται στους ιστούς ζώων και φυτών. Για αυτό το λόγο, θεωρείται ως ένας πολύ επικίνδυνος ρύπος. Μέρος του καταλήγει μέσω της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο, προκαλώντας (χρόνιες και/ή οξείες) βλάβες.

2.2 ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Το κυριότερο ορυκτό του υδραργύρου είναι ο κινναβαρίτης (HgS) ο οποίος βρίσκεται σε υδροθερμικές φλέβες χαμηλών θερμοκρασιών, αποτιθέμενος σε όλες τις κατηγορίες των πετρωμάτων και κοντά σε θερμές πηγές (Εικόνα 1)^[11]. Πρόκειται για μη υδατοδιαλυτό άλας, δηλαδή η επαφή του κινναβαρίτη με το καθαρό νερό δεν προκαλεί αντίδραση και διάλυση του πετρώματος στο νερό.

Ο υδράργυρος παραλαμβάνεται με φρύξη του HgS. Η φρύξη HgS δίνει HgO, το οποίο στους 600°C διασπάται σε Hg και O₂. Με απόσταξη λαμβάνεται ο Hg σε καθαρή κατάσταση ($\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$). Οι ατμοί του υδραργύρου συμπυκνώνονται και αποθηκεύονται σε σιδερένιες φιάλες.



Εικόνα 1

Σφαιρίδιο υδραργύρου με κινναβαρίτη.
Levigliani mine, Tuscany, Ιταλία.

Photo: Cristian Biagioni.(ΠΗΓΗ: <http://www.geo.auth.gr>)

Εμφανίσεις του υδραργύρου υπάρχουν στην Ιταλία, την Βαυαρία, την Σερβία, την Ισπανία, τις ΗΠΑ κ.α. Οι μεγαλύτερες ποσότητες υδραργύρου στο έδαφος, στα ιζήματα και στα επιφανειακά ύδατα προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Ο υδράργυρος σαν πτητικό μέταλλο που είναι μπορεί να μεταφερθεί σε πολύ μεγάλες αποστάσεις ως αέριο ή προσκολλημένος σε μικρά σωματίδια σκόνης. Ο αέριος υδράργυρος, μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα έως και ένα χρόνο προτού εναποτεθεί στην επιφάνεια της γης με το νερό της βροχής. Μετά την εναπόθεσή του στην επιφάνεια της γης υφίσταται δυναμικές βιοχημικές διεργασίες στο μικροπεριβάλλον του άνω φλοιού της γης που αποτελείται από πετρώματα, χώμα, νερό, αέρα και ζωντανούς οργανισμούς. Αυτές οι βιοχημικές διεργασίες επηρεάζουν τη μορφή του υδραργύρου και κατά συνέπεια την διαλυτότητα, την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητά του.

2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ

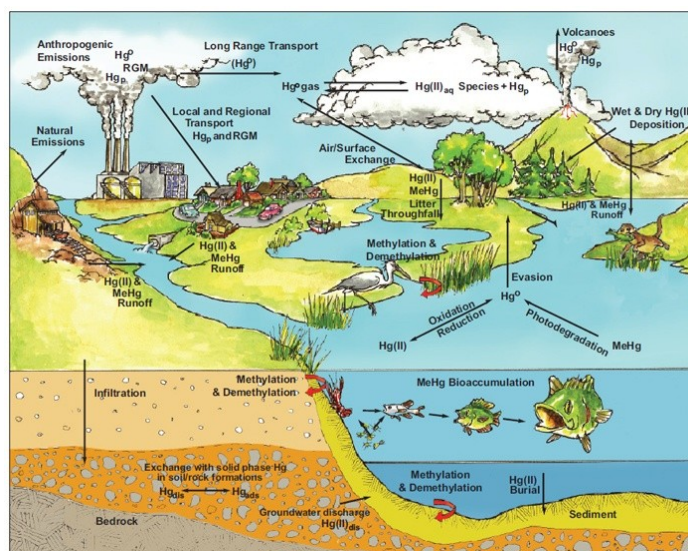
Μεγάλη έκθεση στον υδράργυρο στις ανεπτυγμένες χώρες γίνεται κατά την εισπνοή ατμών κατά την παρασκευή οδοντιατρικών αμαλγαμάτων. Τα οδοντιατρικά αμαλγάματα είναι συνήθως κράματα υδραργύρου με άργυρο, αντιμόνιο και χαλκό (Εικόνα 2). Αν και η χρήση αμαλγαμάτων για την έμφραξη δοντιών ήταν γνωστή από τα χρόνια της Αναγέννησης, εντούτοις η συστηματική χρήση αμαλγάματος αργύρου για οδοντιατρικούς σκοπούς ξεκίνησε στα τέλη του 18^{ου} και της αρχές του 19^{ου} αι. πρώτα στην Γαλλία και κατόπιν στην Βρετανία. Κοντά στο 1900, έκαναν την εμφάνισή τους τα αμαλγάματα αργύρου–κασσίτερου–χαλκού και αργύρου–κασσίτερου–χαλκού–ψευδαργύρου, που ήταν πιο ανθεκτικά στην οξείδωση από τα πρώτα αμαλγάματα αργύρου^[11].



Εικόνα 2 Δισκία προκαθορισμένων δόσεων υδράργυρου- κράματος μετάλλων αμαλγάματος (ΠΗΓΗ: <http://odontantiodontos.blogspot.com>)

Η μεγαλύτερη πηγή έκθεσης σε μεθυλιδράργυρο προέρχεται από τη μεταφορά μέσω της τροφικής αλυσίδας (Εικόνα 3). Οι μικροοργανισμοί του εδάφους μπορούν να μετατρέψουν την ανόργανη (χωρίς άνθρακα) σχετικά ακίνδυνη μορφή υδραργύρου στη δηλητηριώδη οργανική μορφή του. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται μεθυλίωση. Ένα άτομο υδρογόνου, αντικαθίσταται στη μεθυλική ομάδα ($-CH_3$) από υδράργυρο. Ο μεθυλιδράργυρος (CH_3Hg^+) ως θετικά φορτισμένο ιόν ενώνεται εύκολα με ανιόντα όπως το χλώριο (Cl^-), το υδροξύλιο (OH^-) ή τα νιτρικά (NO_3^-). Η μετατροπή του υδραργύρου σε μεθυλιδράργυρο δίνει μια λιπόφιλη μορφή του μετάλλου (το μέταλλο επομένως μπορεί να διαλυθεί σε λιπαρές ουσίες) η οποία μπορεί να περάσει από την κυτταρική μεμβράνη, τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό και

τον πλακούντα. Με αυτήν την οργανική μορφή του ο υδράργυρος μπαίνει στην τροφική αλυσίδα και συσσωρεύεται στα ψάρια, στα ζώα που τρέφονται με ψάρια και, φυσικά, στον ανθρώπινο οργανισμό. Με άλλα λόγια, η σχετικά ακίνδυνη ανόργανη μορφή του υδραργύρου που αποβάλλεται χωρίς πρόβλημα από τον οργανισμό μετατρέπεται στην οργανική μορφή του η οποία απορροφάται από τον οργανισμό δηλητηριάζοντάς τον. Ερευνητές από τη Σουηδία και τις ΗΠΑ χρησιμοποίησαν την «ακτινοβολία συγχρότρου» στις εγκαταστάσεις του ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) για τη μελέτη της ειδοταυτοποίησης του υδραργύρου σε φυσική οργανική ύλη στις συνήθεις περιβαλλοντικές του συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας φασματομετρία απορρόφησης ακτίνων-Χ. Ανακάλυψαν ότι ο υδράργυρος του εδάφους ενώνεται με δύο ανηγμένες ομάδες οργανικού θείου κυρίως θειόλες (-SH). Η θειόλη είναι το θειούχο ισοδύναμο του υδροξυλίου (-OH). Τα πειράματα στο εργαστήριο έχουν δείξει ότι η παρουσία ουδέτερων, ανόργανων συμπλόκων υδραργύρου-θειόλης και υδραργύρου-θείου σε διάλυμα καθορίζει τον βαθμό μεθυλίωσης. Αυτό σημαίνει ότι η ένωση του υδραργύρου με τις θειόλες που υπάρχουν στην οργανική ύλη του εδάφους καθιστά τον υδράργυρο διαθέσιμο για τα μεθυλιωτικά βακτήρια του περιβάλλοντος. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα σύμπλοκα υδραργύρου-θειόλης είναι διαλυτά, είναι πιο εύκολο να μεταφερθούν σε σημεία όπου υπάρχουν μεθυλιωτικά βακτήρια^[12].



Εικόνα 3 Ο Κύκλος του υδραργύρου

Οι εκπομπές του υδραργύρου στην βιόσφαιρα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

Φυσικές πηγές - εκπομπές λόγω της φυσικής κινητοποίησης του φυσικώς ευρισκόμενου Hg στον φλοιό της Γης (ηφαίστεια, γεωθερμικά πεδία, εξαλλοίωση πετρωμάτων).

Πρωτογενείς ανθρωπογενείς πηγές - εκπομπές που σχετίζονται με την κινητοποίηση του Hg που υπάρχει σε εγκλείσματα στα ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακες, φυσικό αέριο, πετρέλαιο) και στις διάφορες ορυκτές πρώτες ύλες (εξόρυξη, επεξεργασία, ανακύκλωση, μεταλλουργία).

Δευτερογενείς ανθρωπογενείς πηγές - εκπομπές που σχετίζονται με προϊόντα και διεργασίες που χρησιμοποιούν επί τούτου τον Hg (παρασκευή, χρήση, απόθεση και αποτέφρωση υδραργυρικών προϊόντων, εφαρμογή στις βιομηχανίες chlor-alkali και τσιμέντου, εξόρυξη χρυσού).

Επανακινητοποίηση από παρελθούσες δραστηριότητες που είχαν εναποθέσει υδράργυρο σε εδάφη, ιζήματα, νερά, χώρους υγειονομικής ταφής και σωρούς απορριμμάτων ή φυσικές επανεκπομπές Hg από καύση βιομάζας και εξάτμιση επιφανειακών πετρωμάτων.

Οι χρήσεις του υδραργύρου είναι πολλές, παγκοσμίως παράγονται περίπου 1500 τόνοι υδραργύρου τον χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες παραγωγοί χώρες είναι η Κίνα και το Κιργιστάν. Χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου και NaOH σε βιομηχανική κλίμακα, παραλαβή ευγενών μετάλλων από ορυκτά και άμμο, σαν μυκητοκτόνο, για λυχνίες υδραργύρου (υπεριώδους ακτινοβολίας), ηλεκτρικές συσκευές, επιστημονικά όργανα (π.χ. θερμόμετρα, βαρόμετρα, αντλίες διάχυσης), στην οδοντιατρική (με τη μορφή αμαλγαμάτων με Sn και Zn ως υλικό σφραγισμάτων δοντιών), αν και διεθνώς καταβάλλεται προσπάθεια περιορισμού των χρήσεων του (π.χ. τα υδραργυρικά θερμόμετρα έχουν πλέον αντικατασταθεί από ψηφιακά θερμόμετρα).

2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΧΡΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Οι διαλυτές ενώσεις του είναι τοξικότερες. Εξαιρετικά πιο επικίνδυνες είναι οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις, της π.χ. ο διμεθυλοϋδράργυρος, $(CH_3)_2Hg$, που σε ελάχιστες ποσότητες μπορούν να απορροφηθούν από το δέρμα και να είναι θανατηφόρες. Οι ατμοί του ίδιου του μετάλλου, που παράγονται ακόμη και σε

θερμοκρασία δωματίου, είναι τοξικοί και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και καλός αερισμός κατά τη χρήση του. Οι ατμοί του είναι αόρατοι^[10].

Η συνεχής εργασία με υδράργυρο χωρίς τα κατάλληλα μέσα προστασίας έχει αρνητικές συνέπειες στο νευρικό σύστημα, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στις εγκεφαλικές λειτουργίες (υποβάθμιση δυνατοτήτων εκμάθησης, αλλαγές στην προσωπικότητα, τρέμουλο, αλλαγές στην όραση, κώφωση, απώλεια συντονισμού των μυών, απώλεια μνήμης, λήθαργο και κώμα), αλλεργικές αντιδράσεις με συνέπεια τον δερματικό κνησμό, την κούραση και τους πονοκεφάλους. Βλάβη στο DNA, χρωμοσωμικές ανωμαλίες (μογγολισμός) και αποβολές. Τα παιδιά είναι πιο ευαίσθητα απ' τους ενήλικες στη δηλητηρίαση από υδράργυρο και είναι πιο πιθανό να έχουν σοβαρές παρενέργειες από την έκθεση σε ατμούς υδραργύρου^[13].

2.5 ΜΕΤΡΑ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΡΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Η επικινδυνότητα του υδραργύρου έχει οδηγήσει στην προσπάθεια εύρεσης ευαίσθητων μεθόδων ανίχνευσης του υδραργύρου. %CE%9A%CE%E Καθοριστικής σημασίας στόχος είναι να μειωθούν τα επίπεδα του υδραργύρου στο περιβάλλον καθώς και η αντίστοιχη έκθεση του ανθρώπου, ιδίως μάλιστα του μεθυλιδραργύρου στα ψάρια. Η εξάλειψη εντούτοις του προβλήματος της έκθεσης των ψαριών σε μεθυλιδραργύρο κατά πάσα πιθανότητα θα απαιτήσει δεκαετίες, δεδομένου ότι τα σημερινά επίπεδα οφείλονται σε παρελθούσες εκπομπές για τη συρρίκνωση των οποίων θα απαιτηθεί χρόνος ακόμη και εάν δε υπάρξουν περαιτέρω εκλύσεις.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναλάβει σοβαρή δράση για τη μείωση των εκπομπών και των χρήσεων του υδραργύρου. Αυτό δε σημαίνει ότι δεν υπάρχουν περιθώρια να γίνουν ακόμη περισσότερα, αλλά πρέπει να τονισθεί ότι είναι ιδιαίτερα σημαντικό να εφαρμόζονται πλήρως τα ήδη υφιστάμενα μέτρα εκ μέρους των κρατών μελών καθώς και να επιτευχθούν πρόοδοι σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ανάλυση των εξελίξεων στην παγκόσμια αγορά όσο αφορά την παραγωγή επιβεβαιώνουν καθαρά τα συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί νωρίτερα στη στρατηγική για τον υδράργυρο ότι δηλαδή η απαγόρευση των εξαγωγών υδραργύρου πρέπει να εξετασθεί μέσα σε ευρύτερη προοπτική.

Κύριες πηγές της προσφοράς υδραργύρου στην ευρωπαϊκή ένωση είναι τα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων, όταν αυτή στρέφεται σε διεργασίες στις οποίες δεν χρησιμοποιείται υδράργυρος ή όταν κλείνει

μια μονάδα όπως επίσης και ο υδράργυρος ως παραπροϊόν που προκύπτει από τις δραστηριότητες εξόρυξης και τήξης μη σιδηρούχων μετάλλων (π.χ. παραγωγή ψευδαργύρου), ως παραπροϊόν που προκύπτει από τον καθαρισμό του φυσικού αερίου καθώς και ο ανακυκλωμένος υδράργυρος (υδράργυρος που υπεισέρχεται της διεργασίες και υδράργυρος που περιέχουν ορισμένα προϊόντα, π.χ. λαμπτήρες φθορισμού, κλπ.)^[14]. Το 2005 η συνολική προσφορά υδραργύρου που καταγράφηκε στην Ευρωπαϊκή Ένωση ήταν 625 τόνοι (όπου δεν περιλαμβάνεται ο υδράργυρος που προήλθε από αποθέματα). Η συνολική κατανάλωση της αγοράς (η οποία περιλαμβάνει τον υδράργυρο από προϊόντα που έχουν εισαχθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση) είναι περίπου 440 τόνοι ετησίως. Ο μεγαλύτερος χρήστης (περίπου 50%) μεταλλικού υδραργύρου είναι η βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων. Το 2005, η ζήτηση από τη βιομηχανία αυτή ήταν περίπου 190 τόνοι.

Οι κύριοι παράγοντες που συνετέλεσαν στην πτώση της κατανάλωσης υδραργύρου στην ΕΕ είναι η ουσιαστική μείωση ή η υποκατάσταση του υδραργύρου που περιέχεται σε προϊόντα υποκείμενα σε κανονιστικές ρυθμίσεις και διεργασίες (βαφές, συσσωρευτές, παρασιτοκτόνα, παραγωγή χλωρίου-αλκαλίων, κλπ.), και η γενική μετατόπιση της παραγωγής προϊόντων υδραργύρου (θερμόμετρα, συσσωρευτές, κλπ.) από κράτη της ΕΕ σε τρίτες χώρες. Εκτιμάται ότι η προσφορά στην Ευρωπαϊκή Ένωση (χωρίς να υπολογίζεται ο υδράργυρος μετά το 2011 από τη βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων και ως παραπροϊόν από την παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και από τον καθαρισμό του φυσικού αερίου) θα ανέλθει σε περίπου 481 τόνους/έτος^[14].

Για την ασφάλεια και τη σωστή χρήση υδραργύρου προτείνεται η απαγόρευση των εξαγωγών μεταλλικού υδραργύρου. Ακόμα πρέπει να γίνεται αποθήκευση του μεταλλικού υδραργύρου που δεν χρησιμοποιείται πλέον στη βιομηχανία χλωρίου-αλκαλίων, καθώς και του υδραργύρου ως παραπροϊόν από την παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και από τον καθαρισμό του φυσικού αερίου. Προτείνεται επίσης η υποβολή εκθέσεων και η ανταλλαγή πληροφοριών για την παρακολούθηση των εισαγωγών και των εξαγωγών υδραργύρου και των ενώσεων του εντός των κρατών μελών, ώστε να επιτευχθεί αποτελεσματική και ασφαλής εφαρμογή της απαγόρευσης των εξαγωγών και της υποχρέωσης αποθήκευσης. Η απαγόρευση των εξαγωγών και η υποχρέωση αποθήκευσης πρέπει να συνοδευθούν από διεθνείς δράσεις που έχουν συμφωνηθεί στο πλαίσιο της στρατηγικής για τον υδράργυρο. Πρέπει να ληφθούν μέτρα σε παγκόσμιο επίπεδο για τον σταδιακό τερματισμό της παραγωγής άλλου υδραργύρου από κινναβαρίτη και να αποτραπεί η

επιστροφή των πλεονασμάτων υδραργύρου στην αγορά. Ακόμα προγραμματίζεται συνεργασία με τις αναπτυσσόμενες χώρες, η Ευρωπαϊκή Ένωση μάλιστα υποστηρίζει και διεθνείς πρωτοβουλίες. Το παγκόσμιο πρόγραμμα για τον υδράργυρο του UNEP (Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον) το 2003 καθιέρωσε ένα ειδικό πρόγραμμα για να ενθαρρύνει τις χώρες να υιοθετήσουν τους στόχους του και να αναλάβουν δράση προκειμένου να εντοπισθούν οι ευάλωτοι πληθυσμοί, να ελαχιστοποιηθεί η έκθεση στον υδράργυρο και να μειωθούν οι εκλύσεις υδραργύρου που οφείλονται στον ανθρώπινο παράγοντα. Η Επιτροπή βελτιώνει συστηματικά τις επαφές της με χώρες μη μέλη της ΕΕ, οι οποίες είναι παραγωγοί, χρήστες ή εξαγωγείς υδραργύρου ή αντιμετωπίζουν προβλήματα ρύπανσης από τον υδράργυρο^[15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

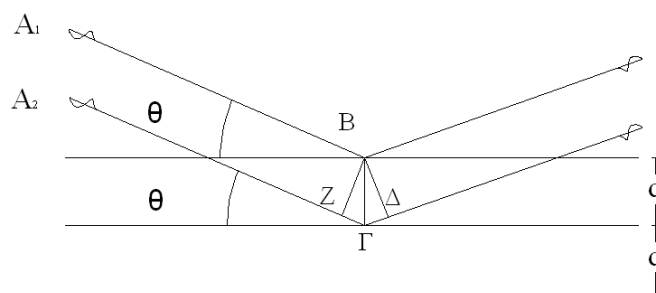
3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους, οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-Χ.

Οι ακτίνες-Χ αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανακαλύφθηκε από τον C.W.RÖNTGENT το 1895. Η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής των ακτίνων-Χ δόθηκε από τον M.V.LAUE το 1912 με την περίθλαση τους πάνω σε κρυστάλλους. Σαν ακτίνες-Χ εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ περίπου 0,1 και περίπου 100Å. Όπως όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα οι ακτίνες-Χ είναι δυνατόν να παρουσιάζουν τα φαινόμενα της πόλωσης, της σκέδασης και της περίθλασης, ενώ διεγείρουν φθορίζουσες ουσίες σε φωταύγεια, μαυρίζουν φωτογραφικές πλάκες και παράγουν έντονο ιονισμό σε αέρια. Η ενέργεια των ακτίνων-Χ κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 100 keV ^[16].

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και ερμηνεύεται με το νόμο του Bragg ,σαν ανάκλαση των ακτίνων-Χ (A1 ,A2) οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε ισαπέχοντα (d) πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου.

Εάν παρατηρήσουμε το σχήμα 2 και εξετάσουμε τις ακτίνες αυτές οι οποίες προσπίπτουν με γωνία θ πάνω στα ισαπέχοντα πλεγματικά επίπεδα, παρατηρούμε ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας που είναι ίση με το άθροισμα των μηκών $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2Z\Gamma$. Για το τρίγωνο BZΓ μπορούμε να διακρίνουμε τα εξής: $Z\Gamma = B\Gamma \cdot \sin\theta = 2d \sin\theta$, $Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2d \cdot \sin\theta$.

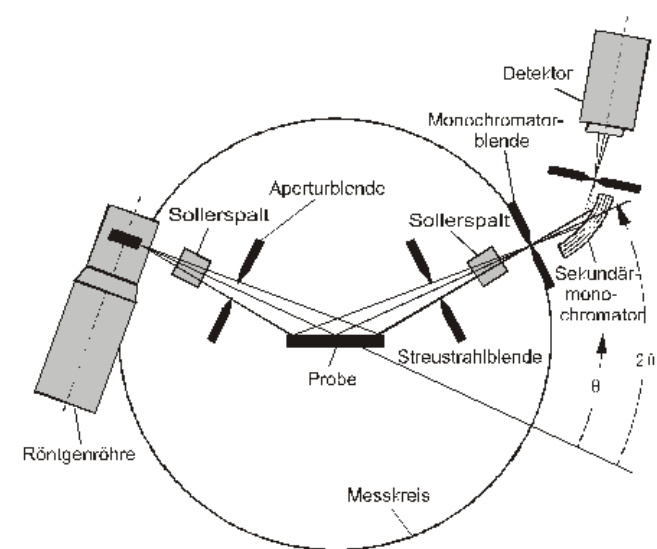


Σχήμα 2

Ανάκλαση των ακτίνων-Χ, σύμφωνα με το νόμο του **Bragg**

Μετρώντας τη διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-Χ, προκύπτει η σχέση $n * \lambda = 2d \sin \theta$ (όπου n =ακέραιος αριθμός), που ονομάζεται εξίσωση του Bragg. Όταν το μήκος των ακτίνων-Χ είναι σταθερό η γωνία θ είναι πλέον συνάρτηση μόνο της απόστασης και έτσι μετρώντας τη γωνία θ προσδιορίζουμε την απόσταση των πλεγματικών επιπέδων που γίνεται η ανάκλαση^[17]. Όταν θέλουμε να περιγράψουμε ακτινογραφήματα των ακτίνων-Χ και έχουμε υψηλής τάξης η περίθλαση από πλεγματικό επίπεδο (hkl) να τη θεωρήσουμε ως περίθλαση 1^{ης} τάξης σε ένα επίπεδο ($nhnkl$) που δεν υπάρχει στην πραγματικότητα. Γι'αυτό και πολλές φορές η εξίσωση Bragg έχει αυτή τη μορφή: $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ, είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Σχήμα 2). Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα περιθλασίμετρο είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.



Σχήμα 3

Γεωμετρία γωνιομέτρου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X τύπου **Bragg Brentano**

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μέσα στη κοιλότητα πλαστικών πλακιδίων. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως του ενός γραμμαρίου, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου, ώστε να σχηματίζει μία όσο το δυνατόν περισσότερο λεία και επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκεύασμα αυτό, τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Επίσης, το επίπεδο του παρασκευάσματος, πρέπει να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου του απαριθμητή. Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα θ/min , την ίδια στιγμή περιστρέφεται και το επίπεδο του δείγματος, με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση με το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή^[16]. Με αυτή την κίνηση, ο απαριθμητής σχηματίζει ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως επίσης και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Έτσι γίνεται η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X, ώστε να πληρούται η εξίσωση του Bragg. Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-X με σταθερή κατά περίπου 170° , γίνεται δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών. Το ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κάθε κρυσταλλικής ουσίας, είναι χαρακτηριστικό γι'αυτή και έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε της κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος.

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD) τύπου D8-Advance της Bruker AXS (Εικόνα 4) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 4 Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (XRF)

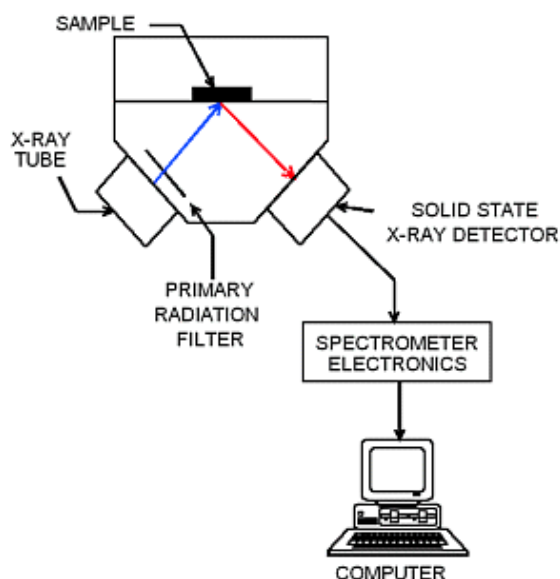
Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Η μέθοδος XRF βρίσκει εφαρμογή σε πολλά πεδία, όπως στη γεωλογία, την ορυκτολογία, τη μεταλλουργία, την επιστήμη υλικών κ.α. Με τη μέθοδο XRF μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση όλων των στοιχείων με ατομικό βάρος μεγαλύτερο του αργιλίου. Η ανάλυση είναι πολύ γρήγορη και εξαιρετικά αξιόπιστη, προσφερόμενη για μεγάλο αριθμό μετρήσεων δειγμάτων γνωστής σύνθεσης. Η απαιτούμενη ελάχιστη ποσότητα δείγματος είναι 5-10g. Το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης της συσκευής εξαρτάται από την ανάλυση των στοιχείων και μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 1-100ppm, σύμφωνα με τα στοιχεία που μετρήθηκαν και την συνολική χημική σύσταση του δείγματος. Η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων Χ) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα. Οι ακτίνες-Χ αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματός τους αλληλοκαλύπτεται με την ακτινοβολία-γ και τις μικρού μήκους κύματος υπεριώδεις ακτίνες. Το φάσμα τους αποτελείται από το συνεχές και το χαρακτηριστικό, με σχετικά λίγες συγκεκριμένες τιμές.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας

και κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας. Ταυτόχρονα έχουμε εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων-X. Με την παραπάνω διαδικασία στο φάσμα ακτίνων-X έχουμε την εμφάνιση χαρακτηριστικών μηκών κύματος. Το μήκος κύματος οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή της προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X, γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Οι βασικές μονάδες ενός συστήματος φασματομετρίας ακτίνων-X φθορισμού είναι μια λυχνία παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας ή ραδιενεργός πηγή, ένα φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας, ένας ευθυγραμμιστής, ο αναλυτής κρύσταλλος και ο ανιχνευτής^[18].

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της ανάλυσης. Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Η περιεκτικότητα του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα είναι συνδεδεμένη με την ένταση των ακτίνων-X για κάθε ανάκλαση.



Σχήμα 4

Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ακτίνων-X (ΠΗΓΗ:ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ)

Για τη χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF), χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker (Εικόνα 5) του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5 Φασματοσκόπιο ακτίνων -Χ φθορισμού του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (ΤΟC)

Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα στηρίζεται στην καύση του δείγματος από το διερχόμενο θερμό ρεύμα O_2 και την παραγωγή οξειδίων (αέρια καύσης) τα οποία οδηγούνται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα όπου διασπώνται και μετατρέπονται σε άτομα που διαχωρίζονται στη συνέχεια μέσα σε μία χρωματογραφική στήλη, η οποία στο τέλος της συνδέεται με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας [Thermo Electron, 2004, Schumacher, 2002].

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα με το όργανο CHNS-O Analyzer, Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (Εικόνα 6).



Εικόνα 6

Η συσκευή CHNS-O Analyzer, Flash 2000 της Ερευνητικής Μονάδας Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του Πολυτεχνείου Κρήτης

Για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πρότυπα δείγματα:

Πρότυπο δείγμα: BBOT STANDARD CHNS 2G (BN/144238)

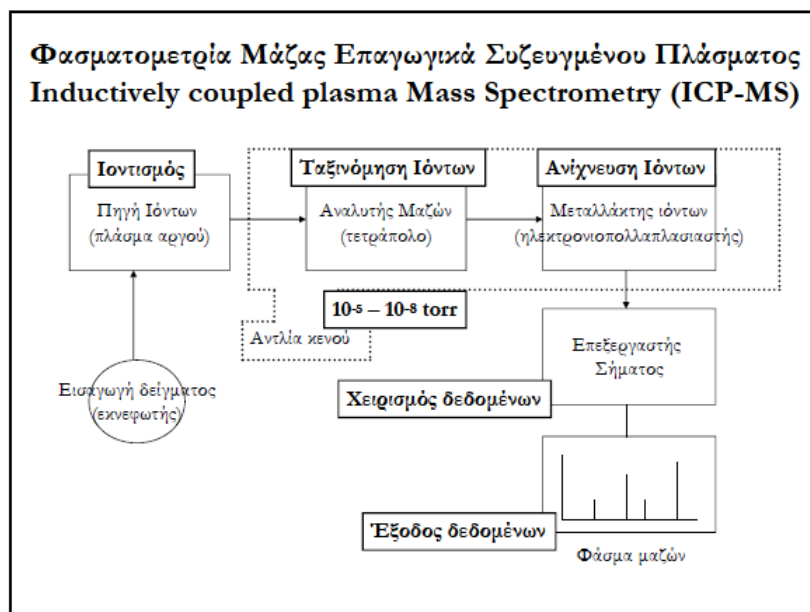
Πρότυπα δείγματα: EDTA (Leco Cor.) με 2,06% C, 4,10% C και 6,00% C.

Καθώς και τα πρότυπα δείγματα αναφοράς GXR2 και GXR6 πρότυπα εδαφικά δείγματα (Standard Reference Soil Samples) από την Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ.

3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ

ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP-MS)

Η φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα χρησιμοποιεί ως μέσο διέγερσης του δείγματος πλάσμα αργού, το οποίο έχει εξαιρετική σταθερότητα, σε αντίθεση με τις παλαιότερες φασματοσκοπικές τεχνικές εκπομπής (τόξου και εκκενώσεως). Είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης με την οποία είναι δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός μέχρι και 60 στοιχείων, με υψηλή ευαισθησία και ασυνήθιστα μεγάλη γραμμική αναλυτική περιοχή. Το πλάσμα σχηματίζεται με τη δίοδο υψηλής καθαρότητας αργού μεταξύ του μεσαίου και εσωτερικού σωλήνα ενός συστήματος τριών ομόκεντρων σωλήνων από χαλαζία. Το αέριο ιονίζεται, καθώς διέρχεται από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, που δημιουργείται από ένα επαγωγικό πηνίο ραδιοκυμάτων (27MHz), και το δημιουργούμενο πλάσμα έχει θερμοκρασία 6000-10000° K. Επιπλέον το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα αργού συντηρώντας έτσι το πλάσμα. Ένα δεύτερο ψυκτικό ρεύμα αργού διέρχεται ελικοειδώς μεταξύ του μεσαίου και εξωτερικού σωλήνα για να ψύξει το μεσαίο σωλήνα και να τον προφυλάξει από το πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας που περιέχει. Τα προς ανάλυση υγρά δείγματα εισάγονται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol)^[19,20].



Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης του ICP, το σύστημα εισαγωγής των ιόντων, ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων, το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η τεχνική ICP-MS έχει αρκετά πλεονεκτήματα στα οποία ανήκουν η ταχεία πολυστοιχειακή ανάλυση, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης ($< \text{ppt}$), η δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης, η μεγάλη γραμμική περιοχή, η μεγάλη ταχύτητα (10800 αναλύσεις ανά 8h) και η απλότητα φασμάτων. Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι οι ισοβαρείς παρεμποδίσεις και το υψηλό κόστος λειτουργίας^[21].

Οι αναλύσεις έγιναν με το όργανο ICP-MS 7500cx της Agilent Technologies (Εικόνα 7) στο εργαστήριο υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και το πρότυπο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων είναι το πρότυπο εδαφικό δείγμα (*Standard Reference Soil Samples*) GXR1 από την Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ στο οποίο και ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε και στα υπόλοιπα δείγματα.

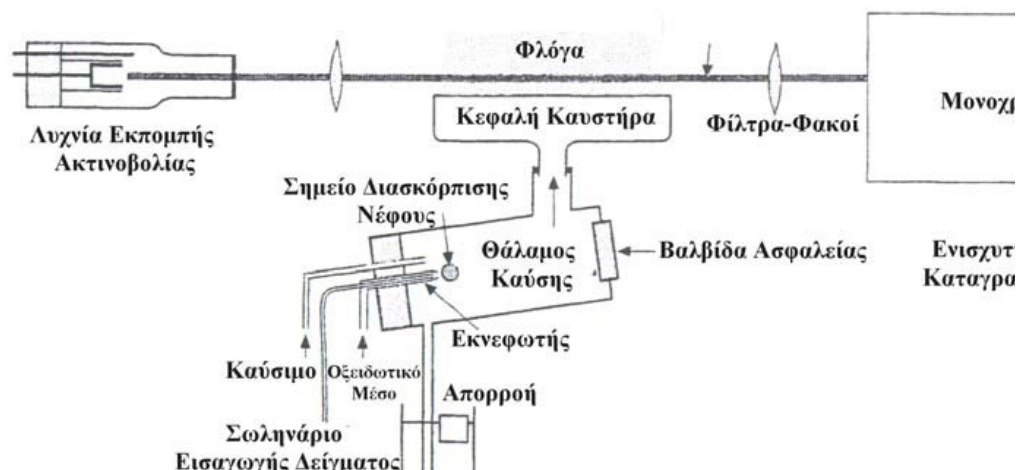


Εικόνα 7 Η συσκευή 7500 series cx του εργαστηρίου υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης

3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού κ.α. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα του προς ανάλυση συστατικού στη θεμελιώδη κατάσταση. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μια πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία. Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία^[21].



Εικόνα 8 Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στον καυστήρα. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log(P_0/P) = -\log(T) = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Όπου : A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, P_0 η ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας, T η διαπερατότητα, b η απόσταση που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας, ε η μοριακή απορροφητικότητα, C συγκέντρωση^[18].

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N_2O). Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα με το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση. Δοκιμάζοντας ένα πρότυπο διάλυμα προσπαθούμε να πετύχουμε τη μέγιστη απορρόφηση.

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας μπορεί να προκαλέσει ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή. Τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που

χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα και στα πρότυπα διαλύματα^[20].

Για την προετοιμασία των δειγμάτων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία και τα ίδια πρότυπα αναφοράς με αυτή που πραγματοποιήθηκε για την φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Elmer A Analyst 100 (Εικόνα 9).



Εικόνα 9 Η συσκευή Elmer A Analyst 100 του εργαστηρίου Γεωχημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης

3.6 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ

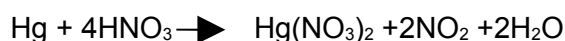
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΨΥΧΡΩΝ ΑΤΜΩΝ

Η μέθοδος φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών είναι ευρέως διαδεδομένη και είναι η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του υδραργύρου (Hg) σε πολλά περιβαλλοντικά δείγματα.

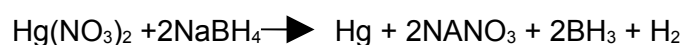
Η μέθοδος των ψυχρών ατμών είναι παραλλαγή της κλασσικής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ατομοποίηση χωρίς φλόγα που εφαρμόζεται αποκλειστικά στον προσδιορισμό του Hg. Αρχή της μεθόδου είναι η μετατροπή του Hg, από τις διάφορες μορφές του μέσα σε ένα υγρό δείγμα, πρώτα σε δισθενή Hg(II) με τη δράση μιας οξειδωτικής ουσίας, και στη συνέχεια σε στοιχειακό Hg(O) με τη δράση κάποιου αναγωγικού αντιδραστηρίου. Ο στοιχειακός υδράργυρος (ψυχροί ατμοί) στη συνέχεια μεταφέρεται από ρεύμα αδρανούς αερίου σε κατάλληλη

διάταξη του οργάνου όπου απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 253,65nm. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται δυναμική αφού περιλαμβάνει συνεχή μεταφορά μάζας ατμών υδραργύρου από την υγρή στην αέρια φάση σε σχέση με το χρόνο και το χώρο της συσκευής^[22].

Το νιτρικό οξύ που προστέθηκε στα δείγματα επιτυγχάνει την οξειδωση του υδραργύρου προς τη δισθενή μορφή του.



Η αναγωγή των ιόντων υδραργύρου πραγματοποιήθηκε με το βόριο υδρίδιο του νατρίου.



Η διάταξη ενός συστήματος προσδιορισμού υδραργύρου με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών είναι γενικά απλή. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι το δοχείο αντίδρασης-έκλουσης, μια αντλία για την απαέρωση του δείγματος μετά την αναγωγή των ιόντων, η κυψελίδα συνεχούς ροής, μια λυχνία υδραργύρου και ένα φασματοφωτόμετρο, ώστε να επιτυγχάνονται χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, να υπάρχει καλύτερος έλεγχος της διάταξης, ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επαναληψιμότητα του συστήματος^[23].

3.7 ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ *I*geo ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΕF

Για τις υψηλές τιμές Hg που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα προσδιορίστηκαν δύο συντελεστές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην Περιβαλλοντική Γεωχημεία σαν δείκτες περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Ο Δείκτης Γεωσυσσώρευσης *I*geo εκφράζει το μέγεθος της ρύπανσης σε μία περιοχή μελέτης και κλιμακώνεται σε επτά επίπεδα από το μηδέν μέχρι το έξι, με αυξανόμενο βαθμό ρύπανσης (Πίνακας 1). Η τάξη 0 αφορά τις μη επιβαρυνμένες περιοχές (αρνητικές τιμές *I*geo) και η τάξη 6 αφορά τις εξαιρετικά ρυπασμένες περιοχές (τιμές *I*geo>5)^[24].

Πίνακας 1 Ταξινόμηση του δείκτη Igeo και βαθμός επιβάρυνσης.

Igeo	Igeo-τάξη	Βαθμός Επιβάρυνσης
>5	6	Ρυπασμένη περιοχή
4-5	5	Έντονα επιβαρυμένη έως ρυπασμένη περιοχή
3-4	4	Έντονα επιβαρυμένη περιοχή
2-3	3	Ελαφρά έως έντονα επιβαρυμένη περιοχή
1-2	2	Ελαφρά επιβαρυμένη περιοχή
0-1	1	Μη επιβαρυμένη έως ελαφρά επιβαρυμένη περιοχή
<0	0	Μη επιβαρυμένη περιοχή

Για τον προσδιορισμό του Δείκτη Igeo χρησιμοποιείται ο τύπος του Müller:

$$Igeo = \log_2 \left(\frac{C_n}{(1,5 * B_n)} \right)$$

όπου C_n είναι η μετρούμενη συγκέντρωση του στοιχείου n στο δείγμα στην κοκκομετρική τάξη <2 μm (άργιλος), B_n είναι η γεωχημική συγκέντρωση του στοιχείου n για τον “μέσο σχιστόλιθο” και 1,5 ο συντελεστής διόρθωσης της μάζας του υποβάθρου (background matrix correction factor) λόγω λιθογενικών επιδράσεων^[25].

Όσον αφορά τον δεύτερο δείκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης και την σχετική θεωρία του, ο Παράγοντας Εμπλουτισμού EF εκφράζει τον σχετικό εμπλουτισμό ενός δείγματος σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο ως προς τον στερεό φλοιό της γης. Στην ουσία δίνει τη δυνατότητα να γίνει διάκριση ανάμεσα στις ανθρωπογενείς και τις φυσικές πηγές του στοιχείου στα εδαφικά υλικά, θεωρώντας ότι στις φυσιολογικές συνθήκες ιζηματογένεσης υπάρχει μία γραμμική σχέση που συνδέει ένα στοιχείο αναφοράς RE (*Reference Element*) με το στοιχείο ενδιαφέροντος. Αν λοιπόν η συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς μεταβληθεί με έναν παράγοντα (κοκκομετρία ή άλλα φυσικά φαινόμενα), τότε και οι συγκεντρώσεις όλων των άλλων στοιχείων θα μεταβληθούν με τον ίδιο παράγοντα. Για την κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων επιλέγεται συνήθως σαν στοιχείο αναφοράς το Al. Το συγκεκριμένο στοιχείο υπάρχει στα εδαφικά δείγματα σε υψηλές συγκεντρώσεις, δεν επηρεάζεται τόσο από τις ανθρωπογενείς συνεισφορές ούτε επιμολύνεται από τις συνθήκες δειγματοληψίας,

προσδιορίζεται εύκολα και το βασικότερο αναπαριστά την μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά ^[26].

Ο παράγοντας εμπλουτισμού EF υπολογίζεται από τη σχέση:

$$EF_{crust} = \frac{\left(\frac{X}{RE}\right)_{sample}}{\left(\frac{X}{RE}\right)_{crust}}$$

όπου X η συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα και στον φλοιό και RE η συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς στο δείγμα και στον φλοιό. Για τιμές EF<1 δεν παρατηρείται κάποιος εμπλουτισμός του στοιχείου στο δείγμα, για τιμές EF<3 υπάρχει ένας ελάχιστος εμπλουτισμός, για τιμές EF = 3-5 παρατηρείται μέτριος εμπλουτισμός, για τιμές EF = 5-10 παρατηρείται σχετικά σοβαρός εμπλουτισμός, για τιμές EF = 10-25 παρατηρείται σοβαρός εμπλουτισμός, για τιμές EF = 25-50 παρατηρείται πολύ σοβαρός εμπλουτισμός, ενώ για τιμές EF>50 γίνεται λόγος για εξαιρετικά σοβαρό εμπλουτισμό του στοιχείου στο εδαφικό δείγμα^[27].

3.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΑ ΥΠΟΛΟΙΠΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΘΕΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Για την διερεύνηση της συσχέτισης ανάμεσα στον Hg και στα υπόλοιπα προσδιορισθέντα στοιχεία χρησιμοποιήθηκε ο λεγόμενος Συντελεστής Γραμμικής Συσχέτισης (Linear Correlation Coefficient) ή Συντελεστής Pearson r. Ο συντελεστής αυτός δείχνει τον βαθμό συνάφειας ή αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο μεταβλητές και αποκαλύπτει το κατά πόσο οι δύο περιοχές δεδομένων μεταβάλλονται μαζί, δηλαδή κατά πόσο μεγάλες τιμές της πρώτης μεταβλητής σχετίζονται με μεγάλες τιμές της δεύτερης μεταβλητής (θετική συσχέτιση, 0<r<1), κατά πόσο μικρές τιμές της μίας σχετίζονται με μεγάλες τιμές της άλλης (αρνητική συσχέτιση, -1<r<0) ή κατά πόσο οι τιμές των δύο μεταβλητών είναι άσχετες μεταξύ τους (σχεδόν μηδενική συσχέτιση, r~0). Σε αντίθεση με την συνδιακύμανση, ο συντελεστής συσχέτισης κλιμακώνεται ούτως ώστε η τιμή του να είναι ανεξάρτητη από τις μονάδες στις οποίες εκφράζονται οι δύο μεταβλητές μέτρησης και κυμαίνεται μεταξύ των τιμών -1 και 1. Σημειώνεται ότι η ύπαρξη έντονης συνάφειας ή συσχέτισης (r =1, -1) ανάμεσα σε δύο μεταβλητές δεν συνεπάγεται απαραίτητα και

την ύπαρξη μίας συναρτησιακής σχέσης μεταξύ τους^[28]. Για δύο μεταβλητές X και Y μεγέθους n, ο συντελεστής συσχέτισης ορίζεται ως εξής:

$$r(X,Y) = r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i) * (\sum_{i=1}^n y_i)}{[\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}] * [\sqrt{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2}]}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τον Ιούνιο του 2010 πραγματοποιήθηκε για της ανάγκες της παρούσας διπλωματικής δειγματοληψία 9 αντιπροσωπευτικών δειγμάτων επιφανειακών εδαφικών υλικών και θαλάσσιων ιζημάτων από περιοχές των Χανίων (Εικόνα 10) με σκοπό τον προσδιορισμό του συνολικού υδραργύρου και της περιεκτικότητας τους σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.

Τα πρώτα δύο δείγματα (**S1,S2**) πάρθηκαν από την περιοχή Καλάμι έξω από την πόλη των Χανίων και πρόκειται για θαλάσσια ιζήματα ενώ η συλλογή του εδαφικού δείγματος **S3** έγινε από τον ευρύτερο κόλπο Σούδας. Στη συνέχεια από την περιοχή Νεώρια Χανίων συλλέχθηκαν τέσσερα δείγματα. Το **N1** και το **N3** όπου πρόκειται για θαλάσσιο ίζημα και έδαφος αντίστοιχα και από μια περιοχή κοντά στο φάρο το εδαφικό δείγμα **N4** και το θαλάσσιο ίζημα **N2**.

Ακόμα το δείγμα **O1** (θαλάσσιο ίζημα) πάρθηκε από τον μικρό κολπίσκο στην Ακτή Κανάρη κοντά στον ναυτικό όμιλο Χανίων και τέλος το δείγμα **K1** (θαλάσσιο ίζημα) από την περιοχή Κούμ Καπί. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα δείγματα που συλλέχθηκαν.



Εικόνα 10 Περιοχές δειγματοληψίας

Πίνακας 2
Δείγματα που συλλέχθηκαν

S1 (ΚΑΛΑΜΙ)	Θαλάσσιο ίζημα
S2 (ΚΑΛΑΜΙ)	Θαλάσσιο ίζημα
S3 (ΣΟΥΔΑ)	έδαφος
O1 (ΑΚΤΗ ΚΑΝΑΡΗ)	Θαλάσσιο ίζημα
N1 (ΝΕΩΡΙΑ)	Θαλάσσιο ίζημα
N2 (ΝΕΩΡΙΑ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΦΑΡΟ)	Θαλάσσιο ίζημα
N3 (ΝΕΩΡΙΑ)	έδαφος
N4 (ΝΕΩΡΙΑ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΦΑΡΟ)	έδαφος
K1 (ΚΟΥΜ ΚΑΠΙ)	Θαλάσσιο ίζημα

Η συλλογή των εδαφικών υλικών έγινε με σπάτουλα ενώ των θαλάσσιων ιζημάτων με ειδικό δειγματολήπτη και όλα τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο μέσα σε πλαστικές σακούλες. Η επεξεργασία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση των προσδιορισμών είχε ως εξής: μετά την αεροξήρανση των δειγμάτων και αφού απομακρύνθηκαν κλαδιά και τυχόν φύλλα που υπήρχαν στα δείγματα έγινε κοσκίνιση όλων των δειγμάτων με κόσκινο των 2mm και αντιπροσωπευτικό δείγμα από το καθένα λειοτριβήθηκε στους πλανητικούς μύλους του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και χρησιμοποιήθηκε για την ορυκτολογική ανάλυση και την χημική ανάλυση των κύριων στοιχείων, ενώ μικρή ποσότητα λειοτριβήθηκε με το χέρι σε αχάτινο γουδί, για την

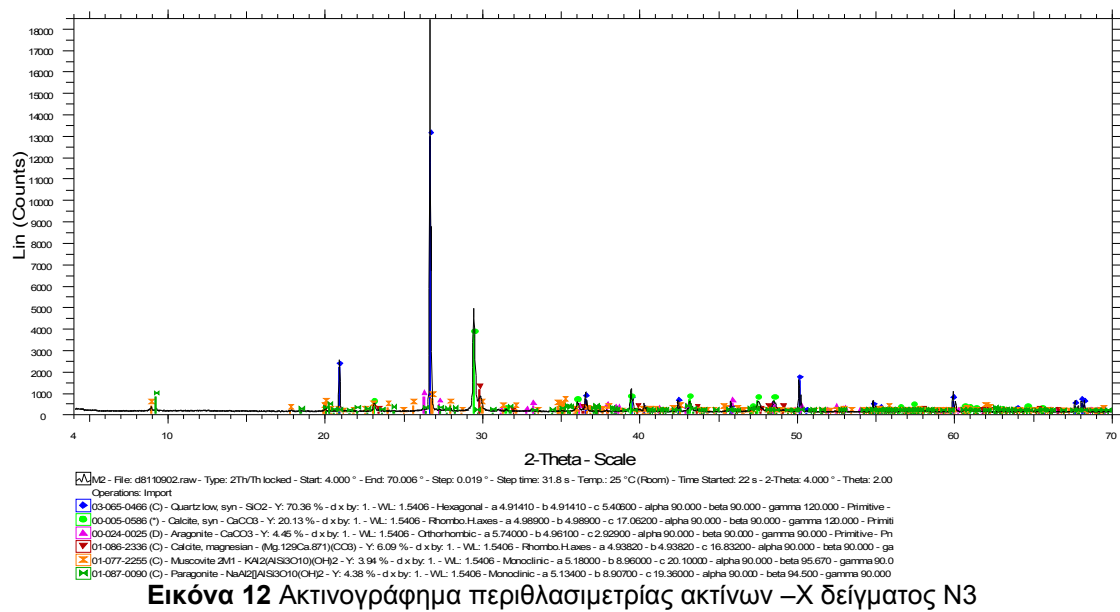
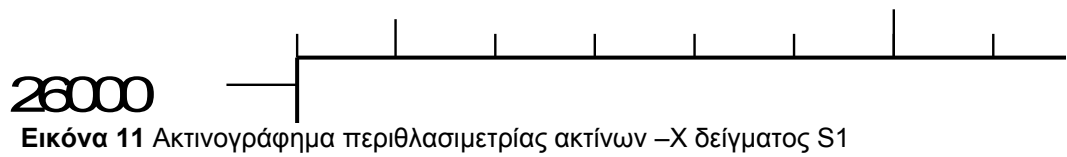
αποφυγή θέρμανσης του δείγματος και χρησιμοποιήθηκε για τους προσδιορισμούς των ιχνοστοιχείων. Για την προετοιμασία των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος μετά τη λειοτρίβησή τους ποσότητα της τάξης των 0,1 γραμμαρίων τοποθετήθηκε σε ειδικά αυτόκλειστα δοχεία από Teflon και προστέθηκε σε κάθε δείγμα 5mL HCl, 5mL HNO₃ και 1 mL H₂O₂. Τα δοχεία σφραγίστηκαν καλά και τοποθετήθηκαν για μιάμιση ώρα συνολικά σε φούρνο μικροκυμάτων του εργαστηρίου. Στη συνέχεια έγινε διήθηση και αραίωση σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Ενώ για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα σε όλα τα δείγματα έγινε απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα αναμιγνύοντας τα με υδροχλωρικό οξύ (**HCl 5%**). Τα δείγματα θερμάνθηκαν και όταν σταμάτησαν να αναβράζουν έγινε διήθηση σε ηθμό γνωστής μάζας και στη συνέχεια έκπλυση με απιονισμένο νερό μέχρι το pH του διηθήματος να φτάσει το 5,5-6 και στη συνέχεια μετά από 48h αφού τα δείγματα αεροξηράνθηκαν η μάζα τους προσδιορίστηκε πάλι^[29,30]. Για τον έλεγχο της ποιότητας των αναλύσεων στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα δείγματα αναφοράς GXR2, GXR6 και GXR1 πρότυπα εδαφικά δείγματα (*Standard Reference Soil Samples*) από την Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ. Το GXR1 χρησιμοποιήθηκε στις μεθόδους προσδιορισμού υδραργύρου λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε υδράργυρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD, η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων απαρτίζεται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, δολομίτη) και χαλαζία που είναι πολύ συνήθη σε δείγματα εδαφών και θαλάσσιων ιζημάτων. Πιο αναλυτικά, στα δείγματα S1 και S2 η κύρια κρυσταλλική φάση είναι ο χαλαζίας ενώ περιέχουν σημαντικά ποσοστά ασβεστίτη καθώς επίσης και ένα μικρό ποσοστό μοσχοβίτη. Το δείγμα S3 περιέχει μεγάλο ποσοστό χαλαζία και σημαντικό ποσοστό ασβεστίτη. Τα δείγματα O1 και N1 έχουν κύρια κρυσταλλική φάση επίσης το χαλαζία και περιέχουν ακόμα ποσοστό δολομίτη και αραγωνίτη καθώς επίσης και ποσοστό μοσχοβίτη και μαγνησιούχου ασβεστίτη αντίστοιχα. Τα δείγματα K1 και N2 περιέχουν υψηλό ποσοστό χαλαζία, σημαντικό ποσοστό ασβεστίτη όπως επίσης και ποσοστά μαγνησιούχου ασβεστίτη, μοσχοβίτη και αραγωνίτη. Το δείγμα N4 περιέχει χαλαζία, ασβεστίτη, αραγωνίτη και ανορθίτη και τέλος το δείγμα N3 περιέχει υψηλά ποσά χαλαζία, σημαντικό ποσοστό ασβεστίτη όπως επίσης και ποσοστό σε αραγωνίτη, μοσχοβίτη και μαγνησιούχο ασβεστίτη ενώ είναι και το μοναδικό δείγμα στο οποίο εντοπίστηκε μικρό ποσοστό παραγωνίτη.

Παρουσιάζονται ενδεικτικά δυο ακτινογραφήματα των δειγμάτων S1 (Εικόνα 11) και N3 (Εικόνα 12). Τα ακτινογραφήματα των υπόλοιπων δειγμάτων βρίσκονται στο παράρτημα.



5.2 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Με την ανάλυση των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία με φασματομετρία ακτίνων-Χ προέκυψε ο παρακάτω πίνακας:

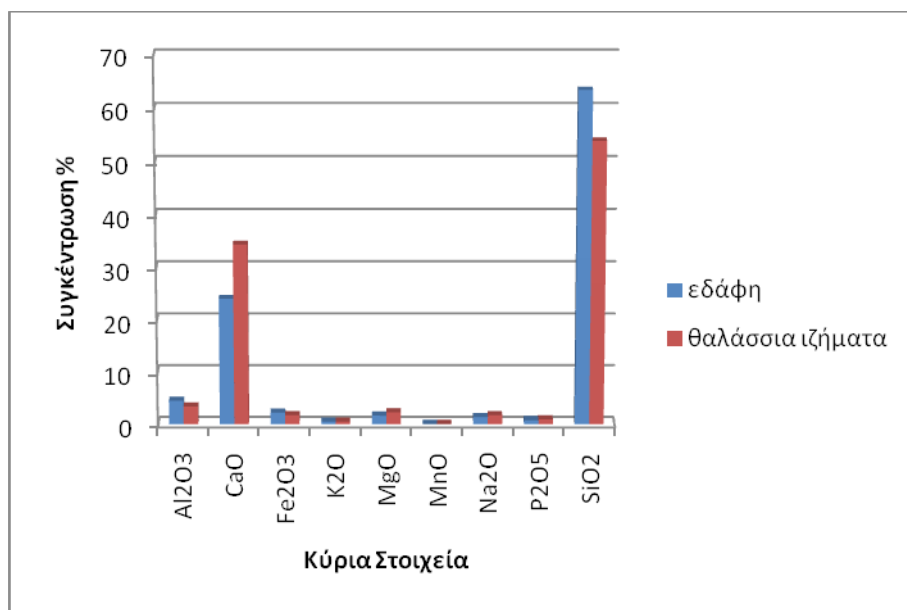
Πίνακας 3 Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία

Δείγμα	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	MnO %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Loi %	Σύνολο %
S1	5.21	16.18	2.65	0.68	0.50	0.02	0.10	0.19	65.07	10.28	100.88
S2	4.95	14.65	2.46	0.60	0.40	0.02	0.09	0.17	67.55	10.6	101.49
S3	4.96	8.71	2.5	0.51	0.33	0.02	0.1	0.2	56.37	26.31	100.01
O1	1.91	23.47	0.9	0.27	1.74	0.02	1.75	0.73	35.89	33.31	99.99
N1	1.77	36.00	0.88	0.37	3.06	0.01	1.77	1.07	26.44	28.66	100.03
N2	1.51	35.00	0.9	0.27	2.31	0.02	1.75	1.00	23.59	35.26	101.61
N3	3.42	21.03	1.20	0.30	1.52	0.03	1.50	0.81	45.56	26.12	101.49
N4	1.64	26.00	1.07	0.24	2.00	0.02	1.58	0.81	43.00	23.62	99.98
K1	1.67	33.55	0.80	0.29	2.35	0.02	2.37	1.02	48.31	10.5	100.88

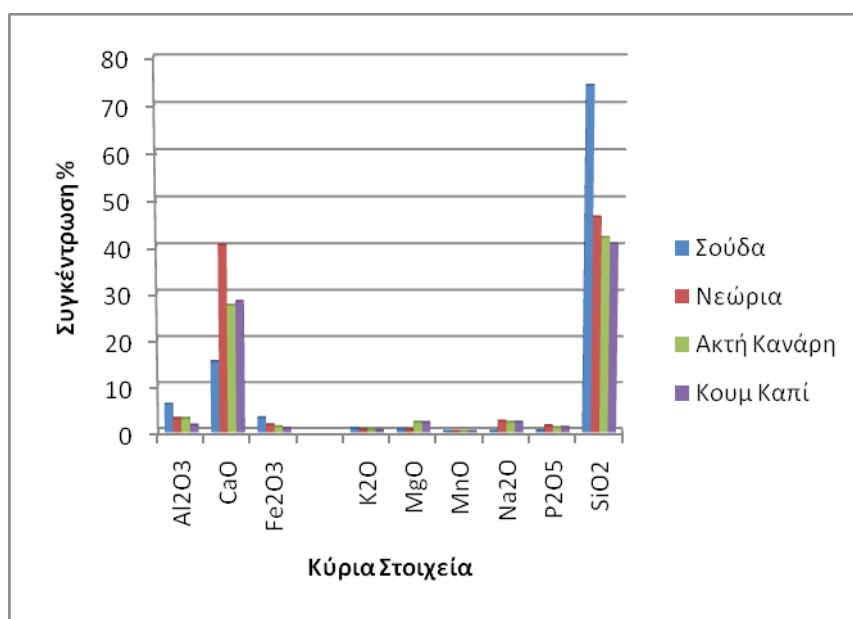
* LOI = loss on ignition

Παρατηρώντας τον πίνακα 3 διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για δείγματα πλούσια σε πυρίτιο και ασβέστιο καθώς οι περιεκτικότητες του CaO και SiO₂ είναι υψηλές. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε CaO κυμαίνεται από 8,71-33,55 % ενώ για το SiO₂ από 23,59 έως 67,55 %.

Για την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία έγινε στατιστική σύνοψη και προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 1 Περιεκτικότητα των εδαφών και των θαλάσσιων ιζημάτων σε κύρια στοιχεία



Διάγραμμα 2 Περιεκτικότητα των περιοχών δειγματοληψίας σε κύρια στοιχεία

Από τα διαγράμματα 1 και 2 παρατηρούμε ότι τα εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) από τα θαλάσσια ιζήματα καθώς και ότι η περιοχή της Σούδας έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε SiO₂ σε σύγκριση με τις υπόλοιπες περιοχές. Επίσης η περιοχή της Σούδας εμφανίζει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Οι τιμές περιεκτικότητας στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία κυμαίνονται κατά μέσο όρο στα ίδια επίπεδα.

5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο οργανικός άνθρακας που μετρήθηκε μετά την επίδραση στα δείγματα του υδροχλωρικού οξέος για την απομάκρυνση των ανόργανων ουσιών.

Πίνακας 4 Περιεκτικότητα δειγμάτων σε οργανικό άνθρακα

Δείγμα	TOC % με επίδραση HCl
S1	0,02
S2	0,04
S3	0,80
O1	0,41
N1	0,20
N2	0,29
N3	0,39
N4	0,43
K1	0,38

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε οργανικό άνθρακα κυμαίνεται από 0,02 έως 0,8 % με το δείγμα S3 να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή ενώ την χαμηλότερη το δείγμα S1.

Ακόμα έγινε διερεύνηση της συσχέτισης ανάμεσα στον υδράργυρο (Hg) και τον ολικό οργανικό άνθρακα με τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης που αναλύεται και διαπιστώθηκε ότι η ύπαρξη του υδραργύρου δεν σχετίζεται με την ύπαρξη του άνθρακα, δηλαδή σε περίπτωση υψηλών τιμών υδραργύρου δεν είναι απαραίτητο ότι θα υπάρχουν και υψηλές τιμές άνθρακα ή και το αντίθετο.

5.4 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Με την φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 5 που ακολουθεί. Οι συγκεντρώσεις βρίσκονται σε ppm (mg/kg) και αναφέρονται στη στερεή ξηρή μάζα των δειγμάτων.

Πίνακας 5 Περιεκτικότητα δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία

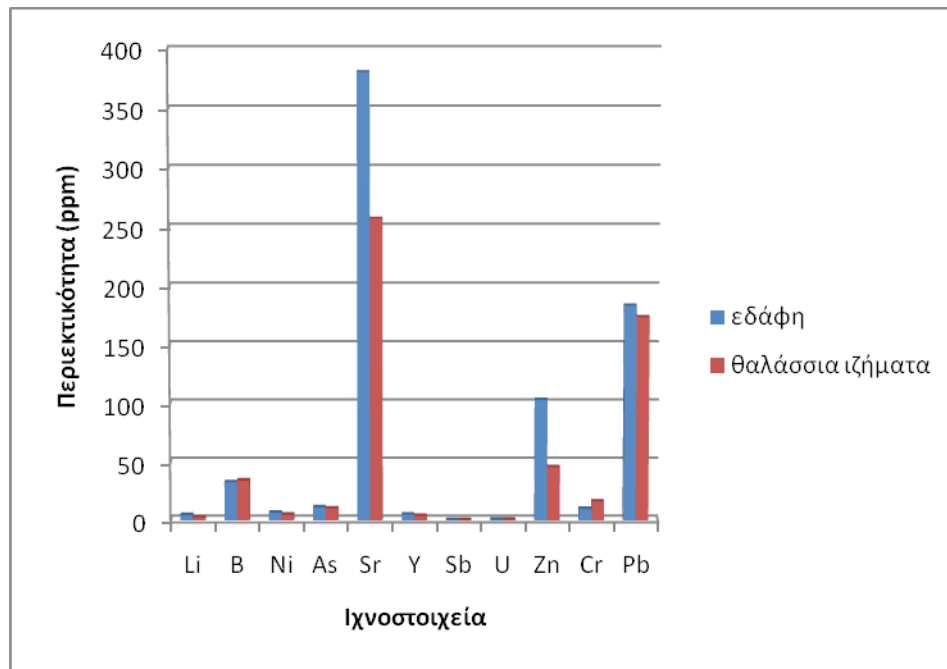
Δείγμα	Li* ppm	B* ppm	Ni* ppm	As* ppm	Se* ppm	Sr* ppm	Y* ppm	Cd* ppm	Sb* ppm	U* ppm	Zn** ppm	Cr** ppm	Pb** ppm
S1	3,3	22,5	6,4	12,3	<DL	133,4	2,9	<DL	0,3	0,3	34,0	11,5	117,8
S2	3,2	23	6,3	12,0	<DL	128,8	2,9	<DL	0,2	0,3	22,4	6,5	118,8
S3	9,1	41,6	13,3	14,0	<DL	83,7	5,1	<DL	0,3	0,3	84,7	8,2	127,5
O1	1,9	23,7	3,1	7,0	<DL	249,8	3,0	<DL	0,3	0,4	52,0	54,5	197,7
N1	1,5	84,9	1,8	5,7	<DL	348,7	2,6	<DL	0,1	0,6	30,0	7,5	202,0
N2	2,7	19,6	6,4	12,0	<DL	208,0	5,4	<DL	0,4	0,5	99,5	8,7	178,4
N3	2,2	32,6	3,5	9,9	<DL	419,0	5,0	<DL	0,2	0,6	54,8	7,5	206,9
N4	2,2	24,2	2,6	9,3	<DL	639,8	4,7	<DL	0,1	0,7	170,4	13,3	216,4
K1	1,7	31,6	4,3	11,4	<DL	475,6	6,1	<DL	0,3	0,6	36,0	8,2	227,7

< DL = Below Detection Limit = κάτω από το όριο ανίχνευσης

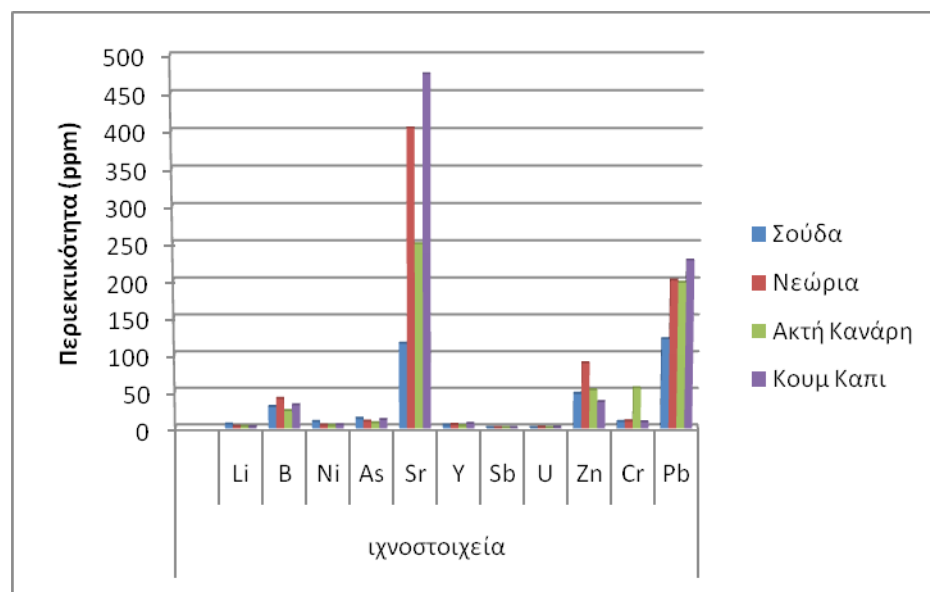
* Μέτρηση με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

** Μέτρηση με φασματομετρία ατομικής απορρόφηση

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία:



Διάγραμμα 3 Περιεκτικότητα των εδαφών και των θαλάσσιων ιζημάτων σε ιχνοστοιχεία



Διάγραμμα 4 Περιεκτικότητα των διαφόρων περιοχών δειγματοληψίας σε ιχνοστοιχεία

Στο διάγραμμα 3 παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα των θαλάσσιων ιζημάτων και των εδαφών σε ιχνοστοιχεία κατά μέσο όρο κυμαίνεται στις ίδιες τιμές εάν εξαιρέσουμε την περιεκτικότητα τους σε ψευδάργυρο (Zn) και στρόντιο (Sr) όπου όπως φαίνεται τα εδάφη εμφανίζουν υψηλότερες τιμές.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4 διακρίνουμε ότι πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε στρόντιο (Sr) συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές παρουσιάζουν το Κουμ Καπί και τα Νεώρια, ενώ η Ακτή Κανάρη και τα Νεώρια εμφανίζουν υψηλές τιμές σε χρώμιο (Cr) και ψευδάργυρο (Zn) αντίστοιχα.

5.5 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΕ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟ (Hg)

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε υδράργυρο μετρήθηκε με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή ψυχρών ατμών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 6 Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg

Δείγμα	Hg (ppm)*	Hg (ppm)**
S1	0,6	0,4
S2	0,4	0,2
S3	0,9	0,6
O1	0,7	0,3
N1	0,7	0,9
N2	0,6	1,3
N3	1,2	1,6
N4	0,8	1,0
K1	1,4	1,3

* φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

** φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή ψυχρών ατμών

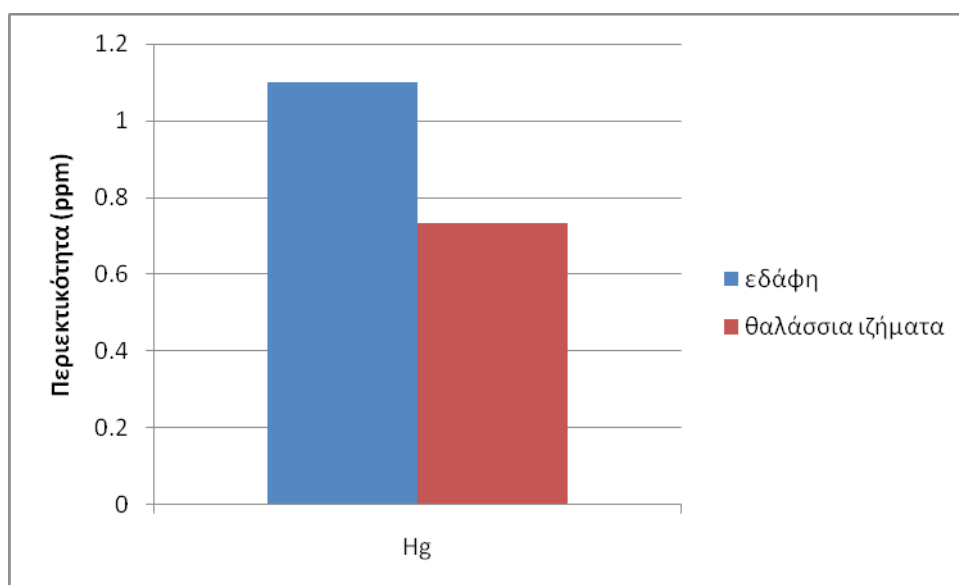
Όπως φαίνεται και στον πίνακα οι τιμές του υδραργύρου που μετρήθηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή ψυχρών ατμών κυμαίνονται από 0,2 έως 1,6 ppm με μέσο όρο 0,850 ppm. Τις σχετικά χαμηλότερες τιμές τις παρουσιάζουν τρία δείγματα το S1, το S2 και το O1 με τιμές 0,2, 0,3 και 0,4 ppm αντίστοιχα. Τα δύο πρώτα δείγματα πάρθηκαν από την περιοχή Καλάμι ενώ το O1 από την περιοχή Ακτή Κανάρη στα Χανιά. Τα δείγματα που παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου είναι τα S3, N1 και N4 με 0,6, 0,9 και 0,9

ppm αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά από την ευρύτερη περιοχή της Σούδας για το S3 ενώ το N1 και N2 συλλέχθηκαν από την περιοχή Νεώρια στα Χανιά. Τα δείγματα N2, K1 και N3 παρουσιάζουν τις πιο υψηλές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου μεγαλύτερες από 1 ppm. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα N2 το οποίο είναι από την περιοχή Νεώρια έχει συγκέντρωση 1,3 ppm. Το δείγμα K1 από την περιοχή Κούμ Καπί έχει επίσης 1,3 ppm ενώ το δείγμα N3 από την περιοχή Νεώρια Χανίων έχει συγκέντρωση 1,6 ppm.

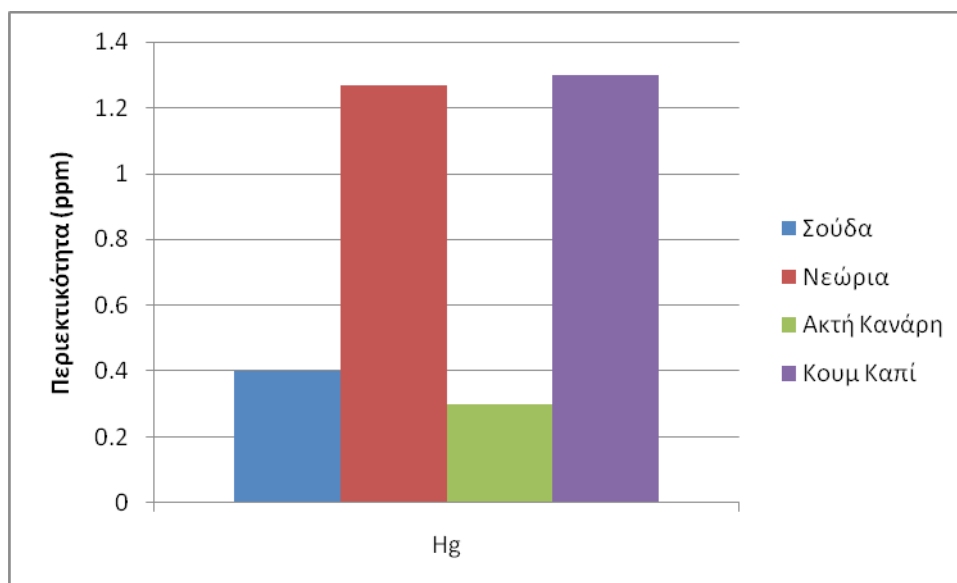
Οι τιμές αυτές συγκέντρωσης υδραργύρου είναι πολύ πιθανόν να έχουν προκληθεί από ανθρωπογενείς παράγοντες καθώς η γεωλογία της περιοχής δεν δικαιολογεί τέτοιες τιμές.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων μέτρησης Hg στα δείγματα (ICP-MS, φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή ψυχρών ατμών) παρατηρούμε ότι η απόκλιση στις μετρήσεις είναι ικανοποιητική οπότε και τα αποτελέσματα των μετρήσεων επαληθεύονται.

Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται σύγκριση όσον αφορά τη συγκέντρωση του υδραργύρου ανάμεσα στα θαλάσσια ιζήματα και στα εδάφη (Διάγραμμα 5) καθώς και ανάμεσα στις περιοχές των Χανίων που έγινε δειγματοληψία (Διάγραμμα 6).



Διάγραμμα 5 Περιεκτικότητα σε Hg των εδαφών και των θαλάσσιων ιζημάτων



Διάγραμμα 6 Περιεκτικότητα σε Hg για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας

Όπως παρατηρείται κατά μέσο όρο τα εδάφη παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε υδράργυρο (Hg) ενώ τις υψηλότερες συγκεντρώσεις υδραργύρου τις εμφανίζουν οι περιοχές Νεώρια και Κούμ Καπί.

5.6 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΑ ΥΠΟΛΟΙΠΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΘΕΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Προέκυψε ότι στα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ο υδράργυρος (Hg) είχε μία πολύ καλή συσχέτιση ($r > 0,70$) με το στρόντιο (Sr), το κάλιο (K) και το φώσφορο (P). Με τα υπόλοιπα στοιχεία δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση.

Ακολουθούν οι πίνακες συσχέτισης του υδραργύρου με τα υπόλοιπα στοιχεία και στο παράρτημα δίνονται τα διαγράμματα υδραργύρου (Hg) με τα στοιχεία που εμφανίζει καλή και ικανοποιητική συσχέτιση.

Πίνακας 7 Πίνακας συσχέτισης υδραργύρου

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Li	B	Ni	As	Sr	Y	Sb	U	Zn	Cr
Hg	-0,28	-0,02	-0,18	0,38	0,72	0,36	0,05	-0,48	0,39	-0,01

Πίνακας 8 Πίνακας συσχέτισης υδραργύρου

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Pb	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si
Hg	0,19	-0,52	-0,89	-0,86	0,93	-0,77	-0,39	-0,07	0,96	-0,86

5.7 ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ *Igeo* ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ EF

Για τις υψηλές τιμές Hg που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα από την περιοχή Κουμ Καπί στα Χανιά (K2) και τα δείγματα N2,N3 από την περιοχή Νεώρια προσδιορίστηκαν δύο συντελεστές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην Περιβαλλοντική Γεωχημεία σαν δείκτες περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Θεωρώντας ότι ο μέσος σχιστόλιθος περιέχει περίπου 400 ppb Hg, οι τιμές του Δείκτη *Igeo* για τα τρία δείγματα διαμορφώνονται σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 7.

Πίνακας 9 Δείκτης Γεωσυσσώρευσης *Igeo* για τα τρία δείγματα

ΔΕΙΓΜΑ	Cn ppm	Bn ppm	<i>Igeo</i>
K1	1,3	0,4	1,11
N2	1,3	0,4	1,11
N3	1,6	0,4	1,41

Παρακάτω καταγράφονται οι τιμές του Παράγοντα EF για τα τρία δείγματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Hg, θεωρώντας ότι η μέση περιεκτικότητα του φλοιού σε Hg και Al είναι περίπου 50 ppb και 8,3% αντίστοιχα.

Πίνακας 10 Παράγοντας Εμπλουτισμού EF για τα τρία δείγματα

ΔΕΙΓΜΑ	X sample (ppm)	RE sample (ppm)	X crust (ppm)	RE crust (ppm)	EF
K1	1,3	7465	0.05	83.000	289.08
N2	1,3	7411	0,05	83.000	291.18
N3	1,6	24035	0,05	83.000	110.50

Όπως φαίνεται από τον πίνακα ο εμπλουτισμός των συγκεκριμένων δειγμάτων σε υδράργυρο σε σχέση με τον στερεό φλοιό της γης όπως προκύπτει από τον δείκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης είναι αρκετά σοβαρός.

Πρέπει να σημειωθεί ότι γενικότερα οι περιβαλλοντικές μελέτες που σχετίζονται με την αποτίμηση του Hg στα ελληνικά εδάφη και θαλάσσια ιζήματα είναι ελάχιστες^[31,32,33]. Εξάιρεση αποτελεί μόνο η περίπτωση του Λαυρίου, μιας περιοχής

που έχει χαρτογραφηθεί και μελετηθεί εκτενέστατα λόγω της μεγάλης γεωλογικής και μεταλλευτικής σημασίας της^[34]. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι τα επιστημονικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για Hg και τον ελλαδικό χώρο είναι αρκετά περιορισμένα τα ευρήματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με τις όποιες παλιότερες παρατηρήσεις έχουν καταγραφεί^[32,35,36].

Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε υδράργυρο (Hg) ξεπερνούν γενικά κατά μέσο όρο το περιβαλλοντικό όριο των 0,2 mg/kg Hg που ορίζει η διεθνής νομοθεσία για τα εδάφη στην Ελλάδα και σε άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης^[31].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση την αξιολόγηση των παραπάνω πειραματικών δεδομένων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Τα δείγματα που μελετήθηκαν, όπως φάνηκε από την ορυκτολογική σύσταση, αποτελούνται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά, χαλαζία και αργιλοπυριτικά ορυκτά τα οποία συναντώνται σε εδάφη και θαλάσσια ιζήματα. Με βάση τη χημική ανάλυση πρόκειται για δείγματα πλούσια σε πυρίτιο και ασβέστιο καθώς οι περιεκτικότητες του CaO και SiO_2 είναι υψηλές.

Η συνύπαρξη ασβεστίτη και μαγνησιούχου ασβεστίτη είναι αναμενόμενη σε πρόσφατα ανθρακικά θαλάσσια ιζήματα, ενώ η παρουσία του αραγωνίτη σε ορισμένα δείγματα πιθανώς να οφείλεται σε θραύσματα οστρακοειδών.

Προέκυψε ότι στα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ο υδράργυρος (Hg) είχε μία πολύ καλή συσχέτιση ($r > 0,70$) με το στρόντιο (Sr), το κάλιο (K) και το φώσφορο (P). Με τα υπόλοιπα στοιχεία δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση.

Οι συγκεντρώσεις υδραργύρου (Hg) που προσδιορίστηκαν στις περιοχές δειγματοληψίας δεν θεωρούνται ιδιαίτερα χαμηλές και ξεπερνούν το περιβαλλοντικό όριο των $0,2\text{mg/kg}$ υδραργύρου (Hg) που ορίζει η διεθνής και ελληνική νομοθεσία για τα εδάφη, όπου το πιο πιθανό είναι η συγκέντρωση αυτή να οφείλεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Επίσης παρατηρήθηκε ότι τα εδάφη έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία σε σύγκριση με τα θαλάσσια ιζήματα.

Οι τιμές του δείκτη γεωσυσσώρευσης I_{geo} χαρακτηρίζουν τις περιοχές ως ελαφρά επιβαρυμένες ενώ οι τιμές του παράγοντα εμπλουτισμού EF των δειγμάτων δείχνουν αρκετά σοβαρό εμπλουτισμό του υδραργύρου (Hg) στα ιζήματα και εδάφη σε σχέση με το στερεό φλοιό της Γης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Πατσιούρα, Α. (2004). *Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση ελληνικών λιγνιτών*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[2] Φωτείνης, Σ. (2009). *Ρύπανση από βαρέα μέταλλα σε ιζήματα βυθού του νομού Χανίων*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[3] Κανάκη, Α.Γ και Κατσιμίχα, Δ. (2006). *Προσρόφηση βαρέων τοξικών μετάλλων σε ελληνικούς λιγνίτες*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[4] Βαλαβανίδης, Α. και Βλαχογιάννη, Θ. (2008). *Περιβαλλοντική Χημεία και Οικοτοξικολογία. Διαχείριση οικοσυστημάτων-Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου*, έκδοση του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

[5] Μαντέλα, Α. *Βαρέα μέταλλα στην υδρολογική λεκάνη του Κερκίτη*, Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Κρήτης, Χανιά .

[6] <http://www.bionews.gr/bionews/082/greenmed.htm>

[7] http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_greek.php

[8] Σουφλιάς, Γ. (2008). *Οι ελληνικοί γαιάνθρακες στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[9] Αρβανίτης, Λ. (2006). *Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς*, Διατριβή Ειδίκευσης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πάτρα.

[10]] http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Hg.htm

[11] el.wikipedia.org

[12] <http://www.scienceinschool.org/print/567>

[13] Καραγκιοζίδης, Π. (2010). *Γιατί ο υδράργυρος είναι επικίνδυνος*, στην ιστοσελίδα http://www.polkarag.gr/FILES/chem/Hg/Hg_fils/harmful.htm

[14] <http://eurlex.europa.eu/Notice.do?mode=dbl&lang=el&ihtmlang=el&lng1=el,el&lng2=cs,da,de,el,en,es,et,fi,fr,hu,it,lt,lv,mt,nl,pl,pt,sk,sl,sv,&val=435113:cs&page=>

[15] UNEP (2009). *UNEP Global Mercury Partnership Newsletter N°1*, United Nations (http://www.chem.unep.ch/mercury/partnerships/Hg_partnership_newsletter_Oct2009.pdf)

[16] Κωστάκης, Γ. (1999). *Κεφάλαια ακτινοσκοπία των κρυστάλλων*, Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[17] Βλαμίδης, Α. (2009). *Γεωχημική - Ορυκτοχημική μελέτη του παλυγκορσκήτη της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[18] Περδικάσης, Β. και Πεντάρη, Δ. (2003). *Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας*, Εργαστηριακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[19] Ανδρουλάκη, Α. (2008-2010). *Laboratory of Hydrogeochemical Engineering and Remediation of Soils*, Εργαστηριακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[20] Χατζηγιάννου, Θ.Π και Κουππάρης, Μ.Α. (2003). *Ενόργανη ανάλυση*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

[21] Κελεπερτζής, Α.Ε. (2000). *Εφαρμοσμένη Γεωχημεία*, Εκδόσεις ΙΩΝ.

[22] Ζαχαριάδης, Γ. (1991). *Μελέτη προσδιορισμού ενώσεων υδραργύρου με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού και βελτιστοποίηση με*

παραγοντικό σχεδιασμό, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.

[23] Δάφτης, Ε. (2007). *Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού ιόντων μετάλλων και μορφών τους συμπλεγμένων με βιομόρια, με τεχνικές της ατομικής φασματομετρίας και χρήση χημειομετρικών μεθόδων βελτιστοποίησης*, Σχολή Θετικών Επιστημών, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.

[24] Ahdy, H.H. and Khaled, A. (2009). *Heavy metals Contamination in Sediments of Western Part of Egyptian Mediterranean Sea*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences 3, 3330-3336.

[25] Müller, G. (1979). *Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971 (Heavy metals in the sediment of the Rhine-Changes seity)*, Umschau in Wissenschaft und Technik 79, 778-783.

[26] Eby, G. N. (2004). *Principles of Environmental Geochemistry*, εκδόσεις Brooks/Cole.

[27] Birth, G. (2003). *A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments*, In: C.D. Woodcoffe, R.A. Furness (Eds.), Coastal GIS.

[28] FOREGS (2005). *Geochemical Atlas of Europe - Geochemical Baseline Mapping Programme*, Forum of the European Geological Surveys, on web: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html.

[29] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (2002) *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

[30] Pecsok, Shields, Cairns, Mc William (2000). *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, μετάφραση Σταύρος Βολλιώτης, Εκδόσεις Γ.Α Πνευματικός.

[31] Haidouti, C., Skarlou, V. and Tsouloucha, F. (1985). *Mercury contents of some Greek soils*, Geoderma 35, 251-256.

- [32] Christoforidis, A., Stamatis, N., Schmieder, K. and Tsachalidis, E. (2008). *Organochlorine and mercury contamination in fish tissues from the River Nestos, Greece*, Chemosphere 70, 694-702.
- [33] Leotsinidis, M. and Sazakli, E. (2008). *Evaluating contamination of dredges and disposal criteria in Greek coastal areas*, Chemosphere 72, 811-818.
- [34] Kontopoulos, A., Komnitsas, K., Xenidis, A. and Papassiopi, N. (1995). *Environmental characterization of the sulphidic tailings in Lavrion*, Minerals Engineering 8, 1209-1219.
- [35] Κατσιμίχα, Δ. (2010). *Προσδιορισμός υδραργύρου ανθρωπογενούς προέλευσης σε ελληνικά ιζήματα και εδάφη*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [36] Vassilakos, Ch., Veros, D., Michopoulos, J., Maggos, Th. and O'Connor, C.M. (2006). *Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM₁₀ aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece*, Journal of Hazardous Materials 140, 389-398
- [37] UNEP/WHO (2008). *Guidance for Identifying Populations at Risk from Mercury Exposure*, United Nations Environment Programme Chemicals Branch DTIE/World Health organization, Geneva, Switzerland, pp. 176. (<http://www.chem.unep.ch/mercury/dentifyingPopnatRiskExposuretoMercuryFinalAugust08.pdf>)
- [38] UNEP (2002). *Global Mercury Assessment*, United Nations Environment Programme Chemicals, Geneva, Switzerland, pp. 270. ([http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final %20report/final-assessment-report-25nov02.pdf](http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final%20report/final-assessment-report-25nov02.pdf))
- [39] Katsimicha, D., Pentari, D., Perdikatsis, V. and Komnitsas, K. (2009). *Determination of Hg in selected Greek soils and sea sediments*, 3rd AMIREG International Conference (2009): Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 11 Συγκεντρώσεις ολικού υδραργύρου σε θαλάσσια θηλαστικά^[37].

Common name	Origin	Muscle (mg/kg)	Liver (mg/kg)	Kidney (mg/kg)	Muktuk (mg/kg)	Reference
Beluga whale	Canadian Arctic	0,13-8,35 (305)	4,10-43,8	0,16-20,7 (535)	0,19-1,92 (176)	Lockhart <i>et al.</i> (2005)
Narwhal	Canadian Arctic	0,51-1,20 (20)			0,32-0,85 (20)	Wagemann & Kozłowska (2005)
Harp seal	Greenland Sea	0,04-0,31 (25)	0,08-3,3 (25)	0,14-0,68 (25)		Brunborg <i>et al.</i> (2006)
Hooded seal	Greenland Sea	0,08-0,31 (25)	0,004-0,13 (25)	1,00-4,40 (25)		Brunborg <i>et al.</i> (2006)
Pilot whale	Japan coast	5,38-13,8 (4)	390-422 (2)			Endo <i>et al.</i> (2004)
Risso's dolphin	Japan coast	9,09-9,21 (2)	30,2-645 (7)	7,30-28,8 (4)		Endo <i>et al.</i> (2004)
Striped/Bottlenose/Common dolphins	Japan coast	1,43-63,4 (12)	7,6-1980 (11)	7,85-153 (10)		Endo <i>et al.</i> (2004)
Baird's beaked whale	Japan coast	1,71-5,30 (4)				Endo <i>et al.</i> (2004)
Minke whale	Japan coast	0,03-0,12	0,12 (1)	0,01 (1)		Endo <i>et al.</i> (2004)

Οι αριθμοί που δίνονται στις παρενθέσεις είναι τα νούμερα των δειγμάτων.

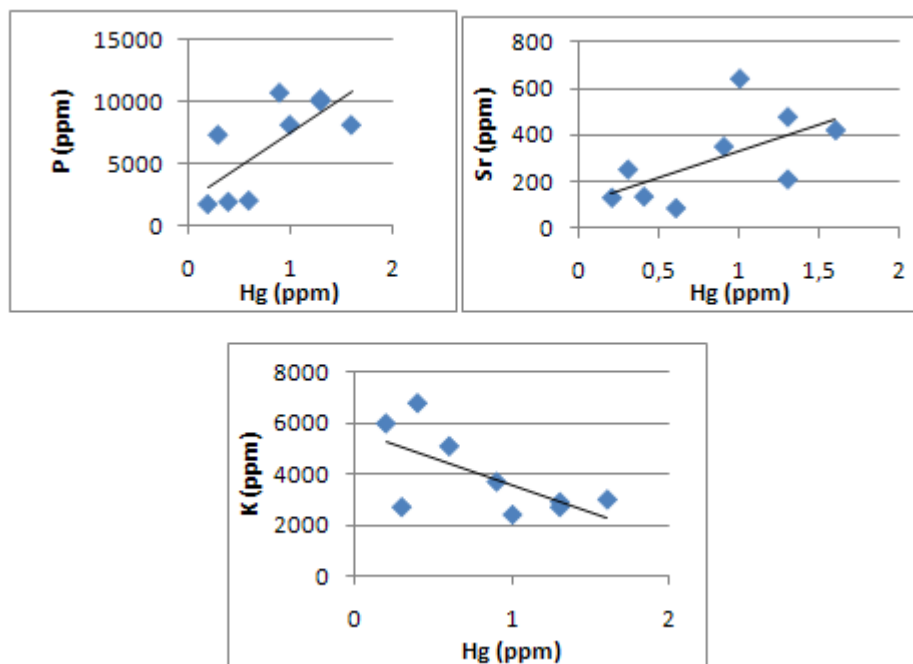
Πίνακας 10 Εκτίμηση της σχετικής βαρύτητας των ανθρωπογενών εκπομπών Hg στην ατμόσφαιρα^[38].

Relative importance of source categories to recorded anthropogenic emissions to air-examples			
Country, year	% of total recorded national anthropogenic emissions to air (rough estimates) ¹		Comments
	Hg from impurities	Hg from intentional uses	
USA, 1994/95	60-90	10-40	34% are emitted from waste treatment - original sources hereof are not accounted for in detail
UK, 1997	60-80	20-40	13% from waste treatment - original sources hereof are not accounted for in detail
Denmark, 1992/93	20-50	50-80	58% from waste treatment - some details regarding sources to waste available for estimation - see also description above
Sweden, 1995	40-60	40-60	10% from waste treatment - original sources hereof are not accounted for in detail
Norway, 1999	80-90	10-20	5% from waste treatment - original sources hereof are not accounted for in detail

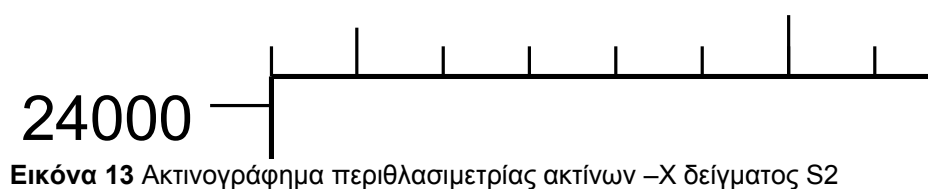
¹ Δεν καταγράφονται υποχρεωτικά όλες οι εκπομπές σε όλες τις περιπτώσεις. Οι εκχύσεις σε έδαφος και θάλασσα δεν περιλαμβάνονται αλλά μπορεί να έχουν σημασία. Οι ποσότητες από χωματερές δεν περιλαμβάνονται, εκτός από καταγεγραμμένες εκπομπές από χωματερές.

Πίνακας 11 Βιβλιογραφικά δεδομένα για τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη (σε mg/kg)
[39]

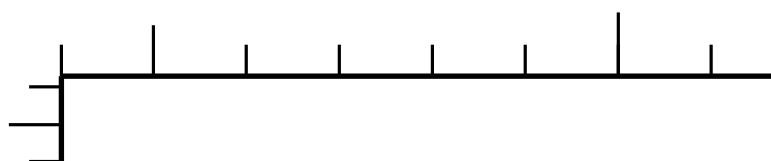
Soil type/land use	Location	Median/mean (mg kg ⁻¹)	Range (mg kg ⁻¹)	Reference
Background	Worldwide	<0.4	-	Kabata-Pendias and Pendias (1984)
Soil world	Worldwide	Median: 0.05	-	Reimann and Caritat (1998)
Unpolluted soils	Korea	Median: 0.045	-	Kim and Kim (1999)
Urban soil, town gardens	Wexford, Ireland	Mean: 0.68	0.09 - 2.97	McGrath (1995)
Urban soil	Palermo, Italy	Median: 0.68	0.04 - 6.96	Manta et al. (2002)
Urban soil	Trondheim, Norway	Median: 0.13	<0.2 - 4.49	Reimann and Caritat (1998)
Urban soil	Pittsburg, USA	Mean: 0.51	-	Carey et al. (1980)
Urban soil	Cornwall, Canada	Mean: 0.689	0.04 - 5.1	Sherbin (1979)
Urban soils, industrial center	Amursk, Russia	Median: 0.175	0.004 - 0.464	Kot and Matyushkina (2002)
Topsoil, industrial center	Beijin, China	0.22 / 0.5096	0.07 - 2.75	Liu et al.(1998)
Agricultural soil	Belgium	0.12 / 0.24	0.03 - 4.19	Tack et al. (2005)
Urban soil	Berlin, Germany	Median: 0.19	-	Birke and Rauch (2000)
Urban soil	Jakobstad, Finland	Median: 0.093	0.011 - 0.093	Peltola and Astrom (2003)



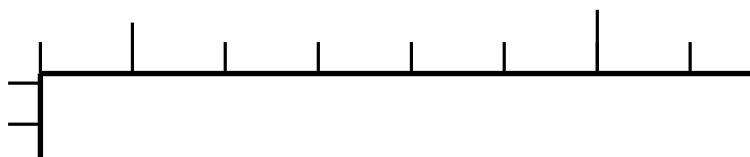
Σχήμα 5 Συσχέτιση Sr, P και K με τον Hg (σε ppm).



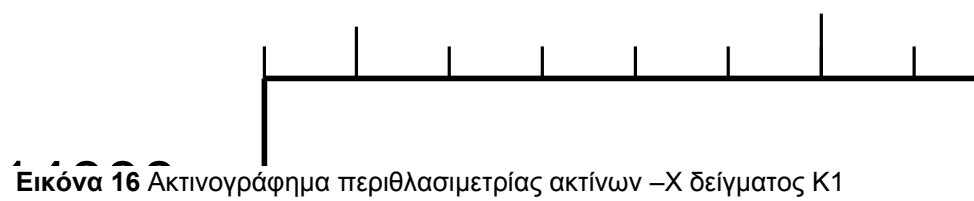
Εικόνα 13 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων -X δείγματος S2



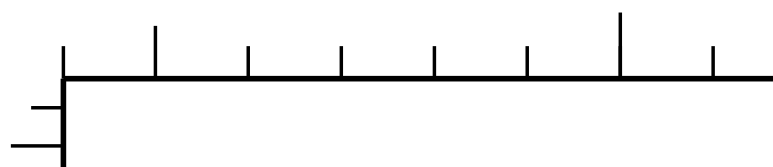
Εικόνα 14 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X δείγματος O1



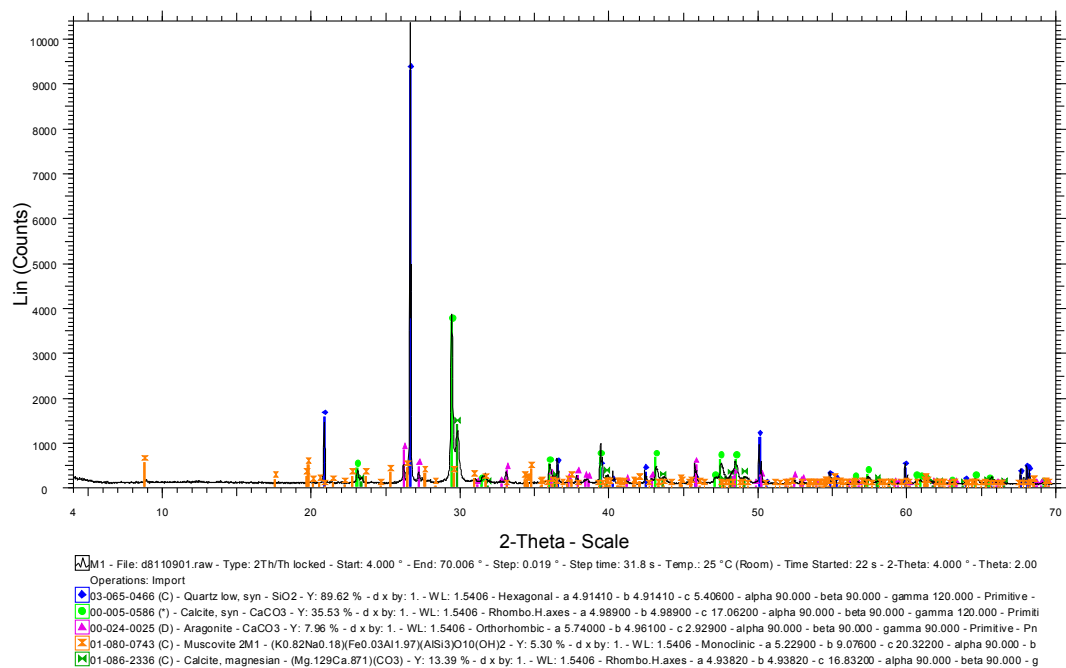
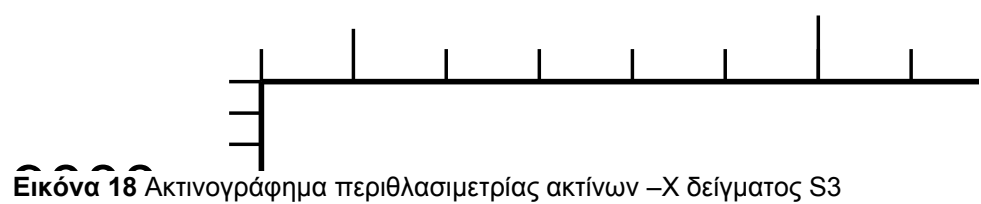
Εικόνα 15 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X δείγματος N1



Εικόνα 16 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ δείγματος K1



Εικόνα 17 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ δείγματος N4



Εικόνα 19 Ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων –X δείγματος N2

