

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα της λίμνης
Κάρλα.**

Θανασάκης Χ. Δημήτριος

ΒΟΛΟΣ 2011

**«Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα
της λίμνης Κάρλα»**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

1) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Λέκτορας, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, *Επιβλέπων*.

2) Δημήτριος Βαφείδης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπονδύλων και άμεση - έμμεση χρησιμότητά τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, *Μέλος*.

3) Ιωάννα Καστρίτση-Καθαρίου, Επίκουρος Καθηγήτρια, Εφαρμοσμένη Ζωολογία (Ταξινόμηση - Τοξικότητα - Υδατοκαλλιέργειες), Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, *Μέλος*.

*Σε όσους με υποστήριξαν στα
πέντε χρόνια των σπουδών μου.*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους αυτούς που συνέβαλαν στο να φέρω σε πέρας την παρούσα Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Λέκτορα του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας & Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστήμιου Θεσσαλίας, για την συνεχόμενη αρωγή του αλλά και την ειλικρινή βοήθειά του κατά την διάρκεια τόσο των εργαστηριακών αναλύσεων όσο και κατά την συγγραφή της διπλωματικής.

Εν συνεχεία θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες σου στα μέλη της τριμελούς επιτροπής κ. Δημήτριο Βαφείδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας & Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστήμιου Θεσσαλίας, και κα. Ιωάννα Καστρίτση-Καθαρίου, Επίκουρος Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας & Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστήμιου Θεσσαλίας για το ότι ήταν πάντα πρόθυμοι να με δεχτούν και να με συμβουλέψουν για να εκπονηθεί η παρούσα μελέτη.

Επίσης θα πρέπει να ευχαριστήσω για την συνεχή βοήθειά τους με την οποία διεκπεραιώθηκε το εργαστηριακό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής, τους Λουκία Γιαννακοπούλου υποψήφια διδάκτωρ του τμήματος Γεωπονίας ιχθυολογίας & υδάτινου περιβάλλοντος και Κατερίνα Μόλλα υποψήφια διδάκτωρ του τμήματος Γεωπονίας φυτικής παραγωγής & αγροτικού περιβάλλοντος όπως επίσης και τον Δημήτριο Κοσμίδη μεταπτυχιακό φοιτητή του τμήματος Γεωπονίας ιχθυολογίας & υδάτινου περιβάλλοντος για την καθοδήγηση κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, που μου έδωσε την ευκαιρία να λάβω την Πανεπιστημιακή εκπαίδευση και με υποστήριξε συνεχώς και αδιαλείπτως σε κάθε πρόβλημα που προέκυπτε.

Περίληψη

Η παρούσα προπτυχιακή διπλωματική εργασία αποτελεί την τρίτη κατά σειρά (1^η Ιούνιος 2010, 2^η Νοέμβριος 2010, 3^η Μάρτιος 2011) γεωχημική έρευνα στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα της λίμνης Κάρλας (Θεσσαλία). Αντικείμενο της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών στοιχείων στα ιζήματα της λίμνης προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την πιθανή ρύπανση της περιοχής, καθώς και την προέλευση των χημικών στοιχείων, δηλαδή φυσική ή ανθρωπογενής. Δεύτερος στόχος ήταν ο προσδιορισμός της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων, όπως επίσης και οι πιθανές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Επιλέχθησαν δεκαέξι (16) σταθμοί δειγματοληψίας από όπου συλλέχθησαν δεκαέξι (16) δείγματα ιζήματος με την βοήθεια δειγματολήπτη τύπου Ekman- Birge. Η επιλογή των θέσεων έγινε με τη χάραξη έξι διαδρομών που ξεκινούσαν από το βαθύτερο σημείο της λίμνης και κατέληγαν στα σημεία επιφανειακής εισροής περιμετρικά της λίμνης. Τα συλλεχθέντα δείγματα ιζήματος αναλύθηκαν προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων έγινε μετά από διαλυτοποίηση των δειγμάτων με την επίδραση πυκνών οξέων, νιτρικού (HNO₃) και υδροχλωρικού (HCl), με τη βοήθεια συσκευής χώνεψης Multiwave 3000 και οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης έγινε με τη μέθοδο της εν ψυχρό διαλυτοποίησης με HCl (0.5 N) και αναλύθηκαν με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γεωχημείας του τμήματος Γεωπονίας

Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η αξιολόγηση των συγκεντρώσεων με τη μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης των μετάλλων Cr, Cu, Ni, Pb και Zn έδειξε ότι ακολουθούν κατάταξη σχετικής αφθονίας $Cr > Ni > Cu > Co > Pb > Zn$ και με βάση τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL και LEL-SEL ταξινομεί τα ιζήματα της περιοχής έρευνας ως μη ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) και δεν αναμένεται η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους βενθικούς οργανισμούς, μη ρυπασμένα έως μέτρια ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu) και το μόλυβδο (Pb), όπου αναμένεται να εμφανιστούν σπάνια ή περιστασιακά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς, ρυπασμένα έως πολύ ρυπασμένα ως προς το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni) και οι δυσμενείς τοξικές επιδράσεις αναμένεται να εμφανιστούν συχνά στην πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών. Για το κοβάλτιο (Co) δεν υπάρχουν κριτήρια ποιότητας στην διεθνή βιβλιογραφία

Η αξιολόγηση των συγκεντρώσεων με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl (0,5 N) των μετάλλων Cr, Cu, Ni, Pb και Zn έδειξε ότι ακολουθούν κατάταξη σχετικής αφθονίας $Cr > Ni > Cu > Pb > Co > Zn$ και με βάση τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, TEL-PEL και LEL-SEL ταξινομεί τα ιζήματα της περιοχής έρευνας ως μη ρυπασμένα ως προς το μόλυβδο (Pb) και τον ψευδάργυρο (Zn) και δεν αναμένεται η εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στους βενθικούς οργανισμούς, μη ρυπασμένα έως μέτρια ρυπασμένα ως προς το χρώμιο (Cr) και τον χαλκό (Cu) και αναμένεται να εμφανιστούν σπάνια ή περιστασιακά δυσμενείς τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς, ρυπασμένα για το νικέλιο (Ni) και οι δυσμενείς επιδράσεις αναμένεται να

εμφανιστούν συχνά στους βενθικών οργανισμών, για το κοβάλτιο (Co) δεν υπάρχουν κριτήρια ποιότητας στην διεθνή βιβλιογραφία.

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni) υπερέβησαν τις τιμές των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων σε ποσοστό δειγμάτων 100%.

Η σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στα ιζήματα της περιοχής έρευνας με αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιζημάτων λιμνών του Ελλαδικού χώρου, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι υψηλότερες έως πολύ υψηλότερες από αυτές των λιμνών Βόλβης, Κορώνειας και Κερκίνης.

Οι υψηλές τιμές των μετάλλων χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni) παρότι είναι υψηλές, δικαιολογούνται καθώς τα πετρώματα της περιοχής με την αποσάθρωση και την έκπλυσή τους τροφοδοτούν τη λίμνη με μεγάλα φορτία των στοιχείων αυτών. Επίσης, τα ποσοστά της βιοδιαθεσιμότητας είναι μικρά (19% και 27% αντίστοιχα).

Εν αντιθέσει τα μέταλλα κοβάλτιο (Co), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu) και μόλυβδος (Pb), οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι σχετικά χαμηλές αλλά τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας αρκετά υψηλά και κυμαίνονται στα 34%, 40%, 51% και 71% αντίστοιχα.

Λέξεις κλειδιά: Βαρέα μέταλλα, Λίμνη Κάρλα, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Περιεχόμενα

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Εισαγωγή..... | 1 |
| 1.1. | Εισαγωγικές έννοιες..... | 1 |
| 1.2. | Έργα προ της αποξήρανσης | 3 |
| 1.3. | Η αποξήρανση της λίμνης Κάρλα..... | 4 |
| 1.4. | Σκοπός της μελέτης-έρευνας | 6 |
| 1.5. | Βιβλιογραφικά στοιχεία..... | 7 |
| 1.5.1. | Περιοχή μελέτης..... | 7 |
| 1.5.2. | Γεωμορφολογία της περιοχής μελέτης..... | 13 |
| 1.5.3. | Κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής | 18 |
| 1.5.4. | Εδαφολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής | 18 |
| 1.6. | Ιχνοστοιχεία στο υδάτινο περιβάλλον..... | 20 |
| 1.6.1. | Ιχνοστοιχεία στο νερό | 20 |
| 1.6.2. | Ιχνοστοιχεία στα ιζήματα..... | 21 |
| 1.6.3. | Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα | 21 |
| 1.6.4. | Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων | 23 |
| 2. | ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ | 25 |
| 2.1. | Δειγματοληψία..... | 25 |
| 2.2. | Προπαρασκευή δειγμάτων | 28 |
| 2.3. | Διαλυτοποίηση των δειγμάτων | 32 |
| 2.3.1. | Ολική διαλυτοποίηση (ισχυρή όξινη προσβολή)..... | 32 |
| 2.3.2. | Μερική διαλυτοποίηση..... | 32 |
| 2.3.3. | Μέθοδος διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl 0,5 N | 35 |
| 2.4. | Αναλυτική μέθοδος..... | 36 |
| 2.4.1. | Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS Atomic Absorption Spectrometry) | 36 |
| 2.4.2. | Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.... | 38 |
| 2.5. | Προσεγγίσεις της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των ιζημάτων | 39 |
| 2.5.1. | Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines-SQGs) | 39 |
| 3. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ..... | 43 |
| 3.1. | Παρουσίαση αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων..... | 43 |
| 3.1.1. | Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης.... | 43 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.1.2. | Αποτελέσματα της μεθόδου διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl 0,5 N..... | 44 |
| 3.2. | Γεωχημικοί χάρτες | 48 |
| 3.2.1. | Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης | 49 |
| 3.2.2. | Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N | 61 |
| 3.2.3. | Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης με τη μέθοδο της εν ψυχρό διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N | 73 |
| 3.3. | Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων της λίμνης Κάρλας | 85 |
| 3.3.1. | Σχολιασμός συγκεντρώσεων με τη μέθοδο μερικής διαλυτοποίησης | 85 |
| 3.3.2. | Σχολιασμός συγκεντρώσεων με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N..... | 97 |
| 3.4. | Συσχέτιση των δεδομένων των μετρήσεων και σύγκριση των μεθόδων της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N και μερικής διαλυτοποίησης. | 107 |
| 4. | Συμπεράσματα..... | 112 |
| 5. | Βιβλιογραφία | 114 |
| 6. | Abstract | 125 |

1. Εισαγωγή

1.1.Εισαγωγικές έννοιες

Η υπόθεση της προστασίας του φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος απασχολεί, εδώ και πολλές δεκαετίες, τόσο την επιστημονική έρευνα όσο και τις εφαρμοσμένες πολιτικές σε όλα τα πεδία της ανθρώπινης δραστηριότητας (Βλάχος 2005). Το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος δεν είναι καινούργιο και ούτε βέβαια προέκυψε ξαφνικά και αναπάντεχα. Η φύση είχε πάντοτε τους απαραίτητους μηχανισμούς έτσι ώστε οτιδήποτε περιττό για τα ζώα, τα φυτά και τον άνθρωπο να μετατρέπεται μέσω διαφόρων διεργασιών σε κάτι το οποίο δεν αποτελούσε πηγή κινδύνου για το οικοσύστημα. Μέσω φυσικών, χημικών αλλά και βιολογικών διεργασιών διατηρούταν μια ισορροπία η οποία ήταν και είναι απαραίτητη για την διατήρηση και ομαλή συμβίωση όλων των ζωντανών οργανισμών πάνω στην γη (Σγούντζος 2007).

Πατέρας της τοξικολογίας θεωρείται ο Παράκελσος (1493-1541) στον οποίο οφείλεται η βασική αρχή της τοξικολογίας «όλες η ουσίες είναι δηλητήρια και η δόση τους καθορίζει την τοξική τους δράση». Έτσι θεωρητικά όλες οι ουσίες φυσικές, συνθετικές, παραγόμενες από καύση ή άλλη φυσική και τεχνολογική διεργασία μπορούν να παρέμβουν στον μεταβολισμό των ζώντων οργανισμών και να προκαλέσουν βλάβες ή θάνατο, ανάλογα με την έκθεση, τη χρονική διάρκεια και τον τρόπο εισόδου στον οργανισμό (Αρώνη 2008).

Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα (Dean et al. 1972) και τα οποία με τους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά

διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν επίσης σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης μέσω της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, αποβλήτων μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων, εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, χρήση λιπασμάτων, κλπ. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα ύδατα (Waldron 1980, Mance 1987, Ferguson 1990).

Οι χημικές ουσίες όταν απελευθερωθούν στο φυσικό περιβάλλον υπόκεινται σε διασπορά στην ατμόσφαιρα, τα υδάτινα συστήματα, το έδαφος και στα ιζήματα ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι σχέσεις της τροφικής αλυσίδας, οι ροές ενέργειας και άλλοι παράγοντες μπορούν να μεταβληθούν. Παρ' όλα αυτά οι χημικές ουσίες δεν παραμένουν αναλλοίωτες αλλά υπόκεινται σε μετασχηματισμούς και διασπάσεις σε αβιοτικές συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία, κατάλυση από μέταλλα, οξειδωτικές/αναγωγικές διεργασίες στο νερό και τον αέρα), ή με την επίδραση μικροοργανισμών του περιβάλλοντος (Βαλαβανίδης & Βλαχογιάννη, 2008).

Ένα από τα ζητήματα – προβλήματα αποτελεί η προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων ως προς τη διασφάλιση των ποσοτικών και ποιοτικών τους χαρακτηριστικών. Τα παράκτια υδάτινα οικοσυστήματα, ο πυθμένας και η υδάτινη στήλη βρίσκονται σε μια διαρκή και δυναμική αλληλεπίδραση, η οποία επιβεβαιώνεται μέσω της διεργασίας της ρύπανσης. Κάθε είδος ρύπανσης εκτός της υδάτινης στήλης επηρεάζει ανασταλτικά την επιβίωση και ανάπτυξη των βενθικών οργανισμών που ζουν μερικά εκατοστά μέσα στον πυθμένα ή και πάνω από αυτόν ή πολλές φορές δρα ως παράγοντας παρεμπόδισης των χημικών διεργασιών των ιζημάτων (Βλάχος 2005).

Για τον λόγο αυτό ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο από οικολογική όσο και από οικονομική άποψη, παρουσιάζουν τα βενθικά οικοσυστήματα τα οποία απαντώνται σε υδάτινα οικοσυστήματα του κόσμου. Τα βενθικά οικοσυστήματα, είναι εκείνα τα οποία δέχονται άμεσα την επίδραση ποικίλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, με αποτέλεσμα συχνά τα οικοσυστήματα αυτά, να βρίσκονται σε καθεστώς μόνιμης ή πρόσκαιρης περιβαλλοντικής υποβάθμισης ή περιβαλλοντικής πίεσης, γεγονός που έχει αρνητική αντανάκλαση και στους υπόλοιπους πληθυσμούς των υδάτινων οικοσυστημάτων (Βαλαβανίδης & Βλαχογιάννη 2010).

Οι αποξηράνσεις υγροτόπων στην Ελλάδα, με εκτεταμένα αποστραγγιστικά έργα, έλαβαν χώρα κυρίως στο βόρειο τμήμα της χώρας στις αρχές της δεκαετίας του 1920. Οι κυριότεροι λόγοι για την αποξήρανση ήταν η καλλιέργεια των εκτάσεων, η αποφυγή πλημμυρικών φαινομένων, η εξάπλωση της ελονοσίας και άλλων νοσημάτων, οι κοινωνικοοικονομικές συνθήκες της εποχής με την αλλαγή του ιδιοκτησιακού καθεστώτος, η κατάργηση των μεγάλων ιδιοκτησιών, η διανομή της γης στους αγρότες και η αποκατάσταση 1,5 εκατομμυρίου προσφύγων (Μπαμπατζιμόπουλος και συν. 1990, Εξαρχόπουλος 1999).

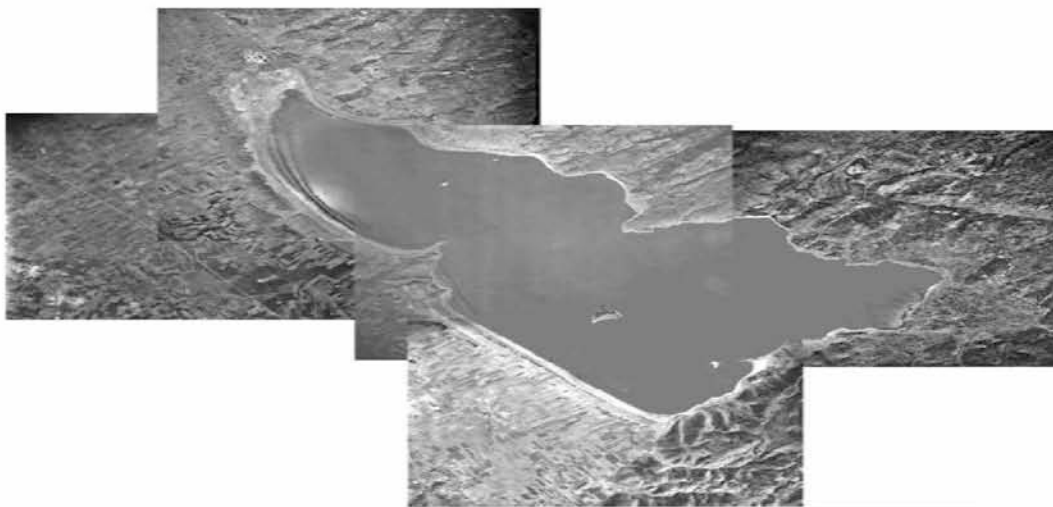
1.2. Έργα προ της αποξήρανσης

Οι προσπάθειες για την δημιουργία αντιπλημμυρικής προστασίας και εγγειοβελτιωτικών έργων στην πεδιάδα Λάρισας-Κάρλας, χρονολογούνται από την απελευθέρωση της Θεσσαλίας το 1881. Η πρώτη μελέτη που αναφέρεται σχετικά εκπονήθηκε το 1887 από την τότε γαλλική αποστολή. Τα έτη 1911-13 ο Ιταλός μηχανικός J. NOBILE εκπόνησε την πρώτη μελέτη. Το 1920-21 οι πλημμύρες είχαν σαν αποτέλεσμα να κατακλυσθούν καλλιεργούμενες εκτάσεις των παρακάρλιων

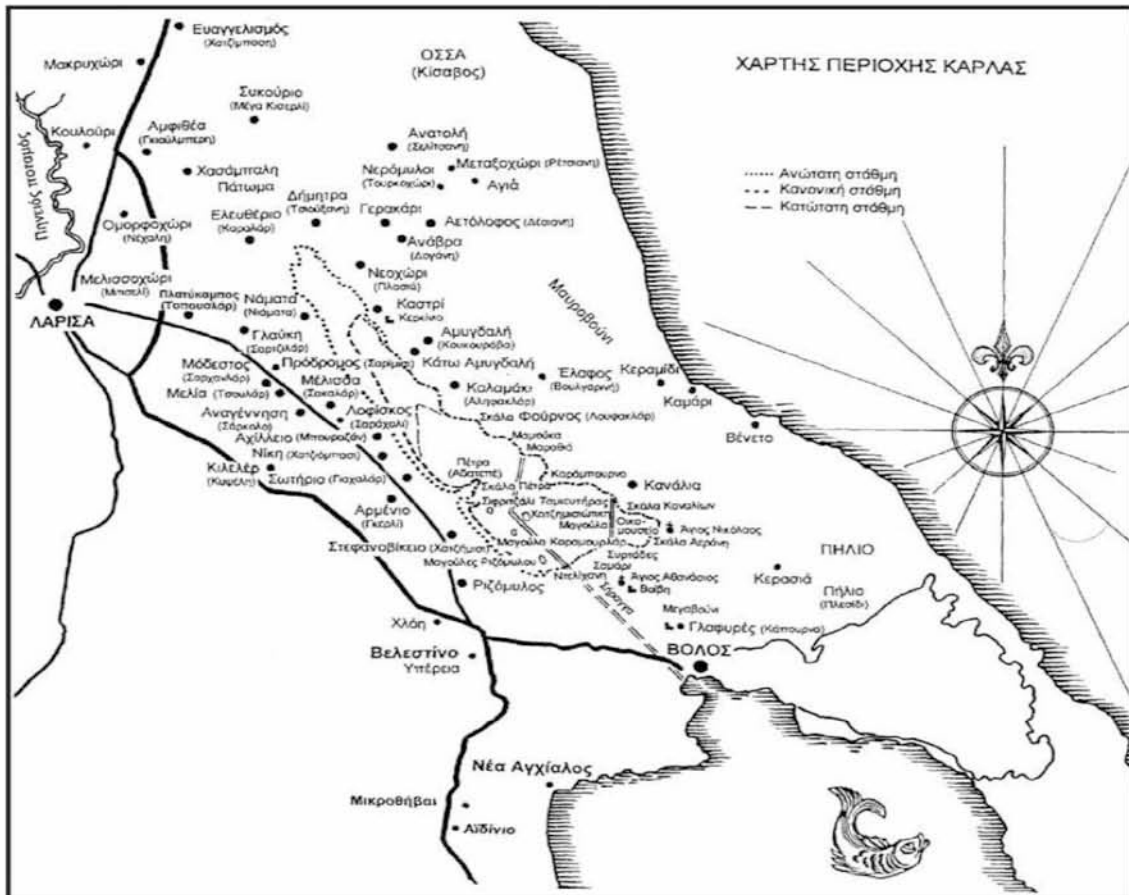
οικισμών και ιδιαίτερα στην Β.Α πλευρά της λίμνης, Η μελέτη J. Jackson που συντάχθηκε την ίδια χρονιά, και η μελέτη του μηχανικού MacDonald στη συνέχεια, πρότειναν παρεμβάσεις στην περιοχή αντίστοιχες των προτάσεων της μελέτης Nobile. Τα πρώτα συντονισμένα έργα στη λεκάνη απορροής της Κάρλας γίνονται το 1949-50 από την εταιρεία Boot. Με βάση τη μελέτη MacDonald κατασκευάστηκαν αναχώματα εγκιβωτισμού του Πηνειού και συλλεκτήρες ορεινών υδάτων, από τους οποίους ο ένας δεν λειτούργησε ικανοποιητικά και ανακατασκευάστηκε αργότερα (Τσεβέ 2007).

1.3.Η αποξήρανση της λίμνης Κάρλα

Το μέγιστο βάθος της Κάρλας από 5,5 μ. που ήταν πριν από το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, μειώθηκε στα 2 μ. το 1950-51 και με αεροφωτογραφίες της εποχής από την Γεωγραφική Υπηρεσία Στρατού (Γ.Υ.Σ) κλίμακας 1:42.000 η έκτασή της υπολογίζεται σε 78,35 Km² (Σχ. 1.1). Οι διακυμάνσεις της στάθμης (Σχ. 1.2), το πλημμυροπαθές των εδαφών, το ιδιόμορφο ιδιοκτησιακό καθεστώς και η μείωση των αλιευμάτων συνετέλεσαν να αποξηρανθεί εντελώς η Κάρλα παρά τις σχετικές μελέτες που δεν προέβλεπαν κάτι τέτοιο (Ananiadis 1956, Μούμου 2007, Τσεβέ 2007).



Σχήμα 1.1. Η λίμνη Κάρλα από αεροφωτογραφίες του 1945 (Μούμου 2007).



Σχήμα 1.2. Χάρτης της περιοχής της λίμνης Κάρλας με τα παραλίμνια χωριά της (Ρούσκα 2001).

Το 1954 ο μηχανικός Παπαδάκης παρουσιάζει μια μελέτη εγχειροβελτιωτικών έργων της παρακαρλίου περιοχής. Η μελέτη προέβλεπε την κατασκευή αρδευτικού και αποστραγγιστικού δικτύου αποτελούμενου από τάφρους και διώρυγες. Η λίμνη θα περιοριζόταν σε μια έκταση 64.700 στρ. στο Ν.Α. τμήμα της. Στο δυτικό όριο της λίμνης θα κατασκευαζόταν ανάχωμα για την προστασία της περιοχής από υπερχειλίσειες της λίμνης. Η λίμνη θα χρησιμοποιούνταν για άρδευση με δίκτυο από διώρυγες και αρδευτικά κανάλια και θα τροφοδοτούνταν από το υδρολογικό δίκτυο της απομείναςας λεκάνης απορροής. Προβλεπόταν ακόμα η δυνατότητα τροφοδοσίας της λίμνης με νερά που θα αντλούνταν από τον Πηνειό. Τα αποστραγγίσματα της περιοχής με δίκτυο αποστραγγιστικών τάφρων θα εκκενώνονταν στον Παγασητικό Κόλπο μέσω

αποχετευτικής σήραγγας. Υπήρχε ακόμα πρόβλεψη η υπερχειλίση της λίμνης να αποχετεύονταν στη σήραγγα. Με την κατασκευή της σήραγγας, που άρχισε τον Ιανουάριο του 1957 και τελείωσε τον Οκτώβριο του 1960, άρχισε η εκκένωση της λίμνης η οποία ολοκληρώθηκε το 1962. Πρέπει να τονιστεί ότι στην παραπάνω μελέτη δεν προβλέπονταν η ολική αποξήρανση της Κάρλας, ενώ αντίθετα προβλέπονταν ταμιευτήρας (Μούμου 2007, Τσεβέ 2007).

Σήμερα για την επανασύστασή της εφαρμόζεται επαναπλημμυρισμός της περιοχής με τη δημιουργία πολλών μικρών ταμιευτήρων. Η αποκατάσταση του πρώην υγροτόπου είναι επιτακτική λόγω των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν στα υπάρχοντα αποθέματα νερού από την κατασπατάληση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδάτων, καθώς και από την εκτεταμένη ρύπανση των υδάτων από τη χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στην ευρύτερη περιοχή (Koutseris 1987, Koutseris 1989, Zalidis et al. 1999, Zalidis et al. 2005).

1.4.Σκοπός της μελέτης-έρευνας

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και η κατανομή στα ιζήματα της λίμνης Κάρλα προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα, τόσο για την πιθανή ρύπανση – επιβάρυνση της περιοχής από αυτά, όσο και για την πιθανή προέλευση των χημικών στοιχείων, δηλαδή φυσική ή ανθρωπογενή. Στόχος επίσης είναι ο προσδιορισμός της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων αλλά αυτών και οι πιθανές επιπτώσεις τους στους υδρόβιους οργανισμούς.

1.5.Βιβλιογραφικά στοιχεία

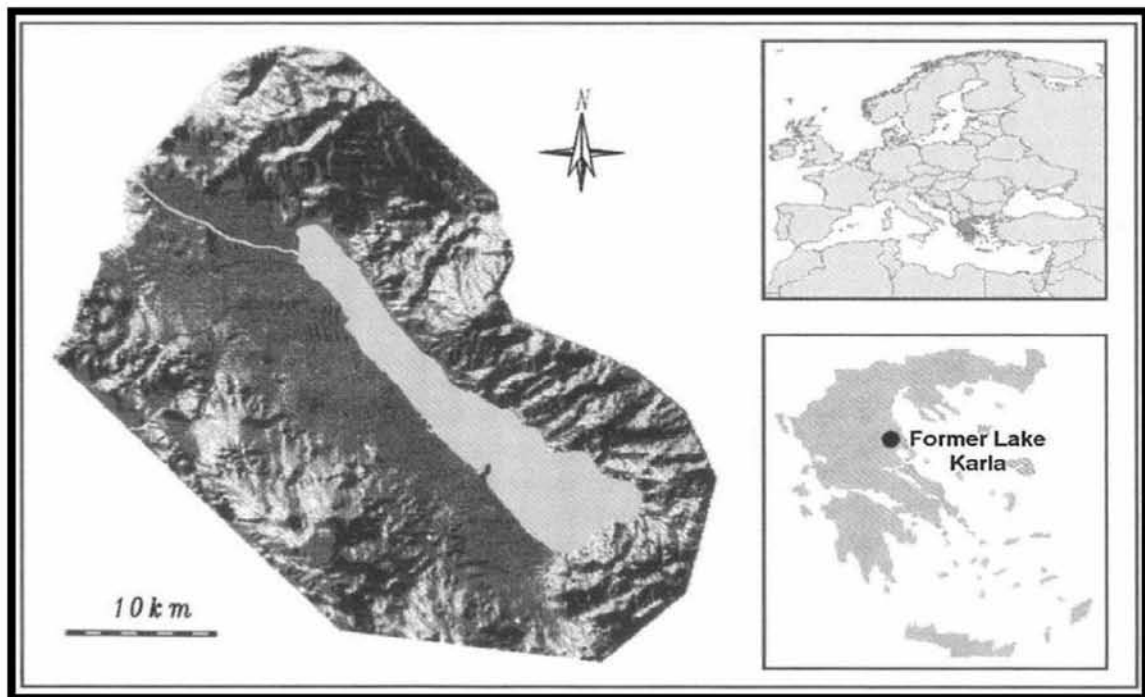
1.5.1. Περιοχή μελέτης

Η νέα λίμνη Κάρλα έκτασης περίπου 38.000 στρεμμάτων, είναι κατασκευασμένη στο χαμηλότερο τμήμα της παλιάς λίμνης Κάρλας κοντά στο χωριό Κανάλια και καταλαμβάνει υποβαθμισμένα και κατώτερης ποιότητας εδάφη του δημοσίου. Διαμορφώνεται από το ανατολικό ανάχωμα και το δυτικό ανάχωμα, που χωρίζεται σε δυο τμήματα, το βόρειο και το νότιο (Σχ. 1.3,1.4). Στον Πίνακα 1.1 δίνονται στοιχεία για τη στάθμη, την επιφάνεια και τη χωρητικότητα του ταμιευτήρα, για διάφορες στάθμες του νερού.

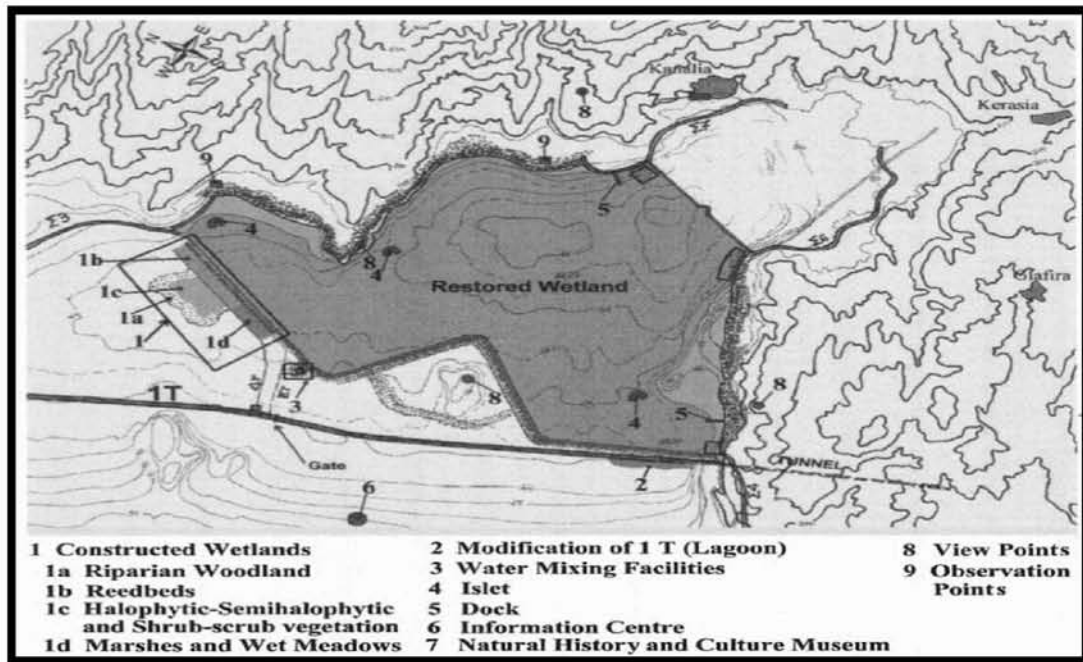
Η λίμνη τροφοδοτείται κατά κύριο λόγο από εισροές γλυκού νερού, που προέρχονται από τον ποταμό Πηνειό μέσω του ρέματος Ασμάκι (Σχ.1.5). Επίσης, ένας μεγάλος όγκος νερού προέρχεται από τις επιφανειακές απορροές μέσω των συλλεκτήρων Σ3, Σ4, Σ6, και των αντλιοστασίων DP1 και DP2. Ο συλλεκτήρας Σ3 με μήκος 32,5 km είναι αντιπλημμυρικό έργο και συλλέγει νερά των λεκανών απορροής ορεινών και ημιορεινών περιοχών της ανατολικής και βορειοανατολικής πλευράς της πεδιάδας της Κάρλας, έκτασης 368 km².

Πίνακας 1.1. Στοιχεία στάθμης νερού, επιφάνειας και της χωρητικότητας του ταμιευτήρα της Κάρλας (ΥΠΕΧΩΔΕ 2001).

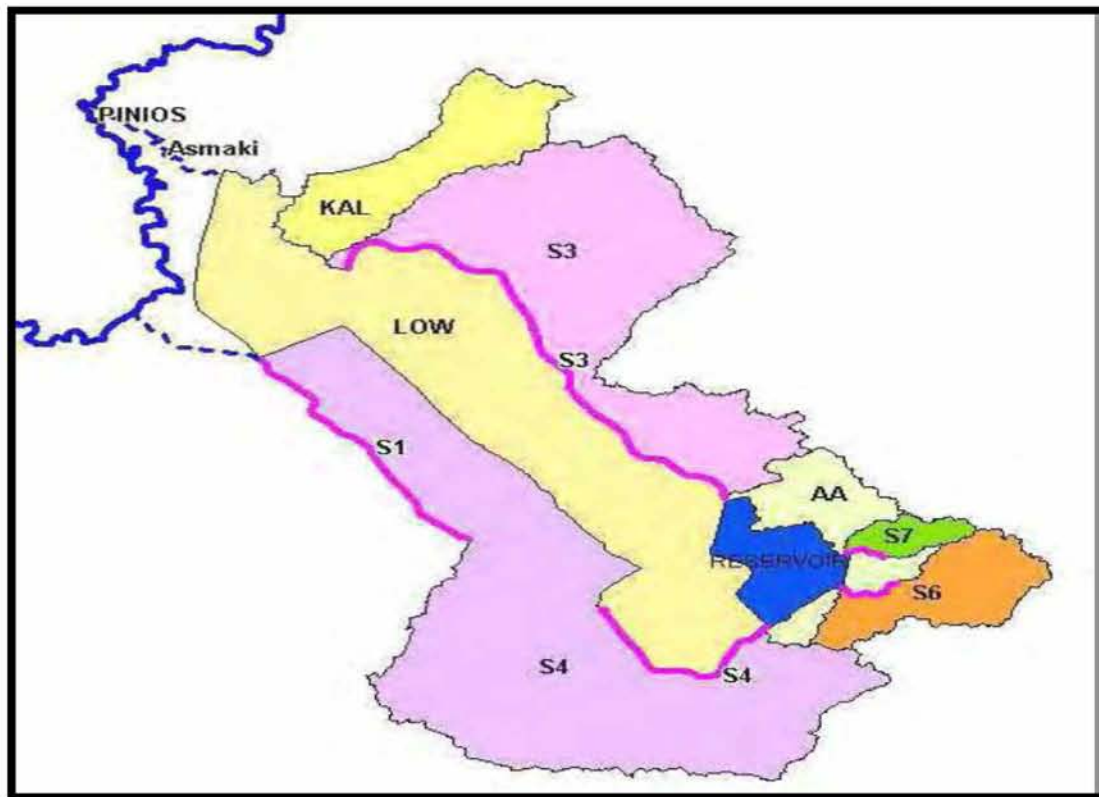
| Στάθμη ταμιευτήρα (μέσο υψόμετρο θέσης) | Επιφάνεια (10^6m^2) | Όγκος (10^6m^3) |
|--|---------------------------------|-----------------------------|
| 43,50 | 0,000 | 0,000 |
| 44,00 | 1,400 | 0,230 |
| 45,00 | 25,000 | 13,430 |
| 45,35 | 28,300 | 22,760 |
| 46,00 | 34,500 | 43,180 |
| 46,40 | 34,650 | 57,010 |
| 48,00 | 35,200 | 112,880 |
| 48,80 | 35,450 | 141,140 |
| 50,00 | 35,800 | 183,880 |
| 52,00 | 37,900 | 257,580 |



Σχήμα 1.3. Γραφική απεικόνιση της τοποθεσίας και της μορφής της παλιάς λίμνης Κάρλα (Zalidis et al. 2005).

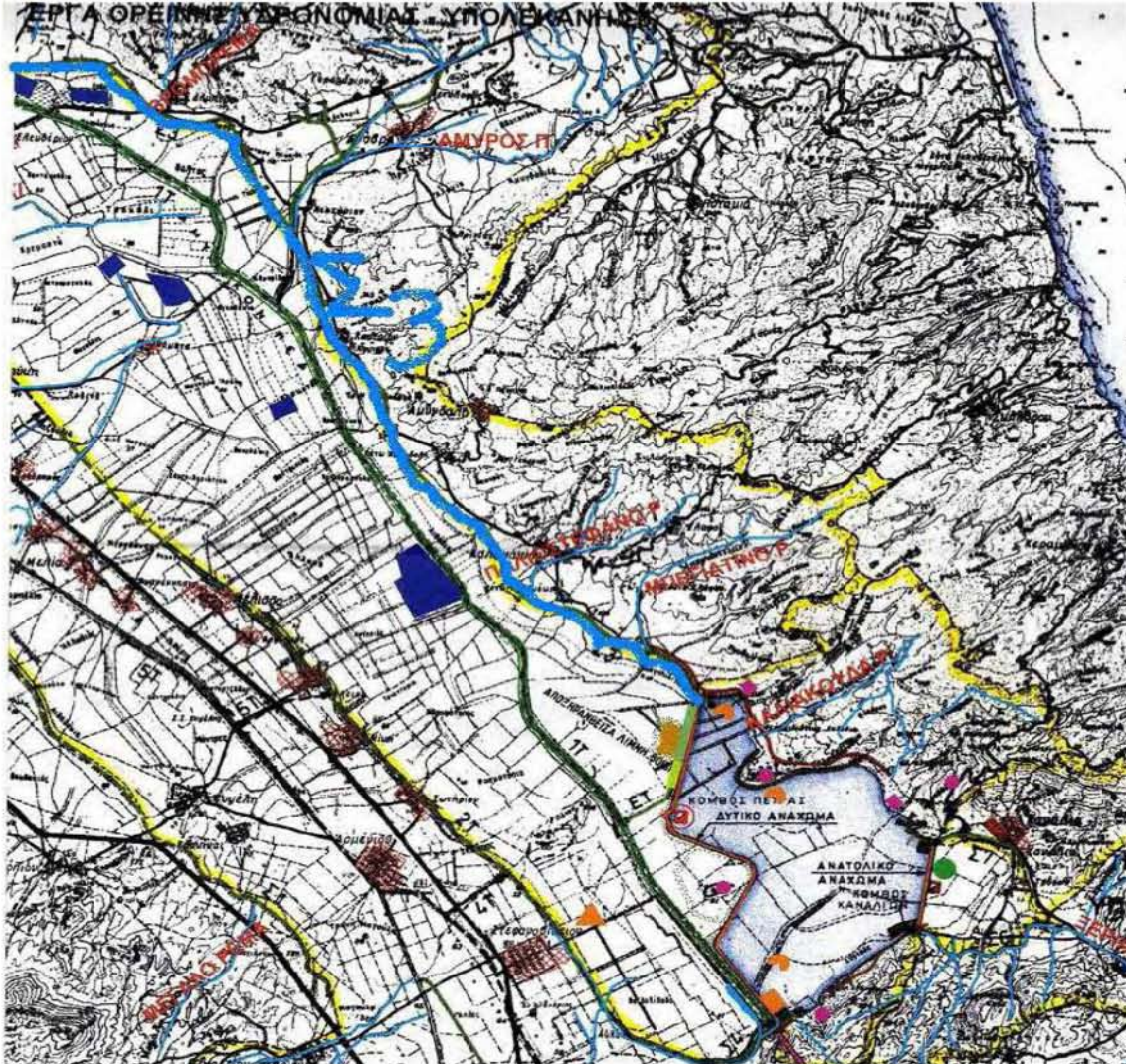


Σχήμα 1.4. Τελικό σχέδιο αποκατάστασης της λίμνης Κάρλας συμπεριλαμβανομένων των πρόσθετων παρεμβάσεων προς την κατεύθυνση της αειφορίας (Zalidis et al. 2005).



Εικόνα 1.5. Οι συλλεκτήρες αποστράγγισης της λίμνης Κάρλα (Moustaka et al. 2002).

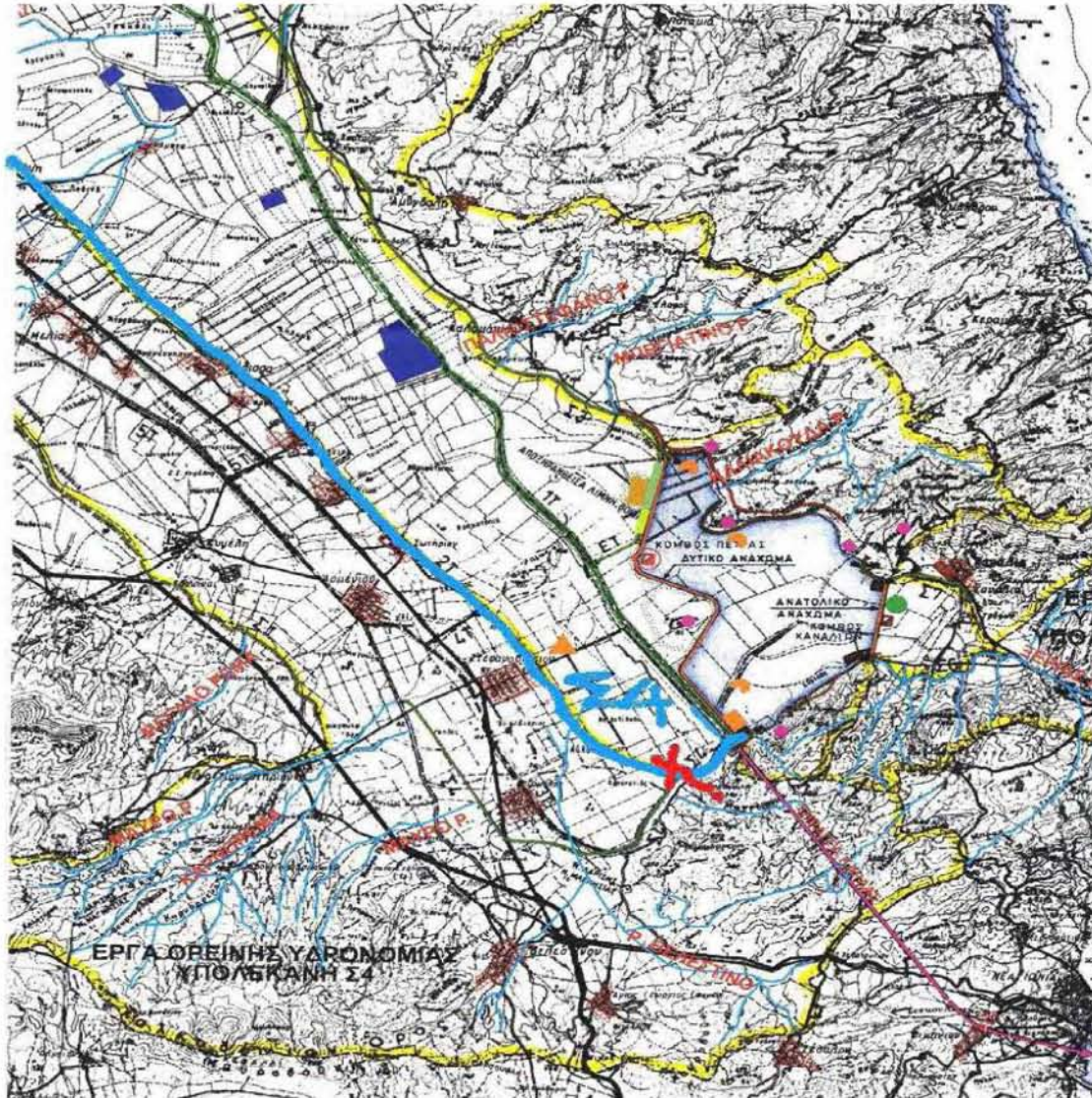
Ο συλλεκτήρας δέχεται νερά τόσο από την τάφρο 9Τ όσο και από άλλα φυσικά ρέματα, με σπουδαιότερο τον Άμυρο, ενώ δέχεται επίσης και τα νερά του έλους Καλοχωρίου (Σχ.1.6).



Σχήμα 1.6. Συλλεκτήρας Σ3 (Παπανίκος 2008).

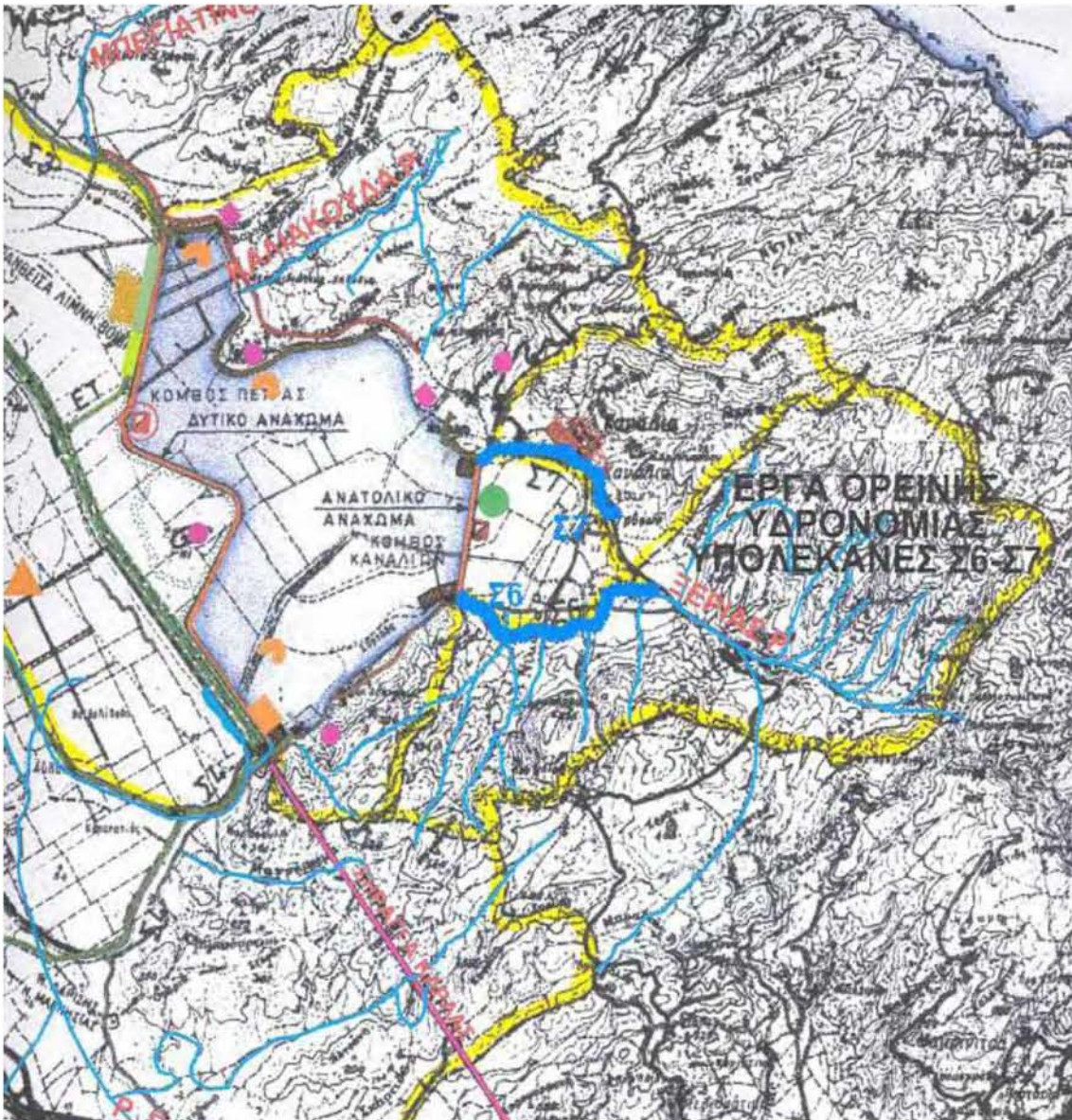
Ο συλλεκτήρας Σ4 είναι έργο αντιπλημμυρικής προστασίας με μήκος 13,8 km και τροφοδοτεί τον ταμιευτήρα και με νερά του ποταμού Πηνειού. Συλλέγει αφενός τα νερά των ορεινών και ημιορεινών περιοχών που εκτείνονται προς την νότια και νοτιοδυτική

πλευρά της πεδιάδας της Κάρλας, συνολικής έκτασης 184 km² και αφετέρου δέχεται τα νερά της τάφρου 2T (νερά χαμηλών περιοχών συνολικής έκτασης 187 km²) (Σχ.1.7).



Σχήμα 1.7. Συλλεκτήρας Σ4 (Παπανίκος 2008).

Οι συλλεκτήρας Σ6 και Σ7 με μήκος 4,55 km και 2,5 Km αντίστοιχα είναι χαραγμένοι στις παρυφές του λοφώδους συγκροτήματος της περιοχής Κερασιάς και στα ανάντη του συνδέεται με το χείμαρρο Κερασιώτη. Η έκταση της λεκάνης απορροής του Σ6 είναι 56 km² (Σχ.1.8).



Σχήμα 1.8. Συλλεκτήρες Σ6,Σ7 (Παπανίκος 2008).

Το αντλιοστάσιο DP1, είναι κατασκευασμένο στο βόρειο τμήμα του δυτικού αναχώματος και ανυψώνει στον ταμιευτήρα τα νερά πλημμυρών της τάφρου 1T που δεν μπορεί να απομακρύνει η σήραγγα Κάρλας (Σχ.1.9). Το αντλιοστάσιο DP2 είναι κατασκευασμένο έξω από το ανατολικό ανάχωμα και ανυψώνει στον ταμιευτήρα τα νερά της χαμηλής ζώνης της περιοχής Καναλιών – Κερασιάς.



Σχήμα 1.9. Αντλιοστάσιο DP1.

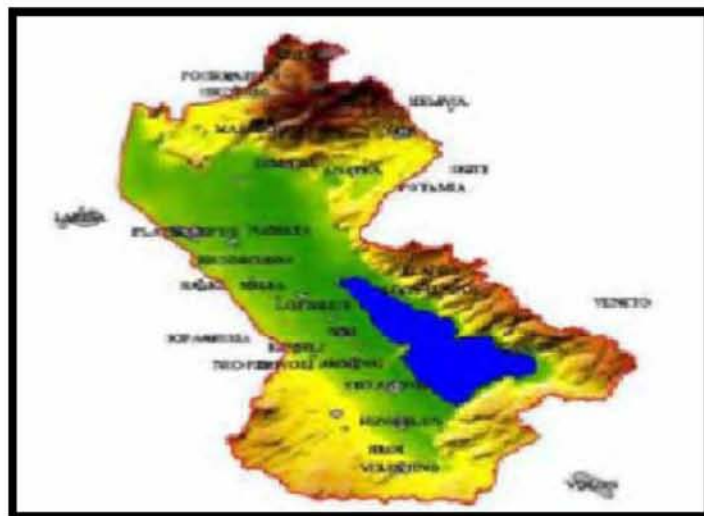
Τέλος, σημαντικός όγκος νερού προέρχεται από τα ρέματα της περιοχής που εκβάλλουν απευθείας στον ταμιευτήρα. Ένα από αυτά τα ρέματα είναι το Βαθύρεμα που βρίσκεται ανατολικά της περιοχής μελέτης, στην πλευρά του Μαυροβουνίου, και εκβάλλει απευθείας στη λίμνη.

1.5.2. Γεωμορφολογία της περιοχής μελέτης

Ο χώρος της Θεσσαλίας αποτελεί ένα εκτεταμένο ενδοορεινό βύθισμα που δεν είναι γεωμορφολογικά ενιαίο, αλλά αποτελείται από δύο μικρότερα βυθίσματα, της Δυτικής Θεσσαλίας που θεωρείται ενιαίο και της Ανατολικής Θεσσαλίας που περιλαμβάνει μικρότερες ταφρολεκάνες με κλιμακωτή διάταξη. Η στρωματογραφική μελέτη των ιζηματογενών αποθέσεων αποκαλύπτει την ύπαρξη μιας μεγάλης λίμνης στο χώρο της Θεσσαλίας κατά το Νεογενές. Η εξέλιξη των γεωλογικών στοιχείων της Θεσσαλίας κατά το Νεογενές και το Τεταρτογενές (τελευταία 10-15 εκ. έτη) ήταν πολύπλοκη.

Μετά τη βύθιση της Αιγηίδας και το σχηματισμό του Αιγαίου Πελάγους (τελευταία 500.000 έτη), αρχίζει μια φάση ταχείας αποστράγγισης των θεσσαλικών βυθισμάτων προς το Θερμαϊκό Κόλπο. Η υποχώρηση των λιμνών διευκολύνει τη συνένωση των παραποτάμων του Πηνειού με την κύρια κοίτη του, ενώ κατά θέσεις παραμένουν λίμνες όπως η Κάρλα και έλη στην περιοχή Καρδίτσας – Τρικάλων- Φαρκαδώνας. Έτσι δημιουργείται η Κάρλα, η αρχαία Βοιβής, που καταλάμβανε το νοτιοανατολικό τμήμα της ανατολικής Θεσσαλικής λεκάνης και αμέσως βορειότερα η Νεσσώνης (Ananiadis 1956, Τσεβέ 2007).

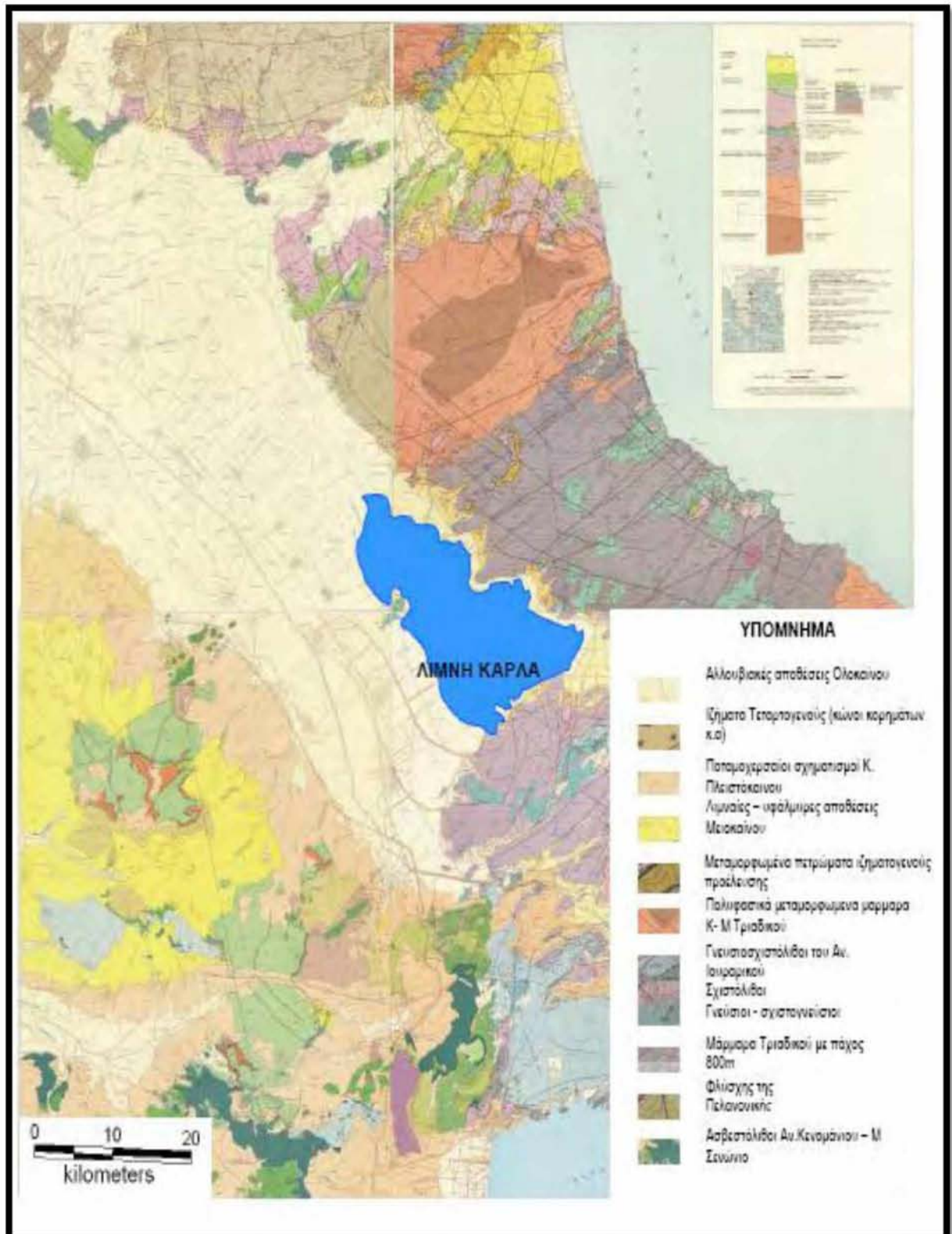
Τα όρια της περιοχής (Σχ.1.10) ορίζονται στα ανατολικά και βορειοανατολικά από τον ορεινό όγκο του Μαυροβουνίου, στα νότια από το όρος Μεγαβούνι και στα νοτιοδυτικά από το όρος Χαλκοδόνιο. Στα δυτικά η περιοχή οριοθετείται από λοφώδεις περιοχές (Φυλλήιον όρος) ενώ στα βόρεια τα όρια της δεν ήταν σαφώς καθορισμένα, αφενός γιατί αυτή η πλευρά της λίμνης εκτεινόταν εντός καλλιεργήσιμων και πεδινών εκτάσεων και αφετέρου γιατί η στάθμη της παρουσίαζε μεγάλες ετήσιες διακυμάνσεις, που μεταφράζονταν σε πολλά τετραγωνικά χιλιόμετρα τα οποία εξαρτιόνταν από της ετήσιες εισροές και απορροές (Τζούνη 2011).



Σχήμα 1.10. Η περιοχή μελέτης (Moustaka et al. 2002).

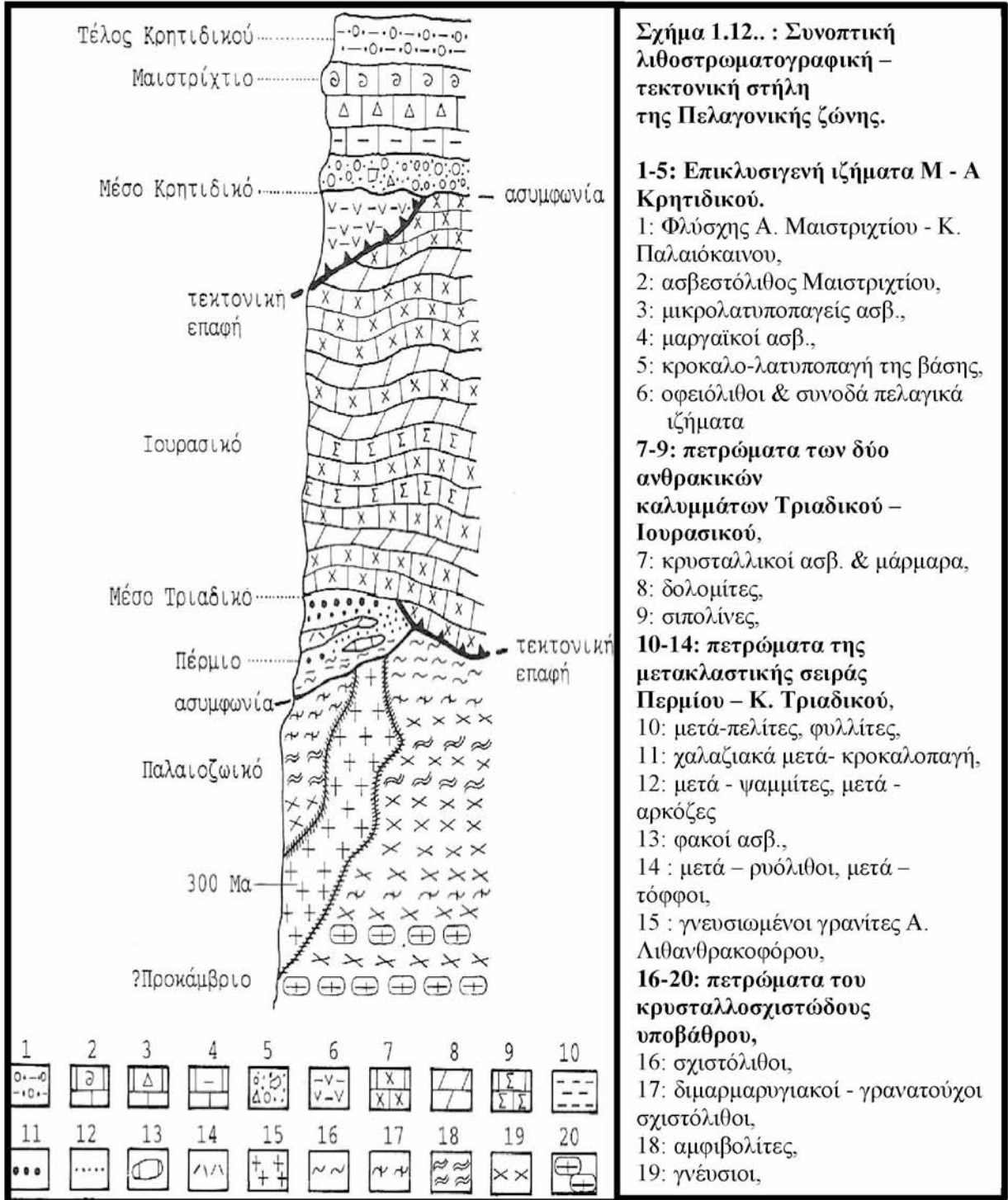
Σύμφωνα με τον Μουντράκη (1985), η λεκάνη της Κάρλας από γεωτεκτονικής άποψης, ανήκει στην ομάδα των Εσωτερικών Ελληνίδων και συγκεκριμένα στην Πελαγονική ζώνη. Η περιοχή μελέτης έτσι συνίσταται από τα πετρώματα της Πελαγονικής, που αποτελούν το υπόβαθρο της λεκάνης, και ιζήματα του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς, τα οποία βρίσκονται ασύμφωνα τοποθετημένα στο υπόβαθρο. Τα πετρώματα του υποβάθρου, εμφανίζονται κυρίως στα βορειοανατολικά, ανατολικά και νοτιοανατολικά, όπου δηλαδή αναπτύσσεται η ορεινή ζώνη του ανάγλυφου της λεκάνης. Τα Νεογενή ιζήματα καλύπτουν σχεδόν ολοκληρωτικά το δυτικό τμήμα της λεκάνης, ενώ τα Τεταρτογενή εμφανίζονται στο κέντρο της (Σχ. 1.11).

Το υπόβαθρο της περιοχής μελέτης, αποτελείται κυρίως από τα πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης. Η Πελαγονική ζώνη, που καθιερώθηκε με τον όρο αυτό από τους Brunn (1956) και Aubouin (1957), έχει διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ και εκτείνεται από την Γιουγκοσλαβία προς τους Ελληνικούς ορεινούς όγκους του Βόρα, του Βέρνου, του Βερμίου, των Περίων, του Ολύμπου, του Πηλίου και της Βόρειας Εύβοιας. Στη συνέχεια κάμπτεται προς τις Σποράδες και περιλαμβάνει τα νησιά Σκιάθος, Σκόπελος, Σκύρος. Πιθανή προέκταση της πελαγονικής στο Αιγαίο είναι τα νησιά Οινούσες (Βόρεια της Χίου), από όπου η ζώνη περνάει στη Βόρεια Μικρά Ασία (Μουντράκης 1985).



Σχήμα 1.11. Γεωλογικό σκαρίφημα της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης της Ανατολικής Θεσσαλίας (Γεωλογικοί χάρτες φύλλα Αγιά, Πλάτύκαμπος, Βόλος, Βελεστίνο, Φάρσαλα, Λάρισα κλίμακας 1:50.000, ΙΓΜΕ).

Στο σχήμα 1.12 φαίνεται η συνοπτική λιθοστρωματογραφική – τεκτονική στήλη της Πελαγονικής Ζώνης.



1.5.3. Κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής

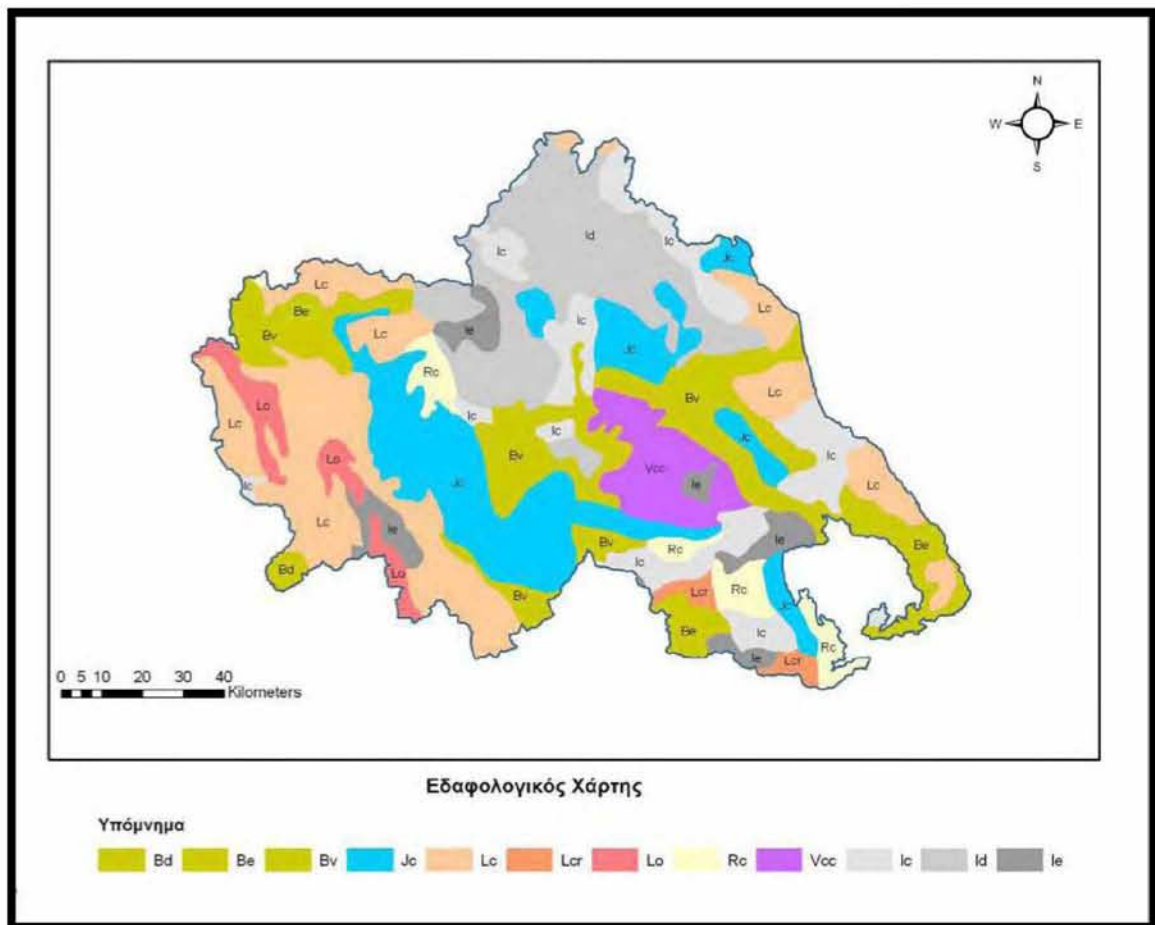
Με βάση τα στοιχεία της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (EMY) το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως Μεσογειακό ηπειρωτικού τύπου με θερμά και ξηρά καλοκαίρια και ψυχρούς και υγρούς χειμώνες.

Το μικροκλίμα της περιοχής της τέως λίμνη Κάρλα, έχει εκτιμηθεί σε διάφορες εργασίες (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. 1994, ΕΚΒΥ 1995). Τα δεδομένα όμως των μετεωρολογικών σταθμών της γύρω περιοχής, που χρησιμοποιήθηκαν, αναφέρονται σε μετρήσεις των τελευταίων χρόνων, και αρχίζουν λίγο πριν την αποξήρανση της λίμνης. Από την αξιολόγηση των μετρήσεων θερμοκρασίας πριν την αποξήρανση της λίμνης προέκυψε ότι για την περίοδο 1946 – 1961, η μέση ετήσια θερμοκρασία ήταν 16,3 °C και η μέγιστη δεν ξεπερνούσε τους 34,5 °C το μήνα Ιούλιο, ενώ η μέση ελάχιστη θερμοκρασία για το μήνα Ιανουάριο κυμαίνονταν στους 1,6 °C. Μετά την αποξήρανση της λίμνης δηλαδή για την χρονική περίοδο 1962 – 1992, παρατηρήθηκε μια μείωση της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας κατά 0,7 °C. (πιο συγκεκριμένα, η μέση μέγιστη θερμοκρασία αυξήθηκε κατά 0,5 °C, ενώ η μέση ελάχιστη μειώθηκε κατά 0,9 °C). Φαίνεται πως η αποξήρανση της λίμνης επηρέασε το μικροκλίμα της περιοχής, μεταβάλλοντάς το σε κλίμα ηπειρωτικότερου χαρακτήρα (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. 1994).

1.5.4. Εδαφολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής

Τα εδάφη της περιοχής χαρακτηρίζονται από έναν ασθενή ή μη υπάρχων εδάφιο ορίζοντα και μητρικό υλικό το οποίο προέρχεται από ποτάμι, λίμνη ή θαλάσσια ιζήματα που εναποτίθονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα στο πρόσφατο παρελθόν (Σχ. 1.13). Αυτά τα εδάφη επιδεικνύουν ένα στρωματοποιημένο προφίλ που αντανακλά το προσχωσιγενές τους ιστορικό ή μία ακανόνιστη στρωματοποίηση χούμους, και

οργανικών ιζημάτων όπου το περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα μειώνεται με το βάθος. Μεγάλες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στην υφή και τη σύνθεση των οργανικών. Το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται είναι αλλουβιακές πεδιάδες, θαλάσσια έλη και σε όλες τις κλιματικές ζώνες (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. 1999, Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ 2005, Μαντουζιά 2008).



Σχήμα 1.13. Εδαφολογικός χάρτης της Θεσσαλίας (Μαντουζιά 2008).

1.6.Ιχνοστοιχεία στο υδάτινο περιβάλλον

1.6.1. Ιχνοστοιχεία στο νερό

Διάφοροι ορισμοί έχουν προταθεί για τα ιχνοστοιχεία αν και διαφέρουν ως προς τη διατύπωση οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα. Συγκεκριμένα, ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση κάτω του 0,1 % στη λιθόσφαιρα (Förstner & Wittman 1983), ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm ($\mu\text{g/ml}$) στο θαλασσινό νερό (Riley & Chester 1971, Brewer 1975, Millero & Sohn 1992, Θεοδώρου 2004), ενώ από άλλους έχει προταθεί σαν ορισμός η περιοχή συγκεντρώσεων 0,05 έως 50 nM στο θαλασσινό νερό (Bruland 1983).

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ gr/cm}^3$ (Förstner & Wittman 1983) ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca (Mason 1991). Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb (Stephenson & Lester 1987, Campell et al. 1988).

Στα υδάτινα συστήματα τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή διαλυτών αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων και με το χρόνο συγκεντρώνονται στα ιζήματα ποταμών, λιμνών και παράκτιων περιοχών. Ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, γεωθερμικές διεργασίες, έκπλυση επιφανειακών εδαφών, διάβρωση εδαφών και διάσπαση ορυκτών εμπλουτίζουν στα νερά σε βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή. Σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν μετρηθεί σε θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία ιζήματα (Hutchinson et al.

1987, Nriagu & Pacyna 1988). Η ρύπανση του περιβάλλοντος από μέταλλα και τις ενώσεις τους δεν περιορίζονται μόνο στις περιοχές με ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αλλά όπως και με άλλους ρύπους μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις.

1.6.2. Ιχνοστοιχεία στα ιζήματα

Τα ιζήματα είναι οργανικοί και ανόργανοι κόκκοι διαφόρων μεγεθών, που καθιζάνουν μέσω της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον πυθμένα, όπου με το πέρασμα των γεωλογικών χρόνων σχηματίζουν ένα κάλυμμα (Θεοδώρου 2004). Τα ιζήματα αποτελούνται από τα αδιάλυτα προϊόντα της διάβρωσης των εδαφών και της βιολογικής δραστηριότητας, μαζί με όλα τα διαλυτά είδη που συνδέονται με τις στερεές φάσεις μέσω διεργασιών που εξελίσσονται στην υπερκείμενη υδάτινη στήλη κατά την καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται από την προέλευση, τον τρόπο μεταφοράς και το περιβάλλον απόθεσης (Αρβανίτης 2006).

1.6.3. Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα

Τα μέταλλα δεν είναι ομοιογενώς κατανεμημένα σε όλα τα κλάσματα του ιζήματος. Έτσι το λεπτόκοκκο κλάσμα, το οποίο αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, δείχνει σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε μέταλλα. Στο κλάσμα της ιλύος και της λεπτόκοκκης άμμου οι συγκεντρώσεις των μετάλλων γενικά ελαττώνονται, αφού στο κλάσμα αυτό επικρατεί ο χαλαζίας με συνέπεια της σχεδόν μηδενική δυνατότητα προσρόφησης ενώ στο χονδρόκοκκο κλάσμα αύξηση της περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία βαρέων ορυκτών (Salomons & Forstner, 1984).

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται δεσμευμένα στις εξής φάσεις (γεωχημικά υποστρώματα) των ιζημάτων (Förstner & Wittman 1983, Horowitz 1985, Cambell et al. 1988, Tessier & Cambell 1991):

Προσροφημένα

Τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν τα συνδεδεμένα με απλή ιονταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξειδία σιδήρου και μαγγανίου), όπως επίσης και τα συνδεδεμένα με χημική προσρόφηση, σε ειδικές θέσεις χαμηλής προσροφητικής ενέργειας διαφόρων στερεών συστατικών.

Ενωμένα με οξειδία σιδήρου και μαγγανίου

Τα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου στα ιζήματα προέρχονται από ανθεκτικά πρωτογενή ορυκτά όπως ο μαγνητίτης, σωματίδια και επιστρώσεις οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου που σχηματίστηκαν κατά τη διάβρωση, καθίζηση κυρίως κοντά στη μεσεπιφάνεια ιζήματος/ νερού σε περιοχές όπου γλυκά νερά ή νερό των πόρων συναντούν πιο οξικές συνθήκες και σε επιστρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της στήλης του νερού.

Ενωμένα με οργανική ύλη

Η οργανική ύλη στα ιζήματα συνίσταται σε ένα σύνθετο μίγμα φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων, σε διάφορα στάδια αποδόμησης, και σε μεγέθη που κυμαίνονται από κολλοειδή έως μεγάλα κομμάτια ή απαντώνται με τη μορφή επιστρώσεων ή προσροφημένη σε άλλα υποστρώματα (Tipping 1981, Davis 1984b).

Σουλφίδια

Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα σαν υπολειμματικά σωματίδια και σαν προϊόντα διαγένεσης. Και στις δύο περιπτώσεις ο πυρίτης (FeS_2) είναι η πιο άφθονη μορφή. Άλλα πιθανά υπολειμματικά σουλφίδια είναι ο σφαλερίτης, ο αρσеноπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο κιννάβαρις κλπ, αλλά οι ενώσεις αυτές απουσιάζουν ή συναντώνται σε πολύ μικρές ποσότητες μακριά από τις περιοχές με αποθέσεις θειούχων ορυκτών και έντονη διάβρωση

Ενωμένα με πυρίτιο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών

Η σύνδεση αυτή συνίσταται κυρίως σε υποκατάσταση από βαρέα μέταλλα ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος είτε πρωτογενών ορυκτών που επιβίωσαν κατά τη διάβρωση είτε δευτερογενών πυριτικών που σχηματίστηκαν κατά την διάβρωση και τη διαγένεση. Είναι όμως δυνατό να πρόκειται και για φυσικό εγκλεισμό μιας άλλης φάσης μέσα στην πυριτική ή ενσωμάτωση σε βιογενές πυρίτιο προερχόμενο από σκελετικό υλικό φυτοπλαγκτονικών ειδών, όπως ραδιολάρια ή διάτομα. Το 25-50% των βαρέων μετάλλων που απατώνται στα ιζήματα ανήκουν στην ομάδα αυτή (Αρβανίτης 2006).

Ρύπανση ιζημάτων από βαρέα μέταλλα

Τα ιζήματα αντικατοπτρίζουν την κατάσταση ενός υδάτινου συστήματος από πλευράς ρύπανσης, καθώς επίσης και την ιστορική εξέλιξη των υδρολογικών και χημικών παραμέτρων. Συγκριτικές μελέτες των ολικών συγκεντρώσεων και των καθέτων προφίλ (καρότα ιζήματος) δίνουν πληροφορίες για τα φυσικά επίπεδα των ρύπων και για αυτά που συσσωρεύονται προερχόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες. Όπως έχει αναφερθεί τα μέταλλα δεν βρίσκονται μόνιμα δεσμευμένα στα ιζήματα, αλλά μπορούν να ανακυκλωθούν, μέσω βιολογικών και χημικών παραγόντων και να επανέλθουν στην υδάτινη στήλη (Förstner & Wittman 1983, Κουίμτζής και συν. 2004, Αρβανιτίδης 2006).

1.6.4. Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων

Δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα. Με βάση αυτά τα κριτήρια ,τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε: (Wood 1974)

- α. μη επικίνδυνα
- β. τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια

γ. πολύ τοξικά και διαθέσιμα

Σύμφωνα με τους Nieboer & Richardson (1980) η κατάταξη των ιόντων ιόντα των στοιχείων γίνεται στις εξής ομάδες:

- A) **πολύ τοξικά** : Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Hg^{+2} , Bi^{+3} , Pb^{+4} ,
- B) **ενδιάμεσης τοξικότητας** : Sb , As , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} ,
 Ti^{+2} , Zn^{+2} , V^{+2} , Mn^{+2} , Ga^{+3} , Sn^{+4} , Fe^{+3}
- Γ) **χαμηλής τοξικότητας** : Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Sc^{+3} , σπάνιες γαίες

Στα υδατικά οικοσυστήματα η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, όπως : (Bryan 1976, Cambell et al. 1988, Brezonik et al. 1991)

- A) Η μορφή στην οποία βρίσκεται το μέταλλο (speciation) (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή σύμπλοκο, αν είναι προσροφημένο ή ενσωματωμένο στα ιζήματα).
- B) Η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργειας μεταξύ των μετάλλων για συμπλοκοποίηση.
- Γ) Παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών ή / και τις φωτοχημικές μορφές των μετάλλων (θερμοκρασία, αλατότητα, φως, pH, pE)
- Δ) Η φύση του οργανισμού (είδος, φάση στον αναπαραγωγικό κύκλο, ηλικία, φύλο, διατροφή, θέση στο τροφικό πλέγμα κλπ).
- Ε) Το είδος της μετρούμενης αντίδρασης (οξεία τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιπτώσεων κλπ).

2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Δειγματοληψία

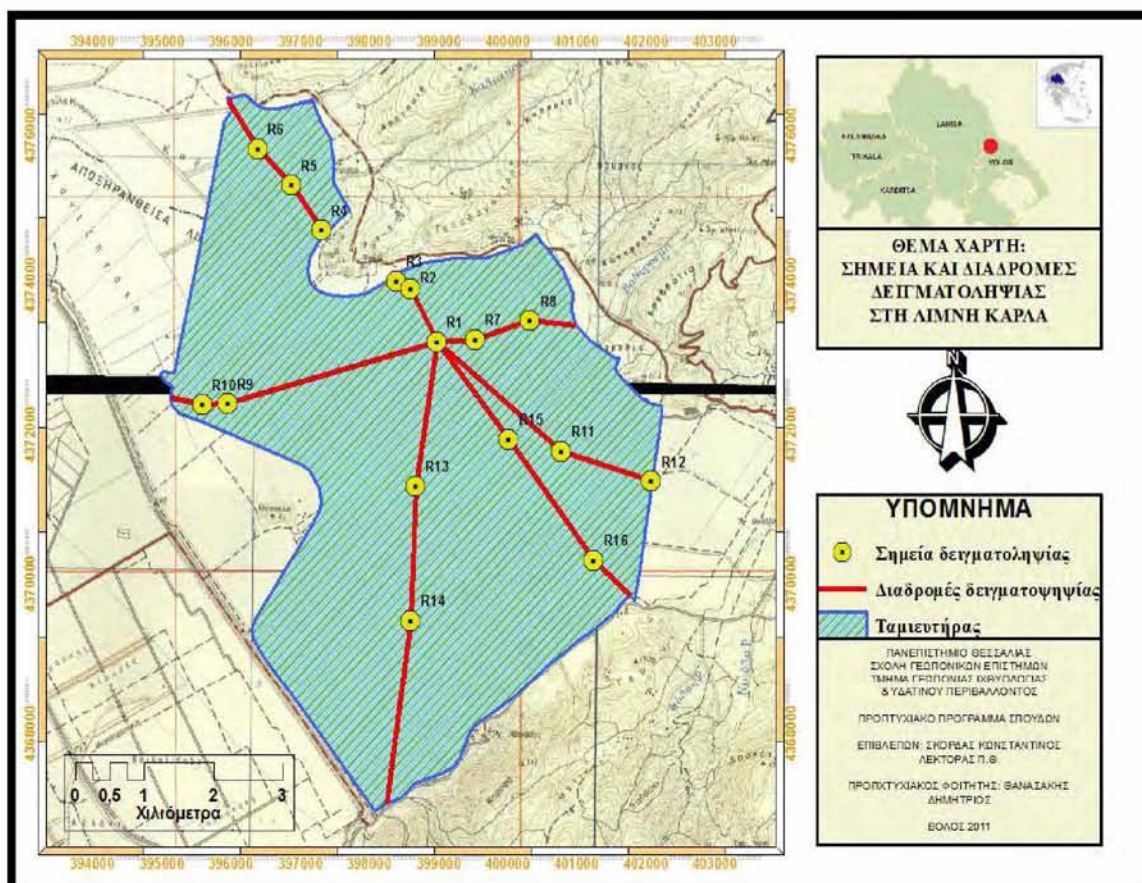
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στη λίμνη Κάρλα το δεύτερο δεκαπενθήμερο του Μαρτίου του 2011 με τη βοήθεια βάρκας και τη χρήση του δειγματολήπτη βένθους τύπου Ekman-Birge (Hydro-Bios Apparatebau G.m.b.H Kiel) (Εικ. 2.1).



Εικόνα 2.1. Δειγματολήπτης βένθους τύπου Ekman-Birge.

Συνολικά συλλέχθηκαν 16 δείγματα ιζήματος (σημείο R1 έως το σημείο R16) σε βάθη που κυμαίνονταν από 0,5 έως 4 m από την επιφάνεια του νερού. Η επιλογή των σημείων προσαρμόστηκε με τέτοιο τρόπο, ώστε να καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνεια της λίμνης

για την όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερη δειγματοληψία. Χαράχτηκαν έξι διαδρομές, που η καθεμία ξεκινούσε από το βαθύτερο σημείο της λίμνης και είχε κατάληξη ένα σημείο υπέργειας εισροής υδάτων περιμετρικά της λίμνης (Σχ. 2.2).



Σχήμα 2.2. Σημεία δειγματοληψίας και διαδρομές στη λίμνη Κάρλα.

Ο εντοπισμός των θέσεων δειγματοληψίας έγινε με τη βοήθεια φορητού δορυφορικού συστήματος προσδιορισμού θέσης (GPS) τύπου GARMIN και οι γεωγραφικές συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1

Πίνακας 2.1. Συντεταγμένες θέσεων δειγματοληψίας κατά (Γεωδαιτικό σύστημα φ/λ και Ε.Γ.Σ.Α. 87).

| Σημεία δειγματοληψίας | Συντεταγμένες θέσεων δειγματοληψίας (κατά Γεωδαιτικό σύστημα φ/λ) | | Συντεταγμένες θέσεων δειγματοληψίας (κατά Ε.Γ.Σ.Α.87) | |
|--------------------------|---|---------------------------------|---|---------|
| | φ | λ | χ | ψ |
| R1 | 22 ⁰ ,49'22'' .88526 | 39 ⁰ ,30'04'' .06444 | 398805 | 4373051 |
| R2 | 22 ⁰ ,49'06'' .66582 | 39 ⁰ ,30'27'' .25437 | 398427 | 4373771 |
| R3 | 22 ⁰ ,48'57'' .94445 | 39 ⁰ ,30'30'' .40931 | 398220 | 4373871 |
| R4 | 22 ⁰ ,48'11'' .93199 | 39 ⁰ ,30'51'' .96266 | 397130 | 4374550 |
| R5 | 22 ⁰ ,47'53'' .67456 | 39 ⁰ ,31'11'' .33359 | 396702 | 4375153 |
| R6 | 22 ⁰ ,47'32'' .71448 | 39 ⁰ ,31'26'' .97785 | 396208 | 4375642 |
| R7 | 22 ⁰ ,49'45'' .93304 | 39 ⁰ ,30'05'' .40000 | 399356 | 4373085 |
| R8 | 22 ⁰ ,50'19'' .24655 | 39 ⁰ ,30'13'' .84331 | 400155 | 4373335 |
| R9 | 22 ⁰ ,47'16'' .75891 | 39 ⁰ ,29'36'' .00820 | 395781 | 4372226 |
| R10 | 22 ⁰ ,47'01'' .02963 | 39 ⁰ ,29'35'' .32494 | 395405 | 4372210 |
| R11 | 22 ⁰ ,50'39'' .10777 | 39 ⁰ ,29'17'' .37409 | 400607 | 4371588 |
| R12 | 22 ⁰ ,51'33'' .72938 | 39 ⁰ ,29'05'' .06851 | 401907 | 4371192 |
| R13 | 22 ⁰ ,49'10'' .84098 | 39 ⁰ ,29'01'' .33929 | 398492 | 4371121 |
| R14 | 22 ⁰ ,49'09'' .23055 | 39 ⁰ ,28'03'' .09872 | 398430 | 4369326 |
| R15 | 22 ⁰ ,50'07'' .25112 | 39 ⁰ ,29'22'' .37583 | 399848 | 4371752 |
| R16 | 22 ⁰ ,50'59'' .47549 | 39 ⁰ ,28'30'' .25060 | 401075 | 4370129 |

Ο δειγματολήπτης με τη βοήθεια σχοινού βυθιζόταν μέχρι το βυθό και λόγω του βάρους του εισερχόταν στη μάζα του ιζήματος. Στη συνέχεια με την βοήθεια βαριδίου που κινούνταν κατά μήκος του σχοινού απασφάλιζε τον ειδικό μηχανισμό κλείνοντας τα δύο άκρα του δειγματολήπτη εγκλωβίζοντας το δείγμα, με αποτέλεσμα στο ανερχόμενο στην επιφάνεια ίζημα να μην παρατηρούνται απώλειες. Τα δείγματα του ιζήματος τοποθετήθηκαν σε αριθμημένες πλαστικές σακούλες και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο σε φορητά ψυγεία τα οποία περιείχαν παγοκυψέλες για την αποφυγή τυχόν αλλοιώσεων, όπου και τοποθετήθηκαν σε καταψύκτη και σε θερμοκρασία -20 °C (Σχ.2.3).



(α)



(β)

Σχήμα 2.3 (α) Συλλογή ιζήματος στη λίμνη Κάρλα με δειγματολήπτη βένθους και (β) τοποθέτηση του σε πλαστική σακούλα (24/05/2011).

2.2. Προπαρασκευή δειγμάτων

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας ακολούθησε η προετοιμασία των δειγμάτων σε εργαστηριακό χώρο. Τα δείγματα του φυσικού υλικού σχεδόν πάντα χρειάζονται κάποιο είδος επεξεργασίας ώστε να πάρουν μορφή κατάλληλη για χημική ανάλυση.

Σκοπός της προετοιμασίας είναι:

- A) να τεθεί το δείγμα σε μια μορφή που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί
- B) να ομογενοποιηθεί
- Γ) να γίνει προκαταρκτικός διαχωρισμός των συστατικών στοιχείων σύμφωνα με την εμφάνισή τους στα διάφορα είδη σωματιδίων.

Όλες αυτές οι δραστηριότητες πρέπει να σχεδιαστούν κατάλληλα, για να αποφευχθεί η επιμόλυνση των δειγμάτων και να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος προετοιμασίας (Κελεπερτζής 2006).

Για να επιτευχθεί η σωστή προπαρασκευή των δειγμάτων πρέπει να ακολουθηθούν τα εξής βήματα (Αργυράκη 2007):

α. Ξήρανση των δειγμάτων

Το νερό πρέπει να απομακρύνεται από τα δείγματα πριν την αποστολή στο εργαστήριο ως μη αναγκαίο συστατικό των οργανικών υλικών. Επιπλέον μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ακόλουθη επεξεργασία των δειγμάτων (π.χ. η υγρασία μπορεί να καταστρέψει την συσκευασία των δειγμάτων). Επιπλέον, τα αναλυτικά αποτελέσματα λαμβάνονται επί ξηράς βάσης, άραγε το δείγμα πρέπει να ξηραθεί πριν το ζύγισμα. Τα δείγματα εδάφους-ιζήματος ξηραίνονται είτε στον ήλιο είτε σε φούρνους.

β. Κονιορτοποίηση των δειγμάτων

Η κονιορτοποίηση των δειγμάτων χρειάζεται τόσο για την αύξησης της επιφάνεια του δείγματος που θα εκτεθεί ακολούθως σε χημική προσβολή όσο και για την ομογενοποίηση του δείγματος.

γ. Κοσκίνισμα των δειγμάτων

Τα ιζήματα κοσκινίζονται συνήθως πριν την ανάλυση. Το κοσκίνισμα έχει σαν σκοπό την απομάκρυνση μεγάλων κομματιών χαλαζία, οργανικών τεμαχίων και άλλων υλικών σχετικά φτωχών σε ιχνο-μέταλλα, αλλά και την παραγωγή ενός λεπτόκοκκου ομογενοποιημένου προϊόντος από το οποίο μπορεί να ληφθούν εύκολα αντιπροσωπευτικά υπό-δείγματα.

δ. Μείωση της μάζας των δειγμάτων

Όταν αποσπώνται μικρά τμήματα του κονιοποιημένου πετρώματος, εδάφους ή ιζήματος, από ένα μεγαλύτερο όγκο για περαιτέρω επεξεργασία ή ανάλυση, πρέπει να ληφθεί φροντίδα ώστε τα δείγματα αυτά να είναι αντιπροσωπευτικά. Η ελάττωση της μάζας του χονδρικού δείγματος γίνεται είτε με τη μέθοδο των τεταρτημορίων είτε με χρήση μηχανικών μέσων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έλαβε χώρα στο εργαστήριο Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας & Υδάτινου Περιβάλλοντος, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και η διαδικασία είχε ως εξής:

Αρχικά τα δείγματα αποψύχθηκαν και τοποθετήθηκαν σε ταψάκι αλουμινίου που εσωτερικά ήταν καλυμμένο με ριζόχαρτο για την αποφυγή επιμολύνσεων. Κατόπιν ξηράνθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 35 °C για 48 h (Εικ.2.4).



(α)



(β)

Εικόνα 2.4. Δείγματα ιζήματος α) πριν την ξήρανση και β) μετά την ξήρανση (15/06/2011).

Έπειτα ακολούθησε η φάση της αποσβόλωσης των ξηραμένων δειγμάτων σε αγάτινο γουδί, με σκοπό το ίζημα να μπορεί να κοσκινίζεται. Ακολούθησε το κοσκίνισμα των δειγμάτων με κόσκινο διαμέτρου πόρων 2mm. Το υλικό που συγκρατήθηκε στο κόσκινο απομακρύνθηκε, ενώ το υλικό που διήλθε από το κόσκινο των 2mm συλλέχθηκε για περαιτέρω κωνιορτοποίηση και κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου πόρων 75 μm, ώστε το δείγμα να είναι κατάλληλο για ανάλυση και πλήρως αντιπροσωπευτικό (Εικ. 2.5).



Εικόνα 2.5. Κωνιορτοποίηση και κοσκίνισμα δειγμάτων (16/06/2011).

2.3. Διαλυτοποίηση των δειγμάτων

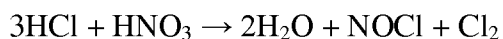
Στη γεωχημική έρευνα χρησιμοποιούνται πολλές μέθοδοι εξαγωγής ιχνομετάλλων από πετρώματα, έδαφος, ίζημα και άλλα υλικά. Οι υγρές αναλυτικές τεχνικές απαιτούν την διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων με χρήση οξέων. Ανάλογα με το στόχο της χημικής ανάλυσης και τη σύσταση των δειγμάτων, η διαλυτοποίηση των υλικών όπως τα πετρώματα, εδάφη, ιζήματα μπορεί να είναι ολική ή μερική. Ο στόχος του ερευνητή είναι να επιλέξει μια μέθοδο που διευκολύνει τη διαφοροποίηση των γεωχημικών ανωμαλιών (geochemical contrast) από την τιμή του γεωχημικού πλαισίου (Κελεπερτζής 2006).

2.3.1. Ολική διαλυτοποίηση (ισχυρή όξινη προσβολή)

Αυτός ο τύπος διαλυτοποίησης χρησιμοποιείται συνήθως για τον εντοπισμό κοιτασμάτων και για τον προσδιορισμό περιεκτικότητας μεταλλευμάτων σε ωφέλιμα μεταλλικά στοιχεία. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την οξείδωση της οργανικής ύλης με χρήση νιτρικού οξέος (HNO_3) και ακολούθως θέρμανση με υδροφθορικό οξύ (HF) ή μίγμα νιτρικού, υπερχλωρικού (HClO_4) και υδροφθορικού οξέως. Επιτυγχάνεται έτσι η προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών και η απελευθέρωση όλων των συστατικών τους στο διάλυμα (Αργυράκη 2007).

2.3.2. Μερική διαλυτοποίηση

Το σύννηθες αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται σε αυτόν τον τύπο διαλυτοποίησης είναι το βασιλικό νερό (*aqua regia*), δηλαδή διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 3:1. Τα ενεργά συστατικά του χημικού αντιδραστηρίου είναι τα NOCl και Cl_2 , τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση: (Αργυράκη 2007).



Η μέθοδος μερικής διαλυτοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των δειγμάτων στην παρούσα εργασία είναι η μέθοδος της υγρής χώνευσης με τη βοήθεια φούρνου μικροκυμάτων σε κλειστά δοχεία με τη χρήση πυκνών οξέων, όπως το HNO_3 και HCl , σύμφωνα με το πρωτόκολλο 3051A της Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (Environmental Protection Agency USA).

Η χώνευση με την βοήθεια μικροκυμάτων είναι μια σύγχρονη μέθοδος που έχει εξελιχθεί τα 20 τελευταία χρόνια έτσι ώστε να αποφευχθούν οι χρονοβόρες διαδικασίες και τα λάθη της κλασικής μεθόδου (Donard et al. 1995, Jin et al. 1999, Sandroni et al. 2003). Η χώνευση σε μικροκύματα εκτός ότι μειώνει το χρόνο της προετοιμασίας των δειγμάτων χρησιμοποιεί και μικρές ποσότητες δείγματος πολλές φορές μικρότερα του 0,1 g επιδίδοντας ακρίβεια στις μετρήσεις. Στην διαλυτοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιείται ένα μεγάλος αριθμός ισχυρών οξέων όπως $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ και μερικές φορές το HF (Robache et al. 2000) σε συνδυασμό με θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180°C και πιέσεις 60-180 bar.

Η υγρή πέψη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του συστήματος Multiwave 3000, Sample Preparation System, Anton Paar, Micro wave System Perkin Elmer (Εικ. 2.6α). Συνολικά εκχυλίστηκαν δεκαέξι (16) αντιπροσωπευτικά δείγματα της περιοχής μελέτης σύμφωνα με το πρωτόκολλο 3051 USEPA, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία.



(α)

(β)

Εικόνα 2.6. (α) Συσκευή Microwave 3000 (β) δοχεία (vessels) από Teflon και ο ρότορας.

Ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 0,5 g δείγματος με ακρίβεια χιλιοστού και τοποθετήθηκαν μέσα σε κλειστά δοχείο κατασκευασμένα από teflon. Προστέθηκαν 9 ml πυκνού HNO_3 (65%) και 3 ml HCl (37%) δηλαδή αναλογίας 3:1. Το δείγμα αντέδρασε με τα οξέα, και αφού τελειώσει η αντίδραση, κλείσαμε τα δοχεία και τα τοποθετήσαμε στο ρότορα (Εικ. 2.6β), ώστε να αρχίσει η διαδικασία της χώνευσης. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με το άνοιγμα των δοχείων και την εξαγωγή τυχόν αερίων. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε καθαρό φιαλίδιο τύπου falcon των 50ml όπου και προστίθεται αποσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Κατόπιν έγινε διήθηση του δείγματος με φίλτρο σύριγγας των 0,45 μm για την απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων και το διάλυμα εναποτέθηκε στο falcon αφού πρώτα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ήταν έτοιμο για μέτρηση στην ατομική απορρόφηση. Τέλος τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 $^{\circ}\text{C}$ μέχρι την μέτρησή τους.

2.3.3. Μέθοδος διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl 0,5 N

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στα δεκαέξι (16) αντιπροσωπευτικά δείγματα ιζήματος αντίστοιχα με αυτά στην διαδικασία της μερικής διαλυτοποίησης. Η μέθοδος της ψυχρής διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N εφαρμόζεται για τον εντοπισμό ανωμαλιών στις συγκεντρώσεις των μετάλλων σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του υπόβαθρου (Agemian & Chau 1976,1977). Τα μέταλλα που εκχylίζονται με ασθενή οξέα αντιπροσωπεύουν τα πιο διαθέσιμα βιολογικά κλάσματα (Luoma & Bryan 1981) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης των ιζημάτων (Chester & Voutsinou 1981, Abu-Rukah & Ghrefa 2001). Αυτό συμβαίνει διότι στο διάλυμα που προκύπτει εκχylίζονται από τα ιζήματα χαλαρά συνδεδεμένα και προσροφημένα μέταλλα όπως π.χ. οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, ανθρακικά ορυκτά, σουλφίδια και οργανικά σύμπλοκα ενώ παράλληλα επηρεάζει ελάχιστα τους αργιλλοπυριτικούς κρυστάλλους (Bradshaw et al. 1974, Agemian & Chau 1976).

Ζυγίστηκε έτσι με ακρίβεια χιλιοστού, ποσότητα δείγματος 2 g και το δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστικά φιαλίδια των 100ml. Κατόπιν προστέθηκε HCl 0,5N όγκου 50 ml το οποίο είχε προπαρασκευαστεί και τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε συσκευή μηχανικής ανάδευσης για διάστημα 16 ωρών (Εικ.2.7). Έπειτα τα διαλύματα διηθήθηκαν με φίλτρο σύριγγας των 0,45 μm. Τα διηθήματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικούς ογκομετρικούς σωλήνες τύπου falcon στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι την μέτρησή τους.



Εικόνα 2.7. Συσκευή μηχανικής ανάδευσης δειγμάτων.

2.4.Αναλυτική μέθοδος

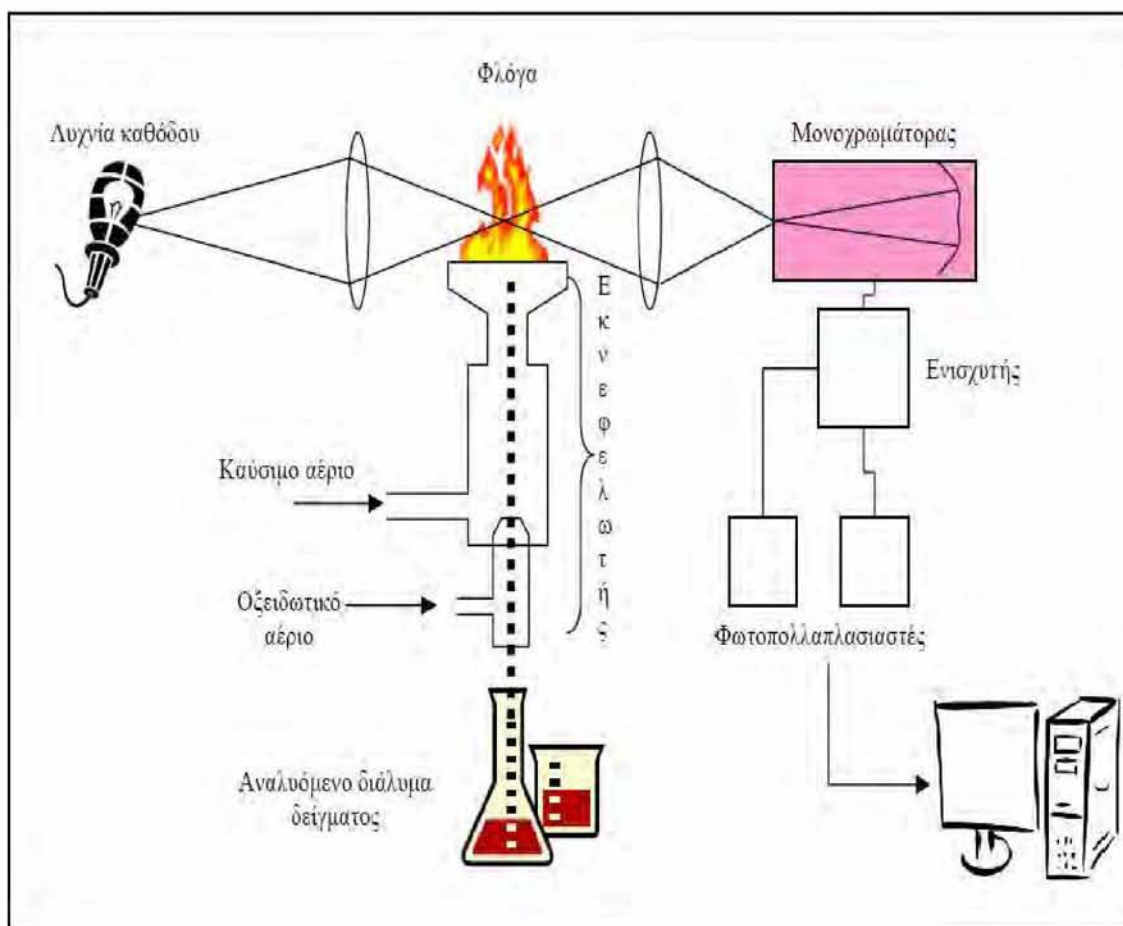
Οι αναλυτικές τεχνικές ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης μιας φυσικής ή φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος η οποία σχετίζεται με τη φύση, τη μάζα ή τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας (Holler et al. 1996). Οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης χρησιμοποιούν συνήθως πολύπλοκες διατάξεις για την μέτρηση φυσικών μεγεθών, όπως την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (AAS), διαφορά δυναμικού (ηλεκτρόλυση) κλπ (Neiman et al. 1998)

2.4.1. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS Atomic Absorption Spectrometry)

Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διαλυμένων ουσιών στα διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται (Flame AAS, Graphite AAS) και διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους

κύματος και διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Η διαφορά της εντάσεως της εκπεμπόμενης ακτίνας με την μετρούμενη προσδιορίζει της συγκέντρωση του μετρούμενου ιχνοστοιχείου (Walsh 1955, Russell 1957).

Η τεχνική ατομοποίησης με φλόγα (FAAS) με καύσιμη ύλη αέρα-αιθινίου (C_2H_2) αναπτύχθηκε από τον Alan Walsh την δεκαετία του 1950 και οι βασικές του αρχές με τις κατά καιρούς προσθαφαιρέσεις και ο εξοπλισμός παρουσιάζεται σχηματικά και περιληπτικά στο Σχήμα 2.8.



Εικόνα 2.8. Σχηματική διάταξη του οργάνου της FAAS.

2.4.2. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Τα μέταλλα που αναλύθηκαν στην παρούσα έρευνα και μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση με φλόγα (FAAS) (Εικ. 2.9) είναι το κοβάλτιο (Co), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb) και ο ψευδάργυρος (Zn). Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαλυμένων μετάλλων που περιέχονταν στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης, μετά την βαθμονόμηση του οργάνου με τρία πρότυπα γνωστής αυξανόμενης συγκέντρωσης και με τυφλό δείγμα. Το φασματοφωτόμετρο προγραμματίστηκε να λαμβάνει 3 μετρήσεις για κάθε απορροφηθέν δείγμα, δίνοντας έτσι το μέσο όρο των μετρήσεων αυτών, καθώς και την τυπική απόκλιση. Τα αποτελέσματα του φασματοφωτόμετρου εξάγονταν σε mg/l και στη συνέχεια έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων επί της αρχικής ξηράς ουσία του ιζήματος mg/Kg (ppm) .



Εικόνα 2.9. Φασματόμετρο Perkin Elmer AAAnalyst 400.

2.5. Προσεγγίσεις της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των ιζημάτων

Υπάρχει μια ποικιλία από προσεγγίσεις που βασίζονται στις βιολογικές επιπτώσεις των ιζημάτων και έχουν συμβάλει στην ανάπτυξη των κατευθυντήριων γραμμών της ποιότητας τους (US EPA 1989a, 1992a, Chapman 1989, Adams et al. 1992, MacDonald et al. 1992). Αυτές οι προσεγγίσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες: μοντελοποίηση ισορροπίας-διαχωρισμού, βιολογικές δοκιμές στο εργαστήριο, καθώς και μελέτες πεδίου. Κάθε προσέγγιση έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και καθορίζει τις κατευθυντήριες γραμμές με διαφορετικούς τρόπους. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει γενική συμφωνία ως προς το ποια προσέγγιση παρέχει τα πιο αξιόπιστα, ευέλικτα και ακριβή αποτελέσματα για την αξιολόγηση της ποιότητας των ιζημάτων. Παρ'όλα αυτά, η ποιότητα των ιζημάτων και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση πολλαπλών μεθόδων έχουν προταθεί για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Adams et al. 1992, US EPA 1989b, Lorenzato et al. 1991).

2.5.1. Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines-SQGs)

Για την εκτίμηση της οικοτοξικότητας των ιζημάτων γίνεται διεθνώς χρήση των Οδηγιών Ποιότητας των Ιζημάτων (SQGs, Sediment Quality Guidelines), όπως έχουν αναπτυχθεί κατά την τελευταία 20ετία και εφαρμόζονται σε χώρες όπως στις Η.Π.Α., Ισπανία, Δανία, Αυστραλία, κ.λ.π. (Long et al. 1995, 1998, 2000). Οι Οδηγίες αυτές στηρίζονται σε εκτενείς βάσεις δεδομένων, οι οποίες προέκυψαν από τη συναρμογή και επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων και πειραμάτων τοξικότητας αριθμού ρυπαντών, με σκοπό την εκτίμηση της παρουσίας ή απουσίας βιολογικών επιπτώσεων στους ασπόνδυλους βενθικούς οργανισμούς (Thompson et al. 2005).

Τα κριτήρια της ποιότητας των ιζημάτων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με άλλα μετρήσεις (π.χ., την ποιότητα των υδάτων, τις συγκεντρώσεις των προσμείξεων των αυτοχθόνων οργανισμών, δείκτες βενθικών κοινοτήτων, *in situ* πειραματικά) με σκοπό την αξιολόγηση των κινδύνων των υδάτινων οικοσυστημάτων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. βιομηχανική ανάπτυξη, απορρίψεις λυμάτων). Η ποιότητα των ιζημάτων μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί με τιμές-στόχους για συγκεκριμένους ρύπους που προκαλούν ανησυχία κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης των ρυπασμένων περιοχών (Burnett-Seidel & Liber 2011). Οι ομάδες των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων για τα εσωτερικά ύδατα περιλαμβάνονται στα αντίστοιχα κριτήρια που προσδιορίζονται από την USEPA (United States Environmental Protection Agency) για την ασφαλή εκτίμηση της ρύπανσης και της τοξικής δράσης των μετάλλων στα ιζήματα (EPA 905- B02-001-B, December 2002) και χρησιμοποιούνται διεθνώς σε περιβαλλοντικές μελέτες.

Οι ομάδες κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines-SQGs) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι τα: ERM-ERL κατά (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL κατά (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996) και SEL-LEL κατά (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005).

Σύμφωνα με Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b:

ERM (effect range median-μέσο επίπεδο επίδρασης): το εύρος των επιπτώσεων της συγκέντρωσης μια χημικής ουσίας μεγάλο (παρατηρείται >50% των δειγμάτων)

Τα ιζήματα κρίνονται ρυπασμένα ως προς μια χημική ουσία και υπάρχει τοξική δράση στους βενθικούς οργανισμούς όταν οι τιμές των συγκεντρώσεων του, είναι μεγαλύτερες

των τιμών των δύο κριτηρίων. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι μεγαλύτερη μόνο του χαμηλότερου κριτηρίου, τότε το ίζημα κρίνεται μέτρια ρυπασμένο.

ERL (effect range low-χαμηλό επίπεδο επίδραση): το εύρος των επιπτώσεων της συγκέντρωσης μια χημικής ουσίας είναι μικρό (παρατηρείται <10% των δειγμάτων)

Σύμφωνα με MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996 :

PEL (probable effect level-πιθανό επίπεδο επίδρασης): Αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας κάτω από την οποία οι δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς εμφανίζονται συχνά.

TEL (threshold effect level-κατώτατο όριο επίδρασης): Αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας κάτω από την οποία οι δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς εμφανίζονται σπάνια.

Τα ιζήματα κρίνονται ρυπασμένα ως προς μια χημική ουσία και υπάρχει τοξική δράση στους βενθικούς οργανισμούς όταν οι τιμές των συγκεντρώσεων του, είναι μεγαλύτερες των τιμών των δύο κριτηρίων. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι μεγαλύτερη μόνο του χαμηλότερου κριτηρίου, τότε το ίζημα κρίνεται μέτρια ρυπασμένο.

Σύμφωνα με Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005:

SEL (Severe effect level-οριακό επίπεδο πολλαπλής επίδρασης): Δυσμενείς επιδράσεις αναμένεται να εμφανιστούν στην πλειοψηφία των οργανισμών του ιζήματος όταν η συγκέντρωση των στοιχείων ξεπεράσει το όριο αυτό και τα ιζήματα θεωρούνται βαριά ρυπασμένα. (παρατηρείται >90% των δειγμένων)

LEL (Lowest effect level-οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης): Κάτω από το όριο αυτό δεν αναμένεται καμιά τοξική επίδραση στην πλειοψηφία των οργανισμών που ζουν στο ίζημα και το ίζημα θεωρείται μη ρυπασμένο. (παρατηρείται <5% των δειγμένων)

Τα ιζήματα κρίνονται πολύ ρυπασμένα ως προς μια χημική ουσία και υπάρχει τοξική δράση εάν ξεπερνώνται και τα δυο όρια, ρυπασμένα ενδιάμεσα των δύο ορίων, μέτρια ρυπασμένα αν ξεπερνάται το χαμηλότερο όριο και μη ρυπασμένα αν δεν ξεπερνάται κανένα από τα όρια.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων

3.1.1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης.

Οι συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co) που μετρήθηκαν στα δείγματα της περιοχής έρευνας κυμάνθηκαν από 25ppm στο δείγμα R14 έως 45 ppm στο δείγμα R2 με μέση τιμή τα 39 ppm. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) κυμάνθηκαν από 221 ppm στο δείγμα R14 έως 367 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 320 ppm. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) κυμάνθηκαν από 26 ppm στο δείγμα R15 έως 51 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 42 ppm. Για το νικέλιο (Ni) οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από τα 142 ppm στο δείγμα R14 έως τα 221 ppm στο δείγμα R15 με μέση τιμή τα 199 ppm ενώ, για το μόλυβδο (Pb) οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ των 23 ppm στα δείγμα R10, R11 και 48 ppm στο δείγμα R15 με μέση τιμή τα 32 ppm. Τέλος, για τον ψευδάργυρο (Zn) προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από τα 15 ppm στο δείγμα R14 έως τα 21 ppm στο δείγμα R6 με μέση τιμή τα 18 ppm.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας για την μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης.

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

| Μέταλλα | | Co (ppm) | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
|--------------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Σημεία Δειγματοληψίας | | | | | | | |
| 1 | R1 | 44 | 357 | 46 | 212 | 42 | 19 |
| 2 | R2 | 45 | 328 | 44 | 215 | 34 | 19 |
| 3 | R3 | 40 | 342 | 43 | 211 | 34 | 18 |
| 4 | R4 | 43 | 367 | 51 | 215 | 35 | 20 |
| 5 | R5 | 43 | 357 | 45 | 208 | 25 | 19 |
| 6 | R6 | 44 | 364 | 49 | 214 | 24 | 21 |
| 7 | R7 | 37 | 349 | 48 | 205 | 34 | 19 |
| 8 | R8 | 38 | 360 | 44 | 205 | 31 | 19 |
| 9 | R9 | 40 | 343 | 40 | 204 | 30 | 18 |
| 10 | R10 | 36 | 337 | 42 | 205 | 23 | 18 |
| 11 | R11 | 37 | 326 | 42 | 192 | 23 | 19 |
| 12 | R12 | 35 | 314 | 42 | 192 | 29 | 18 |
| 13 | R13 | 33 | 274 | 40 | 176 | 33 | 17 |
| 14 | R14 | 25 | 221 | 32 | 142 | 33 | 15 |
| 15 | R15 | 39 | 225 | 26 | 221 | 48 | 19 |
| 16 | R16 | 37 | 255 | 35 | 166 | 34 | 17 |

3.1.2. Αποτελέσματα της μεθόδου διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl 0,5 N

Οι συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co) που μετρήθηκε στα δείγματα της περιοχής έρευνας κυμάνθηκαν από 11 ppm στο δείγμα R13 έως 14 ppm στα δείγματα R1, R6, R8 με μέση τιμή τα 13 ppm. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) κυμάνθηκαν από 51 ppm στο δείγμα R13 έως 65 ppm στα δείγματα R6, R8, R16 με μέση τιμή τα 59 ppm. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) κυμάνθηκαν από 19 ppm στο δείγμα R9, R12, R13, R14 έως 24 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 21 ppm. Για το νικέλιο (Ni) οι

συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από τα 47 ppm στο δείγμα R13 έως τα 59 ppm στο δείγμα R6 με μέση τιμή τα 54 ppm ενώ, για το μόλυβδο (Pb) οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ των 16 ppm στο δείγμα R14 και 25 ppm στο δείγμα R1 με μέση τιμή τα 21 ppm. Τέλος, για τον ψευδάργυρο (Zn) προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από τα 5 ppm στο δείγμα R9, R10, R14 έως τα 11 ppm στο δείγμα R16 με μέση τιμή τα 7 ppm.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας για την μέθοδο της διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl 0,5 N.

Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με τη εν ψυχρώ διαλυτοποίηση με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

| Μέταλλα Σημεία Δειγματοληψίας | | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|-------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | (ppm) | (ppm) | (ppm) | (ppm) | (ppm) | (ppm) |
| 1 | R1 | 14 | 61 | 22 | 57 | 25 | 9 |
| 2 | R2 | 13 | 58 | 21 | 57 | 22 | 6 |
| 3 | R3 | 13 | 60 | 22 | 56 | 22 | 8 |
| 4 | R4 | 13 | 59 | 24 | 54 | 22 | 8 |
| 5 | R5 | 13 | 63 | 23 | 57 | 22 | 6 |
| 6 | R6 | 14 | 65 | 23 | 59 | 21 | 6 |
| 7 | R7 | 13 | 63 | 22 | 54 | 22 | 8 |
| 8 | R8 | 14 | 65 | 22 | 56 | 22 | 8 |
| 9 | R9 | 13 | 53 | 19 | 50 | 20 | 5 |
| 10 | R10 | 13 | 55 | 20 | 53 | 21 | 5 |
| 11 | R11 | 13 | 64 | 20 | 54 | 21 | 8 |
| 12 | R12 | 13 | 55 | 19 | 51 | 21 | 9 |
| 13 | R13 | 11 | 51 | 19 | 47 | 18 | 7 |
| 14 | R14 | 12 | 56 | 19 | 49 | 16 | 5 |
| 15 | R15 | 13 | 56 | 21 | 54 | 20 | 8 |
| 16 | R16 | 13 | 65 | 20 | 54 | 18 | 11 |

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης και της μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας και στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζεται το εύρος διακύμανσης και η μέση τιμή συγκέντρωσης των αναλυθέντων χημικών στοιχείων.

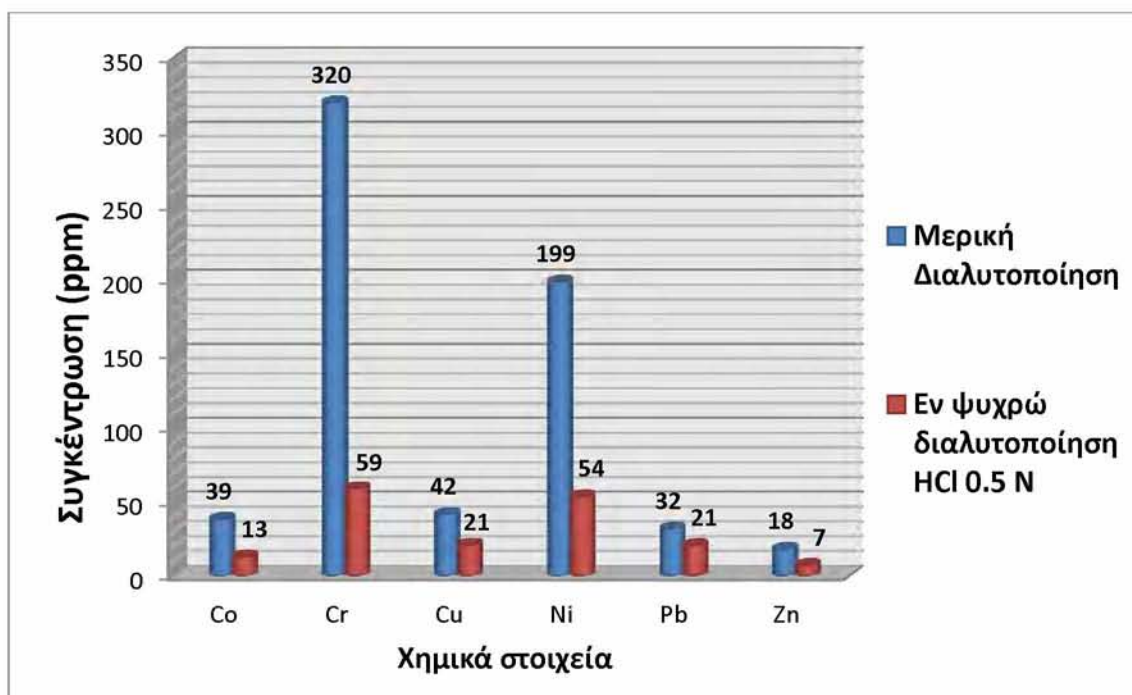
Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης και της μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

| Μέταλλα Σημεία Δειγματοληψίας | | Co (ppm) | | Cr (ppm) | | Cu (ppm) | | Ni (ppm) | | Pb (ppm) | | Zn (ppm) | |
|-------------------------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | M.Δ. | HCL 0.5N | M.Δ. | HCL 0.5N | M.Δ. | HCL 0.5N | M.Δ. | HCL 0.5N | M.Δ. | HCL 0.5N | M.Δ. | HCL 0.5N |
| 1 | R1 | 44 | 14 | 357 | 61 | 46 | 22 | 212 | 57 | 42 | 25 | 19 | 9 |
| 2 | R2 | 45 | 13 | 328 | 58 | 44 | 21 | 215 | 57 | 34 | 22 | 19 | 6 |
| 3 | R3 | 40 | 13 | 342 | 60 | 43 | 22 | 211 | 56 | 34 | 22 | 18 | 8 |
| 4 | R4 | 43 | 13 | 367 | 59 | 51 | 24 | 215 | 54 | 35 | 22 | 20 | 8 |
| 5 | R5 | 43 | 13 | 357 | 63 | 45 | 23 | 208 | 57 | 25 | 22 | 19 | 6 |
| 6 | R6 | 44 | 14 | 364 | 65 | 49 | 23 | 214 | 59 | 24 | 21 | 21 | 6 |
| 7 | R7 | 37 | 13 | 349 | 63 | 48 | 22 | 205 | 54 | 34 | 22 | 19 | 8 |
| 8 | R8 | 38 | 14 | 360 | 65 | 44 | 22 | 205 | 56 | 31 | 22 | 19 | 8 |
| 9 | R9 | 40 | 13 | 343 | 53 | 40 | 19 | 204 | 50 | 30 | 20 | 18 | 5 |
| 10 | R10 | 36 | 13 | 337 | 55 | 42 | 20 | 205 | 53 | 23 | 21 | 18 | 5 |
| 11 | R11 | 37 | 13 | 326 | 64 | 42 | 20 | 192 | 54 | 23 | 21 | 19 | 8 |
| 12 | R12 | 35 | 13 | 314 | 55 | 42 | 19 | 192 | 51 | 29 | 21 | 18 | 9 |
| 13 | R13 | 33 | 11 | 274 | 51 | 40 | 19 | 176 | 47 | 33 | 18 | 17 | 7 |
| 14 | R14 | 25 | 12 | 221 | 56 | 32 | 19 | 142 | 49 | 33 | 16 | 15 | 5 |
| 15 | R15 | 39 | 13 | 225 | 56 | 26 | 21 | 221 | 54 | 48 | 20 | 19 | 8 |
| 16 | R16 | 37 | 13 | 255 | 65 | 35 | 20 | 166 | 54 | 34 | 18 | 17 | 11 |

Πίνακας 3.4. Εύρος διακύμανσης και μέση τιμή των αναλυθέντων χημικών στοιχείων στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

| Μέταλλα | Συγκέντρωση στοιχείων με τη μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης (ppm) | Συγκέντρωση στοιχείων με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης «HCl 0,5 N» (ppm) |
|---------|---|--|
| Co | 39 ± 5 (25-45) | 13 ± 1 (11-14) |
| Cr | 320 ± 47 (221-367) | 59 ± 5 (51-65) |
| Cu | 42 ± 6 (26-51) | 21 ± 2 (19-24) |
| Ni | 199 ± 20 (142-221) | 54 ± 3 (47-59) |
| Pb | 32 ± 6 (23-48) | 21 ± 2 (16-25) |
| Zn | 18 ± 1 (15-21) | 7 ± 2 (5-11) |

Με βάση τη μέση συγκέντρωση των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των ιζημάτων της περιοχής έρευνας παρουσιάζεται το διάγραμμα μέσης συγκέντρωσης στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα μέσης συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

3.2.Γεωχημικοί χάρτες

Οι τιμές συγκέντρωσης των αναλυθέντων χημικών στοιχείων που μετρήθηκαν στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με την βοήθεια των αναλυτικών μεθόδων απεικονίζονται σε αντίστοιχους γεωχημικούς χάρτες για το κάθε στοιχείο. Η δημιουργία των γεωχημικών χαρτών έγινε με την βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Arc GIS 10 (ArcMap, ArcCatalog).

Για την κατασκευή των χαρτών για κάθε ιχνοστοιχείο τα δεδομένα - μετρήσεις κατηγοριοποιήθηκαν σε 5 κλάσεις για την πιστότερη αναπαράστασή της κατανομής των συγκεντρώσεων των στοιχείων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά βρίσκουμε την ελάχιστη και την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του χημικού στοιχείου. Κατόπιν υπολογίζουμε το εύρος του δείγματος, αφαιρώντας την ελάχιστη από τη μέγιστη τιμή. Στη συνέχεια διαιρούμε το εύρος με τον αριθμό των κλάσεων που θέλουμε να δημιουργήσουμε και το αποτέλεσμα είναι το βήμα με το οποίο φτιάχνουμε τις κλάσεις. Τέλος για κάθε στοιχείο προσδιορίστηκαν επίσης η μέση τιμή, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, το εύρος καθώς και το πλήθος των δειγμάτων.

3.2.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης

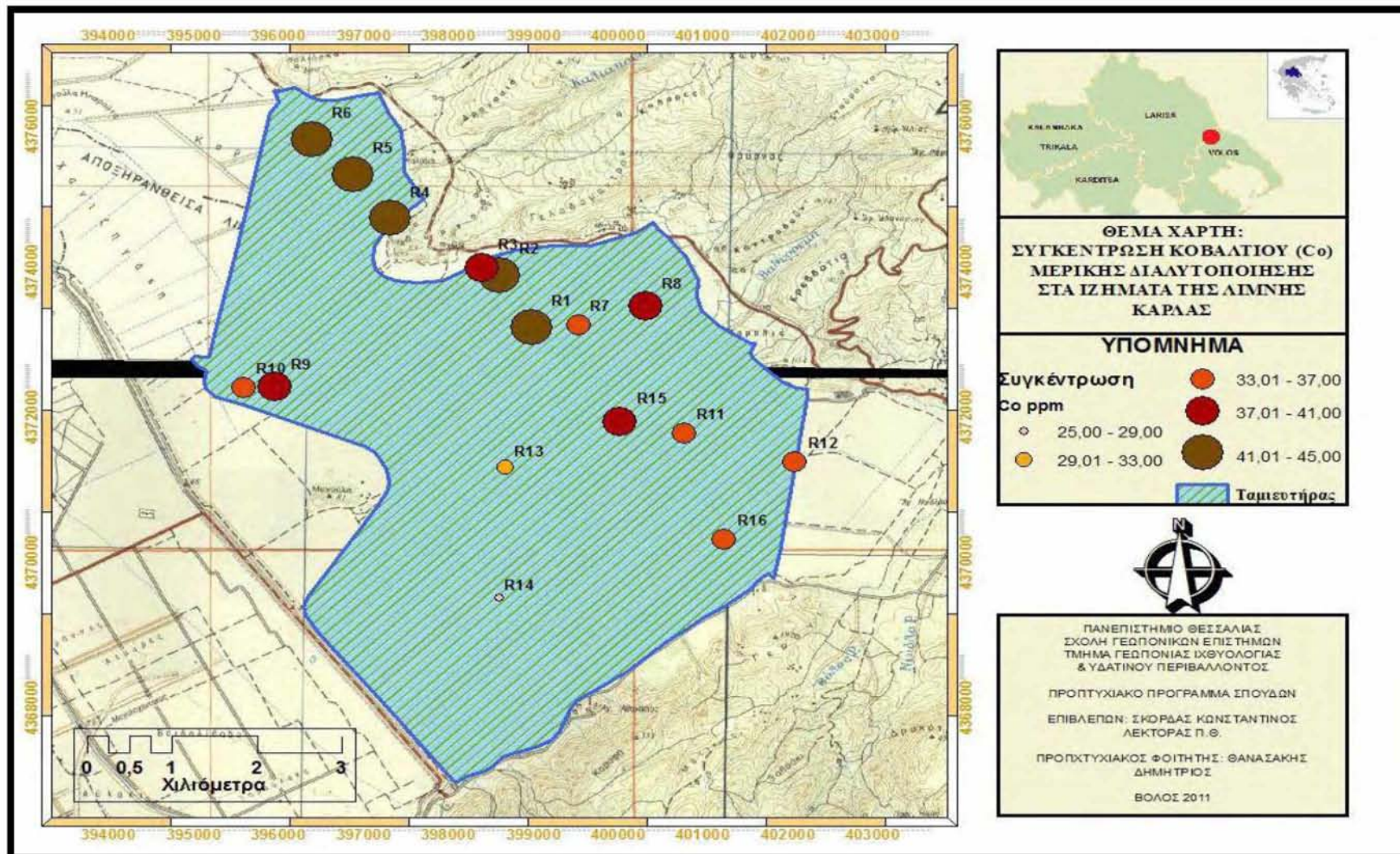
Κοβάλτιο (Co)

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων για το κοβάλτιο (Co).

Πίνακας 3.5. Στατιστικά στοιχεία κοβαλτίου (Co).

| Παράμετροι | Co |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 39 |
| Ελάχιστη τιμή | 16 |
| Μέγιστη τιμή | 25 |
| Εύρος | 9 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του κοβαλτίου (Co) (Σχ.3.2) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 25,00-29,00 ppm, 29,01-33,00 ppm, 33,01-37,00 ppm, 37,01-41,00 ppm, 41,01-45,00 ppm με βήμα κλάσης 4. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co) παρατηρούνται στα σημεία R4, R5, R6 στο βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής και ακολουθούν τα σημεία δειγματοληψίας R1, R2 στο βόρειο τμήμα της περιοχής έρευνας



Σχήμα 3.2. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης κοβαλτίου (Co) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

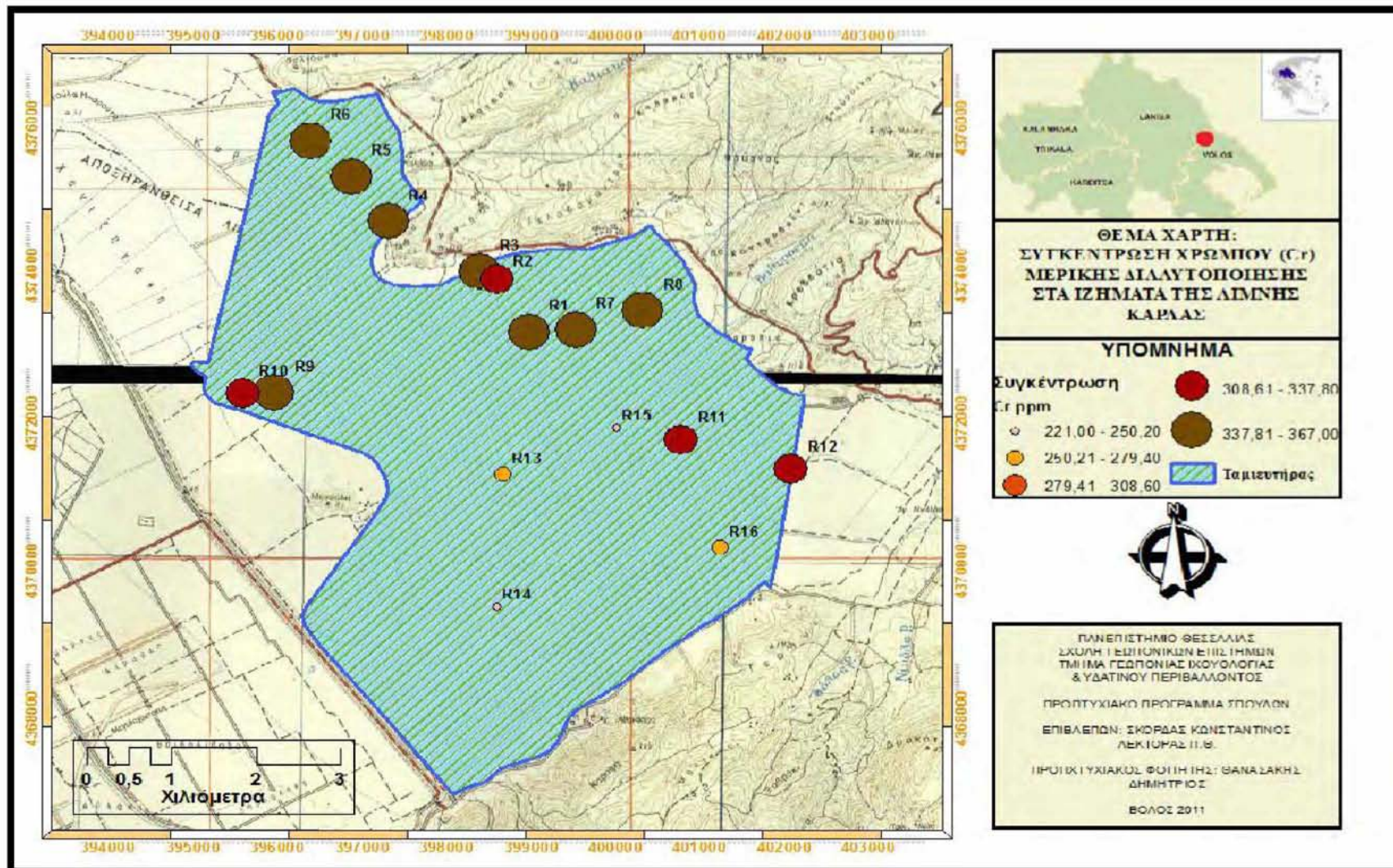
Χρώμιο (Cr)

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του χρωμίου (Cr).

Πίνακας 3.6. Στατιστικά στοιχεία χρωμίου (Cr).

| Παράμετροι | Cr |
|---------------|-----|
| Μέση τιμή | 320 |
| Ελάχιστη τιμή | 221 |
| Μέγιστη τιμή | 367 |
| Εύρος | 146 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του χρωμίου (Cr) (Σχ.3.3) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 221,00-250,20 ppm, 250,21-279,40 ppm, 279,41-308,60 ppm, 308,61-337,80 ppm, 337,81-367,00 ppm με βήμα κλάσης 29,2. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) παρατηρούνται στο βόρειο-βορειοδυτικό και δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R1,R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα σημεία R14, και R15.



Σχήμα 3.3. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης χρωμίου (Cr) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

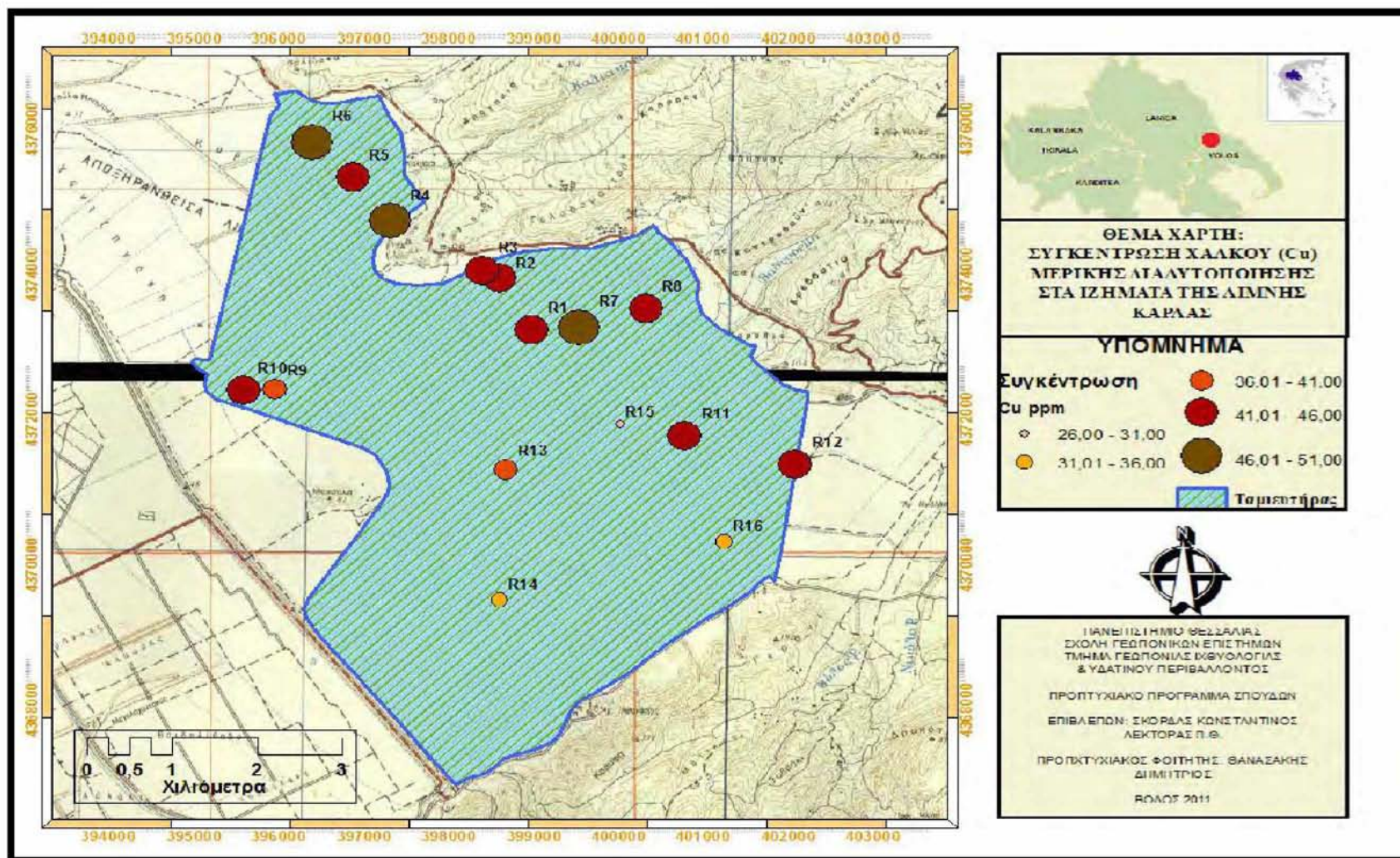
Χαλκός (Cu)

Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του χαλκού (Cu).

Πίνακας 3.7. Στατιστικά στοιχεία χαλκού (Cu).

| Παράμετροι | Cu |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 42 |
| Ελάχιστη τιμή | 26 |
| Μέγιστη τιμή | 51 |
| Εύρος | 25 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του χαλκού (Cu) (Σχ.3.4) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 26,00-31,00 ppm, 31,01-36,00ppm, 36,01-41,00 ppm, 41,01-46,00 ppm, 46,01-51,00 ppm με βήμα κλάσης 5. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) παρατηρούνται στο βόρειο-βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R4, R6, R7. Τα υπόλοιπα σημεία ανήκουν στην τέταρτη κλάση εξαιρουμένων των R9, R13, R14, R15, R16 που παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 3.4. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης χαλκού (Cu) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

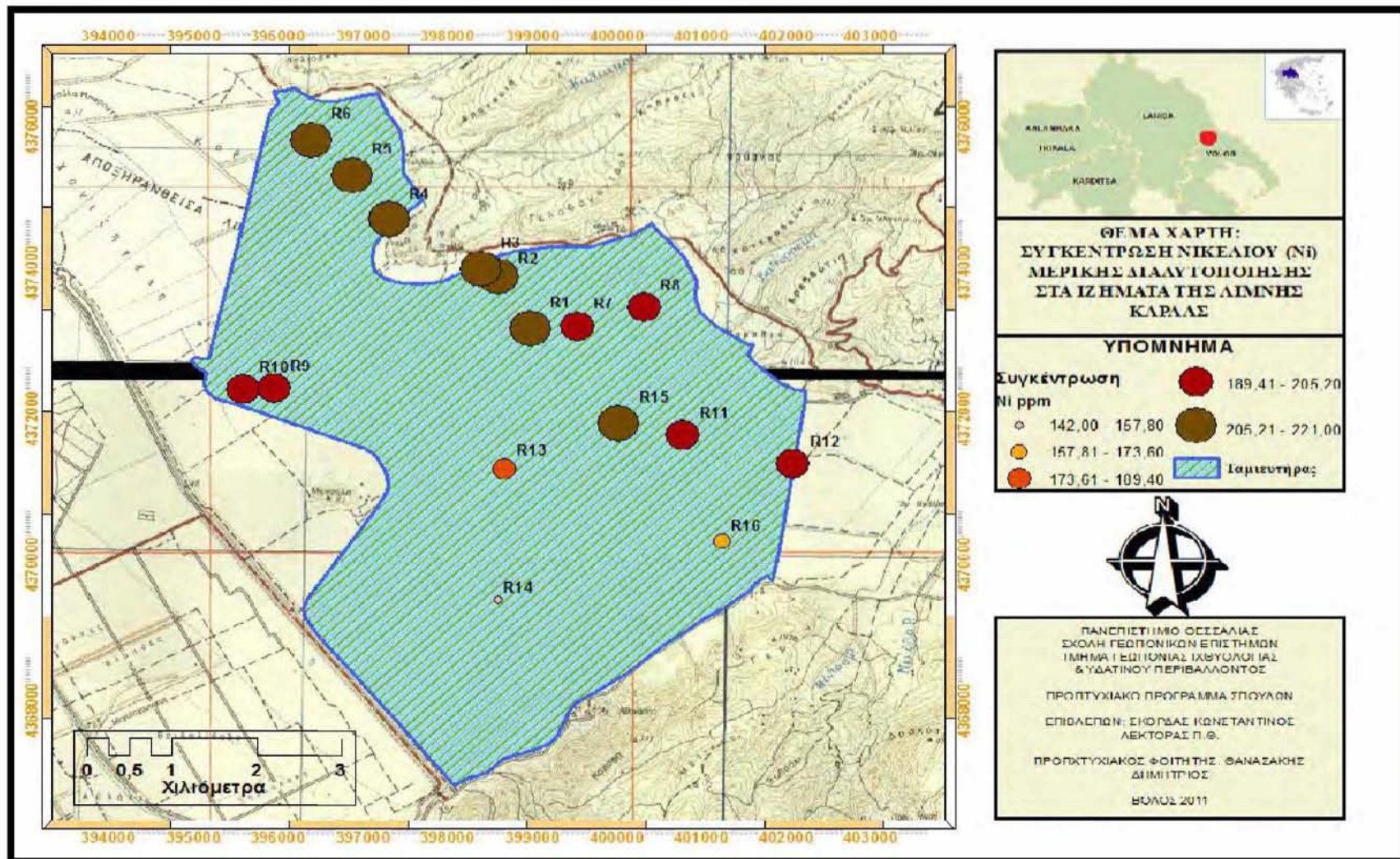
Νικέλιο (Ni)

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του νικελίου (Ni).

Πίνακας 3.8. Στατιστικά στοιχεία νικελίου (Ni).

| Παράμετροι | Ni |
|---------------|-----|
| Μέση τιμή | 199 |
| Ελάχιστη τιμή | 142 |
| Μέγιστη τιμή | 221 |
| Εύρος | 79 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) (Σχ.3.5) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 142,00-157,80 ppm, 157,81-173,60 ppm, 173,61-189,40 ppm, 189,41-205,20 ppm, 205,21-221,00 ppm με βήμα κλάσης 15,8. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του νικελίου (Ni). Υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται επίσης σε όλη την έκταση της περιοχής έρευνας με εξαίρεση των σημείων R13, R14, R16.



Σχήμα 3.5. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης νικελίου (Ni) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

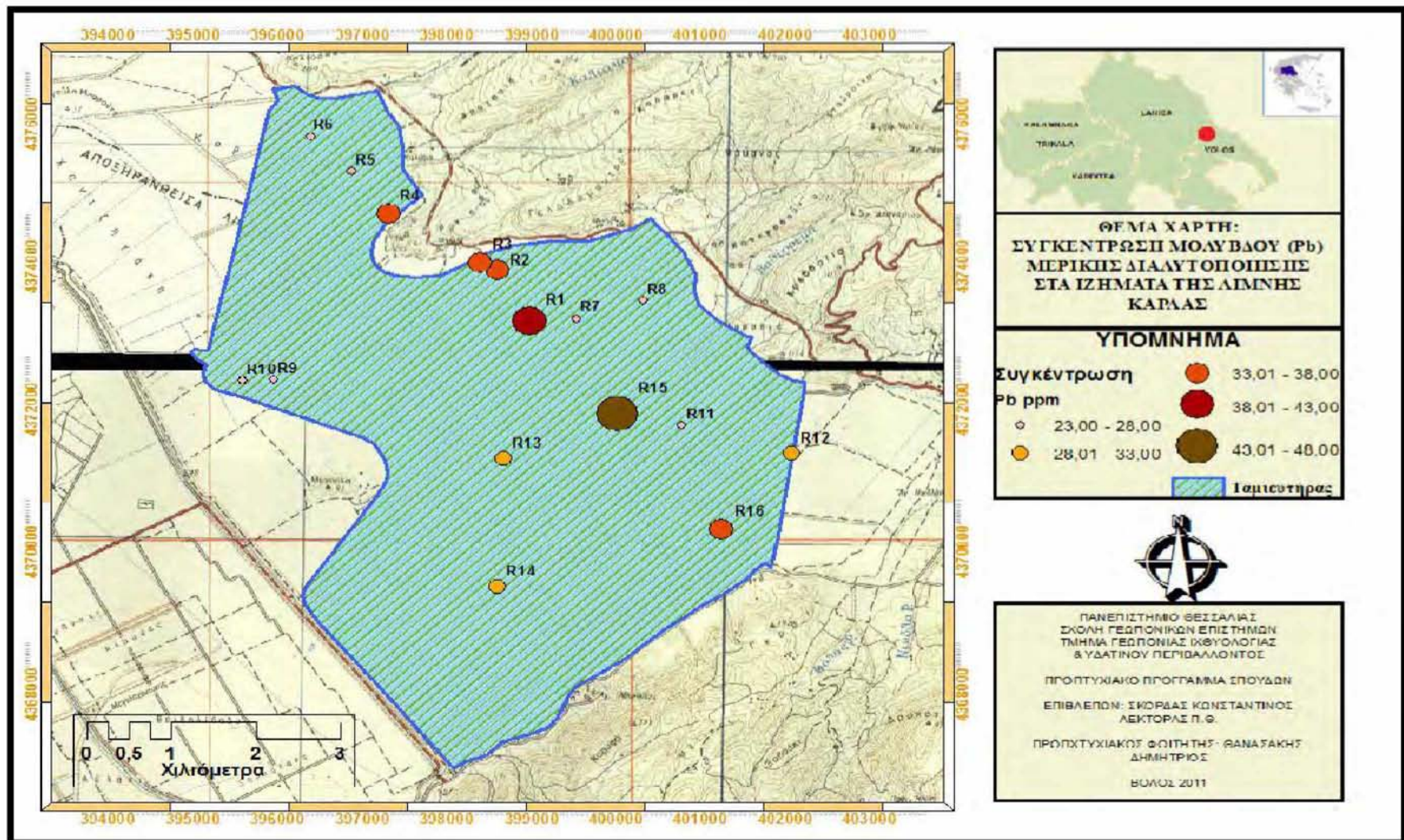
Μόλυβδος (Pb)

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του μολύβδου (Pb).

Πίνακας 3.9. Στατιστικά στοιχεία μολύβδου (Pb).

| Παράμετροι | Pb |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 32 |
| Ελάχιστη τιμή | 23 |
| Μέγιστη τιμή | 48 |
| Εύρος | 25 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του μολύβδου (Pb) (Σχ.3.6) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 23,00-28,00 ppm, 28,01-33,00 ppm, 33,01-38,00 ppm, 38,01-43,00 ppm, 43,01-48,00 ppm με βήμα κλάσης 5. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb). Υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα κεντρικά σημεία της περιοχής έρευνας R1, R15 και η συγκεντρώσεις μολύβδου (Pb) ελαττώνονται δε βαθμιαία όσο απομακρυνόμαστε προς τις όχθες.



Σχήμα 3.6. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης μολύβδου (Pb) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

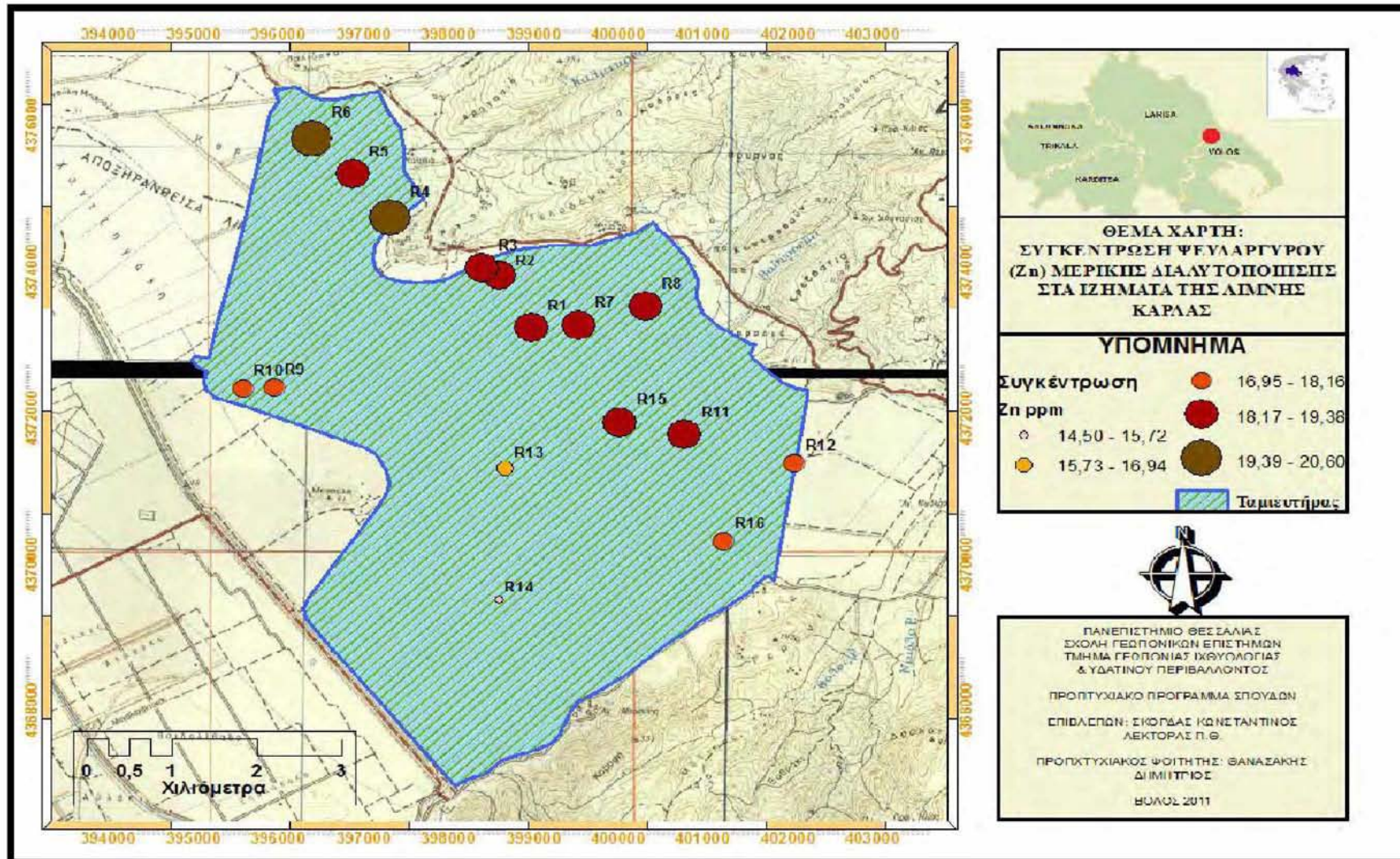
Ψευδάργυρος (Zn)

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του ψευδαργύρου (Zn).

Πίνακας 3.10. Στατιστικά στοιχεία ψευδαργύρου (Zn).

| Παράμετροι | Zn |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 18 |
| Ελάχιστη τιμή | 15 |
| Μέγιστη τιμή | 21 |
| Εύρος | 6 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (Zn) (Σχ.3.7) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων μερικής διαλυτοποίησης χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 14,50-15,72 ppm, 15,73-16,94 ppm, 16,95-18,16 ppm, 18,17-19,38 ppm, 19,39-20,60 ppm με βήμα κλάσης 1,212. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (Zn). Οι υψηλότερες σχετικά συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (Zn) παρατηρούνται στο βόρειο τμήμα της περιοχής μελέτης και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R4, R6, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο νότιο τμήμα, στα σημεία R13, R14, και R16.



Σχήμα 3.7. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης ψευδαργύρου (Zn) μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

3.2.2. Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N

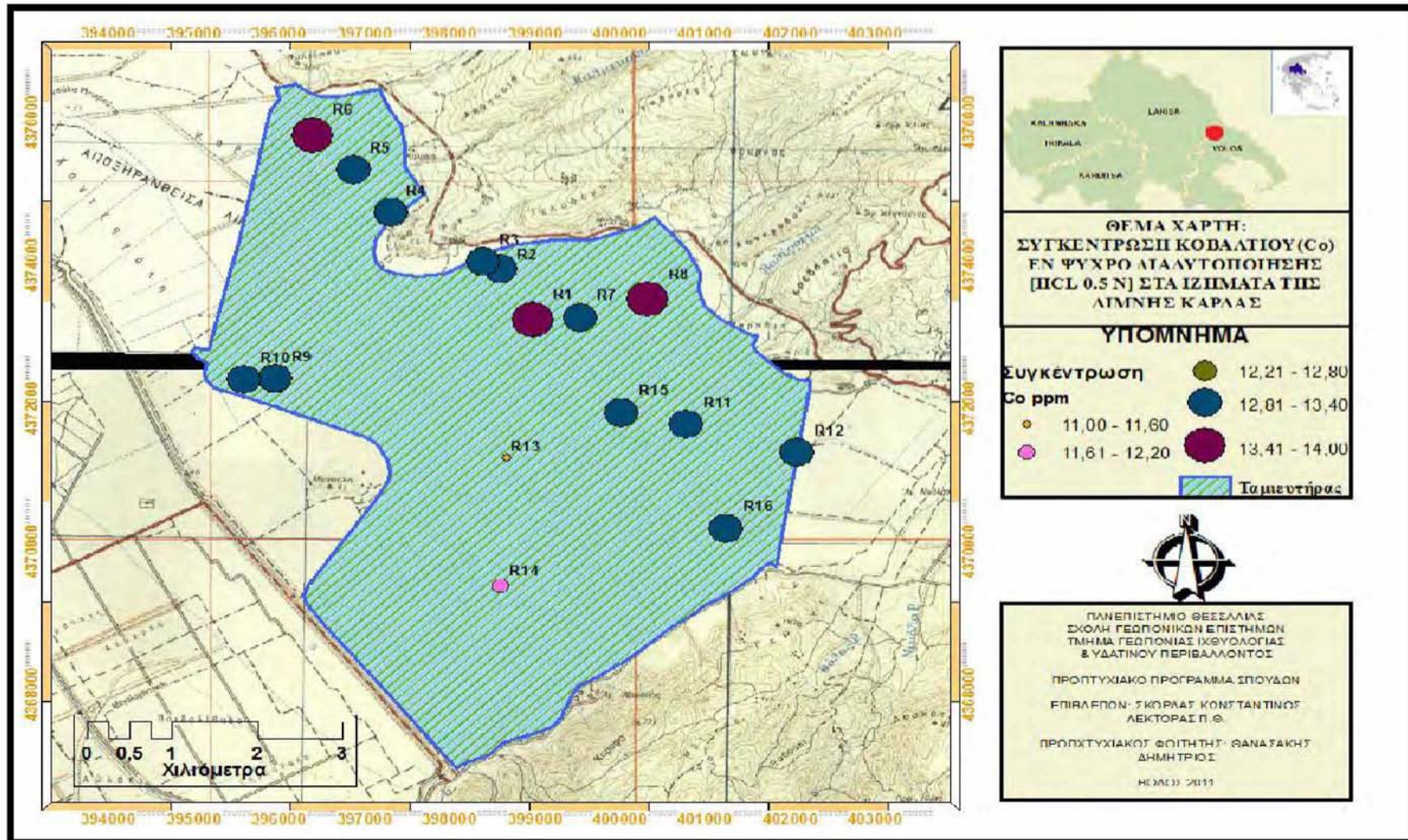
Κοβάλτιο (Co)

Στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων για το κοβάλτιο (Co).

Πίνακας 3.11. Στατιστικά στοιχεία κοβαλτίου (Co).

| Παράμετροι | Co |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 13 |
| Ελάχιστη τιμή | 11 |
| Μέγιστη τιμή | 14 |
| Εύρος | 3 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του κοβαλτίου (Co) (Σχ.3.8) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 11,00-11,60 ppm, 11,61-12,20 ppm, 12,21-12,80 ppm, 12,81-13,40 ppm, 13,41-14,00 ppm με βήμα κλάσης 0,6. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του κοβαλτίου (Co) παρατηρούνται στα σημεία R1, R6, R8 στο κεντρικό και βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής. Τα υπόλοιπα σημεία της δειγματοληψίας ανήκουν στην τέταρτη κλάση με εξαίρεση τα σημεία R13, R14 που παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης και βρίσκονται στο νότιο τμήμα του ταμιευτήρα.



Σχήμα 2.8. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης κοβαλτίου (Co) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

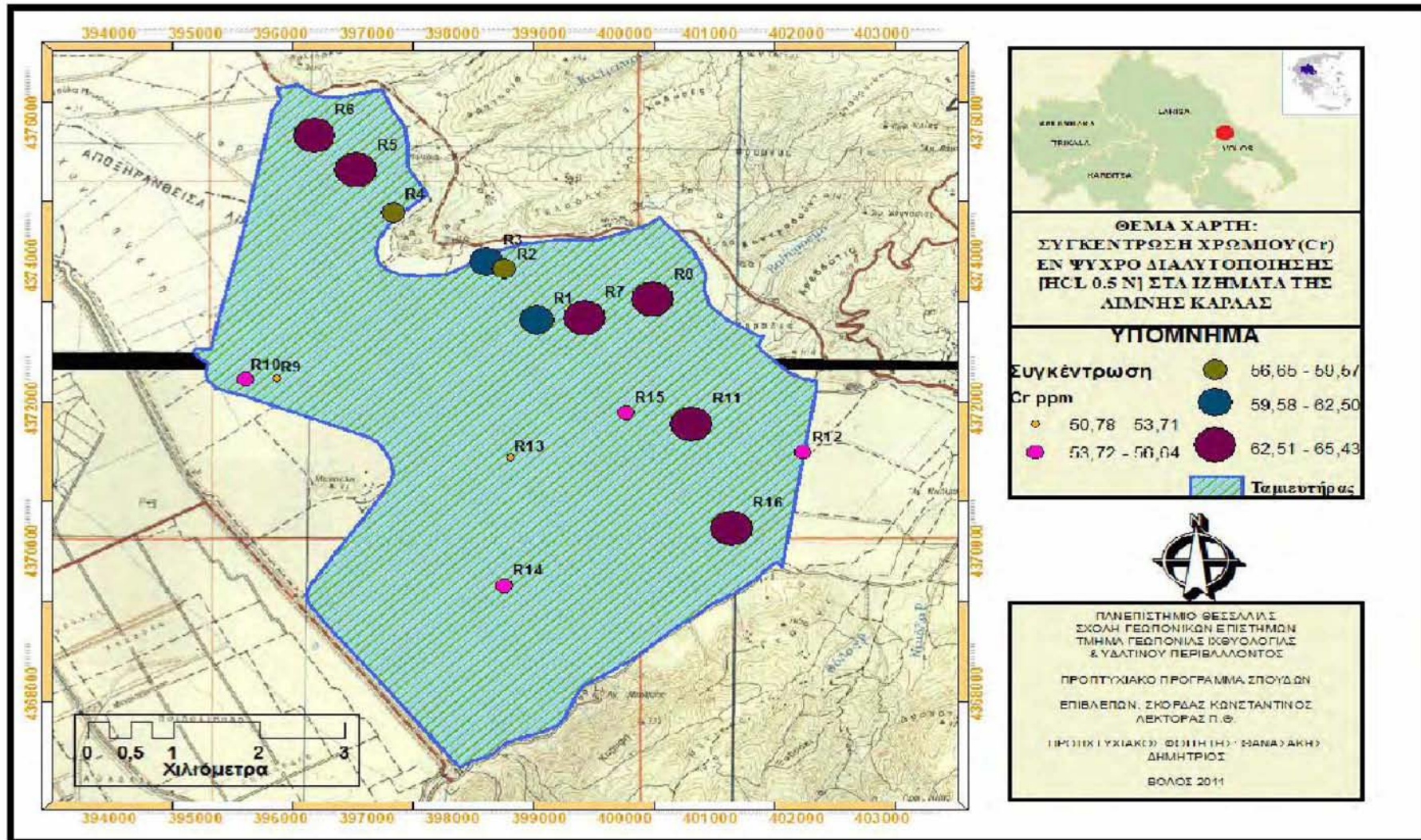
Χρώμιο (Cr)

Στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του χρωμίου (Cr).

Πίνακας 3.12. Στατιστικά στοιχεία χρωμίου (Cr).

| Παράμετροι | Cr |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 59 |
| Ελάχιστη τιμή | 51 |
| Μέγιστη τιμή | 65 |
| Εύρος | 14 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του χρωμίου (Cr) (Σχ.3.9) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 50,78-53,71 ppm, 53,72-56,64 ppm, 56,65-59,57 ppm, 59,58-62,50 ppm, 62,51-65,43 ppm με βήμα κλάσης 2.92. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) παρατηρούνται στο βορειοδυτικό και ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R5, R6, R7, R8, R11, R16 ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα σημεία R9, και R13.



Σχήμα 3.9. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης χρωμίου (Cr) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

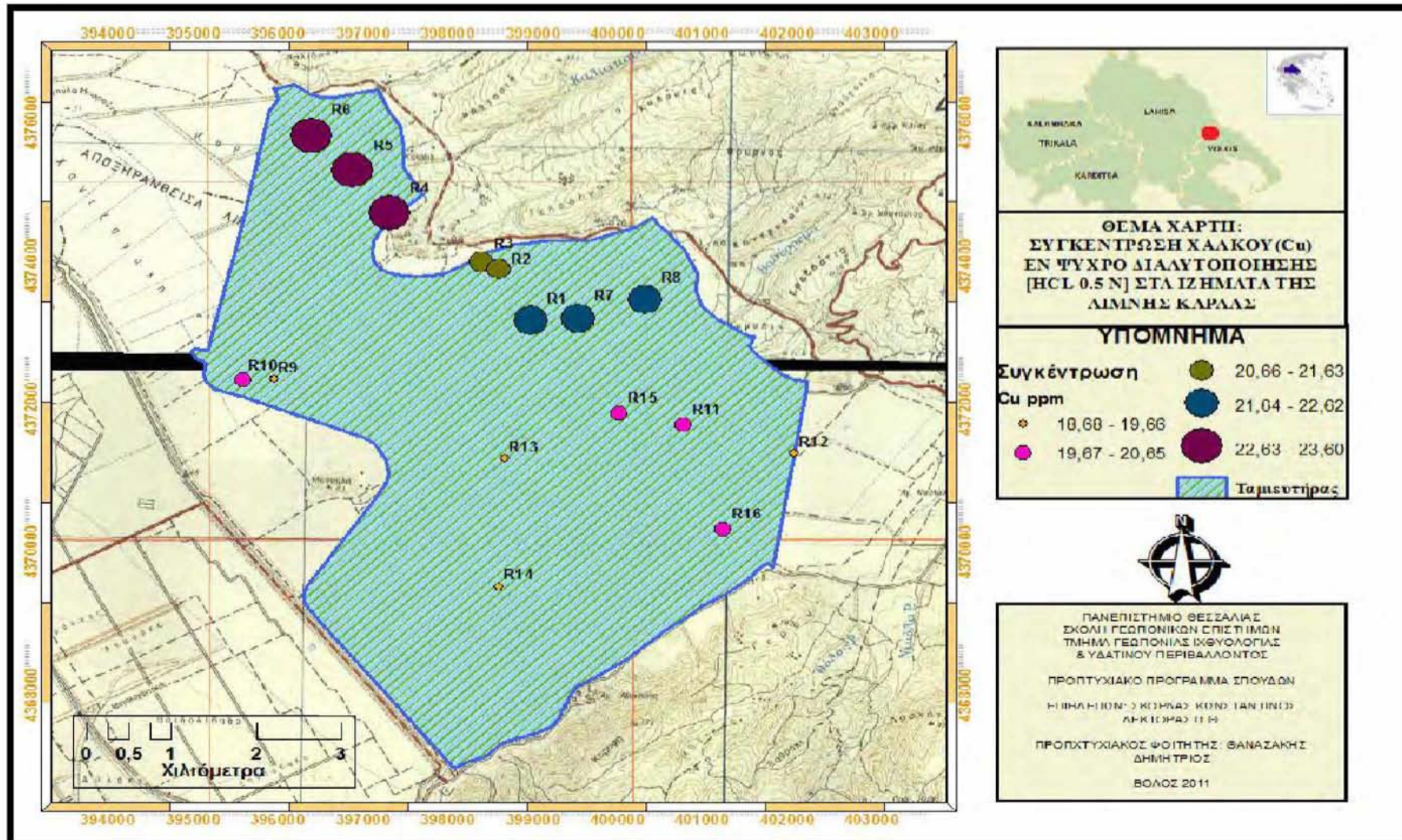
Χαλκός (Cu)

Στον Πίνακα 3.13 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του χαλκού (Cu).

Πίνακας 3.13. Στατιστικά στοιχεία χαλκού (Cu).

| Παράμετροι | Cu |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 21 |
| Ελάχιστη τιμή | 19 |
| Μέγιστη τιμή | 24 |
| Εύρος | 5 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του χαλκού (Cu) (Σχ.3.10) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 18,68-19,66 ppm, 19,67- 20,65 ppm, 20,66-21,63 ppm, 21,64-22,62 ppm, 22,63-23,60 ppm με βήμα κλάσης 0,98. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) παρατηρούνται στο βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R4, R5, R6. Ακολουθούν τα σημεία του ανατολικού τμήματος R1, R7, R8 και χαμηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο ανατολικό και νότια τμήμα του ταμιευτήρα, δηλαδή στα σημεία R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16.



Σχήμα 3.10. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης χαλκού (Cu) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

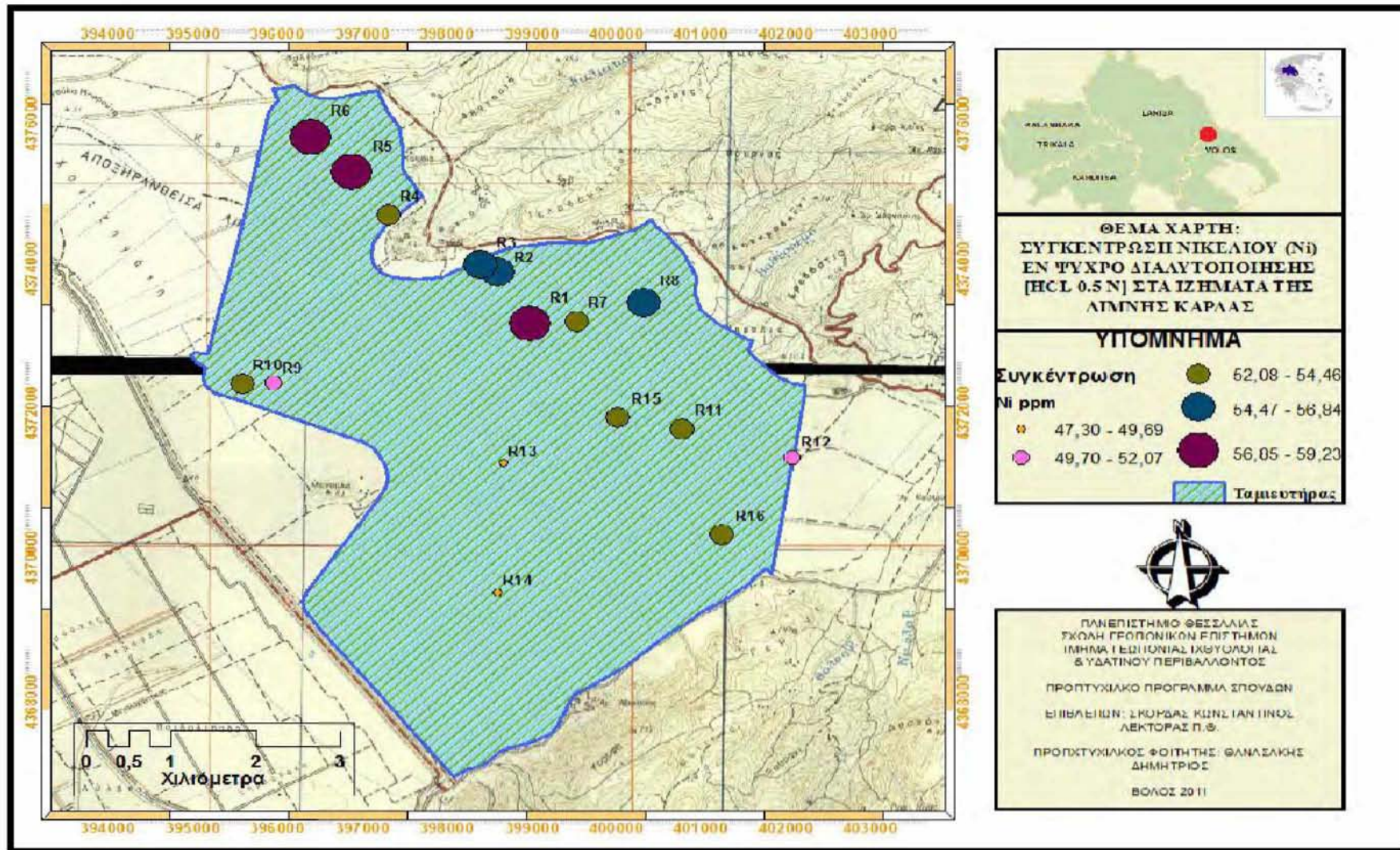
Νικέλιο (Ni)

Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του νικελίου (Ni).

Πίνακας 3.14. Στατιστικά στοιχεία νικελίου (Ni).

| Παράμετροι | Ni |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 54 |
| Ελάχιστη τιμή | 47 |
| Μέγιστη τιμή | 59 |
| Εύρος | 12 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του νικελίου (Ni) (Σχ.3.11) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 47,30-49,69 ppm, 49,70-52,07 ppm, 52,08-54,46 ppm, 54,47-56,84 ppm, 56,85-59,23 ppm με βήμα κλάσης 2,39. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του νικελίου (Ni). Υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα σημεία R1, R5, R6. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο νότιο τμήμα και πιο συγκεκριμένα στα σημεία R13, R14.



Σχήμα 3.11. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης νικελίου (Ni) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

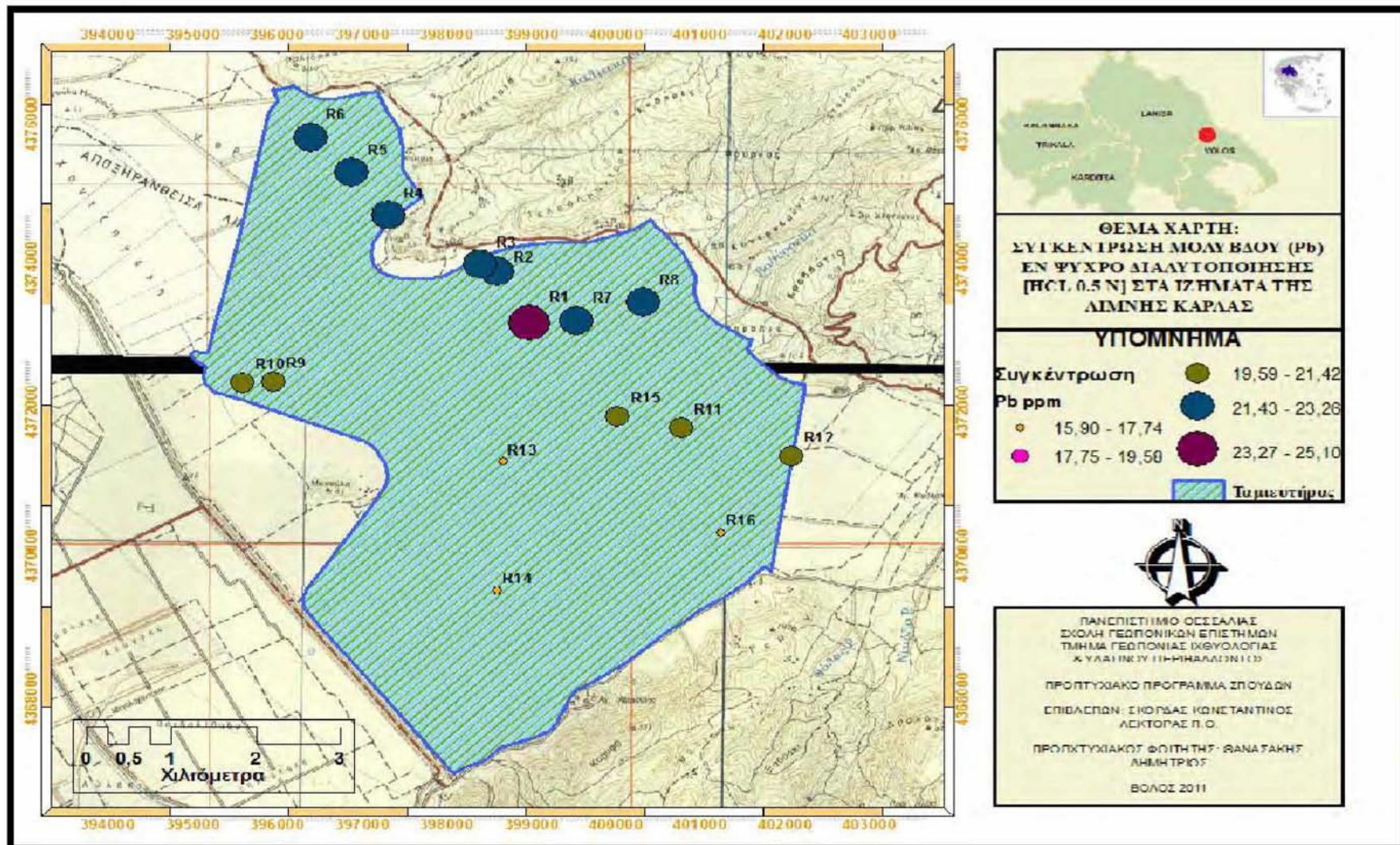
Μόλυβδος (Pb)

Στον Πίνακα 3.15 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του μολύβδου (Pb).

Πίνακας 3.15. Στατιστικά στοιχεία μολύβδου (Pb).

| Παράμετροι | Pb |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 21 |
| Ελάχιστη τιμή | 16 |
| Μέγιστη τιμή | 25 |
| Εύρος | 9 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του μολύβδου (Pb) (Σχ.3.12) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 15,90-17,74 ppm, 17,75-19,58 ppm, 19,59-21,42 ppm, 21,43-23,26 ppm, 23,27-25,10 ppm με βήμα κλάσης 1,84. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb). Η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται στο σημείο R1. Ακολουθούν τα σημεία του βορειοδυτικού και βορειοανατολικού τμήματος και η ελάχιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο νότιο τμήμα του ταμιευτήρα R13, R14, R16.



Σχήμα 3.12. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης μολύβδου (Pb) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

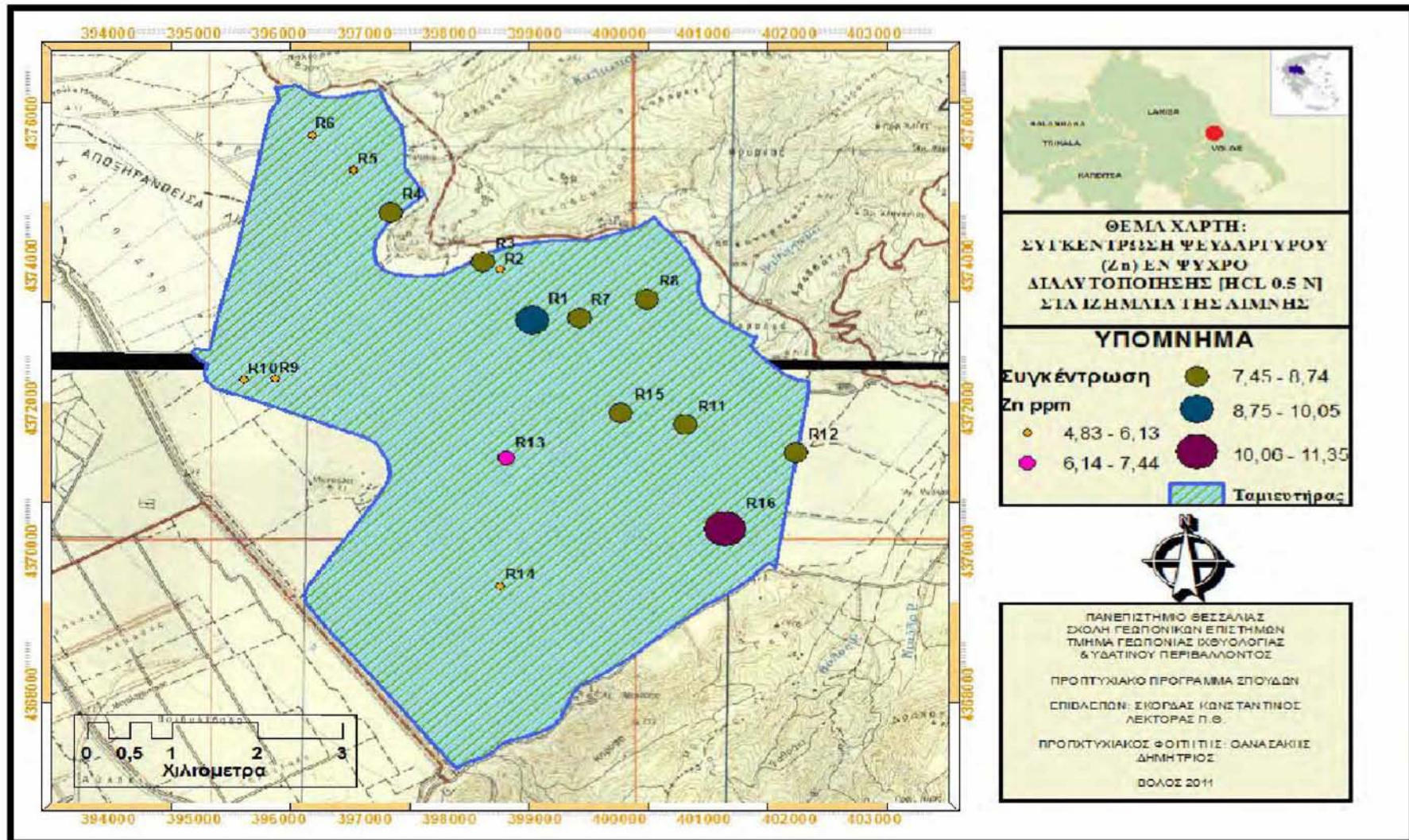
Ψευδάργυρος (Zn)

Στον Πίνακα 3.16 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των αναλύσεων του ψευδαργύρου (Zn).

Πίνακας 3.16. Στατιστικά στοιχεία ψευδαργύρου (Zn).

| Παράμετροι | Zn |
|---------------|----|
| Μέση τιμή | 7 |
| Ελάχιστη τιμή | 5 |
| Μέγιστη τιμή | 11 |
| Εύρος | 6 |
| Πλήθος τιμών | 16 |

Για την κατασκευή του γεωχημικού χάρτη κατανομής της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου (Zn) (Σχ.3.13) τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N χωρίστηκαν σε 5 κλάσεις: 4,38-6,13 ppm, 6,14-7,44 ppm, 7,45-8,74 ppm, 8,75-10,05 ppm, 10,06-11,35 ppm με βήμα κλάσης 1,3. Στο χάρτη διακρίνονται τα σημεία της περιοχής έρευνας όπου παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (Zn). Η υψηλότερη συγκέντρωση ψευδαργύρου (Zn) παρατηρείται στο σημείο R16. Ακολουθούν το σημείο R1. Η χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα σημεία R2, R5, R6, R9, R10, R14.



Σχήμα 3.13. Χάρτης κατανομής συγκέντρωσης ψευδαργύρου (Zn) μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

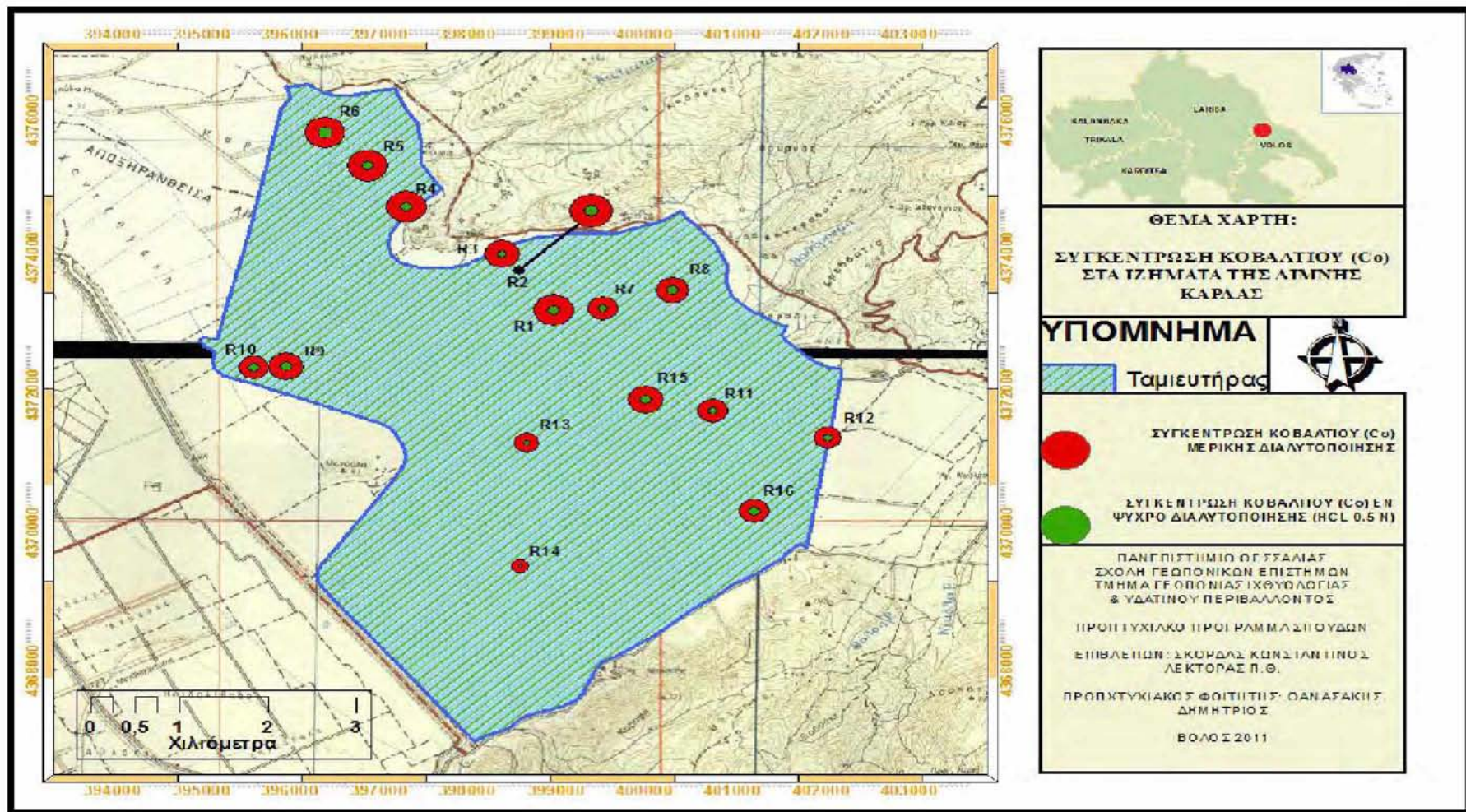
3.2.3. Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης με τη μέθοδο της εν ψυχρό διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N

Κοβάλτιο (Co)

Η συγκέντρωση του κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα της λίμνης κυμαίνεται από 25 ppm στο δείγμα R14 έως 45 ppm στο δείγμα R2 με μέση τιμή τα 39 ppm, ενώ η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της εν ψυχρό διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N κυμαίνεται από 11 ppm στο δείγμα R13 έως 14 ppm στα δείγματα R1, R6, R8 με μέση τιμή τα 13 ppm. Τα σημεία που βρίσκονται κοντά στις εισροές που τροφοδοτούν τον ταμιευτήρα δηλαδή στις εκβολές των συλλεκτήρων Σ3 (στον οποίο συμβάλλουν πολλά φυσικά ρέματα με σπουδαιότερο τον Άμυρο), Σ4 (στον οποίο μέσω της τάφρου 2T καταλήγουν και τα νερά του Πηνειού) και του αντλιοστασίου DP2, παρατηρούνται οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων. Στον αντίποδα όσο απομακρυνόμαστε από τα σημεία εισροών και κινούμαστε νοτιότερα η διαφορές τείνουν να ελαχιστοποιούνται (Σχ. 3.14).

Φαίνεται ότι η φυσική προέλευση του κοβαλτίου (Co) στα ιζήματα της λίμνης πιθανόν να οφείλεται στην αποσάθρωση των οφειολιθικών πετρωμάτων της περιοχής που σύμφωνα με τους Kabata-Pendias & Pendias (2001), Skordas & Kelepertsis (2005) οι συγκεντρώσεις του στα υπερβασικά πετρώματα κυμαίνονται από 100-200 ppm και στα βασικά από 35-50 ppm.

Η ανθρωπογενής προέλευση πιθανά του κοβαλτίου (Co) πιθανώς να προέρχεται από την χρήση του σε διάφορες δραστηριότητες όπως κεραμική και χρώματα (Siegel 2002), καθώς επίσης μπορεί και από τη χρήση φωσφορικών και αζωτούχων λιπασμάτων και από τα λύματα.



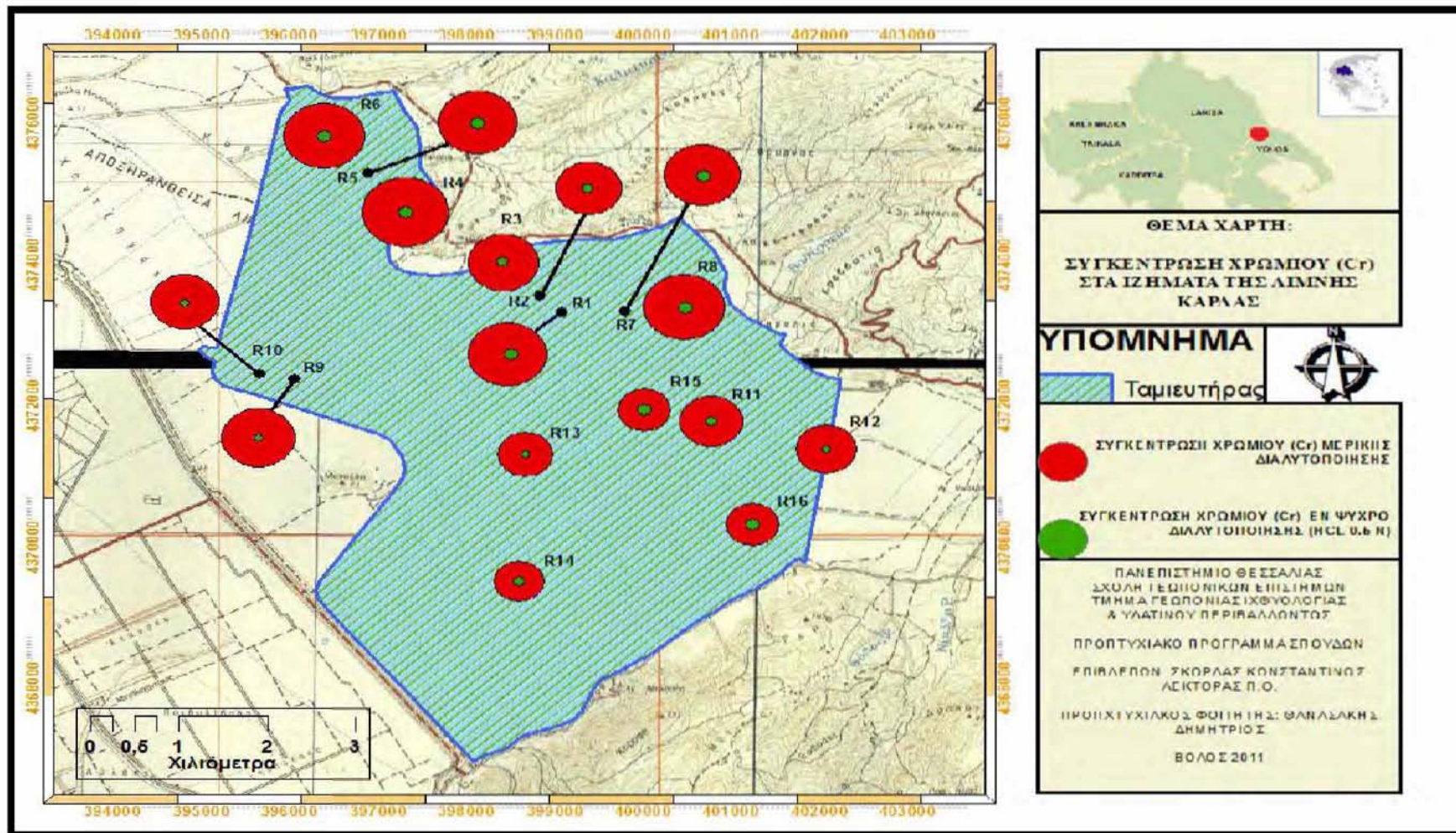
Σχήμα 3.14. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων κοβαλτίου (Co) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

Χρώμιο (Cr)

Η συγκέντρωση του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της λίμνης κυμαίνεται μεταξύ των 221 ppm στο δείγμα R14 έως 367 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 256 ppm, ενώ η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N κυμαίνεται από τα 51 ppm στο δείγμα R13 έως τα 65 ppm στο δείγμα R6 με μέση τιμή τα 55 ppm. Σε όλα τα δείγματα της περιοχής έρευνας παρατηρούμε αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου (Σχ. 3.15).

Φαίνεται ότι η φυσική προέλευση του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας πιθανόν να οφείλεται στην αποσάθρωση των υπερβασικών (δουνίτες, περιδοδίτες, πυρόξενοι) και βασικών (βασάλτες, γάββροι) πετρωμάτων της περιοχής. Τα υπερβασικά και τα βασικά πετρώματα είναι πλούσια σε χρώμιο. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε χρώμιο αλλά και των ιζημάτων σε λεκάνες απορροής ανά την Ελλάδα στις οποίες έχουν γίνει έρευνες κυμαίνεται 11-458 ppm (Krauskopf 1989, Karageorgis et al. 2003, Skordas & Kelepertsis 2005).

Όσον αφορά την ανθρωπογενή προέλευση φαίνεται ότι η συγκέντρωση του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας πιθανόν να οφείλεται στη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες όπως βυρσοδεψία, μεταλλουργία, παραγωγή χαρτοπολτού και λιπάσματα (Siegel 2002). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) κυμαίνονται μεταξύ 2-329 ppm στα ανόργανα λιπάσματα, 2-7 ppm στην κοπριά (Nicholson et al. 1999,2003; Skordas et al. 2007).



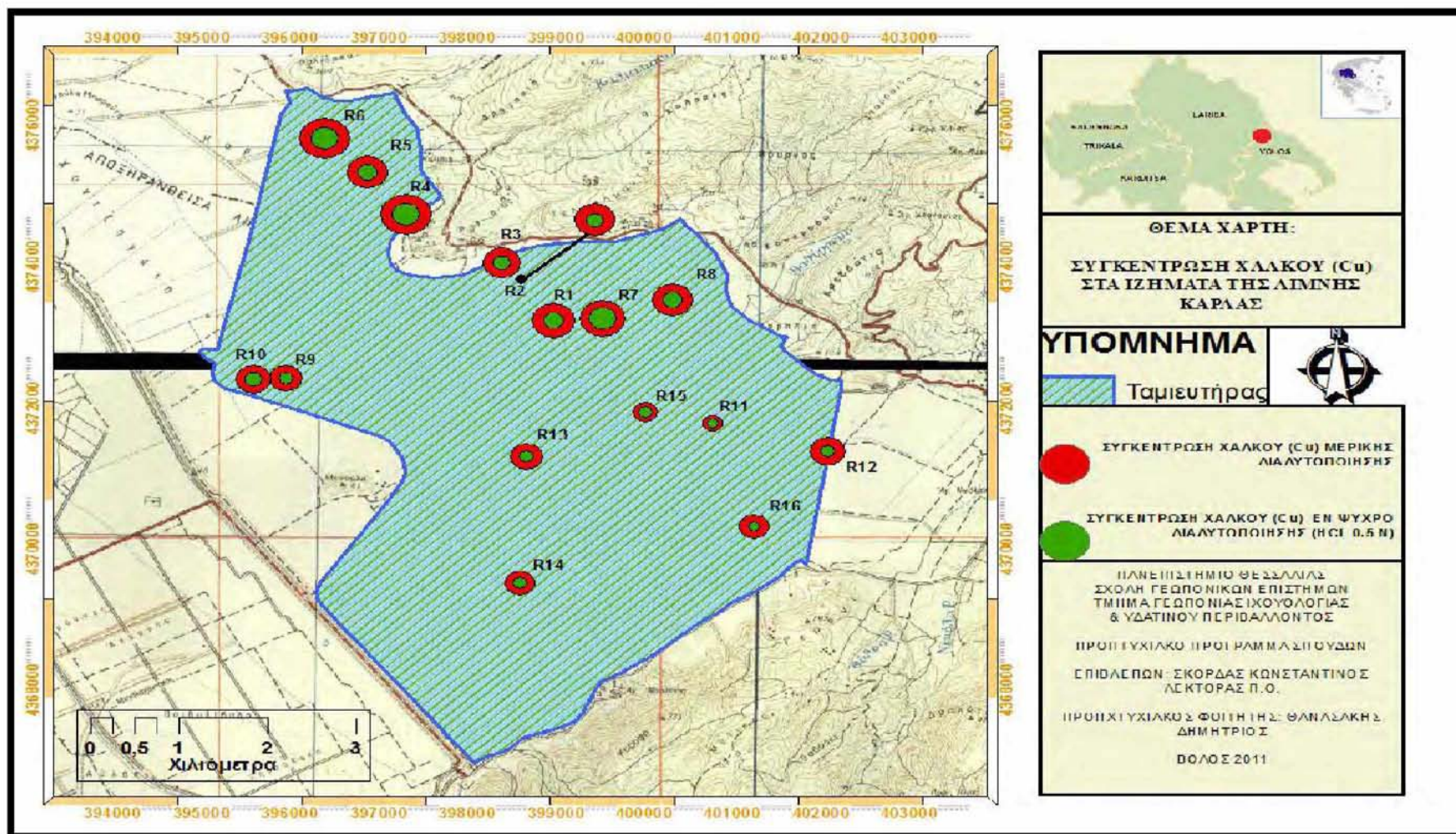
Σχήμα 3.15. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων χρωμίου (Cr) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

Χαλκός (Cu)

Η συγκέντρωση του χαλκού (Cu) στα δείγματα της λίμνης κυμαίνεται από 26 ppm στο δείγμα R15 έως 51 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 35 ppm, ενώ η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N κυμαίνεται από τα 19 ppm στο δείγμα R13 έως τα 24 ppm στο δείγμα R4 με μέση τιμή τα 20 ppm. Στα σημεία δειγματοληψίας R1-R10 στο βόρειο, δυτικό και ανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας παρατηρούνται μεγάλες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων του χαλκού (Cu), ενώ στα σημεία R11-R16 στο δυτικό και νότιο-νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας παρατηρούνται μικρότερες διαφορές (Σχ. 3.16).

Η φυσική προέλευση του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας πιθανότατα να οφείλεται στην αποσάθρωση των πετρωμάτων της περιοχής. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε χαλκό (Cu) αλλά και των ιζημάτων σε λεκάνες περιοχής ανά την Ελλάδα που έχουν γίνει έρευνες κυμαίνεται 2-108 ppm (Martin & Whitfield, 1983 Krauskopf 1989, Karageorgis et al. 2003).

Η ανθρωπογενής προέλευση του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της λίμνης μπορούμε να πούμε ότι πιθανώς προέρχεται από τη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες όπως βυρσοδεψία, μεταλλουργία, παραγωγή χαρτοπολτού και λιπασμάτων (Siegel 2002). Οι τυπικές συγκεντρώσεις του χαλκού στα ανόργανα λιπάσματα κυμαίνονται 1-300 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001) και 16-470 ppm στην κοπριά (Nicholson et al. 1999).



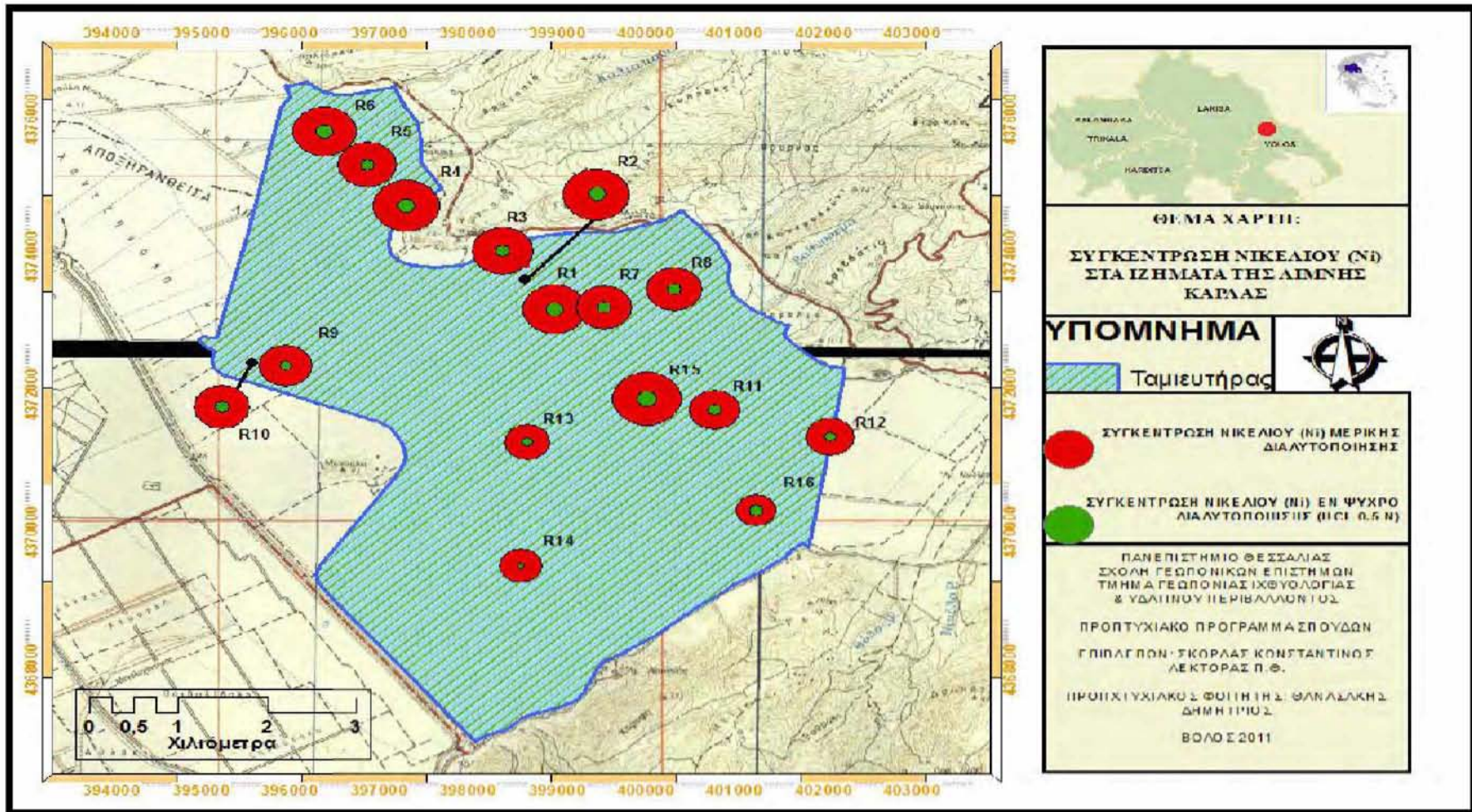
Σχήμα 3.16. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων χαλκού (Cu) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

Νικέλιο (Ni)

Για το νικέλιο (Ni) η συγκέντρωση στα ιζήματα της λίμνης κυμαίνεται από τα 142 ppm στα δείγματα R14 έως τα 221 ppm στο δείγμα R15 με μέση τιμή τα 158 ppm και η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N κυμαίνεται από τα 47 ppm στο δείγμα R13 έως τα 59 ppm στο δείγμα R6 με μέση τιμή τα 51 ppm. Οι συγκεντρώσεις του νικελίου βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά καθόλη την έκταση του ταμιευτήρα (Σχ. 3.17).

Η φυσική προέλευση του νικελίου (Ni) στα ιζήματα της λίμνης πιθανόν να οφείλεται στην αποσάθρωση των βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής τα οποία είναι πλούσια σε νικέλιο. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε νικέλιο αλλά και των ιζημάτων σε λεκάνες απορροής ανά την Ελλάδα στις οποίες έχουν γίνει έρευνες κυμαίνεται 2-407 ppm (Martin & Maybeck 1979, Krauskopf 1989, Karageorgis et al. 2003, Skordas & Kelepertsis 2005).

Όσον αφορά την ανθρωπογενή προέλευση του νικελίου (Ni) φαίνεται ότι οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις του στα ιζήματα της λίμνης πιθανόν να προέρχονται από τη χρήση του σε διάφορες δραστηριότητες όπως κεραμική, παραγωγή χαρτοπολτού, μεταλλουργία (Siegel 2002) αλλά και από λύματα που σύμφωνα με τους Kabata-Pendias & Pendias (2001), περιέχουν νικέλιο σε συγκεντρώσεις από 16-5300 ppm αλλά και από κοπριά της οποίας η συγκέντρωση κυμαίνεται 3-14 ppm (Nicholson et al. 1999).



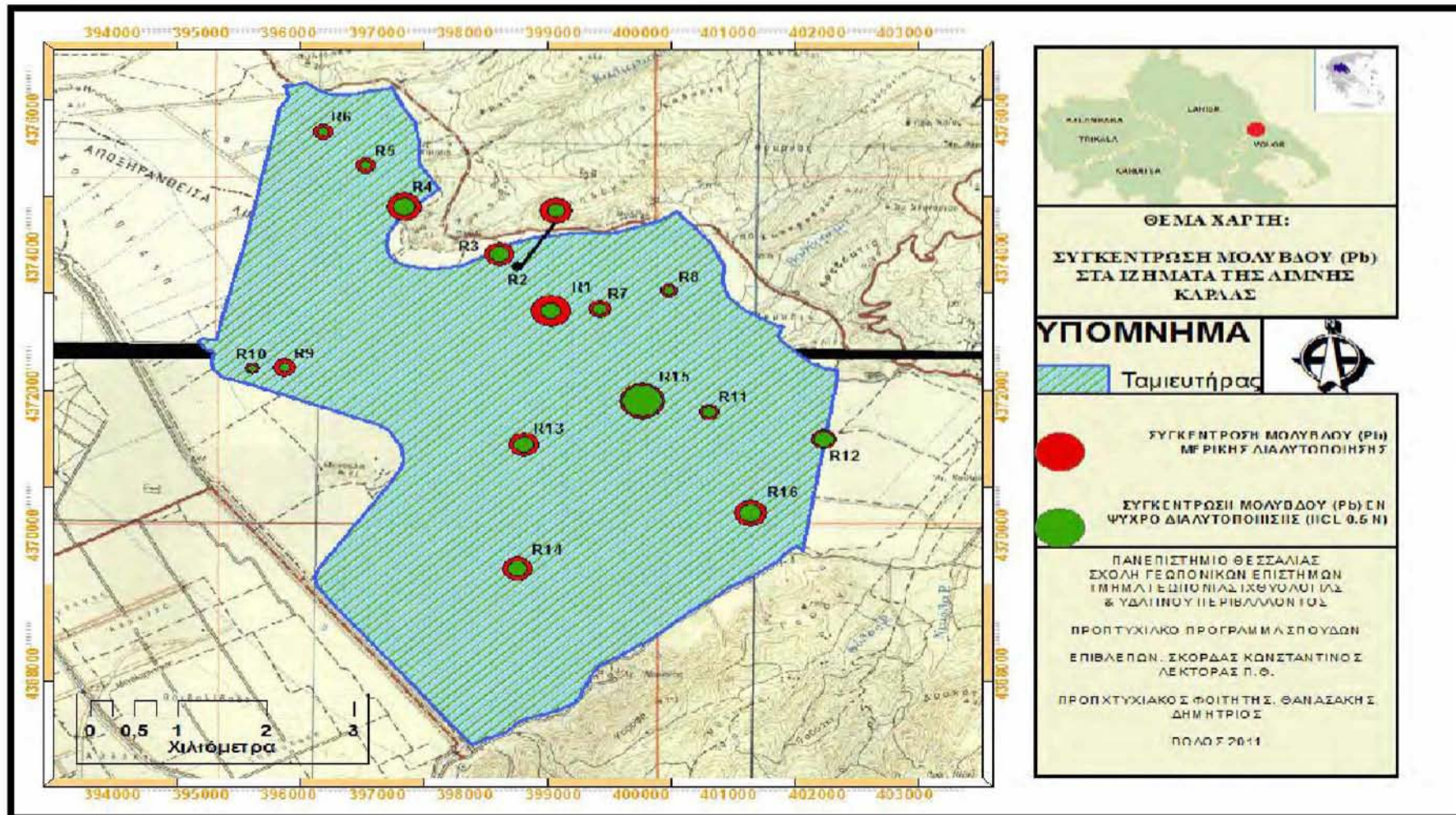
Σχήμα 3.17. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων νικελίου (Ni) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

Μόλυβδος (Pb)

Για το μόλυβδο (Pb) η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ των 23 ppm στα δείγματα R8, R10, R11 και 48 ppm στο δείγμα R15 με μέση τιμή τα 25 ppm, ενώ η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N κυμαίνεται από τα 16 ppm στο δείγμα 14 έως τα 25 ppm στο δείγμα R1 με μέση τιμή τα 19 ppm. Για τον μόλυβδο παρατηρούμε ότι τα σημεία R1, R2, R3, R4, R14 παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των δυο συγκεντρώσεων με το σημείο R14 να έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση, ενώ τα σημεία R5-R16 τις μικρότερες διαφορές εξαιρώντας το σημείο R14 (Σχ. 3.18).

Η φυσική προέλευση του μολύβδου (Pb) στα ιζήματα της λίμνης φαίνεται ότι πιθανόν να οφείλεται στην αποσάθρωση των πετρωμάτων της περιοχής όπως οι γρανίτες, γνεύσιοι και ιζηματογενή πετρώματα της περιοχής. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε μόλυβδο αλλά και των ιζημάτων σε λεκάνες απορροής ανά την Ελλάδα στις οποίες έχουν γίνει έρευνες κυμαίνεται 4-264 ppm (Martin & Maybeck 1979, Krauskopf 1989, Karageorgis et al. 2003).

Όσον αφορά την ανθρωπογενή προέλευση του μολύβδου (Pb), πιθανόν να προέρχεται από τη χρήση του σε γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες όπως κεραμική, μεταλλουργία, λιπάσματα (Siegel 2002) καθώς δε και από τις εκπλήξεις του αστικού περιβάλλοντος οι οποίες μέσω των ομβρίων υδάτων καταλήγουν στον Πηνειό ποταμό και στην συνέχεια με του ρέματος Ασμάκι στην λίμνη Κάρλα. Οι τυπικές συγκεντρώσεις του μολύβδου στα ανόργανα λιπάσματα κυμαίνονται 2-1450 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001) και 2-9 ppm στην κοπριά (Nicholson et al. 1999).



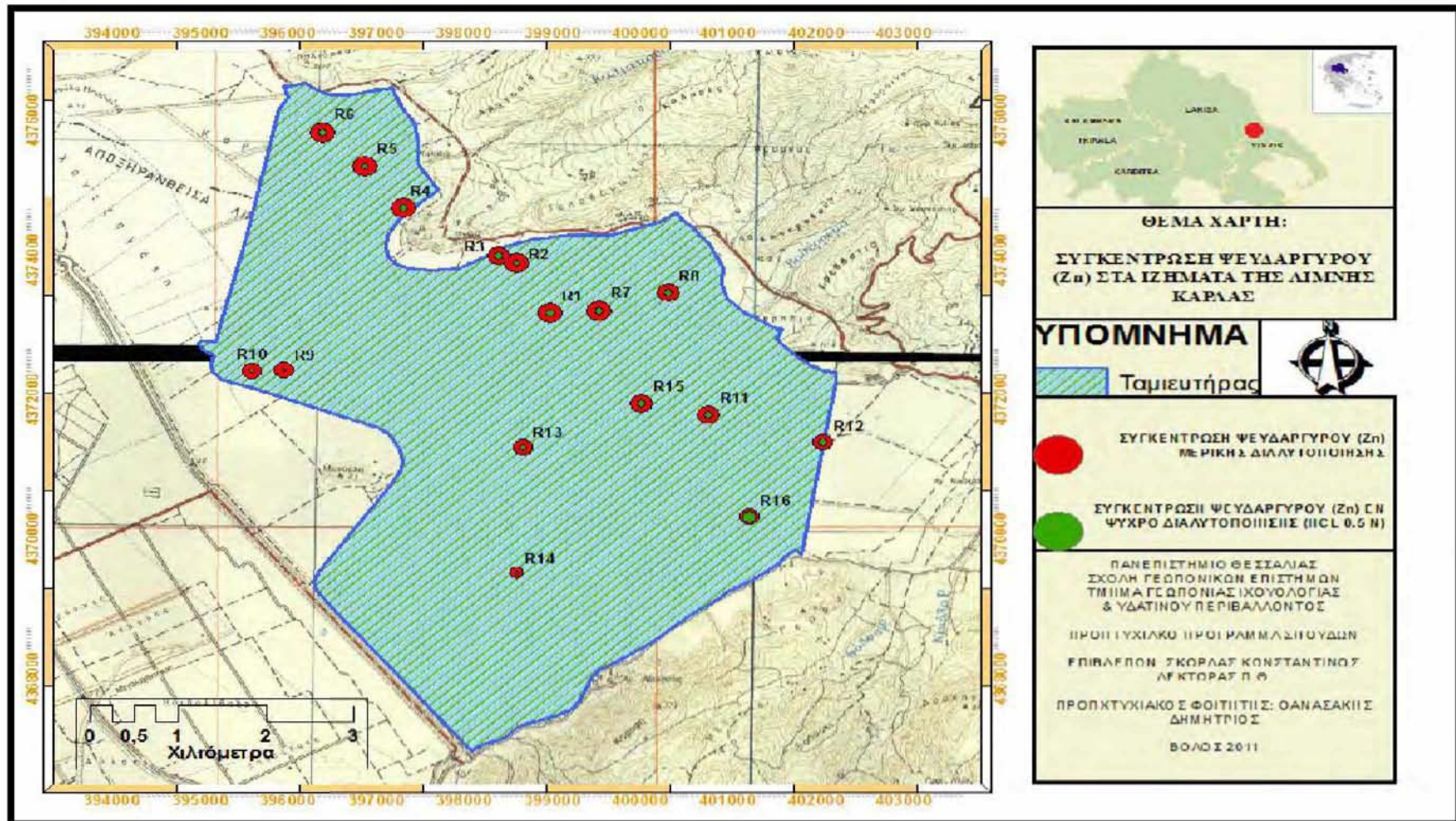
Σχήμα 3.18. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων μολύβδου (Pb) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

Ψευδάργυρος (Zn)

Για τον ψευδάργυρο (Zn) η συγκέντρωση στα ιζήματα της λίμνης κυμαίνεται από τα 15 ppm στο δείγμα R14 έως τα 21 ppm στο δείγμα R6 με μέση τιμή τα 17 ppm και η προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ των 5 ppm στο δείγμα R9 και 11 ppm στο δείγμα R16 με μέση τιμή τα 6 ppm. Για τον ψευδάργυρο οι διαφορές μεταξύ των δυο συγκεντρώσεων διαφέρουν κατά $40\% \pm 10$ με εξαίρεση το σημείο R16 όπου οι συγκεντρώσεις είναι πολύ κοντά (Σχ. 3.19).

Η φυσική προέλευση του ψευδάργυρου πιθανόν να οφείλεται στην αποσάθρωση των πετρωμάτων της περιοχής όπως τα βασικά και υπερβασικά. Η περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε ψευδάργυρο αλλά και των ιζημάτων σε λεκάνες απορροής ανά την Ελλάδα στις οποίες έχουν γίνει έρευνες κυμαίνεται 42-429 ppm (Martin & Maybeck 1979, Krauskopf 1989, Karageorgis et al. 2003).

Όσον αφορά την ανθρωπογενή προέλευση του ψευδαργύρου (Zn) μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωσή του στα ιζήματα της λίμνης πιθανόν να προέρχεται από τη χρήση του σε διάφορες δραστηριότητες και εφαρμογές όπως μεταλλουργία, κεραμική (Siegel 2002) καθώς επίσης από τα ανόργανα λιπάσματα και τα λύματα. Οι τυπικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα ανόργανα λιπάσματα κυμαίνονται 50-1450 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001) και 718-2734 ppm στην κοπριά (Nicholson et al. 1999).



Σχήμα 3.19. Χάρτης κατανομής συγκεντρώσεων ψευδαργύρου (Zn) μερικής διαλυτοποίησης και μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας.

3.3.Σχολιασμός περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ιζημάτων της λίμνης Κάρλας

3.3.1. Σχολιασμός συγκεντρώσεων με τη μέθοδο μερικής διαλυτοποίησης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας συμπεραίνουμε ότι τα στοιχεία με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα και επίσης υψηλότερες σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία είναι το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni). Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 221-367 ppm με μέση τιμή 320 ppm για το χρώμιο (Cr) και από 142-221 ppm με μέση τιμή 199 ppm για το νικέλιο (Ni). Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co), ο μόλυβδος (Pb), ενώ το στοιχείο με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι ο ψευδάργυρος (Zn). Η σειρά σχετικής αφθονίας με την οποία απαντώνται τα μέταλλα στα ιζήματα της Κάρλας είναι η ακόλουθη: Cr > Ni > Cu > Co > Pb > Zn.

Στον Πίνακα 3.19 παρουσιάζεται ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων της λίμνης Κάρλας που υπερβαίνουν τα όρια των κριτηρίων ποιότητας (Sediment Quality Guidelines – SQGs) για τα ιχνοστοιχεία κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb), και ψευδάργυρο (Zn) σε σχέση με την τοξικολογική τους δράση κατά (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996) και (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005). Στον Πίνακα 3.20 γίνεται μία σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που βρέθηκαν στη λίμνη Κάρλα με άλλες λίμνες στον Ελλαδικό χώρο και ανά την υφήλιο. Οι πληροφορίες αντλήθηκαν από την διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.19. Αριθμός δειγμάτων και ποσοστά (%) των επιφανειακών ιζημάτων της λίμνης Κάρλας που υπερβαίνουν τις τιμές των ERL-ERM, TEL-PEL, LEL-SEL.

| Μέταλλα | Μ.Ο & Εύρος δειγμάτων Κάρλας | ERM ¹ | ERL ² | Αριθμός Δειγμάτων >ERM | % Δείγματα >ERM | Αριθμός Δειγμάτων >ERL | % Δείγματα >ERL | PEL ³ | TEL ⁴ | Αριθμός Δειγμάτων >PEL | % Δείγματα >PEL | Αριθμός Δειγμάτων >TEL | % Δείγματα >TEL | SEL ⁵ | LEL ⁶ | Αριθμός Δειγμάτων >SEL | % Δείγματα >SEL | Αριθμός Δειγμάτων >LEL | % Δείγματα >LEL |
|---------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| Co | 39 (25-45) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cr | 320 (221-367) | 145 | 80 | 16 | 100 | 16 | 100 | 90 | 37.3 | 16 | 100 | 16 | 100 | 110 | 26 | 16 | 100 | 16 | 100 |
| Cu | 42 (26-51) | 390 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 197 | 35.7 | 0 | 0 | 13 | 81 | 110 | 16 | 0 | 0 | 16 | 100 |
| Ni | 199 (142-221) | 50 | 30 | 16 | 100 | 16 | 100 | 36 | 18 | 16 | 100 | 16 | 100 | 75 | 16 | 16 | 100 | 16 | 100 |
| Pb | 32 (23-48) | 110 | 35 | 0 | 0 | 2 | 13 | 91.3 | 35 | 0 | 0 | 2 | 13 | 250 | 31 | 0 | 0 | 9 | 56 |
| Zn | 18 (15-21) | 270 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 | 315 | 123 | 0 | 0 | 0 | 0 | 820 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |

1 ERM (Effect Range Median - Μέσο επίπεδο επίδρασης) (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b)

2 ERL (Effect Range low - Χαμηλό επίπεδο επίδρασης) (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b)

3 PEL (Probable Effect Level - Πιθανό επίπεδο επίδρασης) (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996)

4 TEL (Threshold Effect Level - Κατώτατο όριο επίδρασης) (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996)

5 SEL (Severe Effect Level- Οριακό επίπεδο πολλαπλής επίδρασης) (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005)

6 LEL (Lowest Effect Level - Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης) (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005)

Πίνακας 3.20. Συγκριτικός πίνακας των μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στη λίμνη Κάρλα σε σχέση με άλλες λίμνες σε Ελλάδα και παγκοσμίως.

| Μέταλλα Λίμνες | Co (ppm) | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
|--|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Κάρλα ¹ | 39 ± 5 (25-45) | 320 ± 47 (221-367) | 42 ± 6 (26-51) | 199 ± 20 (142-221) | 32 ± 6 (23-48) | 18 ± 1 (15-21) |
| Βόλβη ² | - | 23 (20-25) | 14 (12-16) | - | 12 (11-14) | 14 (48-75) |
| Κορώνεια ² | - | 32 (27-37) | 17 (15-19) | - | 20 (16-25) | 86 (72-100) |
| Κερκίνη ³ | - | - | 20 | 35 | 16 | 70 |
| Lake Palas, Turkey ⁴ | - | 36 (22-58) | 25 (μ.α* -51) | - | - | 19 (10-47) |
| Lake Cadagno, Switzerland ⁵ | - | 40 (35-45) | 50 | 40 | 20 | 100 |
| Lake Victoria, Tanzania, USA ⁶ | - | 11.0 (10-12) | 22 (20-24) | - | 30 (28-32) | 36 (34-38) |
| Kolleru Lake, India ⁷ | - | 55 (44-66) | 421 (270-572) | 1.2 (0.2-2.2) | 3.8 (2.5-5.1) | 489 (356-622) |
| Lake Macquarie, Australia ⁸ | - | 19 (7-45) | 6 (6-17) | 23 (11-57) | 11 (5.5-17) | 27 (12-68) |
| L. Kariba, Zimbabwe ⁹ | - | 29 (27-31) | 16 (15-17) | - | 9 (8-10) | 42 (39-45) |

* μ.α= μη ανιχνεύσιμη τιμή

1 Παρούσα μελέτη

4 Soylak et al. 2006

7 Sekhar et al. 2003

2 Fytianos & Lourantou 2004

5 Birch et al. 1996

8 Roach et al. 2005

3 Sawidis et al. 1995

6 Kische et al. 2003

9 Berg & Kautsky 1997

Κοβάλτιο (Co)

Για το κοβάλτιο (Co) δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία στη βιβλιογραφία για τα όρια των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (SQGs) για αυτό δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επιβάρυνση των ιζημάτων της λίμνης Κάρλας. Επίσης δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις για το κοβάλτιο (Co) σε καμία από της λίμνες που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.20.

Χρώμιο (Cr)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χρώμιο (Cr) διαπιστώνουμε ότι:

- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (145 ppm) και του κριτηρίου ERL (80 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (90 ppm) και του κριτηρίου TEL (37,5 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (110 ppm) και του κριτηρίου LEL (26 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται πολύ ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στην πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών.

Συμπερασματικά ως προς το χρώμιο (Cr) τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), ενώ σύμφωνα με τους (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται πολύ ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.20), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Βόλβης και Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.20), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε κατά πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Palas Τουρκία (Soylak et al. 2006), Cadagno Ελβετία (Birch et al. 1996), Victoria Τανζανία ΗΠΑ (Kishe et al. 2003), Kolleru Ινδία (Sekhar et al. 2003), Macquarie Αυστραλία (Roach et al. 2005) και Kariba Ζιμπάμπουε (Berg & Kautsky 1997).

Το γεγονός ότι στα ιζήματα της Κάρλας το χρώμιο (Cr) βρίσκεται σε αυτά τα υψηλά επίπεδα ερμηνεύεται από το ότι εισρέοντα ύδατα αποσθρώνουν γεωλογικούς σχηματισμούς μεταμορφωμένων οφειολιθικών πετρωμάτων, μεταϊζήματα και μεταμορφωμένα ιζηματογενούς προέλευσης πετρώματα. Τα πετρώματα αυτά αποτελούνται από σερπεντινίτες, αμφιβολίτες, πρασινίτες και σχιστόλιθους με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (Cr) (Skordas & Kelepertsis 2005).

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πίν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χαλκού (Cu) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (390 ppm) και του κριτηρίου ERL (70 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (197 ppm) εν αντιθέσει 13 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (81%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου TEL (35,7 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν περιστασιακά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (110 ppm) εν αντιθέσει 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και να εμφανιστούν περιστασιακά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς το χαλκό (Cu) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) ενώ σύμφωνα με τους (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), και (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.20),

διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα κατά δύο φορές περίπου τόσο από αυτά των λιμνών Βόλβης και Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004) όσο και της λίμνης Κερκίνης (Sawidis et al. 1995). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πιν.3.20), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Cadagno Ελβετία (Birch et al. 1996), Victoria Τανζανία ΗΠΑ (Kishe et al. 2003), Macquarie Αυστραλία (Roach et al. 2005), Kariba Ζιμπάμπουε (Berg & Kautsky 1997), οριακά χαμηλότερα από τη λίμνη Palas Τουρκία (Soylak et al. 2006) και πάρα πολύ χαμηλότερα από τη λίμνη Kolleru Ινδία (Sekhar et al. 2003).

Νικέλιο (Ni)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το νικέλιο (Ni) διαπιστώνουμε ότι:

- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (50 ppm) και του κριτηρίου ERL (30 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (36 ppm) και του κριτηρίου TEL

(18 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (75 ppm) και του κριτηρίου LEL (16 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται πολύ ρυπασμένα και αναμένονται τοξικές επιδράσεις στην πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών.

Συμπερασματικά ως προς το νικέλιο (Ni) τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), ενώ σύμφωνα με τους (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται πολύ ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του νικελίου (Ni) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.20), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά της λίμνης Κερκίνης (Sawidis et al. 1995). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.20), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις νικελίου (Ni) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε κατά πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Cadagno Ελβετία (Birch et al. 1996), Kolleru Ινδία (Sekhar et al. 2003), Macquarie Αυστραλία (Roach et al. 2005). Για τις λίμνες Βόλβη και Κορώνεια (Fytianos & Lourantou 2004), Palas Τουρκία (Soylak et al. 2006), Victoria Τανζανία ΗΠΑ (Kishe et al. 2003) και Kariba Ζιμπάμπουε (Berg & Kautsky 1997) δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις.

Το γεγονός ότι στα ιζήματα της Κάρλας το νικέλιο (Ni) βρίσκεται σε αυτά τα υψηλά επίπεδα ερμηνεύεται από το ότι εισρέοντα ύδατα αποσαθρώνουν γεωλογικούς

σχηματισμούς μεταμορφωμένων οφειολιθικών πετρωμάτων, μεταϊζημάτα και μεταμορφωμένα ιζηματογενούς προέλευσης πετρώματα. Τα πετρώματα αυτά αποτελούνται από σερπεντινίτες, αμφιβολίτες, πρασινίτες και σχιστόλιθους.

Μόλυβδος (Pb)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το μόλυβδο (Pb) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (110 ppm) εν αντιθέσει 2 από τα 16 δείγματα (13%) υπερβαίνουν το κριτήριο ERL (35 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (91,3 ppm) εν αντιθέσει 2 από τα 16 δείγματα (13%) υπερβαίνουν το κριτήριο TEL (35 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (250 ppm) εν αντιθέσει 9 από τα 16 δείγματα (56%) υπερβαίνουν το κριτήριο LEL (31 ppm). Τα ιζήματα

θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και να εμφανιστούν περιστασιακά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς το μόλυβδο (Pb) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), ενώ σύμφωνα με τους (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.20), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα κατά δύο φορές περίπου τόσο από αυτά των λιμνών Βόλβης και Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004) όσο και της λίμνης Κερκίνης (Sawidis et al. 1995). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πιν.3.20), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Cadagno Ελβετία (Birch et al. 1996), Kolleru Ινδία (Sekhar et al. 2003) Macquarie Αυστραλία (Roach et al. 2005), Kariba Ζιμπάμπουε (Berg & Kautsky 1997), και στα ίδια επίπεδα με την λίμνη Victoria Τανζανία ΗΠΑ (Kishe et al. 2003).

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πιν.3.19) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το ψευδάργυρο (Zn) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ούτε ERM (270 ppm) ούτε του κριτηρίου ERL (120 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες ούτε του κριτηρίου PEL (315 ppm) ούτε του κριτηρίου TEL (123 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες ούτε του κριτηρίου SEL (820 ppm) ούτε του κριτηρίου LEL (120 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς τον τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005)

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου (Zn) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.20), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στα ίδια περίπου επίπεδα από αυτά των λιμνών Βόλβης και πολύ χαμηλότερα από αυτά της Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004) και της λίμνης Κερκίνης (Sawidis et al. 1995). Σε

σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πιν.3.20), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου (Zn) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Palas Τουρκία (Soylak et al. 2006), Victoria Τανζανία ΗΠΑ (Kishe et al. 2003) Macquarie Αυστραλία (Roach et al. 2005), Kariba Ζιμπάμπουε (Berg & Kautsky 1997) και πάρα πολύ χαμηλότερα σε σχέση με αυτά των λιμνών Cadagno Ελβετία (Birch et al. 1996), Kolleru Ινδία (Sekhar et al. 2003).

3.3.2. Σχολιασμός συγκεντρώσεων με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0.5 N στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας συμπεραίνουμε ότι τα στοιχεία με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα με αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα είναι επίσης το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni). Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 51-65 ppm με μέση τιμή 59 ppm για το χρώμιο (Cr) και από 47- 59 ppm με μέση τιμή 54 ppm για το νικέλιο (Ni). Ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το κοβάλτιο (Co), ενώ το στοιχείο με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι ο ψευδάργυρος (Zn). Η σειρά σχετικής αφθονίας με την οποία απαντώνται τα μέταλλα στα ιζήματα της Κάρλας είναι η ακόλουθη: Cr > Ni > Cu > Pb > Co > Zn.

Στον Πίνακα 3.21 παρουσιάζεται ο αριθμός και τα ποσοστά των δειγμάτων της λίμνης Κάρλας που υπερβαίνουν τα όρια των κριτηρίων ποιότητας (Sediment Quality Guidelines _ SQGs) για τα ιχνοστοιχεία κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb), και ψευδάργυρο (Zn) σε σχέση με την τοξικολογική τους δράση κατά (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996) και (Persaud et al. 1993, Thompson et al . 2005). Στον Πίνακα 3.22 γίνεται μία σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που βρέθηκαν στη λίμνη Κάρλα με άλλες λίμνες στον Ελλαδικό χώρο και ανά την υφήλιο. Οι πληροφορίες αντλήθηκαν από την διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.21. Αριθμός δειγμάτων και ποσοστά (%) των επιφανειακών ιζημάτων της λίμνης Κάρλας που υπερβαίνουν τις τιμές των ERL-ERM, TEL-PEL, LEL-SEL με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N.

| Μέταλλα | Μ.Ο & Εύρος δειγμάτων Κάρλας | ERM ¹ | ERL ² | Αριθμός Δειγμάτων >ERM | % Δείγματα >ERM | Αριθμός Δειγμάτων >ERL | % Δείγματα >ERL | PEL ³ | TEL ⁴ | Αριθμός Δειγμάτων >PEL | % Δείγματα >PEL | Αριθμός Δειγμάτων >TEL | % Δείγματα >TEL | SEL ⁵ | LEL ⁶ | Αριθμός Δειγμάτων >SEL | % Δείγματα >SEL | Αριθμός Δειγμάτων >LEL | % Δείγματα >LEL |
|---------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| Co | 13 (11-14) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cr | 59 (51-65) | 145 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 90 | 37.3 | 0 | 0 | 16 | 100 | 110 | 26 | 0 | 0 | 16 | 100 |
| Cu | 21 (19-24) | 390 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 197 | 35.7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 110 | 16 | 0 | 0 | 16 | 100 |
| Ni | 54 (47-59) | 50 | 30 | 14 | 88 | 16 | 100 | 36 | 18 | 16 | 100 | 16 | 100 | 75 | 16 | 0 | 0 | 16 | 100 |
| Pb | 21 (16-25) | 110 | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 91.3 | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 250 | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Zn | 7 (5-11) | 270 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 | 315 | 123 | 0 | 0 | 0 | 0 | 820 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |

¹ ERM (Effect Range Median - Μέσο επίπεδο επίδρασης) (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b)

² ERL (Effect Range low - Χαμηλό επίπεδο επίδρασης) (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b)

³ PEL (Probable Effect Level - Πιθανό επίπεδο επίδρασης) (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996)

⁴ TEL (Threshold Effect Level - Κατώτατο όριο επίδρασης) (MacDonald et al. 1996, Smith et al. 1996, USEPA 1996)

⁵ SEL (Severe Effect Level- Οριακό επίπεδο πολλαπλής επίδρασης) (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005)

⁶ LEL (Loewest Effect Level - Οριακό επίπεδο ελάχιστης επίδρασης) (Persaud et al. 1993, Thompson et al. 2005)

Πίνακας 3.22. Συγκριτικός πίνακας των μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στη λίμνη Κάρλα σε σχέση με άλλες λίμνες σε Ελλάδα και παγκοσμίως με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N.

| Μέταλλα Λίμνες | Co (ppm) | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Κάρλα ¹ | 13 ± 1 (11-14) | 59 ± 5 (51-65) | 21 ± 2 (19-24) | 54 ± 3 (47-59) | 21 ± 2 (16-25) | 7 ± 2 (5-11) |
| Βόλβη ² | - | 3.2 (2.8-3.7) | 6.6 (6.2-7.0) | - | 5.5 (4.2-6.1) | 5.5 (4.9-5.6) |
| Κορώνεια ² | - | 6.7 (5.8-7.4) | 7.0 (6.3-7.7) | - | 11.0 (10.0-12.0) | 37.0 (33.0-41.0) |
| Lochnagar, UK ³ | - | - | 54 | 30 | 1348 | 399 |
| LochGrannoch, UK ³ | - | - | 1095 | 120 | 4968 | 6423 |
| Bogoria, Kenya ⁴ | 0.5 | 2 | 3 | 21 | 30 | 183 |
| Naivasha, Kenya ⁴ | 0.5 | 2 | 10 | 12 | 25 | 229 |

1 Παρούσα μελέτη

3 Yang & Rose 2004

2 Fytianos & Lourantou 2004

4 Ochieng et al. 2007

Κοβάλτιο (Co)

Για το κοβάλτιο (Co) δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία στη βιβλιογραφία για τα όρια των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (SQGs) για αυτό δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επιβάρυνση των ιζημάτων της λίμνης Κάρλας.

Όμως σε σύγκριση με τις λίμνες της Ελλάδος και του εξωτερικού που παρουσιάζονται στην πίνακα 3.22 υπάρχουν στοιχεία μόνο για τις λίμνες Bogoria και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007) και η διαφορά είναι μεγάλη καθώς το κοβάλτιο (Co) στις λίμνες αυτές είναι στα όρια της δυνατότητας ανίχνευσης.

Χρώμιο (Cr)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993;

Thompson et al. 2005) (Πιν.3.21) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χρώμιο (Cr) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (145ppm) και του κριτηρίου ERL (80ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (90 ppm) εν αντιθέσει 16 από τα 16 (100%) του κριτηρίου TEL (37,5 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (110 ppm) εν αντιθέσει 16 από τα 16 (100%) του κριτηρίου LEL (26 ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και αναμένονται συχνά τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Συμπερασματικά ως προς το χρώμιο (Cr) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και κατά (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), ενώ σύμφωνα με τους (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας

(Πίν.3.22), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Βόλβης και Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.22), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε κατά πολύ υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Bagoiria και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007).

Χαλκός (Cu)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πιν. 3.21) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το χαλκό (Cu) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (390ppm) και του κριτηρίου ERL (70ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (197ppm) και του κριτηρίου TEL (35,7ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου SEL (110 ppm) εν αντιθέσει 16 από

τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν περιστασιακά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς το χαλκό (Cu) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b) και ενώ (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), σύμφωνα με τους (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) θεωρούνται μετρίως ρυπασμένα.

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.22), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα κατά τρεις φορές περίπου από αυτά των λιμνών Βόλβης και Κορώνειας (Fytianos & Laurantou 2004). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.22), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Bagoria και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007) και πάρα πολύ χαμηλότερα σε σχέση με τις λίμνες Lochnagar και Loch Grannoch του Ηνωμένου Βασιλείου (Yang & Rose 2004).

Νικέλιο (Ni)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993;

Thompson et al. 2005) (Πιν.3.21) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το νικέλιο (Ni) διαπιστώνουμε ότι:

- 14 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (88%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERM (50 ppm) εν αντιθέσει 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ERL (30ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου PEL (36ppm) και του κριτηρίου TEL (18ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένεται να εμφανιστούν συχνά τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη του κριτηρίου SEL (75ppm) εν αντιθέσει 16 από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (100%) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου LEL (16ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα και αναμένονται να εμφανιστούν τοξικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

Συμπερασματικά ως προς το νικέλιο (Ni) τα ιζήματα θεωρούνται ρυπασμένα κατά τους (Long&Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005).

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του νικελίου (Ni) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας

(Πίν.3.22), δεν μπορούν να προκύψουν συγκρίσεις καθώς δεν υπάρχουν δεδομένα για τις συγκεντρώσεις του Νικελίου (Ni). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.22), παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις νικελίου (Ni) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά των λιμνών Bagozia και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007) και Lochnagar του Ηνωμένου Βασιλείου (Yang & Rose 2004) ενώ σε σχέση με την λίμνη Loch Grannoch στο Ηνωμένο Βασίλειο (Yang & Rose 2004) περίπου δύο φορές χαμηλότερη τιμή.

Μόλυβδος (Pb)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005) (Πίν.3.21) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το μόλυβδο (Pb) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη του κριτηρίου ERM (110ppm) και του κριτηρίου ERL (35ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη του κριτηρίου PEL (91,3ppm) και του κριτηρίου TEL (35ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκέντρωση υψηλότερη του κριτηρίου SEL (250ppm) και του κριτηρίου LEL (31ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς το μόλυβδο (Pb) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long&Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996), και (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005).

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του μόλυβδου (Pb) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.22), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα κατά δύο έως τέσσερις φορές περίπου από αυτά των λιμνών Κορώνειας και Βόλβης αντιστοίχως (Fytianos & Lourantou 2004). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πίν.3.22), παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου (Pb) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε χαμηλότερα έστω και οριακά επίπεδα από αυτά των λιμνών Bajoria και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007). Εν αντιθέσει με τα ιζήματα των λιμνών Lochnagar και Loch Grannoch του Ηνωμένου Βασιλείου (Yang & Rose 2004) τα ιζήματα της λίμνης Κάρλας έχουν τιμές από 65 έως 235 φορές χαμηλότερες τιμές αντιστοίχως.

Ψευδάργυρος (Zn)

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines– SQGs) ERM-ERL (Long & Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), PEL-TEL (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και SEL-LEL (Persaud et al. 1993;

Thompson et al. 2005) (Πιν.3.21) στα ιζήματα της περιοχής έρευνας για το ψευδάργυρο (Zn) διαπιστώνουμε ότι:

- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες του κριτηρίου ούτε ERM (270ppm) ούτε του κριτηρίου ERL (120ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες ούτε του κριτηρίου PEL (315ppm) ούτε του κριτηρίου TEL (123ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς.
- Κανένα από τα 16 δείγματα της περιοχής έρευνας (0%) δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις υψηλότερες ούτε του κριτηρίου SEL (820ppm) ούτε του κριτηρίου LEL (120ppm). Τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα και δεν αναμένεται να εμφανιστούν συχνά, τοξικές και δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς..

Συμπερασματικά ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) τα ιζήματα θεωρούνται μη ρυπασμένα κατά τους (Long&Morgan 1991, MacDonald et al. 2000b), (MacDonald et al. 1996; Smith et al. 1996; USEPA 1996) και (Persaud et al. 1993; Thompson et al. 2005).

Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου (Zn) στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ιζημάτων άλλων λιμνών της Ελλάδας (Πίν.3.22), διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στα ίδια περίπου

επίπεδα από αυτά της λίμνης Βόλβης και πολύ χαμηλότερα από αυτά της Κορώνειας (Fytianos & Lourantou 2004). Σε σύγκριση με αντίστοιχα ιζήματα λιμνών εκτός του ελλαδικού χώρου (Πιν.3.22), παρατηρούμε και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου (Zn) στα ιζήματα της Κάρλας βρίσκονται σε πάρα χαμηλότερα επίπεδα από 26 έως 918 φορές από αυτά των λιμνών Bagoria και Naivasha της Κένυας (Ochieng et al. 2007), Lochnagar και Loch Grannoch του Ηνωμένου Βασιλείου (Yang & Rose 2004).

3.4. Συσχέτιση των δεδομένων των μετρήσεων και σύγκριση των μεθόδων της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N και μερικής διαλυτοποίησης.

Τα δεδομένα των μετρήσεων της μεθόδου εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N για τα χημικά στοιχεία Co, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα δεδομένα των μετρήσεων της μερικής διαλυτοποίησης. Η σύγκριση διεξήχθη για τον προσδιορισμό του επί τοις εκατό (%) ποσοστού των μετάλλων που κατανέμονται στα ιζήματα της περιοχής έρευνας σε θέσεις περιβαλλοντικά «ενεργές», δηλαδή σε θέσεις ιοντοανταλλαγής (προσροφημένα) και συνδεδεμένα με διάφορες φάσεις. Στον Πίνακα 3.23 παρουσιάζονται τα ποσοστά επί τοις εκατό (%) των μετάλλων που αποδεσμεύονται με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Πίνακας 3.23. Ποσοστό επί τοις εκατό (%) των μετάλλων σε ενεργές θέσεις στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

| Μέταλλα Σημεία Δειγματοληψίας | | Μέταλλα | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Co (ppm) | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Pb (ppm) | Zn (ppm) |
| 1 | R1 | 32 | 17 | 48 | 27 | 60 | 46 |
| 2 | R2 | 29 | 18 | 49 | 26 | 66 | 30 |
| 3 | R3 | 33 | 17 | 50 | 27 | 67 | 45 |
| 4 | R4 | 30 | 16 | 47 | 25 | 63 | 39 |
| 5 | R5 | 30 | 18 | 52 | 28 | 87 | 29 |
| 6 | R6 | 32 | 18 | 47 | 28 | 89 | 29 |
| 7 | R7 | 35 | 18 | 45 | 27 | 65 | 43 |
| 8 | R8 | 37 | 18 | 51 | 27 | 72 | 44 |
| 9 | R9 | 33 | 15 | 48 | 25 | 68 | 28 |
| 10 | R10 | 36 | 16 | 48 | 26 | 91 | 29 |
| 11 | R11 | 35 | 20 | 47 | 28 | 89 | 44 |
| 12 | R12 | 37 | 18 | 45 | 26 | 71 | 49 |
| 13 | R13 | 33 | 19 | 47 | 27 | 53 | 43 |
| 14 | R14 | 48 | 25 | 60 | 34 | 48 | 36 |
| 15 | R15 | 33 | 25 | 81 | 25 | 42 | 45 |
| 16 | R16 | 35 | 26 | 59 | 33 | 51 | 65 |
| 17 | Μέσος όρος | 34 | 19 | 51 | 27 | 68 | 40 |
| 18 | Τυπική Απόκλιση | 4 | 3 | 9 | 3 | 15 | 10 |

Ερμηνεύοντας τον Πίνακα 3.23 διαπιστώνουμε τα ακόλουθα:

- Για το κοβάλτιο (Co) τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας κυμαίνονται από 29% έως 48% με μέση τιμή το 34%.
- Για το χρώμιο (Cr) αν και οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι μεγάλες τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας είναι μικρά και κυμαίνονται μεταξύ 15% και 26% με μέση τιμή τα 19%. Αυτό μας δείχνει ότι η ρύπανση προέρχεται από φυσικές

διεργασίες και η συμβολή της ανθρωπογενούς ρύπανσης είναι μικρότερη ως προς το χημικό στοιχείο αυτό.

- Για τον χαλκό (Cu) τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας είναι αρκετά υψηλά και κυμαίνονται από 45% έως 81% με μέση τιμή 51%.
- Για το νικέλιο (Ni) όπως και στο χρώμιο αν και οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι υψηλές τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας είναι μικρά και κυμαίνονται μεταξύ 25% και 34% με μέση τιμή τα 27%. Φαίνεται έτσι ότι η ρύπανση προέρχεται από φυσικές διεργασίες και η συμβολή της ανθρωπογενούς ρύπανσης είναι μικρή ως προς το χημικό στοιχείο αυτό.
- Για τον μόλυβδο (Pb) όλα σχεδόν τα δείγματα εμφανίζουν μεγάλα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας κυμαινόμενα μεταξύ 42% και 91% με μέση τιμή τα 68%. Αυτό καταδεικνύει πώς σχεδόν το σύνολο του ρύπου που μετρήθηκε προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.
- Για τον ψευδάργυρο (Zn) τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας κυμαίνονται μεταξύ 28% και 65% με μέση τιμή τα 40%. Αν και η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι μικρή περίπου το 50% προέρχεται από ανθρωπογενή δραστηριότητα.

Η σειρά βιοδιαθεσιμότητας των αναλυθέντων των χημικών στοιχείων στην περιοχή έρευνας είναι η εξής: $Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Cr$.

Τα χημικά στοιχεία μόλυβδος (Pb), χαλκός (Cu) και ψευδάργυρος (Zn) βρίσκονται σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις στα ιζήματα της περιοχής έρευνας. Παρουσιάζουν όμως τα υψηλότερα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας (μόλυβδος 68%, χαλκός 51% και ψευδάργυρος 40%) σε σχέση με τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία της έρευνας. Αυτό υποδηλώνει ότι το αντίστοιχο ποσοστό των ιχνοστοιχείων αυτών είναι δεσμευμένο στα

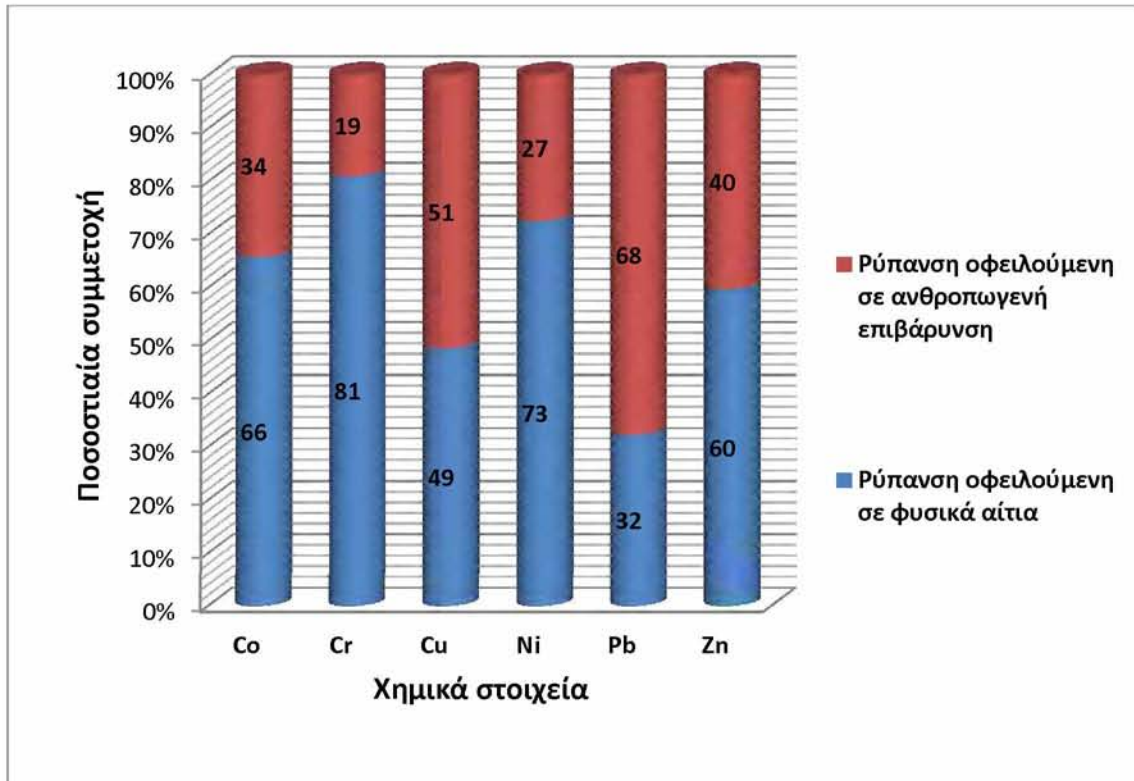
ιζήματα με τρόπο που επιτρέπει την απελευθέρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον και κατ' επέκταση στους οργανισμούς τηρουμένων διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

Στον Πίνακα 3.24 παρουσιάζονται συνοπτικά στατιστικά στοιχεία για το επί τοις εκατό % ποσοστό των μετάλλων που κατανέμεται σε θέσεις περιβαλλοντικά «ενεργές» στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Πίνακας 3.24. Στατιστικά στοιχεία του επί τοις εκατό (%) ποσοστού των μετάλλων που βρίσκονται σε θέσεις ιοντοανταλλαγής στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

| Ιχνοστοιχεία | Ελάχιστη Τιμή | Μέγιστη τιμή | Μέση τιμή |
|--------------|---------------|--------------|-----------|
| Co | 29 | 48 | 34 ± 4 |
| Cr | 15 | 26 | 19 ± 3 |
| Cu | 45 | 81 | 51 ± 9 |
| Ni | 25 | 34 | 27 ± 3 |
| Pb | 42 | 91 | 68 ± 15 |
| Zn | 28 | 65 | 40 ± 10 |

Στο σχήμα 3.20 παρουσιάζεται διαγραμματικά η ποσοστιαία συμμετοχή της ρύπανσης προερχόμενη από ανθρωπογενή επιβάρυνση για κάθε μέταλλο που εξετάζεται στην παρούσα μελέτη ως μέσος όρος όλων των δειγμάτων που μετρήθηκαν δηλαδή σε όλη την έκταση της λίμνης Κάρλας.



Σχήμα 3.20. Ποσοστιαία συμμετοχή της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης σε σχέση με την ολική ρύπανση.

Στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των ιζημάτων με την μέθοδο της μερικής διαλυτοποίησης χρησιμοποιούνται ισχυρά οξέα τα οποία εξαγάγουν τόσο τα ιχνοστοιχεία που προήλθαν από φυσικά αίτια όσο και αυτά που είναι προσροφημένα και προήλθαν από ανθρωπογενή επιβάρυνση. Έτσι τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ιζημάτων που προήλθαν από την μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N είναι επίσης και μέρος της ολικής ρύπανσης. Με τον τρόπο αυτό βγαίνουν συμπεράσματα κατά πόσο συμβάλει η ανθρωπογενής ρύπανση στην επιβάρυνση της περιοχής σε σχέση με την ρύπανση που προέρχεται από τις φυσικές διεργασίες.

4. Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ερμηνεία και αξιολόγηση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας είναι τα ακόλουθα.

- A) Σύμφωνα με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων της μεθόδου μερικής διαλυτοποίησης η σειρά σχετικής αφθονίας με την οποία αυτά απαντώνται στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας είναι η ακόλουθη: $Cr > Ni > Cu > Co > Pb > Zn$.
- B) Σύμφωνα με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης, η σειρά σχετικής αφθονίας με την οποία απαντώνται αυτά στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας είναι: $Cr > Ni > Cu > Pb > Co > Zn$.
- Γ) Αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται για τα ιχνοστοιχεία χρώμιο (Cr) και νικέλιο (Ni).
- Δ) Οι γεωχημικοί χάρτες των αναλυθέντων χημικών στοιχείων παρουσιάζουν την χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του κοβαλτίου (Co), του χρωμίου (Cr), του χαλκού (Cu), του νικελίου (Ni), του μολύβδου (Pb) και του ψευδαργύρου (Zn) στην περιοχή έρευνας.
- E) Οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις με τη μέθοδο μερικής διαλυτοποίησης των ιχνοστοιχείων Cu, Co, Cr, Ni, Pb και Zn ταξινομούν τα ιζήματα της περιοχής έρευνας στις παρακάτω κατηγορίες: Μη ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) και δεν αναμένεται η εμφάνιση δυσμενών επιδράσεων στους βενθικούς οργανισμούς. Μη ρυπασμένα έως μέτρια ρυπασμένα ως προς τον μολύβδο (Pb) και αναμένεται να εμφανιστούν, σπάνια ή περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς. Μη ρυπασμένα έως μέτρια ρυπασμένα ως προς το χαλκό (Cu) και αναμένεται να εμφανιστούν σπάνια ή περιστασιακά δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς. Ρυπασμένα έως πολύ ρυπασμένα ως προς το χρώμιο

(Cr) και το νικέλιο (Ni) και οι δυσμενείς επιδράσεις στην πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών αναμένεται να εμφανιστούν συχνά.

ΣΤ) Οι προσδιοριζόμενες με τη μέθοδο της εν ψυχρώ διαλυτοποίησης με HCl 0,5 N συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Cu, Co, Cr, Ni, Pb και Zn ταξινομούν τα ιζήματα της περιοχής έρευνας στις παρακάτω κατηγορίες: Μη ρυπασμένα ως προς τον ψευδάργυρο (Zn) και το μόλυβδο (Pb) και δεν αναμένονται δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς. Μη ρυπασμένα έως μέτρια ρυπασμένα ως προς τον χαλκό (Cu) και το χρώμιο (Cr) και οι δυσμενείς επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς αναμένεται να εμφανιστούν σπάνια ή περιστασιακά. Ρυπασμένα για το νικέλιο (Ni) και οι δυσμενείς επιδράσεις αναμένεται να εμφανιστούν στους βενθικών οργανισμών.

Ζ) Το ποσοστό των ιχνοστοιχείων που κατανέμονται σε θέσεις περιβαλλοντικά «ενεργές» στα ιζήματα της περιοχής έρευνας προσδιορίστηκε για το Pb σε $71\% \pm 17$, για το Cu σε $51\% \pm 9$, για το Zn σε $40\% \pm 10$, για το Co σε $34\% \pm 4$, για τον Ni σε $27\% \pm 3$ και για το Cr σε $19\% \pm 3$.

Η) Οι αυξημένες συγκεντρώσεις της παρούσας δειγματοληψίας (Μάρτιος 2011) σε σχέση με τις δύο προγενέστερες (Ιούνιος 2010, Νοέμβριος 2010) πιθανών να οφείλονται στις αυξημένες εισροές του χειμώνα αλλά και την παροχή υδάτων από των Πηνειό ποταμό μέσω του ρέματος Ασμάκι που τροφοδοτεί τον ταμιευτήρα κατά την χειμερινή περίοδο κάθε έτους,

5. Βιβλιογραφία

- Abu-Rukah Y., Ghrefat H.A. (2001) Assessment of the anthropogenic influx of metallic pollutants in Yarmouk River-Jordan, *Environmental Geology*, 6 (40): 683-692.
- Adams W.J., Kimerle R.A., Barnett J.W. Jr. (1992) Sediment quality and aquatic life assessment. *Envir. Sci. & Technol.*, 26 (10): 1863-1876.
- Agemian H., Chau Y.S.A. (1976) Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Metals in Aquatic Systems. *The Analyst*, 101:761-767.
- Agemian H., Chu A.S.Y. (1977) A study of different analytical extraction methods for non-detrital heavy metals in aquatic sediments, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6: 69–82.
- Aubouin J. (1959) Contribution a l' etude geologique de la Grece septentrionale les confins de l' Epire et de la Thessalie. *Ann. geol. Pays Hellen.*, 10 : 1-525
- Berg H, Kautsky N. (1997) Persistent pollutants in the Lake Kariba ecosystem—a tropical man-made lake. In: Remane K, editor. *African inland fisheries, aquaculture and environment.*, Oxford: Blackwell 19: 115– 35
- Birch L., Hanselmann K. W., Bachofen R. (1996) Heavy metal conservation in lake cadagno sediments: historical records of anthropogenic emissions in a meromictic alpine lake. *War. Res.*, 30 (3): 679-687
- Bradshaw P.M.D., Thomson I., Smeed B.W. Larsson J.O. (1974) The application of different analytical extractions and soil profile sampling in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 3 : 209–225
- Brewer P G. (1975) *Minor Elements in Sea-water*, Chap. & in *Chemical Oceanography*, Vol 1, 2ed, J P R Riley and G Skirrow Eds, Academic Press, New York.
- Brezonik P L., King S O., Mach C E. (1992) The influence of water chemistry on metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1, in *Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications*, M C Newman and A W McIntosh Eds, Lewis Publishers, Michigan.

- Bruland K.W. (1983) Trace elements in seawater. In Riley, J.P., and Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography* (Vol. 8): London (Academic Press), 157-220.
- Brunn J. (1956) Contribution a l' etude geologique du Pinde septentrional et d 'une partie de la Macedoine occidentale. *Ann. Geolog. Pays Hellen.*, 7: 1-358.
- Bryan G.W. (1976) Heavy metal concentration in the sea. in: *Marine Pollution*, Johnston R (ed.), Academic Press, London and N.Y., pp185-302.
- Burnett-Seidel C., Liber K. (2011) Evaluation of sediment quality guidelines derived using the screening-level concentration approach for application at uranium operations in Saskatchewan, Canada. *Environ Monit Assess.*
- Cambell 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* National Research Council of Canada, Publ., NRCC 27694, Ottawa.
- Chapman, P.M. (1989) Current approaches to developing sediment quality criteria. *Envir. Toxicol. and Chem.*, 8: 589-599.
- Chester R., Voutsinou G.F. (1981) The Initial Assessment of Trace Metal Pollution in Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 12:84-91.
- Davis R.D. (1984b) Crop uptake of metals (cadmium, lead, mercury, copper, nickel, zinc, and chromium) and sludge-treated soil and its implications for soil fertility and for the human diet. In: P. L'Hermite and H. Ott, Editors, *Processing and Use of Sewage Sludge*, Reidel, Dordrecht., pp. 349–357.
- Donard F. X. O., Lalere B., Martin F., Lobinski R. (1995) Microwave-Assisted Leaching of Organotin Compounds from Sediments for Speciation Analysis. *Anal. Chem.*, 67:4250-4254.
- Fergusson J.E. (1990) *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, New York.
- Forstner U., Wittmann G.T.W. (1983) *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, Berlin.

- Fytianos K., Lourantou A. (2004) Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N.Greece. *Environment International*, 30:11–17.
- Holler F. J., Skoog D. A., West D. M. (1996) *Fundamentals of analytical chemistry*. Philadelphia: Saunders College Pub.
- Horowitz A. (1985) In: *A primer on trace metal sediment chemistry*, U.S. Geological Survey, Denver, p. 319.
- Hutchinson T.C, Meema K.M. (1987) eds. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Wiley, New York.
- Jin Q., Liang F., Zhang H., Zhao L., Huan Y., Song D. (1999) Application of microwave techniques in analytical chemistry. *Trends in analytical chemistry*, 18 (7): 479-484.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001) *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd. CRC Press LLC, Poland, pp 411.
- Karageorgis A.P., Nikolaidis N.P., Karamanos H., Skoulikidis N. (2003) Water and sediment quality assessment of the Axios River and its costal environment, *Continental Shelf Research*, 23: 1929-1944.
- Kishe M.A., Machiwa J.F. (2003) Distribution of heavy metals in sediments of Mwanza Gulf of Lake Victoria, Tanzania. *Environment International*, 28: 619– 625.
- Koutseris E. (1987) Soil study of 350 ha of Karla. Greek Centre for Productivity, Volos Office, pp 22.
- Koutseris E. (1989) Land reclamation, crop production, rural sociological problems and environmental quality in the Karla area. Prefecture of Magnesia, Volos, Greece, pp15.
- Krauskopf K. (1989) *Introduction to Geochemistry* McGraw-Hill International editions.
- Long E.R., MacDonald D.D., Cabbage J.C., Ingersoll C.G. (1998) Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace

metal: Acid volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: A critical comparison, *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: 972–974.

Long E.R., MacDonald D.D., Severn C.G., Hong C.B. (2000) Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines, *Environ. Toxicol. Chem.*, 19: 2598–2601.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19: 81–97.

Long E.R., L.G. Morgan. (1991) The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, Seattle, WA 175 pp & appendices.

Lorenzato S. G., Gunther A. J., O'Connor J. M. (1991) Summary of a workshop concerning sediment quality assessment and development of sediment quality objectives. California State Water Resources Control Board, Sacramento, CA. pp 31.

Luoma S.N., Bryan G.W. (1981) A statistical assessment of the trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Total Environment*, 17:165-196.

MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G. (1996) Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5:253–278.

MacDonald D.D. (1992) Development of an approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Prepared for Florida Dept. of Environmental Regulation. MacDonald Environmental Sciences, Ltd. Ladysmith, B.C. Vol. 1, 128 pg. Vol. 2, p 117 .

MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. (2000b) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39:20-31.

- Mance G. (1987) *Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environment*. Elsevier Science Publishing Co, New York.
- Martin, J.M., Whitfield M. (1983) The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace metals in seawater*. Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W. Goldberg E.D. (Editors), Plenum, New York., pp 265-296.
- Martin, J.M., Maybeck M. (1979) Elemental mass balance of material carried by major world rivers: *Marine Chemistry*, 7: 173–206.
- Mason C.F. (1991) *Biology of freshwater pollution*., 2n ed., J Wiley & Sons, New York.
- Millero F. J., Sohn M.L. (1992) *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London.
- Moustaka E., Mylopoulos N., Loukas A. (2002) Assessment of the restored lake Karla operation under different hydrological and water demand scenarios. *Proceedings of the 6th International Conference of Protection and Restoration of the Environment*, July 1 –July 5, Skiathos, Greece : 207-215
- Nicholson F.A., Chambers B.J., Williams J.R., Unwin R.J. (1999) Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technol* 70: 23 –31.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. (2003) An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, 311: 205–219.
- Nieboer E., Richardson D. H. S. (1980) The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ. Pollut. Ser B*, 1: 3-10.
- Nieman T. A., Skoog D. A., Holler F. J. (1998) *Principles of instrumental analysis*. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole.

- Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- Ochieng E.Z. , Lalah J.O., Wandiga S.O. (2007) Analysis of Heavy Metals in Water and Surface Sediment in Five Rift Valley Lakes in Kenya for Assessment of Recent Increase in Anthropogenic Activities *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*,79:570-576.
- Persaud D., Jaagumagi R., Hayton A. (1993) Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, pp 27.
- Riley J P., Chester R. (1971) *Intruduction to Marine Chemistry*, Academic Press, London.
- Roach A.C. (2005) Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality guidelines, *Mar. Environ. Res.*. 59: 453–472.
- Robache A., Mathé F., Galloo J., Guillermo C.R. (2000) Multi-element analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry of airborne particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor, *Analyst* 125: 1855–1859.
- Russell J. B., Shelton B. J., Wals A. (1957) An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions. *Spectrochimica acta*, 8: 317-328.
- Salomons W., Forstner U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 349.
- Sandroni V., Smith C.M.M., Donovan A. (2003) Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis, *Talanta* 60: 715–723.
- Sawidis T., Chettri M.K., Zachariadis G.A., Stratis J.A. (1995) Heavy metals in aquatic plants and sediments from water systems in Macedonia, Greece, *Ecotox. Environ. Safety*, 32: 73–80.

- Sekhar K. C., Chary N.S., Kamala C.T., Raj D.S. S., Rao A. S. (2003) Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish, *Environ. Int.*, 29: 1001–1008.
- Siegel F. R. (2002) *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals* Springer-Verlay Berlin Heidelberg, pp 216
- Skordas K., Kelepertsis A. (2005) Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. *Environmental Geology*, 48: 615-624.
- Skordas K., Alexakis D., Kelepertsis E., Kelepertsis A. (2007) Environmental geochemical research for the levels and the sources of toxic metals in the agricultural soils of DIMITRA-ELEFTERION and PLATYCAMPOS region, Thessaly, Greece. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 11 (1): 7-18.
- Smith S.L, MacDonald D.D, Keenleyside K.A., Ingersoll C.G., Field J. (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal Great Lakes Research*, 22:624–638.
- Soylak M., Yilmaz S. (2006) Heavy metals in sediments samples from Lake Palas, Kayseri-Turkey, *Fresenius Environ. Bull.*, 15(5): 340–344.
- Stephenson T., Lester J.N. (1987) Heavy metal behaviour during the activated sludge process I. Extent of soluble and insoluble metal removal, *Sci. Total Environ.*, 63: 199–214.
- Tessier A., Campbell P.G.C. (1988) Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.*, 60: 1475–1476.
- Thompson A. P., Kurias J., Mihok S. (2005) Derivation and use of sediment quality guidelines for ecological risk assessment of metals and radionuclides released to the environment from uranium mining and milling activities in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, 110: 71–85.

- Tipping E. (1981) The absorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 191-200.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1989a) Sediment classification methods compendium. Final Draft Report. U.S. EPA, Washington, D.C. pp 243.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1989b) Briefing report to the EPA Science Advisory Board on the equilibrium partitioning approach to generating sediment quality criteria. EPA 440/5-89-002. U.S. EPA, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1992a) Sediment classification methods compendium. EPA 823-R-92-006. U.S. EPA, Office of Water, Washington, D.C. pp 222.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1996) Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. Chicago IL, USA: USEPA. EPA-905/R-96/008.
- Waldron H.A. (1980) ed. *Metals in the Environment*. Academic Press, London.
- Walsh A. (1955) The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica acta*, 7: 108-117.
- Wood J.M. (1974) *Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment*. Science, 183:1049-1052.
- Yang H., Rose N. (2004) Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. *Environment International*, 31: 63-75.
- Zalidis G.C., Gerakis A., Apostolakis A., Katsavouni S. (1999) Sustainable restoration of Lake Karla based on the design of wetland functions. p. 54-69. In: N. Kontos, V. Takavakoglou, S. Chatzigiannakis (editors). *Restoring wetland functions*. Technical Bulletin. A MedWet publication. Greek Biotope/Wetland Centre (EKBY). Thermi, Greece.

Zalidis G.C., Takavakoglou V., Panoras A., Bilas G., Katsavouni S. (2005) Reestablishing a sustainable wetland at former Lake Karla, using Ramsar restoration guidelines. *Environmental Management*, 34: 875-886.

Ελληνόγλωσση

Αρβανίτης Λ. (2006) Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς. , Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πάτρας.

Αργυράκη Α. (2007) Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία, Αθήνα.

Αρώνη, Α. (2008) Χρήση φυκών ως βιοδείκτες για τον έλεγχο τοξικότητας από ζιζανιοκτόνα. Μεταπτυχιακή εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Βαλαβανίδης Α., Βλαχογιάννη Θ. (2008) Περιβαλλοντική χημεία & οικοτοξικολογία διαχείριση οικοσυστημάτων εκτίμηση οικολογικού κίνδυνου. Σύγχρονα θέματα, Αθήνα.

Βαλαβανίδης Α., Βλαχογιάννη Θ. (2010) Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς Βασικώς αρχές, πειραματική πορεία, επεξεργασία αποτελεσμάτων πρότυπες πειραματικές μεθοδολογίες. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Βλάχος Ν. (2005) Εκτίμηση περιβαλλοντικής κατάστασης λιμνοθάλασσας Μεσολογίου με τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων και φυσικών ραδιενεργών νουκλιδίων στα ιζήματα. Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1964) Φύλλο Λάρισα, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.

Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1976-1977) Φύλλο Βόλος, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.

Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1977-1978) Φύλλο Βελεστίνο, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.

- Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1977-1978) Φύλλο Πλατύκαμπος, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.
- Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1978-1979) Φύλλο Αγιά - Παναγιά Αγιάς, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.
- Γεωλογικός χάρτης Ελλάδας (1980-1982) Φύλλο Φάρσαλα, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ Αθήνα.
- Ελληνικό Κέντρο Βιοτόπων Υγροτόπων (ΕΚΒΥ) (1995) Ο ιδεότυπος της τέως λίμνης Κάρλας, ως βάση αξιολόγησης των πρωταθείσεων λύσεων κατασκευής του ομώνυμου ταμιευτήρα. Συντονιστές έκδοσης: Ζαλίδης Γ., Δημητριάδης Ξ., Χατζηγιαννάκης Σ.
- Εξαρχόπουλος Μ. (1999) Λίμνη Κάρλα η αρχαία Βοιβηίς, η αποκατάσταση ενός υγροτόπου στην Ελλάδα από τους σημαντικότερους της Ευρώπης, Βόλος ΤΕΕ Μαγνησίας, σελ 191.
- Θεοδώρου Α. (2004) Ωκεανογραφία Εισαγωγή στο Θαλάσσιο Περιβάλλον. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης Αθήνα σελ 712.
- Κελεπερτζής Α. (2006) Εργαστηριακές ασκήσεις εφαρμοσμένης και Περιβαλλοντικής γεωχημείας. Αθήνα, ΕΚΠΑ.
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Βουτσά. (2004) Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. University Studio Press Θεσσαλονίκη σελ.385.
- Μαντουζα Α. (2008) Ανάλυση της λεκάνης του ποταμού Πηνειού στα πλαίσια της οδηγίας 2000/60 με χρήση γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών. Διπλωματική Εργασία, Α.Π.Θ.
- Μούμου Χ. (2007) Η δράση των χειμάρρων της λεκάνης της Κάρλας σε φυσικό και ανθρωπογενές Περιβάλλον. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Α.Π.Θ.
- Μουντράκης Δ. (1985) Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press Θεσσαλονίκη.
- Μπαμπατζιμόπουλος Χ., Αντωνόπουλος Β. (1990) Υδρολογικά στοιχεία της τέως λίμνης Κάρλας. Προστασία και διαχείριση των Ελληνικών υγροτόπων. Πρακτικά

συνεδρίου Συνάντησης Εργασίας για τους Ελληνικούς Υγροτόπους. Θεσσαλονίκη σελ.467-502.

Παπανίκος Ν. (2008) Ολοκληρωμένη διαχείριση των υδατικών πόρων στην υπό επανασύσταση λίμνη Κάρλα. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, σελ. 248

Ρούσκας Γ. (2001) Η επιστροφή της λίμνης Κάρλας, Αθήνα σελ 182.

Σγούντζος Ι. (2007) Μελέτη της κινητικής ανάπτυξης μικροοργανισμών κατά την βιοαποδόμηση τοξικών ρύπων σε πορώδη μέσα. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τζούνη Α. (2011) Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Τσεβέ Π. (2007) Η λίμνη Κάρλα διδάσκει... επιχειρηματολογία. Υπουργείο εθνικής παιδείας και θρησκευμάτων, Κέντρο περιβαλλοντικής εκπαίδευσης Μακρινίτσας.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ (1994) Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων στο δέλτα του ποταμού Αχελώου από την εκτροπή του στη Θεσσαλία., Αθήνα.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ (2001) Μελέτη Επαναδημιουργίας Λίμνης Κάρλας: Περιβαλλοντική – Τεχνική Έκθεση, Μελέτη Κόστους-Οφέλους και Υποστηρικτικές Μελέτες, Αθήνα.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (1999) Μελέτη Επαναδημιουργία Λίμνης Κάρλας: Περιβαλλοντική – Τεχνική Έκθεση, Μελέτη Κόστους-Οφέλους και Υποστηρικτικές Μελέτες. Περιβαλλοντική –Τεχνική Έκθεση, Αθήνα.

ΥΠΕΧΩ.ΔΕ (2005) Μελέτη Συμπληρωματικών Αντιπλημμυρικών Έργων και Έργων Ορεινής Υδρονομίας στη Λεκάνη της Λίμνης Κάρλας. Προμελέτη, Δασοτεχνικών Έργων – Τεχνική έκθεση, Αθήνα.

6. Abstract

This undergraduate thesis is the third consecutive geochemical survey (these surveys took place in: June 2010, November 2010 and March 2011) in surface sediments of the bottom of Lake Karla (Thessaly). The purpose of the study was to identify and evaluate the concentration of heavy metals and other toxic elements in lake sediments in order to draw conclusions about the possible pollution of the region and the origin of chemical elements (natural or anthropogenic). The second objective was to determine the bioavailability of metals, as well as the possible effects on aquatic organisms.

Sixteen (16) sediment samples were collected from sixteen (16) sampling stations that were primarily chosen by using Ekman – Birge sampler. The general concept of choosing those stations was to make six routes, starting from the deepest point in the lake ending to the surface inflow points around the lake. At last, the collected sediment samples were analyzed to determine concentrations of chemical elements cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), Lead (Pb) and zinc (Zn).

The determination of metals concentrations was made by the solubilization of the samples under the effect of dense acids such as nitric and hydrochloric HNO_3 HCl , using apparatus digest Multiwave 3000, while determining concentrations of heavy metals with anthropogenic origin was made using the method of cold solubilization with HCl (0.5 N). Analyses of samples with the method of atomic absorption spectroscopy (AAS) took place in the laboratory of Geochemistry, Department of Ichthyology and Aquatic Environment, School of Agricultural Sciences, University of Thessaly.

Partial solubilization of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn was the technique used for evaluation of metal concentration indicating the following ranking of relative abundance $\text{Cr} > \text{Ni} >$

Cu > Co > Pb > Zn, and based on sediment quality criteria ERL-ERM, TEL -PEL and LEL-SEL it resulted in ranking the sediments of the survey area as follows:

- Non-polluted: when zinc (Zn) is taken in account and is not expected to show toxic effects in benthic organisms.
- Non-polluted to moderately polluted: when copper (Cu) and lead (Pb) is accounted, and is expected to lead to toxic effects on benthic organisms occasionally or rarely.
- Polluted or modestly polluted: chromium (Cr), nickel (Ni) and adverse toxic effects expected to occur frequently in the majority of benthic organisms.
- For the cobalt (Co) there are no quality criteria in the international bibliography

Likewise in the second method, the assessment of metal concentrations using cold solubilization with HCL (0.5 N) Cr, Cu, Ni, Pb and Zn indicated the following ranking of relative abundance Cr > Ni > Cu > Pb > Co > Zn, which are based on sediment quality criteria. The criteria for ranking the sediments of the survey are ERL-ERM, TEL-PEL, LEL-SEL and result in the following assortment:

- Non-polluted: when lead (Pb) and zinc (Zn) is taken in account and is not expected to show toxic effects in benthic organisms.
- Non-polluted to moderately polluted: when chromium (Cr) and copper (Cu) is accounted, leading to rare or occasional adverse toxic effects on benthic organisms.
- Polluted: when nickel (Ni) is accounted leading to adverse effects occurring recently in benthic organisms.

- For the cobalt (Co) there are no quality criteria in the international bibliography.

The concentrations of the elements chromium (Cr) and nickel (Ni) have gone beyond the values of quality criteria for sediment samples at a rate of 100%. The comparison in sediments of our survey area of chemical elements concentrations with the concentrations of sediments in other lakes of Greece, showed that the concentrations of metals are higher to much higher than those of lakes Volvi, Koronia, Kerkini.

Even though the values of chromium (Cr) and nickel (Ni) are relatively high, that is justified to the rock formation of lake Karla which is supplied with large loads of the chemical elements mentioned from processes such as erosion and runoff. Also, percentages of bioavailability, which are regarded as low, are 19% and 27%.

In contrast to cobalt (Co), zinc (Zn), copper (Cu) and lead (Pb) concentrations may be relatively low but the percentages of bioavailability are fairly high 34%, 40%, 51%, 71%.

Keywords: Heavy metals, Lake Karla, Environmental consequences