

# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Μεταπτυχιακή Διατριβή

“Προσδιορισμός υδραργύρου ανθρωπογενούς  
προέλευσης σε ελληνικά ιζήματα και εδάφη”

ΚΑΤΣΙΜΙΧΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Περδικάτσης Βασίλης, Ομότιμος Καθηγητής (επιβλέπων)

Κομνίτσας Κώστας, Καθηγητής

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας

Χανιά

Μάρτιος, 2010

*Αφιερώνεται με πολύ αγάπη*

*στους γονείς μου Πέτρο και Μαρία,  
που δίνουν φτερά στα όνειρά μου,*

*στην Ευαγγελία, στην Αντζη και στον Βαγγέλη,  
που ομορφαίνουν τη ζωή μου.*

# *Πρόλογος & Ευχαριστίες*

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, το χρονικό διάστημα 2007-2010, με επιβλέποντα Καθηγητή τον κ. Περδικάτση Βασίλη. Μέρος των πειραμάτων διεξήχθησαν και σε άλλα συνεργαζόμενα Εργαστήρια, ενώ η συνολική έρευνα χρηματοδοτήθηκε από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εργασία συμμετείχε στο 3ο Διεθνές Συνέδριο AMIREG στην Αθήνα, τον Σεπτέμβριο του 2009 (3rd AMIREG International Conference (2009): Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece).

Θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Περδικάτση Βασίλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, συνεχίζοντας την συνεργασία που είχαμε στο προπτυχιακό επίπεδο. Τον ευχαριστώ για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και να αποκομίσω πολλές γνώσεις και εμπειρίες, τις οποίες ελπίζω να αξιοποιήσω στο μέλλον. Πάνω απ' όλα τον ευχαριστώ πολύ για όσα με δίδαξε, για τις συμβουλές του, την υπομονή του, την καθοδήγησή του, την στήριξή του και την καλή του διάθεση.

Από καρδιάς ευχαριστώ και την Λέκτορα κα. Πεντάρη Δέσποινα, στην οποία οφείλω πολλά για την διεκπεραίωση και ολοκλήρωση της εργασίας μου. Μοιράστηκε μαζί μου πολλές γνώσεις, μου προσέφερε πολύτιμη βοήθεια και η στήριξή της ήταν καθημερινή σε όλα τα επίπεδα. Ποτέ δεν θα ξεχάσω τις συζητήσεις μας, τις συμβουλές της και πάνω απ' όλα την ανθρωπιά της. Την ευχαριστώ πολύ για την φιλία της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο για τον χρόνο που αφιέρωσε να διαβάσει την εργασία μου και να κάνει χρήσιμες παρατηρήσεις και σχόλια σε αυτήν.

Ευχαριστίες οφείλω στο προσωπικό και στους Διευθυντές των συνεργαζόμενων Εργαστηρίων, για την πολύτιμη βοήθειά τους στην διεξαγωγή πειραματικών α-

ναλύσεων. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και το Εργαστήριο Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, την Ερευνητική Μονάδα Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και το Διεθνές Επιστημονικό Εργαστήριο της OMAC, στην Ιρλανδία. Θα ήταν παράλειψη μου, να μην ευχαριστήσω και το Πολυτεχνείο Κρήτης για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε στην διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης ευχαριστώ την υποψήφια Διδάκτωρ κα. Χρύσα Αποστολάκη, η οποία μοιράστηκε μαζί μου όχι μόνο το ίδιο γραφείο, αλλά και τις ίδιες αγωνίες, τις ίδιες χαρές και πολλά όνειρα.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους Δασκάλους μου, για όσα με δίδαξαν και συνεχίζουν να με διδάσκουν. Τους υπολήπτομαι και τους θαυμάζω πολύ. Μέσα απ' την καρδιά μου ευχαριστώ και την αδελφική μου φίλη Άντζη και όλους μου τους φίλους, παλιούς και νέους, οι οποίοι μου συμπαραστέκονται στις δύσκολες στιγμές, μου δίνουν δύναμη να συνεχίζω και γεμίζουν τις μέρες μου με χαρά, γέλιο και κέφι. Χωρίς την συντροφιά τους θα ήμουν σίγουρα «φτωχότερη».

Τέλος, είμαι ευγνώμων για την οικογένειά μου, τους γονείς μου και την αδερφή μου. Τους οφείλω τα πάντα και γνωρίζω ότι δεν μπορώ να τους ανταποδώσω ούτε στο ελάχιστο αυτά που μου προσφέρουν, γι' αυτό το μόνο που εύχομαι είναι να μπορώ να τους δίνω μόνο χαρές...

# Περιεχόμενα

Περίληψη .....	vii
Abstract (περίληψη στα αγγλικά) .....	viii
Κατάλογος Σχημάτων .....	ix
Κατάλογος Πινάκων .....	xi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ .....	3
1.1 Εισαγωγή .....	3
1.2 Ονόματα και σύμβολα .....	4
1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες .....	6
1.4 Γεωχημική εμφάνιση και κοιτάσματα .....	9
1.5 Χημικές ενώσεις και μετασχηματισμοί .....	13
1.6 Τοξικότητα και εκτίμηση επικινδυνότητας .....	16
1.7 Χρήσεις και εφαρμογές.....	18
1.8 Πηγές υδραργύρου και κύκλος ζωής .....	23
1.9 Προέλευση υδραργύρου στα εδάφη.....	25
1.9.1 Μητρικά πετρώματα.....	25
1.9.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση.....	27
1.9.3 Προϊόντα βελτίωσης εδαφοκαλλιεργειών.....	28
1.10 Χημική συμπεριφορά υδραργύρου στα εδάφη .....	29
1.10.1 Παρουσία και σταθερότητα των ανόργανων μορφών Hg στα εδάφη.....	29
1.10.2 Εξάτμιση Hg από τα εδάφη.....	31
1.10.3 Εκχύλιση Hg από τα εδάφη.....	32
1.10.4 Συγκράτηση του Hg στο εδαφικό υλικό .....	33
1.10.5 Μεθυλοποίηση του Hg στα εδάφη .....	33
1.10.6 Συγκέντρωση και κατανομή του Hg στα εδάφη .....	34
1.10.7 Ο Hg στο σύστημα εδάφους-φυτών.....	36
1.11 Πρακτικές ελέγχου της ρύπανσης και νομοθεσίες .....	37

1.12 Σημερινή παραγωγή.....	40
1.13 Μελλοντικές προβλέψεις.....	42
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>	<b>45</b>
2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων .....	45
2.2 Προσδιορισμός ορυκτολογίας με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRD) .....	48
2.3 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) .....	50
2.4 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) .....	53
2.5 Διαδοχικές εκχυλίσεις.....	55
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ .....</b>	<b>59</b>
3.1 Προσδιορισμός ορυκτολογίας με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRD) .....	59
3.2 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) .....	62
3.3 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) .....	70
3.4 Κατανομή Hg σε διάφορες φάσεις.....	70
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>74</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>77</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>85</b>
A) Πίνακες και Σχήματα.....	86
B) Ακρωνύμια, συντμήσεις και σύμβολα .....	108

# Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν ο προσδιορισμός υδραργύρου ανθρωπογενούς προέλευσης σε εδάφη και ιζήματα από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη δειγματοληψία θαλάσσιων ιζημάτων και εδαφικών υλικών από την Κρήτη και την Αττική. Μετά την κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων, υλοποιήθηκαν οι απαραίτητες ορυκτολογικές αναλύσεις με τη μέθοδο του XRD, προσδιορίστηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας, ενώ ακολούθησε και η εν θερμώ διαλυτοποίηση των δειγμάτων με επίδραση οξέων και ο προσδιορισμός του αντίστοιχου περιεχομένου τους σε Hg, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με την μέθοδο του ICP-MS.

Η μέση περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας προσδιορίστηκε ως εξής: 38 ppb Hg για τα Χανιά, 36 ppb Hg για το Ακρωτήρι, 19 ppb Hg για τη Σούδα, 4 ppb Hg για την Παλαιόχωρα and 39 ppb Hg για το Λαύριο (Αττική). Οι υψηλές τιμές Hg (~500 ppb) που ανιχνεύτηκαν σε τρία από τα συνολικά 27 δείγματα που μελετήθηκαν και οι οποίες οφείλονται μάλλον σε ανθρωπογενή ρύπανση, οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση των συγκεκριμένων δειγμάτων με την μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων. Στόχος ήταν να διαπιστωθεί σε πιο κλάσμα της ύλης ήταν δεσμευμένος ο περισσότερος υδράργυρος, ωστόσο δεν παρατηρήθηκε κάποια κοινή τάση που να χαρακτηρίζει και τα τρία δείγματα ως προς την συγκράτηση του Hg.

# *Abstract*

The aim of the present work was the determination of mercury contamination derived from human activities in local geochemical systems in different areas in Greece. For this purpose, 27 soil and sea sediment samples were collected, prepared appropriately and subjected to acid treatment. The content in Hg, major and trace elements was determined by ICP-MS, while XRD/TOC analyses were conducted in order to investigate the relationship between the mineralogy/organic matter of the samples and the corresponding Hg content.

The mean Hg concentrations for the samples of each area were defined as follows: 38 ppb Hg for Chania, 36 ppb Hg for Akrotiri, 19 ppb Hg for Souda, 4 ppb Hg for Paleochora and 39 ppb Hg for Lavrio (Attiki). The high Hg concentration (~500 ppb) which has been detected in 3 samples and probably originated from human activities led to an additional study using sequential leaching experiments to assess its fractional structure. Finally, it was not observed any common behaviour regarding the retention of Hg in specific fractions of the three samples, however the study is still in progress.



# Κατάλογος Σχημάτων

- Σχήμα 1:* Μεταλλικός υδράργυρος. 4
- Σχήμα 2:* Ο Ερμής τρέχει κρατώντας το κηρύκειο. Αττική λήκυθος, περίπου 480-470 π.Χ. 5
- Σχήμα 3:* Το κηρύκειο ήταν σύμβολο του θεού Ερμή, το αστρολογικό σύμβολο του πλανήτη Ερμή και το πρώτο χημικό σύμβολο του υδραργύρου. 5
- Σχήμα 4:* Μεταλλωρύχος επιπλέει στην κυριολεξία πάνω σε μία πισίνα γεμάτη από Hg. Αν κάποιος επιχειρούσε να βυθίσει το χέρι του μέσα σε μία τέτοια πισίνα θα ένιωθε τέτοια πίεση σαν να βρισκόταν 6,5 m κάτω από το νερό! 6
- Σχήμα 5:* Σιδερένια φλασκιά για την αποθήκευση και μεταφορά του μεταλλικού Hg. 8
- Σχήμα 6:* Μεταλλικός υδράργυρος προκύπτει από την θέρμανση του κινναβαρίτη σε ειδική πειραματική διάταξη. 9
- Σχήμα 7:* Τα σημαντικότερα ορυκτά του υδραργύρου. 10
- Σχήμα 8:* Ο βιογεωχημικός κύκλος του Hg. 15
- Σχήμα 9:* Διαμαρτυρόμενοι συγγενείς των θυμάτων της Minamata. 18
- Σχήμα 10:* Ιστορικές εφαρμογές του Hg και των ενώσεών του. 19
- Σχήμα 11:* Νεαρός μεταλλωρύχος προσπαθεί να αποφύγει τους ατμούς που παράγονται όταν καίει αμάλαμα Hg-Au. Τα μέτρα προστασίας στις περισσότερες μονάδες ASGM είναι ανύπαρκτα. 20
- Σχήμα 12:* Σιντριβάνι από Hg μέσα σε αεροστεγή θάλαμο, στο Ίδρυμα του Juan Miró στην Βαρκελώνη. Έργο του Alexander Calder για την συμμετοχή της Ισπανίας στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού το 1937. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείτο για διακοσμητικούς λόγους σε πισίνες στην Ισλαμική Ισπανία. 22
- Σχήμα 13:* Οι πηγές υδραργύρου στο οικοσύστημα. 23
- Σχήμα 14:* Σταθμοί και δίκτυα ατμοσφαιρικού ελέγχου των εκπομπών Hg. 43

<i>Σχήμα 15:</i> Δειγματολήπτης υγρού εναποτιθέμενου Hg στο σταθμό του Sequoia National Park Mercury Deposition Network, στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ.	<b>43</b>
<i>Σχήμα 16:</i> Οι θέσεις δειγματοληψίας στην Αττική και στην Κρήτη.	<b>45</b>
<i>Σχήμα 17:</i> Η συσκευή D8 Advance Bruker.	<b>48</b>
<i>Σχήμα 18:</i> Ανάκλαση ακτίνων-X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.	<b>49</b>
<i>Σχήμα 19:</i> Η διάταξη εστιασμού των ακτίνων-X.	<b>49</b>
<i>Σχήμα 20:</i> Επιστημονικό όργανο ICP-MS.	<b>51</b>
<i>Σχήμα 21:</i> Η συσκευή CHNS-O Analyzer, Flash 2000.	<b>54</b>
<i>Σχήμα 22:</i> Αναλυτική διάταξη του οργάνου για τον προσδιορισμό CHNS.	<b>55</b>
<i>Σχήμα 23:</i> Οι δειγματοφορείς είναι εμβαπτισμένοι μέσα σε υδατόλουτρο κατά το τρίτο και τέταρτο στάδιο των διαδοχικών εκχυλίσεων.	<b>57</b>
<i>Σχήμα 24:</i> Διάγραμμα XRD του θαλάσσιου ιζήματος C2a από το παλιό Ενετικό λιμάνι των Χανίων.	<b>60</b>
<i>Σχήμα 25:</i> Στατιστική σύνοψη των τιμών Hg ανά περιοχή μελέτης.	<b>62</b>
<i>Σχήμα 26:</i> Κατανομή του Hg στα διάφορα κλάσματα της αρχικής ύλης των τριών δειγμάτων.	<b>72</b>
<i>Σχήμα A1:</i> Στατιστική σύνοψη των τιμών Pb, Zn, Cu, Cd, Se και Sn για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας. Η περίπτωση του Λαυρίου μελετάται ξεχωριστά.	<b>106</b>
<i>Σχήμα A2:</i> Συσχέτιση του Pb, Zn, Cu, Cd, Se και Sn με τον Hg στις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας (σε ppm).	<b>107</b>

# Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας 1:</i> Δείγματα και θέσεις δειγματοληψίας.	<b>46-47</b>
<i>Πίνακας 2:</i> Πειραματική διαδικασία των δοκιμών σταδιακών εκχυλίσεων.	<b>56</b>
<i>Πίνακας 3:</i> Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων.	<b>61</b>
<i>Πίνακας 4:</i> Συνολική περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg, κύρια στοιχεία και ιχνο-στοιχεία.	<b>63-64</b>
<i>Πίνακας 5:</i> Δείκτες Γεωσυσσώρευσης Igeo για τα τρία δείγματα.	<b>67</b>
<i>Πίνακας 6:</i> Παράγοντες Εμπλουτισμού EF για τα τρία δείγματα.	<b>69</b>
<i>Πίνακας 7:</i> Ισχύουσα νομοθεσία για τα αποδεκτά όρια Hg στα εδάφη και προτεινόμενες δράσεις για τον έλεγχο των εκπομπών Hg στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και στην Ελλάδα.	<b>69</b>
<i>Πίνακας 8:</i> Περιεκτικότητα δειγμάτων σε ολικό οργανικό άνθρακα και υδράργυρο.	<b>70</b>
<i>Πίνακας 9:</i> Περιεχόμενος Hg στα διάφορα κλάσματα της αρχικής ύλης των δειγμάτων (σε ppb και ποσοστά %).	<b>71</b>
<i>Πίνακας A1:</i> Συγκεντρώσεις ολικού υδραργύρου σε θαλάσσια θηλαστικά.	<b>87</b>
<i>Πίνακας A2:</i> Εκτιμήσεις του OECD (1994) για τις συνολικές εκπομπές Hg στο περιβάλλον (σε ton/y).	<b>87</b>
<i>Πίνακας A3:</i> Συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές Hg στον αέρα για το 2005, από διάφορες περιοχές.	<b>88</b>
<i>Πίνακας A4:</i> Συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές Hg στον αέρα για το 2005, από διάφορους τομείς.	<b>88</b>
<i>Πίνακας A5:</i> Παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή Hg μετά το 1981 (σε ton/y).	<b>89</b>
<i>Πίνακας A6:</i> Ποσότητες Hg (σε ton) σε προϊόντα που απορρίπτονται στα αστικά στερεά απόβλητα στις ΗΠΑ. Εκτιμήσεις σύμφωνα με τις USEPA 1992 και USEPA 1997.	<b>89</b>

<i>Πίνακας A7:</i> Εκτίμηση της σχετικής βαρύτητας των ανθρωπογενών εκπομπών Hg στην ατμόσφαιρα.	<b>90</b>
<i>Πίνακας A8:</i> Παραδείγματα εκπομπών Hg στον ατμοσφαιρικό αέρα (σε ton/y).	<b>91-92</b>
<i>Πίνακας A9:</i> Παραδείγματα εκπομπών Hg στα νερά (σε ton/y).	<b>92</b>
<i>Πίνακας A10:</i> Παραδείγματα εκπομπών Hg στα εδάφη (σε ton/y).	<b>93</b>
<i>Πίνακας A11:</i> Εκτιμήσεις του OECD (1994) για τις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές Hg στον αέρα, στα νερά και στα εδάφη για το 1983 (σε ton/y).	<b>94</b>
<i>Πίνακας A12:</i> Νεότερες εκτιμήσεις για τις συνολικές εκπομπές Hg στον αέρα, σε σχέση με τα δεδομένα του Πίνακα 11 (σε ton/y).	<b>95</b>
<i>Πίνακας A13:</i> Δεδομένα για την περιεκτικότητα χαρακτηριστικών πετρωμάτων σε Hg (σε ng/g).	<b>96</b>
<i>Πίνακας A14:</i> Βιβλιογραφικά δεδομένα για τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη (σε ng/g).	<b>97</b>
<i>Πίνακας A15:</i> Βιβλιογραφικά δεδομένα για τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη (σε mg/kg).	<b>98</b>
<i>Πίνακας A16:</i> Γενική σύνοψη των μέτρων που χρησιμοποιούνται στην διαχείριση και στον έλεγχο του Hg και το καθεστώς εφαρμογής τους στις διάφορες χώρες του κόσμου.	<b>99</b>
<i>Πίνακας A17:</i> Επιτρεπτά όρια Hg σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα.	<b>100</b>
<i>Πίνακας A18:</i> Επιτρεπτά όρια έκθεσης στις διάφορες μορφές Hg.	<b>100</b>
<i>Πίνακας A19:</i> Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2005. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα.	<b>101</b>
<i>Πίνακας A20:</i> Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το SQ Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα.	<b>102</b>
<i>Πίνακας A21:</i> Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το EXEC Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα.	<b>103</b>
<i>Πίνακας A22:</i> Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το MFTR Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα.	<b>104</b>

**Πίνακας Α23:** Προϋποθέσεις που λαμβάνονται υπόψη για την εκπλήρωση των τριών σεναρίων και τις μελλοντικές εκπομπές Hg το 2020. **105**

*“...I grew up in [location deleted] and my father worked in the high power tube division of [company name deleted]. They would periodically have open house tours. I remember well one at about age 7.*

*The plant where large [product name deleted] tubes were assembled was a large barn with a hard packed oily dirt floor. Some of these tubes were larger than 55 gallon drums; control rectifiers for pumped storage power plants, etc. There were open 55 gallon drums of mercury around to fill them. One of the tour demos was to see if you were able to completely immerse your arm in a drum of mercury. I remember the feeling of almost being lifted off the ground by the buoyancy of my arm deep in the barrel.*

*The floor was covered with puddles of mercury. People worked there 8-10 hours a day. I never heard of anyone being poisoned. Of course one wouldn't, would one?*

*My father occasionally brought home small amounts of mercury for me to play with. I had a couple of pounds at one time but gradually lost most of it. That was fifty years ago. I'm still here.*

*All I can say is, I really, really wish that mercury wasn't so poisonous!”*

*Anonymous*

*(Source: Rob Raguet-Schofield,  
<http://theodoregray.com/periodictable/Elements/080/index.s7.html>)*

# Εισαγωγή

Μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε ως άνθρωποι και ως επιστήμονες-μηχανικοί είναι αυτή της διαχείρισης του περιβάλλοντος. Για τον σκοπό αυτό θα πρέπει καταρχήν να μπορούμε να ανιχνεύσουμε και να αποτιμήσουμε τα επίπεδα της ρύπανσης σε ένα οικοσύστημα ή σε κάποιο περιβαλλοντικό μέσο, όπως είναι τα ιζήματα και τα εδάφη. Τα τελευταία αποτελούν έναν φυσικό αποδέκτη για τα προϊόντα των φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και σαφώς μπορούν να αποκαλύψουν πολλές πληροφορίες για διάφορους «επικίνδυνους» ρυπαντές.

Ο υδράργυρος έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας πολλών ερευνητών καθότι συγκαταλέγεται στους λεγόμενους «επικίνδυνους» ρύπους. Αποτελεί όμως αντικείμενο έρευνας και της παρούσας εργασίας, η οποία στοχεύει στον προσδιορισμό υδραργύρου ανθρωπογενούς προέλευσης σε ελληνικά ιζήματα και εδάφη.

Στο Πρώτο Κεφάλαιο αυτής της εργασίας δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για τον υδράργυρο, τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, την γεωχημική του εμφάνιση και τους μετασχηματισμούς, την τοξικότητα, τις χρήσεις και τις εφαρμογές του, τις πηγές του στο περιβάλλον και ειδικότερα στα εδάφη, την ισχύουσα νομοθεσία, την τρέχουσα παραγωγή και τις μελλοντικές προβλέψεις.

Στη συνέχεια, στο Δεύτερο Κεφάλαιο γίνεται μία αναλυτική περιγραφή της δειγματοληψίας και της συνολικής πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Παράλληλα περιγράφονται και οι αρχές λειτουργίας των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τους απαραίτητους προσδιορισμούς Περιθλασιμετρίας Κόνεως Ακτίνων-X (XRD), Φασματομετρίας Μάζας με Επαγωγικός Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS) και Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC).

Τέλος, στο Τρίτο Κεφάλαιο παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν, τα οποία σχολιάζονται και αξιολογούνται προκειμένου να εξαχθούν τα τελικά συμπεράσματα.

Όπως είναι φυσικό η παρούσα εργασία δεν αποτελεί παρά ένα μικρό λιθαράκι στο πλαίσιο της περιβαλλοντικής γεωχημικής έρευνας που πραγματοποιείται στην χώρα μας. Αποτελεί όμως ένα χρήσιμο εργαλείο για νέες αναζητήσεις και περισσότερες απαντήσεις σε συγκεκριμένους ερευνητικούς στόχους, οι οποίοι ενδεχομένως απασχολήσουν μελλοντικά την γράφουσα ή και άλλους ερευνητές.



# Κεφάλαιο 1:

## Υδράργυρος

### 1.1 Εισαγωγή

Ο υδράργυρος ή *mercury* αντιστοιχεί στο στοιχείο εκείνο του περιοδικού πίνακα με το σύμβολο Hg και τον ατομικό αριθμό 80. Αποτελεί ένα βαρύ αργυρόχρωμο μεταβατικό στοιχείο (d-block) και είναι το μοναδικό μέταλλο που είναι υγρό στις συνθήκες περιβάλλοντος [UNEP, 2002]. Εντοπίζεται κυρίως σε κοιτάσματα του ορυκτού κινναβαρίτη (σουλφίδιο του Hg) και λαμβάνεται μέσω της αναγωγής του ορυκτού σε μεταλλικό Hg. Τα ορυχεία του Almadén (Ισπανία), της Monte Amiata (Ιταλία) και της Idrija (Σλοβενία) είναι εκείνα που ορίζουν την παγκόσμια παραγωγή υδραργύρου, από το άνοιγμα του πρώτου ορυχείου στο Almadén πριν 2.500 χρόνια μέχρι την ανακάλυψη των πιο πρόσφατων κοιτασμάτων στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα [Eisler, 2006].

Οι εξαιρετικές ιδιότητές του τον καθιστούν ιδανικό για πλήθος εφαρμογών, πολλές από τις οποίες είναι γνωστές από την αρχαιότητα. Σύμφωνα με αρχαιολογικές μελέτες, ο άνθρωπος γνώριζε και χρησιμοποιούσε τον υδράργυρο εδώ και τουλάχιστον 3.500 χρόνια [Nriagu, 1979]. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, ήδη από τον 6<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ., κατείχαν τα μυστικά της αμαγάλμωσης του στοιχείου με τον κασσίτερο και το χαλκό, όταν την ίδια περίοδο στην Κίνα και στην Ινδία χρησιμοποιούσαν τον μεταλλικό υδράργυρο και τον κινναβαρίτη στην πρακτική ιατρική. Οι αρχαίοι Έλληνες ήταν και αυτοί εξοικειωμένοι με τις διάφορες τεχνικές εξαγωγής του στοιχείου από τα ορυκτά του και τις ιατρικές εφαρμογές του. Οι Ρωμαίοι, σαν κληρονόμοι της τεχνογνωσίας των Ελλήνων, κατάφεραν να επεκτείνουν τις εμπορικές εφαρμογές του μετάλλου, μία από τις οποίες ήταν και η παρασκευή της πασίγνωστης κόκκινης χρωστικής *vermillion*, του συνθετικού δηλαδή κινναβαρίτη [Steinnes, 1995].

Μετά την πτώση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, η κατανάλωση του Hg περιορίστηκε κυρίως σε ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές μέχρι την εφεύρεση κά-

ποιων πρωτοπόρων επιστημονικών οργάνων όπως το βαρόμετρο, το 1643 από τον Torricelli και το υδραργυρικό θερμόμετρο, το 1720 από τον Fahrenheit, εφευρέσεις που σηματοδότησαν την χρήση του Hg στην επιστημονική έρευνα. Έκτοτε και μέχρι σήμερα, ο υδράργυρος χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην βιομηχανία παραγωγής χλωρίνης-καυστικής σόδας και πολλών άλλων εμπορικών προϊόντων (θερμοστάτες, μπαταρίες, ηλεκτρικοί λαμπτήρες, οδοντιατρικά παρασκευάσματα, βαφές, εντομοκτόνα) [Steinnes, 1995].

Η κατάποση και εισπνοή της σκόνης του κινναβαρίτη επιφέρει εξαιρετικά τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς, με μη αναστρέψιμα έως και θανατηφόρα πολλές φορές συμπτώματα. Η δηλητηρίαση από υδράργυρο μπορεί να οφείλεται στην έκθεση ενός οργανισμού στις διαλυτές μορφές του στοιχείου (όπως είναι το χλωρίδιο του Hg και ο μεθυλιδράργυρος), στην εισπνοή ατμών Hg είτε ακόμα στην κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν υδράργυρο (π.χ. ψάρια) [UNEP, 2002].

## 1.2 Ονόματα και σύμβολα

Το σύμβολο Hg είναι το σύγχρονο χημικό σύμβολο του υδραργύρου. Προέρχεται από το “*hydrargyrum*”, την λατινική εκδοχή της λέξης υδράργυρος, μίας σύνθετης λέξης που σημαίνει “νερό” και “ασήμι”, δεδομένου ότι στις συνήθεις θερμοκρασίες το στοιχείο είναι υγρό σαν νερό και έχει μία χαρακτηριστική ασημένια μεταλλική λάμψη (Σχήμα 1). Το μικρό ιξώδες και η μεγάλη ευκινησία του υδραργύρου του χάρισαν το παρωνύμιο “*quicksilver*”. Ωστόσο η επίσημη λατινική ονομασία του “*mercury*” προήλθε από τον αγγελιοφόρο θεό Mercury των Ρωμαίων, τον αντίστοιχο θεό Ερμή των αρχαίων Ελλήνων [Stillman, 2003].

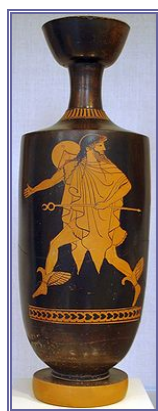


**Σχήμα 1:** Μεταλλικός υδράργυρος.  
(Πηγή: διαδίκτυο)

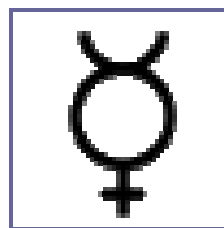
Ο θεός αυτός προετοιμάζει και μεταφέρει μηνύματα που επηρεάζουν την μοίρα θνητών και αθανάτων, ενώ εκφράζει με ένα αρχαιολογικό σχεδόν τρόπο την ταχύτητα, την ευλυγισία και την μεταβλητότητα. Ο Βρετανός ακαδημαϊκός R.F. Willets

γράφει τα εξής: «...ο Ερμής είναι ο πλέον συμπαθής, ο πλέον ασταθής, ο πλέον συγκεχυμένος, ο πιο πολυσύνθετος και επομένως ο πιο Έλληνας από όλους τους Ολύμπιους θεούς» [[www.en.wikipedia.org/wiki/Hermes](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Hermes)]. Είναι ο προστάτης των τυχερών παιχνιδιών και του εμπορίου γι' αυτό και έχει δανείσει το όνομά του στην λέξη “*mercantilism*” (μερκαντισμός, εμποροκρατία). Η ημέρα του είναι η Τετάρτη, εκείνη που βρίσκεται στο μέσο της εργάσιμης εβδομάδας και οι Ρωμαίοι ονόμαζαν “*Mercurii dies*”, ένα όνομα που επηρέασε την σημερινή γαλλική “*Mercredi*” και την ισπανική “*Miercoles*” [[www.quicksilverhg.com](http://www.quicksilverhg.com)]. Φυσικά το όνομα Mercury δόθηκε και στον πλανήτη Ερμή του ηλιακού μας συστήματος, τον πλησιέστερο στον ήλιο πλανήτη, με τον μικρότερο και γρηγορότερο ηλιακό χρόνο διάρκειας μόλις 88 ημερών.

Το “κηρύκειον”, το σύμβολο του θεού Ερμή-Mercury αποτέλεσε και το αστρολογικό σύμβολο του πλανήτη Ερμή-Mercury. Πρόκειται για μία λεπτή ράβδο από ξύλο δάφνης ή ελιάς, γύρω από την οποία είναι τυλιγμένα δύο φίδια που σχηματίζουν ένα κύκλο με τα κεφάλια τους να συναντώνται αντικριστά. Ο μύθος αναφέρει ότι ο κάποτε ο Ερμής διαχώρισε με το ραβδί του δύο φίδια που πάλευαν άγρια μεταξύ τους. Από τότε λοιπόν το κηρύκειο έγινε σύμβολο της ομόνοιας και της καταπαύσεως της διχόνοιας [[www.en.wikipedia.org/wiki/Caduceus](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Caduceus)] (Σχήμα 2). Οι αλχημιστές χρησιμοποίησαν το “κηρύκειον” για να συμβολίσουν και τον μεταλλικό υδράργυρο σαν χημικό στοιχείο (Σχήμα 3). Προφανώς επηρεάστηκαν από το γεγονός ότι τα σταγονίδια του υδραργύρου έχουν την τάση να συνενώνονται όταν συγκρούονται μεταξύ τους. Στις μέρες μας βέβαια, το στοιχείο συμβολίζεται με το Hg. Εντούτοις, ο υδράργυρος παραμένει το μοναδικό στοιχείο στην ιστορία της χημείας που δανείστηκε και διατήρησε το διεθνές όνομά του -*mercury*- από το όνομα ενός θεού και ενός πλανήτη [Stillman, 2003]!



**Σχήμα 2:** Ο Ερμής τρέχει κρατώντας το κηρύκειο. Αττική λήκυθος, περίπου 480-470 π.Χ. (Πηγή: διαδίκτυο)



**Σχήμα 3:** Το κηρύκειο ήταν σύμβολο του θεού Ερμή, το αστρολογικό σύμβολο του πλανήτη Ερμή και το πρώτο χημικό σύμβολο του υδραργύρου. (Πηγή: διαδίκτυο)

### 1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο υδράργυρος συγκαταλέγεται στα βαρέα μέταλλα της 12<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 80 και ατομική μάζα 200,59 g/mol, ενώ είναι ένα από τα έξι χημικά στοιχεία που βρίσκονται σε υγρή μορφή κοντά σε θερμοκρασία δωματίου (τα άλλα πέντε είναι το καίσιο, το φράνκιο, το γάλλιο, το βρώμιο και το ρουβίδιο) [Senese, 2009, Norrby, 1991]. Είναι το μοναδικό μέταλλο που είναι υγρό στις κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ενώ με σημείο τήξης στους -38,83 °C και σημείο βρασμού στους 356,73 °C έχει ένα από τα μεγαλύτερα θερμοκρασιακά εύρη για την υγρή κατάσταση από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο. Χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό ιξώδες και υψηλή επιφανειακή τάση, γι' αυτό και σχηματίζει πολύ ευκίνητες σφαιρικές σταγόνες, ενώ παράλληλα είναι πολύ πτητικός [MassDep, 1996]. Η πυκνότητά του στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 13 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του νερού (13,534 g/cm<sup>3</sup>). Η ισχυρή τάση των σταγονιδίων του να προσκολλώνται μεταξύ τους και η μεγάλη του πυκνότητα δικαιολογούν και τις μεγάλες δυνάμεις άνωσης που αναπτύσσονται και δεν επιτρέπουν σε πολλά υλικά να «βυθιστούν» μέσα του (Σχήμα 4).



**Σχήμα 4:** Μεταλλωρύχος επιπλέει στην κυριολεξία πάνω σε μία πισίνα γεμάτη από Hg. Αν κάποιος επιχειρούσε να βυθίσει το χέρι του μέσα σε μία τέτοια πισίνα θα ένιωθε τέτοια πίεση σαν να βρισκόταν 6,5 m κάτω από το νερό! (Πηγή: National Geographic Magazine, October 1972).

Σε σχέση με άλλα μέταλλα, ο υδράργυρος θεωρείται ένας σχετικά φτωχός αγωγός του ηλεκτρισμού, ωστόσο χρησιμοποιείται συχνά σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως διακόπτες και θερμοστάτες, όταν απαιτείται ένας αγωγός υγρής μορφής και επειδή η μάζα του έχει την ικανότητα να σχηματίζει ένα θετικό ερμητικό φράγμα (*positive seal*) [MassDep, 1996]. Παράλληλα χαρακτηρίζεται από μία σχετικά καλή

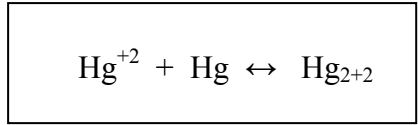
θερμική αγωγιμότητα και μία ομοιόμορφη διαστολή του όγκου του, ιδιότητες που τον κάνουν ιδανικό για χρήση σε θερμομέτρα, βαρόμετρα και άλλες συσκευές μέτρησης.

Ο υδράργυρος έχει επτά σταθερά ισότοπα, με το ισότοπο  $^{202}\text{Hg}$  να είναι εκείνο που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία στη φύση (29, 86%) [FOREGS, 2005]. Τα ισότοπα με τον μεγαλύτερο χρόνο ημι-ζωής είναι το  $^{194}\text{Hg}$ , με χρόνο ημι-ζωής 444 χρόνια και το  $^{203}\text{Hg}$ , με χρόνο ημι-ζωής 46.612 ημέρες. Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνο ημι-ζωής μικρότερο της μίας ημέρας. Τα ισότοπα  $^{199}\text{Hg}$  και  $^{201}\text{Hg}$  είναι τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα *NMR-active nuclei* με *spins* 1/2 και 3/2 αντίστοιχα [Hammond, 2000].

Το εξαιρετικά χαμηλό σημείο τήξης του μπορεί να ερμηνευτεί με τη βοήθεια της κβαντικής φυσικής. Ως γνωστό, ο υδράργυρος έχει μία μοναδική διάταξη στα ηλεκτρόνια του ατόμου του, τα οποία καλύπτουν όλες τις διαθέσιμες 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d και 6s υποστοιβάδες. Καθώς μία τέτοια διάταξη δεν επιτρέπει εύκολα την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου, ο υδράργυρος καταλήγει να συμπεριφέρεται σαν τα ευγενή αέρια, στοιχεία δηλαδή που σχηματίζουν στερεά με ασθενείς δεσμούς που τήκονται εύκολα. Η σταθερότητα της υποστοιβάδας 6s οφείλεται στην ύπαρξη της συμπληρωμένης υποστοιβάδας 4f. Γενικότερα η υποστοιβάδα f συγκαλύπτει ελαφρώς το φορτίο του πυρήνα, γεγονός που αυξάνει τις ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ του πυρήνα και της υποστοιβάδας 6s (π.χ. φαινόμενο συστολής λανθανίδων). Η απουσία μίας συμπληρωμένης εσωτερικής στοιβάδας f αιτιολογεί και το πολύ μεγαλύτερο σημείο τήξης του καδμίου, στοιχείου που βρίσκεται πάνω από τον υδράργυρο στον περιοδικό πίνακα. Από την άλλη μέταλλα, όπως ο χρυσός που βρίσκεται αριστερά από τον υδράργυρο στον περιοδικό πίνακα, έχουν άτομα με ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο στην στοιβάδα 6s. Αυτά τα ηλεκτρόνια μετακινούνται πολύ εύκολα και μοιράζονται μεταξύ των ατόμων του χρυσού σχηματίζοντας σχετικά ισχυρούς μεταλλικούς δεσμούς [Senese, 2009].

Στην φύση ο υδράργυρος εντοπίζεται σε δύο καταστάσεις σθένους, σαν μονοσθενής ή δισθενής ( $\text{Hg(I)/Hg}^+$  και  $\text{Hg(II)/Hg}^{2+}$  αντίστοιχα) μέσα σε οργανικές ή ανόργανες ενώσεις-άλατα και σπανιότερα σαν στοιχειακός-μεταλλικός υδράργυρος ( $\text{Hg(0)/Hg}^0$ ). Αναφέρεται ωστόσο ότι η οξειδωμένη του μορφή +1 εμπεριέχει και το διμερές κατιόν  $\text{Hg}_{2+2}$ . Τα διαλύματα του  $\text{Hg}_{2+2}$  βρίσκονται σε ισορροπία με το δισθε-

νές ιόν  $\text{Hg}^{+2}$  και τον μεταλλικό υδράργυρο σύμφωνα με την ακόλουθη αμφίδρομη αντίδραση:



Η ισορροπία αυτή δημιουργεί διαλύματα πλούσια σε  $\text{Hg}_{2+2}$  και αντίστοιχα μικρές ποσότητες δισθενούς υδραργύρου. Αν όμως το δισθενές ιόν  $\text{Hg}^{+2}$  καταναλωθεί λόγω κάποιας άλλης αντίδρασης, όπως είναι για παράδειγμα η συμπλοκοποίησή του με ισχυρούς συνδετικούς παράγοντες (*ligands*) ή η καταβύθισή του σαν αδιάλυτο άλας, τότε η ισορροπία θα μετατοπιστεί προκειμένου να σχηματιστεί περισσότερο  $\text{Hg}^{+2}$  και στοιχειακός Hg. Πέρα από το διμερές κατιόν  $\text{Hg}_{2+2}$ , ο υδράργυρος σχηματίζει και άλλα πολυκατιόντα όπως είναι το τρισθενές  $\text{Hg}_{2+3}$  [Brown *et al.*, 1984]. Μεγαλύτερες καταστάσεις σθένους επιτεύχθηκαν τον Σεπτέμβριο του 2007, με την σύνθεση του φθοριδίου του τετρασθενούς υδραργύρου ( $\text{HgF}_4$ ) χρησιμοποιώντας τεχνικές απομόνωσης (*matrix isolation techniques*) [Wang *et al.*, 2007].

Ο υδράργυρος διαλυτοποιεί και σχηματίζει πολύ εύκολα κράματα με πολλά στοιχεία [UNEP, 2002], όπως το ταντάλιο, το βολφράμιο και το τελλούριο και σχεδόν με όλα τα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του χρυσού, του αργύρου, του ψευδαργύρου και του αργιλίου, εκτός όμως του σιδήρου. Λόγω της αδυναμίας του Hg να διαλυτοποιεί τον σίδηρο, ο τελευταίος χρησιμοποιείται στην παρασκευή ειδικών δοχείων για την ασφαλή διαχείριση και μεταφορά του. Μάλιστα, η παραδοσιακή εμπορική μονάδα για τον υδράργυρο είναι το ένα δοχείο βάρους 76 lb (34,5 kg) (Σχήμα 5). Όλα τα παραπάνω κράματα ονομάζονται εναλλακτικά και αμαλγάματα (*amalgams*).



Σχήμα 5: Σιδερένια δοχεία για την αποθήκευση και μεταφορά του μεταλλικού Hg. (Πηγή: διαδίκτυο)

Όσον αφορά τα αμαλγάματα, αναφέρεται ότι η ένωση του υδραργύρου με το αργίλιο είναι πολύ ισχυρή και άμεση όταν τα δύο μέταλλα έλθουν σε επαφή. Με την έκθεση όμως του αμαλγάματος Hg-Al στον ατμοσφαιρικό αέρα, το αλουμίνιο αρχίζει να οξειδώνεται και να «αποδεσμεύεται» από τον υδράργυρο. Το οξείδιο τελικά απομακρύνεται αφήνοντας μία μεγαλύτερη ποσότητα Hg από το αμάλαμα να εκτεθεί και να επαναλάβει τη διαδικασία μέχρι να εξαντληθεί όλη η ποσότητα του Al. Επειδή η διεργασία αυτή απελευθερώνει Hg, μία μικρή ποσότητα από αυτόν αρκεί για να «αφανίσει» μία μεγάλη ποσότητα αργιλίου [Gray, 2004]. Για τον λόγο αυτό υπάρχουν πολλές περιοριστικές διατάξεις για την χρήση και διαχείριση του Hg που βρίσκεται σε άμεση επαφή με αργίλιο, όπως είναι αυτές που αφορούν την φόρτωση και μεταφορά του σε αεροσκάφη [Vargel *et al.*, 2004].

## 1.4 Γεωχημική εμφάνιση και κοιτάσματα

Ο υδράργυρος αποτελεί φυσικό συστατικό του ηλιακού μας συστήματος, καθώς υπάρχει στον ήλιο, στους ηλιακούς ανέμους, στους μετεωρίτες και στα πετρώματα της Σελήνης (Mitra, 1986). Εντούτοις, για τον στερεό φλοιό της Γης θεωρείται ένα πολύ σπάνιο χαλκόφιλο στοιχείο, αφού η μέση περιεκτικότητα των επιφανειακών πετρωμάτων του σε Hg δεν ξεπερνά τα 50 ppb [Bowen, 1979, FOREGS, 2005].

Εντοπίζεται είτε σε σποραδικές εμφανίσεις του αυτοφυούς μετάλλου (πολύ σπάνια) είτε μέσα σε ορυκτά, όπως είναι ο κινναβαρίτης (*cinnabar*) HgS, του οποίου οι αποθέσεις αποτελούν και την σημαντικότερη πηγή Hg. Η μεταλλική μορφή του στοιχείου μπορεί να προκύψει από το σουλφίδιο του Hg με θέρμανσή του τελευταίου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 540 °C και συλλογή-ψύξη των παραγόμενων ατμών [UNEP, 2002] (Σχήμα 6).



**Σχήμα 6:** Μεταλλικός υδράργυρος προκύπτει από την θέρμανση του κινναβαρίτη σε ειδική πειραματική διάταξη. (Πηγή: Popular Science Magazine, September 1944)

Σημαντικές ποσότητες Hg εξορύσσονται και από τη λεγόμενη μετακινναβαρική ομάδα ορυκτών, στα οποία διάφορες ποσότητες Zn και Fe υποκαθιστούν τον υδράργυρο καθώς το θείο υποκαθίσταται από το Se. Άλλα κύρια ορυκτά του Hg είναι ο κορδεροΐτης (*corderoite*)  $Hg_3S_2Cl_2$  και ο λιβινγκστονίτης (*livingstonite*)  $HgSb_4S_8$ , ενώ στα δευτερεύοντα ορυκτά περιλαμβάνονται ο τσουετίτης (*schuetteite*)  $Hg_3(SO_4)O_2$  και ο καλομέλας (*calomel*)  $Hg_2Cl_2$  [FOREGS, 2005]. Σημειώνεται ότι ίχνη Hg μπορούν να εντοπιστούν και σε ορισμένα σουλφίδια, όπως είναι ο τετραεδρίτης  $Cu_3SbS_{3.25}$  και ο σφαλερίτης  $ZnS$ . Η συσχέτιση των παραπάνω ορυκτών με πρόσφατες ηφαιστειακές δραστηριότητες-ζώνες μεταμόρφωσης και υδροθερμικά ρευστά-θερμές πηγές υποδεικνύει την προέλευση του συγκεκριμένου στοιχείου από τον βαθύτερο φλοιό ή μανδύα [FOREGS, 2005, Steinnes, 1995]. Στο Σχήμα 7 που ακολουθεί απεικονίζονται κάποια από τα σημαντικότερα ορυκτά του υδραργύρου, που εντοπίζονται στα πλούσια κοιτάσματα του Almadén (Ισπανία), της Idrija (Σλοβενία), της Monte Amiata (Ιταλία) και της Huancavelica (Περού).



**Σχήμα 7:** Τα σημαντικότερα ορυκτά του υδραργύρου. (Πηγή: <http://www.mindat.org/>)

Το μεγάλο μέγεθος του δισθενούς ιόντος  $Hg^{+2}$ , σε συνδυασμό με τον ασθενή ιοντικό χαρακτήρα, εμποδίζει την ενσωμάτωσή του σε πολλά πυριτικά ορυκτά. Τα πυριγενή πετρώματα, οι βασάλτες και οι γάββροι έχουν γενικότερα πολύ μικρότερο περιεχόμενο σε Hg (~10 ppb) από ότι οι γρανίτες (~80 ppb). Αντίστοιχα, τα πολύ υ-



ψηλά επίπεδα Hg (>1,5 ppm) που έχουν εντοπιστεί σε εκλογίτες και περιδοτίτες μέσα σε εγκλείσματα κιμπερλιτικών σωλήνων υποδεικνύουν ξανά ότι ο βαθύτερος φλοιός και ο ανώτερος μανδύας είναι μάλλον περισσότερο εμπλουτισμένοι σε Hg από ότι τα πετρώματα του ανώτερου φλοιού [FOREGS, 2005]. Στα ιζηματογενή πετρώματα από την άλλη, τα επίπεδα Hg φαίνεται να είναι υψηλότερα στους σχιστόλιθους (400 ppb) από ότι στα ανθρακικά πετρώματα (40 ppb) και στους ψαμμίτες (30 ppb) [Wedepohl, 1978]. Ο σχετικός εμπλουτισμός του Hg στους σχιστόλιθους μπορεί να ενισχυθεί στην περίπτωση ορισμένων μαύρων σχιστολίθων πλούσιων σε οργανική ύλη, που συγκατατούν αρκετά ppm Hg συνδεδεμένα σε αργιλικά ορυκτά, οργανικά υπολείμματα και σουλφίδια. Τέλος, οι γαιάνθρακες μπορούν να φέρουν πολύ διαφορετικά επίπεδα Hg (από <10 ppb μέχρι >1 ppm), ενώ έχουν καταγραφεί περιεκτικότητες μέχρι και πάνω από 30 ppm Hg σε δείγματα αργών πετρελαίων [Hutchinson & Meema, 1987]. Παρόλο που υπάρχουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά την πραγματική τιμή [Wedepohl, 1978], η μέση περιεκτικότητα του Hg στα επιφανειακά πετρώματα είναι μάλλον μικρότερη των 80 ppb [Greenwood & Earnshaw, 1984].

Όσον αφορά τα εδάφη, η συμπεριφορά του Hg σε αυτά εξαρτάται κυρίως από την μορφή στην οποία βρίσκεται ο ίδιος, μία συνάρτηση πολλών παραμέτρων που περιλαμβάνει την αρχική συγκέντρωση του στοιχείου στο εδαφικό διάλυμα, την παρουσία άλλων ιόντων, τον σχηματισμό οργανικών συμπλόκων και την καταβύθιση [FOREGS, 2005]. Για παράδειγμα, η αυξημένη παρουσία ιόντων Cl<sup>-</sup> σε ένα έδαφος φαίνεται να μειώνει την ρόφηση του μονοσθενούς Hg<sup>+</sup> στην οργανική ύλη και στα ορυκτά σωματίδια, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του Mn, καθώς ενισχύεται η δημιουργία συμπλόκων Hg-Cl που δεν είναι μόνο πολύ σταθερά αλλά και προσροφώνται πολύ δύσκολα [Kabata-Pendias, 2001]. Αντίστοιχα, έχει παρατηρηθεί ότι η ρόφηση Hg στα αργιλικά ορυκτά δεν είναι τόσο εκτεταμένη και επηρεάζεται ελαφρώς από το pH, με το μέγιστο να παρατηρείται σε τιμές pH 4-5.

Η συσσώρευση του Hg στα εδάφη λοιπόν φαίνεται να ελέγχεται από τα οργανικά σύμπλοκα και την βροχόπτωση, ενώ η κινητοποίησή του απαιτεί διεργασίες διαλυτοποίησης και βιολογικής-χημικής διάσπασης των οργανομεταλλικών ενώσεων του [Kabata-Pendias, 2001]. Γενικότερα τα κανονικά εδάφη περιέχουν συνήθως 20-150 ppb Hg [Mihaljevic, 1999a], με τα επιφανειακά στρώματα να μην υπερβαίνουν τα 400 ppb Hg [Kabata-Pendias, 2001]. Η συσσώρευση του Hg σχετίζεται κυρίως με τα

επίπεδα του οργανικού C και S σε αυτά. Για τον λόγο αυτό στα επιφανειακά εδάφη παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μετάλλου από ότι στα αντίστοιχα υπεδάφη, μιας και στα μεν πρώτα υπάρχει περισσότερο ανώριμο χούμους (οργανική ύλη) από ότι στα δεύτερα που θεωρούνται μάλλον ανόργανα (*mineral soils*). Έχει παρατηρηθεί ότι ο δεσμευμένος στην οργανική ύλη Hg μπορεί να εκχυλιστεί στα όξινα περιβάλλοντα σαν μέρος διαφόρων οργανικών συστατικών, ενώ στα ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη εκχυλίζεται μαζί με το ανόργανο ενεργό κλάσμα. Η ποσότητα του Hg που κινητοποιείται σε κάθε περίπτωση μειώνεται σε τιμές  $pH < 3$  και  $pH > 12$ , αφού τόσο σε ισχυρά όξινα όσο και ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα το χουμικό υλικό δεν χάνει την δεσμευτική του ικανότητα απέναντι στον Hg [Kabata-Pendias, 2001].

Στα διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα, τα συνήθη επίπεδα Hg είναι πολύ χαμηλά και κυμαίνονται από 0,5 έως 3 ng/L στην περίπτωση των ανοιχτών ωκεανών και από 1 έως 3 ng/L στα ποτάμια και στις λίμνες [Steinnes, 1995]. Η μορφή που επικρατεί σε αυτά συστήματα είναι κυρίως οι ανόργανες ενώσεις του δισθενούς ιόντος Hg(II). Σημειώνεται ότι τα υδραργυρούχα ορυκτά, όπως είναι ο κινναβαρίτης και ο μετακινναβαρίτης, είναι αδιάλυτα στο νερό κάτω από κανονικές συνθήκες, ενώ και ο μεταλλικός Hg δεν φαίνεται να αντιδρά άμεσα με τα νερά των ποταμών [Brookins, 1988]. Παρόλα αυτά, η φαινομενικά αδρανής συμπεριφορά θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη από την στιγμή που σταγονίδια μεταλλικού Hg μπορούν να παραμένουν στα ιζήματα των ποταμών για πολλά χρόνια και να κινητοποιούνται σε μικρές αλλά σημαντικές ποσότητες κάτω από ευνοϊκές συνθήκες, μέσω της μικροβιακής μεθυλίωσης [FOREGS, 2005].

Τέλος, όσον αφορά τις τιμές υποβάθρου για τις συγκεντρώσεις Hg στον ατμοσφαιρικό αέρα, αυτές ανέρχονται στα 3 nm/m<sup>3</sup> πάνω από εκτάσεις γης και λίγο λιγότερο πάνω από θάλασσες [Lindqvist *et al.*, 1984, Mitra, 1986]. Ο υδράργυρος σε αυτές τις περιπτώσεις βρίσκεται κυρίως σε στοιχειακή κατάσταση (Hg<sup>0</sup>) και προέρχεται από την εξάτμιση-απαεριοποίηση (*degassing*) των διαφόρων επιφανειακών πετρωμάτων, από άλλες φυσικές πηγές (π.χ. ηφαίστεια) ή εκπομπές από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων).

## 1.5 Χημικές ενώσεις και μετασχηματισμοί

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, ο υδράργυρος μπορεί να υφίσταται στη φύση σαν στοιχειακός ή μονοσθενής/δισθενής μέσα σε διάφορες ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Οι αμφίδρομες αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής και της μεθυλίωσης-απομεθυλίωσης είναι αυτές που καθορίζονται και τις διάφορες χημικές μορφές του στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα [MassDEP, 1996].

Στις σημαντικότερες ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου, γνωστές και ως άλατα του Hg (*mercury salts*), περιλαμβάνονται το σουλφίδιο HgS, το οξείδιο HgO και το χλωρίδιο HgCl<sub>2</sub> [UNEP, 2002], καθώς επίσης το σεληνίδιο και τελλουρίδιο του δισθενούς Hg, το τελλουρίδιο Hg-Cd και το τελλουρίδιο Hg-Zn, που χρησιμοποιούνται σαν ημι-αγωγοί και ανιχνευτές της υπέρυθρης ακτινοβολίας [Rogalski, 2000]. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι σκόνες ή κρύσταλλοι λευκού χρώματος, εκτός από τον τριγωνικής συμμετρίας κίτρινο-κόκκινο που είναι κόκκινος και μαυρίζει με την έκθεσή του στο φως, λόγω της μετατροπής του στον κυβικής συμμετρίας μετακίτρινο. Επίσης κάποια από αυτά τα άλατα (όπως είναι το HgCl<sub>2</sub>) είναι αρκετά πτητικά και υφίστανται σαν αέρια. Ο ρόλος των ανόργανων ενώσεων Hg στον γεωχημικό κύκλο του στοιχείου είναι αρκετά σημαντικός, αλλά υποδεέστερος από αυτόν των οργανικών ενώσεων Hg που είναι πιο εύκολο να εισχωρήσουν στα βιολογικά συστήματα και στις τροφικές αλυσίδες των ζωντανών οργανισμών και να επιφέρουν σοβαρές τοξικές επιδράσεις σε αυτούς.

Όταν λοιπόν ο Hg ενώνεται με άτομα άνθρακα, τότε προκύπτουν οι λεγόμενες οργανικές ενώσεις υδραργύρου ή organomercurials. Σε αυτές συγκαταλέγονται πλήθος ενώσεων, όπως είναι για παράδειγμα ο διμεθυλυδράργυρος (*dimethylmercury*), ο φαινυλυδράργυρος (*phenylmercury*), ο αιθυλυδράργυρος (*ethylmercury*) και ο μεθυλυδράργυρος (*methylmercury*), με τον τελευταίο να είναι και η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση Hg στο περιβάλλον. Όπως και στην περίπτωση των ανόργανων ενώσεων του Hg, τόσο ο μεθυλυδράργυρος όσο και ο φαινυλυδράργυρος μπορούν να υφίστανται και ως «άλατα» (π.χ. *methylmercuric chloride*, *phenylmercuric acetate*). Στην καθαρή τους μορφή, οι περισσότερες δομές μεθυλυδραργύρου και φαινυλυδραργύρου είναι κρυσταλλικά στερεά λευκού χρώματος, ενώ ο διμεθυλυδράργυρος είναι ένα άχρωμο υγρό [UNEP, 2002].

Ο μεθυλδράργυρος  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  και ο διμεθυλδράργυρος  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  αποτελούν τις σημαντικότερες οργανικές ενώσεις του Hg που εγείρουν τον προβληματισμό των επιστημόνων γιατί έχουν την ιδιότητα να είναι αφενός υδατοδιαλυτές, οπότε πολύ εύκολα μεταφέρονται στα υδάτινα οικοσυστήματα και αφετέρου να είναι εξαιρετικά τοξικές λιποδιαλυτές, οπότε διεισδύουν στους λιπώδεις ιστούς των υδρόβιων οργανισμών, απορροφώνται από αυτούς και βιοσυσσωρεύονται αθροιστικά προς τα υψηλότερα μέλη της τροφικής αλυσίδας, δίχως ποτέ να αποβάλλεται κάποιο μέρος τους [Clarkson & Magos, 2006, UNEP, 2002, FOREGS, 2005].

Οι ενώσεις αυτές μπορούν να προκύψουν μέσα από μικροβιακούς μεταβολισμούς (βιοτικές διεργασίες) που μεθυλοποιούν τον μεταλλικό Hg και τα άλατά του ή μέσα από φυσικοχημικές αντιδράσεις στις οποίες δεν συμμετέχουν ζωντανοί μικροοργανισμοί (αβιοτικές διεργασίες) [UNEP, 2002]. Γενικότερα όμως, ο σχηματισμός τους στη φύση οφείλεται μάλλον στις βιοτικές διεργασίες, ενώ το ποσοστό μεθυλίωσης στα εδάφη και τα ιζήματα φαίνεται να επηρεάζεται αρνητικά από την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και αργλικών υλικών και θετικά από την παρουσία θείου και το χαμηλό pH [MassDEP, 1996]. Αναφέρεται ότι παρόλο που δεν υπάρχουν άμεσες ανθρωπογενείς πηγές μεθυλδραργύρου στην ατμόσφαιρα, οι τελευταίες συνεισφέρουν με έμμεσο τρόπο στον σχηματισμό της ένωσης από τις μετατροπές άλλων μορφών Hg τις οποίες απελευθερώνουν στο περιβάλλον. Καινούργιες έρευνες δείχνουν ότι ο μεθυλδράργυρος μπορεί άμεσα να απελευθερωθεί από ενταφιασμένα αστικά απόβλητα [Lindberg et al., 2001] ή σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων [Sommar et al., 1999], χωρίς αυτό να είναι ακόμα τελείως εξακριβωμένο.

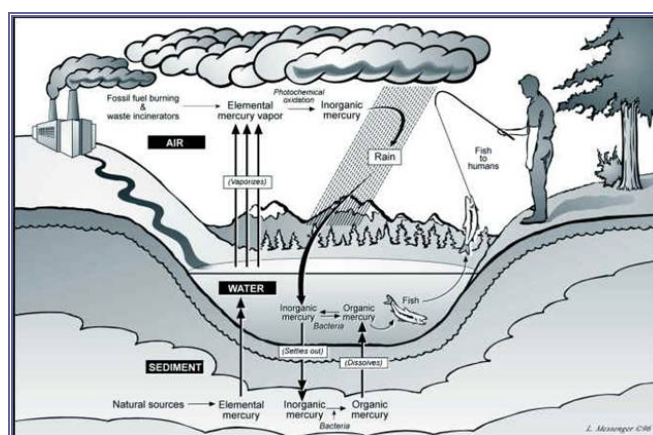
Οι διαφορετικές χημικές μορφές του υδραργύρου στην βίοςφαιρα, το λεγόμενο *speciation*, επηρεάζουν [UNEP, 2002]:

- την φυσική διαθεσιμότητα των ενώσεων Hg στους οργανισμούς (ανάλογα με το αν είναι δεσμευμένες σε μη-απορροφήσιμα υλικά ή όχι)
- τον τρόπο μεταφοράς τους στους πιο ευπαθείς ιστούς (μέσω του συστήματος *blood-brain barrier* ή μέσω της εντερικής μεμβράνης)
- τα συμπτώματα τοξικότητας
- την βιοσυσσώρευση (*bioaccumulation*), την βιομετατροπή (*biomodification*) και την εξάλειψη τοξικότητας (*detoxification*) των ενώσεων Hg στους ιστούς,

την απέκκριση (*excretion*) τους από αυτούς και την βιομεγέθυνση (*biomagnification*) του συνολικού Hg στα διαφορετικά επίπεδα της τροφικής αλυσίδας (ιδιαίτερο γνώρισμα του μεθυλδραργύρου).

Το *speciation* όμως επηρεάζει και την μεταφορά του Hg μέσα στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα (ατμόσφαιρα, ωκεανούς) [UNEP, 2002]. Παραδείγματος χάριν, προσδιορίζει το πόσο μακριά από την ίδια την πηγή θα μεταφερθεί ο εκπεμπόμενος στον αέρα υδράργυρος. Ενώ ο προσροφημένος σε σωματίδια Hg και οι ιοντικές ενώσεις του  $Hg^{+2}$  θα καταπέσουν στα εδάφη και στα νερά που βρίσκονται πολύ κοντά στις πηγές (μικρές αποστάσεις τοπικής-περιφερειακής κλίμακας), οι ατμοί του στοιχειακού  $Hg^0$  μπορούν να μεταφερθούν σε πολύ μεγαλύτερες αποστάσεις ηπειρωτικής-παγκόσμιας κλίμακας. Το *speciation* είναι σημαντικό και στον έλεγχο των εκπομπών Hg στον αέρα, δεδομένου ότι οι πτητικές ανόργανες ενώσεις του Hg συγκρατούνται πιο εύκολα σε κάποιες διατάξεις ελέγχου εκπομπών, όπως είναι οι υγροί αποκονιωτές (*wet-scrubbers*), από ότι ο στοιχειακός Hg.

Ως μέταλλο, ο Hg δεν μπορεί να διασπαστεί σε μικρότερα ακίνδυνα συστατικά ενώ μόλις απελευθερωθεί από διάφορες φυσικές πηγές ή ανθρωπογενείς δραστηριότητες και εισέλθει στην βιόσφαιρα, τότε ελέγχεται πια πολύ δύσκολα. Συνεχώς κινητοποιείται και ανακυκλώνεται μεταξύ της επιφάνειας της γης και της ατμόσφαιρας, αλλάζοντας την κατάσταση σθένους του και την χημική του μορφή (Σχήμα 8). Φυσικοί αποδέκτες του στην βιόσφαιρα αποτελούν τα επιφανειακά εδάφη, τα νερά και τα ιζήματα πυθμένα [UNEP, 2002]. Μέσω αυτών εισέρχεται και στην τροφική αλυσίδα των ζωντανών οργανισμών, βιοσυσσωρεύεται και καταλήγει στον άνθρωπο.



Σχήμα 8: Ο βιογεωχημικός κύκλος του Hg. (Πηγή: [http://www.mercury.utah.gov/atmospheric\\_transport.htm](http://www.mercury.utah.gov/atmospheric_transport.htm))

## 1.6 Τοξικότητα και εκτίμηση επικινδυνότητας

Ένα από τα πρώτα περιστατικά τοξικότητας Hg που έχουν καταγραφεί στην ιστορία της ανθρωπότητας αναφέρεται στην αρχαία Κίνα και στον πρώτο της αυτοκράτορα, τον Qín Shǐ Huáng Dì (260π.Χ.-210π.Χ.) που σύμφωνα με την παράδοση θάφτηκε σε ένα μνήμα στο οποίο έρεαν ποτάμια ρευστού υδραργύρου πάνω σε ένα μοντέλο-μικρογραφία της γης που κυβερνούσε και αναπαριστούσαν όλα τα ποτάμια της Κίνας. Ο θάνατός του επήλθε από νεφρική ανεπάρκεια, δηλητηρίαση και εγκεφαλικό θάνατο, όταν ήπια ένα μείγμα υδραργύρου και κονιορτοποιημένου νεφρίτη που υποτίθεται ότι θα του προσέφερε την αιώνια ζωή [Wright, 2001]!

Σήμερα οι επιστήμονες έχουν καταλήξει ότι η τοξικότητα του Hg εξαρτάται άμεσα από την χημική του μορφή, γι' αυτό και τα συμπτώματα ποικίλουν πολύ ανάλογα με την έκθεση ενός οργανισμού σε στοιχειακό Hg, στις ανόργανες ή στις οργανικές ενώσεις του στοιχείου. Ανάλογα ποικίλουν και οι πηγές έκθεσης στις διαφορετικές χημικές μορφές Hg. Ενώ για τις αλκυλδραργυρικές ενώσεις, όπως είναι ο μεθυλδραργύρος, η κύρια πηγή έκθεσης είναι η κατανάλωση ψαριών και άλλων θαλασσινών, οι σημαντικότερες πηγές έκθεσης στους ατμούς στοιχειακού Hg και στις ανόργανες ενώσεις του στοιχείου είναι τα οδοντιατρικά αμαλώματα, οι σπασμένοι λαμπτήρες-θερμόμετρα και η χρήση καλλυντικών κρεμών και σαπουνιών αντίστοιχα [UNEP, 2002].

Παρόλο που τα συμπτώματα τοξικότητας Hg εξαρτώνται απ' την χημική μορφή του στοιχείου, συχνά παρατηρείται κάποιο είδος αλληλοεπικάλυψης των συμπτωμάτων (ιδιαίτερα στα υψηλότερα επίπεδα έκθεσης), όταν οι διάφορες μορφές μετατρέπονται ή μετασχηματίζονται σε άλλες, τόσο μέσα στο περιβάλλον όσο και μέσα στο ίδιο το σώμα του εκτιθέμενου οργανισμού [MassDEP, 1996].

Γενικότερα ο Hg είναι τοξικός όταν εισπνέεται, καταπίνεται ή έρχεται σε επαφή με το δέρμα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να μην επιφέρει προβλήματα, τα σημάδια όμως της τοξικότητας θα αναπτυχθούν κάποια στιγμή ή θα γίνουν παρατηρήσιμα όσο θα συνεχίζεται η έκθεση. Η τοξικότητα στους ανθρώπους αποδεικνύεται με την απώλεια της αίσθησης ή το αίσθημα καψίματος στα πόδια και τα χέρια, το τρέμουλο, την ανάπτυξη ψυχολογικών προβλημάτων, την απώλεια μνήμης, όρασης

και ακοής, τους πονοκεφάλους, την αϋπνία, την παράλυση, τις καρδιοαγγειακές παθήσεις, την εκ γενετής δυσμορφία και νοητική στέρηση, τη νεφρική ανεπάρκεια, και φυσικά τον θάνατο [UNEP, 2002]. Σύμφωνα με την Διεθνή Υπηρεσία Έρευνας του Καρκίνου τόσο ο μεταλλικός υδράργυρος όσο και οι ανόργανες ενώσεις του δεν θεωρούνται καρκινογόνοι για τους ανθρώπους (ομάδα 3), ενώ αντίθετα ο μεθυλυδράργυρος θεωρείται πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο (ομάδα 2B) [IARC, 1993]. Αναφέρεται ότι πολλά από τα παραπάνω συμπτώματα τοξικότητας δεν παρατηρούνται μόνο στους ανθρώπους [Clarkson & Magos, 2006, Stern 1993, WHO, 1990, ATSDR, 1994] αλλά και στα ζώα [Clarkson & Magos, 2006, Heinz, 1976, Wobeser *et al.*, 1976].

Ο μεθυλυδράργυρος είναι μία πολύ καλά τεκμηριωμένη νευροτοξική ουσία, η οποία έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών. Τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι ο μεγάλος χρόνος ημι-ζωής και η μεγάλη ικανότητα βιοσυσσώρευσης και βιομεγένθυσης της στους οργανισμούς [UNEP, 2002]. Ως βιοσυσσώρευση (*bioaccumulation*) ορίζεται η μακροχρόνια συσσώρευση μετάλλων και άλλων χαρακτηριστικών ουσιών στους οργανισμούς τόσο από βιοτικές (άλλοι οργανισμοί) όσο και από αβιοτικές πηγές (έδαφος, αέρας και νερό), ενώ ως βιομεγένθυση (*biomagnification*) ορίζεται η προοδευτική συσσώρευση στα διαδοχικά τροφικά επίπεδα, με την έννοια του λόγου συγκέντρωσης του υπό προσδιορισμό στοιχείου σε έναν ιστό του θηρευτή όταν συγκριθεί με τον αντίστοιχο ιστό στο θήραμα του [AMAP, 1998]. Έχει αποδειχθεί ότι τα ψάρια και άλλοι θαλάσσιοι οργανισμοί αποτελούν την κύρια πηγή έκθεσης στον μεθυλυδράργυρο, γι' αυτό πολλά κράτη και διεθνείς οργανισμοί έχουν συγκεντρώσει δεδομένα για τις συγκεντρώσεις Hg στα ψάρια (Πίνακας Α1, Παράρτημα Α). Σύμφωνα με τους ερευνητές, οι συγκεντρώσεις αυτές εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού, το είδος, την ηλικία και το μέγεθος του ψαριού [UNEP, 2002].

Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά και τραγικά περιστατικά μαζικής δηλητηρίασης από Hg στην ιστορία της ανθρωπότητας συνδέεται με την περιοχή της Minamata Bay, στην Ιαπωνία. Η επιχείρηση *Chisso Corporation*, μία εταιρεία παραγωγής λιπασμάτων και αργότερα πετροχημικών προϊόντων, κατηγορήθηκε ότι ρύπαινε την ακτή με διάφορες υδραργυρικές ενώσεις το διάστημα 1932-1968. Ο μεθυλυδράργυρος συσσωρεύτηκε στους θαλάσσιους οργανισμούς της ακτής (~5,6-35,7 ppm Hg) συ-

μπεριλαμβανομένων και των ψαριών που ζούσαν εκεί, τα οποία όμως αποτελούσαν πρωταρχική πηγή τροφής για τους κατοίκους της περιοχής. Σύμφωνα με εκτιμήσεις πάνω από 3.000 άνθρωποι υπέφεραν από παραμορφώσεις και διάφορα σοβαρά συμπτώματα τοξικότητας ή πέθαναν από αυτό που αργότερα ονομάστηκε *Minamata disease* (Σχήμα 9) [Takeuchi, 1975, Tamashiro *et al.*, 1985].



Σχήμα 9: Διαμαρτυρόμενοι συγγενείς των θυμάτων της Minamata. (Πηγή: διαδίκτυο)

Κλείνοντας, αναφέρεται ότι η έρευνα σχετικά με την θεραπευτική αγωγή για την αντιμετώπιση της τοξικότητας Hg είναι αρκετά περιορισμένη. Στα σύγχρονα φάρμακα για την αντιμετώπιση της οξείας δηλητηρίασης περιλαμβάνονται διάφορες χηλικές ενώσεις, όπως το *N-acetyl-D,L-penicillamine* (NAP), το *British Anti-Lewisite* (BAL), το *2,3-dimercapto-1-propanesulfonic acid* (DMPS) και το *dimercaptosuccinic acid* (DMSA) [Bluhm *et al.*, 1992], ενώ έχει αποδειχθεί ότι και κάποια διατροφικά συστατικά μπορούν να μειώσουν (σελήνιο, βιταμίνη E, ωμέγα-3 λιπαρά οξέα) ή να ενισχύσουν (αλκοόλ) την τοξικότητα του Hg [UNEP, 2002].

## 1.7 Χρήσεις και εφαρμογές

Ο υδράργυρος, γνωστός για τις εξαιρετικές ιδιότητές του εδώ και χιλιάδες χρόνια, έχει χρησιμοποιηθεί μαζί με τις ενώσεις του σε πλήθος προϊόντων και διεργασιών [Goldwater, 1972]. Στη συνέχεια περιγράφονται μερικές από τις πιο σημαντικές ιστορικές εφαρμογές του, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 10.

Στην εποχή της αρχαίας Κίνας, πριν 3.000 χρόνια, οι καλλιγράφοι χρησιμοποιούσαν τον πορφυρόχρωμο κινναβαρίτη για να παρασκευάσουν μία κόκκινη χρωστική, η οποία αργότερα στα χρόνια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας ονομάστηκε *vermillion*.



Αργότερα, οι αλχημιστές χρησιμοποίησαν τον Hg για να μεταστοιχειώσουν ή να εξαγνίσουν τα ευτελή μέταλλα σε χρυσό. Θεωρούσαν ότι ο υδράργυρος είναι η πρώτη ύλη από την οποία σχηματίζονται όλα τα μέταλλα και “αλλάζοντας την ποιότητα και την ποσότητα του θείου που εμπεριέχεται σε αυτόν” μπορούσαν να παραχθούν πολλά διαφορετικά μέταλλα. Η ικανότητα μετασχηματισμού του Hg σε οποιοδήποτε μέταλλο βασιζόταν στην “υδραργυρική ποιότητα” των μετάλλων (*essentially mercurial quality*), ενώ δεν είναι τυχαίο ότι και η ινδική λέξη για την αλχημεία - “*Rasavātam*” ή “*Rassayana*”- σημαίνει “η μέθοδος του υδραργύρου” [Cox, 1997, Stillman, 2003].



**Σχήμα 10:** Ιστορικές εφαρμογές του Hg και των ενώσεών του. (Πηγή: Clarkson & Magos, 2006)

Τον 16<sup>ο</sup> αιώνα και πριν την ανακάλυψη των αντιβιοτικών, συνήθιζαν να εφαρμόζουν τις διάφορες ενώσεις του Hg στην θεραπεία της σύφιλης. Δεν ήταν λίγες οι φορές μάλιστα που τα συμπτώματα της τοξικότητας από τον υδράργυρο συγγέονταν με τα συμπτώματα της σύφιλης που υποτίθεται ότι θεράπευε [Pimple *et al.*, 2002]. Το “*Blue Mass*” αντίστοιχα, ένα μικρό χάπι ή σιρόπι με κύριο συστατικό τον Hg, χορηγείτο στις αρχές του 1800 για πλήθος περιπτώσεων, από δυσκοιλιότητα και κατάθλιψη, μέχρι πονόδοντους και διαπαιδαγώγηση ατίθασων παιδιών [Mayell, 2007]! Στον 20<sup>ο</sup> αιώνα και με την παρασκευή των πρώτων εμβολίων χρησιμοποιήθηκε σαν συντηρητικό σε αυτά μία οργανική ένωση του Hg, το λεγόμενο *Thiomersal* (ή *Thimerosal* ή *mercuriothiolate*), το οποίο έχει πλέον καταργηθεί σε πολλά κράτη [FDA, 2006, Parker *et al.*, 2004]. Αναφέρεται όμως ότι ενώσεις του Hg εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται σήμερα σαν διουρητικά, τοπικά αντισηπτικά και καθαρι-

κά στην παραδοσιακή Κινεζική και Θιβετιανή ιατρική [UNEP, 2008], ενώ στην Δύση αποσύρονται από την κυκλοφορία ακόμα και τα απλά ιατρικά υδραργυρικά θερμόμετρα και σφυγμομανόμετρα.

Το 1558, η ανακάλυψη της διεργασίας *patio process* για την εξαγωγή του ασημιού από αργυρούχα ορυκτά με την χρήση του υδραργύρου μετέτρεψε τον Hg σε έναν από τους σημαντικότερους φυσικούς πόρους για την οικονομία της Ισπανίας και των αποικιών της στη Νέα Ήπειρο. Αρχικά όλες οι απαιτούμενες ποσότητες Hg για τις αποικίες στην Αμερική τροφοδοτούνταν από τα ορυχεία του Almadén στη Νότια Ισπανία [Burkholder & Johnson, 2008]. Γρήγορα όμως ανακαλύφθηκαν κοιτάσματα Hg στο Νέο Κόσμο και περισσότεροι από 100.000 ton Hg εξορύχθηκαν από την περιοχή της Huancavelica του Περού στη διάρκεια των τριών αιώνων που μεσολάβησαν από την ανακάλυψη των εκεί κοιτασμάτων το 1563. Η διεργασία *patio process* και αργότερα η *pan amalgamation process* συνέχισαν να δημιουργούν μεγάλες απαιτήσεις σε Hg για την διαχείριση των αργυρούχων ορυκτών μέχρι και τα τέλη του 1800s. Σημειώνεται ότι αντίστοιχες διεργασίες όπως οι: *whole ore amalgamation*, *gravity concentration* ή “*panning*” και *burning amalgam* χρησιμοποιούνται σήμερα και στην υδραυλική εξόρυξη του χρυσού. Σε πολλές τέτοιες μονάδες εξόρυξης Au μικρής κλίμακας (Artisanal and Small Scale Gold Mining, ASGM), χρησιμοποιούνται παράνομα μεγάλες ποσότητες Hg (Σχήμα 11). Σε αυτές παράγονται περίπου 500-800 τόνοι χρυσού ετησίως, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 20-30% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής, ενώ οι εργαζόμενοι που απασχολούνται σε περισσότερες από 55 χώρες στον κόσμο ανέρχονται στα 10-15 εκατομμύρια [UNEP, 2008].



**Σχήμα 11:** Νεαρός μεταλλωρύχος προσπαθεί να αποφύγει τους ατμούς που παράγονται όταν καίει αμάλαμα Hg-Au. Τα μέτρα προστασίας στις περισσότερες μονάδες ASGM είναι ανύπαρκτα. (Πηγή: UNEP, 2008)

Από τα μέσα του 18<sup>ου</sup> έως και τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα υπήρχε μία διαδικασία γνωστή ως “*carrotting*” (*carrot* = πυρόξανθος), την οποία χρησιμοποιούσαν οι πιλοποιοί για να φτιάξουν καπέλα (*felt hats*). Τα δέρματα ζώων βυθίζονταν σε ένα πορτοκαλόχρωμο διάλυμα νιτρικού υδραργύρου  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  που διαχώριζε τη γούνα από το δέρμα του ζώου [Lee, 1999]. Το διάλυμα αυτό και οι ατμοί του ήταν εξαιρετικά τοξικοί και η χρήση του συντέλεσε στην χρόνια δηλητηρίαση πολλών επαγγελματιών καπελάδων. Στα συμπτώματα συμπεριλαμβάνονταν το τρέμουλο, η συναισθηματική αστάθεια, η αϋπνία, η άνοια και οι παραισθήσεις. Η Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας των ΗΠΑ (United States Public Health Service) απαγόρευσε την χρήση του Hg στην βιομηχανία των καπέλων τον Δεκέμβρη του 1941. Τα ψυχολογικά συμπτώματα που σχετίζονταν με την δηλητηρίαση Hg φαίνεται ότι ενέπνευσαν και την φράση “*mad as a hatter*”, που στην καθομιλουμένη χρησιμοποιείται για ανθρώπους που συμπεριφέρονται ανάρμοστα, χωρίς λογική. Μία φράση που έκανε διάσημο και τον λαγό, τον Τρελό Καπελά (*Mad Hatter*) στην Αλίκη στην Χώρα των Θαυμάτων του Lewis Carroll [Waldron, 1983].

Τον 19<sup>ο</sup> αιώνα παρασκευάστηκαν και τα πρώτα οδοντιατρικά αμαλγάματα, των οποίων κύριο συστατικό αποτελούσε ο στοιχειακός Hg. Το 1843, η Αμερικανική Ένωση των Χειρουργών Οδοντιάτρων (American Society of Dental Surgeons) ανησυχώντας για την δηλητηρίαση Hg απαίτησε από τα μέλη της να υπογράψουν ένα συμφωνητικό ότι δεν θα χρησιμοποιούν αμαλγάματα υδραργύρου. Το 1859 συστάθηκε ο Αμερικανικός Οδοντιατρικός Σύλλογος (American Dental Association), τα μέλη του οποίου πίστευαν ότι τα αμαλγάματα ήταν “ασφαλή και αποτελεσματικά”. Στην έγγραφη δήλωσή τους αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι: “η ADA εξακολουθεί να πιστεύει ότι τα αμαλγάματα είναι μία πολύτιμη, βιώσιμη και ασφαλής επιλογή για τους ασθενείς” [ADA, 2009]. Το 1993, η United States Public Health Service ανέφερε ότι “τα αμαλγάματα απελευθερώνουν μικρές ποσότητες ατμών Hg, τέτοιες που να μην παρατηρείται ότι προκαλούν οποιεσδήποτε... αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία”. Ακόμα και μέχρι σήμερα βέβαια, οι αντιπαραθέσεις για αυτό το θέμα βρίσκονται σε εξέλιξη. Το σίγουρο είναι ότι μόνο το 2005 χρησιμοποιήθηκαν περίπου 240-300 ton Hg παγκοσμίως για την παρασκευή οδοντιατρικών αμαλγαμάτων.

Μία από τις σημαντικότερες βιομηχανικές εφαρμογές του Hg στις μέρες μας είναι και η παρασκευή χλωρίνης και καυστικής σόδας. Η χλωρίνη παρασκευάζεται

από το κοινό χλωριούχο άλας NaCl με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης που διαχωρίζει το μεταλλικό Na από το αέριο Cl. Συνήθως το αλάτι διαλύεται μέσα σε νερό προκειμένου να παραχθεί ένα αλατόνερο (*brine*). Τα παραπροϊόντα οποιασδήποτε διεργασίας *chlor-alkali* είναι το υδρογόνο H<sub>2</sub> και το υδροξείδιο του νατρίου NaOH, γνωστό και σαν καυστική σόδα ή αλισίβα. Στα τέλη του 1900s αναπτύχθηκε η λεγόμενη διεργασία του *mercury cell process* (*Castner-Kellner process*), όπου το μεταλλικό νάτριο δημιουργούσε ένα αμάλγαμα σε μία κάθοδο φτιαγμένη από υδράργυρο και κατόπιν αντιδρούσε με νερό προκειμένου παραχθεί η καυστική σόδα [Leopold, 2002]. Πολλές από τις βιομηχανικές εκπομπές Hg την εποχή αυτή προέρχονταν από την συγκεκριμένη διεργασία. Σήμερα οι σύγχρονες μονάδες παραγωγής καυστικής σόδας ισχυρίζονται ότι η παραπάνω διεργασία είναι ασφαλής για το περιβάλλον. Από το 1985 όμως, όλες οι νέες μονάδες παραγωγής *chlor-alkali* στις ΗΠΑ είναι υποχρεωμένες να χρησιμοποιούν νέες ασφαλέστερες τεχνολογίες μεμβρανών ή διαφραγμάτων για την παραγωγή χλωρίνης.

Στα σημαντικότερα υδραργυρικά προϊόντα και εφαρμογές (Σχήμα 12) που χρησιμοποιούν τον Hg και τις ενώσεις του περιλαμβάνονται ακόμα [UNEP, 2002]: 1) λαμπτήρες ατμών Hg - λαμπτήρες φθορισμού - καθοδικοί σωλήνες, 2) διακόπτες και θερμοστάτες Hg, 3) μπαταρίες, 4) θερμόμετρα - μανόμετρα - αντλίες διάχυσης, 5) φυτοκτόνα – ζιζανιοκτόνα, 6) χρωστικές και βαφές, 7) συντηρητικά ξύλων, 8) εκρηκτικά, 9) απορρυπαντικά, 10) καλλυντικές κρέμες και σαπούνια, 11) χημικά αντιδραστήρια και πρότυπα ηλεκτροχημείας, 12) καταλύτες, 13) φακοί Fresnel σε παλιούς φάρους [Pearson, 2003], 14) ψυκτικό μέσο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [Hewitt & Collier, 2000] και 15) υγρά κάτοπτρα τηλεσκοπίων [Gibson, 1991].



**Σχήμα 12:** Σιντριβάνι από Hg μέσα σε αεροστεγή θάλαμο, στο Ίδρυμα του Juan Miró στην Βαρκελώνη. Έργο του Alexander Calder για την συμμετοχή της Ισπανίας στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού το 1937. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται για διακοσμητικούς λόγους σε πισίνες στην Ισλαμική Ισπανία. (Πηγή: διαδίκτυο)

## 1.8 Πηγές υδραργύρου και κύκλος ζωής

Οι εκπομπές του υδραργύρου στην βιόσφαιρα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες [UNEP, 2002, UNEP, 2008]:

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

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

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

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

Στο παρακάτω Σχήμα 13 απεικονίζονται οι τέσσερις κατηγορίες εκπομπών Hg στην βιόσφαιρα, ενώ στον Πίνακα A2 του Παραρτήματος A δίνονται εκτιμήσεις για την συμμετοχή των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών στις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές του στοιχείου.



Σχήμα 13: Οι πηγές υδραργύρου στο οικοσύστημα. (Πηγή: UNEP, 2008)

Είναι σαφές ότι οι φυσικές εκπομπές υδραργύρου θεωρούνται μέρος του τοπικού και παγκόσμιου περιβαλλοντικού οικοσυστήματος και ως εκ τούτου δεν μπορούν να ελεγχθούν. Επιπλέον είναι δύσκολο να εκτιμηθούν με ακρίβεια, δεδομένου ότι μέρος των εκπομπών από επιφάνειες εδαφών και νερών οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό στις επανεκπομπές από προηγούμενες εναποθέσεις του στοιχείου (λόγω ανθρωπογενών και φυσικών δραστηριοτήτων) [UNEP, 2002]. Το πιθανότερο είναι, σύμφωνα και με τις περισσότερες μελέτες, ότι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι εκείνες που απελευθερώνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες Hg στην ατμόσφαιρα, στα νερά και στα εδάφη. Μία πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι ο τριπλασιασμός του ολικού Hg στην ατμόσφαιρα οφείλεται καθαρά στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες [Munthe et al., 2001]. Αντίστοιχα δεδομένα αποδεικνύουν ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές Hg έχουν συντελέσει στην αύξηση των ρυθμών εναπόθεσης του στοιχείου σήμερα κατά 1,5 έως 3 φορές περισσότερο, κατά μέσο όρο παγκοσμίως, σε σχέση με τους αντίστοιχους ρυθμούς εναπόθεσης την προ-βιομηχανική περίοδο. Τα δε τελευταία 200 χρόνια, τόσο μέσα όσο και γύρω από τις βιομηχανικές περιοχές, οι ρυθμοί αυτοί έχουν αυξηθεί από 2 έως και 10 φορές [UNEP, 2002]. Στους Πίνακες A3 και A4 του Παραρτήματος A δίνονται στοιχεία για τις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές Hg από ανθρωπογενείς δραστηριότητες το 2005.

Το ενθαρρυντικό στην υπόθεση είναι ότι τόσο η παραγωγή-εξόρυξη (Πίνακας A5, Παράρτημα A) όσο και η χρήση του Hg σε συγκεκριμένα προϊόντα (Πίνακας A6, Παράρτημα A) έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, γεγονός που επηρεάζει και τις αντίστοιχες ανθρωπογενείς εκπομπές του στοιχείου στο περιβάλλον. Βέβαια, είναι δύσκολο να αποφανθεί κανείς για το αν η επί τούτου χρήση του Hg (*intentional uses*) απελευθερώνει μεγαλύτερες ποσότητες στο περιβάλλον, σε σχέση με τις διεργασίες που κινητοποιούν τα εγκλείσματα Hg που υπάρχουν σε πολλές πρώτες ύλες (*mobilisation of mercury impurities*). Η βαρύτητα της μίας ή της άλλης κατηγορίας ανθρωπογενών εκπομπών μπορεί να διαφέρει από χώρα σε χώρα ή ακόμα και από περιοχή σε περιοχή και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (Πίνακας A7, Παράρτημα A) [UNEP, 2002].

Στους Πίνακες A8, A9, A10, A11 και A12 του Παραρτήματος A δίνονται χρήσιμες πληροφορίες για τα επίπεδα εκπομπών Hg στην ατμόσφαιρα, στα νερά και στα εδάφη. Σημειώνεται ότι ο παγκόσμιος κύκλος του στοιχείου στην βιόσφαιρα πε-

ριλαμβάνει την συνεχή κινητοποίησή του, την εναπόθεση του στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα και την επανακινητοποίησή του ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η εναπόθεση του ατμοσφαιρικού Hg μπορεί να είναι τοπικής, περιφερειακής, ηπειρωτικής ή παγκόσμιας κλίμακας. Αυτό οφείλεται στο ότι ο εκπεμπόμενος στοιχειακός Hg μπορεί να μεταφέρεται από τις αέριες μάζες σε πολύ μεγάλες αποστάσεις, ενώ οι χρόνοι παραμονής του στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται από μερικούς μήνες μέχρι περίπου ενάμιση χρόνο [UNEP, 2008]. Αυτό κάνει εφικτή την μεταφορά του ακόμα και σε κλίμακα ημισφαιρίου, έτσι ώστε οι εκπομπές σε μία ήπειρο να μπορούν να συνεισφέρουν στην εναπόθεση Hg σε άλλες ηπείρους [UNEP, 2002]. Για παράδειγμα, ένα μοντέλο διηπειρωτικής μεταφοράς Hg που σχεδιάστηκε από το EMEP/MSCE υπολόγισε ότι πάνω από το 50% του ανθρωπογενούς Hg που εναποτίθεται στη Βόρεια Αμερική προέρχεται από εξωτερικές πηγές που δεν βρίσκονται στην ήπειρο! Παρομοίως, τα ποσοστά για τις «εξωτερικές» πηγές εναπόθεσης ανθρωπογενούς Hg στην Ευρώπη και την Ασία εκτιμήθηκαν στο 20% και 15% αντίστοιχα [Travnikov and Ryaboshapko, 2002].

## **1.9 Προέλευση υδραργύρου στα εδάφη**

Μία σημαντική πηγή Hg για τα εδάφη αποτελούν τα ίδια τα ορυκτά που συνθέτουν τα μητρικά πετρώματα μιας περιοχής. Από την άλλη, η λεγόμενη ατμοσφαιρική εναπόθεση (*atmospheric deposition*) είναι μία διεργασία που φαίνεται να συμβάλλει στις ποσότητες Hg που ανιχνεύονται στα επιφανειακά εδάφη, ενώ στην περίπτωση των καλλιεργήσιμων εδαφών, ο υδράργυρος εισέρχεται με την χρήση λιπασμάτων (εμπορικά λιπάσματα, κοπριές, λύματα), ασβέστη ή υδραργυρούχων μυκητοκτόνων.

### **1.9.1 Μητρικά πετρώματα**

Τα τελευταία χρόνια πολλοί επιστήμονες ασχολούνται με τον υδράργυρο στα εδάφη και συγκεκριμένα με τις περιεκτικότητες των διαφόρων μητρικών πετρωμάτων σε Hg. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να προκύψουν περισσότερα δεδομένα για το συγκεκριμένο στοιχείο από αντίστοιχα άλλα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν εξίσου στα διάφορα πετρώματα σε παρόμοιες συγκεντρώσεις. Είναι πιθανό βέβαια κάποια από τα δεδομένα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία να είναι υπερτιμημένα, ιδιαίτερα αν

προέρχονται από παλαιότερες εργασίες. Ωστόσο υπάρχει μία συνέπεια στην εξής άποψη: η μέση περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε Hg είναι συχνά μικρότερη των 30 ppb, δεδομένου ότι δεν εμπεριέχονται σε αυτά σημαντικές ποσότητες οργανικής ύλης.

Στον Πίνακα A13 του Παραρτήματος A παρατίθενται δεδομένα από αντιπροσωπευτικές έρευνες που έχουν γίνει για τον προσδιορισμό των επιπέδων Hg σε διάφορα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα [Steinnes, 1995]. Στα πυριγενή λοιπόν, τα επίπεδα Hg είναι γενικά πολύ χαμηλά και συνήθως ανέρχονται στα 10 ppb. Όσο αναφορά τα ιζηματογενή, οι ψαμμίτες και οι ασβεστόλιθοι συνήθως περιέχουν ίδια επίπεδα Hg με αυτά που ανιχνεύονται στα πυριγενή πετρώματα, ενώ οι σχιστόλιθοι φαίνεται να καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος τιμών Hg. Αυτό ίσως οφείλεται στο κυμαινόμενο περιεχόμενο των διαφόρων πετρωμάτων σε οργανική ύλη, παράμετρος που επηρεάζει τα ανιχνεύσιμα ποσοστά Hg [McNeal & Rose, 1974, Cameron & Jonasson, 1972]. Υπάρχουν ωστόσο και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τα ποσοστά αυτά [McNeal & Rose, 1974].

Τα πετρώματα που προέρχονται από θραύσματα ηφαιστειών ή εναποτίθενται μέσα σε ηφαιστειακές ζώνες φέρουν συνήθως μεγαλύτερες ποσότητες Hg. Από την άλλη, το E<sub>h</sub> και το pH ενός περιβάλλοντος ιζηματογένεσης φαίνεται να επιδρούν εξίσου στο κατά πόσο θα σταθεροποιηθούν οι πιθανές διαλυμένες μορφές Hg που μπορεί να υφίστανται σε ένα τέτοιο περιβάλλον. Η έρευνα έχει δείξει ότι τα πετρώματα που εναποτίθενται σε αναγωγικά περιβάλλοντα, όπως αυτά προσδιορίζονται όχι μόνο από την παρουσία οργανικής ύλης αλλά και S, περιέχουν περισσότερο υδράργυρο. Τα πετρώματα όμως που σχηματίζονται σε οξειδωτικά περιβάλλοντα θα έχουν περισσότερο Hg, μόνο όταν περιέχουν προσφάτως καταβυθισμένα οξείδια Fe και Mn [Steinnes, 1995].

Τέλος, τόσο οι διαγενετικές όσο και οι θερμικές διεργασίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το περιεχόμενο κάποιων πετρωμάτων σε υδράργυρο. Πάντως, σύμφωνα και με τα στοιχεία που παρουσιάζονται παραπάνω, η μέση περιεκτικότητα των επιφανειακών πετρωμάτων σε Hg προσεγγίζει περισσότερο τα 20 ppb παρά τα 50 ή 80 ppb που δίνουν παλαιότερες έρευνες [Bowen, 1979].



### 1.9.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Ένα μέρος του υδραργύρου που βρίσκεται στα εδάφη και τα νερά μπορεί σιγά-σιγά μέσω βιοχημικών διεργασιών να μετασχηματιστεί σε πιο πτητικές μορφές και να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα σαν στοιχειακός υδράργυρος  $\text{Hg}^0$  ή διμεθυλυδράργυρος  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  [Lindqvist *et al.*, 1984]. Γενικά στην ατμόσφαιρα το μεγαλύτερο ποσοστό του αέριου υδραργύρου βρίσκεται σε στοιχειακή κατάσταση. Μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω από την Ευρώπη και τον Ατλαντικό ωκεανό έχουν δείξει ότι υπολογίσιμες ποσότητες εκπεμπόμενου  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  διασπώνται στην ατμόσφαιρα και μετατρέπονται γρήγορα σε στοιχειακό  $\text{Hg}^0$ . Ο δε χρόνος παραμονής του στοιχειακού  $\text{Hg}^0$  στην ατμόσφαιρα μπορεί να διαρκέσει περισσότερο και από έναν χρόνο [Lindqvist *et al.*, 1984].

Ο στοιχειακός υδράργυρος όμως οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα και μετατρέπεται σε πιο υδατοδιαλυτές μορφές, οι οποίες «απομακρύνονται» μέσω της υγρής ή ξηρής εναπόθεσης (*wet/dry deposition*) και καταλήγουν πάλι στα εδάφη και τα νερά. Μάλιστα σε βιομηχανικές περιοχές, διάφοροι αέριοι ρύποι όπως είναι το όζον μπορούν να επιταχύνουν την δημιουργία οξειδωμένων μορφών Hg [Iverfeldt & Lindqvist, 1986]. Η έκταση της απομάκρυνσης του Hg από την ατμόσφαιρα μέσω της ξηρής εναπόθεσης δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή [Lindqvist *et al.*, 1984]. Σχετικά με την υγρή εναπόθεση όμως, υπάρχουν περισσότερα δεδομένα και μετρήσεις. Ως εκ τούτου έχει προσδιοριστεί ότι σε απομακρυσμένες περιοχές οι τυπικές συγκεντρώσεις καταβυθιζόμενου Hg είναι της τάξεως των 2-10 ng/L, όταν σε πιο ρυπασμένες περιοχές είναι ακόμα και πέντε φορές μεγαλύτερες, αν εξαιρεθούν οι εκτάσεις που βρίσκονται πολύ κοντά σε βιομηχανίες που εκπέμπουν Hg. Με μία ετήσια βροχόπτωση 1.000 mm και περιεκτικότητα Hg της τάξεως των 20 ng/L, η υγρή εναπόθεση υπολογίζεται στα 20  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ , μία ποσότητα ελαφρώς μικρότερη των 30-60  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$  που υπολόγισε ο Andersson για περιοχές υποβάθρου [Andersson, 1979] ή των 30-200  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$  που προσδιορίστηκαν βάσει δεδομένων για τα έλη τύρφης στην Δανία (*Danish peat bogs*) [Lindqvist *et al.*, 1984].

Έχει θεωρηθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό εκπεμπόμενου Hg στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες βρίσκεται στην στοιχειακή κατάσταση [Matheson, 1979]. Ωστόσο αυτό δεν είναι απόλυτα ακριβές στην περίπτωση διεργασιών καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο Brosset προσδιόρισε ένα κλάσμα της τάξε-

ως του 50% από τις συνολικές εκπομπές υδραργύρου σε ένα σταθμό καύσης γαιάνθρακα, το οποίο βρισκόταν στην δυσθενή μορφή του στοιχείου Hg[II] [Brosset, 1987]. Αν ισχύει αυτό, τότε η εναπόθεση του υδραργύρου από σταθμούς παραγωγής ενέργειας ή κλιβάνους αποβλήτων ενδέχεται να έχει μεγαλύτερες διαστάσεις σαν φαινόμενο από ότι θεωρείτο παλαιότερα.

Σχετικές μελέτες στην Σκανδιναβία [Håkanson *et al.*, 1990, Steinnes & Andersson, 1991] και την Αμερική [Nater & Grigal, 1992] έδειξαν ότι η μεγάλης κλίμακας ατμοσφαιρική μεταφορά του Hg από ανθρωπογενείς δραστηριότητες αποτελεί σημαντικότερη πηγή υδραργύρου για τα επιφανειακά εδάφη από ότι εκτιμούσαν παλαιότερα, τουλάχιστον για τα φυσικά εδάφη που είναι πλούσια σε χούμους. Στην Σουηδία για παράδειγμα, περισσότερο από το 50% του Hg που υπάρχει στο εδαφικό στρώμα *mor* (*mor layer*) θεωρείται ότι οφείλεται σε ρύπανση που προέρχεται εν μέρει από κάποιες σημειακές πηγές που βρίσκονται στην ίδια τη χώρα και εν μέρει από πηγές που βρίσκονται σε άλλες χώρες της Ευρώπης [Håkanson *et al.*, 1990]. Αυτό αποδεικνύει την ικανότητα που έχει το συγκεκριμένο στοιχείο να διαχέεται και να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις, δημιουργώντας έναν πολύ ισχυρό γεωχημικό κύκλο.

### 1.9.3 Προϊόντα βελτίωσης εδαφοκαλλιεργειών

Αξιόλογες ποσότητες Hg μπορούν να προστεθούν στις καλλιεργήσιμες εκτάσεις γης μέσω των λιπασμάτων, του ασβέστη (*lime*) και της κοπριάς που χρησιμοποιείται από τους καλλιεργητές, κάτι που αποδεικνύουν και τα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσίασε ο Andersson σε εργασία του [Andersson, 1979]. Τα περισσότερα λιπάσματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο συνήθως έχουν περιεκτικότητες Hg κάτω των 50 ppb. Ωστόσο τα φωσφορούχα λιπάσματα έχουν μεγαλύτερα ποσοστά Hg που προέρχεται εν μέρει από τα φωσφορικά πετρώματα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους και εν μέρει από το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίησή τους. Τα δείγματα του ασβέστη συνήθως περιέχουν κάτω από 20 ppb υδραργύρου, ενώ οι κοπριές φέρουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Hg της τάξεως των 100 ppb.

Από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, διάφορες ενώσεις του υδραργύρου χρησιμοποιούνταν στην γεωργία σαν μυκητοκτόνα και απολυμαντικά προϊόντα. Την μεγαλύτερη εφαρμογή είχαν οι οργανικές υδραργυρικές ενώσεις, ιδιαίτερα την περίοδο 1945-

1970. Οι ποσότητες Hg που χρησιμοποιούνταν άγγιζαν το 1 mg/m<sup>2</sup>. Ωστόσο επειδή αυτό δεν γινόταν όλη την διάρκεια του χρόνου, η μέση περιεκτικότητα των εδαφών που καλλιεργούνταν παραδείγματος χάριν για δημητριακά δεν ξεπερνούσε τα 100-200 mg/m<sup>2</sup>/yr σε υδράργυρο [Andersson, 1979]. Το μέγεθος αυτό είναι της ίδιας τάξης με την συνολική ποσότητα Hg που υπάρχει ήδη στα πρώτα 20 cm ενός εδάφους και είναι σαφώς μεγαλύτερο από αυτό που πιθανόν να προστεθεί μέσω της ατμοσφαιρικής καταβύθισης.

Η λυματολάσπη που προέρχεται από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι ένα ακόμα προϊόν που συχνά χρησιμοποιείται σαν λίπασμα σε καλλιεργήσιμα εδάφη. Παρόλα αυτά η χρήση της απαγορεύεται λόγω του υψηλού περιεχομένου της σε ορισμένα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου και του υδραργύρου. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, οι λυματολάσπες περιέχουν τυπικά 5-10 μg/g υδραργύρου, αν και έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις της τάξεως των 100 μg/g ή και περισσότερο [Andersson, 1979]. Πιο πρόσφατες έρευνες επιβεβαιώνουν αυτές τις τιμές [Lester *et al.*, 1983]. Θεωρώντας λοιπόν ότι σε ένα έδαφος χρησιμοποιούνται 5 t/στρέμμα λυματολάσπης, τότε ο προστιθέμενος Hg σε αυτό το έδαφος είναι τυπικά της τάξης των 50 mg/m<sup>2</sup>, μία αξιόλογη επαύξηση, δεδομένων των κανονικών τιμών υποβάθρου [Steinnes, 1995].

## 1.10 Χημική συμπεριφορά υδραργύρου στα εδάφη

### 1.10.1 Παρουσία και σταθερότητα των ανόργανων μορφών Hg στα εδάφη

Ανάλογα με τις υπάρχουσες συνθήκες οξειδοαναγωγής, ο υδράργυρος μπορεί να υπάρχει σε τρία διαφορετικά σθένη: Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>+</sup> και Hg<sup>+2</sup>. Ο στοιχειακός και ο δισθενής υδράργυρος είναι αυτοί που εμπεριέχονται συνήθως στα εδάφη. Εκτός από το δυναμικό οξειδοαναγωγής, υπάρχουν άλλες δύο παράμετροι που προσδιορίζουν όχι μόνο τις μορφές Hg (*speciation*) σε ένα εδαφικό διάλυμα, αλλά και τους χημικούς μετασχηματισμούς που μπορούν να παρατηρηθούν και δεν είναι άλλοι από το pH και την συγκέντρωση Cl<sup>-</sup> [Steinnes, 1995]. Σημειώνεται ότι οι μετασχηματισμοί αφορούν όχι μόνο το σύνολο των χημικών αντιδράσεων αλλά και τα αποτελέσματα της όποιας μικροβιακής δραστηριότητας. Η γνώση λοιπόν των μορφών υδραργύρου και των αντιδράσεων μετασχηματισμού βοηθάει τους επιστήμονες να κατανοήσουν και να ερμηνεύσουν την συγκράτηση και την κινητικότητα του συγκεκριμένου στοιχείου από

τα εδάφη, την ισορροπία μεταξύ των διαφόρων στερεών φάσεων και του εδαφικού διαλύματος και την τελική βιοδιαθεσιμότητα στα φυτά.

Εξαιτίας της ισχυρής του ικανότητας να σχηματίζει σύμπλοκα, ο δισθενής υδράργυρος ανιχνεύεται σπάνια σαν ελεύθερο ιόν σε φυσιολογικές συνθήκες. Σε όξινα διαλύματα και σε δυναμικό οξειδοαναγωγής πάνω από 0,4 V το δισθενές ιόν είναι σταθερό και υπάρχει σαν σύμπλοκο  $\text{HgCl}_2$ . Σε αλκαλικά διαλύματα με  $\text{pH} > 7$ , ο δισθενής υδράργυρος υπάρχει σαν  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Αναφέρεται ότι ο  $\text{Hg}^{+2}$  μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα και με την χουμική ύλη, ωστόσο ο χαρακτήρας αυτών των ενώσεων δεν είναι ακόμα πλήρως γνωστός [Steinnes, 1995].

Ο υδράργυρος είναι γνωστός για την ικανότητά του να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με το θείο. Κάτω από ισχυρά αναγωγικές συνθήκες και παρουσία  $\text{H}_2\text{S}$  ή  $\text{HS}^-$  ο στοιχειακός υδράργυρος είναι πολύ σταθερός. Όσο αυξάνεται όμως το δυναμικό οξειδοαναγωγής αρχίζει να καθιζάνει  $\text{HgS}$ , ενώ σε ισχυρά αλκαλικά εδάφη σχηματίζεται το ευδιάλυτο ιόν  $\text{HgS}_2^{-2}$ . Οποιαδήποτε επιπλέον αύξηση στο δυναμικό οξειδοαναγωγής προκαλεί οξείδωση των σουλφιδίων (*sulphide*) σε θειικά άλατα (*sulphate*), αν και στο σημείο αυτό το δυναμικό δεν είναι ακόμα αρκετά υψηλό ώστε να αποτρέψει την αναγωγή του στοιχείου στην στοιχειακή του κατάσταση  $\text{Hg}^0$ . Μόνο μία επιπλέον αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα επίπεδα που υπάρχουν συνήθως στα επιφανειακά εδάφη θα μετασχηματίσει τελικά τον υδράργυρο στην δισθενή του μορφή  $\text{Hg}^{+2}$ . Ο Andersson έχει περιγράψει με αρκετές λεπτομέρειες την φυσικοχημεία του Hg στα υδατικά διαλύματα [Andersson, 1979].

Έχει διαπιστωθεί ότι μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα του δισθενούς  $\text{Hg}^{+2}$  εντοπίζεται σε ένα εδαφικό διάλυμα, καθότι το μεγαλύτερο μέρος του είναι είτε δεσμευμένο σε ορυκτά του εδάφους είτε προσροφημένο σε διάφορες στερεές επιφάνειες, οργανικές ή ανόργανες. Δεδομένου ότι το  $\text{HgCl}_2$  δεν συγκρατείται τόσο ισχυρά από την ορυκτή ύλη, έχει προκύψει ότι ο δισθενής  $\text{Hg}^{+2}$  μάλλον «ελκύεται» περισσότερο από την οργανική ύλη στα όξινα εδάφη, ενώ στα ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά εδάφη τα ορυκτά φαίνεται να είναι εξίσου «ενεργά». Ο Schuster έχει πραγματοποιήσει μία συνολική επισκόπηση στην βιβλιογραφία σχετικά με την συμπεριφορά του υδραργύρου στα εδάφη, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις διεργασίες συμπλοκοποίησης και προσρόφησης [Schuster, 1991].

### 1.10.2 Εξάτμιση Hg από τα εδάφη

Πολλοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει ότι ο Hg που προστίθεται στα εδάφη με την μορφή ανόργανων αλάτων συχνά αποδεσμεύεται και χάνεται [Frear & Dills, 1967, Gilmour & Miller, 1973, Rogers & McFarlane, 1979]. Η πτητικότητα του Hg αυξάνεται και λόγω της δράσης διαφόρων μικροοργανισμών [Rogers & McFarlane, 1979], αν και έχουν παρατηρηθεί σημαντικές απώλειες Hg ακόμα και σε αποστειρωμένα εδάφη [Frear & Dills, 1967]. Οι συγκεκριμένες μελέτες βέβαια αφορούν συγκεντρώσεις Hg πολύ μεγαλύτερες από τις φυσικώς ευρισκόμενες στα εδάφη, επομένως είναι δύσκολο να εκτιμηθεί ο ρόλος των συγκεκριμένων αντιδράσεων και διεργασιών στον γεωχημικό κύκλο του στοιχείου στις συνήθεις συνθήκες [Andersson, 1979].

Κάποια από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να αντικρούονται, σχετικά με την επίδραση που έχει το pH και η οργανική ύλη στην αύξηση της πτητικότητας του Hg [Steinnes, 1995]. Όσον αφορά τα εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε αργιλικά και χούμους, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη πτητικότητα Hg στα ουδέτερα από ότι στα όξινα εδάφη. Το αντίθετο ίσχυσε στην περίπτωση εδαφών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χούμους (~ 4-5%) και αργιλικά (~ 15-17%), όπου η πτητικότητα αποδείχθηκε εντονότερη στα όξινα από ότι στα ουδέτερα εδάφη. Σε ένα όξινο έδαφος, μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χούμους αποτρέπει την εξάτμιση του Hg -για επίπεδα της τάξεως του 1 μg/g- από το επιφανειακό στρώμα. Για επίπεδα της τάξεως των 50 μg/g Hg, η απώλεια είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το περιεχόμενο σε χούμους. Μία πιθανή ερμηνεία είναι η εξής [Andersson, 1979]: για μικρότερες συγκεντρώσεις Hg το χούμους ενός εδάφους επιδεικνύει επαρκή συμπλοκοποιητική ικανότητα (*sufficient complexing capacity*), επομένως το κλάσμα του Hg που δεν θα δεσμευτεί και θα εισχωρήσει στο εδαφικό διάλυμα και θα συμμετάσχει στις διεργασίες της αναγωγής και εξάτμισης είναι πολύ μικρό. Όταν όμως η συγκέντρωση του Hg σε ένα έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη, τότε ένα σημαντικό κλάσμα του θα κατανεμηθεί στο εδαφικό διάλυμα και τελικά θα χαθεί, θα εξατμιστεί με την αναγωγή.

Υπό κανονικές συνθήκες, η απελευθέρωση στοιχειακού Hg<sup>0</sup> και κάποιων άλλων πτητικών ενώσεων Hg από τα εδάφη είναι προφανώς πολύ σημαντική για τον περιβαλλοντικό γεωχημικό κύκλο του στοιχείου. Είναι γεγονός ότι εξαιρετικά υψηλές τιμές Hg<sup>0</sup> στον ατμοσφαιρικό αέρα ανιχνεύονται συνήθως κοντά σε περιοχές με πετρώματα που φέρουν υδράργυρο. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι η μείωση του Hg στον

ορίζοντα Α των φυσικών εδαφών, σε σχέση με τις περιεκτικότητες των βαθύτερων οριζόντων, μάλλον οφείλεται σε διεργασίες εξάτμισης [Dudas & Pawluk, 1976]. Πειράματα θέρμανσης σε κάποια από αυτά τα εδάφη, με χαμηλά ποσοστά Hg, έδειξαν ότι οι απώλειες λόγω εξάτμισης μπορούν να καταγραφούν ακόμα και από τους 50°C. Από την άλλη, αντίστοιχα πειράματα με ραδιο-ιχνηλάτες (*radiotracer experiments*) απέδειξαν την ρόφηση ατμών Hg<sup>0</sup> από τα φυσικά επιφανειακά εδάφη [Landa, 1978]. Η πλειοψηφία του ροφημένου Hg φάνηκε να εξατμίζεται στους 100-200°C, ενώ πειράματα εκχύλισης με διάφορα αντιδραστήρια υπέδειξαν ότι το κύριο μέρος του ιχνηλάτη υφίστατο σαν οργανική ένωση του Hg μέσα στο έδαφος.

### 1.10.3 Εκχύλιση Hg από τα εδάφη

Η ισχυρή ικανότητα των εδαφών να δεσμεύουν τις ενώσεις του δισθενούς Hg<sup>+2</sup> ερμηνεύει το γιατί η απομάκρυνση του υδραργύρου από τα εδάφη μέσω της εκχύλισης είναι συνήθως μηδαμινή [Gilmour & Miller, 1973, Hogg *et al.*, 1978, Lodenius *et al.*, 1987]. Οι Hogg *et al.* πραγματοποίησαν ένα πείραμα εφαρμόζοντας ραδιενεργώς χαρακτηρισμένες ενώσεις Hg σε στήλες εδάφους, οι οποίες στην συνέχεια αναμίχθηκαν με συγκεκριμένη ποσότητα λυματολάσπης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ούτε το HgCl<sub>2</sub>, ούτε το χλωρίδιο του μεθυλδραγύρου ή το *phenyl mercuric acetate* βρέθηκαν σε μετρήσιμες συγκεντρώσεις κάτω από τα 20 cm βάθους στα εδάφη [Hogg *et al.*, 1978]. Οι Lodenius *et al.* μελέτησαν την εκχύλιση δισθενούς Hg<sup>+2</sup> σε λυσιμέτρα τύρφης (*peat lysimeters*) και διαπίστωσαν ότι η προσθήκη χλωριδίου, λιπάσματος ή αποστειρωτικού δεν είχε καμία επίδραση στην εκχύλιση του υδραργύρου. Η μόνη διεργασία που φάνηκε να είχε κάποια επίδραση ήταν η ξήρανση της στήλης, η οποία συντέλεσε στην δημιουργία «ρωγμών» που προφανώς επέτρεψαν στον υδράργυρο που είχε δεσμευτεί στα χουμικά κολλοειδή να εκχυλιστεί [Lodenius *et al.*, 1987].

Παρόμοια μεταφορά Hg θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε στρώματα επιφανειακών εδαφών κατά τις περιόδους έντονων επιφανειακών απορροών. Η ετήσια μεταφορά Hg στα χουμικά κολλοειδή εδαφικών υλικών που προέρχονται από δάση, σε λίμνες της Σουηδίας, έχει εκτιμηθεί ότι είναι λιγότερο από 1% της συνολικής ποσότητας Hg που εμπεριέχεται στο χουμικό στρώμα των εδαφών [Steinnes, 1995].

#### 1.10.4 Συγκράτηση του Hg στο εδαφικό υλικό

Οι διεργασίες προσρόφησης είναι εκείνες που προφανώς προσδιορίζουν την διατήρηση και συγκράτηση των ενώσεων Hg στα εδάφη. Η προσρόφηση όμως εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων, όπως είναι: α) η χημική μορφή του εισερχόμενου υδραργύρου, β) η κατανομή μεγέθους κόκκων του εδάφους, γ) η φύση και η ποσότητα των ανόργανων και οργανικών κολλοειδών του εδάφους, δ) το εδαφικό pH και ε) το δυναμικό οξειδοαναγωγής [Steinnes, 1995].

Η συγκράτηση του δισθενούς  $Hg^{+2}$  σε ένα έδαφος μπορεί να ερμηνευτεί σαν αποτέλεσμα αντίδρασης ιοντοανταλλαγής. Το πιο πιθανό όμως είναι η συγκράτηση να οφείλεται σε άλλους ισχυρότερους δεσμούς που διαμορφώνονται σε μεγαλύτερη έκταση και αφορούν τα *hydroxoligands* στην περίπτωση των *sesquioxides* ή διάφορους άλλους υποκαταστάτες-*ligands* στην περίπτωση των χουμικών συστατικών. Όσον αφορά την συγκράτηση του ανόργανου Hg στις ουδέτερες συνθήκες έχει παρατηρηθεί η εξής ακολουθία:  $Al(OH)_3$  < καολινίτης < μοντμοριλλονίτης < ιλλιτικό αργιλικό έδαφος < λατεριτικό έδαφος < οργανικά εδάφη <  $Fe_2O_3 \cdot x nH_2O$  [Steinnes, 1995]. Σε  $pH < 5,5$  όπου ο  $HgCl_2$  βρίσκεται εν διαλύσει, η ρόφηση οφείλεται κυρίως στην οργανική ύλη του εδάφους, ενώ η συγκράτηση του υδραργύρου αρχίζει να μειώνεται σημαντικά μόνο όταν το pH γίνει μικρότερο του 4. Στα ουδέτερα εδάφη ( $pH > 5,5$ ), η προσρόφηση του δισθενούς  $Hg^{+2}$  οφείλεται περισσότερο στα οξείδια σιδήρου και στα αργιλικά ορυκτά. Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται γύρω στο pH 7, όπου η κύρια μορφή υδραργύρου είναι το  $HgOHCl$  [Andersson, 1979].

Αναφέρεται ότι και οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου, όπως είναι το *methylmercuric chloride* και το *phenylmercuric acetate*, προσροφώνται ισχυρά στα εδάφη όταν το pH είναι ουδέτερο [Hogg *et al.*, 1978]. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι τα αργιλικά ορυκτά επιδεικνύουν πολύ καλή δεσμευτική ικανότητα, μόνο όμως σε ένα στενό εύρος τιμών pH και εφόσον οι υπάρχουσες ενώσεις Hg βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις [Steinnes, 1995].

#### 1.10.5 Μεθυλοποίηση του Hg στα εδάφη

Η παρατήρηση ότι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί σε φυσικά ιζήματα λιμνών μπορούσαν να μεθυλοποιήσουν τον υδράργυρο [Jensen & Jernelöv, 1969] οδήγησε σε έναν μεγάλο αριθμό μελετών οι οποίες επαλήθευσαν την παραγωγή μεθυλικού και

διμεθυλικού υδραργύρου στα διάφορα υδάτινα και εδαφικά περιβάλλοντα. Ο Adriano έχει πραγματοποιήσει μία σημαντική βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την μεθυλοποίηση του Hg στα εδάφη [Adriano, 1986]. Φαίνεται ότι ο μεθυλικός Hg μπορεί να σχηματιστεί στα εδάφη κάτω από μία ποικιλία συνθηκών, συμπεριλαμβανομένης και της καθαρής αβιοτικής μεθυλοποίησης [Rogers, 1977], η οποία σχετίζεται με το κλάσμα των φουλβικών οξέων ενός εδάφους. Ο Westling μελετώντας διαφορετικές μορφές Hg στις απορροές τυρφώνων (*peatland*) στη νότια και κεντρική Σουηδία διαπίστωσε μεγαλύτερη αναλογία μεθυλυδραργύρου στα στραγγισμένα τέλματα-*drained mires* (3,5-14,2%) από ότι στα μη αποστραγγισμένα τέλματα-*undrained mires* (2,0-5,7%) [Westling, 1991].

#### 1.10.6 Συγκέντρωση και κατανομή του Hg στα εδάφη

Στα περισσότερα εδάφη και ιδιαίτερα στα μη ρυπασμένα, η περιεκτικότητα σε Hg κυμαίνεται ανάλογα με το βάθος δειγματοληψίας. Η τακτική που ακολουθείται στα καλλιεργήσιμα εδάφη ομογενοποιεί το ανώτερο εδαφικό στρώμα (0-20 cm). Επομένως η σύγκριση δεδομένων από καλλιεργήσιμα και μη-καλλιεργήσιμα εδάφη είναι ανέφικτη εκτός και αν χρησιμοποιηθούν ομογενοποιημένα δείγματα από ίδια βάθη δειγματοληψίας. Αν συγκρίνονται όμως μη-ρυπασμένα, παρθένα εδάφη μεταξύ τους θα πρέπει απλώς να χρησιμοποιηθούν ίδια βάθη δειγματοληψίας ή ίδιοι εδαφικοί ορίζοντες [Andersson, 1979].

Στους Πίνακες A14 και A15 του Παραρτήματος A δίνονται κάποια επιλεγμένα βιβλιογραφικά δεδομένα για τυπικές συγκεντρώσεις Hg μη ρυπασμένων εδαφών. Κάποιες από τις μελέτες του Πίνακα A14 συμπεριλαμβάνουν καλλιεργήσιμα εδάφη που πιθανόν να έχουν επεξεργαστεί με οργανικά υδραργυρικά προϊόντα. Σε γενικές γραμμές όμως, τα δεδομένα του Πίνακα είναι αντιπροσωπευτικά για περιοχές που δεν έχουν επηρεαστεί από ανθρωπογενείς δραστηριότητες που θα ενίσχυαν τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη.

Τα οργανικά εδάφη συνήθως έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε Hg από ότι τα ανόργανα εδάφη [John *et al.*, 1975, Frank *et al.*, 1971]. Οι Låg και Steinness παρατήρησαν μία μεγάλη συσχέτιση ανάμεσα στον υδράργυρο και την οργανική ύλη στο ανώτερο στρώμα εδαφών από δασικές περιοχές [Låg & Steinnes, 1978a]. Ο Andersson χρησιμοποιώντας προφίλ μη ρυπασμένων εδαφών συμπέρανε ότι η συσχέ-



τιση ανάμεσα στον υδράργυρο και την οργανική ύλη των όξινων εδαφών είναι πολύ μεγάλη, ενώ στα ουδέτερα εδάφη ( $\text{pH} > 6$ ) που κυριαρχούν οι ενώσεις του  $\text{HgOHCl}$  και του  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  από το  $\text{HgCl}_2$ , ο υδράργυρος φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με τον σίδηρο από ότι με την οργανική ύλη [Steinnes, 1995]. Είναι πιθανό η σαφώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα Hg που ανιχνεύτηκε στα εδάφη των Ανατολικών Πολιτειών της Αμερικής, σε σύγκριση με τα εδάφη στις Δυτικές Πολιτείες, να οφείλεται σε διαφορές στην οργανική ύλη των εδαφών [Shacklette *et al.*, 1971].

Σε κάποιες μελέτες, όπως αυτή των Dudas και Pawluk σε *chernozemic* και *luvisolic* εδάφη από την Αλμπέρτα του Καναδά, ο υδράργυρος ήταν λιγότερος στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους από ότι στους βαθύτερους ορίζοντες [Dudas & Pawluk, 1976]. Η τάση αυτή είναι αναμενόμενη στα εδάφη εκείνα με μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και  $\text{pH} > 6$ . Παρόλα αυτά, οι McKeague και Kloosterman πραγματοποιώντας μία εκτεταμένη έρευνα σε παρθένα εδάφη από ολόκληρο τον Καναδά παρατήρησαν ότι σε περισσότερα από τα μισά δείγματα, ιδιαίτερα στα *podzolic* και *greysolic* εδάφη, οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες υδραργύρου ανιχνεύονταν στα επιφανειακά στρώματα και όχι στους βαθύτερους ορίζοντες [McKeague & Kloosterman, 1974].

Στα καλλιεργήσιμα εδάφη, τα επίπεδα Hg είναι σχετικά σταθερά μέσα στο αρόσιμο στρώμα (*plough layer*). Κάτω από αυτό το στρώμα παρατηρείται μία βαθμιαία ελάττωση προς τους βαθύτερους ορίζοντες μέχρι τις τιμές υποβάθρου των μητρικών πετρωμάτων [Andersson, 1979, Whitby *et al.*, 1978]. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί τα επίπεδα Hg στο επιφανειακό στρώμα να είναι παρόμοια με εκείνα του υπεδάφους [Mills & Zwarich, 1975].

Τα έλη τύρφης (*ombrotrophic peat bogs*) είναι ιδανικά για την μελέτη της μεταφοράς του Hg ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και τα οργανικά εδάφη που είναι καθ' όλα ανεξάρτητα από το υποκείμενο ανόργανο υλικό [Glooschenko & Capoblanco, 1982]. Από μία ερευνητική πυρηνοληψία που πραγματοποιήθηκε σε είκοσι διαφορετικούς τυρφώνες στη Νορβηγία προέκυψε ότι τα επιφανειακά στρώματα είχαν σταθερά πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε Hg από αυτό που ανιχνεύθηκε σε βάθος 50 cm [Steinnes, 1995]. Αυτό βέβαια δεν είναι ξεκάθαρο αν οφείλεται σε πρόσφατες αυξήσεις στην ατμοσφαιρική κατακρήμνιση Hg ή σε μία φυσική ανακατανομή του Hg μέ-

σα στο προφίλ της τύρφης. Παρατηρήθηκε ωστόσο ότι οι επιφανειακοί τυρφώνες στις νοτιότερες περιοχές της χώρας ήταν πιο «εμπλουτισμένοι» σε υδράργυρο από αυτούς στις πιο βόρειες περιοχές. Σημειώνεται βέβαια ότι στον πιο ανεπτυγμένο νότο υπάρχει μεγαλύτερη παραγωγή και μεταφορά ρύπων στην ατμόσφαιρα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η επιφανειακή συσσώρευση Hg οφείλεται κατά βάση σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Jensen και Jensen στην μελέτη τους πάνω σε χρονολογημένα καρότα τύρφης (*dated peat cores*) από τέλματα στην Σκανδιναβία [Jensen & Jensen, 1991].

#### 1.10.7 Ο Hg στο σύστημα εδάφους-φυτών

Η πρόσληψη του υδραργύρου από τα φυτά έχει αποτελέσει πολλές φορές αντικείμενο έρευνας [Adriano, 1986, Kaiser and Tölg, 1980]. Οι περισσότερες εργασίες εστιάζουν στις αγροτικές καλλιέργειες κάτω από ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες και ποσότητες Hg πολύ μεγαλύτερες από αυτές που ανιχνεύονται συνήθως σε κανονικές συνθήκες. Γενικότερα, η διαθεσιμότητα του Hg ενός εδάφους στα διάφορα φυτά είναι χαμηλή. Έχει παρατηρηθεί μάλιστα ότι ο υδράργυρος συσσωρεύεται στις ρίζες των φυτών, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ρίζες λειτουργούν μάλλον σαν ένα είδος φράγματος για τα φυτά [Gracey and Stewart, 1974a, Lindberg *et al.*, 1979].

Πειράματα για την πρόσληψη δισθενούς Hg<sup>+2</sup> από ένα διάλυμα καλλιέργειας (*solution culture*) σε ανώτερα φυτά έδειξαν την μεταφορά του υδραργύρου στους βλαστούς των φυτών, σε επίπεδα μεγαλύτερα του 0,1 mg/kg Hg στο εξωτερικό περιβλημά τους [Beauford *et al.*, 1977]. Βέβαια το κλάσμα του υδραργύρου που παρέμεινε στις ρίζες ήταν περίπου είκοσι φορές μεγαλύτερο από αυτό που ανιχνεύτηκε στους βλαστούς. Οι Lindberg *et al.* μελέτησαν την πρόσληψη Hg από φυτά σε καλλιεργήσιμα εδάφη που βρίσκονταν κοντά σε ένα ορυχείο Hg και βρήκαν ότι η περιεκτικότητα υδραργύρου στις ρίζες των φυτών ήταν άμεσα συνδεδεμένη με το εκχυλιζόμενο με NH<sub>4</sub>OAc κλάσμα του υδραργύρου στα εδάφη. Από την άλλη, η συγκέντρωση Hg στα υπέργεια τμήματα των φυτών φάνηκε να σχετίζεται περισσότερο με την πρόσληψη ατμών στοιχειακού Hg<sup>0</sup> από τα ίδια τα φύλλα των φυτών (*foliar uptake*). Ο στοιχειακός υδράργυρος είχε προέλθει από την εξάτμιση του Hg που υπήρχε στα εν λόγω εδάφη [Lindberg *et al.*, 1979].

Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν ότι οι διάφορες ενώσεις Hg που εφαρμόζονται σε κάποια υπέργεια τμήματα φυτών μπορούν πολύ εύκολα να μεταφερθούν και σε άλλα τμήματα των φυτών [Adriano, 1986]. Ο περιεχόμενος Hg στα φυτά που καλλιεργούνται σε σχετικά «καθαρά» εδάφη κυμαίνεται στο ίδιο εύρος με αυτό των εδαφών [Gracey and Stewart, 1974b]. Στην περίπτωση των δημητριακών, η περιεκτικότητα Hg στον σπόρο (*grain*) μπορεί να είναι 3-10 φορές μικρότερη από αυτήν στο άχυρο (*straw*). Μία εργασία αναφέρει ακόμα μικρότερες τιμές Hg (~1-2 ppb) στους σπόρους κριθαριού και σίτου [Läg and Steinnes, 1978b]. Ακόμα και σε αυτά τα πολύ χαμηλά επίπεδα Hg φαίνεται ότι η πρόσληψη ατμών Hg<sup>0</sup> από τα φύλλα μπορεί να είναι πολύ σημαντική για ένα φυτό.

## 1.11 Πρακτικές ελέγχου της ρύπανσης και νομοθεσίες

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, οι πηγές του Hg στην βίωση μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες. Οι δύο από αυτές τις κατηγορίες, που σχετίζονται με την φυσική κινητοποίηση και την επανακινητοποίηση του στοιχείου από παλαιότερες δραστηριότητες, δεν είναι απόλυτα κατανοητές και δεν μπορούν να περιοριστούν βάσει συγκεκριμένων μέτρων ελέγχου.

Οι άλλες δύο κατηγορίες που σχετίζονται με τις εκπομπές Hg από πρόσφατες ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορούν να ελεγχθούν και να περιοριστούν. Για την μείωση των εκπομπών αυτών απαιτείται:

- ✓ ελεγχόμενη διαχείριση των πρώτων υλών που περιέχουν εγκλείσματα Hg ή αντικατάστασή τους με άλλες πρώτες ύλες (αφορά την «ακούσια» χρήση Hg)
- ✓ μειωμένη χρήση του Hg σε προϊόντα ή διεργασίες (αφορά την «εκούσια» χρήση Hg).

Πιο συγκεκριμένα θα πρέπει να περιοριστεί η εξόρυξη Hg και η χρήση πρώτων υλών και προϊόντων που δημιουργούν αυξημένες εκπομπές Hg, να αντικατασταθούν (ή να μειωθούν) τα προϊόντα, οι διεργασίες και οι πρακτικές που εμπεριέχουν ή χρησιμοποιούν Hg με άλλες εναλλακτικές λύσεις, να ελεγχθούν οι εκπομπές Hg με *end-of-pipe* τεχνικές και τέλος να υπάρξει ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης των αποβλήτων Hg [UNEP, 2002].

Τα δύο πρώτα μέτρα είναι καθαρά «προληπτικά», ενώ τα δύο τελευταία είναι «μέτρα ελέγχου». Ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες μέτρων υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συγκεκριμένων τεχνικών και στρατηγικών για την μείωση των εκπομπών Hg στο περιβάλλον (Πίνακας A16, Παράρτημα A). Το κατά πόσο αυτές εφαρμόζονται στις διάφορες χώρες εξαρτάται από τις προτεραιότητες των εκάστοτε αρχών, την εκπαίδευση και την ενημέρωση σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους, το νομικό πλαίσιο, το κόστος, τα παρατηρούμενα οφέλη και άλλους παράγοντες [UNEP, 2002].

Οι σημαντικές επιπτώσεις του Hg στη δημόσια υγεία έχουν οδηγήσει στην οριοθέτηση επιτρεπτών ορίων στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα (Πίνακας A17, Παράρτημα A) ή επιτρεπτών ορίων έκθεσης στις διάφορες χημικές μορφές Hg (Πίνακας A18, Παράρτημα A), καθώς επίσης και στην θεσμοθέτηση συγκεκριμένων κανονισμών/νόμων για την βιομηχανική και εμπορική χρήση του μετάλλου στις διάφορες χώρες.

Για παράδειγμα στις ΗΠΑ, η λεγόμενη Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (USEPA) είναι η αρμόδια υπηρεσία για τη νομοθετική ρύθμιση και τήρηση Οδηγιών, όπως είναι η *Clean Air Act*, η *Clean Water Act*, η *Resource Conservation and Recovery Act* και η *Safe Drinking Water Act*, Οδηγιών που σχετίζονται με την διαχείριση της ρύπανσης Hg στην χώρα. Πιο συγκεκριμένα, η Οδηγία *Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act* του 1996 κατήργησε σταδιακά την χρήση του Hg στις μπαταρίες και προώθησε μία αποτελεσματική και οικονομικά εφικτή δράση για την διάθεση των χρησιμοποιημένων συσσωρευτών διαφόρων τύπων [USEPA, 2008]. Υπολογίστηκε μάλιστα ότι το 1995, η Βόρεια Αμερική συνέβαλε στο 11% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών Hg παγκοσμίως [IJC, 2004].

Αντίστοιχα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η οδηγία του *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)* καταργεί τον Hg από συγκεκριμένα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά προϊόντα και περιορίζει την ποσότητα Hg σε άλλα προϊόντα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 1.000 mg/kg [EC, 2002]. Τον Ιούλιο του 2007, η Ευρωπαϊκή Ένωση απαγόρευσε τον υδράργυρο και στις μη-ηλεκτρονικές συσκευές μέτρησης, όπως είναι τα θερμόμετρα και τα βαρόμετρα. Η απαγόρευση αυτή ισχύει μόνο για τις καινούργιες συσκευές και εξαιρεί μερικώς τον τομέα της υγείας, δίνοντας παράλληλα μία περίοδο χάριτος δύο χρόνων

στους κατασκευαστές βαρομέτρων [Jones, 2007]. Πιο συγκεκριμένα, η Νορβηγία είναι η πρώτη χώρα που απαγόρευσε ολοκληρωτικά την χρήση Hg στις βιομηχανίες της καθώς επίσης και την εισαγωγή/εξαγωγή υδραργυρούχων προϊόντων, ήδη από την 1/1/2008 [EU Business, 2007]. Αυτό οφείλεται σε μία μελέτη του 2002 σχετικά με τη ρύπανση που ανιχνεύτηκε στα ιζήματα αρκετών λιμνών της χώρας και η οποία οφείλετο προφανώς σε ανθρωπογενείς παράγοντες [Berg *et al.*, 2006].

Βέβαια και σε παγκόσμιο επίπεδο φαίνεται να υπάρχει ένα κοινό ενδιαφέρον και μία κοινή δράση απέναντι στον υδράργυρο. Το *UNEP Global Mercury Partnership* είναι μία πρωτοβουλία που ξεκίνησε εθελοντικά από κυβερνητικούς, μη-κυβερνητικούς, δημόσιους και ιδιωτικούς φορείς των Ενωμένων Εθνών, με απώτερο στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος από τις εισροές-εκπομπές του υδραργύρου και των ενώσεών του στη βιόσφαιρα [UNEP, 2009]. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε και η σύσταση της *Global Mercury Partnership Advisory Group* (Hg PAG), μίας επιστημονικής ομάδας 25 μελών, η οποία έχει αναλάβει την καθοδήγηση των κρατών σε συγκεκριμένους τομείς ρύπανσης, όπως είναι οι βιομηχανίες *chlor-alkali* και οι μονάδες εξόρυξης χρυσού. Σχετικά με τον χρυσό, η *Artisanal and Small Scale Gold Mining Partnership* (ASGMP) προωθεί πρακτικές προκειμένου μέχρι το 2017 να έχουν μειωθούν κατά 50% οι απαιτήσεις σε Hg των μονάδων ASGM. Στην πρώτη σύσκεψη της Hg PAG τον Απρίλιο του 2009 στην Γενεύη, πραγματοποιήθηκε και η παρουσίαση της *Zero Mercury Working Group* (ZMWG), μιας προσωρινής επιτροπής με αντικείμενο τον εφοδιασμό (*supply*) και την αποθήκευση (*storage*) του υδραργύρου παγκοσμίως. Στόχος της επιτροπής είναι να μειωθεί στο μισό ο εφοδιασμός του Hg παγκοσμίως, μέχρι το 2013 [UNEP, 2009]. Οι σχετικές οικονομικές έρευνες της UNEP είναι απόλυτα σαφείς: για κάθε κιλό Hg που «αφαιρείται» με επιτυχία από το περιβάλλον, το αντίστοιχο κέρδος από τα οφέλη στην κοινωνία, στο περιβάλλον και την δημόσια υγεία ανέρχεται σε παραπάνω από 12.500\$ [UNEP, 2009]!

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η UNEP έχει εκδώσει μία σύνοψη των δράσεων και των νομοθεσιών που ισχύουν σήμερα για τον υδράργυρο σε όλες τις χώρες του κόσμου [UNEP, 2002], ενώ παράλληλα έχει δημιουργήσει ένα σετ εργαλείων για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των μελλοντικών εκπομπών Hg στο περιβάλλον [UNEP, 2005]. Επιπλέον έχει συντάξει δύο

πολύ χρήσιμους οδηγούς για την μείωση των κατεξοχήν χρήσεων και εκπομπών του Hg στην βίοςφαιρα [UNEP, 2006] και την προστασία των διαφόρων πληθυσμιακών ομάδων από την έκθεση στο συγκεκριμένο στοιχείο [UNEP/WHO, 2008].

## 1.12 Σημερινή παραγωγή

Ο υδράργυρος που διατίθεται στην παγκόσμια αγορά προέρχεται από έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών πηγών. Σε αυτές περιλαμβάνονται [UNEP, 2002]:

- ❖ η εξόρυξη υδραργυρούχων ορυκτών που βρίσκονται στον φλοιό της γης
  - είτε ως κύριο προϊόν της εξορυκτικής δραστηριότητας
  - είτε ως παραπροϊόν της εξόρυξης ή του εξευγενισμού άλλων μετάλλων (Zn, Au, Ag) και ορυκτών
- ❖ η επεξεργασία ή δευτερογενής εξόρυξη «εξοφλημένων» μεταλλευμάτων που περιέχουν Hg
  - ❖ η ανάκτησή του από τον εξευγενισμό του φυσικού αερίου (ως παραπροϊόν)
  - ❖ η ανακύκλωσή του από προϊόντα και απόβλητα βιομηχανικών διεργασιών
  - ❖ τα κυβερνητικά αποθέματα (*stocks-inventories*)
  - ❖ τα ιδιωτικά αποθέματα βιομηχανιών (π.χ. *chlor-alkali*), μέρος των οποίων μπορεί να διατεθεί κάποια στιγμή στην αγορά

Αναφέρεται ότι η εξόρυξη των υδραργυρούχων ορυκτών χαρακτηρίζεται σαν ανθρωπογενής κινητοποίηση του Hg (*human mobilisation*), ενώ η ανακύκλωση και διάθεσή του από δημόσια-ιδιωτικά αποθεματικά χαρακτηρίζεται σαν ανθρωπογενής επανακινητοποίηση (*anthropogenic re-mobilisation*) του Hg που έχει ήδη εξορυχθεί από τη γη [UNEP, 2002].

Παρά την μείωση στην παγκόσμια κατανάλωση Hg, την προσφορά από ανταγωνιστικές αγορές και τις χαμηλές τιμές, η εξορυκτική δραστηριότητα για παραγωγή Hg παραμένει υψηλή σε πολλές χώρες στον κόσμο. Το 2005 η Κίνα ήταν η πρώτη παραγωγός χώρα, καλύπτοντας σχεδόν τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής του μετάλλου [BGS, 2009], ενώ μαζί με το Κιργιστάν, την Ισπανία και την Αλγερία αποτελούν τις κυρίαρχες παραγωγούς χώρες τα τελευταία χρόνια, με πολλά από τα μεταλλεία Hg να ανήκουν στα ίδια τα κράτη [UNEP, 2002]. Βεβαίως υπάρχουν αναφορές και για

μικρής κλίμακας εξορύξεις υδραργύρου στη Ρωσία (Σιβηρία), στην Μογγολία, στο Περού και στο Μεξικό. Αυτές οι μονάδες εξόρυξης εξυπηρετούν τοπικές ανάγκες για Hg, παραδείγματος χάρη σε περιπτώσεις μικρής κλίμακας εξόρυξης χρυσού (νόμιμης ή παράνομης). Είναι προφανές ότι η συγκεκριμένη παραγωγή Hg απαιτεί αφενός προσπελάσιμα κοιτάσματα και αφετέρου φτηνά εργατικά χέρια, προκειμένου να μπορεί να ανταγωνιστεί τις χαμηλές τιμές Hg που παρέχει το παγκόσμιο χρηματιστήριο εμπορευμάτων.

Μεγάλες ποσότητες Hg έχουν βρεθεί στην αγορά σαν αποτέλεσμα της συνεχούς αντικατάστασης και του κλεισίματος μονάδων παραγωγής *chlor-alkali* στην Ευρώπη και σε άλλες περιοχές του κόσμου. Αναλύσεις της αγοράς δείχνουν ότι από τα μέσα της δεκαετίας 1990's έχουν διακινηθεί παγκοσμίως 700-900 τόνοι ανακυκλωμένου Hg το χρόνο (ποσότητα που αντιστοιχεί στο 30% της αντίστοιχης πρωτογενούς παραγωγής), το μεγαλύτερο μέρος των οποίων έχει προέλθει από εγκαταστάσεις παραγωγής *chlor-alkali* [UNEP, 2002]. Η προτίμηση για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση του Hg έναντι της εξόρυξης νέων μεταλλευμάτων θεωρείται αμφίσημη και αρκετά πολύπλοκη. Και αυτό γιατί δεδομένων των κανόνων της αγοράς, η υπέρ-προσφορά ενός προϊόντος οδηγεί όχι μόνο σε μείωση της τιμής του αλλά επιπλέον ενθαρρύνει την συνεχή χρήση του και κατ' επέκταση την παραγωγή περισσότερων αποβλήτων.

Μέσα στην τρέχουσα δεκαετία και στο μέλλον, τεράστιες ποσότητες Hg θα διατεθούν στην αγορά από την μετατροπή και το κλείσιμο πολλών βιομηχανικών μονάδων *chlor-alkali* που χρησιμοποιούν τον υδράργυρο, σύμφωνα με το πρόγραμμα που έχουν θέσει πολλές Ευρωπαϊκές χώρες για τις συγκεκριμένες βιομηχανίες πριν το 2010. Υπολογίζεται ότι μόνο από την Ευρωπαϊκή Ένωση θα διοχετευτούν στην αγορά περισσότεροι από 13.000 τόνοι επιπρόσθετου Hg, ποσότητα που ισοδυναμεί με 6-12 χρόνια πρωτογενούς παραγωγής του μετάλλου. Σαν απάντηση σε αυτόν τον υπερκορεσμό της αγοράς, η *Euro Chlor*, που αντιπροσωπεύει την Ευρωπαϊκή *chlor-alkali* βιομηχανία, έχει έρθει σε συμφωνία με την *Miñas de Almadén* στην Ισπανία προκειμένου η τελευταία να αγοράσει την περίσσεια Hg από τις Δυτικο-Ευρωπαϊκές βιομηχανίες *chlor-alkali* και να τις διαθέσει η ίδια στην αγορά στην θέση του μεταλλεύματος που θα εξόρυζε υπό άλλες συνθήκες από τα μεταλλεία του *Almadén*. Όλες οι χώρες-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που ανήκουν στην *Euro Chlor* έχουν ήδη συμφω-

νήσει να πουλήσουν την περίσσεια τους σε Hg στο Almadén. Υπάρχουν δε προοπτικές να ακολουθήσουν την συμφωνία αυτή και οι περισσότερες από τις χώρες-παραγωγούς *chlor-alkali* της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Και ενώ η συμφωνία αυτή αντικατροπτίζει την υπεύθυνη προσπάθεια που γίνεται από τους συμβαλλόμενους για τη διαχείριση της περισσειας υδραργύρου, είναι πολλοί αυτοί που διατηρούν τις αμφιβολίες τους σχετικά με το που θα πουληθεί και πως θα χρησιμοποιηθεί αυτό το αποθεματικό [UNEP, 2002].

Κατά τον ίδιο τρόπο, πολλές είναι οι χώρες και οι κυβερνήσεις που έχουν συγκεντρώσει αποθεματικά Hg, τα διατηρούν και μπορούν μελλοντικά να τα διαθέσουν στην αγορά, εφόσον εγκριθεί από τις σχετικές αρχές. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση των ΗΠΑ που διατηρούν αποθεματικό 4.435 τόνων Hg. Η πώληση του κωλυσιεργεί από το 1994, δίχως να ληφθούν υπόψη οι εν δυνάμει περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες αυτού του αποθεματικού. Παλαιότερα, η πώληση κάποιων τέτοιων αποθεματικών είχε συμβάλει σημαντικά στον εφοδιασμό Hg στην εγχώρια αγορά της Αμερικής καθώς επίσης και στις εξαγωγές της. Υπολογίζεται ότι οι πωλήσεις της κυβέρνησης των ΗΠΑ, όσον αφορά το αποθεματικό της χώρας σε Hg, κάλυψε περίπου το 97% των εγχώριων απαιτήσεων της αγοράς την περίοδο 1990-1994 [USEPA, 1997, Maxson and Vonkeman, 1996].

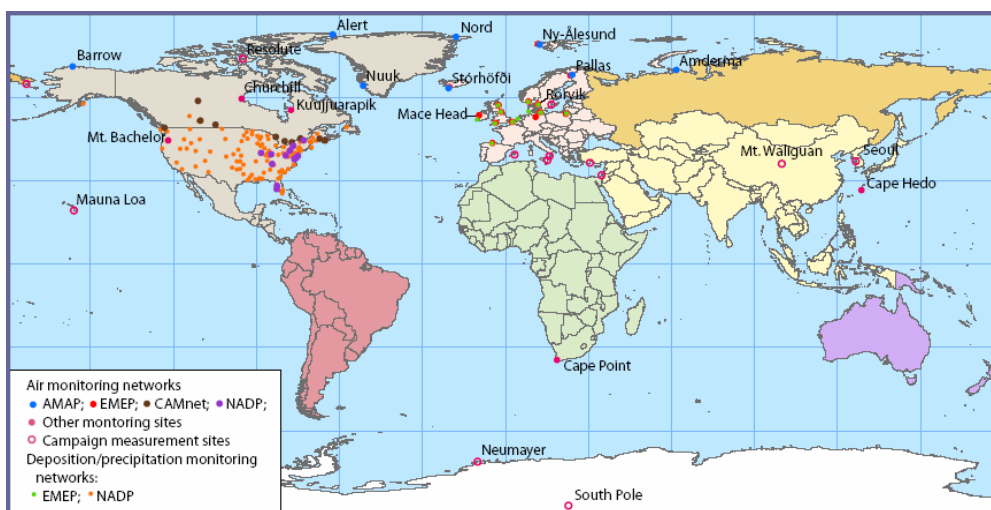
### 1.13 Μελλοντικές προβλέψεις

Για την πρόβλεψη των μελλοντικών εκπομπών Hg στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιούνται δεδομένα από διάφορους περιφερειακούς και εθνικούς σταθμούς ελέγχου, οι οποίοι είναι διασκορπισμένοι σε διάφορα μέρη του κόσμου. Οι σταθμοί αυτοί ανήκουν σε δίκτυα, όπως είναι το *Arctic Monitoring and Assessment Programme* (AMAP), το *LRTAP Convention's European Monitoring and Evaluation Programme* (EMEP), το *Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network* (CAMNet) και το *National Atmospheric Deposition Programme* (NADP) [UNEP, 2008].

Οι περισσότεροι σταθμοί ελέγχου εντοπίζονται στην Ευρώπη και στη Β. Αμερική, ενώ πρόσφατα έχουν τεθεί σε λειτουργία σταθμοί στην Κίνα, στην Ιαπωνία και



στη Ν. Κορέα. Στο νότιο ημισφαίριο υπάρχει μόνο ένας σταθμός ελέγχου στη Ν. Αφρική (Σχήμα 14).



Σχήμα 14: Σταθμοί και δίκτυα ατμοσφαιρικού ελέγχου των εκπομπών Hg. (Πηγή: UNEP 2008)

Τα δεδομένα που συλλέγουν οι σταθμοί αυτοί σχετίζονται με μετρήσεις αέριου (*gaseous*) και ολικού σωματιδιακού (*total particulate*) Hg στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 15). Σε συνδυασμό με μετρήσεις Hg σε καρότα λιμναίων ιζημάτων, τύρφης και πάγου, οι επιστήμονες μπορούν να εξάγουν χρήσιμα συμπεράσματα για τα επίπεδα υδραργύρου στο παρελθόν και σήμερα και ως εκ τούτου να εκτιμήσουν τις σύγχρονες ανθρωπογενείς πηγές του στοιχείου στην βίοςφαιρα. Παράλληλα τους δίνεται η δυνατότητα να κατανοήσουν την δυναμική της μεταφοράς, των μετασχηματισμών και της εναπόθεσης του Hg στην ατμόσφαιρα, σε τοπική, περιφερειακή και παγκόσμια κλίμακα και να υπολογίσουν τα επίπεδα των μελλοντικών εκπομπών βάσει μοντέλων [UNEP, 2008].



Σχήμα 15: Δειγματολήπτης υγρού εναποτιθέμενου Hg στο σταθμό του Sequoia National Park Mercury Deposition Network, στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ. (Πηγή: UNEP, 2008)

Στον Πίνακα A19 του Παραρτήματος A δίνονται δεδομένα ατμοσφαιρικών εκπομπών Hg ανά ήπειρο και ανά είδος πηγής για το 2005. Στον ίδιο Πίνακα καταγράφονται και οι συνολικές εκπομπές της Ελλάδας και της Κύπρου την χρονιά αυτή.

Στους Πίνακες A20, A21 και A22 του Παραρτήματος A δίνονται οι προβλέψεις των επιστημόνων για τις αντίστοιχες συνολικές εκπομπές Hg για το 2020, βάσει τριών διαφορετικών σεναρίων (Πίνακας A23, Παράρτημα A). Το σενάριο SQ (*“status quo” scenario*) βασίζεται στην αύξηση της παραγωγικότητας των κρατών και των αναγκών τους για Hg και στην διατήρηση των ίδιων πρακτικών ελέγχου εκπομπών που ισχύουν και σήμερα. Αντίστοιχα, το σενάριο EXEC (*“extended emissions control” scenario*) προϋποθέτει ότι τα διάφορα κράτη θα εφαρμόσουν εκτενέστερο έλεγχο στις εκπομπές Hg, χρησιμοποιώντας καλύτερες τεχνολογίες ελέγχου. Τέλος, το σενάριο MFTR (*“maximum feasible technological reduction” scenario*) υπολογίζει τις ατμοσφαιρικές εκπομπές Hg σύμφωνα με τις βέλτιστες δυνατές τεχνολογίες ελέγχου των εκπομπών και θεωρώντας τον παράγοντα του κόστους δευτερεύοντα. Και τα τρία σενάρια έχουν προκύψει μέσα από τον συνδυασμό πολλών παραμέτρων όπως είναι η ανάπτυξη της οικονομίας των κρατών, η εφαρμογή συγκεκριμένων τεχνολογιών για την μείωση των εκπομπών Hg και η εφαρμογή συγκεκριμένων νομοθεσιών για τον περιορισμό της χρήσης Hg σε προϊόντα και διεργασίες. Με βάση τα παραπάνω έχουν υπολογιστεί και οι αντίστοιχες μελλοντικές εκπομπές Hg στην Ελλάδα και την Κύπρο [UNEP, 2008].

## Κεφάλαιο 2:

# Πειραματική Διαδικασία

### 2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία επιφανειακών εδαφικών υλικών και θαλάσσιων ιζημάτων από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Στόχος ήταν ο προσδιορισμός του συνολικού υδραργύρου σε δείγματα που προέρχονται από θεωρητικά «ρυπασμένες» και «μη ρυπασμένες» (φυσιολογικές τιμές υποβάθρου) περιοχές της χώρας, προκειμένου να προσδιοριστεί η ανθρωπογενής προέλευση του συγκεκριμένου στοιχείου στις περιοχές ενδιαφέροντος. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα δώσει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την σοβαρότητα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που επιφέρουν οι διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τα τέλη του καλοκαιριού του 2008 περιλάμβανε συνολικά 27 αντιπροσωπευτικά δείγματα από διάφορες περιοχές της Κρήτης και της Αττικής (Σχήμα 16).



Σχήμα 16: Οι θέσεις δειγματοληψίας στην Αττική και στην Κρήτη.

Η συλλογή και μεταφορά των δειγμάτων έγινε με σπάτουλα και σακούλες από πλαστικό υλικό, προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος επιμόλυνσης των δειγμάτων. Για τα μεν εδάφη χρησιμοποιήθηκε ο ανώτερος επιφανειακός ορίζοντας (~15 cm), ενώ για τα θαλάσσια ιζήματα συλλέχθηκε υλικό μέσα και έξω από το νερό. Όλα τα σημεία δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν γεωγραφικά χρησιμοποιώντας την τεχνολογία του GPS. Τα δείγματα από την Κρήτη κωδικοποιήθηκαν με A<sub>i</sub> (Ακρωτήρι), C<sub>i</sub> (Χανιά), P<sub>i</sub> (Παλαιόχωρα) και S<sub>i</sub> (Σούδα) και αυτά από την Αττική με L<sub>i</sub> (Λαύριο). Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί δίνεται μία σύντομη περιγραφή του είδους των δειγμάτων και των θέσεων δειγματοληψίας.

*Πίνακας 1:* Δείγματα και θέσεις δειγματοληψίας.

Α/Α	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	WGS 84	
			λ (east)	φ (north)
1	A1	Ακρωτήρι - Τερσανάς (κοντά στην παραλία)	24° 03' 46'' 70320	35° 32' 54'' 80808
2	A2a	Ακρωτήρι - Τερσανάς (θαλάσσιο ιζήμα)	24° 04' 57'' 94691	35° 34' 01'' 82673
3	A2b	Ακρωτήρι - Τερσανάς (έδαφος)	24° 04' 57'' 94691	35° 34' 01'' 82673
4	C1	Χανιά - Κλαδισός (θαλάσσιο ιζήμα)	24° 00' 06.00''	35° 30' 43.00''
5	C2a	Χανιά - παλιό λιμάνι (άμμος από πυθμένα)	24° 01' 22.70''	35° 31' 10.40''
6	C2b	Χανιά - παλιό λιμάνι (άμμος από ρηχά)	24° 01' 22.70''	35° 31' 10.40''
7	C3a	Χανιά - Ταμπακαριά (άμμος)	24° 02' 44.40''	35° 31' 22.30''
8	C3b	Χανιά - Ταμπακαριά (έδαφος)	24° 02' 44.40''	35° 31' 22.30''
9	L1	Λαύριο (απόβλητα Γαλλικής Εταιρείας)	24° 03' 02.10''	37° 43' 43.50''
10	L2	Λαύριο (άμμος από την παραλία του Θορικού)	24° 03' 16.00''	37° 44' 04.50''
11	L3	Λαύριο (έδαφος από αμπέλι πλησίον ΔΕΗ)	24° 03' 42.90''	37° 44' 30.00''
12	L4	Λαύριο (άμμος από κολπίσκο Θορικού)	24° 04' 29.90''	37° 44' 40.10''
13	L5	Αυλάκι - Πόρτο Ράφτη (ιζήμα από λασπόλουτρα)	24° 02' 11.04''	37° 52' 04.80''

Α/Α	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	WGS 84	
			λ (east)	φ (north)
14	P1a	Παλαιόχωρα - Κουντούρα (θαλάσσιο ίζημα)	23° 37' 13.00''	35° 13' 57.00''
15	P1b	Παλαιόχωρα - Κουντούρα (έδαφος)	23° 37' 13.00''	35° 13' 57.00''
16	P2	Παλαιόχωρα - Κουντούρα (κοντά στην ακτή)	23° 37' 36.00''	35° 13' 58.00''
17	P3	Παλαιόχωρα - Βόλακας (άμμος)	23° 40' 06.00''	35° 14' 14.00''
18	P4	Παλαιόχωρα - λιμάνι (ίζημα)	23° 41' 00.00''	35° 13' 49.00''
19	S1a	Σούδα - παραλία (ίζημα με φύκια)	24° 04' 10'' 34983	35° 29' 21'' 27389
20	S1b	Σούδα - παραλία (έδαφος)	24° 04' 10'' 34983	35° 29' 21'' 27389
21	S2	Σούδα - λιμάνι (ίζημα πυθμένα)	24° 04' 22'' 22173	35° 29' 26'' 72017
22	S3a	Σούδα - ευρύτερος κόλπος (ίζημα πυθμένα)	24° 09' 26'' 81614	35° 27' 53'' 30155
23	S3b	Σούδα - ευρύτερος κόλπος (έδαφος)	24° 09' 26'' 81614	35° 27' 53'' 30155
24	S4	Μαράθι (έδαφος από οικόπεδο)	24° 10' 25.10''	35° 30' 19.90''
25	S5	Μαράθι (άμμος από παραλία)	24° 10' 32.40''	35° 30' 19.90''
26	S6a	Μαράθι (άμμος από κολπίσκο)	24° 10' 37.60''	35° 30' 17.70''
27	S6b	Μαράθι (έδαφος από κολπίσκο)	24° 10' 37.60''	35° 30' 17.70''

Μετά την ασφαλή μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο ακολούθησε η σχετική προετοιμασία τους για την διεξαγωγή των απαιτούμενων αναλύσεων. Καταρχήν απομακρύνθηκαν όλα τα κλαδάκια, οι ρίζες, τα φύλλα και τα κελύφη οστράκων που υπήρχαν στα δείγματα. Κατόπιν έγινε μία πρώτη θραύση των υλικών σε αχάτινο γουδί, ακολούθησε η ξήρανσή τους σε φούρνο στους 40 °C για 48 h και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η λειοτρίβησή τους στους πλανητικούς μύλους του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Τα ομογενοποιημένα πλέον δείγματα συλλέχθηκαν και φυλάχθηκαν εκ νέου σε πλαστικές αεροστεγείς σακούλες σαν αποθεματικό υλικό.

## 2.2 Προσδιορισμός ορυκτολογίας με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRD)

Η ορυκτολογία των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Κόνεως Ακτίνων-X (Powder X-Ray Diffraction, XRD) στη συσκευή D8 Advance Bruker του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Σχήμα 17). Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται ευρέως για τον χαρακτηρισμό ανόργανων κρυσταλλικών υλικών, όπως είναι τα πετρώματα, τα ορυκτά, τα ιζήματα και άλλα γεωλογικά υλικά. Μπορεί να προσδιορίζει με ακρίβεια το είδος και την αναλογία των κρυσταλλικών φάσεων που εμπεριέχονται σε ένα δείγμα, ενώ παράλληλα δίνει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων και το περιεχόμενό των δειγμάτων σε άμορφη φάση.



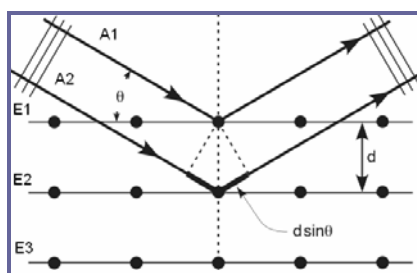
Σχήμα 17: Η συσκευή D8 Advance Bruker. (Πηγή: διαδίκτυο)

Η κρυσταλλογραφία των ακτίνων-X (X-ray crystallography) βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μιας δέσμης ακτίνων-X πάνω σε κρυστάλλους. Ο Bragg ερμήνευσε, κατά απλούστερο τρόπο, την περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους σαν ανάκλαση ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου [Skoog et al., 1998]. Θεωρείται λοιπόν ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα μεταξύ τους και διαδέχεται το ένα το άλλο στην ίδια πάντα απόσταση  $d$ . Η ανάκλαση των ακτίνων-X στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης της προσπίπτουσας δέσμης στον κρύσταλλο, η οποία διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων προτού απορροφηθεί.

Εάν E1, E2, E3 τα παράλληλα και ισαπέχοντα κατά απόσταση d πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου και A1, A2, δύο παράλληλες ακτίνες-X μήκους κύματος λ, οι οποίες προσπίπτουν υπό γωνία θ (Σχήμα 18), τότε για τάξη ανάκλασης n θα ισχύει η γνωστή εξίσωση του Bragg:

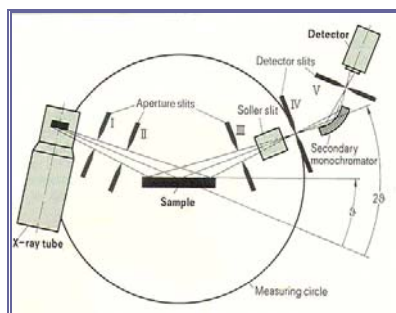
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta \mu \theta$$

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X καθιστά δυνατή την απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν στα πλεγματικά επίπεδα hkl διαφόρων d, σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Για γνωστά λ και θ, προσδιορίζονται οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d και με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF (Powder Diffraction File) γίνεται η ταυτοποίηση όλων των κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν στο δείγμα [Skoog *et al.*, 1998].



Σχήμα 18: Ανάκλαση ακτίνων-X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. (Πηγή: διαδίκτυο)

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X, κάποιες από τις οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 19 που ακολουθεί, είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος [Skoog *et al.*, 1998].



Σχήμα 19: Η διάταξη εστιασμού των ακτίνων-X. (Πηγή: διαδίκτυο)

Τα προς ανάλυση δείγματα τοποθετήθηκαν σε μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα μεταλλικών πλακιδίων, σε ποσότητα περίπου 1 g. Τα επίπεδα παρασκευάσματα που προέκυψαν τοποθετήθηκαν στη συνέχεια στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Σημειώνεται ότι το επίπεδο του παρασκευάσματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ο απαριθμητής περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min, ενώ ταυτόχρονα το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min. Αυτό εξυπηρετεί προκειμένου ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια πάντα γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται σε συγκεκριμένους κόκκους και ταυτόχρονα πληρεί την εξίσωση του Bragg [Skoog *et al.*, 1998].

Για τους προσδιορισμούς της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία CuKα (~ 1,54 Å), σε συνθήκες λειτουργίας της γεννήτριας στα 35 kV και 35 mA, ενώ το φάσμα σάρωσης (γωνία 2θ) κυμάνθηκε από τις 3° έως τις 70°. Αναφέρεται τέλος, ότι η ποιοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό Diffrac Plus και η αντίστοιχη ποσοτική ανάλυση με το λογισμικό Autoquan.

## **2.3 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)**

Ο προσδιορισμός του συνολικού υδραργύρου των δειγμάτων και του αντίστοιχου περιεχομένου τους σε 43 κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε στο Διεθνές Επιστημονικό Εργαστήριο της OMAC, στην Ιρλανδία. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Εργαστηρίου τα ξηραμένα, ομογενοποιημένα στερεά δείγματα διαλυτοποιήθηκαν εν θερμώ με βασιλικό νερό (*aqua regia* HNO<sub>3</sub>:HCl, 1:3) και κατόπιν αναλύθηκαν με την μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας με Επαγωγικώς Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων ενδιαφέροντος.



Η ICP-MS αποτελεί μία πολύ διαδεδομένη μέθοδο φασματομετρίας μάζας, η οποία εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό στοιχείων σε συγκεντρώσεις της τάξεως των ppb ή και ppt. Βασίζεται στον συνδυασμό του επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος για την δημιουργία ιόντων (ιονισμός) και της φασματομετρίας μάζας για τον διαχωρισμό και την ανίχνευση των παραγόμενων ιόντων (Σχήμα 20). Τα σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και η δυνατότητα του ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών διαφορετικών στοιχείων σε μία μόνο ανάλυση, σε αντίθεση με άλλες τεχνικές όπως η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής (Atomic Adsorption Spectrometry, AAS – Atomic Emission Spectrometry, AES) που μπορούν να προσδιορίζουν ένα μόνο στοιχείο κάθε φορά. Επιπλέον η μέθοδος του ICP-MS μπορεί να εφαρμοστεί και στον ισοτοπικό διαχωρισμό επιλεγμένων ιόντων [Skoog *et al.*, 1998].



Σχήμα 20: Επιστημονικό όργανο ICP-MS. (Πηγή: διαδίκτυο)

Το επαγωγικώς συζευγμένο πλάσμα (*inductively coupled plasma*) είναι ένα πλάσμα που περιέχει αρκετή ποσότητα ιόντων και ηλεκτρονίων ώστε το παραγόμενο αέριο να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο. Το πλάσμα που χρησιμοποιείται στις φασματοχημικές αναλύσεις είναι απαραίτητως ηλεκτρικά ουδέτερο, με κάθε θετικό φορτίο ιόντος να ισορροπείται από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Στο πλάσμα αυτό, τα θετικά ιόντα είναι σχεδόν όλα μονοσθενή ενώ υπάρχουν και ελάχιστα αρνητικά ιόντα. Συνεπώς, σε κάθε μονάδα όγκου του πλάσματος υπάρχουν σχεδόν ίσες ποσότητες ιόντων και ηλεκτρονίων.

Το επαγωγικώς συζευγμένο πλάσμα που χρησιμοποιείται στην φασματομετρία σχηματίζεται μέσα σε μία συσκευή πυράκτωσης (*torch*) που αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία. Το τέλος της συσκευής αυτής είναι τοποθετημένο μέσα σε ένα επαγωγικό πηνίο που διαρρέεται από εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Ανάμεσα στους δύο εξωτερικούς σωλήνες της συσκευής πυράκτωσης εισάγε-

ται αέριο αργό (συνήθως 14-18 L/min), ενώ ένας ηλεκτρικός σπινθήρας που εφαρμόζεται για σύντομο χρονικό διάστημα εισάγει ελεύθερα ηλεκτρόνια στο ρεύμα του αερίου. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο του πηνίου και επιταχύνονται τότε σε μία κατεύθυνση και τότε σε άλλη, ανάλογα με τις υψηλής συχνότητας εναλλαγές του πεδίου ( $\sim 27,12 \cdot 10^6$  cycles per second). Τα επιταχυνόμενα πλέον ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του αργού, με αποτέλεσμα οι συγκρούσεις αυτές να προκαλούν κάποιες φορές τον διαχωρισμό ενός ηλεκτρονίου από τα άτομα του αργού και την δημιουργία ιόντων. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται επιταχύνονται και αυτά με τη σειρά τους από τις υψηλής συχνότητας εναλλαγές του μαγνητικού πεδίου. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι ο ρυθμός απελευθέρωσης νέων ηλεκτρονίων από τις συγκρούσεις να ισορροπηθεί από τον ρυθμό επανένωσης των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του αργού (από άτομα Ag που έχουν ήδη χάσει ένα ηλεκτρόνιο). Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός πλάσματος που αποτελείται κυρίως από άτομα αργού και σε ένα μικρότερο ποσοστό από ελεύθερα ηλεκτρόνια και ιόντα αργού. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι πολύ υψηλή και αγγίζει τα 10.000 K [Skoog *et al.*, 1998].

Το επαγωγικώς συζευγμένο πλάσμα συντηρείται μέσα στη συσκευή πυράκτωσης επειδή η ροή του αερίου ανάμεσα στους δύο εξωτερικούς σωλήνες της κρατάει το πλάσμα μακριά από τα τοιχώματά της. Μία δεύτερη ροή αργού ( $\sim 1$  L/min) εισάγεται συνήθως ανάμεσα στον κεντρικό και στον ενδιάμεσο σωλήνα της συσκευής πυράκτωσης προκειμένου το παραγόμενο πλάσμα να διατηρείται μακριά από την έξοδο του κεντρικού σωλήνα. Τέλος, μία τρίτη ροή αερίου αργού ( $\sim 1$  L/min) εισάγεται στον κεντρικό σωλήνα της διάταξης. Αυτό το τελευταίο ρεύμα αερίου διέρχεται μέσα από το κέντρο του πλάσματος και δημιουργεί ένα κανάλι που είναι ψυχρότερο από το περιβάλλον πλάσμα, αλλά εξακολουθεί να είναι πολύ θερμότερο από μία χημική φλόγα (*chemical flame*). Τα προς ανάλυση υγρά δείγματα εισάγονται στον κεντρικό σωλήνα με την μορφή νεφελώματος, μέσω ενός ψεκαστήρα (*nebulizer*).

Μόλις μία σταγόνα του δείγματος εισέλθει στο κεντρικό κανάλι του πλάσματος ICP, εξατμίζεται και διασπάται στα άτομα από τα οποία αποτελείται. Στις θερμοκρασίες που επικρατούν στο πλάσμα, ένα σημαντικό ποσοστό των ατόμων πολλών χημικών στοιχείων χάνουν τα ασθενώς συνδεδεμένα ηλεκτρόνια τους και σχηματίζουν μονοσθενή ιόντα. Τα τελευταία εξέρχονται μέσα από μία σειρά κώνων σε έναν

φασματογράφο μάζας, που είναι συνήθως ένα τετράπολο (*quadrupole*) και διαχωρίζει τα ιόντα με βάση την αναλογία μάζας/φορτίου. Τέλος, ένας ανιχνευτής αποδίδει στο εκάστοτε ιοντικό σήμα το αντίστοιχο μέγεθος, ανάλογα με τις ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις στοιχείων [Skoog *et al.*, 1998].

Για τον έλεγχο της ποιότητας και της ακρίβειας των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο της OMAC χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα Πρότυπα Δείγματα Αναφοράς. Τα δύο πρώτα δείγματα -το GXR2 με περιεκτικότητα 2,9 mg/kg Hg και το GXR6 με περιεκτικότητα 0,068 mg/kg Hg- ήταν Πρότυπα Εδαφικά Δείγματα (*Standard Reference Soil Samples*) από την Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ και ακολούθησαν την ίδια πειραματική διαδικασία που ακολούθησαν και τα 27 συλλεχθέντα δείγματα (ξήρανση, λειοτρίβηση, διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό). Τα GXR2 και GXR6 ανήκουν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και στάλθηκαν μαζί με τα προς ανάλυση δείγματα στο Εργαστήριο της OMAC. Τα άλλα δύο δείγματα -το In-house Standard ICP-5 με περιεκτικότητα 50 mg/kg Hg και το Standard Till-4 με περιεκτικότητα 0,039 mg/kg Hg- ήταν Πρότυπα Αναφοράς (*Standard Materials*) του οργάνου ICP-MS που χρησιμοποιεί το Εργαστήριο της OMAC και ανήκουν στο εν λόγω Εργαστήριο.

Αναφέρεται ότι το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης του οργάνου για τον υδράργυρο είναι τα 5 μg/kg (ppb), ενώ από τις αναλύσεις προέκυψε ότι τα ποσοστά ανάκτησης (*recovery percentages*) και των τεσσάρων Πρότυπων Δειγμάτων Αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεγαλύτερα του 95%. Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας πραγματοποιήθηκαν τυχαία διπλές αναλύσεις (*duplicated samples*), ενώ παράλληλα διεξήχθησαν και τυφλοί προσδιορισμοί (*reagent blanks*). Οι περιεκτικότητες ανήχθησαν στην στερεή ξηρή μάζα των δειγμάτων, ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων ολοκληρώθηκε με τα λογισμικά του Microsoft Office Excel 2003 και του Minpet 2.02 Software.

## **2.4 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)**

Για τον προσδιορισμό του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή CHNS-O Analyzer, Flash

2000 Organic Elemental Analyzer της Ερευνητικής Μονάδας Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Σχήμα 21). Στόχος ήταν η διερεύνηση της συσχέτισης του TOC κάθε δείγματος με την αντίστοιχη περιεκτικότητα σε Hg.

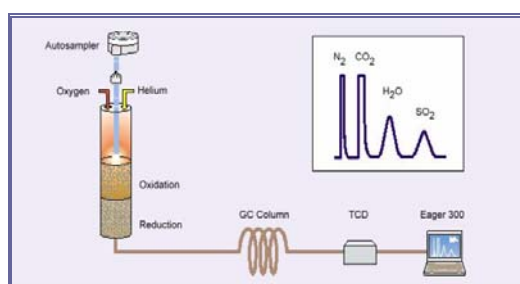
Για την υλοποίηση της ανάλυσης χρειάστηκε μία σχετική προετοιμασία των δειγμάτων, η οποία περιλάμβανε την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα από τις υπάρχουσες ορυκτολογικές φάσεις. Πιο συγκεκριμένα μετά την ξήρανση όλων των δειγμάτων στους 45 °C για 48 h, ζυγίστηκε με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ποσότητα της τάξεως του 0,5 g, ενώ προσδιορίστηκε και η μάζα των διηθητικών χαρτιών No 5 που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος (1:2) που προστέθηκε εν θερμώ στα δείγματα, προκειμένου να διασπαστούν όλα τα ανθρακικά ορυκτά και να απομείνει έτσι μόνο ο οργανικός άνθρακας. Μετά το πέρας του αναβρασμού, προστέθηκε περίσσεια από το υδροχλωρικό οξύ και κατόπιν τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, μέχρι το pH του διηθήματος να φτάσει το 5,5-6. Τα δείγματα μαζί με τα διηθητικά χαρτιά οδηγήθηκαν εκ νέου στο φούρνο στους 45 °C για 48 h και μετά ζυγίστηκαν για άλλη μια φορά προκειμένου να υπολογιστεί η σχετική απώλεια της μάζας από την επίδραση του υδροχλωρικού οξέος.



**Σχήμα 21:** Η συσκευή CHNS-O Analyzer, Flash 2000. (Πηγή: διαδίκτυο)

Στα επεξεργασμένα πλέον δείγματα προσδιορίστηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας. Για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία πρότυπα δείγματα EDTA με περιεκτικότητες 2,06%, 4,10% και 6,00% C αντίστοιχα. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη ζύγιση μίας πολύ μικρής ποσότητας δείγματος (της τάξεως των 15 mg) με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και την μεταφορά της ποσότητας αυτής μέσα σε ειδικές μικρές κάψουλες από κασίτερο (SN Capsules

Pressed Light Weight, 8x5mm, BN/142127). Οι κάψουλες τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα και το διερχόμενο θερμό ρεύμα  $O_2$  καίει το δείγμα που υπάρχει μέσα σε αυτές. Τα αέρια της καύσης -τα παραγόμενα οξείδια- συλλέγονται και οδηγούνται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα όπου διασπώνται και μετατρέπονται σε άτομα που διαχωρίζονται στη συνέχεια μέσα σε μία χρωματογραφική στήλη, η οποία στο τέλος της συνδέεται με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας [Thermo Electron, 2004, Schumacher, 2002]. Από τα αντίστοιχα εμβαδά στο προκύπτον χρωματογράφημα προσδιορίζεται και το συνολικό N, H, C και S των δειγμάτων (Σχήμα 22).



Σχήμα 22: Αναλυτική διάταξη του οργάνου για τον προσδιορισμό CHNS. (Πηγή: διαδίκτυο)

## 2.5 Διαδοχικές εκχυλίσεις

Για την διερεύνηση της κατανομής του υδραργύρου στα διάφορα κλάσματα των εδαφικών και θαλάσσιων ιζημάτων διεξήχθησαν δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων (*sequential leaching*). Στόχος ήταν να αξιολογηθεί σε ποιο κλάσμα των δειγμάτων είναι δεσμευμένος ο περισσότερος υδράργυρος (ευδιάλυτο, ανθρακικό, οξείδια Fe-Mn, οργανική ύλη, υπόλειμμα) και αν υπάρχει κάποια κοινή τάση που να χαρακτηρίζει όλα τα δείγματα, όσον αφορά την συγκράτηση του Hg. Στην εν λόγω πειραματική διαδικασία υπεβλήθησαν μόνο τρία από τα συνολικά 27 δείγματα, αυτά δηλαδή στα οποία είχαν ανιχνευτεί και οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες Hg. Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα της ανάλυσης του ICP-MS, τα δείγματα C2a και S3b από την Κρήτη και το δείγμα L2 από την Αττική ήταν αυτά με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Hg. Σε αυτά τα τρία δείγματα πραγματοποιήθηκαν και οι δοκιμές των διαδοχικών εκχυλίσεων, οι οποίες έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ενώ οι απαραίτητες αναλύσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων Hg πραγματοποιήθηκαν στο όργανο ICP-MS του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Με τις διαδοχικές εκχυλίσεις επιτυγχάνεται η διαλυτοποίηση ενός ή περισσοτέρων συστατικών ενός σύνθετου στερεού μίγματος με κατάλληλους διαλύτες. Είναι ευνόητο ότι η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται από την διαλυτότητα της διαχωριζόμενης ουσίας στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, ενώ τα ποσοστά που προκύπτουν σχετίζονται με συγκεκριμένα κλάσματα του αρχικού στερεού μίγματος, στα οποία ήταν δεσμευμένη/προσροφημένη η διαχωριζόμενη ουσία.

Στην παρούσα έρευνα, οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερα στάδια, ενώ στο τέλος διεξήχθη και η ολική διαλυτοποίηση των αντίστοιχων υπολειμμάτων τους (Πίνακας 2). Καταρχήν ζυγίστηκαν συγκεκριμένες ποσότητες από το κάθε δείγμα, οι οποίες τοποθετήθηκαν μέσα στους ειδικούς δειγματοφορείς της φυγόκεντρου Biofuge 22R, Heraeus Sepatech του Εργαστηρίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η πρώτη εκχύλιση με διάλυμα KCl 1 N, σε αναλογία στερεού/διαλύματος 1/8. Μετά από 2 h στον οριζόντιο αναταράκτη, έγινε φυγοκέντρωση των δειγμάτων στις 7.000 rpm για 15 min και κατόπιν διήθηση με ηθμό No 5. Τα διηθήματα που προέκυψαν φυλάχθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια και οδηγήθηκαν για μέτρηση.

*Πίνακας 2:* Πειραματική διαδικασία των δοκιμών σταδιακών εκχυλίσεων.

1η Εκχύλιση (ευδιάλυτα)	2η Εκχύλιση (ανθρακικά)	3η Εκχύλιση (οξειδία Fe-Mn)	4η Εκχύλιση (οργανική ύλη)	Ολική διαλυτοποίηση υπολειμμάτων (υπόλειμμα)
<b>KCl 1 N</b>	<b>CH<sub>3</sub>COONa 1 M</b>	<b>HONH<sub>3</sub>Cl 0,04 M</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> και 3-4 σταγόνες πυκνό υπερκαθαρό <b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>10 mL HNO<sub>3</sub> + 30 mL HF</b> , εξάτμιση μέχρι ξηρού
αναλογία στερεού/διαλύματος 1/8	αναλογία στερεού/διαλύματος 1/8	αναλογία στερεού/διαλύματος 1/10	αναλογία στερεού/διαλύματος 1/5	<b>10 mL HNO<sub>3</sub> + 30 mL HF</b> , εξάτμιση μέχρι ξηρού
ανατάραξη για 2 h	ρύθμιση pH~4,8-5,0 με προσθήκη CH <sub>3</sub> COOH	ρύθμιση pH~2,5-3,0 με προσθήκη CH <sub>3</sub> COOH	υδατόλουτρο (65-70 °C) για 2 h	<b>5 mL HNO<sub>3</sub> + 5 mL HCl</b> , εξάτμιση μέχρι ξηρού
φυγοκέντρωση και διήθηση	ανατάραξη για 2 h	υδατόλουτρο (60-65 °C) για 3 h	<b>αραιωμένο H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50%</b>	<b>5 mL HNO<sub>3</sub> + 5 mL HCl</b> , αραιώση στα 30 mL και εξάτμιση μέχρι τα 15 mL
	φυγοκέντρωση και διήθηση	φυγοκέντρωση και διήθηση	αναλογία στερεού/διαλύματος 1/4	διήθηση
			υδατόλουτρο (65-70 °C) για 2 h	τελική αραιώση στα 25 mL
			φυγοκέντρωση και διήθηση	

Για τη δεύτερη εκχύλιση παρασκευάστηκε διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONa}$  1 M. Η αναλογία στερεού/διαλύματος διατηρήθηκε ίση με 1/8, ενώ παράλληλα προστέθηκαν λίγες σταγόνες πυκνού  $\text{CH}_3\text{COOH}$  μέχρι το pH μέσα στους δειγματοφορείς να πέσει στο 4,8-5. Μετά από 2 h στον οριζόντιο αναταράκτη ακολούθησε φυγοκέντρηση και διήθηση των δειγμάτων όπως και παραπάνω.

Στην τρίτη εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HONH}_2\text{Cl}$  0,04 M σε αναλογία στερεού/διαλύματος 1/10. Το pH ρυθμίστηκε στο 2,5-3 με την προσθήκη πυκνού  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ενώ αυτή την φορά οι δειγματοφορείς τοποθετήθηκαν μέσα σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως που περιείχαν νερό στους 60-65 °C (Σχήμα 23). Οι δειγματοφορείς έμειναν στο υδατόλουτρο για 3 h και κατόπιν ακολούθησε φυγοκέντρηση και διήθηση των δειγμάτων όπως και παραπάνω.

Στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο, έγινε εκχύλιση με πυκνό  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Σε κάθε δειγματοφορέα προστέθηκαν 3-4 σταγόνες πυκνού υπερκαθαρού  $\text{HNO}_3$  και μετά τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως με νερό στους 65-70 °C για 4 h (Σχήμα 23). Μετά τις δύο πρώτες ώρες προστέθηκε αραιωμένο  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%. Η αναλογία στερεού/διαλύματος στην αρχή ήταν ίση με 1/5 και μετά τις δύο ώρες ήταν 1/4. Τέλος ακολούθησε φυγοκέντρηση και διήθηση των δειγμάτων όπως και παραπάνω.



**Σχήμα 23:** Οι δειγματοφορείς είναι εμβαπτισμένοι μέσα σε υδατόλουτρο κατά το τρίτο και τέταρτο στάδιο των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της ενότητας, μετά τις διαδοχικές εκχυλίσεις ακολούθησε και η εν θερμώ ολική διαλυτοποίηση των στερεών υπολειμμάτων τους με επίδραση πυκνών οξέων. Ζυγίστηκαν λοιπόν συγκεκριμένες ποσότητες από τα αντίστοιχα υπολείμματα, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς δειγματοφορείς που στερεώνονταν στην πλάκα του υδατόλουτρου (Σχήμα 23) και θερμαίνονταν από τους ζεστούς υδρατμούς χωρίς να είναι άμεσα εμβαπτισμένοι μέσα στο

νερό. Στη συνέχεια, σε κάθε δειγματοφορέα προστέθηκαν 10 mL HNO<sub>3</sub> και 30mL HF και ακολούθησε εξάτμιση μέχρι ξηρού. Το στάδιο επαναλήφθηκε άλλη μία φορά και κατόπιν προστέθηκαν 5mL HNO<sub>3</sub> και 5 mL HCl, με εξάτμιση πάλι μέχρι ξηρού. Μετά προστέθηκαν άλλα 5mL HNO<sub>3</sub> και 5 mL HCl και ακολούθησε αραιώση με απιονισμένο νερό στα 30mL και εξάτμιση μέχρι τα 15 mL. Τέλος ακολούθησε διήθηση με ηθμό No 5, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν κόκκοι που δεν διαλυτοποιήθηκαν κατά τη συνολική διαδικασία, η οποία ολοκληρώθηκε με την τελική αραιώση των διαλυμάτων σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 25 mL. Τα τελικά διαλύματα μεταφέρθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια και φυλάχθηκαν μέχρι την μέτρησή τους στο όργανο του ICP-MS.



# Κεφάλαιο 3:

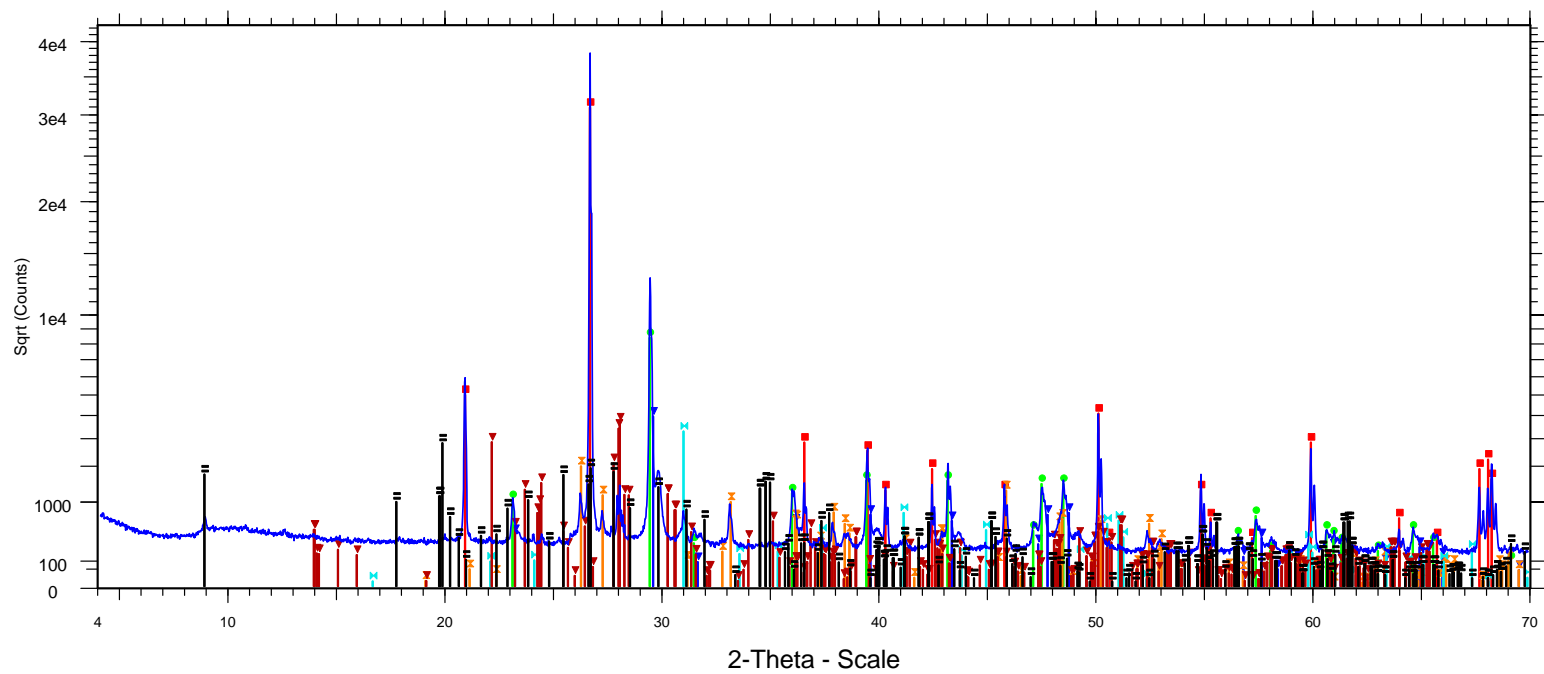
## Αποτελέσματα & αξιολόγηση

### 3.1 Προσδιορισμός ορυκτολογίας με περιθλασιμετρία κόνε- ως ακτίνων-X (XRD)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD, η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας απαρτίζεται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη, μαγνησιούχο ασβεστίτη, δολομίτη), χαλαζία και άργιλο-πυριτικά ορυκτά (ιλλίτη, καολίνη, πλαγιόκλαστα-αλβίτη) που είναι πολύ συνήθη σε δείγματα εδαφών και θαλάσσιων ιζημάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες των δειγμάτων στα σημαντικότερα ορυκτά κυμάνθηκαν ως εξής: 1,9-83,1% σε ασβεστίτη  $\text{CaCO}_3$ , 8,6-34,3% σε μαγνησιούχο ασβεστίτη  $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ , 0,2-31,1 % σε δολομίτη  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 2,6-80,6% σε χαλαζία  $\text{SiO}_2$  και 0,6-23,0% σε ιλλίτη  $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10} [(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ .

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

Στο Σχήμα 24 που ακολουθεί δίνεται ενδεικτικά το διάγραμμα XRD ενός από τα δείγματα που εξετάστηκαν. Σε αυτό απεικονίζονται οι ανακλάσεις των επικρατέστερων ορυκτών του θαλάσσιου ιζήματος C2a από τον πυθμένα του παλιού Ενετικού λιμανιού των Χανίων. Στη συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας 3, στον οποίο δίνεται η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική σύσταση όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν, σύμφωνα με τα λογισμικά *DiffraC Plus* και *Autoquan*.



- ▲ C2A - File: d8081009.raw - Anode: Cu
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub>
- ▼ 01-086-2335 (C) - Calcite, magnesian - (Mg.064Ca.936)(CO<sub>3</sub>)
- 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub>
- × 01-075-2230 (C) - Aragonite - Ca(CO<sub>3</sub>)
- × 01-089-5862 (C) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- ▬ 01-070-3754 (C) - Illite - K(Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>)
- ▼ 01-084-0982 (C) - Albite low - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

C2A

Σχήμα 24: Διάγραμμα XRD του θαλάσσιου ιζήματος C2a από το παλιό Ενετικό λιμάνι των Χανίων.

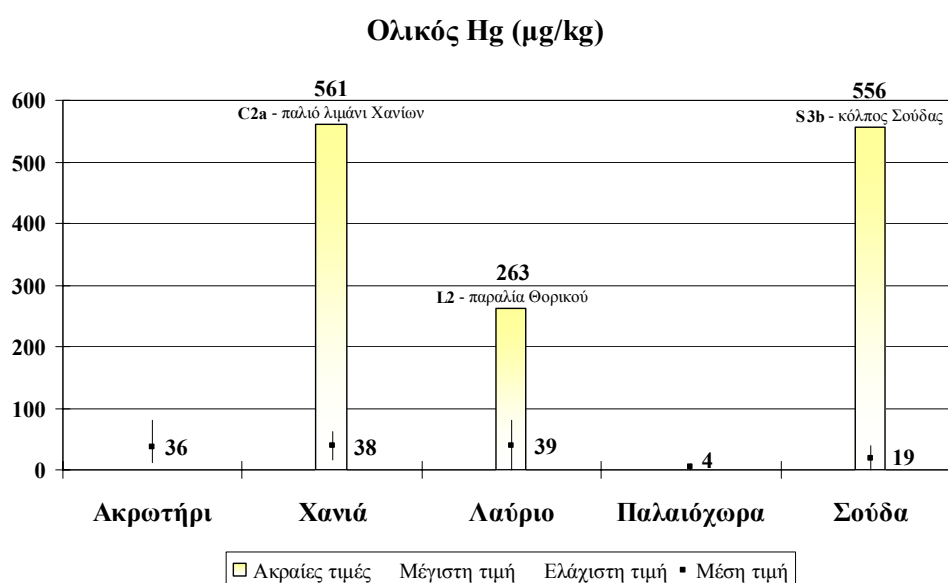
Πίνακας 3: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	Αργονίτης % CaCO <sub>3</sub>	Βεβίτης % (Min.Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ασβεστίτης % CaCO <sub>3</sub>	Μαγνησιούχος Ασβεστίτης % (Ca,Mg)CO <sub>3</sub>	Χλωρίτης % (Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> * (Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	Δολομίτης % CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Σιδηρούχος Ενστατίτης % (Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>	Γύψος % CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	Αλιτίτης % NaCl	Αιματίτης % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σιδηρούχος Κεροσίτη % Ca <sub>2</sub> (Fe,Al)(Al-Si-O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Μαγνησιούχος Κεροσίτη % Ca <sub>2</sub> (Mg,Al)(Al-Si-O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Ιλλίτης % (K,H <sub>3</sub> O)(Al,Mg,Fe <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> ,(H <sub>2</sub> O)])	Καολίνης % Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Μαγνησίτης % MgCO <sub>3</sub>	Παραμαγνητίτης % NaAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Αλιτίτης % NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Χαλασίτης % SiO <sub>2</sub>	Τάλαπις % Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Βουσίτης % FeO	ΣΥΝΟΛΟ %
Αεροσίτη	A1	8,7	-	26,0	34,3	-	-	-	1,7	-	-	-	0,6	-	-	-	-	28,7	-	-	100
	A2a	3,1	-	5,8	11,1	-	2,6	-	1,6	-	-	-	1,3	-	-	-	-	74,5	-	-	100
	A2b	-	-	1,9	-	-	-	-	-	1,1	-	-	13,3	6,2	-	-	-	77,5	-	-	100
Χανιά	C1	-	-	40,9	-	-	2,8	-	3,1	-	-	-	16,4	4,1	-	3,7	0,5	28,5	-	-	100
	C2a	7,5	-	26,6	14,7	-	2,2	-	-	-	-	-	2,8	-	-	-	2,5	43,7	-	-	100
	C2b	3,4	-	39,2	16,4	0,9	10,2	-	-	0,6	-	-	4,1	0,2	-	1,5	0,7	22,8	-	-	100
	C3a	0,9	-	60,0	13,5	-	3,5	-	0,2	1,0	-	-	3,8	0,6	-	1,8	-	14,7	-	-	100
	C3b	-	-	35,6	-	-	-	-	-	-	-	-	10,3	0,8	-	3,6	1,5	48,2	-	-	100
Λαύριο	L1	-	-	12,1	-	-	-	49,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,9	-	18,9	100
	L2	-	-	15,0	-	6,3	-	-	-	-	-	-	5,0	-	2,3	5,0	10,3	56,1	-	-	100
	L3	-	-	6,1	-	8,9	-	-	-	-	-	-	20,5	1,8	-	2,7	5,4	50,2	4,4	-	100
	L4	-	-	31,4	11,1	3,4	6,6	-	-	-	-	-	7,4	1,3	-	2,1	0,8	35,9	-	-	100
	L5	-	0,5	18,6	11,6	3,5	0,2	-	-	-	-	-	2,5	-	-	0,9	12,7	48,4	1,1	-	100
Παλαμάζορα	P1a	-	-	30,4	-	-	3,8	-	-	-	-	-	3,7	0,9	-	-	2,0	59,2	-	-	100
	P1b	-	-	17,4	-	3,8	10,2	-	-	-	-	-	13,1	1,0	-	1,9	5,8	46,8	-	-	100
	P2	-	-	26,5	-	3,4	3,4	-	-	-	-	-	8,0	0,7	-	-	4,8	53,2	-	-	100
	P3	-	-	30,2	-	-	31,1	-	2,5	2,7	-	-	3,2	1,1	-	-	3,0	26,2	-	-	100
	P4	-	-	5,0	-	2,4	4,2	-	-	1,1	-	-	12,1	-	-	6,6	-	68,6	-	-	100
Σούδα	S1a	-	-	11,5	-	5,7	28,3	-	1,6	4,7	-	-	14,7	1,8	-	2,8	-	27,6	1,3	-	100
	S1b	-	-	18,3	-	3,1	9,5	-	-	-	-	-	10,4	1,6	-	5,8	-	51,3	-	-	100
	S2	-	-	17,0	-	-	0,8	-	1,9	3,6	-	-	23,0	6,0	-	5,3	-	42,4	-	-	100
	S3a	-	-	10,7	8,6	1,1	4,5	-	0,5	1,2	-	0,4	8,0	-	-	3,8	-	61,2	-	-	100
	S3b	-	-	6,8	-	2,3	1,8	-	-	-	-	-	4,0	-	-	2,8	-	80,6	-	-	100
	S4	-	-	60,7	-	3,8	-	-	-	-	-	-	15,8	1,1	-	-	-	18,6	-	-	100
	S5	15,5	-	48,9	18,8	-	-	-	-	0,9	-	-	1,9	-	-	-	-	14,0	-	-	100
	S6a	8,5	-	55,1	19,3	-	3,2	-	-	-	-	-	1,7	0,1	-	-	-	12,1	-	-	100
	S6b	-	-	83,1	-	-	-	-	4,9	3,6	-	-	-	2,1	0,8	-	2,9	-	2,6	-	-

### 3.2 Προσδιορισμός στοιχείων με φασματομετρία μάζας επ- γωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε συνολικό υδράργυρο και 43 ακόμα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία δίνεται στον Πίνακα 4 που ακολουθεί. Όλες οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στην στερεή ξηρή μάζα των δειγμάτων και δίνονται είτε σαν ποσοστά επί τοις εκατό % είτε σαν ppm (mg/kg). Σε ελάχιστες περιπτώσεις, οι τιμές που αναγράφονται είναι μικρότερες των ορίων ανίχνευσης του οργάνου για συγκεκριμένα στοιχεία.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν κάποια απλά στατιστικά μεγέθη, όπως το εύρος των τιμών (μέγιστη-ελάχιστη τιμή), η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Στο παρακάτω Σχήμα 25 απεικονίζονται κάποια από αυτά τα στατιστικά μεγέθη, αναφορικά με τις συγκεντρώσεις Hg στις περιοχές δειγματοληψίας. Πιο συγκεκριμένα, η μαύρη γραμμή απεικονίζει το εύρος των τιμών, οι κουκίδες απεικονίζουν την μέση τιμή τους και οι τρεις μπάρες απεικονίζουν τις τρεις ακραίες τιμές Hg που ανιχνεύτηκαν σε τρεις περιοχές δειγματοληψίας. Αναφέρεται ότι για τον υπολογισμό των μέσων τιμών εξαιρέθηκαν οι ακραίες τιμές που ανιχνεύτηκαν. Στα Σχήματα A1 και A2 του Παραρτήματος A δίνονται αντίστοιχα στατιστικά μεγέθη και οι συσχετίσεις κάποιων σημαντικών στοιχείων με τον Hg στις ίδιες περιοχές ενδιαφέροντος.



Σχήμα 25: Στατιστική σύνοψη των τιμών Hg ανά περιοχή μελέτης.

Πίνακας 4: Συνολική περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (συνεχίζεται).

ΔΕΙΓΜΑ	Ag ppm	Al %	As ppm	B ppm	Ba ppm	Be ppm	Bi ppm	Ca %	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe %	Ga ppm	Ge ppm	Hg ppm	K %	La ppm	Li ppm	Mg %	Mn ppm	
Ακροτήρι	A1	0,30	0,11	12,0	17	6,3	<0,1	0,03	24,70	0,05	16,1	1,2	6	3,2	0,20	0,2	0,2	0,012	0,04	9,6	3	1,26	127
	A2a	0,06	0,14	8,2	12	8,5	<0,1	0,03	10,45	0,02	9,5	0,8	5	1,2	0,25	0,3	0,2	0,016	0,04	5,6	3	0,69	135
	A2b	0,06	2,01	26,6	16	35,8	1,1	0,20	2,13	0,22	31,2	8,0	36	10,8	2,21	6,0	0,2	0,080	0,28	20,8	22	0,51	388
Χανιά	C1	0,06	0,99	7,1	7	78,2	0,4	0,18	15,64	0,22	21,8	7,6	24	27,2	1,90	3,3	0,1	0,063	0,13	11,4	12	0,62	234
	C2a	0,61	0,28	10,3	17	92,4	0,1	0,06	19,21	0,12	9,0	2,1	15	84,9	0,58	0,7	<0,1	<b>0,561</b>	0,04	5,1	3	0,77	105
	C2b	0,14	0,24	12,7	11	48,6	<0,1	0,03	24,83	0,09	6,7	2,8	9	19,5	0,61	0,6	<0,1	0,058	0,05	4,3	4	1,14	152
	C3a	0,04	0,20	8,8	10	13,6	<0,1	<0,02	29,35	0,14	6,2	2,5	14	7,6	0,90	0,6	<0,1	0,016	0,05	5,2	3	0,76	109
	C3b	0,04	0,74	13,3	9	19,7	0,3	0,06	15,46	0,05	19,3	4,3	18	7,2	1,52	2,4	0,1	0,015	0,16	11,4	8	0,30	130
Λαύριο	L1	20,30	2,11	2132,7	42	503,7	1,3	1,28	11,86	15,92	37,0	19,8	79	1295,4	24,35	9,1	2,6	0,080	0,65	29,4	14	0,92	17832
	L2	3,74	1,05	305,2	8	145,6	0,3	0,42	8,60	18,85	15,0	10,2	91	55,2	3,06	2,8	0,2	<b>0,263</b>	0,14	9,8	9	0,80	1763
	L3	1,22	2,31	45,9	10	61,3	0,7	0,31	2,78	1,66	27,8	27,5	260	39,6	3,43	6,1	0,2	0,022	0,36	15,2	15	1,31	1019
	L4	0,10	0,56	36,9	13	18,4	0,2	0,08	18,52	0,67	8,3	13,2	161	17,4	2,00	1,2	<0,1	<0,005	0,12	5,5	4	1,68	1314
	L5	0,10	0,43	6,8	18	16,2	0,1	0,04	12,53	0,11	8,3	4,6	79	7,4	0,60	1,1	<0,1	0,053	0,09	5,6	5	0,66	297
Παλαιόχωρα	P1a	0,02	0,29	2,6	7	12,0	0,1	0,05	11,87	0,09	8,0	3,5	10	6,1	0,56	0,8	<0,1	<0,005	0,07	5,0	4	0,73	494
	P1b	0,01	1,02	6,5	9	37,9	0,5	0,13	9,92	0,19	18,0	8,7	28	24,7	2,04	2,9	0,1	0,010	0,20	10,6	10	1,14	382
	P2	0,02	0,96	5,7	12	24,7	0,4	0,10	12,60	0,15	14,2	8,5	34	15,5	1,52	2,5	0,1	0,008	0,18	8,8	10	0,92	720
	P3	0,01	0,28	7,4	9	9,9	0,1	0,03	19,97	0,14	5,6	2,6	13	3,4	0,59	0,8	<0,1	<0,005	0,07	3,6	5	4,14	483
	P4	0,01	0,66	11,3	6	14,3	0,2	0,09	3,25	0,02	6,5	5,4	9	5,8	1,86	2,1	0,1	<0,005	0,07	3,5	8	0,50	183
Σούδα	S1a	0,07	1,02	7,8	41	23,7	0,4	0,15	10,72	0,26	27,4	7,7	22	27,6	2,29	3,6	0,2	0,021	0,22	13,9	20	4,26	184
	S1b	0,07	1,21	8,4	8	41,0	0,5	0,14	10,84	0,14	24,8	7,6	30	22,4	1,90	4,0	0,1	0,033	0,19	14,0	18	1,44	272
	S2	0,04	1,68	10,5	33	69,0	0,7	0,23	10,45	0,10	34,4	9,8	30	37,6	2,62	5,6	0,2	0,040	0,34	16,9	21	0,56	329
	S3a	0,02	0,36	21,1	10	13,4	0,2	0,06	11,57	0,18	10,2	3,2	10	3,8	0,90	1,2	<0,1	0,008	0,07	6,1	4	0,63	226
	S3b	0,04	0,59	14,4	7	16,5	0,3	0,10	5,08	0,23	11,4	4,6	15	6,9	1,42	1,8	<0,1	<b>0,556</b>	0,09	7,0	6	0,31	238
	S4	0,07	1,96	7,2	15	122,3	0,8	0,13	20,67	0,45	25,2	15,6	76	28,2	2,01	4,9	0,2	0,007	0,31	15,7	13	0,60	613
	S5	0,02	0,16	8,4	13	19,1	<0,1	<0,02	31,11	0,10	6,9	1,9	9	3,1	0,27	0,4	0,2	<0,005	0,05	5,0	2	0,90	160
	S6a	<0,01	0,13	2,4	11	12,4	<0,1	<0,02	30,68	0,04	2,7	1,6	5	4,6	0,26	0,4	0,1	0,039	0,04	2,1	2	0,82	62
	S6b	0,04	0,40	<0,1	28	15,5	0,1	0,02	33,27	0,07	5,3	3,3	12	7,1	0,30	1,0	0,1	0,005	0,14	3,6	8	0,58	57

Πίνακας 4: Συνολική περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Hg, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (συνέχεια).

ΔΕΙΓΜΑ	Mo ppm	Na %	Nb ppm	Ni ppm	P %	Pb ppm	Rb ppm	S %	Sb ppm	Sc ppm	Se ppm	Sn ppm	Sr ppm	Te ppm	Th ppm	Ti ppm	Tl ppm	U ppm	V ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm	
Ακροφύρι	A1	0,25	0,62	0,13	6,7	0,012	7,7	1,3	0,19	<0,05	1,1	0,4	0,3	1297	0,31	0,3	21	<0,02	1,2	7	13,74	15,3	0,5
	A2a	0,13	0,47	0,20	3,9	0,008	4,1	1,4	0,10	<0,05	0,7	<0,2	0,2	581	0,13	0,3	49	<0,02	0,4	6	5,54	5,4	0,3
	A2b	1,20	0,18	1,30	20,5	0,036	34,5	21,2	0,06	0,60	4,5	0,5	1,0	87	<0,02	2,3	295	0,18	0,4	42	18,31	32,7	1,5
Χανιά	C1	1,70	0,06	0,53	23,5	0,081	20,9	9,8	0,38	0,97	2,5	0,8	2,1	201	0,02	1,8	129	0,08	0,9	23	7,62	89,8	0,5
	C2a	2,04	0,23	0,20	9,3	0,045	87,6	2,2	0,18	1,11	1,2	<0,2	5,5	766	0,11	0,6	66	0,05	1,4	9	5,94	77,8	0,9
	C2b	0,88	0,23	0,12	10,7	0,030	17,4	2,2	0,13	0,11	1,2	0,2	0,9	546	0,08	0,5	54	<0,02	0,9	11	5,41	26,2	0,6
	C3a	0,79	0,34	0,11	11,6	0,019	10,4	2,1	0,11	0,24	1,4	0,4	2,5	426	<0,02	0,6	35	<0,02	1,2	10	5,95	30,5	0,7
	C3b	1,48	0,07	0,41	16,9	0,025	9,6	7,2	0,03	0,49	2,1	0,2	0,4	118	<0,02	1,6	108	0,05	0,9	23	7,02	23,6	0,8
Λαύριο	L1	13,04	0,24	1,94	48,7	0,121	>20000,0	31,2	1,74	155,64	8,9	2,5	54,8	405	0,21	6,0	709	0,06	5,9	44	17,17	59054,6	45,7
	L2	1,12	0,28	0,39	76,4	0,026	3164,5	7,6	0,05	52,96	3,1	<0,2	1,7	180	0,03	2,3	204	0,20	0,8	22	5,88	4265,7	1,4
	L3	0,79	0,02	0,64	266,1	0,052	1048,2	21,5	0,02	9,57	8,1	0,6	0,6	34	<0,02	2,5	266	0,18	0,3	64	9,62	374,5	1,1
	L4	0,66	0,28	0,08	150,8	0,015	128,1	6,4	0,05	1,62	5,9	0,3	<0,2	260	0,03	1,0	50	0,05	0,2	22	7,46	196,8	0,4
	L5	0,69	0,45	0,56	43,7	0,014	22,0	5,8	0,19	0,21	1,9	<0,2	0,3	715	0,21	0,6	264	0,15	0,5	10	6,00	40,5	0,6
Παλαιόχωρα	P1a	0,27	0,09	<0,05	23,6	0,018	10,6	3,4	0,02	0,08	1,4	0,2	<0,2	226	<0,02	0,4	31	<0,02	0,3	7	5,32	16,4	0,2
	P1b	1,88	0,08	0,40	40,4	0,049	16,7	11,7	0,07	0,40	3,6	0,4	0,5	231	<0,02	1,6	102	0,07	0,5	21	7,16	91,9	0,8
	P2	0,83	0,11	0,34	51,5	0,030	10,0	10,5	0,03	0,21	3,2	0,3	0,3	308	0,07	1,2	103	0,04	0,4	19	7,18	37,8	1,1
	P3	0,60	0,94	<0,05	20,0	0,012	5,5	2,1	0,12	0,07	1,7	0,2	<0,2	323	<0,02	0,4	18	<0,02	1,4	11	4,42	17,1	0,2
	P4	0,58	0,36	0,07	14,7	0,020	6,5	2,8	0,04	0,21	1,8	<0,2	0,3	100	<0,02	1,3	31	<0,02	0,2	11	2,51	29,1	0,2
Σούδα	S1a	2,31	1,79	0,54	23,1	0,056	32,2	10,1	0,28	0,78	2,9	0,3	1,3	288	0,06	3,0	118	0,05	1,2	25	5,49	94,6	1,0
	S1b	1,99	0,03	0,54	24,0	0,082	25,4	13,0	0,04	0,54	2,6	0,3	2,0	124	<0,02	1,5	136	0,09	0,8	26	7,54	57,4	0,4
	S2	1,91	1,22	0,49	27,8	0,024	27,1	19,6	0,30	0,57	5,1	0,5	1,4	501	0,08	4,3	189	0,16	0,9	41	8,24	65,1	5,0
	S3a	0,51	0,40	0,30	9,8	0,016	3,2	3,4	0,08	0,07	1,5	<0,2	<0,2	387	0,06	1,1	93	<0,02	0,7	14	6,45	14,7	0,8
	S3b	0,83	0,02	0,40	12,8	0,050	9,8	6,3	0,02	0,25	1,7	0,2	1,0	141	<0,02	1,3	114	<0,02	0,5	19	5,68	30,5	1,4
	S4	2,90	0,05	0,75	96,0	0,075	17,8	28,7	0,05	0,85	5,1	0,5	0,6	305	0,10	1,9	290	0,15	0,9	52	13,99	78,7	1,7
	S5	0,26	0,37	0,17	12,9	0,017	7,1	2,5	0,11	<0,05	1,4	0,3	<0,2	1382	0,31	0,5	51	<0,02	1,2	9	6,46	9,9	0,9
	S6a	0,17	0,36	0,07	12,0	0,023	9,6	1,6	0,08	<0,05	1,1	0,3	3,0	746	0,15	0,3	35	<0,02	1,3	8	3,03	10,8	0,5
	S6b	0,43	1,22	0,12	23,0	0,016	3,9	4,9	0,17	<0,05	1,4	0,4	<0,2	368	0,04	0,4	50	0,02	2,0	19	5,00	10,3	1,0

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Hg προσδιορίστηκαν στα δείγματα της **Παλαιόχωρας** στην Κρήτη, με τιμές που κυμάνθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης (<0,005 ppm) μέχρι τα 0,010 ppm (Σχήμα 25). Αντίστοιχες μεσαίες-χαμηλές συγκεντρώσεις Hg ανιχνεύτηκαν και στην περιοχή του **Ακρωτηρίου** στην Κρήτη, όπου οι τιμές υδραργύρου κυμάνθηκαν από τα 0,012 ppm μέχρι τα 0,080 ppm (Σχήμα 25). Οι μέσες τιμές Hg των δύο περιοχών δειγματοληψίας υπολογίστηκαν ότι είναι αντίστοιχα 0,004 ppm και 0,036 ppm και μπορούν να θεωρηθούν φυσιολογικές τιμές υποβάθρου για μη ρυπασμένα εδάφη.

Στα Χανιά και στη Σούδα, τις άλλες δύο περιοχές δειγματοληψίας στην Κρήτη, προσδιορίστηκαν παρόμοια επίπεδα Hg με τις προηγούμενες. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα από τα **Χανιά** είχαν συγκεντρώσεις Hg που κυμάνθηκαν από τα 0,015 ppm μέχρι τα 0,063 ppm και είχαν μέση τιμή 0,038 ppm, ενώ τα δείγματα από τη **Σούδα** είχαν συγκεντρώσεις Hg που κυμάνθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης (<0,005 ppm) μέχρι τα 0,040 ppm και είχαν μέση τιμή 0,019 ppm (Σχήμα 25). Παρά τα σχετικά μεσαία-χαμηλά επίπεδα Hg και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας, υπήρξαν δύο δείγματα στα οποία ανιχνεύτηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου. Το πρώτο δείγμα αφορά ένα θαλάσσιο ίζημα από τον πυθμένα του παλιού Ενετικού λιμανιού των Χανίων, το οποίο περιείχε **0,561 ppm Hg**, ενώ το δεύτερο αφορά ένα εδαφικό υλικό από τον ευρύτερο κόλπο της Σούδας, το οποίο περιείχε **0,556 ppm Hg**. Δεδομένης της υπάρχουσας γεωλογίας που δεν δικαιολογεί αυτές τις ακραίες τιμές Hg, το πιο πιθανό είναι να οφείλονται σε ρύπανση από ανθρωπογενείς παράγοντες, είτε από μη ελεγχόμενες εκπομπές Hg (Χανιά) είτε από εκτεταμένες ναυτιλιακές δραστηριότητες (Σούδα).

Παρόμοια, τα δείγματα από το **Λαύριο**, μία μεταλλοφόρο περιοχή της Αττικής (πολυμεταλλικά σουλφίδια) γνωστή από την αρχαιότητα, παρουσίασαν αντίστοιχα επίπεδα υδραργύρου με τα αυτά της Κρήτης. Οι τιμές Hg κυμάνθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης (<0,005 ppm) μέχρι τα 0,080 ppm, ενώ είχαν μέση τιμή 0,039 ppm (Σχήμα 25). Ωστόσο και στην περίπτωση του Λαυρίου υπήρξε ένα δείγμα με υψηλά επίπεδα υδραργύρου, της τάξεως των **0,263 ppm**. Η τιμή αυτή προφανώς οφείλεται σε ανθρωπογενή ρύπανση (εξόρυξη και καμίνευση μετάλλων κατά το παρελθόν, παραγωγή και απόθεση σκωριών, μη ελεγχόμενες εκπομπές).

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

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

Με βάση τα προηγούμενα, προέκυψε ότι στα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ο Hg είχε μία πολύ καλή συσχέτιση ( $r > 0,73$ ) με τον Pb και τον Cu και μία ικανοποιητική συσχέτιση ( $r > 0,40$ ) με το Cd, το Se, τον Zn, τον P και τον Sn, κάτι που επιβεβαιώνεται και από την υπάρχουσα βιβλιογραφία [FOREGS, 2005].

Για τις «ακραίες» τιμές Hg που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα από τα Χανιά (C2a), τη Σούδα (S3b) και το Λαύριο (L2) προσδιορίστηκαν δύο συντελεστές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην Περιβαλλοντική Γεωχημεία σαν δείκτες περιβαλλοντικής ρύπανσης. Πρόκειται για τον Δείκτη Γεωσυσσώρευσης  $I_{geo}$  (*Geoaccumulation Index*) και τον Παράγοντα Εμπλουτισμού EF (*Enrichment Factor*).

Ο Δείκτης Γεωσυσσώρευσης  $I_{geo}$  απεικονίζει το μέγεθος της ρύπανσης σε μία περιοχή μελέτης και κλιμακώνεται σε επτά επίπεδα από το μηδέν μέχρι το έξι, με



αυξανόμενο βαθμό ρύπανσης. Η τάξη 0 αφορά τις μη επιβαρυνμένες περιοχές (αρνητικές τιμές Igeo) και η τάξη 6 αφορά τις εξαιρετικά ρυπασμένες περιοχές (τιμές Igeo>5) [Ahdy and Khaled, 2009, Praveena *et al.*, 2008]. Για τον προσδιορισμό του Δείκτη Igeo χρησιμοποιείται ο τύπος του Müller:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \right)$$

όπου  $C_n$  είναι η μετρούμενη συγκέντρωση του στοιχείου  $n$  στο δείγμα στην κοκκομετρική τάξη <2  $\mu\text{m}$  (άργιλος),  $B_n$  είναι η γεωχημική συγκέντρωση του στοιχείου  $n$  για τον “μέσο σχιστόλιθο” και 1,5 ο συντελεστής διόρθωσης της μάζας του υποβάθρου (*background matrix correction factor*) λόγω λιθογενικών επιδράσεων [Müller, 1979]. Θεωρώντας ότι ο μέσος σχιστόλιθος περιέχει περίπου 400 ppb Hg [FOREGS, 2005], οι τιμές του Δείκτη Igeo για τα τρία δείγματα διαμορφώνονται σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 5. Οι αρνητικές τιμές του Δείκτη Igeo υποδεικνύουν ότι και οι τρεις περιοχές ενδιαφέροντος δεν θεωρούνται ρυπασμένες.

**Πίνακας 5:** Δείκτες Γεωσυσσώρευσης Igeo για τα τρία δείγματα.

ΔΕΙΓΜΑ	$C_n$ (ppm)	$B_n$ (ppm)	Igeo
<b>C2a</b>	0,561	0,400	-0,10
<b>L2</b>	0,263	0,400	-1,19
<b>S3b</b>	0,556	0,400	-0,11

Ωστόσο μια πιο προσεκτική ματιά στον τύπο του Δείκτη Igeo αποκαλύπτει ότι για να γίνει ο εν λόγω Δείκτης ίσος με δύο και επομένως να απεικονίζει μια ελαφρώς επιβαρυνμένη περιοχή, θα πρέπει η μετρούμενη συγκέντρωση του Hg στο δείγμα να είναι ίση με 2,4 ppm ( $I_{geo} = 2 \rightarrow C_n = 2^2 \cdot 1,5 \cdot 0,4 \text{ ppm} = 2,4 \text{ ppm}$ ), περιεκτικότητα που ενδεχομένως να χαρακτήριζε κάποιο κοίτασμα Hg και όχι μία “ελαφρώς επιβαρυνμένη περιοχή”. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος Δείκτης Igeo ίσως να μην είναι τόσο αξιόπιστος για ιχνοστοιχεία, όπως είναι ο υδράργυρος, αλλά να ενδείκνυται για στοιχεία με μεγαλύτερες περιεκτικότητες όπως ο Pb, ο Cu, ο Zn και άλλα.

Όσον αφορά τον δεύτερο δείκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης και την σχετική θεωρία του, ο Παράγοντας Εμπλουτισμού EF αποκαλύπτει τον σχετικό εμπλουτισμό ενός δείγματος σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο ως προς τον στερεό φλοιό της γης. Στην ουσία διαχωρίζει τις ανθρωπογενείς από τις φυσικές πηγές του στοιχείου στα εδαφικά υλικά, θεωρώντας ότι στις φυσιολογικές συνθήκες ιζηματογένεσης υπάρχει μία γραμμική σχέση που συνδέει ένα στοιχείο αναφοράς RE (*Reference Element*) με το στοιχείο ενδιαφέροντος. Αν λοιπόν η συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς μεταβληθεί με έναν παράγοντα (κοκκομετρία ή άλλα φυσικά φαινόμενα), τότε και οι συγκεντρώσεις όλων των άλλων στοιχείων θα μεταβληθούν με τον ίδιο παράγοντα [Abubakar, 2008]. Για την κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων επιλέγεται συνήθως σαν στοιχείο αναφοράς το Al. Το συγκεκριμένο στοιχείο υπάρχει στα εδαφικά δείγματα σε υψηλές συγκεντρώσεις, δεν επηρεάζεται τόσο από τις ανθρωπογενείς συνεισφορές ούτε επιμολύνεται από τις συνθήκες δειγματοληψίας, προσδιορίζεται εύκολα και το βασικότερο αναπαριστά την μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά [Chen *et al.*, 2007].

Η σχέση που υπολογίζει τον Παράγοντα EF δίνεται ως εξής:

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

όπου X η συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα και στον φλοιό και RE η συγκέντρωση του στοιχείου αναφοράς στο δείγμα και στον φλοιό. Για τιμές EF<1 δεν παρατηρείται κάποιος εμπλουτισμός του στοιχείου στο δείγμα, για τιμές EF<3 υπάρχει ένας ελάχιστος εμπλουτισμός, για τιμές EF = 3-5 παρατηρείται μέτριος εμπλουτισμός, για τιμές EF = 5-10 παρατηρείται σχετικά σοβαρός εμπλουτισμός, για τιμές EF = 10-25 παρατηρείται σοβαρός εμπλουτισμός, για τιμές EF = 25-50 παρατηρείται πολύ σοβαρός εμπλουτισμός, ενώ για τιμές EF>50 γίνεται λόγος για εξαιρετικά σοβαρό εμπλουτισμό του στοιχείου στο εδαφικό δείγμα [Birth, 2003]. Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί καταγράφονται οι τιμές του Παράγοντα EF για τα τρία δείγματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Hg, θεωρώντας ότι η μέση περιεκτικότητα του φλοιού σε Hg και Al είναι περίπου 50 ppb και 8,3% αντίστοιχα [FOREGS, 2005]. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα, ο εμπλουτισμός των συγκεκριμένων δειγμάτων σε

υδράργυρο, σε σχέση με τον στερεό φλοιό της γης, θεωρείται αν μη τι άλλο εξαιρετικά σοβαρός.

**Πίνακας 6:** Παράγοντες Εμπλουτισμού EF για τα τρία δείγματα.

ΔΕΙΓΜΑ	X samp. (ppm)	RE samp. (ppm)	X crust (ppm)	Re crust (ppm)	EF
<b>C2a</b>	0,561	2.800	0,05	83.000	332,6
<b>L2</b>	0,263	10.500	0,05	83.000	41,6
<b>S3b</b>	0,556	5.900	0,05	83.000	156,4

Κλείνοντας την ενότητα του ICP-MS και της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων του πρέπει να σημειωθεί ότι γενικότερα οι περιβαλλοντικές μελέτες που σχετίζονται με την αποτίμηση του Hg στα ελληνικά εδάφη και θαλάσσια ιζήματα είναι ελάχιστες [Haidouti *et al.*, 1985, Leotsinidis and Sazakli, 2008, Christoforidis and Stamatidis, 2009]. Εξάιρεση αποτελεί μόνο η περίπτωση του Λαυρίου, μιας περιοχής που έχει χαρτογραφηθεί και μελετηθεί εκτενέστατα λόγω της μεγάλης γεωλογικής και μεταλλευτικής σημασίας της [Kontopoulos *et al.*, 1995, Xenidis *et al.*, 2003]. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι τα επιστημονικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για Hg και τον ελλαδικό χώρο είναι αρκετά περιορισμένα [Vassilakos *et al.*, 2007, Christoforidis *et al.*, 2008], τα ευρήματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με τις όποιες παλιότερες παρατηρήσεις έχουν καταγραφεί [FOREGS, 2005].

Το σημαντικότερο είναι ότι οι συγκεντρώσεις Hg που προσδιορίστηκαν στις περιοχές δειγματοληψίας δεν ξεπερνούν γενικά το περιβαλλοντικό όριο των 0,2 mg/kg Hg που ορίζει η διεθνής νομοθεσία για τα εδάφη στην Ελλάδα και σε άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Πίνακας 7) [UNEP, 2002].

**Πίνακας 7:** Ισχύουσα νομοθεσία για τα αποδεκτά όρια Hg στα εδάφη και προτεινόμενες δράσεις για τον έλεγχο των εκπομπών Hg στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και στην Ελλάδα (Πηγή: UNEP, 2002).

COUNTRY	GMA SUB-MISSION	STANDARDS FOR ENVIRONMENTAL MEDIA maximum acceptable mercury concentration for different media	ACTIONS AND REGULATIONS THAT CONTROL RELEASES FROM ENVIRONMENTAL SOURCES that contain mercury
European Community <sup>1)</sup>		Soil - Agricultural soil: Mercury concentration in agricultural soil may not exceed 0.2 mg/kg. (Council of State Decision 282/1994).	<b>Air and Water point sources</b> - There are individual maximum limit values for mercury in exhaust gases and wastewaters of industrial installations and waste incinerators. <b>Dental sector</b> - Wastewater from dental clinics may be discharged into public sewer systems or surface waters only after treatment in an amalgam separator with separation efficiency of at least 95%. (Council of State Decision 112/97, HELCOM Recommendation 6/4). <b>Sludge</b> - Sludge from wastewater treatment plants may be used as fertilizers in agriculture only if the concentration of mercury in the pre-treated sludge is under 1 mg/kg dry weight.
Greece	-	(See also European Community)	(See also European Community)

### 3.3 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί δίνεται η περιεκτικότητα όλων των δειγμάτων σε ολικό οργανικό άνθρακα και η αντίστοιχη περιεκτικότητά τους σε Hg. Όπως είναι αναμενόμενο, τα ποσοστά TOC των δειγμάτων είναι σχετικά χαμηλά, και αυτό επειδή τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν θαλάσσια ιζήματα ή εδαφικά υλικά κοντά σε ακτές και ως εκ τούτου η σύστασή τους ήταν προφανώς ανόργανη.

*Πίνακας 8:* Περιεκτικότητα δειγμάτων σε ολικό οργανικό άνθρακα και υδράργυρο.

ΔΕΙΓΜΑ		Hg ppm	TOC %	ΔΕΙΓΜΑ		Hg ppm	TOC %
Αεριοτήρι	A1	0,012	0,07	Παλαιόχωρα	P1a	<0,005	0,09
	A2a	0,016	0,07		P1b	0,010	0,73
	A2b	0,080	2,48		P2	0,008	0,36
Χανιά	C1	0,063	3,02		P3	<0,005	0,04
	C2a	<b>0,561</b>	<b>0,25</b>	P4	<0,005	0,09	
	C2b	0,058	0,08	Σούδα	S1a	0,021	1,75
	C3a	0,016	0,09		S1b	0,033	1,63
	C3b	0,015	0,44		S2	0,040	0,40
Λαύριο	L1	0,080	0,42		S3a	0,008	0,05
	L2	<b>0,263</b>	<b>0,15</b>		S3b	<b>0,556</b>	<b>0,52</b>
	L3	0,022	0,66	S4	0,007	1,67	
	L4	<0,005	0,06	S5	<0,005	0,07	
	L5	0,053	0,23	S6a	0,039	0,04	
				S6b	0,005	0,31	

Προσδιορίζοντας τον συντελεστή Pearson για όλες τις τιμές Hg και TOC των δειγμάτων, διαπιστώθηκε ότι γενικά δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ τους ( $r = -0,11$ ). Αυτό σημαίνει ότι οι υψηλές τιμές Hg δεν συνδέονται με αντίστοιχες υψηλές τιμές TOC και το αντίθετο, κάτι που προκύπτει και από τα ζεύγη τιμών των τριών δειγμάτων που περιείχαν τον περισσότερο υδράργυρο. Σίγουρα μια δεύτερη δειγματοληψία στα σημεία ενδιαφέροντος θα μπορεί να δώσει περισσότερες πληροφορίες για την ενδεχόμενη συσχέτιση του υδραργύρου και του ολικού οργανικού άνθρακα, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν αποτελεί άμεσο στόχο της παρούσας έρευνας.

### 3.4 Κατανομή Hg σε διάφορες φάσεις

Στον Πίνακα 9 που ακολουθεί δίνονται τα ppb Hg που προσδιορίστηκαν στις διάφορες φάσεις με βάση τη δοκιμή των διαδοχικών εκχυλίσεων και αντιστοιχούν

στα συγκεκριμένα τρία δείγματα που μελετήθηκαν. Στον ίδιο Πίνακα δίνονται και τα ποσοστά % του ολικού περιεχόμενου Hg στα ίδια κλάσματα.

Όπως είναι αναμενόμενο, οι φάσεις στις οποίες κατανέμεται ο υδράργυρος εξαρτώνται από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη σε κάθε στάδιο της δοκιμής των διαδοχικών εκχυλίσεων. Δηλαδή, η 1η εκχύλιση με KCl προσδιορίζει το ευδιάλυτο κλάσμα, η 2η εκχύλιση με CH<sub>3</sub>COONa δίνει το ανθρακικό κλάσμα, η 3η εκχύλιση με HONH<sub>3</sub>Cl δίνει το κλάσμα των οξειδίων Fe-Mn, η 4<sup>η</sup> εκχύλιση με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δίνει το οργανικό κλάσμα και η ολική διαλυτοποίηση των στερεών υπολειμμάτων δίνει το υπολειμματικό-κρυσταλλικό κλάσμα στο οποίο είναι δεσμευμένος ο υπόλοιπος υδράργυρος.

*Πίνακας 9:* Περιεχόμενος Hg στα διάφορα κλάσματα της αρχικής ύλης των δειγμάτων (σε ppb και ποσοστά %).

ΔΕΙΓΜΑ	1 <sup>η</sup> Εκχύλιση (ευδιάλυτα)	2 <sup>η</sup> Εκχύλιση (ανθρακικά)	3 <sup>η</sup> Εκχύλιση (οξείδια Fe-Mn)	4 <sup>η</sup> Εκχύλιση (οργανική ύλη)	Ολική διαλυτοποίηση (υπόλειμμα)	ΣΥΝΟΛΟ ppb
<b>C2a</b>	0	399	53	109	0	561
<b>L2</b>	0	9	33	220	0	263
<b>S3b</b>	0	0	50	36	470	556

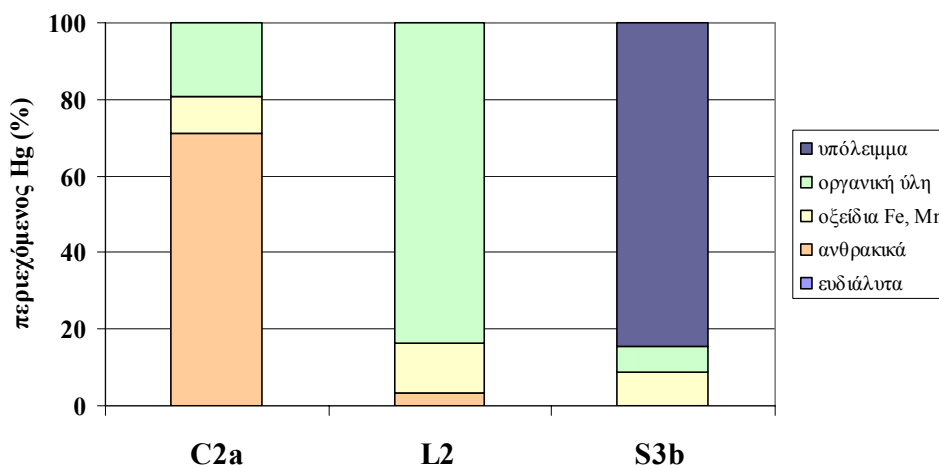
ΔΕΙΓΜΑ	1 <sup>η</sup> Εκχύλιση (ευδιάλυτα)	2 <sup>η</sup> Εκχύλιση (ανθρακικά)	3 <sup>η</sup> Εκχύλιση (οξείδια Fe-Mn)	4 <sup>η</sup> Εκχύλιση (οργανική ύλη)	Ολική διαλυτοποίηση (υπόλειμμα)	ΣΥΝΟΛΟ %
<b>C2a</b>	0,0	71,1	9,5	19,4	0,0	100,0
<b>L2</b>	0,0	3,5	12,7	83,7	0,0	100,0
<b>S3b</b>	0,0	0,0	8,9	6,5	84,5	100,0

Στο Σχήμα 26 που ακολουθεί απεικονίζονται τα ποσοστά του περιεχόμενου Hg στα διάφορα κλάσματα των τριών δειγμάτων, όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.

Για το δείγμα C2a από το παλιό λιμάνι των Χανίων (θαλάσσιο ίζημα πυθμένα) διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό Hg είναι προσροφημένο στο ανθρακικό κλάσμα (Σχήμα 26). Πράγματι, σύμφωνα και με τον Πίνακα 3 της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων, το εν λόγω δείγμα C2a έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά από τα τρία δείγματα που εξετάστηκαν. Αυτό βέβαια μπορεί να

είναι και “τυχαίο”, δεδομένου ότι οι διαδοχικές εκχυλίσεις δείχνουν πόσο ισχυρά είναι συνδεδεμένος ο Hg με συγκεκριμένα κλάσματα του υλικού, ανεξαρτήτως με το αν τα συγκεκριμένα κλάσματα καταλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό μέσα στο υλικό ή όχι.

### Δοκιμές διαδοχικών εκχυλίσεων



Σχήμα 26: Κατανομή του Hg στα διάφορα κλάσματα της αρχικής ύλης των τριών δειγμάτων.

Το τελευταίο διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα που έδωσαν οι διαδοχικές εκχυλίσεις για το δείγμα L2 από την περιοχή του Λαυρίου, στην Αττική (αμμώδες δείγμα από παραλία του Θορικού). Οντως στο συγκεκριμένο δείγμα, ο υδράργυρος φαίνεται να είναι περισσότερο προσροφημένος στο οργανικό κλάσμα του υλικού (Σχήμα 26), παρά το γεγονός ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε TOC δεν ήταν μεγαλύτερη από αυτήν των υπολοίπων δειγμάτων (Πίνακας 8).

Όσον αφορά το τελευταίο δείγμα S3b από τον ευρύτερο κόλπο της Σούδας Χανίων (έδαφος από Καλύβες), παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό υδραργύρου ήταν δεσμευμένο στο υπολειμματικό κλάσμα (Σχήμα 26). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ τους, διαπιστώνεται ότι το μόνο κοινό σημείο που έχουν και τα τρία δείγματα είναι ότι σε κανένα δεν ανιχνεύτηκε κάποιο ποσοστό Hg στο ευδιάλυτο κλάσμα τους. Σε γενικές γραμμές όμως, και τα τρία δείγματα φάνηκε να έχουν διαφορετική “συμπεριφορά” και τάσεις όσον αφορά την συγκράτηση του υδραργύρου.

Είναι προφανές ότι μια δεύτερη εκτενέστερη δειγματοληψία στα ίδια σημεία ενδιαφέροντος θα μπορούσε να οδηγήσει σε περισσότερα συμπεράσματα, κάτι που

δεν αποκλείεται από μελλοντικές ερευνητικές δραστηριότητες της γραφούσης. Σε αυτές εντάσσονται ενδεχομένως και κάποιες πρότυπες δοκιμές εκπλυσιμότητας TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) [USEPA, 1992] και SAR-SPLP (*Synthetic Acid Rain-Synthetic Precipitation Leaching Procedure*) [USEPA, 1994], οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονταν στους στόχους της παρούσας εργασίας, ωστόσο στο μέλλον θα μπορούσαν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για την πιθανότητα κινητοποίησης του Hg από εδάφη και ιζήματα της ελληνικής επικράτειας.

# Συμπεράσματα

Τα τελικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση όλων των πειραματικών δεδομένων συνοψίζονται ως εξής:

- η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων που μελετήθηκαν απαρτίζεται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά, χαλαζία και αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία είναι πολύ συνήθη σε θαλάσσια ιζήματα και εδάφη
- οι περιεκτικότητες των δειγμάτων στα σημαντικότερα ορυκτά κυμάνθηκαν ως εξής: 1,9-83,1% σε ασβεστίτη  $\text{CaCO}_3$ , 8,6-34,3% σε μαγνησιούχο ασβεστίτη  $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ , 0,2-31,1 % σε δολομίτη  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 2,6-80,6% σε χαλαζία  $\text{SiO}_2$  και 0,6-23,0% σε ιλλίτη  $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10} [(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ .
- η συνύπαρξη ασβεστίτη και μαγνησιούχου ασβεστίτη είναι αναμενόμενη σε πρόσφατα ανθρακικά θαλάσσια ιζήματα, ενώ η παρουσία του αραγωνίτη σε ορισμένα δείγματα πιθανώς να οφείλεται σε θραύσματα οστρακοειδών
- τα επίπεδα Hg που ανιχνεύτηκαν στις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας θεωρούνται γενικά χαμηλά και δεν ξεπερνούν το περιβαλλοντικό όριο των 0,2 mg/kg Hg που ορίζει η διεθνής και ελληνική νομοθεσία για τα εδάφη
- οι μέσες συγκεντρώσεις υδραργύρου στην Κρήτη προσδιορίστηκαν στα 36 μg/kg Hg για το Ακρωτήρι, στα 38 μg/kg Hg για τα Χανιά, στα 4 μg/kg Hg για την Παλαιόχωρα, στα 19 μg/kg Hg για τη Σούδα και στα 39 μg/kg Hg για το Λαύριο, στην Αττική
- ο υδράργυρος συσχετίστηκε σε πολύ καλό βαθμό με τον Pb και τον Cu και σε ικανοποιητικό βαθμό με το Cd, το Se, τον Zn, τον P και τον Sn, ενώ δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση με τον ολικό οργανικό άνθρακα TOC
- σε τρία δείγματα ανιχνεύτηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις Hg, οι οποίες ενδεχομένως να οφείλονται σε ανθρωπογενείς πηγές
- το δείγμα C2a από τον πυθμένα του παλιού Ενετικού λιμανιού των Χανίων περιείχε 561 μg/kg Hg, ποσότητα που πιθανόν να οφείλεται σε μη ελεγχόμενες εκπομπές του στοιχείου



- το δείγμα S3b από τον ευρύτερο κόλπο της Σούδας περιείχε 556  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Hg, ποσότητα που ενδεχομένως οφείλεται στις εκτεταμένες ναυτιλιακές δραστηριότητες του λιμανιού της Σούδας
- το δείγμα L2 από την παραλία του Θορικού στο Λαύριο περιείχε 263  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Hg, ποσότητα που προφανώς οφείλεται σε ανθρωπογενή ρύπανση (εξόρυξη και καμίνευση μετάλλων κατά το παρελθόν, παραγωγή και απόθεση σκωριών, μη ελεγχόμενες εκπομπές)
- οι εξαιρετικά μεγάλες τιμές του Παράγοντα Εμπλουτισμού EF των τριών δειγμάτων υποδεικνύουν έναν πολύ σοβαρό εμπλουτισμό του Hg στα ίδια ιζήματα και εδάφη σε σχέση με τον στερεό φλοιό της γης
- οι αρνητικές ωστόσο τιμές του Δείκτη Γεωσυσσώρευσης Igeo για τα τρία αυτά δείγματα υπέδειξαν ότι δεν υπάρχει κάποια ρύπανση στις αντίστοιχες περιοχές ενδιαφέροντος, γεγονός που χρήζει διερεύνησης όσον αφορά στην αξιοπιστία του συγκεκριμένου δείκτη
- από τις δοκιμές των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν παρατηρήθηκε κάποια κοινή τάση ή συμπεριφορά, όσον αφορά την συγκράτηση του Hg σε συγκεκριμένα κλάσματα
- στο δείγμα C2a από τα Χανιά, ο υδράργυρος ήταν δεσμευμένος στο ανθρακικό κλάσμα, στο δείγμα L2 από το Λαύριο, στο οργανικό κλάσμα, ενώ στο δείγμα S3b από τη Σούδα, ο υδράργυρος ήταν δεσμευμένος στο υπολειμματικό κλάσμα

Όπως είναι φυσικό για τις περισσότερες ερευνητικές εργασίες, έτσι και η παρούσα ξεκίνησε με έναν συγκεκριμένο στόχο, κατάφερε να δώσει απαντήσεις σε ορισμένα ερωτήματα, όχι όμως σε όλα. Υπάρχουν σημεία αδιευκρίνιστα που μπορούν να ερμηνευτούν, αν η έρευνα συνεχιστεί και εστιάσει σε αυτά. Προτείνεται λοιπόν, μια δεύτερη εκτενέστερη δειγματοληψία στις περιοχές ενδιαφέροντος με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Hg, προκειμένου να διαπιστωθεί ακριβώς αν υπάρχει κάποια συσχέτιση του Hg με συγκεκριμένα ορυκτά ή τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα των εδαφικών υλικών και θαλάσσιων ιζημάτων και ποια είναι ακριβώς η σχέση που τον συνδέει με συγκεκριμένα κλάσματα της ύλης τους (εναλλάξιμο, ανθρακικό, οργανικό κλάσμα κτλ.). Ένα χρήσιμο ερώτημα που μπορεί επίσης να απαντηθεί με πρότυπες δοκιμές

εκπλυσιμότητας TCLP και SAR-SPLP είναι και αυτό της πιθανότητας κινητοποίησης του Hg από ιζήματα και εδάφη των περιοχών αυτών.

Εκ φύσεως η έρευνα αποκαλύπτει συνεχώς νέα ερωτήματα και νέους στόχους. Αυτό που πρέπει να τονιστεί όμως για την περιβαλλοντική γεωχημική έρευνα στην χώρα μας είναι ότι παρόλο που βρίσκεται σε πολύ καλό επίπεδο δεν έχει «προσεγγίσει» με ιδιαίτερο ενδιαφέρον το θέμα του υδραργύρου, όπως συμβαίνει σε άλλες χώρες. Προφανώς υπάρχουν δυσκολίες που αποθαρρύνουν τους ερευνητές, δεδομένου ότι ο υδράργυρος είναι ένα εξαιρετικά πτητικό στοιχείο που προσδιορίζεται δύσκολα αφού συνεχώς μετασχηματίζεται και μετακινείται, ωστόσο δεν παύει να συγκαταλέγεται στους πιο «επικίνδυνους» ρύπους, όχι μόνο για τους ανθρώπους αλλά και για τα ίδια τα οικοσυστήματα. Για να μπορέσουμε να τον περιορίσουμε επομένως, θα πρέπει καταρχήν να τον «κατανοήσουμε». Να δούμε ποια είναι η συμπεριφορά του στα περιβαλλοντικά μέσα, πως καταλήγει σε αυτά και πως μπορεί να ελεγχθεί.

Θα πρέπει λοιπόν να γίνει μία χαρτογράφηση των ελληνικών εδαφών και θαλάσσιων ιζημάτων και να δημιουργηθεί μία βάση δεδομένων για τις φυσιολογικές τιμές υποβάθρου, που να μην περιορίζεται μόνο σε συγκεκριμένες περιοχές με κάποιο μεταλλευτικό ενδιαφέρον, όπως είναι παραδείγματος χάρη το Λαύριο, αλλά να επεκτείνεται και σε άλλες περιοχές της ελληνικής περιφέρειας. Γνωρίζοντας τις φυσιολογικές τιμές υποβάθρου, θα είναι ευκολότερο να εντοπιστούν και ως εκ τούτου να περιοριστούν και οι αντίστοιχες ανθρωπογενείς πηγές του στοιχείου στα εδάφη, τα νερά και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το τελευταίο θα συντελέσει και στην δημιουργία συγκεκριμένων εθνικών οδηγιών-κανόνων για τα επιτρεπτά όρια Hg στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα, κάτι που δυστυχώς δεν υπάρχει σήμερα.

# *Βιβλιογραφία & Αναφορές*

- Abubakr**, M.I. (2008). *Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbours along the Red Sea coast*, Microchemical Journal 90, 159-163.
- ADA (2009). *Statement on Dental Amalgam*, American Dental Association, ADA Council on Scientific Affairs, on web: <http://www.ada.org/1741.aspx>.
- Adriano, D.C. (1986). In *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, New York, Chapter 9.
- Ahdy, H.H. and Khaled, A. (2009). *Heavy metals Contamination in Sediments of Western Part of Egyptian Mediterranean Sea*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences 3, 3330-3336.
- AMAP (1998), *Assessment report: Arctic Pollution Issues*, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.
- Andersson, A. (1979). In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. Nriagu, J.O. Elsevier, Amsterdam, Chapter 4.
- ATSDR (1994). *Toxicological Profile for Mercury (Update)*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Beauford**, W., Barber, J. and Barringer, A.R. (1977). *Uptake and distribution of mercury within higher plants*, Physiologia Plantarum 39, 261-265.
- Berg, T., Fjeld, E. and Steinnes, E. (2006). *Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources*, The Science of the Total Environment 368, 3-9.
- BGS (2009). *World Mineral Production 2003-2007*, British Geological Survey, London, NERC, pp. 118.
- Birth, G. (2003). *A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments*, In: C.D. Woodcoffe, R.A. Furness (Eds.), Coastal GIS.
- Bluhm, R.E., Bobbitt, R.G., Welch, L.W., Wood, A.J., Bonfiglio, J.F., Sarzen, C., Heath, A.J. and Branch, R.A. (1992). *Elemental mercury vapour toxicity, treatment, and prognosis after acute, intensive exposure in chloralkali plant workers. Part I: History, neuropsychological findings and chelator effects*, Human & Experimental Toxicology 11, 201-210.
- Bowen, H.J.M. (1979). In *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, Chapter 3.
- Brookins, D.G. (1988). *Eh-pH diagrams for geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 176.

- Brosset, C. (1987). *The behavior of mercury in the physical environment*, Water, Air and Soil Pollution 34, 145-166.
- Brown, I.D., Gillespie, R.J., Morgan, K.R., Tun, Zin and Ummat, P.K. (1984). *Preparation and crystal structure of mercury hexafluoroniobate (Hg<sub>3</sub>NbF<sub>6</sub>) and mercury hexafluoro-tantalate (Hg<sub>3</sub>TaF<sub>6</sub>): mercury layer compounds*, Inorganic Chemistry 23, 4506-4508.
- Burkholder, M. and Johnson, L. (2008). *Colonial Latin America*, 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, pp. 448.
- Cameron**, E.M. and Jonasson, I.R. (1972). *Mercury in precambrian shales of the Canadian Shield*, Geochimica et Cosmochimica Acta 36, 985-1005.
- Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F. and Dong, C.D. (2007). *Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbour, Taiwan*, Chemosphere 66, 1431-1440.
- Christoforidis, A and Stamatis, N. (2009). *Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece*, Geoderma 151, 257-263.
- Christoforidis, A., Stamatis, N., Schmieder, K. and Tsachalidis, E. (2008). *Organochlorine and mercury contamination in fish tissues from the River Nestos, Greece*, Chemosphere 70, 694-702.
- Clarkson, T.W. and Magos, L. (2006). *The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds*, Critical Reviews in Toxicology 36, 609-662.
- Cox, R. (1997). *The Pillar of Celestial Fire*, 1st World Publishing, pp. 364.
- Dudas**, M.J. and Pawluk, S. (1976). *The nature of mercury in Chernozemic and Luvisolic soils in Alberta*, Canadian Journal of Soil Science 56, 413-423.
- EC** (2002). *Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*, European Community 2002/95/EC, on web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:EN:PDF>.
- Eisler, R. (2006). *Mercury hazards to living organisms*, Taylor & Francis Publishers, CRC Press, London, pp. 312.
- EU Business (2007). *Norway to ban mercury*, EU Business, December, on web: <http://www.eubusiness.com/news-eu/1198237627.85>.
- FDA** (2006). *Thimerosal in Vaccines*, on web: <http://www.fda.gov/Cber/vaccine/thimerosal.htm>.
- Frank, R., Ishida, K. and Suda, P. (1976). *Metals in agricultural soils of Ontario*, Canadian Journal of Soil Science 56, 181-196.
- Frear, D.E.H. and Dills, L.E. (1967). *Mechanism of the Insecticidal Action of Mercury and Mercury Salts*, Journal of Economic Entomology 60, 570-574.
- FOREGS** (2005). *Geochemical Atlas of Europe - Geochemical Baseline Mapping Programme*, Forum of the European Geological Surveys, on web: [http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/map\\_compare.html](http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/map_compare.html).

- Gibson**, B.K. (1991). *Liquid mirror telescopes: history*, Journal of the Royal Astronomical Society of Canada 85, 158-171.
- Gilmour, J.T. and Miller, M.S. (1973). *Fate of a Mercuric-Mercurous Chloride Fungicide Added to Turfgrass*, Journal of Environmental Quality 2, 145-148.
- Glooschenko, W.A. and Capoblanco, J.A. (1982). *Trace element content of northern Ontario peat*, Environmental Science and Technology 16, 187–188.
- Goldwater, L. (1972). *Mercury: A history of quicksilver*, Baltimore, MD: York Press, pp. 318.
- Gracey, H.I. and Stewart, J.W.B. (1974a). *The fate of applied mercury in soil*, In Proc. International Conference on Land Waste Management, Ed. J. Tomlinson, Agricultural Institute of Canada, Ottawa, 97-103.
- Gracey, H.I. and Stewart, J.W.B. (1974b). *Distribution of mercury in Saskatchewan soils and crops*, Canadian Journal of Soil Science 54, 105–108.
- Gray, T. (2004). *The Amazing Rusting Aluminum*, Popular Science, October 2004.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Oxford, pp. 1542.
- Haidouti**, C., Skarlou, V. and Tsouloucha, F. (1985). *Mercury contents of some Greek soils*, Geoderma 35, 251-256.
- Håkanson, L., Nilsson, Å. and Andersson, T. (1990). *Mercury in the Swedish mor layer - linkages to mercury deposition and sources of emission*, Water, Air and Soil Pollution 50, 311-329.
- Hammond, C.R. (2000). *The Elements*, In *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st edition, CRC Press, pp. 2556.
- Heinz, G.H. (1976). *Methyl Mercury: Reproductive and Behavioral Effects on Three Generations of Mallard Ducks*, Journal of Wildlife Management 43, 394-401.
- Hewitt, G.F. and Collier, J.G. (2000). *Introduction to Nuclear Power*, 2<sup>nd</sup> edition, Taylor & Francis Inc., United States, pp. 304.
- Hogg, T.J., Stewart, J.W.B. and Bettany, J.R. (1978). *Influence of the Chemical Form of Mercury on its Adsorption and Ability to Leach Through Soils*, Journal of Environmental Quality 7, 440-445.
- Hutchinson, T.C. and Meema, K.M. (1987). *Occurrence and pathways of lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment: Scope 31*, International Council of Scientific Unions, John Wiley & Sons, New York, pp. 384.
- IARC** (1993). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry*, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IJC (2004). *Reductions in Mercury Emissions*, International Joint Commission, 12th Biennial Report on Great Lakes Water Quality, on web: <http://www.ijc.org/php/publications/html/12br/english/report/chemical/rme.html>

- Iverfeldt, Å. and Lindqvist, O. (1986). *Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase*, Atmospheric Environment 20, 1567-1573.
- Jensen, A.** and Jensen, A. (1991). *Historical deposition rates of mercury in Scandinavia estimated by dating and measurement of mercury in cores of peat bogs*, Water, Air and Soil Pollution 56, 769-777.
- Jensen, S. and Jernelöv, A. (1969). *Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms*, Nature 223, 753-754.
- John, M.K., van Laerhoven, C.J., Osborne, V.E. and Cotic, I. (1975). *Mercury in soils of British Columbia, a mercuriferous region*, Water, Air and Soil Pollution 5, 213–220.
- Jones, H. (2007). *EU bans mercury in barometers, thermometers*, Reuters, on web: <http://www.reuters.com/article/environmentNews/idUSL0988544920070710>.
- Kabata-Pendias, A.** (2001). *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 413.
- Kaiser, G. and Tölg, G. (1980). In *The Handbook of Environmental Chemistry*, ed. Hutzinger, O. Springer-Verlag, Berlin, Vol.3, Part A.
- Katsimicha, D., Pentari, D., Perdikatsis, V. and Komnitsas, K. (2009). *Determination of Hg in selected Greek soils and sea sediments*, 3rd AMIREG International Conference (2009): Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece.
- Kontopoulos, A., Komnitsas, K., Xenidis, A. and Papassiopi, N. (1995). *Environmental characterization of the sulphidic tailings in Lavrion*, Minerals Engineering 8, 1209-1219.
- Läg, J.** and Steinnes, E. (1978a). *Regional Distribution of Mercury in Humus Layers of Norwegian Forest Soils*, Acta Agriculturae Scandinavica 28, 393 – 396.
- Läg, J. and Steinnes, E. (1978b). *Contents of some trace elements in barley and wheat grown in Norway*, Scientific Reports of the Agricultural University of Norway 57 (No.10), 1-11.
- Landa, E.R. (1978). *The retention of metallic mercury vapor by soils*, Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1407-1411.
- Lee, J.D. (1999). *Concise Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, Wiley-Blackwell publisher, pp. 1072.
- Leopold, B.R. (2002). *Chapter 3: Manufacturing Processes Involving Mercury. Use and Release of Mercury in the United States*, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, on web: <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r02104/600r02104chap3.pdf>.
- Leotsinidis, M. and Sazakli, E. (2008). *Evaluating contamination of dredges and disposal criteria in Greek coastal areas*, Chemosphere 72, 811-818.
- Lester, J.N., Sterritt, R.M. and Kirk, P.W.W. (1983). *Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes II. Sludge treatment and disposal*, Science of The Total Environment 30, 45-83.

- Lindberg, S.E., Jackson, D.R., Huckabee, J.W., Janzen, S.A., Levin, M.J. and Lund, J.R. (1979). *Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almadén mercury mine*, Journal of Environmental Quality 8, 572-578.
- Lindberg, S.E., Wallschlager, D., Prestbo, E.M., Bloom, N.S., Price, J. and Reinhart, D. (2001). *Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA*, Atmospheric Environment 35, 4011-4015.
- Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K. and Rodhe, H. (1984). *Mercury in the Swedish Environment*, National Swedish Environment Protection Board, Report SNV PM 1816.
- Lodenious, M., Seppänen, A. and Autio, S. (1987). *Leaching of mercury from peat soil*, Chemosphere 16, 1215-1220.
- MassDEP** (1996). *Toxics & Hazards: Mercury in Massachusetts, An Evaluation of Sources, Emissions, Impacts and Controls*, Massachusetts Department of Environmental Protection, on web: <http://www.mass.gov/dep/toxics/stypes/hgch2.htm>.
- Matheson, D.H. (1979). In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. Nriagu, J.O. Elsevier, Amsterdam, Chapter 5.
- Maxson, P.A. and Vonkeman, G.H. (1996). *Mercury stock management in the Netherlands*. Background document prepared for workshop "Mercury: Ban it or bridle it?", The Hague, Netherlands, Institute for European Environmental Policy, Brussels, Belgium, pp. 48.
- Mayell, H. (2007). *Did Mercury in "Little Blue Pills" Make Abraham Lincoln Erratic?*, National Geographic News, on web: [http://news.nationalgeographic.com/news/2001/07/0717\\_lincoln.html](http://news.nationalgeographic.com/news/2001/07/0717_lincoln.html).
- McKeague, J.A. and Kloosterman, B. (1974). *Mercury in horizons of some soil profiles in Canada*, Canadian Journal of Soil Science 54, 503-507.
- McNeal, J.M. and Rose, A.W. (1974). *The geochemistry of mercury in sedimentary rocks and soils in Pennsylvania*, Geochimica et Cosmochimica Acta 38, 1759-1784.
- Mihaljevic, M. (1999a). In: *Encyclopedia of Geochemistry*, C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 387-389.
- Mills, J.G. and Zwarich, M.A. (1975). *Heavy metal content of agricultural soils in Manitoba*, Canadian Journal of Soil Science 55, 295-300.
- Mitra, S. (1986). *Mercury in the Ecosystem*, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, pp 340.
- Müller, G. (1979). *Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971 (Heavy metals in the sediment of the Rhine-Changes seity)*, Umschau in Wissenschaft und Technik 79, 778-783.
- Munthe, J., Wängberg, I., Iverfeldt, Å., Petersen, G., Ebinghaus, R., Schmolke, S., Bahlmann, E., Lindquist, O., Strömberg, D., Sommar, J., Gårdfeldt, K., Feng, X., Larjava, K. and Siemens, V. (2001). *Mercury species over Europe (MOE). Relative importance of depositional methylmercury fluxes to various ecosystems*, Final report for the European Commission, Directorate General XII, September 2001.

- Nater**, E.A. and Grigal, D.F. (1992). *Regional trends in mercury distribution across the Great Lakes states, north central USA*, Nature 358, 139-141.
- Norrby, L.J. (1991). *Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?*, Journal of Chemical Education 68, 110-113.
- Nriagu, J.O. (1979). In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. Nriagu, J.O. Elsevier, Amsterdam, Chapter 2.
- Parker**, S.K., Schwartz, B., Todd, J. and Pickering, L.K. (2004). *Thimerosal-containing vaccines and autistic spectrum disorder: a critical review of published original data*, Pediatrics 114, 793-804.
- Pearson, L.F. (2003). *Lighthouses*, 2<sup>nd</sup> edition, Shire Publications Ltd., pp. 64.
- Pimple, K.D., Pedroni, J.A. and Berdon, V. (2002). *Syphilis in history*, Poynter Center for the Study of Ethics and American Institutions at Indiana University-Bloomington, on web: <http://www.indiana.edu/~poynter/sas/lb/syphilis.html>.
- Praveena, S.M., Ahmed, A., Radojevic, M., Abdullah, M.H. and Aris, A.Z. (2009). *Multivariate and Geoaccumulation Index Evaluation in Mangrove Surface Sediment of Mengkabong Lagoon, Sabah*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 81, 52-56.
- Rogalski**, A. (2000). *Infrared detectors*, CRC Press, pp. 681.
- Rogers, R.D. (1977). *Abiological Methylation of Mercury in Soil*, Journal of Environmental Quality 6, 463-467.
- Rogers, R.D. and McFarlane, J.C. (1979). *Factors Influencing the Volatilization of Mercury from Soil*, Journal of Environmental Quality 8, 255-260.
- Senese**, F (2009). *Why is mercury a liquid at STP?*, General Chemistry Online at Frostburg State University, on web: <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/inorganic/faq/why-is-mercury-liquid.shtml>.
- Schumacher, B.A. (2002). *Methods for the determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments*, USEPA, Environmental Sciences Division National Exposure Research Laboratory.
- Schuster, E. (1991). *The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature*, Water, Air and Soil Pollution 56, 667-680.
- Shacklette, H.T., Boerngen, J.G. and Turner, R.L. (1971). *Mercury in the Environment-Surficial Materials in the Conterminous United States*, U.S. Geological Survey Circular 644 (1971).
- Skoog, D.A., Holler, F.J and Nieman, T.A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis (5th ed.)*, Saunders College Publishing Co., Philadelphia, pp. 960.
- Sommar, J., Feng, X. and Lindqvist, O. (1999). *Speciation of volatile mercury species present in digester and deposit gases*, Applied Organometallic Chemistry 13, 441-447.



- Steinnes, E. (1995). In *Heavy metals in soils*, ed. Alloway, B.J., Halsted Press, New York, Chapter 11.
- Steinnes, E. and Andersson, E.M. (1990). *Atmospheric deposition of mercury in Norway: temporal and spatial trends*, *Water, Air and Soil Pollution* 56, 391-404.
- Stern, A.H. (1993). *Re-evaluation of the Reference Dose for Methyl mercury and Assessment of Current Exposure Levels*, *Risk Analysis* 13, 355-364.
- Stillman, J.M. (2003). *Story of Alchemy and Early Chemistry*, Kessinger Publishing. pp. 7–9.
- Takeuchi**, T. (1975). *Pathological, Clinical, and Epidemiological Research about Minamata Disease, 10 Years After*, Research Report TR-509-75 translated for the US EPA, Accession number 01A0001169, Region I Library, Boston, MA.
- Tamashiro, H., Arakaki, M., Akagi, H., Futastuka, M. and Roht, L.H. (1985). *Mortality and Survival for Minamata Disease*, *International Journal of Epidemiology* 14, 582-588.
- Thermo Electron (2004). *FlashEA®1112 Elemental Analyzer Operating Manual*, 5<sup>th</sup> ed., Thermo Electron S.p.A., Technical Publications, Milan.
- Travnikov, O. and Ryaboshapko, A. (2002). *Modelling of mercury hemispheric transport and depositions*, EMEP/MSC-E Technical Report 6/2002, Meteorological Synthesizing Centre-East, Moscow, Russia, as quoted by MSC-E of EMEP (comm-4-igo).
- UNEP** (2002). *Global Mercury Assessment*, United Nations Environment Programme Chemicals, Geneva, Switzerland, pp. 270. (<http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final%20report/final-assessment-report-25nov02.pdf>)
- UNEP (2005). *Toolkit for identification and quantification of mercury releases - pilot draft*, United Nations Environment Programme Chemicals, pp. 282. (<http://www.chem.unep.ch/mercury/Toolkit/UNEP-final-pilot-draft-toolkit-Dec05.pdf>)
- UNEP (2006). *Guide for Reducing Major Uses and Releases of Mercury*, United Nations Environment Programme Chemicals, pp. 106. (<http://www.chem.unep.ch/mercury/Sector%20Guide%202006.pdf>)
- UNEP (2008). *The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport*, United Nations Environment Programme Chemicals Branch DTIE, Geneva, Switzerland, pp. 44. (<http://www.unep.org/hazardoussubstances/LinkClick.aspx?fileticket=Y0PHPmrXSuc%3d&tabid=3593&language=en-US>)
- UNEP (2009). *UNEP Global Mercury Partnership Newsletter N° 1*, United Nations Environment Programme Chemicals Branch DTIE, pp. 4. ([http://www.chem.unep.ch/mercury/partnerships/Hg\\_partnership\\_newsletter\\_Oct2009.pdf](http://www.chem.unep.ch/mercury/partnerships/Hg_partnership_newsletter_Oct2009.pdf))
- UNEP/WHO (2008). *Guidance for Identifying Populations at Risk from Mercury Exposure*, United Nations Environment Programme Chemicals Branch DTIE/World Health Organization, Geneva, Switzerland, pp. 176. (<http://www.chem.unep.ch/mercury/IdentifyingPopnatRiskExposuretoMercuryFinalAugust08.pdf>)
- USEPA (1992). *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, In: *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, 3<sup>rd</sup> ed., United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, DC: US Government Printing Office.

- USEPA (1994). *Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure*, In: *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, 3<sup>rd</sup> ed., United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, DC: US Government Printing Office.
- USEPA (1997). *Mercury study report to congress*, United States Environmental Protection Agency, December 1997, on web: <http://www.epa.gov/airprog/oar/mercury.html>.
- USEPA (2008). *Mercury: Laws and regulations*, United States Environmental Protection Agency, on web: <http://www.epa.gov/mercury/regs.htm>.
- Vargel**, C., Jacques, M. and Schmidt, M.P. (2004). *Corrosion of Aluminium*, Elsevier Science Ltd, Oxford, pp. 243.
- Vassilakos, Ch., Veros, D., Michopoulos, J., Maggos, Th. and O'Connor, C.M. (2006). *Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM<sub>10</sub> aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece*, *Journal of Hazardous Materials* 140, 389-398.
- Waldron**, H.A. (1983). *Did the Mad Hatter have mercury poisoning?*, *British Medical Journal (Clinical Research Ed.)* 287, 1961.
- Wang, X., Andrews, L., Riedel, S. and Kaupp, M. (2007). *Mercury Is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF<sub>4</sub>*, *Angewandte Chemie International Edition (Weinheim: Wiley)* 46, 8371–8375.
- Wedepohl, K.H. (1978). *Handbook of geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Westling, O. (1991). *Mercury in runoff from drained and undrained peatlands in Sweden*, *Water, Air and Soil Pollution* 56, 419-426.
- Whitby, L.M., Gaynor, J. and MacLean, A.J. (1978). *Metals in soils of some agricultural watersheds in Ontario*, *Canadian Journal of Soil Science* 58, 325-330.
- WHO (1990). *Environmental Health Criteria 101: Methyl Mercury*, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Wobeser, G., Nielsen, N.D. and Schiefer, B. (1976). *Mercury and Mink II: Experimental methyl mercury intoxication*, *Canadian Journal of Comparative Medicine* 40, 34-45.
- Wright, D.C. (2001). *The History of China*, Greenwood Publishing Group, pp. 264.
- Xenidis**, A., Papassiopi, N. and Komnitsas, K. (2003). *Carbonate rich mine tailings in Lavrion: Risk assessment and proposed rehabilitation schemes*, *Advances in Environmental Research* 7, 207-222.

# *Παράρτημα*

*(A)*

*Πίνακες και Σχήματα*

**Πίνακας Α1: Συγκεντρώσεις ολικού υδραργύρου σε θαλάσσια θηλαστικά. (Πηγή: UNEP/WHO, 2008)**

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

Figure given in parentheses is the number of samples.

**Πίνακας Α2: Εκτιμήσεις του OECD (1994) για τις συνολικές εκπομπές Hg στο περιβάλλον (σε ton/y). (Πηγή: UNEP, 2002)**

Process	Lindquist <i>et al.</i> 1984	Nriagu & Pacyna 1988, Nriagu 1989	Fitzgerald 1986	Lindquist <i>et al.</i> 1991	Mason <i>et al.</i> 1994 <sup>a</sup>	Pirrone <i>et al.</i> 1996	Lamborg <i>et al.</i> 2002 <sup>b</sup>
<b>Anthropogenic releases</b>	2.000-10.000	3.560 (910-6.200)	2.000	4.500 (3.000-6.000)	5.550 <sup>a</sup>	2.200	3.000 <sup>b</sup>
<b>Natural releases</b>	<15.000	2.500 (100-4.900)	3.000-4.000	3.000 (2.000-9.000)	1.650	2.700	1.400
<b>Total present releases</b>	2.000-<25.000	6.060 (1.010-11.100)	5.000-6.000	7.500 (5.000-15.000)	7.200	4.900	4.400

<sup>a</sup> Anthropogenic releases and totals: Numbers include an estimated re-emission (net increase of evasion from oceans) of 1.400 metric tons/year originating from previous anthropogenic releases (new anthropogenic releases are thus estimated at 4.150 metric tons/year in this study).

<sup>b</sup> Anthropogenic releases and totals: Numbers include an estimated re-emission (net increase of evasion from oceans) of 400 metric tons/year originating from previous anthropogenic releases (new anthropogenic releases are thus estimated at 2.600 metric tons/year in this study).

**Πίνακας Α3: Συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές Hg στον αέρα για το 2005, από διάφορες περιοχές. (Πηγή: UNEP, 2008)**

Continent	2005 emissions, tonnes	% of 2005 emissions	Low-end estimate	High-end estimate
Africa	95	5,0	55	140
Asia	1281	66,5	835	1760
Europe	150	7,8	90	310
North America	153	7,9	90	305
Oceania	39	2,0	25	50
Russia	74	3,9	45	130
South America	133	6,9	80	195
<b>Total</b>	<b>1930</b>	<b>100</b>	<b>1220</b>	<b>2900</b>

**Πίνακας Α4: Συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές Hg στον αέρα για το 2005, από διάφορους τομείς. (Πηγή: UNEP, 2008)**

Sector	2005 emissions, tonnes	% of 2005 emissions	Low-end estimate	High-end estimate
Fossil fuel combustion for power and heating	878	45,6	595	1160
Metal production (ferrous and non-ferrous, excluding gold)	200	10,4	125	275
Large scale gold production	111	5,8	65	155
Artisanal and small-scale gold production	350	18,2	225	475
Cement production	189	9,8	115	265
Chlor-alkali production	47	2,4	25	65
Waste incineration, waste and other	125	6,5	50	475
Dental amalgam (cremation)	26	1,3	20	30
<b>Total</b>	<b>1930</b>	<b>100</b>	<b>1220</b>	<b>2900</b>

**Πίνακας Α5: Παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή Hg μετά το 1981 (σε ton/y).  
(Πηγή: UNEP, 2002)**

Period	1981-1985	1986-1989	1990-1995	1996	1997	1998	1999	2000
Recorded annual, global primary production (in metric tons)	5500-7100	4900-6700	3300-6100	2600-2800	2500-2900	2000-2800	2100-2200	1800

**Πίνακας Α6: Ποσότητες Hg (σε ton) σε προϊόντα που απορρίπτονται στα αστικά στερεά απόβλητα στις ΗΠΑ. Εκτιμήσεις σύμφωνα με την USEPA 1992<sup>a</sup> και την USEPA 1997<sup>b,d,\*</sup>. (Πηγή: UNEP, 2002)**

Products (amounts in metric tons)	1975	1980	1985	1989	1995	2000
Batteries						
Alkaline	34,8	143,5	319,5	380,4	*	18,1 <sup>d</sup>
Mercuric oxide	261,0	242,0	213,3	178,3	*	5,4 <sup>d*</sup>
Others	4,3	4,1	4,1	4,7	*	0,0
Subtotal Batteries	300,1	389,6	536,9	563,4	*	23,6 <sup>d*</sup>
Electric Lighting						
Fluorescent Lamps	19,5	21,0	25,3	21,3 <sup>d</sup>	22,5 <sup>d</sup>	13,2 <sup>d</sup>
High Intensity Lamps	0,3	1,0	0,6	0,7	0,9	1,1
Subtotal Lighting	19,8	22,0	25,9	22,0 <sup>d</sup>	23,4 <sup>d</sup>	14,2 <sup>d</sup>
Paint Residues	33,8	24,2	28,5	16,5	2,1	0,5
Fever Thermometers	21,0	23,3	29,5	14,8	15,3	15,2
Thermostats	6,2	6,3	8,6	10,2	7,3	9,3
Pigments	24,9	20,9	22,9	9,1	2,7	1,4
Dental Uses	8,8	6,4	5,6	3,6	2,6	2,1
Special Paper Coating	0,5	1,1	1,6	0,9	0,0	0,0
Mercury Light Switches	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4 <sup>d</sup>	0,3 <sup>d</sup>
Film Pack Batteries	2,1	2,4	2,5	0,0	0,0	0,0
<b>Total Discards</b>	<b>417,7</b>	<b>496,6</b>	<b>662,5</b>	<b>640,9<sup>d</sup></b>	<b>215,6<sup>d</sup></b>	<b>145,2<sup>d</sup></b>

<sup>a</sup> USEPA, 1992 (except for fluorescent lamps estimates).

<sup>b</sup> Discards before recovery.

<sup>d</sup> New information from the USA (in comm-24-gov, 2002).

\* Since 1992 several States have restricted the mercury content of alkaline batteries and/or banned the sale of mercuric oxide batteries. Federal legislation to restrict mercury use in batteries went into effect in May 1996. The battery industry has eliminated mercury as an intentional additive in alkaline batteries, except in button cells. Although no current estimate of mercury releases from batteries was available for these years, according to the National Electrical Manufacturers Association (NEMA), the entire USA battery industry used only approximately 6,6 tons of mercury in 1994 (NEMA, 1996).

**Πίνακας Α7: Εκτίμηση της σχετικής βαρύτητας των ανθρωπογενών εκπομπών Hg στην ατμόσφαιρα. (Πηγή: UNEP, 2002)**

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

<sup>1</sup> Inventory methodology varies among countries. Not all emissions are necessarily recorded in all cases. Releases to water and soil are not included, but may be of significance. Landfilled amounts are not included, except for some recorded air emissions from landfills.



**Πίνακας Α8: Παραδείγματα εκπομπών Hg στον ατμοσφαιρικό αέρα<sup>a</sup> (σε ton/y).  
(Πηγή: UNEP, 2002)**

All numbers in metric tons/year (except per capita)	USA <sup>g</sup> 1994-95	UK 1997	Finland 1997	Denmark 1992-93	Sweden 1995	Norway 1999	Mexico 1999
<b>Intentional uses - Manufacturing</b>		1,1 <sup>h</sup>	<sup>d</sup>				
Chlor-alkali	6,5			0,01	0,12		4,9
Instruments manufacturing	0,5						
Secondary Hg production	0,4						
Electrical apparatus	0,3				0,01		
Batteries	<0,1						
Primary mercury production	?						9,7
<b>Intentional uses - Use of products</b>							
Lamps breakage	1,4	<0,1				0,02	0,23
Laboratory use and instruments	1,0					0,02	0,02
Dental preparations	0,6	0,3					0,38
<b>Waste treatment and disposal</b>			0,05				
Waste incineration <sup>b</sup>	48,8	1,3		1,26 <sup>e</sup>	0,09	0,05	0,03
Cremation	<0,1	1,3		0,1	0,28	0,07	
Landfills	<0,1	0,4					
Others - recycling of lamps etc.	<0,1			0,2	0,01		
<b>Mobilised Hg impurities - Manufacturing</b>			0,09 <sup>d</sup>				
Cement	4,4			0,14		0,01	0,01
Pulp and Paper	1,7					0,005	0,02
Non-ferrous metal	<0,2	3,2			0,07	0,16	13
Iron, steel		0,8		0,07	0,11	0,1	0,09
Others - carbon black, lime etc.	0,4?					0,005	0,76
<b>Mobilised Hg impurities - Combustion</b>		4,2	0,49		0,21	0,64	2,2 <sup>f</sup>
Coal (utility, industry) boilers	66,9			0,35			
Oil and natural gas	10,2			0,04			
Wood boilers	0,2						
Others (geothermal power)	1,3						
<b>Total (rounded)</b>	<b>144<sup>g</sup></b>	<b>13</b>	<b>0,62</b>	<b>2,2</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>31</b>
<b>Per capita (grams)<sup>c</sup></b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>

<sup>a</sup> From USEPA (1997), OSPAR (2000), Maag *et al.* (1996), Norwegian Pollution Control Authority (2001), Finnish Environmental Institute (1999), Mukherjee *et al.* (2000), Mexican information submission and KEMI (1998). The presented distribution of sources, as intentional/unintentional, was made in the submission from the Nordic Council of Ministers (sub84gov), except for Mexican numbers.

<sup>b</sup> Covers incineration of municipal waste, medical waste, hazardous waste and sewage sludge.

<sup>c</sup> Assumptions USA ~264 million capita, UK ~59 million capita, Denmark ~5,3 million capita, Norway ~4,4 million capita, Sweden ~8,5 million capita, Finland ~5,2 million capita, Mexico ~99million capita.

<sup>d</sup> In the reference (Mukherjee *et al.*, 2000), emissions from manufacturing are aggregated and include both mercury from unintentional mobilisation and intentional uses. There are indications, however, that the first mentioned is the dominating source category from manufacturing. Total emissions from manufacturing are therefore mentioned under “Mobilised Hg impurities-Manufacturing”.

<sup>e</sup> The relatively high figure for waste incineration in Denmark in 1992-93 was caused by the widespread use of incineration for treatment for municipal solid waste in the country. In 1993, around 78% of all municipal solid waste in Denmark was directed to incineration, and at that time only 86% of the incineration capacity was equipped with cleaning facilities for acidic flue gas cleaning (Maag *et al.*, 1996).

<sup>f</sup> Categorised in Mexican submission as follows: thermo-electric plants (0,13 metric tons/y), carbo-electric plants (0,79), industrial commercial boilers (0,095) and residential wood combustion (1,2 metric tons/y).

<sup>g</sup> The USA (in comm-24-gov) provided updated information on national emissions from certain source categories and totals (1996 emissions in metric tons): Chlor-alkali:9, lamps breakage: 1, dental preparation: 0,7, waste incineration: 74, landfills: 0,2, Cement: 4, pulp and paper: 2, coal boilers: 55 (uncertain), oil and natural gas: 1 and total quantified emissions for 1996:170. For 1999 the total quantified emissions were estimated at 125 metric tons.

<sup>h</sup> According to OSPAR (2001b, as cited by Greenpeace), the chlor-alkali industry in the United Kingdom reported mercury releases of 1,4 metric tons in 1999.

**Πίνακας Α9: Παραδείγματα εκπομπών Hg στα νερά<sup>a</sup> (σε ton/y). (Πηγή: UNEP, 2002)**

	<b>Denmark 1992-93 metric tons/year</b>	<b>Sweden 1995 metric tons/year</b>	<b>Norway 1998-1999 metric tons/year</b>
<b>Intentional uses - Manufacturing</b>			
Chlor-alkali	<0,001		
<b>Intentional uses – Use of products</b>			0,05
<b>Waste treatment and disposal</b>			
Municipal sewage treatment	0,25	0,53	0,06
Other			0,04
<b>Mobilised Hg impurities - Manufacturing</b>			
Non-ferrous metal		0,02	0,03
Others – refineries, offshore etc.		0,02	0,17
<b>Total</b>	0,25	0,74	0,35
<b>Per capita (g)<sup>b</sup></b>	0,05	0,09	0,08

<sup>a</sup> From Maag *et al.* (1996), Norwegian Pollution Control Authority (2001) and KEM (1998). Presented distribution of sources as intentional or unintentional was made in the submission from the Nordic Council of Ministers (sub84gov).

<sup>b</sup> Assumptions: Denmark ~5,3 million capita, Norway ~4,4 million capita, Sweden ~8,5 million capita.

**Πίνακας Α10: Παραδείγματα εκπομπών Hg στα εδάφη<sup>a</sup> (σε ton/y). (Πηγή: UNEP, 2002)**

	<b>Denmark 1992-93 metric tons/year</b>	<b>Norway 1999 metric tons/year</b>
<b>Intentional uses - Manufacturing</b> Chlor-alkali	<0,001	
<b>Intentional uses – Use of products</b> Cemeteries (dental amalgam) Others	0,05	0,17 ?
<b>Waste treatment and disposal</b> Sewage sludge Other	0,14 ?	0,14
<b>Mobilised Hg impurities – use of products</b> Fertilizer/lime – agricultural purposes	<0,1	0,003
<b>Total</b>	0,25?	0,31
<b>Per capita (g)<sup>b</sup></b>	0,05	0,07

<sup>a</sup> From Maag *et al.* (1996) and Norwegian Pollution Control Authority (2001). Distribution of sources as intentional or unintentional is the responsibility of the authors of this report solely.

<sup>b</sup> Assumptions: Denmark ~5,3 million capita, Norway ~4,4 million capita.

**Πίνακας A11: Εκτιμήσεις του OECD (1994) για τις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές Hg στον αέρα, στα νερά και στα εδάφη για το 1983 (σε ton/y). (Πηγή: UNEP, 2002)**

Source category	Atmosphere <sup>a</sup>		Water		Soil <sup>b</sup>	
	min	max	min	max	min	max
Coal combustion	650	3500	0	3600	370	4800
Non-ferrous metal production	45	220	0	40	0	80
Refuse incineration			no estimate		no estimate	
Municipal	140	2100				
Sewage sludge	15	60				
Wastewater	no relevance		0	600	10	800
Wood combustion	60	300	no estimate		no estimate	
Metal mining	insignificant input?		0	150	no estimate	
Urban refuse	no estimate		no estimate		0	260
Wastage commercial production	no estimate		no estimate		550	820
Manufacturing processes	no estimate		20	2300	no estimate	
Atmospheric fall-out	no relevance		220	1800	630	4300
Phosphate fertilizer prod. & use	insignificant input		no estimate		no estimate	
Agricultural waste	no estimate		no estimate		0	1700
Logging and other wood wastes	no estimate		no estimate		0	2200
Dumpings of sewage sludge	no relevance		10	310	no relevance	
Mine tailings	no estimate		no estimate		550	2800
Smelter slags and wastes	no estimate		no estimate		50	280
Total quantified anthrop. inputs, rounded mean	900	6200 <sup>+?</sup>	300	8800 <sup>+?</sup>	2200	18000 <sup>+?</sup>
	3560 <sup>+?</sup>		4600 <sup>+?</sup>		10100 <sup>+?</sup>	
Natural mean	100	4900	no estimate		no estimate	
	2500					

<sup>a</sup> Insignificant contributions to the atmosphere from: oil combustion, zinc-cadmium production, secondary non-ferrous production, steel and iron manufacturing, cement production and mobile sources.

<sup>b</sup> Landfills included.

<sup>+?</sup> Means that real totals may be larger, as inputs given as “no estimate” are not included in presented totals.

**Πίνακας A12 Νεότερες εκτιμήσεις για τις συνολικές εκπομπές Hg στον αέρα, σε σχέση με τα δεδομένα του Πίνακα A11 (σε ton/y). (Πηγή: UNEP, 2002)**

Year	Atmosphere	Water	Soil	Reference
<b>1983</b>				
Interval	900 - 6200 <sup>+?</sup>	300 - 8800 <sup>+?</sup>	2200 - 18000 <sup>+?</sup>	Nriagu and Pacyna, 1988 (see table 11 above)
Mean	3560 <sup>+?</sup>	4600 <sup>+?</sup>	10100 <sup>+?</sup>	
<b>1990</b> <sup>a,c</sup>				
Interval	1300-2100	-	-	Pacyna and Pacyna, 1996
Best estimate	1900	-	-	
<b>1992</b>	2200	-	-	Pirrone <i>et al.</i> , 1996
<b>1995</b> <sup>b,c</sup>	1900	-	-	Pirrone <i>et al.</i> , 2001- including Pacyna

<sup>a</sup> Includes also 172 metric tons of mercury releases from chlor-alkali production and other smaller sources (Pirrone *et al.*, 2001).

<sup>b</sup> Not including releases from gold extraction (has been estimated by Lacerda (1997) at up to 460 metric tons/year at about 1990, of which most was released to the atmosphere). Also not including releases from chlor-alkali production and “other sources”. The authors of the inventory state that releases from waste incineration are most likely underestimated due to lack of national data on wastes (Pirrone *et al.*, 2001).

<sup>c</sup> The uncertainty on the total is significant – the authors mention that an estimation accuracy of less than 50% can be assigned for mercury in Europe (Pirrone *et al.*, 2001). Most likely, the inaccuracy is higher for large parts of the world.

<sup>+?</sup> Means that real totals may be larger, as inputs given as “no estimate” are not included in presented totals.

**Πίνακας Α13: Δεδομένα για την περιεκτικότητα χαρακτηριστικών πετρωμάτων σε Hg (σε ppb). (Πηγή: Steinnes, 1995)**

	<b>Connor and Shacklette (1975)</b>	<b>McNeal and Rose (1974)</b>	<b>Henriques (1973)</b>	<b>Cameron and Jonasson (1972)</b>
<b><i>Igneous rocks</i></b>				8,4 <sup>a</sup>
<b>Basalt</b>				
Mean	-	-	3,9	-
Range	-	-	0,2-17,7	-
<b>Granite</b>				
Mean	-	-	3,5	-
Range	-	-	1,4-28,1	-
<b><i>Sedimentary rocks</i></b>				
<b>Sandstone</b>				
Mean	12	7	25	-
Range	<10-150	-	0,8-6,0	-
<b>Limestone</b>				
Mean	49	9	6,0	-
Range	<10-290	-	0,8-31,2	-
<b>Shale</b>				
Mean	45	23	5,9	513;129;42 <sup>d</sup>
Range	<10-190	-	0,9-33,5	-
Mean	340 <sup>b</sup>	-	234 <sup>c</sup>	-
Range	<40-1500	-	31,9-340	-

<sup>a</sup> Average for igneous rocks (basalts, andesites, rhyolites)

<sup>b</sup> Bituminous shales

<sup>c</sup> Black shales

<sup>d</sup> Average for three groups of Precambrian shales

**Πίνακας A14: Βιβλιογραφικά δεδομένα για τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη (σε ppb). (Πηγή: Steinnes, 1995)**

Country	Soil type	Number of samples	Hg (ng/g)		Reference	
			Range	Average <sup>a</sup>		
USA	Surface soils (entire country)	912	<10-4600	112	Shacklette <i>et al.</i> (1971)	
	Surface soils (Western states)	492	<10-4600	83	Shacklette <i>et al.</i> (1971)	
	Surface soils (Eastern states)	420	10-3400	147	Shacklette <i>et al.</i> (1971)	
	Surface horizon (Missouri)	1140	<10-800	39	Bowen (1979)	
	B horizon (Missouri)	300	10-1500	72	Bowen (1979)	
	Surface horizon (Colorado)	168	<10-420	35	Bowen (1979)	
	B horizon (Eastern states)	420	10-3400	96	Bowen (1979)	
	B horizon (Western states)	492	<10-4600	55	Bowen (1979)	
	Urban and agricultural (0-5cm)	264	-	110	Klein (1972)	
	Cropland and non-cropland (0-7,5cm)	379	<50-1060	(70-80)	Wiersma & Tai (1974)	
	Cultivated (0-15cm)	200	-	30	Sell <i>et al.</i> (1975)	
	Cultivated (0-7,5cm)	96	50-360	120	Gowen <i>et al.</i> (1976)	
	Canada	Cultivated and non-cultivated	27	5-36	22	Gracey & Stewart (1974)
		Virgin soils, A horizon	65	<5-660	64	McKeague <i>et al.</i> (1974)
Cultivated and virgin, A horizon		170	13-741	102	John <i>et al.</i> (1975)	
Cultivated (0-15cm)		290	10-1140	110	Frank <i>et al.</i> (1971)	
53 profiles		173	5-100	59	McKeague <i>et al.</i> (1980)	
Peat (0-40cm)		11	10-110	60	Glooschenko <i>et al.</i> (1982)	
Austria	Cultivated and non-cultivated (0-20cm)	40	5-340	95	Wimmer <i>et al.</i> (1973)	
Sweden	Cultivated and non-cultivated (0-20cm)	273	4-920	60	Andersson (1967)	
Norway	Forest soil, A <sub>0</sub> horizon	700	20-550	188	Läg & Steinnes (1978)	
	Ombrogenous peat (0-5cm)	20	35-255	119	Hvatum & Steinnes	
	Ombrogenous peat (50cm)	13	15-40	31	Hvatum & Steinnes	
UK	Cultivated and non-cultivated (0-15cm)	51	10-1780	32	Davies (1976)	
	Topsoils and profile soils	354	<10-1710	130	Ure & Berrow (1982)	
	Cultivated (0-15cm)	53	8-190	40	Archer (1980)	
	Cultivated (0-15cm)	305	20-400	90 <sup>b</sup>	Archer & Hodgson (1987)	
E. & C. Africa	Surface horizons	14	11-41	23	Andersson (1967)	
India	Surface soils	12	3-689	20	Andersson (1967)	

<sup>a</sup> Some investigations report range and average after the emission of anomalous values

<sup>b</sup> Median

**Πίνακας A15: Βιβλιογραφικά δεδομένα για τα επίπεδα Hg στα επιφανειακά εδάφη (σε mg/kg). (Πηγή Katsimicha *et al.*, 2009)**

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



**Πίνακας Α16: Γενική σύνοψη των μέτρων που χρησιμοποιούνται στη διαχείριση και στον έλεγχο του Hg και το καθεστώς εφαρμογής τους στις διάφορες χώρες του κόσμου. (Πηγή: UNEP, 2002)**

TYPE AND AIM OF MEASURE		STATE OF IMPLEMENTATION
<b>Production and use phases of life cycle</b>		
<b>POINT SOURCES</b>	Prevent or limit the intentional use of mercury in processes	General bans implementation in very few countries
	Prevent or limit mercury from industrial processes (such as chlor-alkali and metallurgic industry) from being released directly to the environment	Implemented in many countries, especially OECD countries
	Apply emission control technologies to limit emissions of mercury from combustion of fossil fuels and processing of mineral materials	Implemented in some OECD countries
	Prevent or limit the release of mercury from processes to the wastewater treatment system	Implemented in some OECD countries
	Prevent or limit use of obsolete technology and/or require use of best available technology to reduce or prevent mercury releases	Implemented in some countries, especially OECD countries
<b>PRODUCTS</b>	Prevent or limit products containing mercury from being marketed nationally	General bans implementation in very few countries. Bans or limits on specific products are more widespread, such as batteries, lighting, clinical thermometers
	Prevent products containing mercury from being exported	Only implemented in a few countries
	Prevent or limit the use of already purchased mercury and mercury-containing products	Only implemented in a few countries
	Limit the allowable content of mercury present as impurities in high-volume materials	Only implemented in a few countries
	Limit the allowable contents of mercury in commercial foodstuffs, particularly fish, and provide guidance (based on same or other limits values) regarding consumption of contaminated fish	Implemented in some countries, especially OECD countries. WHO guidelines used by some countries
<b>Disposal phase of life cycle</b>		
Prevent mercury in products and process waste from being released directly to the environment, by efficient waste collection	Implemented in many countries, especially OECD countries	
Prevent mercury in products and process waste from being mixed with less hazardous waste in the general waste stream, by separate collection and treatment	Implemented in many countries, especially OECD countries	
Prevent or limit mercury releases to the environment from incineration and other treatment of household waste, hazardous waste and medical waste by emission control technologies	Implemented or implementation ongoing in some countries, especially OECD countries	
Set limit values for allowable mercury contents in sewage sludge spread on agricultural land	Implemented in a number of countries	
Restrict the use of solid incineration residues in road building, construction and other applications	Implemented in some OECD countries	
Prevent the re-marketing of used, recycled mercury	Only implemented in a few countries	

**Πίνακας A17: Επιτρεπτά όρια Hg σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. (Πηγή: MassDEP, 1996)**

RECOMMENDED LIMIT	METALLIC MERCURY	INORGANIC MERCURY	ORGANIC MERCURY
USEPA Reference Concentration for Ambient Air	0,3 µg/m <sup>3</sup>		
US NIOSH Air Threshold Limit Value (Occupational limit for long-term exposure)	50 µg/m <sup>3</sup>	100 µg/m <sup>3</sup>	10 µg/m <sup>3</sup>
ATSDR (draft) air concentration limit: for chronic duration exposure for acute duration exposure	0,014 µg/m <sup>3</sup> 0,02 µg/m <sup>3</sup>		
USEPA Sludge Standard		17 mg/kg total Hg	
USEPA Drinking Water Standard (MCL)		0,002 mg/L total Hg	
USEPA Ambient Water Quality Standard for human health, assuming ingestion of contaminated fish/shellfish			0,146 µg/L
US FDA limit for fish used as food			1 mg/kg

**Πίνακας A18: Επιτρεπτά όρια έκθεσης στις διάφορες μορφές Hg. (Πηγή: MassDEP, 1996)**

RECOMMENDED LIMIT	METALLIC MERCURY	INORGANIC MERCURY	ORGANIC MERCURY
Revised USEPA Chronic Oral Reference Dose (1995)			0,0001 mg/kg/day
ATSDR draft allowable daily oral intakes: for acute duration exposure for intermediate duration exposure		0,007 mg/kg/day 0,002 mg/kg/day	0,00012 mg/kg/day

**Πίνακας Α19: Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2005. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα. (Πηγή: UNEP, 2008)**

2005	Stationary combustion	Non-ferrous metals production	Pig iron and crude steel production	Cement production <sup>1</sup>	Large-scale gold production	Mercury production (primary sources)	Incineration of municipal wastes	Caustic soda production	Other sources <sup>2</sup>	Total
<b>Africa</b>	37333,2	2111,0	1611,6	10926,0	8867,6	2,0	599,0	125,0	0,0	61575,4
<b>North America</b>	71179,3	5660,5	14394,3	10864,4	12926,6	3,0	15119,2	6475,0	7223,4	143845,6
<b>South America</b>	8007,9	13604,3	1812,4	6352,0	16177,3	0,0	0,0	2160,0	1526,0	49639,9
<b>Asia</b>	622098,5	89964,2	24087,1	137736,0	58897,0	8826,0	5650,0	28735,0	561,0	976554,8
<b>Oceania</b>	18966,4	6080,0	835,6	404,0	10091,0	0,0	0,0	195,0	0,0	36572,0
<b>Russia</b>	46000,5	5162,0	2647,4	3896,0	4300,0	10,0	3500,0	2782,5	1499,0	69797,5
<b>Europe</b>	76609,1	18749,2 <sup>3</sup>		18771,5	0,0	0,0	10139,7	6287,3	14677,9	145234,7
<b>Greece</b>	1587,1	65,9 <sup>3</sup>		1036,2	0,0	0,0	7,3	78,5	417,2	3192,2
<b>Cyprus</b>	14,0	0,0 <sup>3</sup>		144,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	158,0
<b>WORLD</b>	880195,0	141331,2	45388,3	188949,9	111259,5	8841,0	35007,8	46759,8	25487,2	1483219,9

<sup>1</sup> Cement and limestone production

<sup>2</sup> Tabulated values for emissions from “other sources” for countries in Europe plus the USA, Canada and Russia were incorporated in global emissions estimates, for all other continents data derived from the inventory for emissions from product-related sources were used

<sup>3</sup> Metal production

**Πίνακας Α20: Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το SQ Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα. (Πηγή: UNEP, 2008)**

2020 SQ	Stationary combustion	Non-ferrous metals production	Pig iron and crude steel production	Cement production <sup>1</sup>	Large-scale gold production	Mercury production (primary sources)	Incineration of municipal wastes	Caustic soda production	Other sources <sup>2</sup>	Total
<b>Africa</b>	44508,0	2111,0	1611,6	16389,0	8867,6	2,0	599,0	0,0	0,5	74088,6
<b>North America</b>	71179,3	5660,5	14394,3	16296,6	12926,6	3,0	15119,2	0,0	7223,4	142802,8
<b>South America</b>	10989,4	13604,3	1812,4	9528,0	16177,3	0,0	0,0	0,0	1526,0	53637,4
<b>Asia</b>	927459,3	89964,2	24087,1	206604,0	58897,0	8826,0	5650,0	0,0	561,0	1322048,7
<b>Oceania</b>	18966,4	6080,0	835,6	606,0	10091,0	0,0	0,0	0,0	0,0	36579,0
<b>Russia</b>	51799,6	5162,0	2647,4	5844,0	4300,0	10,0	3400,0	0,0	1499,0	74762,1
<b>Europe</b>	76609,1	18749,2 <sup>3</sup>		27771,6	0,0	0,0	10139,7	0,0	14677,9	147947,4
<b>Greece</b>	1587,1	65,9 <sup>3</sup>		1554,3	0,0	0,0	7,3	0,0	417,2	3631,8
<b>Cyprus</b>	14,0	0,0 <sup>3</sup>		216,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	230,0
<b>WORLD</b>	1201511,2	141331,2	45388,3	283039,2	111259,5	8841,0	35007,8	0,0	25487,7	1851866,0

<sup>1</sup> Cement and limestone production

<sup>2</sup> Tabulated values for emissions from “other sources” for countries in Europe plus the USA, Canada and Russia were incorporated in global emissions estimates, for all other continents data derived from the inventory for emissions from product-related sources were used

<sup>3</sup> Metal production

**Πίνακας Α21: Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το EXEC Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα. (Πηγή: UNEP, 2008)**

<b>2020 EXEC</b>	Stationary combustion	Non-ferrous metals production	Pig iron and crude steel production	Cement production <sup>1</sup>	Large-scale gold production	Mercury production (primary sources)	Incineration of municipal wastes	Caustic soda production	Other sources <sup>2</sup>	Total
<b>Africa</b>	19761,3	880,5	583,7	4808,7	8867,6	2,0	125,5	0,0	0,0	35029,4
<b>North America</b>	31603,3	1464,2	5020,7	4781,6	12926,6	3,0	3167,5	0,0	7223,4	66190,3
<b>South America</b>	4879,3	4927,5	656,5	2795,6	16177,3	0,0	0,0	0,0	1526,0	30962,1
<b>Asia</b>	411787,3	32585,3	8723,8	60620,2	58897,0	8826,0	1183,7	0,0	561,0	583184,4
<b>Oceania</b>	8421,0	2202,2	302,6	177,8	10091,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21194,6
<b>Russia</b>	20424,0	1869,7	958,9	1714,7	4300,0	10,0	733,3	0,0	1499,0	31509,5
<b>Europe</b>	48485,4	7283,3 <sup>3</sup>		8261,7	0,0	0,0	2124,3	0,0	14677,9	80832,6
<b>Greece</b>	1070,9	25,6 <sup>3</sup>		456,1	0,0	0,0	1,5	0,0	417,2	1971,3
<b>Cyprus</b>	6,2	0,0 <sup>3</sup>		63,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	69,6
<b>WORLD</b>	545361,6	53595,3	17448,6	83160,4	111259,5	8841,0	7334,2	0,0	25487,2	852287,8

<sup>1</sup> Cement and limestone production

<sup>2</sup> Tabulated values for emissions from “other sources” for countries in Europe plus the USA, Canada and Russia were incorporated in global emissions estimates, for all other continents data derived from the inventory for emissions from product-related sources were used

<sup>3</sup> Metal production

**Πίνακας A22: Συνολικές εκπομπές Hg (σε kg) από ανθρωπογενείς πηγές για το 2020 σύμφωνα με το MFTR Scenario. Δεδομένα ανά περιοχή και ανά τομέα. (Πηγή: UNEP, 2008)**

<b>2020 MFTR</b>	Stationary combustion	Non-ferrous metals production	Pig iron and crude steel production	Cement production <sup>1</sup>	Large-scale gold production	Mercury production (primary sources)	Incineration of municipal wastes	Caustic soda production	Other sources <sup>2</sup>	Total
<b>Africa</b>	14414,3	557,7	425,8	3507,6	8867,6	2,0	91,5	0,0	0,5	27867,1
<b>North America</b>	23052,1	1495,5	3803,0	3487,8	12926,6	3,0	2310,5	0,0	7223,4	54301,9
<b>South America</b>	3559,0	3594,3	478,8	2039,2	16177,3	0,0	0,0	0,0	1526,0	27374,6
<b>Asia</b>	300367,0	23768,6	6363,9	44217,9	58897,0	8826,0	863,4	0,0	561,0	443864,7
<b>Oceania</b>	6142,5	1606,3	220,8	129,7	10091,0	0,0	0,0	0,0	0,0	18190,3
<b>Russia</b>	14897,7	1363,8	699,5	1250,7	4300,0	10,0	534,9	0,0	1499,0	24555,6
<b>Europe</b>	42408,9	5312,7 <sup>3</sup>		6026,3	0,0	0,0	1549,5	0,0	14677,9	69975,2
<b>Greece</b>	959,4	18,7 <sup>3</sup>		332,7	0,0	0,0	1,1	0,0	417,2	1729,1
<b>Cyprus</b>	4,5	0,0 <sup>3</sup>		46,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,8
<b>WORLD</b>	404841,6	37698,9	11991,8	60659,3	111259,5	8841,0	5349,8	0,0	25487,7	666129,4

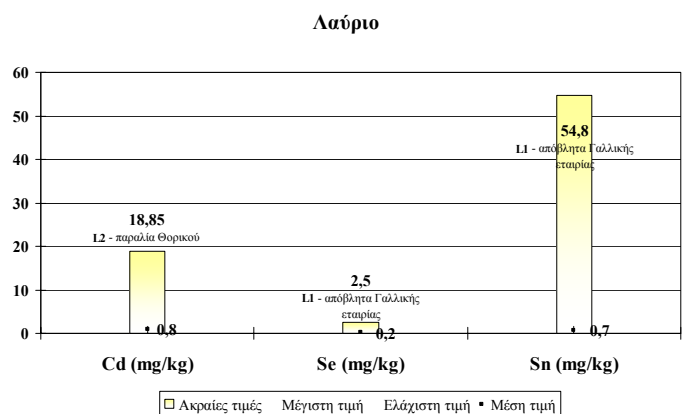
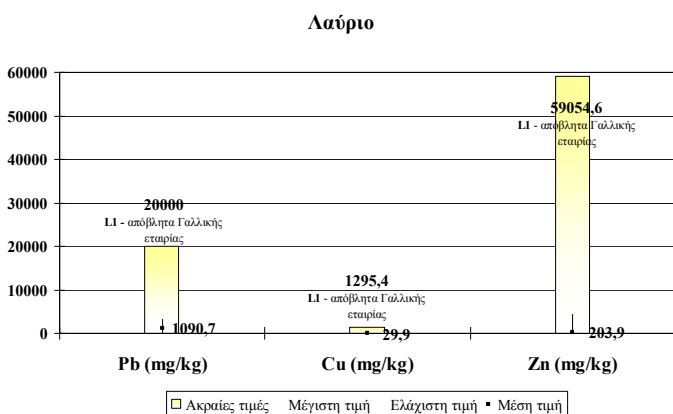
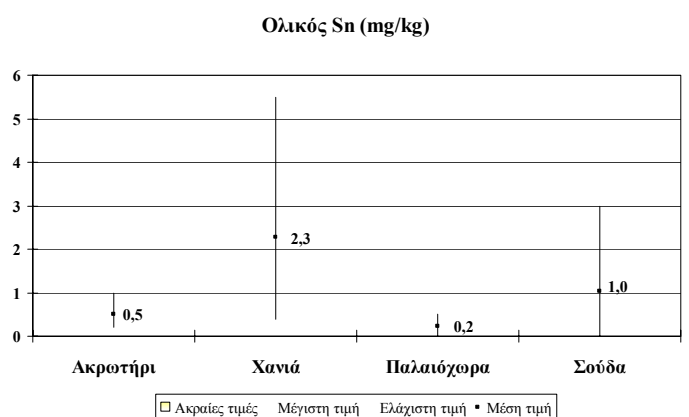
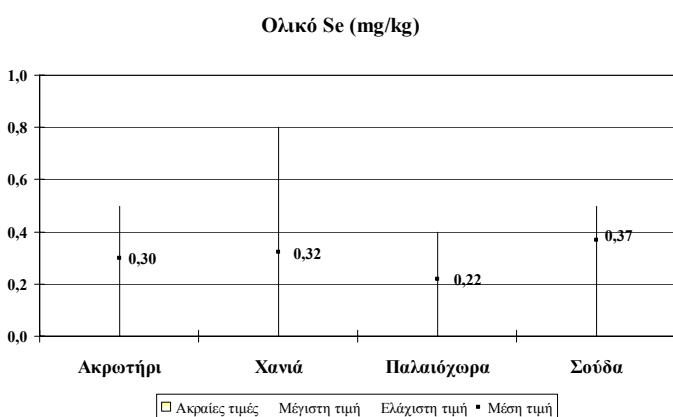
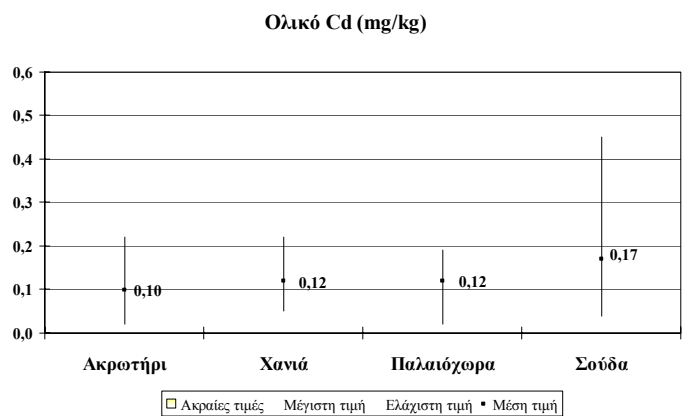
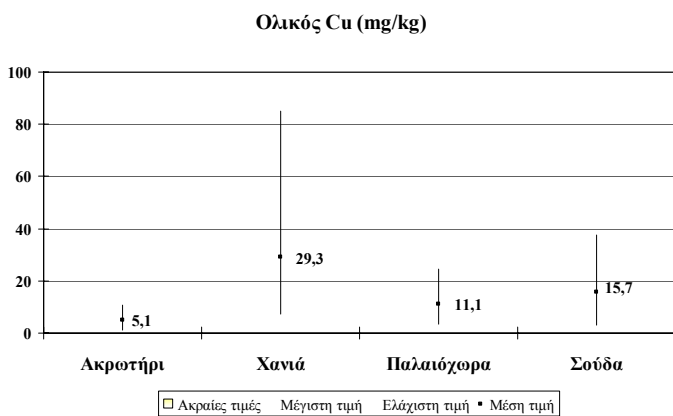
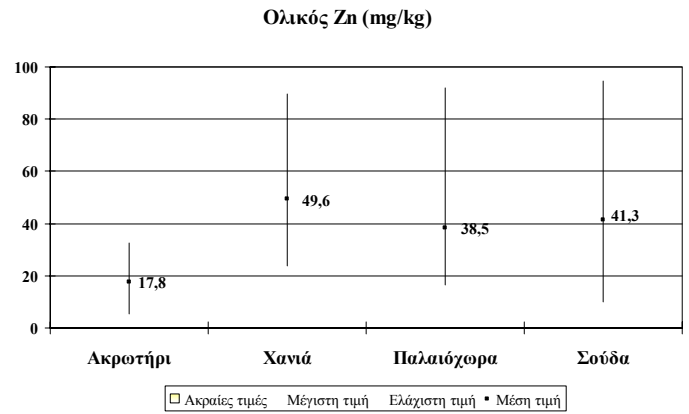
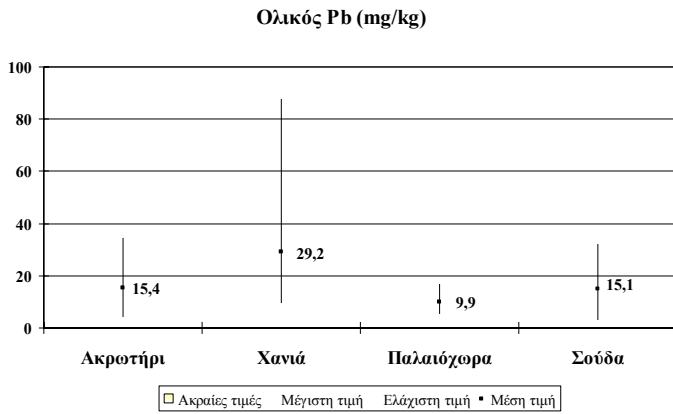
<sup>1</sup> Cement and limestone production

<sup>2</sup> Tabulated values for emissions from “other sources” for countries in Europe plus the USA, Canada and Russia were incorporated in global emissions estimates, for all other continents data derived from the inventory for emissions from product-related sources were used

<sup>3</sup> Metal production

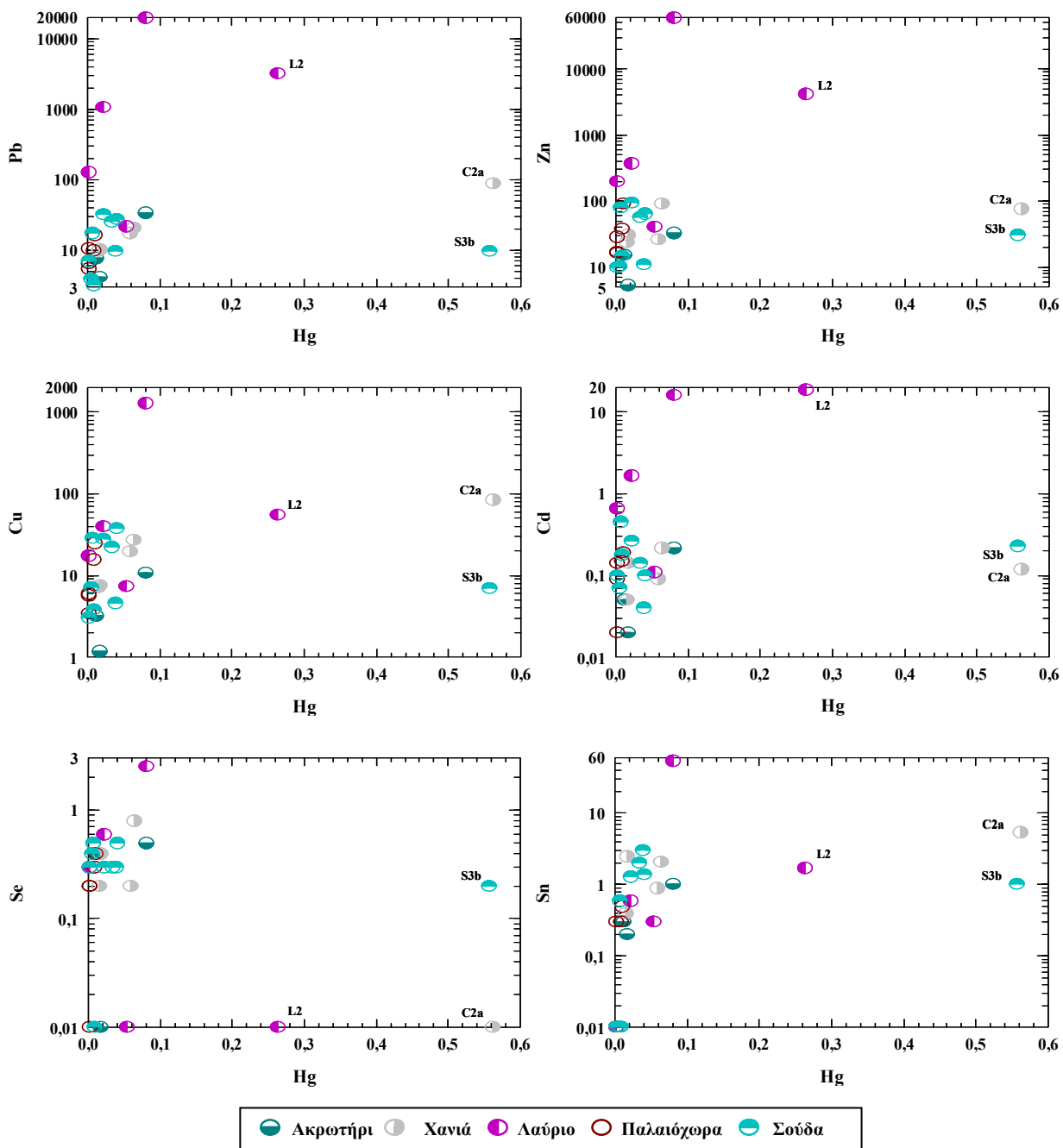
**Πίνακας Α23: Προϋποθέσεις που λαμβάνονται υπόψη για την εκπλήρωση των τριών σεναρίων και τις μελλοντικές εκπομπές Hg το 2020. (Πηγή: UNEP, 2008)**

Sector	Status quo (SQ) 2020	Extended emissions control (EXEC) 2020	Maximum feasible technological reduction (MFTR) 2020
<b>Large combustion plants</b>	<p>Increase in coal consumption in Africa (20%), South America (50%) and Asia (50%).</p> <p>Application of current technology.</p>	<p>SQ 2020 assumptions plus:</p> <p>De-dusting fabric filters and electrostatic precipitators operated in combination with FGD.</p> <p>Activated carbon filters. Sulphur-impregnated adsorbents.</p> <p>Selenium impregnated filters.</p>	<p>SQ 2020 assumptions plus:</p> <p>Integrated gasification combined cycle (IGCC).</p> <p>Supercritical polyvalent technologies.</p> <p>50% participation in electricity generation by thermal method.</p>
<b>Iron and steel production</b>	<p>Application of current technology.</p>	<p>In sintering: fine wet scrubbing systems or fabric filters with addition of lignite coke powder.</p> <p>In blast furnaces: scrubbers or wet ESPs for BF gas treatment.</p> <p>In basic oxygen furnace: dry ESPs or scrubbing for primary de-dusting and fabric filters or ESPs for secondary de-dusting.</p> <p>In electric arc furnaces: fabric filters and catalytic oxidation.</p>	<p>EXEC 2020 techniques in existing installations plus:</p> <p>Sorting of scrap.</p> <p>New iron-making techniques.</p> <p>Direct reduction and smelting reduction.</p>
<b>Cement industry</b>	<p>Increase in global cement production (50%).</p> <p>Application of current technology.</p>	<p>SQ 2020 assumption plus:</p> <p>De-dusting: fabric filters and electrostatic precipitators.</p>	<p>SQ 2020 and EXEC 2020 assumptions plus:</p> <p>All plants with techniques for heavy metals reduction.</p>
<b>Chlor-alkali industry</b>	Phase-out of mercury cell plant by 2010		



**Σχήμα A1: Στατιστική σύνοψη των τιμών Pb, Zn, Cu, Cd, Se και Sn για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας. Η περίπτωση του Λαυρίου μελετάται ξεχωριστά.**





Σχήμα Α2: Συσχέτιση Pb, Zn, Cu, Cd, Se και Sn με τον Hg στις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας (σε ppm).

*(B)*

*Ακρωνύμια, συντμήσεις και σύμβολα*

<b>µg/kg bw per day</b>	micrograms per kilogram body weight per day, units used for describing intakes (doses) of mercury such as intakes that are considered safe for humans. In some cases the time unit weeks is also used.
<b>ADI</b>	Acceptable Daily Intake
<b>ACAP</b>	Arctic Council's Arctic Contaminants Action Programme
<b>AMAP</b>	Arctic Monitoring and Assessment Programme
<b>AMNet</b>	Atmospheric Mercury Network of NADP
<b>ARM</b>	Association for Responsible Mining
<b>ASGM</b>	artisanal and small-scale gold mining
<b>ATSDR</b>	USA Agency for Toxic Substances and Disease Registry
<b>CAMNet</b>	Canadian Atmospheric Mercury Network
<b>CIS</b>	(Russian/Soviet) Commonwealth of Independent States
<b>dry deposition</b>	process of species transport from the atmosphere to the underlying surface at their direct (without precipitation) physical-chemical interaction with the elements of the underlying surface, dry deposition is of a continuous character independent of the occurrence or absence of atmospheric precipitation
<b>EC</b>	European Community
<b>EF</b>	Enrichment Factor
<b>EMEP</b>	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe (under LRTAP Convention)
<b>EU</b>	European Union
<b>EXEC scenario</b>	Extended Emissions Control scenario
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization
<b>GPS</b>	Global Positioning System
<b>Hg</b>	mercury
<b>Hg<sup>0</sup> or Hg(0)</b>	elemental mercury
<b>Hg<sup>2+</sup> or Hg(II)</b>	divalent mercury (the dominating mercury form in organic and inorganic mercury compounds. In the atmosphere, mercury species with divalent mercury are more easily washed out of the air with precipitation and deposited than the elemental mercury)
<b>HgCl<sub>2</sub></b>	mercuric chloride

<b>Hg<sub>p</sub></b>	particulate associated mercury (mercury bound in, or adsorbed on, particulate material. In the atmosphere, particulate mercury is deposited much faster than elemental mercury)
<b>HgO</b>	mercuric oxide
<b>HgT</b>	Total mercury
<b>IARC</b>	International Agency for Research of Cancer
<b>ICPMS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
<b>Igeo</b>	Geoaccumulation Index
<b>LC<sub>50</sub></b>	lethal concentration, 50% - concentration of toxic substance in a medium (for example water) at which 50% of the individuals in the toxicity test sample die, a unit used to describe the level of toxicity of a substance to a specific species, for example fish
<b>LD<sub>50</sub></b>	lethal dose, 50% - dose (intake) of a toxic substance at which 50% of the individuals in the toxicity test sample die, a unit used to describe the level of toxicity of a substance to a specific species, for example in laboratory tests on mice, birds or other animals
<b>Life-time</b>	In atmospheric physio-chemistry: time during which the first order processes (or totality of the first order processes) of scavenging results in mercury species mass reduction in $e$ times in a geophysical reservoir, for a reservoir with homogenous mercury species distribution the life-time is equal to the ratio of the mass contained in the reservoir to scavenging rate. Since the mass of mercury in the reservoir left to be reacted or removed decreases over time, the amount reacted or removed per unit of time decreases in a natural logarithmic fashion. For example, a lifetime of mercury of one year does not mean that it would all be gone in one year if emissions were zero. It means that the rate of removal at the start of the time period in terms of mass per unit time would remove it all in one year, but since the rate of removal decreases as the mass of mercury left decreased, the amount of mercury left after one year would be $(1/e)$ times the initial mass, where “ $e$ ” is 2.71828183 defined to 8 decimals. In descriptions of life-cycles of products: the time span from when the product is put into use (usually time of purchase) until it is no longer used or discarded
<b>LOEL</b>	Lowest observed effect level (also called <b>LOAEL</b> -lowest observed adverse effect level), for toxic or other effects imposed on organisms or experienced by humans
<b>LRTAP</b>	Convection on Long-Range Transboundary Air Pollution
<b>MDN</b>	Mercury Deposition Network
<b>MeHg</b>	methylmercury
<b>MFTR scenario</b>	Maximum Feasible Technological Reduction scenario

<b>MRL</b>	minimum risk level, term used in evaluation of risk of toxic effects from various chemicals (such as methylmercury) on humans, the MRL is defined by US ATSDR as an estimate of the level of human exposure to a chemical that does not entail appreciable risk of adverse non-cancer health effects
<b>MSC-E</b>	Meteorological Synthesizing Centre-East (associated with the LRTAP Convection)
<b>NADP</b>	National Atmospheric Deposition Programme
<b>NAMMIS</b>	North American Mercury Model Intercomparison Study
<b>Natural emission</b>	mercury input to the atmosphere, which is not connected with current or previous human activity
<b>NEI</b>	National Emissions Inventory (US EPA)
<b>NOEL</b>	No observed effect level (also called <b>NOAEL</b> -no observed adverse effect level), for toxic or other effects imposed on organisms or experienced by humans
<b>NRC</b>	National Research Council of the USA
<b>OECD</b>	Organization for Economic Cooperation and Development
<b>PDF</b>	Powder Diffraction Files
<b>ppm</b>	parts per million
<b>ppt</b>	parts per trillion
<b>Pre-industrial state</b>	a conventional term implying the state of natural mercury cycle before the beginning of human industrial activity, in Europe the beginning of a noticeable production and consumption of mercury is related to medieval centuries
<b>RE</b>	Reference Element
<b>Re-emission</b>	secondary input of mercury to the atmosphere from geochemical reservoirs (soil, sea water, fresh water bodies) where mercury has been accumulating as a result of previous and current human activity
<b>RfD</b>	reference dose, term used in evaluation of risk of toxic effects various chemicals (such as methylmercury) on humans. The RfD is defined by US EPA as an estimate (with uncertainty spanning perhaps an order of magnitude) of a daily exposure to the human population (including sensitive subgroups) that is likely to be without an appreciable risk of deleterious effects during a lifetime
<b>SAR-SPLP</b>	Synthetic Acid Rain-Synthetic Precipitation Leaching Procedure
<b>SQ scenario</b>	Status Quo scenario

<b>TCLP</b>	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
<b>TGM</b>	total gaseous mercury
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon
<b>TPM</b>	total particulate mercury
<b>UN</b>	United Nations
<b>UNCED</b>	United Nations Conference on Environment and Development
<b>UNEP</b>	United Nations Environment Programme
<b>US EPA</b>	Environmental Protection Agency of the USA
<b>US FDA</b>	Food and Drug Administration of the USA
<b>US NIOSH</b>	National Institute for Occupational Safety and Health of the USA
<b>US PHS</b>	United States Public Health Service
<b>Wet deposition</b>	flux of substance from the atmosphere onto the underlying surface with atmospheric precipitation
<b>WGS 84</b>	World Geographical System 84
<b>WHO</b>	World Health Organization
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction