



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας
Ερευνητική μονάδα Γεωλογίας
(Τεκτονική-Στρωματογραφία-Γεωλογία Περιβάλλοντος)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΕ
ΘΕΡΜΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΑΤΑ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ

ΚΑΡΑΓΙΛΑΝΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ-ΣΥΜΕΩΝ

Εξεταστική επιτροπή:

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής (επιβλέπων)

Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρη Καθηγήτρια

Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης, δεν σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τον κύκλο των προπτυχιακών μου σπουδών με την περάτωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με στήριξαν και με καθοδήγησαν κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, καθώς και για τη συνεχή υποστήριξη του κατά την διάρκεια της συγγραφής.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα-Κόντο Νικόλαο και την κυρία Πεντάρη Δέσποινα, καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γεωλόγους: Αθανασούλη Κωνσταντίνο, Ξενάκη Μάρκο και τον προϊστάμενο Αρβανίτη Απόστολο, του τμήματος Γεωθερμίας και Ιαματικών Φυσικών Πόρων (ΓΕΩΘΕ) του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. που μου παρείχαν όλα τα απαραίτητα δεδομένα για την πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω βαθιά ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου, τόσο για την υλική όσο και για την συναισθηματική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ας είναι αυτή η εργασία το έναυσμα για ένα ατέρμονο ταξίδι μάθησης και προόδου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη διερεύνηση της συγκέντρωσης και της χωρικής κατανομής του αρσενικού στα θερμομεταλλικά ύδατα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Στο θεωρητικό τμήμα της εργασίας αναλύεται το χημικό στοιχείο αρσενικό (As), δίνοντας έμφαση στις φυσικοχημικές του ιδιότητες, στις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές του, καθώς και στα ορυκτά και πετρώματα που αυτό συναντάται. Γίνεται αναφορά στην ιστορία, τις χρήσεις, την παραγωγή και την εμπορική του σημασία, εξετάζεται η περιεκτικότητα του αρσενικού σε διάφορα υδάτινα συστήματα ανά τον κόσμο, όπως το θαλάσσιο περιβάλλον, τα ποτάμια, οι λίμνες, τα υπόγεια αλλά και τα πόσιμα ύδατα, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού και τους παράγοντες που οδήγησαν σε αυτό το φαινόμενο. Αναλύονται έννοιες όπως η γεωθερμία και τα γεωθερμικά πεδία, που είναι χρήσιμες για την κατανόηση της δημιουργίας των θερμομεταλλικών πηγών και γίνεται αναφορά στις γεωτεκτονικές ζώνες, την ηφαιστειότητα και τα γεωθερμικά πεδία της Ελλάδας. Ακόμα, εξετάζονται οι θερμομεταλλικές πηγές και παρουσιάζονται τρόποι ταξινόμησης τους ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υδάτων τους. Παρουσιάζεται ο αριθμός και η γεωγραφική κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας σύμφωνα με διάφορες μελέτες και αναλύονται τα δεδομένα για τη συγκέντρωση του αρσενικού σε αυτές. Στο πρακτικό τμήμα της εργασίας μέσω της επεξεργασίας δεδομένων από τη βάση δεδομένων του τμήματος Γεωθερμίας και Ιαματικών Φυσικών Πόρων (Γ.Ε.Ω.Θ.Ε.) της Ε.Α.Γ.Μ.Ε., διερευνώνται οι συγκεντρώσεις αρσενικού σε θερμομεταλλικά ύδατα της χώρας, η χωρική κατανομή αυτών ανά περιφέρεια, καθώς και οι πιθανές συσχετίσεις του αρσενικού με διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία και άλλα στοιχεία που υπάρχουν στα ύδατα αυτά. Όλα τα δεδομένα παρουσιάζονται σε πίνακες, σχήματα και εικόνες, συνοδευόμενα από σχόλια για να γίνονται απολύτως κατανοητά. Η μελέτη των παραπάνω παραγόντων αποσκοπεί στην αναγνώριση των περιοχών με αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού σε θερμομεταλλικά ύδατα και στη διερεύνηση των παραγόντων που ενδέχεται να επηρεάζουν αυτές τις συγκεντρώσεις. Τα δεδομένα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία αφορούν στοιχεία από 178 υδροσημεία, εκ των οποίων τα 85 είναι από πηγές και τα 93 από γεωτρήσεις, με τη γεωγραφική τους διασπορά να καλύπτει σχεδόν ολόκληρη την Ελλάδα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού

εντοπίστηκαν στην περιφέρεια του Νοτίου Αιγαίου, κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου, εξαιτίας της ηφαιστειακής δραστηριότητας, με τη μέγιστη τιμή να φτάνει τα 10 mg/L. Στην Κεντρική και Ανατολική Μακεδονία επίσης παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις As, οι οποίες αποδίδονται σε γεωθερμικά ρευστά, ενεργά ρήγματα και τη γεωλογία της εκάστοτε περιοχής. Αντίθετα, περιφέρειες όπως η Δυτική Ελλάδα και η Ήπειρος, εμφάνισαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Καταγράφηκε μία αύξηση της συγκέντρωσης του αρσενικού με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η συσχέτιση του με άλλα στοιχεία ήταν πολύ μικρή, με εξαίρεση το κάλιο, τα θειικά και το βόριο.

Abstract

The subject of this thesis is to investigate the concentration and spatial distribution of arsenic in thermomineral waters in various regions of Greece. In the theoretical part of the thesis, the chemical element arsenic (As) is analyzed, emphasizing its physicochemical properties, its natural and anthropogenic sources, as well as the minerals and rocks it is encountered. Reference is made to its history, uses, production and commercial importance, the content of arsenic in various water bodies around the world, such as the marine environment, rivers, lakes, groundwater and drinking water, is examined, giving characteristic examples of high concentrations of arsenic and the factors that led to this phenomenon. Concepts such as geothermal energy and geothermal fields, which are useful for understanding the creation of thermomineral springs, are analyzed and reference is made to geotectonic zones, volcanism and geothermal fields of Greece. Furthermore, thermomineral springs are examined and ways of classifying them according to the characteristics of their waters are presented. The number and geographical distribution of thermomineral springs in Greece are presented according to various studies and data on arsenic concentration in them are analyzed. In the practical part of the project, through the processing of data from the database of the Department of Geothermal Energy and Thermal Natural Resources of E.A.G.M.E., the concentrations of arsenic in thermomineral waters of the country, their spatial distribution per region are investigated, as well as the possible correlations of arsenic with various physicochemical parameters, such as temperature and other elements present in these waters. All data is presented in tables, figures and images, accompanied by comments to make them fully understandable. The study of the above factors aims to identify areas with increased arsenic concentrations in thermomineral waters and to investigate the factors that may influence these concentrations. The data examined in this paper are from 178 water points, of which 85 are from springs and 93 from boreholes, with a geographical distribution covering almost the whole of Greece. The highest concentrations of arsenic were detected in the South Aegean region, along the volcanic arc, due to volcanic activity, with the maximum value reaching 10 mg/L. Elevated As concentrations were also observed in Central and Eastern Macedonia, which are attributed to geothermal fluids, active fractures and the geology of the region. In contrast, regions such as Western Greece and Epirus, showed lower concentrations. An increase in arsenic

concentration with increasing temperature was recorded, while its correlation with other elements was very low, with the exception of potassium, sulphate and boron.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Κατάλογος Εικόνων	viii
Κατάλογος Πινάκων	ix
Κατάλογος Σχημάτων	x
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2 : Αρσενικό (As).....	4
2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού	4
2.2 Πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον	8
2.2.1 Φυσικές Πηγές	8
2.2.1.1 Ορυκτά	8
2.2.1.2 Πετρώματα.....	11
2.2.1.3 Εδάφη	13
2.2.1.4 Αέρας	14
2.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές	14
2.3 Ιστορικά Στοιχεία	16
2.4 Χρήσεις Αρσενικού.....	17
2.5 Παραγωγή & Εμπόριο	19
Κεφάλαιο 3 : Μόλυνση νερού με αρσενικό.....	21
3.1 Φυσικά ύδατα	21
3.2 Πόσιμο νερό.....	22
3.3 Θαλασσινό νερό.....	23
3.4 Ποτάμια.....	24
3.5 Λίμνες.....	25
3.6 Υπόγεια ύδατα	27
Κεφάλαιο 4 : Γεωθερμία και Θερμομεταλλικές Πηγές.....	29
4.1 Γεωθερμία.....	29
4.2 Γεωθερμικά Πεδία	30
4.3 Γεωτεκτονικές ζώνες Ελλάδας.....	33
4.4 Ηφαιστειότητα της Ελλάδας	37
4.5 Γεωθερμικά Πεδία στην Ελλάδα	38

4.5.1 Περιοχές οπίσθιου τόξου.....	39
4.5.2 Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου (SAAVA).....	40
4.5.3 Δυτική Ελλάδα	40
4.6 Θερμές, Μεταλλικές και Θερμομεταλλικές πηγές.....	42
4.6.1 Θερμές πηγές.....	42
4.6.2 Μεταλλικές Πηγές.....	42
4.6.3 Θερμομεταλλικές Πηγές	44
4.6.4 Ιαματικές πηγές.....	44
4.7 Ταξινόμηση θερμομεταλλικών πηγών.....	45
4.7.1 Προέλευση.....	45
4.7.2 Θερμοκρασία	47
4.7.3 Χημική Σύσταση	48
Κεφάλαιο 5 : Συγκέντρωση Αρσενικού στα θερμομεταλλικά ύδατα της Ελλάδας	51
5.1 Θερμομεταλλικές πηγές της Ελλάδας.....	51
5.2 Δεδομένα συγκεντρώσεων αρσενικού σε θερμομεταλλικά ύδατα	53
5.3 Επεξεργασία δεδομένων.....	54
5.4 Ανάλυση δεδομένων από υδροσημεία πηγών.....	54
5.4.1 Ανάλυση δεδομένων για πηγές με περισσότερες από μία μετρήσεις.....	54
5.4.2 Ανάλυση δεδομένων για το σύνολο των πηγών.....	57
5.5 Ανάλυση δεδομένων από υδροσημεία γεωτρήσεων	65
5.5.1 Ανάλυση δεδομένων για γεωτρήσεις με περισσότερες από μία μετρήσεις.....	65
5.5.2 Ανάλυση δεδομένων για το σύνολο των γεωτρήσεων.....	67
5.6 Ανάλυση του συνόλου των δεδομένων.....	76
Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα.....	86
Βιβλιογραφία	89
Διεθνής.....	89
Ελληνική.....	99
Ιστοσελίδες	100

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Αρσενικό (γκρι) μαζί με ερυθρά και κίτρινη σανδαράχη (John H. Gerard/Encyclopedia Britannica, 2024)	9
Εικόνα 2.2: Απεικόνιση συσκευής March (Vahidnia et al., 2007)	17
Εικόνα 3.1: Χώρες επηρεασμένες από το αρσενικό. Η ένταση της μόλυνσης με αρσενικό φαίνεται από το μέγεθος των κουκίδων (Shaji et al., 2021)	22
Εικόνα 4.1: Σχέση θερμοκρασίας- βάθους (κατά Rouchan P. , 1995, ανασχεδιασμένο από Σούλιο Γ.).....	30
Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός γεωθερμικού συστήματος (κατά Dickson and Fanelli, 2005, ανασχεδιασμένο από Τζάνης, 2010)	31
Εικόνα 4.3: Σκίτσα που απεικονίζουν την πολύπλοκη γεωδυναμική κατάσταση της Ελλάδας. α) Κύριες γεωλογικές υποδιαιρέσεις (κατά Μουντράκης, 1985 από Vigni et al., 2022): ΗΗ = Ελληνική Ενδοχώρα. ΙΗ = Εσωτερικές Ελληνίδες. ΕΗ = Εξωτερικές Ελληνίδες. VA = ηφαιστειακό τόξο β) Χάρτης των κυριότερων τεκτονικών δομών και των σημερινών κύριων αξόνων οριζόντιων πεδίων τάσης (κατά Pavlides et al., 2010 από Vigni et al., 2022)	36
Εικόνα 4.4: α) Χάρτης με τις κυριότερες γεωθερμικές περιοχές και τις αντίστοιχες δειγματοληπτικές ιαματικές πηγές της Ελλάδας και (β) προκαταρκτικός χάρτης ροής θερμότητας της Ελλάδας (κατά Φυτίκας και Καβουρίδης, 1985 από Lambrakis et al., 2014). ...	41
Εικόνα 5.1: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών που εξετάστηκαν. Οι πηγές εμφανίζονται στο χάρτη με μπλε κουκίδες	58
Εικόνα 5.2: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των γεωτρήσεων που εξετάστηκαν. Οι γεωτρήσεις εμφανίζονται στο χάρτη με πράσινες κουκίδες.....	69
Εικόνα 5.3: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των πηγών και των γεωτρήσεων που εξετάστηκαν. Οι γεωτρήσεις εμφανίζονται στο χάρτη με πράσινες κουκίδες, ενώ οι πηγές με μπλε.....	77

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού	4
Πίνακας 2.2: Σημαντικότερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις του As	7
Πίνακας 2.3: Κυριότερα ορυκτά του Αρσενικού	9
Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις αρσενικού σε πετρώματα	13
Πίνακας 3.1: Συγκέντρωση αρσενικού σε γλυκά νερά σε όλο τον κόσμο (μg/L)	26
Πίνακας 4.1: Κατώτερες συγκεντρώσεις των συστατικών μεταλλικών νερών	43
Πίνακας 4.2: Ταξινόμηση θερμομεταλλικών νερών βάσει των επικρατούντων ιόντων	49
Πίνακας 4.3: Ταξινόμηση θερμομεταλλικών πηγών κατά χημική σύσταση	49
Πίνακας 5.1: Το σύνολο των θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας ανά διαμέρισμα	51
Πίνακας 5.2: Κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας ανά Περιφέρεια.....	53
Πίνακας 5.3: Αριθμός θερμομεταλλικών πηγών που εξετάστηκαν ανά Περιφέρεια.....	57
Πίνακας 5.4: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) σε πηγές ανά Περιφέρεια	61
Πίνακας 5.5: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για τα ύδατα πηγών	64
Πίνακας 5.6: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για τα ύδατα πηγών	64
Πίνακας 5.7: Αριθμός θερμομεταλλικών υδάτων γεωτρήσεων ανά Περιφέρεια της Ελλάδας ..	68
Πίνακας 5.8: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) σε γεωτρήσεις ανά Περιφέρεια	72
Πίνακας 5.9: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για τα ύδατα γεωτρήσεων	75
Πίνακας 5.10: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για τα ύδατα γεωτρήσεων	75
Πίνακας 5.11: Αριθμός δειγμάτων ανά Περιφέρεια της Ελλάδας	76
Πίνακας 5.12: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) του συνόλου των δειγμάτων ανά Περιφέρεια	80
Πίνακας 5.13: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για το σύνολο των υδροσημείων.....	83
Πίνακας 5.14: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για το σύνολο των υδροσημείων	83
Πίνακας 5.15: Ύδατα πηγών και γεωτρήσεων που μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρσενικούχα	84

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Eh-pH για τα είδη του As στο νερό στο σύστημα As–O ₂ –H ₂ O σε θερμοκρασία 25 °C και συνολική πίεση 1 bar (Smedley and Kinniburgh, 2002)	6
Σχήμα 2.2: Ετήσια Παγκόσμια παραγωγή αρσενικού το 2023 (USGS 2024)	20
Σχήμα 5.1: Ιστόγραμμα των ελάχιστων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	55
Σχήμα 5.2: Ιστόγραμμα των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	55
Σχήμα 5.3: Ιστόγραμμα των μέσων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	56
Σχήμα 5.4: Γραφική απεικόνιση των ελάχιστων, μέσων και μέγιστων τιμών των 45 πηγών που υπήρχαν παραπάνω από μία μετρήσεις της συγκέντρωσης As	56
Σχήμα 5.5: Ταξινόμηση των πηγών με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων	59
Σχήμα 5.6: Ταξινόμηση των πηγών με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό (%)	59
Σχήμα 5.7: Συγκέντρωση As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών	60
Σχήμα 5.8: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών ανά περιφέρεια της Ελλάδας	62
Σχήμα 5.9: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών ανά περιφέρεια της Ελλάδας	62
Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων των πηγών	63
Σχήμα 5.11: Ιστόγραμμα των ελάχιστων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	65
Σχήμα 5.12: Ιστόγραμμα των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	66
Σχήμα 5.13: Ιστόγραμμα των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις	66
Σχήμα 5.14: Γραφική απεικόνιση των ελάχιστων, μέσων και μέγιστων τιμών των 42 γεωτρήσεων που υπήρχαν παραπάνω από μία μετρήσεις της συγκέντρωσης As	67
Σχήμα 5.15: Ταξινόμηση των γεωτρήσεων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων	70
Σχήμα 5.16: Ταξινόμηση των γεωτρήσεων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό (%)	70
Σχήμα 5.17: Συγκέντρωση As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων	71
Σχήμα 5.18: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων ανά περιφέρεια της Ελλάδας	73
Σχήμα 5.19: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων ανά περιφέρεια της Ελλάδας	73
Σχήμα 5.20: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων των γεωτρήσεων	74
Σχήμα 5.21: Ταξινόμηση των υδροσημείων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων	78

Σχήμα 5.22: Ταξινόμηση των υδροσημείων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό(%)	78
Σχήμα 5.23: Συγκέντρωση As του συνόλου των υδροσημείων	79
Σχήμα 5.24: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα ανά περιφέρεια της Ελλάδας.....	81
Σχήμα 5.25: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα ανά περιφέρεια της Ελλάδας.....	81
Σχήμα 5.26: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων	82

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

Το αρσενικό (As) αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο στη φύση, με σημαντικές επιπτώσεις για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Είναι γνωστό από την αρχαιότητα, κυρίως για την τοξικότητά του και θεωρείται ένα από τα πιο καρκινογόνα και τοξικά στοιχεία στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Golfinopoulos et al., 2021). Η απελευθέρωση του As στο περιβάλλον πραγματοποιείται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, σημαντικότερες εκ των οποίων είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι βιομηχανικές δραστηριότητες αντίστοιχα. Το As υφίσταται σε περισσότερα από 320 ορυκτά, ενώ χαρακτηρίζεται ως ένα μεταλλοειδές που δεν αποσυντίθεται ούτε μπορεί να καταστραφεί στο περιβάλλον. Εντούτοις, η υψηλή διαλυτότητα και η κινητικότητά του στα υδάτινα οικοσυστήματα συμβάλλουν στην παγκόσμια κυκλοφορία του (Wang et al., 2022). Αυτές οι ιδιότητες του εξαρτώνται από διάφορες βιο-γεωχημικές συνθήκες, όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), το pH, τη θερμοκρασία, τη μικροβιακή δραστηριότητα, την ειδογένεση και τη συγκέντρωση διάφορων μετάλλων (Panagiotaras and Nikolopoulos 2015). Επίσης, η τοξικότητα του αρσενικού στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται από τη μορφή του. Οι ανόργανες ενώσεις αρσενικού είναι πολύ περισσότερο τοξικές από τις οργανικές. Από αυτές ξεχωρίζουν το αρσενικό οξείδιο (arsenite) (As^{III}) και το αρσενικό οξύ (arsenate) (As^{V}). Το αρσενικό εντοπίζεται συχνά σε γεωθερμικά περιβάλλοντα, όπου οι φυσικές διεργασίες καθορίζουν τον βαθμό απελευθέρωσής του.

Γεωθερμικά ρευστά και πηγές υπάρχουν σε όλο τον κόσμο, με τις συγκεντρώσεις αρσενικού σε αυτά να παρουσιάζονται συχνά υψηλότερες σε σύγκριση με άλλους τύπους υδάτων. Οι διαφοροποιήσεις στα γεωλογικά χαρακτηριστικά ορισμένων περιοχών δημιουργούν ευνοϊκά περιβάλλοντα για αυξημένα επίπεδα αρσενικού. Σχετικές έρευνες δείχνουν πως το As στα γεωθερμικά ρευστά προέρχεται κυρίως από την έκλυση των υποκείμενων πετρωμάτων, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως ο τύπος του πετρώματος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της συγκέντρωσης του As σε αυτά (Webster and Nordstrom, 2003). Για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί πως σε περιοχές με ηφαιστειακά πετρώματα ή κοιτάσματα θειούχων ορυκτών τα

επίπεδα As εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένα, λόγω της αλληλεπίδρασης νερού-πετρώματος (Bhat et al., 2024).

Γενικά, η απελευθέρωση As από τα πετρώματα στα γεωθερμικά ρευστά λαμβάνει χώρα κυρίως κατά μήκος των ορίων των τεκτονικών πλακών. Το αρσενικό βρίσκεται τόσο σε γεωθερμικά ρευστά ταμιευτήρων όσο και σε επιφανειακές εκδηλώσεις (θερμές πηγές, φουμαρόλες, θερμοπίδακες) σε πολλά γεωλογικά περιβάλλοντα και μπορεί να διεισδύσει σε «ψυχρούς» υδροφόρους ορίζοντες και επιφανειακά νερά (Webster and Nordstrom, 2003). Η φυσική παρουσία As στα υπόγεια ύδατα που συνδέονται με γεωθερμική δραστηριότητα θεωρείται σοβαρό ζήτημα και έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιοχές παγκοσμίως, ιδίως στην Ασία και την Αμερική. Η υψηλή συγκέντρωση As σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, μολύνοντας υδάτινους πόρους που προορίζονταν για ύδρευση ή άρδευση (Bundschuh & Maity, 2015).

Η Ελλάδα βρίσκεται σε μια γεωδυναμικά ενεργή περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, καθώς τοποθετείται στα όρια σύγκρουσης μεταξύ της Ευρασιατικής και της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας. Η γεωλογία της χώρας σε συνδυασμό με την ηφαιστειότητα και την τεκτονική δραστηριότητα δημιούργησαν ευνοϊκές συνθήκες για την εμφάνιση πολλών θερμικών εκδηλώσεων (Daskalopoulou et al., 2019). Το σύνθετο γεωδυναμικό καθεστώς συντελεί στην ύπαρξη αυξημένης θερμικής ροής, που οδηγεί στη δημιουργία γεωθερμικών πεδίων χαμηλής, μέσης και υψηλής ενθαλπίας (Fytikas & Kolios, 1979). Παράλληλα, η επεκτατική τεκτονική συνέβαλε στην αραίωση του φλοιού και στη δημιουργία ρηγμάτων (Grigoriadis et al., 2016), επιτρέποντας και αυτή με τη σειρά της, την άνοδο των γεωθερμικών ρευστών. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω διεργασιών συνιστά η εμφάνιση θερμών και θερμομεταλλικών πηγών σε όλη τη χώρα (Vigni et al., 2022).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις As στα υπόγεια ύδατα, στα εδάφη και στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας θεωρούνται υπεύθυνες για διάφορα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Εκτιμάται ότι περίπου 150.000 άτομα που ζουν στη χώρα εκτίθενται στη ρύπανση από As (Nordstrom, 2002). Η κυριότερη και μόνιμη πηγή As στην Ελλάδα φαίνεται να είναι τα γεωθερμικά/υδροθερμικά ρευστά, τα οποία βρίσκουν δίοδο προς την επιφάνεια είτε μέσω

ρηγμάτων (Βόρεια Ελλάδα) είτε μέσω ηφαιστειακής δραστηριότητας (Νότια Ελλάδα) , επηρεάζοντας το υπόγειο, επιφανειακό και θαλάσσιο υδάτινο περιβάλλον (Gamaletsos et al., 2013).

Γενικά στην Ελλάδα έχουν παρατηρηθεί τέσσερις κατηγορίες περιοχών τοξικών σε αρσενικό. Αυτές περιλαμβάνουν (Meladiotis et al., 2002):

- Ιζηματογενείς αποθέσεις - Αυτές οι αποθέσεις βρίσκονται στα δέλτα των ποταμών φυσικής προέλευσης
- Ηφαιστειογενή πεδία, γεωθερμικά πεδία και νεοτεκτονικές περιοχές με ενεργά ρήγματα
- Περιοχές που βρίσκονται κοντά σε λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις
- Βιομηχανικά απόβλητα και εξόρυξη μεταλλευμάτων

Κεφάλαιο 2 : Αρσενικό (As)

2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού

Το αρσενικό (Arsenic) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 33 και χημικό σύμβολο As. Είναι γνωστό από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα κυρίως ως δηλητήριο, λόγω της εξαιρετικά υψηλής τοξικότητας του. Ανήκει στη 15^η ομάδα του περιοδικού πίνακα μαζί με το άζωτο, το φώσφορο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο (Boyle and Jonasson, 1973). Χαρακτηρίζεται ως ημιμεταλλικό ή μεταλλοειδές, καθώς διαθέτει φυσικές και χημικές ιδιότητες μεταλλικών αλλά και μη μεταλλικών στοιχείων. Ακόμα, παρουσιάζει μεταλλική λάμψη και χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα, ενώ η σχετική ατομική του μάζα υπολογίζεται σε 74,92 g/mol. Στην καθαρή στοιχειακή του μορφή, το αρσενικό εμφανίζεται ως κρυσταλλικό ψαθυρό στερεό γκρι χρώματος (Budavari et al., 1989). Στο φυσικό περιβάλλον συναντάται είτε ελεύθερο, είτε σε συνδυασμό με θειούχα ορυκτά και μέταλλα, κυρίως σε μαύρους ή κίτρινους άμορφους σχηματισμούς. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αρσενικού παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού

Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού	
Αριθμός CAS	7740-38-2
Σημείο τήξεως σε 28 atm	817°C
Σημείο βρασμού	613° C
Κρίσιμη θερμοκρασία	1400° C
Θερμότητα εξατμίσεως	11,2 kcal/g-atom
Κρίσιμη πίεση	22,3 MPa
Πυκνότητα στους 14° C	5,727 g/cm ³
Πιο σταθερό ισότοπο	⁷⁵ As
Ομοιοπολική ακτίνα	1,19 angstroms
Ατομική ακτίνα	1,39 angstroms

Ιοντική ακτίνα	2,22 angstroms
Πίεση ατμών	1 mm (375 °C) 10 mm (437 °C) 100 mm (518 °C)

Πηγή: Budavari et al., (1989)

Καταστάσεις οξειδοαναγωγής του αρσενικού

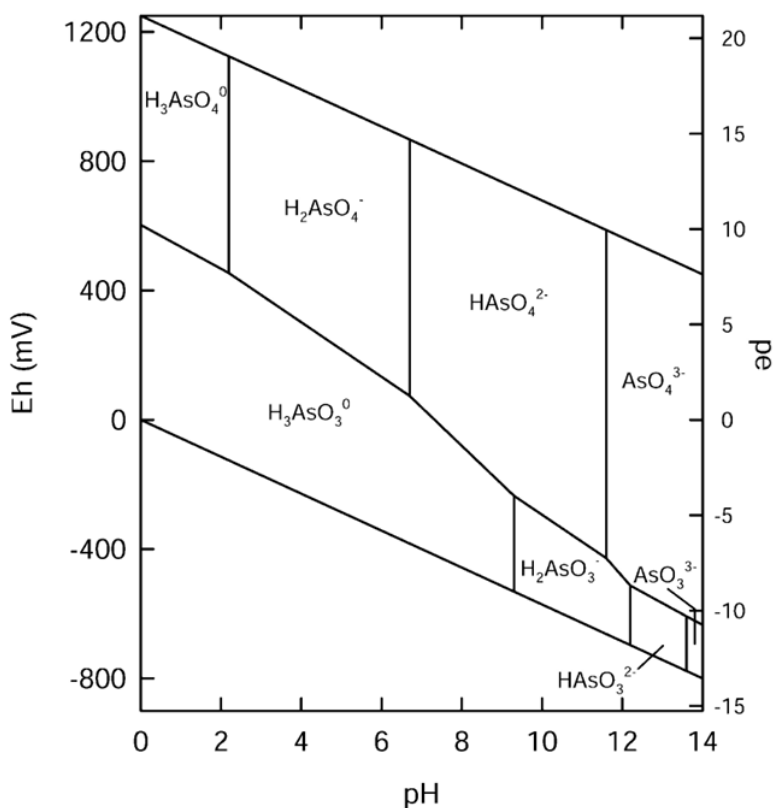
Ο αριθμός οξείδωσης επηρεάζει την τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού. Οι καταστάσεις οξείδωσης που μπορεί να βρεθεί το αρσενικό είναι: -3, 0, +3 και +5 με πιο συχνές εκείνες του +3 [As(III)] και +5 [As(V)] (Caussy & Priest, 2008). Οι ποικίλες καταστάσεις οξείδωσης του αρσενικού οδηγούν σε μια εκτεταμένη χημική αντιδραστικότητα, καθώς έχει την ικανότητα να συνδέεται με άλλα στοιχεία και να δημιουργεί διάφορες μορφές ενώσεων (Garellick et al., 2008). Σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση το αρσενικό εμφανίζει ιοντικές τάσεις, ενώ σε υψηλή οξειδωτική κατάσταση ομοιοπολικές τάσεις. Με βάση βιολογικά και τοξικολογικά δεδομένα, οι ενώσεις αρσενικού μπορούν να χωριστούν σε 3 βασικές κατηγορίες:

- Οργανικές ενώσεις αρσενικού
- Ανόργανες ενώσεις αρσενικού
- Αέριο αρσενικό

Οργανικό και Ανόργανο Αρσενικό

Οι ενώσεις του αρσενικού μπορούν να διακριθούν σε ανόργανες και οργανικές ανάλογα με την ύπαρξη άνθρακα στην ένωση. Οι ανόργανες ενώσεις αρσενικού δεν περιέχουν άνθρακα στην ένωση και έχουν μεγαλύτερη τοξικολογική σημασία για την ανθρώπινη υγεία συγκριτικά με τις οργανικές (Garellick et al., 2008). Σε αυτές ανήκουν υδρίδια, όπως το αέριο της αρσίνης (AsH_3), αλογονίδια, οξείδια, σουλφίδια (HAsS_2) και οξέα. Οι κυρίαρχες μορφές ανόργανου αρσενικού θεωρούνται το αρσενικόδες (arsenite) (As^{III}) με αριθμό οξείδωσης +3 και το αρσενικό (arsenate) (As^{V}) με αριθμό οξείδωσης +5. Τελικά η μορφή που θα επικρατήσει εξαρτάται από το pH και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής (U.S. EPA, 2000).

Το αρσενικόδες (As^{III}) είναι πολύ περισσότερο τοξικό, διαλυτό και κινητικό στο περιβάλλον σε σχέση με το αρσενικό (As^{V}) (Mandal and Suzuki, 2002). Επικρατεί σε αναγωγικές και υδαρείς συνθήκες κυρίως σε υπόγεια και υδροθερμικά ύδατα και σχηματίζει σύμπλοκα κατά προτίμηση με οξείδια και άζωτο. Αναλόγως το pH το αρσενικόδες σχηματίζει με υδρόλυση: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} και AsO_3^{3-} (Henke and Hutchison, 2009). Από την άλλη το αρσενικό, αποτελεί την κυρίαρχη μορφή αρσενικού στο νερό και το έδαφος σε οξειδωτικές συνθήκες, δηλαδή σε περιβάλλοντα πλούσια σε οξυγόνο. Είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμο από το αρσενικόδες, καθώς είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό (Sarkar and Paul, 2016). Συναντάται τόσο σε επιφανειακά όσο και σε υπόγεια ύδατα και συμπλέκεται με σουλφίδια (Bodek et al., 1988). Συχνά συναντάται ως H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} και AsO_4^{3-} (Gomez-Camino et al., 2001). Στο διάγραμμα 2.1, όπου παρουσιάζει την μορφή του αρσενικού ανάλογα με το Eh και το pH, γίνεται εμφανές ότι σε μέτρια ή υψηλά Eh, το αρσενικό εμφανίζεται ως μια σειρά πεντασθενών (αρσενικών) οξυανιόντων, ενώ σε χαμηλά Eh κυριαρχούν οι μορφές του αρσενικόδους.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Eh-pH για τα είδη του As στο νερό στο σύστημα

$\text{As}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασία 25 °C και συνολική πίεση 1 bar (Smedley and Kinniburgh, 2002)

Από την άλλη, οι οργανικές ενώσεις του αρσενικού, δηλαδή οι ενώσεις με δεσμό αρσενικού-άνθρακα παράγονται είτε μέσω βιολογικής δραστηριότητας (Smedley and Kinniburgh, 2002), είτε μέσω μεθυλίωσης του ανόργανου αρσενικού. Το οργανικό αρσενικό συναντάται τόσο σε χερσαία περιβάλλοντα όσο και στο νερό, κυρίως σε επιφανειακά ύδατα. Οι κυριότερες μορφές οργανικού αρσενικού στα βιολογικά συστήματα περιλαμβάνουν: το μονομεθυλοαρσονικό οξύ (MMAA), το διμεθυλοαρσινικό οξύ ή κακοδυλικό οξύ (DMAA), η τριμεθυλοαρσίνη (TMA) και το τριμεθυλοαρσινικό οξύ (TMAO). Άλλα είδη οργανικού αρσενικού περιλαμβάνουν την αρσеноβεταΐνη (AsB), την αρσеноχολίνη (AsC), τα αρσеноσάκχαρα (AsS) και το θειολικό αρσενικό το οποίο εμφανίζεται σε σουλφιδικά περιβάλλοντα και έχει βρεθεί στο επίκεντρο πολλών μελετών (Mitra et al., 2017; Herath et al., 2018).

Η τοξικότητα των οργανικών ενώσεων του αρσενικού είναι μικρότερη σε σχέση με των ανόργανων. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό και στη μεθυλίωση που υφίστανται οι ανόργανες ενώσεις για να μετατραπούν σε οργανικές, που δρα σαν μηχανισμός αποτοξίνωσης (Panagiotaras et al., 2015) . Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι κυρίαρχες και πιο άφθονες μορφές οργανικού αρσενικού, όπως το MMAA, το DMAA και το TMAO προέρχονται από τη μεθυλίωση ανόργανου αρσενικού από μικροοργανισμούς όπως βακτήρια, μύκητες και φυτοπλαγκτόν, υπό οξειδωτικές συνθήκες (Mandal and Suzuki, 2002). Αυτό φανερώνει και την αφθονία του ανόργανου αρσενικού στη φύση σε σύγκριση με το οργανικό.

Πίνακας 2.2: Σημαντικότερες οργανικές και ανόργανες ενώσεις του As

Ονοματολογία	Συντομογραφία	Χημικός Τύπος
Αρσελινικό οξύ	-	$C_6H_8AsNO_3$
Αρσενικόδες οξύ	As (III)	H_3AsO_3
Αρσενικό οξύ	As (V)	H_3AsO_4
Μονομεθυλοαρσονικό οξύ	MMAA	$CH_3AsO(OH)_2$
Μεθυλοαρσενώδες οξύ	MMAA (III)	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$
διμεθυλοαρσινικό οξύ	DMAA	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Διμεθυλοαρσινικόδες οξύ	DMAA (III)	$(CH_3)_2AsOH [((CH_3)_2As)_2O]$
Roxarsone	-	$C_6H_6AsNO_6$

Τριμεθυλοαρσίνη	TMA	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$
Οξείδιο της τριμεθυλοαρσίνης	TMAO	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Ion tetramethylarsonium	Me_4As^+	$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$
Αρσеноχολίνη	AsC	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
αρσеноβεταΐνη	AsB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$

Πηγή: National Research Council NRC, (1999)

2.2 Πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον

«Το αρσενικό είναι ευρέως διαδεδομένο στο φυσικό περιβάλλον, καταλαμβάνοντας την 20^η θέση σε αφθονία στο φλοιό της Γης, τη 14^η θέση στο θαλασσινό νερό και τη 12^η στο ανθρώπινο σώμα» (Mandal and Suzuki, 2002). Συναντάται κυρίως στο έδαφος και στα πετρώματα (ATSDR, 1998), αλλά βρίσκεται επίσης στον αέρα, στο νερό και στον βιόκοσμο. Η επίγεια αφθονία του αρσενικού υπολογίζεται σε 1,5-5 mg/kg. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω φυσικών και ανθρωπογενών πηγών όπως ηφαιστειακές εκρήξεις, θερμομεταλλικές πηγές, δασικές πυρκαγιές, βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες κ.ά. (Mandal and Suzuki, 2002; Panagiotaras and Nikolopoulos 2015).

2.2.1 Φυσικές Πηγές

2.2.1.1 Ορυκτά

Το αρσενικό συναντάται σε περισσότερα από 320 είδη ορυκτών, αλλά μόνο περίπου 10 από αυτά συναντώνται τακτικά στα εδάφη και τα πετρώματα (Foster, 2003). Τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του αρσενικού είναι ο αρσеноπυρίτης, η κίτρινη σανδαράχη, η ερυθρά σανδαράχη, ο εναργίτης και ο αρσενόλιθος (Yang & Sun, 2011). Εντοπίζεται πρωτίστως στη σουλφιδική του μορφή σε σύνθετα ορυκτά που περιέχουν άργυρο, μόλυβδο, χαλκό, νικέλιο, αντιμόνιο, κοβάλτιο και σίδηρο (IARC, 2012). Τα περισσότερα ορυκτά και άλλες ανόργανες ουσίες του αρσενικού μπορούν να διακριθούν σε πέντε ομάδες εκ των οποίων το 60% είναι αρσενικά, το 20% είναι αρσενοσουλφίδια και το υπόλοιπο 20% περιλαμβάνει μεταξύ άλλων, αρσενικόδη, αρσενίδια, και στοιχειακό αρσενικό. Γενικά τα αρσενίδια και τα αρσενοσουλφίδια, τα οποία βρίσκονται κυρίως σε ανοξικά υδροθερμικά κοιτάσματα μεταλλευμάτων, όταν εκτεθούν σε οξυγόνο και νερό μετασχηματίζονται σε αρσενικόδη και αρσενικά ιόντα. Ακόμα, σε διάφορες κρυσταλλικές

δομές αρσενικούχων ορυκτών το θείο μπορεί να υποκαταστήσει το αρσενικό και αντίστροφα (Henke, 2009).



Εικόνα 2.1: Αρσενικό (γκρι) μαζί με ερυθρά και κίτρινη σανδαράχη (John H. Gerard/Encyclopedia Britannica,2024)

Πίνακας 2.3: Κυριότερα ορυκτά του αρσενικού

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	Ομάδα ορυκτών	Προέλευση
Johnbaumite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	Αρσενικικά	Μεταμορφωμένα πετρώματα
Mansfieldite	$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Αρσενικικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Westerveldite	FeAs	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Αδαμίτης	$\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$	Αρσενικικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Αιματολίτης	$(\text{Mn,Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$	Αρσενικικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Ανναβεργίτης	$(\text{Ni,Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2$	Αρσενικικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Αρσενικό (ρομβοεδρικό)	$\text{As}(0)$	Στοιχειακό Αρσενικό	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Αρσενολαμπρίτης	$\text{As}(0)$	Στοιχειακό Αρσενικό	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Αρσενολίτης	As_2O_3	Αρσενικόδη	Προϊόν αποσάθρωσης, πυρκαγιές σε ανθρακωρυχεία
Αρσеноπυρίτης	FeAsS	Αρσενосуλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα, δεισδυτικά πυριγενή

			πετρώματα, μεταμορφωμένα πετρώματα, μικροβιακά ιζήματα
Γερσдорφίτης	NiAsS	Αρσενοσουλφίδια	Μεταμορφωμένα πετρώματα, υδροθερμικά κοιτάσματα
Εναργίτης	Cu ₃ AsS ₄	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Ερυθρά Σανδαράχη (realgar)	AsS (As ₄ S ₄)	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Ερυθρίτης	Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Κίτρινη Σανδαράχη (orpiment)	As ₂ S ₃	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα, διεισδυτικά πυριγενή πετρώματα, ηφαιστειακές εκρήξεις, θερμές πηγές, μικροβιακά ιζήματα
Κλαυδετίτης	(Co,Fe)AsS	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Κλοδετίτης	As ₂ O ₃	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Κοβαλτίτης	(Co,Fe)AsS	Αρσενοσουλφίδια	Μεταμορφωμένα πετρώματα, Υδροθερμικά κοιτάσματα
Κονιχαλκίτης	CaCu(AsO ₄)(OH)	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Λοελλινίτης	FeAs ₂	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Λουζονίτης	Cu ₃ AsS ₄	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Μιμητίτης	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Νικολίτης (Νικελίνης)	NiAs	Αρσενικά	Υδροθερμικά κοιτάσματα, Μαφικά διεισδυτικά πυριγενή πετρώματα
Νικελιούχος Σκουττερουδίτης	(Ni,Co)As ₃	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Ολιβινίτης	Cu ₂ OHAsO ₄	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Παραρσενολαμπρίτης	As(0)	Στοιχειακό Αρσενικό	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Προυσίτης	Ag ₃ AsS ₃	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Ραμμελσπεργκίτης	NiAs ₂	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Σαφλορίτης	(Co,Fe)As ₂	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Σελιγμανίτης	PbCuAsS ₃	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Σκοροδίτης	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης

Σκουττερουδίτης	$(\text{Co,Ni})\text{As}_3$	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Σμαλτίτης	$(\text{Co,Ni})\text{As}_{3-x}$	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Σπερρυλίτης	PtAs_2	Αρσενίδια	Μαφικά και υπερμαφικά πυριγενή πετρώματα
Τενναντίτης	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Αρσενοσουλφίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Φαρμακοσιδερίτης	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης
Χλοανθίτης	$(\text{Ni,Co})\text{As}_{3-x}$	Αρσενίδια	Υδροθερμικά κοιτάσματα
Χορνεσίτης	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Αρσενικά	Προϊόν αποσάθρωσης

Πηγή: Henke, (2009)

2.2.1.2 Πετρώματα

Πυριγενή πετρώματα

Η περιεκτικότητα σε αρσενικό στα πυριγενή ή αλλιώς μαγματικά πετρώματα παρουσιάζεται γενικά χαμηλή, ενώ και το εύρος των συγκεντρώσεων αρσενικού μεταξύ των διαφόρων τύπων πυριγενών πετρωμάτων είναι μικρό. Σύμφωνα με τους Ure και Berrow (1982) μια μέση τιμή για όλους τους τύπους πυριγενών πετρωμάτων μπορεί να οριστεί σε 1,5 mg/kg. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αρσενικό μεταξύ των πυριγενών πετρωμάτων συναντάται στους βασάλτες. Ακόμα, η παρουσία χαλαζία στα πυριγενή πετρώματα αυξάνει τη συγκέντρωση τους σε αρσενικό, η οποία όμως σπάνια υπερβαίνει τα 5 mg/kg. Συγκέντρωση μεγαλύτερη από 5 mg/kg παρουσιάζουν τα ηφαιστειακά γυαλιά με μέση τιμή 5,9 mg/kg. Παρότι δεν εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε αρσενικό, τα ηφαιστειακά πετρώματα και ειδικά οι στάχτες, παρατηρούνται συχνά σε ύδατα με υψηλή συγκέντρωση αυτού του στοιχείου (Smedley et al., 2002). «Το γεγονός αυτό, πιθανόν να οφείλεται στην αντιδραστική φύση του πρόσφατου όξινου ηφαιστειακού υλικού (κυρίως της τέφρας), και της τάσης της να δημιουργεί υπόγεια ύδατα πλούσια σε Na και με υψηλό pH» (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Ιζηματογενή πετρώματα

Τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού σε σχέση με τα πυριγενή και τα μεταμορφωμένα. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται κατά μέσο όρο μεταξύ 5-10 mg/kg (Webster, 1999). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται σε λεπτόκοκκα

αργιλικά ιζήματα, σχιστόλιθους και φωσφορίτες. Τα αργιλικά κοιτάσματα παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων με μέση τιμή περίπου 14 mg/kg. Επίσης, λόγω της ιδιότητας του αρσενικού να συν-καταβυθίζεται με υδροξείδια και σουλφίδια σιδήρου σε ιζηματογενή πετρώματα, τα μεταλλεύματα σιδήρου και μαγγανίου έχουν πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό (Welch et al., 1988; Mandal and Suzuki, 2002). Όσον αφορά τις άμμους και τους ψαμμίτες, οι χαμηλές τους συγκεντρώσεις σε αρσενικό (μέση τιμή περίπου 4 mg/kg), οφείλονται στις χαμηλές συγκεντρώσεις του αρσενικού στα κυρίαρχα ορυκτά τους, δηλαδή στον χαλαζία και τους άστριους (Ure and Berrow 1982). Οι γαιάνθρακες έχουν γενικά υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού που σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να φτάσουν ακόμα και τα 35.000 mg/kg (Belkin et al. 2000), αν και σύμφωνα με τους Palmer και Klizas (1997) οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται μεταξύ 2,5-17 mg/kg. Τέλος, μερικές από τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αρσενικού που έχουν παρατηρηθεί βρέθηκαν σε σιδηρίτες και πετρώματα πλούσια σε σίδηρο με τις τιμές να φτάνουν τα 2.900 mg/kg (Boyle and Jonasson, 1973).

Μεταμορφωμένα

Στα μεταμορφωμένα πετρώματα η περιεκτικότητα σε αρσενικό συνήθως φανερώνει τη συγκέντρωση των πυριγενών και ιζηματογενών πρόδρομών τους. Δηλαδή, η συγκέντρωση του αρσενικού στα μεταμορφωμένα πετρώματα, σχετίζεται έντονα με τα πετρώματα από τα οποία προέρχονται πριν μεταμορφωθούν. Στην πλειονότητα τους οι συγκεντρώσεις αυτές φτάνουν περίπου τα 5 mg/kg. Μεταξύ των μεταμορφωμένων πετρωμάτων οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αρσενικό συναντώνται σε σχιστόλιθους και φυλλίτες, με μέση τιμή περίπου 18 mg/kg (Goldschmidt 1954).

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις αρσενικού σε πετρώματα

Πετρώματα	Συγκέντρωση Αρσενικού (mg/kg)	Μέση τιμή συγκέντρωσης αρσενικού (mg/kg)
Πυριγενή Πετρώματα		
Υπερβασικά πετρώματα (Περιδοίτης, Δουνίτης, Σερπεντινίτης)	0,3-15,8	1,5
Βασικά πετρώματα (Βασάλτης)	0,18-113	2,3
Βασικά πετρώματα (Γάββρος, Δολερίτης)	0,06-28	1,5
Ενδιάμεσα πετρώματα (Ανδεσίτης, Τραχίτης, Λατίτης)	0,5-5,8	2,7
Ενδιάμεσα πετρώματα (Διορίτης, Γρανοδιορίτης, Συενίτης)	0,09-13,4	1
Όξινα πετρώματα (Ρυόλιθος)	3,2-5,4	4,3
Όξινα πετρώματα (Γρανίτης)	0,2-15	1,3
Μεταμορφωμένα Πετρώματα		
Χαλαζίτης	2,2-7,6	5,5
Φυλλίτης/ πλάκες σχιστόλιθου	0,5-143	18
Σχίστης/Γνεύσιος	0,1-18,5	1,1
Ιζηματογενή Πετρώματα		
Ασβεστόλιθος, Δολομίτης	0,1-20	2,6
Ψαμμίτης	0,6-120	4,1
Φωσφορίτης	0,4-188	21
Σχιστόλιθοι, Άργιλοι	0,3-490	14,5
Πετρώματα και ιζήματα πλούσια σε σίδηρο	1-2900	-
Εβαπορίτες (Γύψος, Ανυδρίτης)	0,1-10	3,5
Γαϊάνθρακες	0,3-35.000	-

Πηγή: (Smedley and Kinniburgh, 2002; Boyle and Jonasson, 1973)

2.2.1.3 Εδάφη

Η περιεκτικότητα σε αρσενικό στα μη μολυσμένα εδάφη κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,1 έως 40 mg/kg, με μέση τιμή περίπου 7 mg/kg (Boyle and Jonasson, 1973). Βέβαια, οι συγκεντρώσεις αυτές μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται σε εδάφη με θειούχες αποθέσεις (συγκεντρώσεις As έως και

8.000 mg/kg) (NAS, 1977) ή ιζηματογενή πετρώματα, ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε εδάφη γρανιτικής προέλευσης ή αμμώδη εδάφη.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα του αρσενικού στο έδαφος, είναι το είδος του μητρικού πετρώματος καθώς και οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Άλλες παράμετροι είναι το κλίμα, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα, σε όξινα εδάφη κυριαρχούν μορφές αρσενικούχων αλάτων του σιδήρου και το αργιλίου (AlAsO_4 , FeAsO_4), ενώ σε αλκαλικά εδάφη βρίσκονται περισσότερο διαλυτά άλατα όπως το αρσενικούχο ασβέστιο (Ca_3AsO_4) (Fordyce et al., 1995). Όσον αφορά τα μολυσμένα εδάφη λόγω του ανθρώπινου παράγοντα (απόβλητα ορυχείων, χρήση φυτοφαρμάκων κτλ.), οι συγκεντρώσεις αρσενικού ανέρχονται σε αρκετές χιλιάδες mg/kg.

2.2.1.4 Αέρας

Περίπου το 95% του αρσενικού που βρίσκεται στον αέρα εμφανίζεται προσκολλημένο σε σωματίδια, συνήθως ως μείγμα αρσενικόδους και αρσενικού (Davidson et al., 1985). Οι φυσικές πηγές θεωρούνται υπεύθυνες για περίπου 35% της παγκόσμιας ροής αρσενικού στην ατμόσφαιρα. Την κυριότερη φυσική πηγή αρσενικού αποτελούν οι ηφαιστειακές εκρήξεις, ακολουθούμενες από τις δασικές πυρκαγιές και τις εκκρίσεις των φυτών μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας. Γενικά οι συγκεντρώσεις αρσενικού στον αέρα ποικίλουν από 0,02-4 ng/m³ στις αγροτικές περιοχές, σε 3-200 ng/m³ στις πόλεις και φτάνουν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1000 ng/m³ στις βιομηχανικές περιοχές (WHO, 2001). Τέλος, το αερομεταφερόμενο αρσενικό μπορεί να βρεθεί στο νερό και στο έδαφος μέσω ξηρής ή υγρής απόθεσης, όμως δεν λογίζεται ως απειλή για μόλυνση των πηγών πόσιμου νερού.

2.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς πηγές αναφέρονται στην απελευθέρωση αρσενικού στο περιβάλλον μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως οι βιομηχανικές και οι γεωργικές διεργασίες, τα οικιακά λύματα κτλ. Ενισχύουν σημαντικά τη συγκέντρωση αρσενικού στο περιβάλλον, γεγονός που προκαλεί ανησυχία για τη δημόσια υγεία. Η αναλογία ανθρωπογενών και φυσικών πηγών απελευθέρωσης αρσενικού στο περιβάλλον είναι 3:1 (Woolson, 1983). Οι σημαντικότερες ανθρωπογενείς πηγές αρσενικού επισημαίνονται παρακάτω:

1. Εξόρυξη και τήξη: Υπολογίζεται ότι περίπου 13.000 τόνοι αρσενικού ετησίως απελευθερώνονται από την εξόρυξη την τήξη και των εμπλουτισμό μεταλλευμάτων (Matschullat, 2000). Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ορυκτών, το μεγαλύτερο μέρος των ορυκτών του αρσενικού καταλήγει σε απορρίμματα κατεργασίας. Η ακατάλληλη διάθεση των μεταλλευτικών αποβλήτων και των απορριμμάτων κατεργασίας, οδηγεί στην απελευθέρωση του αρσενικού στο περιβάλλον. Εν συνεχεία, αρσενικό απελευθερώνεται και στον αέρα, μέσω της αερομεταφερόμενης διασποράς αρσενικού κατά τη διαδικασία εξόρυξης, τήξης και εμπλουτισμού μεταλλευμάτων (Mahimairaja et al., 2005;Bhat et al., 2024).
2. Βιομηχανικά λύματα: Τα βιομηχανικά λύματα μολύνουν με αρσενικό κυρίως το νερό και το έδαφος. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω της ανεξέλεγκτης απόρριψης λυμάτων που περιέχουν αρσενικό από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως παραγωγή χημικών ουσιών, μετάλλων, ημιαγωγών και συντηρητικών ξύλου, χωρίς την παρουσία κατάλληλης μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων (Sevak and Pushkar, 2024).
3. Καύση ορυκτών καυσίμων: Η καύση άνθρακα για την παραγωγή ενέργειας σε διάφορες βιομηχανίες και σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής παράγει τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Περίπου 6.200 τόνοι αρσενικού ανά έτος παράγονται από την καύση άνθρακα (Matschullat, 2000). Οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στον αέρα, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως καρκίνο του πνεύμονα. Ακόμα, το αρσενικό που βρίσκεται συμπυκνωμένο στην τέφρα του άνθρακα στον αέρα, μπορεί μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης να βρεθεί στο νερό και στο έδαφος, μολύνοντας τα (Pandey et al., 2006).
4. Γεωργικές χρήσεις: Η χρήση εντομοκτόνων, φυτοφαρμάκων και αποφυλλωτικών που περιέχουν υψηλές ποσότητες αρσενικού, συνιστά μια από τις κύριες ανθρωπογενείς πηγές αρσενικού στο περιβάλλον. Οι χημικές ουσίες με βάση το αρσενικό που χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες, μπορεί να συσσωρευτούν στο έδαφος και μέσω της έκπλυσης και της απορροής να μολύνουν και τον υδροφόρο ορίζοντα (Murcott, 2012;Bhat et al., 2024). Οι Ure και Berrow (1982) κατέγραψαν συγκεντρώσεις αρσενικού από 366 έως και 732 mg/kg σε εδάφη με οπωροφόρες καλλιέργειες που εφαρμόζονταν αρσενικούχα φυτοφάρμακα.

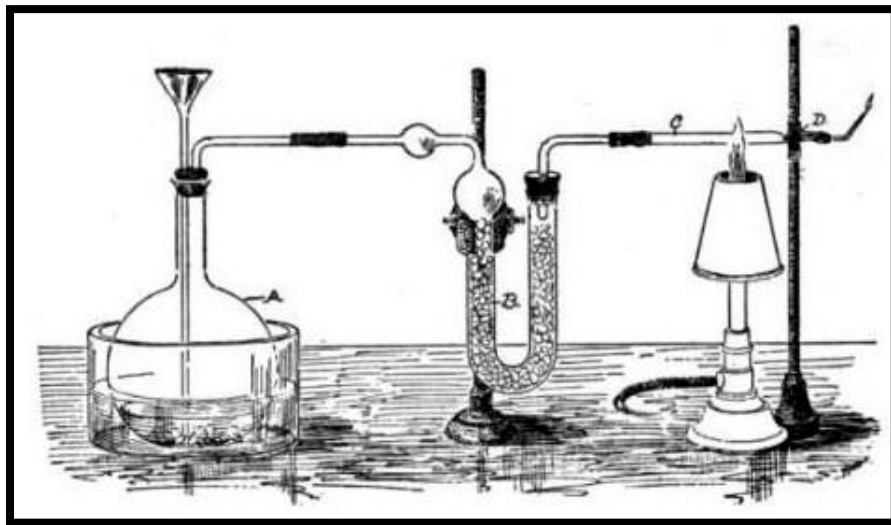
2.3 Ιστορικά Στοιχεία

Το αρσενικό ήταν γνωστό με τη μορφή ορισμένων ενώσεων του από την αρχαιότητα, πολύ πριν αναγνωριστεί επίσημα ως χημικό στοιχείο. Ο Αριστοτέλης τον 4^ο αιώνα π.Χ. έγραψε για μια ουσία με την ονομασία «σανδαράχη», αναφερόμενος πιθανών σε ένα σουλφίδιο του αρσενικού, την ερυθρά σανδαράχη (AsS). Έπειτα τον 1^ο αιώνα μ.Χ., ο συγγραφέας Πλίνιος ο Πρεσβύτερος και ο Έλληνας ιατρός του Ρωμαίου αυτοκράτορα Νέρωνα, Πεδάνιος Διοσκουρίδης, ανέφεραν μια χρυσίζουσα ουσία που μάλλον ήταν η κίτρινη σανδαράχη. Ο Παράκελσος, ένας από τους κορυφαίους αλχημιστές όλων των εποχών, έδωσε τις πρώτες ακριβείς οδηγίες για την παρασκευή μεταλλικού αρσενικού κατά την περίοδο του Μεσαίωνα (Casarett & Doull, 2008). Τελικά, ο πρώτος που απομόνωσε το στοιχείο ως ξεχωριστή ένωση ήταν ο Albertus Magnus το 1250 (Pedersen, 2016), θερμαίνοντας το αρσενικό με σαπούνι, ενώ ο Johann Schroeder το 1649 έκανε την πρώτη αυθεντική αναφορά της ελεύθερης ουσίας, παρασκευάζοντας αρσενικό μέσω της θέρμανσης του οξειδίου του με κάρβουνο (Britannica, 2024).

Η ονομασία του αρσενικού προήλθε από την περσική λέξη "zarnikh", που σημαίνει κίτρινο ή χρυσόχρωμο και αναφερόταν στην κίτρινη σανδαράχη (As₂S₃) (Pedersen, 2016)]. Έπειτα υιοθετήθηκε από τους Έλληνες ως "αρσενικόν", ενώ στα λατινικά ως "arsenicum" για να καταλήξει ως "arsenic" στην αγγλική γλώσσα. Η λέξη σχετίζεται ιδιαίτερα με την ελληνική γλώσσα, αφού είναι η προγενέστερη μορφή της ελληνικής λέξης "αρσενικός", η οποία αναφέρεται στο αρσενικό φύλο.

Η φήμη που συνόδευσε το αρσενικό με την πάροδο των αιώνων ήταν εκείνη του θανατηφόρου δηλητηρίου, με το αρσενικό να αναφέρεται μάλιστα ως «το δηλητήριο των βασιλιάδων» ή ο «βασιλιάς των δηλητηρίων» (Vahidnia et al., 2007). Ο τίτλος αυτός του αποδόθηκε, διότι χρησιμοποιούνταν ευρέως ως δολοφονικό μέσο και κυρίως μεταξύ της άρχουσας τάξης για την ανάληψη της εξουσίας. Όντας άχρωμο, άοσμο και άγευστο, καθώς και εύκολα προσβάσιμο το αρσενικό κατέστη το ιδανικό δηλητήριο (Battenberg, 2021). Επίσης, τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από αρσενικό δεν μπορούσαν να διακριθούν σε σχέση με άλλες ασθένειες και παρέπεμπαν σε τροφική δηλητηρίαση με διάρροια και εμετό, μέχρι να επέλθει ο θάνατος (ATSDR, 2007). Η χρήση του για αυτό το σκοπό μειώθηκε ραγδαία κατά τον 18^ο αιώνα, όταν ο James March κατασκεύασε μια γυάλινη συσκευή υψηλής ευαισθησίας, όπου μπορούσαν

να ανιχνευθούν ακόμη και ελάχιστα ίχνη As (μόλις 0,02 mg) και να μετρηθεί η ποσότητα του (Newton, 2007). Μέσω αυτής της χημικής δοκιμής, έγινε εφικτή η μεταθανάτια ανίχνευση του αρσενικού και έγινε γνωστή ως δοκιμή Marsh (Marsh test).



Εικόνα 2.2: Απεικόνιση συσκευής Marsh (Vahidnia et al., 2007)

2.4 Χρήσεις Αρσενικού

Η χρήση του αρσενικού και των ενώσεων του είναι γνωστή για πολλούς αιώνες. Έχει μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, η οποία όμως σταδιακά μειώνεται λόγω της υψηλής τοξικότητάς του. Ιστορικά το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως στην ιατρική, τη γεωργία, τη μεταλλουργία και τη βιομηχανία. Οι εμπορικά σημαντικότερες ενώσεις του περιλαμβάνουν:

- το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3) γνωστό και ως λευκό αρσενικό
- το πεντοξείδιο του αρσενικού (As_2O_5)

Στην γεωργία το αρσενικό χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο, ζιζανιοκτόνο, φυτοφάρμακο, αποφυλλωτικό κτλ. Με τη μορφή των ενώσεων του ασβεστίου [$Ca_3(AsO_4)_2$] και του μολύβδου ($PbHAsO_4$) αξιοποιήθηκε ως συστατικό σε εντομοκτόνα και για την αποστείρωση των εδαφών (Britannica, 2024). Όμως με βάση την οδηγία της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA), το αρσενικό σταμάτησε να χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο σταδιακά μέχρι το 2013, με εξαίρεση το μεθυλαρσενικό μονονάτριο (MSMA) που εφαρμόζεται

για την εξάλειψη πλατύφυλλων ζιζανίων σε βαμβακοφυτείες. Επιπλέον, οι οργανικές ενώσεις του αρσενικού προστίθενται στις ζωοτροφές χοίρων και πουλερικών, με στόχο την αύξηση του βάρους, την βελτίωση της αποδοτικότητας των ζωοτροφών και την πρόληψη ασθενειών (IARC, 2012).

Στη βιομηχανία το αρσενικό αξιοποιείται λόγω των μεταλλοειδών ιδιοτήτων του, κυρίως για την κατασκευή κραμάτων σε συνδυασμό με μόλυβδο και χαλκό. Έτσι προσδίδει σκληρότητα και αντοχή στο μέταλλο, βελτιώνοντας τις μηχανικές του ιδιότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων κραμάτων αποτελούν οι μολύβδινες σφαίρες, οι μολύβδινοι τριβείς, οι μπαταρίες μολύβδου και οι επενδύσεις καλωδίων. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν κατά κόρον ως χρωμιωμένο αρσενικό χαλκού (CCA) για την παρασκευή συντηρητικών ξύλου, ωστόσο επειδή ήταν ιδιαίτερα μολυσματικό για το έδαφος, το 2003 τέθηκε σε ισχύ εθελοντική απαγόρευση του CCA στις ΗΠΑ και την Ευρώπη και η κατανάλωση αρσενικού ως συντηρητικό ξύλου μειώθηκε ραγδαία.

Όσον αφορά το υψηλής καθαρότητας αρσενικό, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής και οπτικής, σε συνδυασμό με πυρίτιο και γερμάνιο για την κατασκευή ημιαγωγών και σε μορφή αρσενικούχου γαλλίου (GaAs) για την παραγωγή ηλεκτρονικών, όπως ηλιακές κυψέλες, τρανζίστορς, λέιζερ και στις τηλεπικοινωνίες (WHO, 2003). Η αρσίνη (AsH_3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο πρόσμιξης για τη δημιουργία οπτικών ινών και τσιπ υπολογιστών (IARC, 2012).

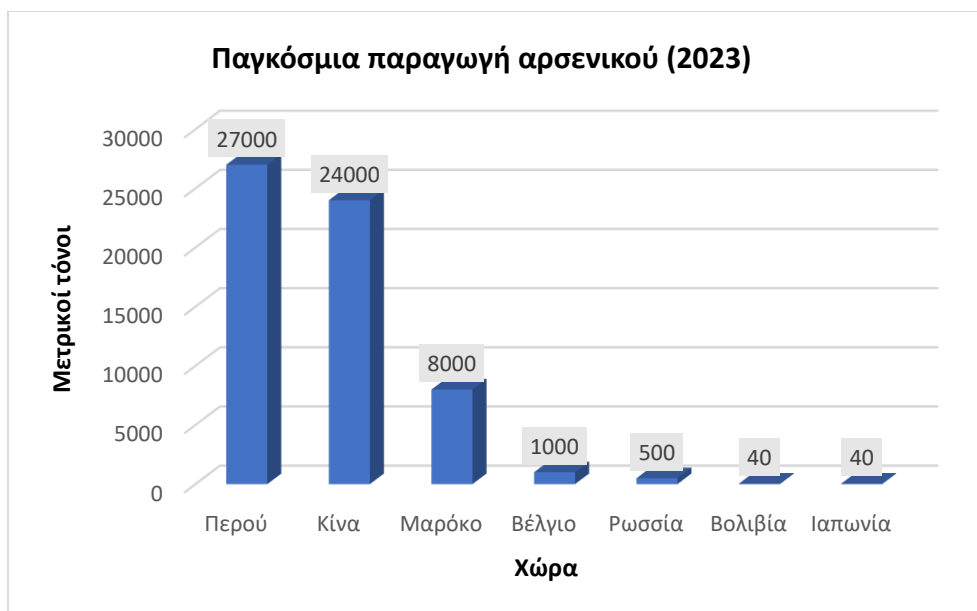
Ακόμα, στην ιατρική ασθένειες όπως η οξεία προμυελοκυτταρική λευχαιμία, η ψωρίαση και το χρόνιο βρογχικό άσθμα αντιμετωπίστηκαν με φάρμακα που περιείχαν αρσενικό [Soignet et al., 1998; IARC, 2012]. Παρόλο, που λόγω της τοξικότητας του δεν χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην ιατρική μέχρι σήμερα, οι τρέχουσες εξελίξεις στην επιστήμη προσφέρουν μια συγκρατημένη αισιοδοξία για ανάπτυξη μελλοντικών φαρμάκων αρσενικού, με υψηλότερη θεραπευτική αποτελεσματικότητα και χαμηλότερη τοξικότητα, όπως η αρσινοτριχίνη (Paul et al., 2023).

2.5 Παραγωγή & Εμπόριο

Το αρσενικό δεν εξορύσσεται, αλλά λαμβάνεται κυρίως ως παραπροϊόν κατά τη διαδικασία της τήξης μεταλλευμάτων χαλκού, κοβαλτίου, μολύβδου, και χρυσού (USGS, 2019). Επίσης, μπορεί να παραχθεί από τη φρύξη αρσеноπυρίτη -ομολογουμένως το πιο άφθονο ορυκτό μετάλλευμα αρσενικού- ή θειούχου αρσενικού (κίτρινη ή ερυθρά σανδαράχη). Καθώς τα μέταλλα λιώνουν παράγεται τριοξείδιο του αρσενικού, το οποίο εξατμίζεται και παγιδεύεται από ηλεκτροστατικά φίλτρα στην σκόνη της καπνοδόχου, που ενδέχεται να περιέχει έως και 30% τριοξείδιο του αρσενικού. Τέλος, ακολουθεί φρύξη της ακατέργαστης σκόνης καυσαερίων και διαδοχικές εξαχνώσεις, ώστε να παραχθεί το τριοξείδιο του αρσενικού που συγκεντρώνεται σε θαλάμους ψύξης (Fowler et al., 2007)

Οι περισσότερες ενώσεις του αρσενικού που διατίθενται στο εμπόριο (περίπου το 95%) παράγονται από τριοξείδιο του αρσενικού, το οποίο κατόπιν μετατρέπεται σε αρσενικό οξύ. Το υπόλοιπο ποσοστό μπορεί να είναι στοιχειακό αρσενικό ή αρσίνη. Το στοιχειακό αρσενικό μπορεί να εξαχθεί μέσω της αναγωγής του οξειδίου του αρσενικού με κάρβουνο (Carapella, 1992), όμως λόγω των περιορισμένων αναγκών η παραγωγή του είναι μικρή. Η αρσίνη παράγεται είτε μέσω της υδρόλυσης μεταλλικών αρσενιδίων, είτε μέσω της αναγωγής ενώσεων αρσενικού με μέταλλα σε όξινα διαλύματα (Britannica, 2024).

Η συνολική παγκόσμια παραγωγή αρσενικού το 2023 υπολογίστηκε σε περίπου 60.000 μετρικούς τόνους. Η κορυφαία χώρα παραγωγής αρσενικού ήταν το Περού, ακολουθούμενο από την Κίνα και το Μαρόκο. Οι τρεις αυτοί κορυφαίοι παραγωγοί αρσενικού αντιπροσωπεύουν το 97% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής, με το Περού να κατέχει σχεδόν το 50% (27.000 μετρικοί τόνοι) . Άλλες χώρες που παράγουν αρσενικό είναι η Ρωσία, το Βέλγιο, η Βολιβία και η Ιαπωνία (USGS, 2024; Statista, 2023) . Παρότι οι ΗΠΑ αποτελούν το μεγαλύτερο καταναλωτή αρσενικού παγκοσμίως, η εγχώρια παραγωγή τριοξειδίου του αρσενικού σταμάτησε εντελώς μέχρι το 1985 με τη διακοπή της λειτουργίας του χυτηρίου ASARCO στην Ουάσινγκτον. Έτσι η ανάγκη για αρσενικό καλύπτεται εξ 'ολοκλήρου από εισαγωγές κυρίως από την Κίνα και το Μαρόκο (περίπου το 91% των εισαγωγών αρσενικού) (USGS, 2019).



Σχήμα 2.2: Ετήσια Παγκόσμια παραγωγή αρσενικού το 2023 (USGS 2024)

Κεφάλαιο 3 : Μόλυνση νερού με αρσενικό

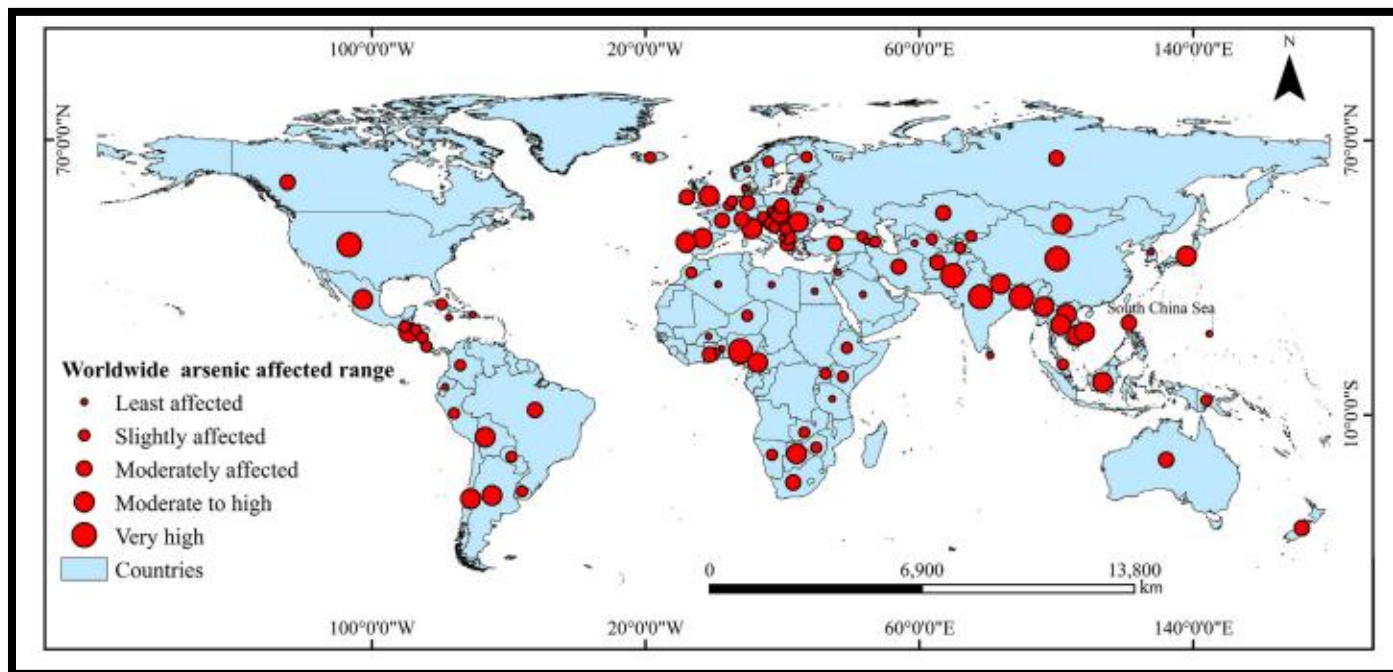
3.1 Φυσικά ύδατα

Το νερό είναι η κύρια οδός μεταφοράς του αρσενικού στο περιβάλλον, τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Η μορφή και η συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό επηρεάζονται από πολλές παραμέτρους, όπως τη συγκέντρωση οξυγόνου στο νερό, το επίπεδο βιολογικής δραστηριότητας, το είδος της πηγής του νερού και την εγγύτητα της σε γεωλογικούς σχηματισμούς, με υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό (WHO, 2000, 2001). Οι υψηλές συγκεντρώσεις As στα φυσικά ύδατα, οφείλονται κυρίως στην διάβρωση και την έκπλυση γεωλογικών σχηματισμών πλούσιων σε αρσενικό, στην αποστράγγιση αποβλήτων ορυχείων ή βιομηχανικών αποβλήτων και σε θερμές πηγές και θερμοπίδακες ανά τον κόσμο.

Η συγκέντρωση αρσενικού σε διάφορα υδατικά συστήματα (ποτάμια, λίμνες, θαλασσινό νερό, υπόγειο νερό) παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Ως αποτέλεσμα, καθίσταται δύσκολος ο προσδιορισμός τυπικών τιμών συγκέντρωσης As σε αυτά. Γενικά, η περιεκτικότητα σε αρσενικό μη μολυσμένων φυσικών υδάτων κυμαίνεται μεταξύ 1 $\mu\text{g/L}$ και 10 $\mu\text{g/L}$, ενώ για μολυσμένα φυσικά ύδατα οι Mandal και Suzuki (2002) ανέφεραν συγκεντρώσεις αρσενικού έως και 5.000 $\mu\text{g/L}$ σε επιφανειακά ύδατα που ρυπαίνονται από εξορυκτικές δραστηριότητες μετάλλων. Συνήθως, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και η ευρύτερη κατανομή του αρσενικού συναντάται στα υπόγεια ύδατα, όπου η αλληλεπίδραση νερού-πετρώματος είναι ισχυρότερη και οι φυσικές και γεωχημικές συνθήκες ευνοούν την κινητοποίηση και τη συσσώρευση του αρσενικού (Smedley and Kinniburgh, 2002). Αντίθετα, στα επιφανειακά ύδατα η κινητικότητα του αρσενικού περιορίζεται, κυρίως λόγω των οξειδωτικών συνθηκών που επικρατούν.

Στα φυσικά ύδατα, το αρσενικό εντοπίζεται κυρίως σε ανόργανες μορφές ως οξυανιόντα τρισθενούς αρσενικού (As^{III}) ή πεντασθενούς αρσενικού (As^{V}), αλλά και σε οργανικές μορφές όπως το μονομεθυλαρσενικό οξύ (MMA) και το διμεθυλαρσενικό οξύ (DMA) (Cullen and Reimer, 1989; Braman and Foreback 1973). Σε μελέτη για τη μορφή του αρσενικού στα επιφανειακά νερά, οι Braman και Foreback (1973) υπολόγισαν το λόγο του τρισθενούς προς το πεντασθενές αρσενικό μεταξύ 0,06-6,7 σε καθαρά επιφανειακά νερά, με συγκέντρωση αρσενικού περίπου 3

μg/L. Τέλος, η ειδογένεση του αρσενικού, στα φυσικά νερά επηρεάζεται από παράγοντες όπως το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh), το pH, οι συγκεντρώσεις θειούχων μετάλλων, οι συγκεντρώσεις σιδήρου, η θερμοκρασία και η αλατότητα (Cullen and Reimer, 1989; WHO, 2001).



Εικόνα 3.1: Χώρες επηρεασμένες από το αρσενικό. Η ένταση της μόλυνσης με αρσενικό φαίνεται από το μέγεθος των κουκίδων (Shaji et al., 2021)

3.2 Πόσιμο νερό

Το πόσιμο νερό συνιστά την πιο σοβαρή απειλή μόλυνσης με αρσενικό για την δημόσια υγεία και τον άνθρωπο. Οι τυπικές τιμές συγκέντρωσης του αρσενικού στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από 0,5 μg/L έως και 5.000 μg/L. Δεν είναι τυχαίο ότι το αρσενικό κατέχει την πρώτη θέση στον κατάλογο προτεραιότητας επικίνδυνων ουσιών του Οργανισμού Τοξικών Ουσιών και Μητρώου Νόσων (ATSDR, 2022). Λαμβάνοντας υπόψη την εμφάνιση και την τοξικότητα του αρσενικού, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) μείωσε το 1993 το επιτρεπόμενο όριο για τη συγκέντρωση αρσενικού στο πόσιμο νερό από 50 μg/L σε 10 μg/L (WHO, 2011). Σε αυτό συμμορφώθηκαν τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση με οδηγία το 1998, όσο και η Αμερική (U.S.EPA, 2001), εντούτοις το πρόβλημα παραμένει άλυτο για πολλές αναπτυσσόμενες χώρες οι οποίες έχουν ακόμα το όριο των 50 μg/L.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα εντοπίζεται σε περιοχές όπου τα υπόγεια ύδατα χρησιμοποιούνται για την παροχή πόσιμου νερού. Για παράδειγμα, σε πολλές χώρες τις Νοτιοανατολικής Ασίας, όπως το Μπαγκλαντές και η Δυτική Βεγγάλη της Ινδίας, εκτιμάται ότι ακόμη και 100 εκατομμύρια άτομα ενδέχεται να καταναλώνουν πόσιμο νερό με συγκεντρώσεις αρσενικού πολύ πάνω από το επιτρεπόμενο όριο των 10 $\mu\text{g/L}$, που είχε θέσει ο ΠΟΥ (Chakraborti et al., 2009). Εκτεταμένοι έλεγχοι σωληνωτών φρεατίων στο Μπαγκλαντές ανέφεραν συγκεντρώσεις αρσενικού έως και 3.700 $\mu\text{g/L}$ (Bagla and Kaiser, 1996), ενώ στην περιοχή Ανόι του Βιετνάμ η περιεκτικότητα σε αρσενικό του πόσιμου νερού είχε εύρος 1-3.050 $\mu\text{g/L}$ με μέσο όρο 159 $\mu\text{g/L}$ (Berg et al., 2001). Ωστόσο το πρόβλημα δεν περιορίζεται γεωγραφικά και η μόλυνση του πόσιμου νερού με αρσενικό είναι ένα παγκόσμιο ζήτημα. Περιεκτικότητες άνω των 10 $\mu\text{g/L}$ έχουν καταγραφεί σε υδάτινους πόρους σε πολλές χώρες όλων των ηπείρων (Petrusevski et al. 2007). Δεδομένα από ελέγχους ποιότητας νερού στις Η.Π.Α. κατά την περίοδο 1976-1993 αποκάλυψαν ότι οι συγκεντρώσεις αρσενικού στο πόσιμο νερό κυμαίνονται μεταξύ 2,5 και 28 $\mu\text{g/L}$ για τα επιφανειακά νερά και μεταξύ 5 και 48 $\mu\text{g/L}$ για τα υπόγεια νερά. Παρόμοια ζητήματα έχουν καταγραφεί και στη Χιλή, όπου 100.000 άτομα κατανάλωναν πόσιμο νερό περιεκτικότητας σε αρσενικό 800 $\mu\text{g/L}$ για πάνω από 12 χρόνια.

3.3 Θαλασσινό νερό

Το αρσενικό είναι το 14ο πιο άφθονο στοιχείο στο θαλασσινό νερό. Η συγκέντρωση του αρσενικού σε αυτό παρουσιάζει μικρή διακύμανση και κυμαίνεται μεταξύ 1-2 $\mu\text{g/L}$, με μέση τιμή 1,7 $\mu\text{g/L}$ (Matschullat, 2000). Η κύρια πηγή στο ανοιχτό ωκεάνιο νερό είναι κυρίως η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα, το νερό των ποταμιών, καθώς και η ατμοσφαιρική απόθεση (Matschullat, 2000), ενώ για θαλάσσια ύδατα κοντά στη στεριά σημαντικό ρόλο στην περιεκτικότητα του αρσενικού διαδραματίζουν και οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Για παράδειγμα, η μέση συγκέντρωση αρσενικού στον Ειρηνικό Ωκεανό είναι περίπου 1 $\mu\text{g/L}$, στον Ινδικό Ωκεανό κυμαίνεται μεταξύ 0,8-0,9 $\mu\text{g/L}$ και στον Ατλαντικό Ωκεανό βρίσκεται μεταξύ 1-1,8 $\mu\text{g/L}$ (Wang et al., 2022; Santosa et al., 1994; Smedley and Kinniburgh, 2002). Αντίθετα, στις εκβολές του ποταμού Scheldt στο Βέλγιο, η περιεκτικότητα σε αρσενικό των εκβολών του ποταμού κυμαινόταν από 1,8 έως 4,9 $\mu\text{g/L}$, επηρεαζόμενη από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως βιομηχανικά και αστικά απόβλητα (Andreae & Andreae, 1989).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο θαλασσινό νερό είναι η αλατότητα και τα υποθαλάσσια υδροθερμικά ρευστά. Παρατηρήθηκε ότι στις εκβολές του ποταμού Krka της Κροατίας, η περιεκτικότητα του νερού σε αρσενικό αυξήθηκε αναλογικά με την αλατότητα από 0,13 $\mu\text{g/L}$ στο νερό του ποταμού σε 1,8 $\mu\text{g/L}$ στα παράκτια ύδατα (Seyler & Martin, 1991). Όσον αφορά τα θαλάσσια υδροθερμικά ρευστά, αυξάνουν τη θερμοκρασία, υποβοηθώντας την αλληλεπίδραση νερού-πετρώματος, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται αρσενικό από το υδροθερμικό ρευστό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το “East Pacific Rise”, όπου η συγκέντρωση του αρσενικού ήταν περίπου 80,5 $\mu\text{g/L}$ επηρεαζόμενη από τα αναδυόμενα υδροθερμικά ρευστά.

Τέλος, οι πιο διαδεδομένες χημικές μορφές του αρσενικού στα θαλάσσια περιβάλλοντα είναι το τρισθενές (As^{III}) και το πεντασθενές (As^{V}) αρσενικό. Το As^{V} είναι πιο άφθονο από το As^{III} στο θαλασσινό νερό και η αναλογία τους μπορεί να ξεπερνά το 300:1 (Li, 1991). Το As^{V} εμφανίζεται ως H_2AsO_4^- για τιμές pH: 2,5-7 και ως HAsO_4^{2-} για τιμές pH: 7-12, ενώ το As^{III} εμφανίζεται ως $\text{As}[\text{HO}]_3$ για pH μικρότερο από 9,3 (Wang et al., 2022).

3.4 Ποτάμια

Η συγκέντρωση αρσενικού σε μη μολυσμένα νερά ποταμών είναι γενικά χαμηλή και κυμαίνεται μεταξύ 0,1-0,8 $\mu\text{g/L}$. Παράγοντες για την περιεκτικότητα του αρσενικού στο ποτάμια αποτελούν:

- Η σύνθεση της επιφανειακής επαναφόρτισης
- Η συμβολή της βασικής ροής
- Η λιθολογία του βραχώδους υποστρώματος
- Οι εισροές από γεωθερμικές πηγές και υπόγεια ύδατα
- Η βιολογική δραστηριότητα
- Οι αλλαγές σε Eh, pH και θερμοκρασία
- Οι ανθρώπινες δραστηριότητες

Σε ορισμένες περιοχές ενδέχεται να υπάρχουν υψηλά επίπεδα αρσενικού, εξαιτίας της επίδρασης γεωθερμικών πηγών ή υπόγειων υδάτων υψηλής απόδοσης. Παραδείγματος χάριν, στην έρευνα που πραγματοποίησαν οι Nimick et al. (1998), εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις

αρσενικού που κυμαίνονται από 250-370 $\mu\text{g/L}$ στο νερό του ποταμού Madison, στο Wyoming και τη Montana των Η.Π.Α. Αυτά τα υψηλά επίπεδα αποδίδονταν σε γεωθερμικές εισροές από το γεωθερμικό σύστημα Yellowstone. Ομοίως, οι Wilkie και Hering (1998) παρατήρησαν συγκεντρώσεις αρσενικού μεταξύ 85-153 $\mu\text{g/L}$ στο Hot Creek, έναν παραπόταμο του ποταμού Owens στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α. Επιπλέον, στα νερά των ποταμών που επηρεάζονται από τη γεωθερμική δραστηριότητα έχουν παρατηρηθεί εποχιακές μεταβολές της συγκέντρωσης του αρσενικού. Οι υψηλότερες τιμές αρσενικού στον ποταμό Waikato της Νέας Ζηλανδίας καταγράφηκαν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στην μικροβιακή αναγωγή του As^{V} σε As^{III} , η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα η κινητικότητα του As^{III} να αυξάνεται (McLaren & Kim, 1995; Smedley and Kinniburgh, 2002).

Ακόμα, υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο νερό των ποταμών μπορούν να προκύψουν λόγω εξορυκτικών δραστηριοτήτων. Σε νερά χειμάρρων κοντά σε αποθέσεις ορυχείων στην Βρετανική Κολομβία, αναφέρθηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού έως και 556 $\mu\text{g/L}$ με μέσο όρο 17,5 $\mu\text{g/L}$ (Azcue et al., 1995). Αντίστοιχα, απόβλητα χρυσωρυχείου στο Οντάριο του Καναδά μόλυναν τον ποταμό Moira, με περιεκτικότητες αρσενικού που μετρήθηκαν σε 23 $\mu\text{g/L}$ (Azcue & Nriagu, 1995). Άλλο παράδειγμα αποτελεί ο ποταμός Humboldt της Νεβάδα των Η.Π.Α, όπου η μόλυνση προερχόταν από μη μεταλλικά οικονομικά κοιτάσματα και η συγκέντρωση αρσενικού άγγιξε τα 60 $\mu\text{g/L}$ (Mohammad & Tempel, 2019).

3.5 Λίμνες

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα νερά των λιμνών δεν διαφέρουν πολύ από εκείνες στα νερά των ποταμών, με τιμές μικρότερες από 1 $\mu\text{g/L}$. Όπως και στα ποτάμια, οι κύριες πηγές εμφάνισης αρσενικού στις λίμνες είναι η αποστράγγιση ορυχείων και αποβλήτων εξόρυξης, καθώς και εισροές γεωθερμικών νερών. Άλλες πηγές περιλαμβάνουν αποσάθρωση βράχων, ατμοσφαιρική απόθεση και φυτοφάρμακα που περιέχουν αρσενικό. Η λίμνη Mono, στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α. αποτελεί παράδειγμα αύξησης της συγκέντρωσης αρσενικού στο νερό λόγω εισροών γεωθερμικών πηγών και αποσάθρωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων ακολουθούμενη από ακραία εξάτμιση. Η περιεκτικότητα σε αρσενικό του νερού της λίμνης υπολογίζεται σε 10.000-20.000 $\mu\text{g/L}$ (Maest et al., 1992).

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις αρσενικού αυξάνονται αναλογικά με το βάθος. Σε μελέτη στο νερό της λίμνης του Οντάριο, η συγκέντρωση του αρσενικού αυξανόταν με το βάθος (έως 10m) , ως αποτέλεσμα της βιολογικής αναγωγής του As^V σε As^{III} με την αύξηση του βάθους και της απελευθέρωσης του αρσενικού από μολυσμένους πόρους ιζημάτων στη διεπιφάνεια ιζήματος-ύδατος (Azcue & Nriagu 1995). Αυξημένη αναλογία As^{III} προς As^V που συνεπάγεται αυξημένες τιμές As στα βαθύτερα ύδατα της λίμνης, εμφανίζεται και την καλοκαιρινή περίοδο, εξαιτίας της έλλειψης οξυγόνου. Η έλλειψη οξυγόνου προκαλείται από την βιολογική δραστηριότητα, που είναι αυξημένη, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν αυτή την περίοδο.

Πίνακας 3.1: Συγκέντρωση αρσενικού σε γλυκά νερά σε όλο τον κόσμο (μg/L).

Υδάτινο σώμα και τοποθεσία	Συγκεντρώσεις αρσενικού (μέσος όρος ή εύρος)
Ποτάμια από την άνω λεκάνη απορροής του ποταμού Παραγουάης, ΗΠΑ	0,05–1,69
Λίμνη Bowron, Καναδάς	<0,2
Lowhee Creek, Καναδάς	0,2–2,0
Λίμνη Biwa, Ιαπωνία	0,6–1,7
Dordogne, Γαλλία	0,7
Ποταμός Youngsan, Κορέα	1,5 (1,3–1,7)
Λίμνες σε Yellowknife, Καναδάς	2–136
Ποταμοί της λεκάνης Ροορό, Βολιβία	10–11.140
Ποταμός Humboldt, ΗΠΑ	12–60
Ποταμός Xiaqing, Κίνα	13,9–58,9
Λίμνη Moira, Οντάριο, Καναδάς	22,0–47,0
Μολυσμένη λίμνη κοντά στο Cobalt, Καναδάς	23,6–972
Ποταμοί Μάντισον και Μιζούρι, ΗΠΑ	44 (19–67)
Λίμνες στη λεκάνη Ziwaye-Shala, Αιθιοπία	165 (2,39–566)
Ashanti, Γκάνα	284 (<2–7900)
Λίμνες στην πόλη του Cobalt, Καναδάς	431 (2,2–972)
Ποταμοί της λεκάνης του Ρίο Λόα, Χιλή	1400–21.000
Λίμνη Mono, ΗΠΑ	10.000–20.000

Πηγή: Wang et al., (2022)

3.6 Υπόγεια ύδατα

Στην πλειονότητα τους τα υπόγεια ύδατα περιέχουν συγκεντρώσεις αρσενικού μικρότερες από 10 $\mu\text{g/L}$ και πολλές φορές σημαντικά κατώτερες. Όμως, παρουσιάζουν ένα τεράστιο εύρος από 0,5 $\mu\text{g/L}$ έως και 5.000 $\mu\text{g/L}$, με τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις να οφείλονται κυρίως σε φυσικές συνθήκες (Smedley and Kinniburgh, 2002). Γενικά, τα υπόγεια ύδατα είναι πιο ευαίσθητα στην μόλυνση με αρσενικό, σε αντιδιαστολή με τα επιφανειακά, επειδή επικρατούν ανοξικές συνθήκες, που συντελούν στην κινητικότητα του αρσενικού σε αυτά. Η αιτία της φυσικής συγκέντρωσης αρσενικού στα υπόγεια ύδατα, υφίσταται πρωτίστως στην ορυκτολογική σύσταση του υδροφορέα και πιο συγκεκριμένα στην περιεκτικότητα σε αρσενικό του βραχώδους υποβάθρου και της αλληλεπίδρασης αυτού με το νερό. Η περιεκτικότητα σε αρσενικό των υπόγειων υδάτων μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, ιδίως σε περιοχές όπου υπάρχουν αποθέσεις θειούχων ορυκτών και ιζηματογενείς σχηματισμοί προερχόμενοι από ηφαιστειακά πετρώματα (Bhat et al., 2024). Το αρσενικό μπορεί να διεισδύσει στο υπόγειο νερό μέσω εκρόφησης από την επιφάνεια ορυκτών, οξείδωσης των σουλφιδίων που το περιέχουν, αναγωγικής διάλυσης πλούσιων σε αρσενικό οξυυδροξειδίων του σιδήρου και μέσω απελευθέρωσης από το γεωθερμικό νερό (Nickson et al. 2000; Biswas et al., 2012).

Οι πιο κοινές μορφές αρσενικού στα υπόγεια ύδατα απαντούν στο As^{V} και στο As^{III} , με το τελευταίο να είναι πιο κινητικό και τοξικό για τους οργανισμούς. Το pH που εμφανίζονται αυτές οι μορφές κυμαίνεται μεταξύ 6-9. Το As^{III} συναντάται συνήθως ως H_3AsO_3 , ενώ το As^{V} εμφανίζεται ως H_2AsO_4^- ή ως HAsO_4^{2-} . Η επικράτηση μιας μορφής εξαρτάται από τη γεωλογία και τις συνθήκες που επικρατούν στα υπόγεια ύδατα. Παρόλο που το As^{V} δεσπόζει σε οξειδωτικά ύδατα και το As^{III} σε αναγωγικά, οι δυο μορφές μπορούν να υπάρχουν ταυτόχρονα, σε αμφοτέρους τους τύπους υδάτων (Shankar et al., 2014; Chai, 2019).

Υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού έχουν καταγραφεί στα υπόγεια ύδατα σε χώρες όλων των ηπείρων και σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Η Αργεντινή, οι Η.Π.Α, η Κίνα, η Δυτική Βεγγάλη της Ινδίας, το Μπαγκλαντές και η Ταϊβάν είναι μερικές από τις χώρες που επηρεάζονται από τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων με αρσενικό. Για παράδειγμα, σε υπόγεια ύδατα της λεκάνης Hetao και της λεκάνης Tumed στην Εσωτερική Μογγολία, η περιεκτικότητα αρσενικού ήταν πάνω

από 50 $\mu\text{g/L}$ (He et al., 2008; Chai, 2019). Επίσης, σε έρευνα 800 πηγαδιών για τα υπόγεια ύδατα στη Νέα Σκωτία του Καναδά, το 13% είχε συγκέντρωση αρσενικού μεγαλύτερη από 50 $\mu\text{g/L}$. Και στις δυο περιπτώσεις, ο κύριος λόγος της έντονης παρουσίας του αρσενικού, ήταν η υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό του βραχώδους υποβάθρου (Grantham and Jones, 1977).

Κεφάλαιο 4 : Γεωθερμία και Θερμομεταλλικές Πηγές

4.1 Γεωθερμία

Ο όρος «γεωθερμία» αφορά έναν εφαρμοσμένο γεω-επιστημονικό κλάδο, που εμπεριέχει όλο το πεδίο της έρευνας σχετικά με:

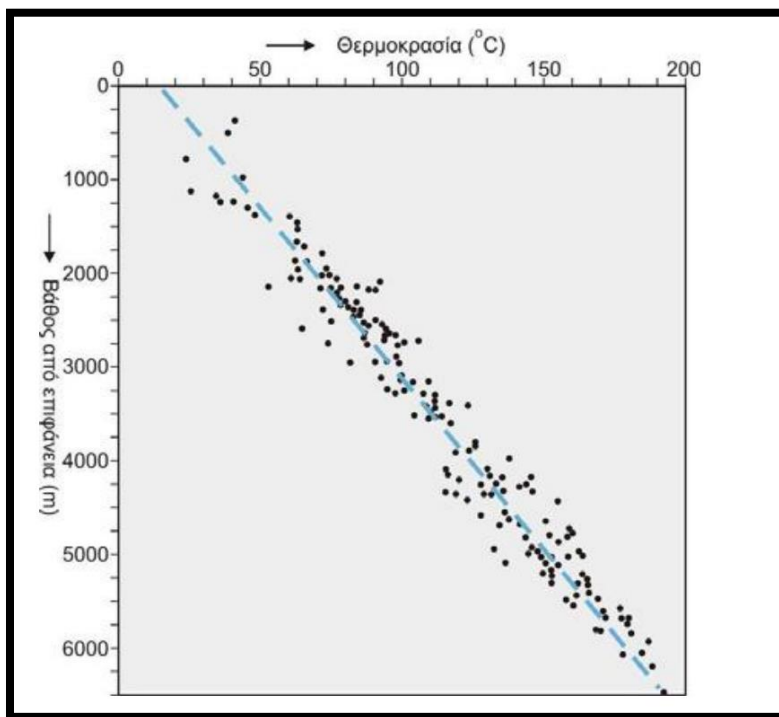
- Τη γήινη ροή θερμότητας
- Την κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της Γης
- Την κυκλοφορία των υπόγειων θερμών ρευστών συγκριτικά με τις γεωλογικές-τεκτονικές συνθήκες μιας περιοχής
- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους
- Τον εντοπισμό και την αξιολόγηση των γεωθερμικών πεδίων, μέσω κατάλληλων γεωτρήσεων.

Η γεωθερμική ενέργεια απορρέει από την θερμότητα που προέρχεται από το εσωτερικό της γης. Εκδηλώνεται με τη μορφή ηφαιστείων, θερμών πηγών, θερμοπιδάκων (geysers), ατμίδων κ.λ.π. Η συγκεκριμένη μορφή ενέργειας είναι φυσική και κατά κύριο λόγο ανανεώσιμη. Για την αξιοποίηση της θα πρέπει να τηρούνται κάποιες παράμετροι, σε σχέση με τις γεωλογικές συνθήκες αλλά και το θερμικό φορτίο, που θα την καθιστούν οικονομικά εκμεταλλεύσιμη (Φυτίκας & Ανδρίτσος, 2004; Αθανασούλης κ.ά., 2016).

Είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία αυξάνεται αναλογικά με το βάθος. Το μέγιστο βάθος στο οποίο γίνονται αισθητές οι εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας και συνεπώς επηρεάζουν την θερμοκρασία του υπόγειου νερού, συνήθως δεν υπερβαίνει τα 20 μέτρα. Σε μεγαλύτερο βάθος η θερμοκρασία του υπόγειου νερού καθορίζεται από την γεωθερμική βαθμίδα. Ως γεωθερμική βαθμίδα ορίζεται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας της Γης σε συνάρτηση με το βάθος μέσα στο γήινο φλοιό. Η μέση γεωθερμική βαθμίδα κυμαίνεται περίπου στους 2,5-3 °C/100 m βάθους και επηρεάζεται σημαντικά από την γεωλογική δομή και την τεκτονική της εκάστοτε περιοχής.

Επίσης, λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των βαθύτερων και θερμότερων και των ρηχών και ψυχρότερων στρωμάτων, δημιουργείται μια ροή θερμότητας προς την επιφάνεια με σκοπό την επίτευξη ομοιόμορφων συνθηκών θερμοκρασίας (Barbier, 2002). Το φαινόμενο

αυτό ονομάζεται θερμική ροή και ορίζεται ως το γινόμενο της θερμικής αγωγιμότητας των πετρωμάτων επί τη γεωθερμική βαθμίδα. Η μέση θερμική ροή της γης ανέρχεται σε 1.58 $\mu\text{cal}/\text{cm}^2 \text{ sec}$. Περιοχές με έντονη θερμική ροή εντοπίζονται σε ζώνες ενεργού μαγματισμού, κυρίως σε ενεργά κέντρα απόκλισης λιθοσφαιρικών πλακών και σε νησιωτικά ηφαιστειακά τόξα.



Εικόνα 4.1: Σχέση θερμοκρασίας- βάθους (κατά Rouchan P. , 1995, ανασχεδιασμένο από Σούλιο Γ.)

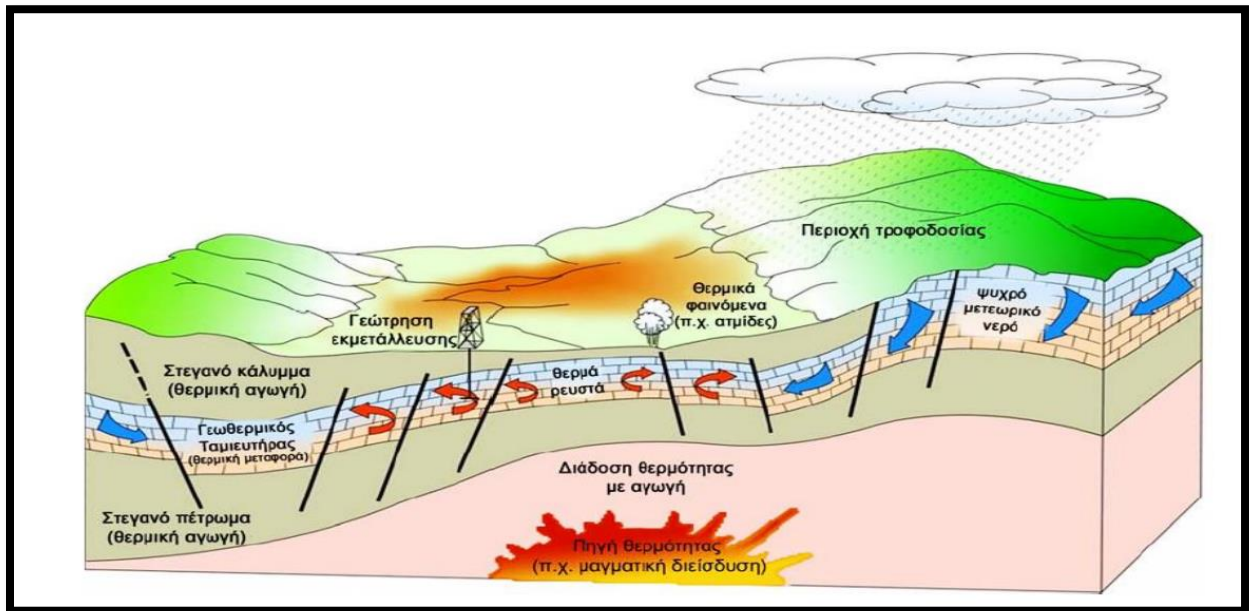
4.2 Γεωθερμικά Πεδία

Το γεωθερμικό σύστημα προσδιορίζεται συνήθως ως ένα σύστημα, που εμφανίζεται σε έναν γεωλογικό χώρο του ανώτερου φλοιού της γης και συνιστά μια αξιοποιήσιμη πηγή ενέργειας. Σχηματικά ένα γεωθερμικό σύστημα αποτελείται από τρία βασικά στοιχεία που το χαρακτηρίζουν και συνιστούν την κύρια προϋπόθεση για την ύπαρξη του. Αυτά παρουσιάζονται παρακάτω (White, 1973; Hochstein, 1990):

1. Πηγή θερμότητας: Η πηγή ή εστία θερμότητας αφορά μαγματικό υλικό πολύ υψηλής θερμοκρασίας ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$), το οποίο βρίσκεται σε σχετικά μικρό βάθος (5-15 km) και έχει διεισδύσει σχετικά πρόσφατα στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της γης, για να διατηρεί

την θερμοκρασία σε τόσο υψηλές τιμές. Για συστήματα χαμηλής θερμοκρασίας η πηγή θερμότητας είναι η θερμοκρασία των πετρωμάτων, που αυξάνεται με το βάθος.

2. Γεωθερμικός ταμιευτήρας: Είναι ένας γεωλογικός σχηματισμός αποτελούμενος από θερμά πετρώματα με υψηλή διαπερατότητα. Η υψηλή διαπερατότητα αποτελεί το πιο σημαντικό στοιχείο του ταμιευτήρα, ώστε να υπάρχει κυκλοφορία των ρευστών μέσα σε αυτόν και να αντλούν θερμότητα. Πάνω από τον ταμιευτήρα συχνά υπάρχει ένας αδιαπέραστος γεωλογικός σχηματισμός, που λειτουργεί ως κάλυμμα και εμποδίζει τη ροή των γεωθερμικών ρευστών προς την επιφάνεια.
3. Γεωθερμικό ρευστό: Λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς της θερμότητας από την πηγή θερμότητας προς την επιφάνεια της γης. Η προέλευση του γεωθερμικού ρευστού είναι συνήθως μετεωρικό ή θαλασσινό νερό, το οποίο βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα. Το γεωθερμικό ρευστό εμπλουτίζεται και με άλλα χημικά στοιχεία, καθώς διέρχεται από τα πετρώματα του ταμιευτήρα. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να είναι χρήσιμες όπως το CO_2 ή βλαβερές όπως το As.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός γεωθερμικού συστήματος (κατά Dickson and Fanelli, 2005, ανασχεδιασμένο από Τζάνης, 2010)

Όταν το γεωθερμικό αυτό σύστημα οριοθετείται σε μια περιοχή και τα χαρακτηριστικά του θεωρούνται οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, τότε αναφέρεται ως γεωθερμικό πεδίο. Πιο συγκεκριμένα ο όρος γεωθερμικό πεδίο συνιστά έναν γεωγραφικό προσδιορισμό, για την περιγραφή μια περιοχής που συναντάται κάποια επιφανειακή γεωθερμική δραστηριότητα (Διαμαντής, 2021). Η αιτία για την δημιουργία των γεωθερμικών πεδίων είναι η έντονη τεκτονική και μαγματική δραστηριότητα, που οδηγεί σε αύξηση της θερμικής ροής. Επομένως, τα γεωθερμικά πεδία εντοπίζονται σε περιοχές με νεοτεκτονισμό και ηφαιστειότητα, κυρίως στα όρια των λιθοσφαιρικών πλακών.

Διάκριση γεωθερμικών πεδίων

Σύμφωνα με τους Muffler και Cataldi (1978) τα γεωθερμικά πεδία διακρίνονται ανάλογα με την θερμοκρασία του ρευστού του ταμιευτήρα ως εξής:

- Πεδία χαμηλής ενθαλπίας: Η ανώτερη θερμοκρασία του γεωθερμικού ρευστού στα συγκεκριμένα πεδία μπορεί να φτάσει τους 90 °C. Η ροή θερμότητας είναι χαμηλή και η πηγή θερμότητας βρίσκεται σε μεγάλο βάθος. Τα πεδία χαμηλής ενθαλπίας μπορούν να αξιοποιηθούν για θερμά ιαματικά λουτρά, θέρμανση σπιτιών και θερμοκηπίων κτλ.
- Πεδία μέσης ενθαλπίας: Στα πεδία μέσης ενθαλπίας η θερμοκρασία του γεωθερμικού ρευστού στον ταμιευτήρα κυμαίνεται μεταξύ 90-150 °C. Χρησιμεύουν κυρίως στη βιομηχανία και σε ορισμένες περιπτώσεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Πεδία υψηλής ενθαλπίας: Η θερμοκρασία του γεωθερμικού ρευστού στον ταμιευτήρα για τα πεδία υψηλής ενθαλπίας ξεπερνά τους 150 °C. Η πηγή θερμότητας έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία και απαρτίζεται κυρίως από μαγματικό υλικό, το οποίο διείσδυσε σχετικά πρόσφατα στον φλοιό της γης από μεγαλύτερα βάθη. Λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης στα συγκεκριμένα πεδία, η εμφάνιση του γεωθερμικού ρευστού στην επιφάνεια γίνεται συνήθως με τη μορφή ατμού ή μίγματος νερού-ατμού.

Στην Ελλάδα τα γεωθερμικά πεδία διακρίνονταν με βάση τη νομοθεσία σε πεδία χαμηλής ενθαλπίας ($T < 90^{\circ}\text{C}$) και σε πεδία υψηλής ενθαλπίας ($T > 90^{\circ}\text{C}$). Πλέον τα γεωθερμικά πεδία αναγνωρίζονται ως πεδία τοπικού ενδιαφέροντος ($30^{\circ}\text{C} < T < 90^{\circ}\text{C}$) και σε πεδία εθνικού ενδιαφέροντος ($T > 90^{\circ}\text{C}$). Επίσης, σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, ανάλογα με το βαθμό

γνώσης των ποιοτικών, ποσοτικών και γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών τα γεωθερμικά πεδία ταξινομούνται σε βεβαιωμένα και πιθανά. Με την απόφαση του τ. Υπουργού Περιβάλλοντος και Ενέργειας, έπειτα από γνώμη της Ε.Α.Γ.Μ.Ε., μετά την έκδοση του ν.4602/2019 (ΦΕΚ Α' 45, 09.03.2019): «Ως βεβαιωμένο καλείται ένα γεωθερμικό πεδίο που παρουσιάζει συγκεντρωτικά καθορισμένα χαρακτηριστικά σχετικά με τη γεωμετρία και την έκταση του ταμιευτήρα, τη θερμοκρασία και τη χημική σύσταση των γεωθερμικών ρευστών και τα δεδομένα παροχής και πίεσης αυτών, με βαθμό αξιοπιστίας τουλάχιστον 90%. Αντιθέτως, ως πιθανό καλείται ένα γεωθερμικό πεδίο, όπου η θερμοκρασία των γεωθερμικών ρευστών και η προσεγγιστική οριοθέτηση του έχουν βαθμό αξιοπιστίας τουλάχιστον 70%».

4.3 Γεωτεκτονικές ζώνες Ελλάδας

Η Ελλάδα βρίσκεται σε ένα περίπλοκο και ταυτόχρονα ενδιαφέρον γεωδυναμικό καθεστώς. Αποτελεί μια από τις πιο σεισμογενείς και ταχύτατα παραμορφούμενες χώρες παγκοσμίως. Αυτό οφείλεται στην ιδιαίτερη γεωγραφική της θέση, η οποία είναι στα όρια επαφής μεταξύ της Ευρασιατικής και της Αφρικανικής πλάκας, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα κάποιες μεγάλης κλίμακας τεκτονικές διαδικασίες, όπως περιγράφονται παρακάτω:

1. Η καταβύθιση με κατεύθυνση προς το βορρά, της αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική, με ρυθμό περίπου 2-2,5 cm το χρόνο, είναι η κυρίαρχη τεκτονική διαδικασία που εκδηλώνεται στον ελληνικό χώρο. Το αποτέλεσμα αυτής, είναι ο σχηματισμός της ελληνικής τάφρου, που εκτείνεται από τα δυτικά της Ζακύνθου έως τα νότια της Κρήτης και του ενεργού ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου (SAAVA-Fytikas et al. 1984).
2. Η επέκταση του φλοιού με κατεύθυνση B-N, που οδηγεί στην αραιώση του φλοιού και στη μείωση του πάχους του, ενισχύοντας τον σχηματισμό ρηγμάτων (Mercier, 1981)
3. Η μετακίνηση της πλάκας της Ανατολίας προς τα δυτικά, κατά μήκος του ρήγματος της Βόρειας Ανατολίας (NAF), λόγω της συμπίεσης της από την Αραβική πλάκα (Pavlidis & Caputo, 2004)

Οι κινήσεις αυτές δημιουργούν τις λεγόμενες τεκτονικές ζώνες – ρήγματα του ελληνικού χώρου. Το αποτέλεσμα αυτών είναι η υψηλή ηφαιστειότητα, ιδίως στα όρια σύγκλισης των

λιθοσφαιρικών πλακών, που με τη σειρά της οδηγεί σε εμφάνιση θερμών και θερμομεταλλικών πηγών σε όλη τη χώρα.

Σήμερα, από γεωλογική άποψη, η Ελλάδα συνίσταται από τις Ελληνίδες Οροσειρές, οι οποίες σχηματίζουν το Ελληνικό τόξο και είναι μέρος του νοτίου κλάδου του ορογενετικού συστήματος της Τηθύος. Οι Ελληνίδες υποδιαιρέθηκαν με κριτήριο τα στρωματογραφικά στοιχεία και τα στοιχεία φασικής ανάλυσης, στις λεγόμενες ισοπικές ζώνες. Σύμφωνα με τη θεωρία των τεκτονικών πλακών, οι ισοπικές ζώνες των Ελληνίδων αντιστοιχίστηκαν με μικρές τροποποιήσεις σε γεωτεκτονικές ζώνες (Μανούτσογλου, 2008). Έτσι λαμβάνοντας υπόψη το τεκτονικό σκηνικό που αναφέρθηκε προηγουμένως, οι Μουντράκης (1985, 2010) και Παπανικολάου (1986) χώρισαν τον ελληνικό χώρο σε γεωτεκτονικές ζώνες, οι οποίες από τα δυτικά προς τα ανατολικά είναι οι εξής:

1. Ζώνη Παξών ή Προαπούλια
2. Αδιατικοϊόνιος Ζώνη
3. Ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης
4. Ζώνη Ωλονού-Πίνδου
5. Ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας
6. Υποπελαγονική ζώνη ή Ζώνη Ανατολικής Ελλάδας
7. Αττικοκυκλαδική ζώνη
8. Πελαγονική ζώνη
9. Ζώνη Αξιού, η οποία διαιρείται σε:
 - Ζώνη Αλμωπίας
 - Ζώνη Πάϊκου
 - Ζώνη Παιονίας
10. Περιοδοπική ζώνη
11. Σερβομακεδονική ζώνη
12. Μάζα της Ροδόπης

Κάθε μία από τις παραπάνω ζώνες χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη στρωματογραφική διαδοχή των ιζημάτων της, από μοναδικά λιθολογικά γνωρίσματα τα οποία καθορίστηκαν από

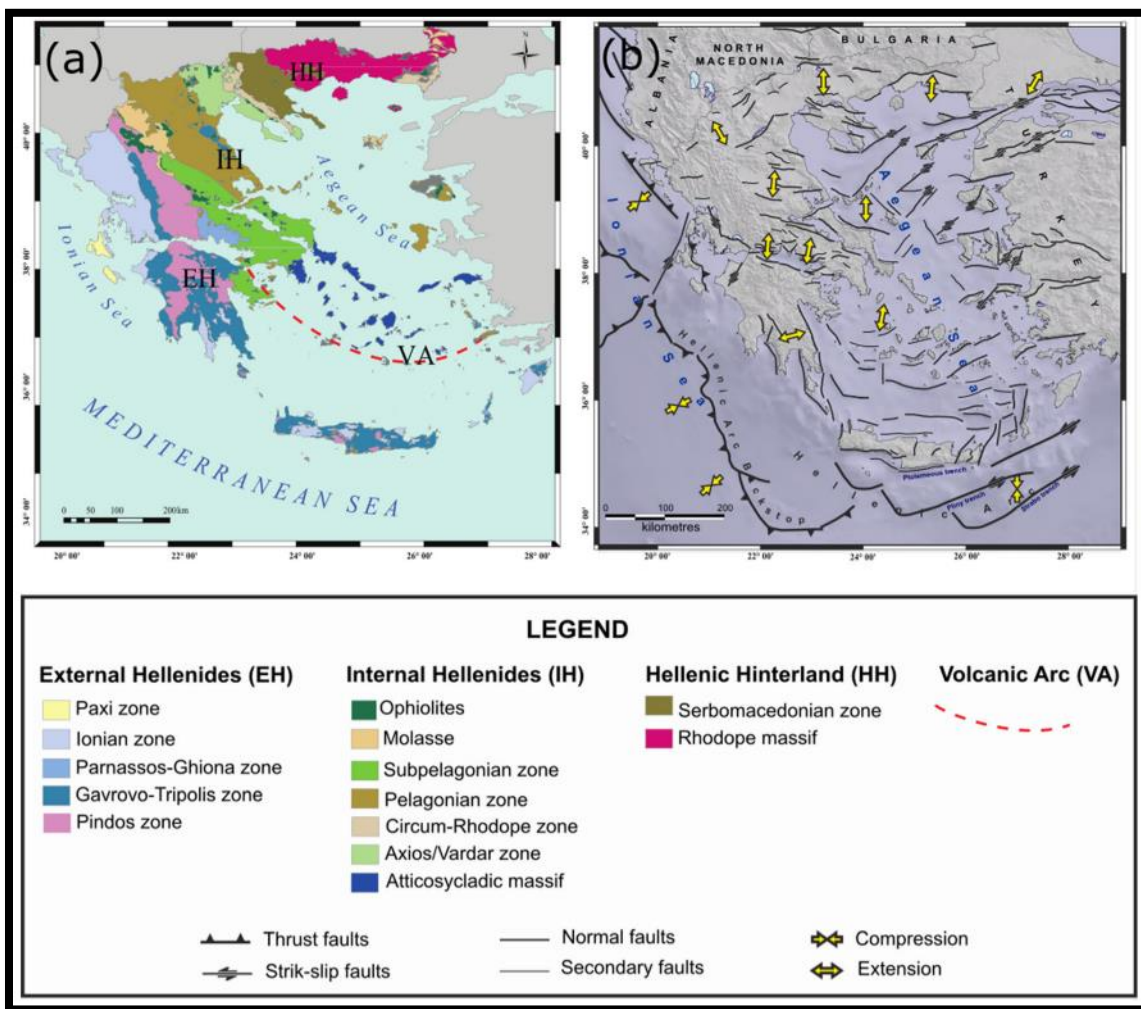
το γενικότερο αποθετικό πεδίο, από μια εξελικτικά και χρονικά «παρόμοια» τεκτονική εξέλιξη και από γενικά στοιχεία που προκύπτουν από την αρχική παλαιογραφική της θέση στο χώρο της Τηθύος (Μανούτσογλου, 2008).

Ανάλογα με την ορογενετική δράση που οδήγησε στη δημιουργία των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, οι γεωτεκτονικές ζώνες διακρίνονται σε τρεις μεγάλες γεωλογικές ενότητες:

- Εσωτερικές Ελληνίδες (ΙΗ): αποτελούνται από τις ζώνες: Υποπελαγονική, Αττικοκυκλαδική, Πελαγονική, Αξιού και Περιροδοπική. Οι Εσωτερικές Ελληνικές ζώνες αποτελούν τα εσωτερικά (ανατολικά) τόξα των Ελληνίδων Οροσειρών. Ανάλογα με τη γεωγραφική τους θέση, χαρακτηρίζονται από οφιόλιθους και ιζήματα βαθέων υδάτων (Υποπελαγονική ζώνη), νεριτικά ιζήματα (Πελαγονική και Αττικοκυκλαδική ζώνη), ηφαιστειοκλαστικές και θαλάσσιες αποθέσεις ή φλύσχη (Περιροδοπική ζώνη). Υπέστησαν αρχικά τη δράση της πρώιμης ορογενετικής περιόδου του Ανώτερου Ιουρασικού – Κάτω Κρητιδικού που πτύχωσε και ανέδυσσε προσωρινά τμήματα των ζωνών αυτών. Έπειτα, ακολούθησε η Μέσο – Άνω Κρητιδική επίκλυση της θάλασσας, όπου σκέπασε τις εσωτερικές ζώνες αποθέτοντας Μέσο – Άνω Κρητιδικά ιζήματα πάνω στα προϋπάρχοντα πετρώματα. Ο τελικός ορογενετικός τεκτονισμός που συνέβη στις αρχές του Τριτογενούς, περιλάμβανε την πτύχωση και την οριστική ανάδυση των πετρωμάτων των Εσωτερικών Ζωνών (Μουντράκης, 1985; Μανούτσογλου, 2008).
- Εξωτερικές Ελληνίδες (ΕΗ): αποτελούνται από τις ζώνες: Παξών, Αδιατικοϊόνιο, Γαβρόβου-Τρίπολης, Ωλονού-Πίνδου και Παρνασσού-Γκιώνας και αποτελούν τα εξωτερικά (δυτικά) τόξα των Ελληνίδων Οροσειρών. Οι Εξωτερικές ζώνες σε αντίθεση με τις εσωτερικές, δεν υπέστησαν τη δράση των πρώιμων ορογενετικών αλπικών παροξυσμικών φάσεων (Α. Ιουρασικό – Κ. Κρητιδικό). Αντ' αυτού, ο χώρος τους εμφάνισε συνεχή και αδιάκοπη ιζηματογένεση καθ' όλη τη διάρκεια των Αλπικών χρόνων, από το Τριαδικό έως το Τριτογενές. Την εποχή του Τριτογενούς, κατά την τελική ορογενετική αλπική παροξυσμική φάση, συνέβη η τελική ανάδυση των Εξωτερικών ζωνών και η μοναδική πτύχωση των σχηματισμών τους. Επομένως, δεν παρατηρούνται μεταμορφωμένα πετρώματα του προαλπικού υποβάθρου (με εξαίρεση τη ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης) και ηφαιστειακά

πετρώματα Μεσοζωικής και Παλαιοζωικής περιόδου (Μουντράκης, 1985; Μανούτσου, 2008).

- Ελληνική Ενδοχώρα (ΗΗ): αποτελείται από τις μάζες της Ροδόπης και τη Σερβομακεδονικής. Αυτές αποτελούν τμήμα του παλαιού ηπειρωτικού φλοιού, ενός προ - Αλπικού υποβάθρου του Ελληνικού χώρου και απαρτίζονται κυρίως από προ - Αλπικά κρυσταλλοσχιτώδη πετρώματα. Τα λίγα Αλπικά ιζήματα που υπάρχουν στις δύο ζώνες είναι νηριτικά, υποδηλώνοντας ότι κατά τους Αλπικούς χρόνους η Ελληνική Ενδοχώρα ήταν μια ρηχή θάλασσα και το μεγαλύτερο μέρος της ήταν χέρσος.



Εικόνα 4.3: Σκίτσα που απεικονίζουν την πολύπλοκη γεωδυναμική κατάσταση της Ελλάδας.
 a) Κύριες γεωλογικές υποδιαιρέσεις (κατά Μουντράκης, 1985 από Vigni et al., 2022): ΗΗ = Ελληνική Ενδοχώρα. ΙΗ = Εσωτερικές Ελληνίδες. ΕΗ = Εξωτερικές Ελληνίδες. VA = ηφαιστειακό τόξο
 b) Χάρτης των κυριότερων τεκτονικών δομών και των σημερινών κύριων αξόνων οριζόντιων πεδίων τάσης (κατά Pavlides et al., 2010 από Vigni et al., 2022)

4.4 Ηφαιστειότητα της Ελλάδας

Η περιοχή του Αιγαίου είναι αντικείμενο ορογενετικής ηφαιστειακής δραστηριότητας από την περίοδο του Τριτογενούς μέχρι και σήμερα. Σύμφωνα με τον Fytikas et al. (1984) εμφανίζονται δύο μεγάλες ζώνες ηφαιστειότητας, η «βόρεια» και η «νότια», με την κάθε μία να εμφανίζει τα δικά της ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Αυτές οι ζώνες, διακρίνονται ως προς την ηλικία σχηματισμού τους και της σχετικής τους θέσης στην περιοχή. Οι βασικές διαφορές τους περιλαμβάνουν τον καταμερισμό των πετρογραφικών δομών τους, τον διαρκώς αυξανόμενο καλιούχο χαρακτήρα της ηφαιστειότητας της βόρειας ζώνης και την κατεύθυνση της προς το νότο. Αυτές οι διαφορές είχαν σαν αποτέλεσμα την πολύ σπάνια εμφάνιση σιδηρομαγνησιούχων πετρωμάτων και την αύξηση της περιεκτικότητας σε K_2O σε ολόκληρη τη ζώνη.

Στη βόρεια ζώνη, η ηφαιστειακή δραστηριότητα εμφανίστηκε κατά μήκος των ορίων της οροσειράς της Ροδόπης, όπου το πάχος του φλοιού είναι περίπου 40 χιλιόμετρα. Αντίθετα, στη νότια ζώνη η ηφαιστειακή δράση αναπτύχθηκε σε ένα λεπτότερο φλοιό πάχους 25-30 χιλιομέτρων (Makris and Veis, 1977). Απόδειξη της μετακίνησης της ηφαιστειακής δράσης στη βόρεια ζώνη αποτελεί το γεγονός ότι στο βορειότερο τμήμα της, το νομό Θράκης, ορατά είναι μόνο τα ηφαιστειακά πετρώματα που σχηματίστηκαν κατά την εποχή του Ολιγόκαινου, ενώ στα νότια τμήματα εμφανίζονται ηφαιστειακά πετρώματα με ηλικία Μειόκαινου. Συνολικά, από το Ηώκαινο έως το Ολιγόκαινο, το νότιο όριο της Ευρασιατικής πλάκας συγκρούστηκε με τη μικροπλάκα της Απουλίας, η οποία βρισκόταν ανάμεσα στην Ευρασιατική και την Αφρικανική πλάκα. Οι διαδικασίες καταβύθισης ενεργοποίησαν την ηφαιστειακή δράση στη βόρεια ζώνη μεταξύ Ολιγόκαινου και Κατώτερου Μειόκαινου. Επίσης, οι κινήσεις των τεκτονικών πλακών κατά το Μέσο Μειόκαινο δημιούργησαν κάποια ιδιαίτερα και συχνά αντίθετα χαρακτηριστικά στη μικροπλάκα του Αιγαίου. Το νότιο όριο είναι μια τυπική περιοχή σύγκλισης, ενώ το βόρειο και δυτικό όριο είναι προεκτάσεις του ρήγματος της Βόρειας Ανατολίας (NAF). Το ανατολικό όριο διακρίνεται από μια σειρά τάφρων φορτισμένων με τάσεις με κατεύθυνση Ανατολή-Δύση. Έτσι, η πιο πρόσφατη και σχετικά ήπια ηφαιστειακή δραστηριότητα μεταξύ άνω Μειόκαινου και Τεταρτογενούς περιορίζεται σε αυτά τα όρια. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι στην

πλειοψηφία τους αλκαλικού χαρακτήρα και παρουσιάζουν έντονο τεκτονισμό που διευκολύνει τη δημιουργία και την άνοδο του μάγματος.

Όσον αφορά τη νότια ζώνη, η ηφαιστειακή της δράση ξεκίνησε στο τέλος του Κάτω Πλειστόκαινου. Εκτείνεται σε περίπου 450 χιλιόμετρα, ξεκινώντας από την περιοχή Σουσάκι-Λουτράκι και διασχίζοντας τα νησιά Αίγινα, Μήλο, Σαντορίνη και Νίσυρο, καταλήγει στο νησί της Κω στα ανατολικά. Όπως γίνεται αντιληπτό, η ηφαιστειακή δραστηριότητα της νότιας ζώνης είναι στενά συνδεδεμένη με το ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου, παράλληλα στη ζώνη υποβύθισης της αφρικανικής πλάκας. Οι θερμικές ανωμαλίες που έχουν προκύψει από αυτή βρίσκονται συνήθως σε μικρό βάθος και εμφανίζονται στην επιφάνεια με τη μορφή ατμίδων στη Μήλο και στη Νίσυρο και ήπιων εκπομπών ατμού στη νησίδα Νέα Καμένη στη Σαντορίνη (Lambrakis et al., 2014; Minissale et al., 1997)

4.5 Γεωθερμικά Πεδία στην Ελλάδα

Ο Ελλαδικός χώρος, εξαιτίας των κατάλληλων γεωλογικών και τεκτονικών συνθηκών που αναλύθηκαν προηγουμένως, είναι από τις πλέον ευνοημένες περιοχές από γεωθερμική σκοπιά. Σε πολλές περιοχές της Ελλάδας, παρατηρείται αυξημένη ροή θερμότητας και γεωθερμικές ανωμαλίες, πολλές από τις οποίες συνδέονται και με την εμφάνιση θερμομεταλλικών πηγών. Η ύπαρξη του ενεργού ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου (SAAVA) δημιουργεί προϋποθέσεις πεδίων υψηλής ενθαλπίας, ενώ σε ορισμένα νησιά του Αιγαίου, όπως η Χίος, η Λέσβος και η Σαμοθράκη, και σε αρκετές ιζηματογενείς λεκάνες της Βόρειας και Κεντρικής Ελλάδας, η ενεργός τεκτονική εφελκυστικού τύπου, ταυτόχρονα με τις ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες, δημιουργούν το κατάλληλο περιβάλλον για πεδία μέσης και χαμηλής ενθαλπίας (Mendrinou et al., 2010; Vigni et al., 2022; Αθανασούλης κ.ά., 2016).

Το πιο κοινό γνώρισμα των ελληνικών γεωθερμικών πεδίων αποτελούν οι αναγωγικές συνθήκες που διευκολύνουν το σχηματισμό υδρόθειου και τις μειωμένες μορφές αζώτου. Επιπλέον, οι πλειοψηφία των πεδίων απαντάται κατά μήκος ακτογραμμών και σε νησιά, με αποτέλεσμα τα θερμομεταλλικά νερά να είναι υφάλμυρα έως αλατούχα εξαιτίας της θαλάσσιας διείσδυσης στον παράκτιο υδροφόρο ορίζοντα (Λαμπράκης & Καλλέργης, 2005). Η παρουσία του θαλασσινού νερού οδηγεί στη μεταβολή των κύριων υδροχημικών τύπων,

ιδιαίτερα στα γεωθερμικά πεδία οπίσθιου τόξου. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε αυτά τα ύδατα είναι χαρακτηριστικές, με τα στοιχεία As, B, Li, Mn να παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με το τοπικό γλυκό νερό (Lambrakis et al., 2014)

Οι περιοχές της Ελλάδας που εμφανίζουν αυξημένη θερμική ροή κατατάσσονται κυρίως σε τρεις κατηγορίες. Αυτές περιλαμβάνουν τα γεωθερμικά πεδία του οπίσθιου τόξου, του ηφαιστειογενούς τόξου και των ρηγμάτων της Δυτικής Ελλάδας (Σχήμα 3.2α), τα οποία θα αναλυθούν περαιτέρω στις επόμενες ενότητες.

4.5.1 Περιοχές οπίσθιου τόξου

Στα γεωθερμικά πεδία του οπίσθιου τόξου εντάσσονται οι Τριτογενείς λεκάνες των Περιφερειών Κεντρικής Μακεδονίας, Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, τα νησιά του Βορείου Αιγαίου, η Εύβοια και η λεκάνη του Σπερχείου ποταμού. Στη Βόρεια Ελλάδα οι τριτογενείς ιζηματογενείς λεκάνες του Στρώμονα και τα δέλτα του Νέστου και του Έβρου, αντιπροσωπεύουν γεωθερμικά πεδία χαμηλής έως μέσης ενθαλπίας, με επεκτατική τεκτονική που προκαλεί την λέπτυνση και την αραιώση του φλοιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την ανάπτυξη ρηγμάτων, που υποβοηθούν την ταχεία άνοδο των θερμικών ρευστών, εξηγώντας την αυξημένη θερμική ροή που εντοπίζεται στις περιοχές αυτές. Η έντονη ροή θερμότητας μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία φελσικού πλουτωνισμού, όπως παρατηρείται στα Χρυσοχώρια, στην Ηράκλεια και στο Άγκιστρο του νομού Σερρών και του νέου Εράσμιου στα Μάγγανα του νομού Ξάνθης. Επίσης, τα γεωθερμικά πεδία οπίσθιου τόξου στις λεκάνες απορροής της Βόρειας Εύβοιας και του Σπερχείου, παρουσιάζουν ακόμη υψηλότερους ρυθμούς θερμικής ροής σε σύγκριση με την προαναφερθείσα ομάδα. Αυτό προκαλείται λόγω της επίδρασης του ρήγματος της Βόρειας Ανατολίας (NAF), το οποίο διαπερνά το Βορειοανατολικό Αιγαίο μεταξύ Σαμοθράκης και Λήμνου και καταλήγει στη λεκάνη του Σπερχείου στην κεντρική Ελλάδα. Ακόμα, τα γεωθερμικά πεδία του οπίσθιου τόξου συμπληρώνουν τα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου, όπως η Σαμοθράκη, η Λήμνος, η Λέσβος, η Χίος και η Ικαρία, τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη ροή θερμότητας ως αποτέλεσμα της συνεχιζόμενης τεκτονικής δραστηριότητας (Lambrakis et al., 2014).

4.5.2 Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου (SAAVA)

Από τα Μέθανα στα δυτικά, έως την Κω στα ανατολικά, το Νότιο Αιγαίο διασχίζεται από ένα ηφαιστειακό τόξο που περιλαμβάνει τα ηφαίστεια Σουσάκι, Μήλος, Σαντορίνη και Νίσυρος. Ο πρωταρχικός παράγοντας που συμβάλλει στην αυξημένη ροή θερμότητας κατά μήκος του τόξου είναι η ύπαρξη μάγματος σε σχετικά μικρά βάθη. Αυτές οι περιοχές χαρακτηρίζονται ως γεωθερμικά πεδία υψηλής ενθαλπίας, εξαιτίας της πρόσφατης ηφαιστειακής δραστηριότητας. Ακόμα, συμμορφώνονται με τη θεωρία του κανονιστικού γεωθερμικού συστήματος, καθώς διαθέτουν μια πηγή θερμότητας σε βάθος 3-10 km συνοδευόμενη από σπασμένα μεταμορφωμένα πετρώματα που διευκολύνουν την άνοδο των ρευστών προς την επιφάνεια, έναν ταμιευτήρα σε βάθος 0-3 km με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα και ένα κάλυμμα του ταμιευτήρα που αποτελείται από αδιαπέρατο σχηματισμό. Το πέτρωμα του καλύμματος μπορεί να λείπει αρχικά και να δημιουργηθεί αργότερα από την υδροθερμική αλλοίωση των μητρικών πετρωμάτων και του σχηματισμού αργιλικών ορυκτών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης έλλειψης αρχικού καλύμματος αποτελεί η Μήλος (Lambrakis et al., 2014).

4.5.3 Δυτική Ελλάδα

Τα γεωθερμικά πεδία της Δυτικής Ελλάδας, παρουσιάζουν αισθητά χαμηλότερη ροή θερμότητας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα γεωθερμικά πεδία της χώρας. Γι' αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως γεωθερμικά πεδία χαμηλής ενθαλπίας. Η πλειονότητα αυτών έχουν σχηματιστεί λόγω της τεκτονικής δραστηριότητας και υπό την επίδραση κανονικής γεωθερμικής βαθμίδας (30 °C/km), όπως τα γεωθερμικά πεδία του Αμάραντου, των Καβασιλών, των Συκεών Άρτας, του Αντιρρίου, της Κυλλήνης, του Καϊάφα και του Βρωμονερίου (Lambrakis et al., 2014).



Εικόνα 4.4: α) Χάρτης με τις κυριότερες γεωθερμικές περιοχές και τις αντίστοιχες δειγματοληπτικές ιαματικές πηγές της Ελλάδας και (β) προκαταρκτικός χάρτης ροής θερμότητας της Ελλάδας (κατά Φυτίκας και Καβουρίδης, 1985 από Lambrakis et al., 2014).

4.6 Θερμές, Μεταλλικές και Θερμομεταλλικές πηγές

4.6.1 Θερμές πηγές

Θερμές πηγές ονομάζονται οι φυσικές εξοδοί ζεστού νερού, που η θερμοκρασία τους κυμαίνεται από μερικούς βαθμούς υψηλότερα από τη μέση ετήσια θερμοκρασία αέρα του σημείου ανάβλυσής τους, μέχρι και τη θερμοκρασία βρασμού. Για παράδειγμα, στην Ελλάδα λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση θερμοκρασία είναι περίπου 18 °C, ως θερμά νερά λογίζονται εκείνα με θερμοκρασία πάνω από 20 °C. Συνήθως, η θερμότητα αυτών των νερών προέρχεται από διάφορους παράγοντες όπως (Turner, 1967):

- Η γηγενής θερμότητα, δηλαδή η θερμότητα που προσλαμβάνει το νερό λόγω της μεταφοράς του σε μεγάλα βάθη. Είναι η κύρια πηγή θερμότητας των θερμών νερών.
- Οι χημικές αντιδράσεις, όπως οι αντιδράσεις οξειδωσης, που απελευθερώνουν θερμότητα και προκαλούν άνοδο της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος πετρώματος - νερού
- Η παρουσία θερμών ή υπέρθερμων υδρατμών, που αυξάνουν την θερμοκρασία του νερού μέσω της ανάμιξης τους μαζί του
- Η ραδιενέργεια, όπου μέσω της διάσπασης ραδιενεργών ισοτόπων ουρανίου, φθορίου και καλίου αυξάνει τη θερμοκρασία των πετρωμάτων και του νερού
- Η προέλευση του νερού. Σε περιπτώσεις που το νερό είναι μαγματικής ή ηφαιστειακής προέλευσης, έχει από τη φύση του υψηλή θερμοκρασία. Βέβαια αυτή η περίπτωση είναι σπάνια, καθώς η προέλευση του νερού είναι κατά συντριπτική πλειοψηφία μετεωρική.

4.6.2 Μεταλλικές Πηγές

Ο όρος μεταλλική πηγή ή μεταλλικό νερό έχει διαφορετικό νόημα από χώρα σε χώρα. Σε ορισμένες χώρες, όπως στις Ηνωμένες Πολιτείες, η έννοια του «μεταλλικού νερού» ορίζεται βάσει της ελάχιστης συγκέντρωσης διαλυμένων αλάτων. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α (FDA) , θεωρείται μεταλλικό νερό αυτό που περιέχει τουλάχιστον 250 ppm ολικών διαλυμένων στερεών (TDS), από πηγή που προστατεύεται γεωλογικά και φυσικά (21CFR165.110, 2014). Στην Ευρώπη, η οδηγία 80/777/ΕΟΚ καθορίζει ότι το μεταλλικό νερό πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 150 mg/L ορυκτών στερεών συστατικών. Παρ' όλα αυτά, τα τοπικά πρότυπα ενδέχεται να ποικίλουν από χώρα σε χώρα.

Γενικά, μια πηγή αναφέρεται ως μεταλλική όταν η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων αλάτων (στερεών) υπερβαίνει τα 1000 mg/L. Επιπλέον, ένα νερό καλείται μεταλλικό αν η περιεκτικότητα του σε ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω στοιχεία ξεπερνά τις εξής τιμές: $\text{Fe}^{3+} > 10 \text{ mg/L}$, $\text{As}^{2+} > 0,7 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}^{2+} > 10 \text{ mg/L}$, $\text{I}^- > 1 \text{ mg/L}$, $\text{F}^- > 2 \text{ mg/L}$, $\text{Br}^- > 5 \text{ mg/L}$. Τα θερμομεταλλικά νερά περιέχουν διαλυμένα άλατα που δίνονται με τη μορφή ιόντων. Μεταξύ των ανιόντων διακρίνονται τα: Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , I^- , F^- . Το Cl^- συμβάλλει κυρίως στη δημιουργία των αλάτων NaCl και KCl , αποτελώντας το πιο διαδεδομένο ιόν. Από τα κατιόντα διακρίνονται τα: Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ . Μερικά από αυτά προσφέρουν στο νερό θεραπευτικές ιδιότητες, όπως το $\text{Li}^+ > 1 \text{ mg/L}$, το $\text{Ba}^{2+} > 5 \text{ mg/L}$ και το $\text{Sr}^{2+} > 10 \text{ mg/L}$. Μεταξύ των μη ηλεκτρολυτικών συστατικών, διακρίνεται το HBO_2 , το οποίο είναι άφθονο σε θερμοπίδακες (geysers), και το H_2SiO_2 , που συναντάται συχνά σε πηγές υψηλής θερμοκρασίας.

Πίνακας 4.1: Κατώτερες συγκεντρώσεις των συστατικών μεταλλικών νερών

Συστατικά μεταλλικών νερών	Κατώτερες συγκεντρώσεις (mg/L)
Σύνολο διαλυμένων στερεών (TDS)	1000
Ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	250
Λίθιο	1
Στρόντιο	10
Βάριο	5
Σίδηρος	10
Βρώμιο	5
Ιώδιο	1
Φθόριο	2
Υδροαρσενικό ιόν	1,3

Μεταρσενικώδες οξύ	1
Ολικό θείο	1
Μεταβορικό οξύ	5
Υδροανθρακικά η ανθρακικά αλκάλια (ως NaHCO ₃)	340

Πηγή: Δωρικός, (1984)

4.6.3 Θερμομεταλλικές Πηγές

Ως θερμομεταλλικές αναφέρονται οι πηγές που συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο των θερμών όσο και των μεταλλικών πηγών και εκφορτίζουν θερμομεταλλικό νερό. Οι θερμομεταλλικές πηγές διαθέτουν υψηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων και διαλυμένων αερίων, όπως τα CO₂, CH₄, H₂S, μερικά από τα οποία συμβάλλουν στην αύξηση του ιαματικού τους χαρακτήρα. Επίσης, μπορεί να περιέχουν ίχνη στοιχείων που δεν είναι ευρέως γνωστά, όπως καταλύτες, ορμόνες, οργανικά συστατικά κ.ά., όμως πιστεύεται ότι και αυτά χαρίζουν θεραπευτικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία του νερού διαμορφώνεται κατά την πορεία του στο υπέδαφος, ενώ η θερμοκρασία του μειώνεται κατά την άνοδο του προς την επιφάνεια, λόγω της ανάμειξης του με υδροφόρους ορίζοντες χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Ως θερμομεταλλικά νερά ορίζονται εκείνα, των οποίων η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων στερεών (TDS) είναι μεγαλύτερη από 1000 mg/L και η φυσική τους θερμοκρασία, μεγαλύτερη από τη μέση ετήσια του αέρα στην επιφάνεια της γης της περιοχής τους. Αυτά τα νερά είναι γεωθερμικά ρευστά με κυρίως μετεωρική προέλευση και μικρές ποσότητες νεαρών ή συγγενετικών νερών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, πως ο μηχανισμός δημιουργίας των θερμομεταλλικών πηγών, ταυτίζεται με το μηχανισμό δημιουργίας των γεωθερμικών ρευστών.

4.6.4 Ιαματικές πηγές

Ιαματικές ονομάζονται οι πηγές των οποίων οι φυσικοί πόροι, χάρη στις ιδιαίτερες φυσικές ή χημικές τους ιδιότητες, διαθέτουν θεραπευτικές ικανότητες, οι οποίες έχουν επιβεβαιωθεί επιστημονικά μέσω της ιατρικής παρατήρησης. Συνήθως πρόκειται για θερμομεταλλικές πηγές, αν και υπάρχουν και ψυχρές ιαματικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα

σύμφωνα με τον νόμο 2704/2018 (ΦΕΚ 603/Β'/22-2-2018): «*Ιαματική πηγή είναι η φυσική ανάβλυση ή άντληση ιαματικού φυσικού πόρου με τεχνικό έργο, όπως από γεώτρηση, φρέαρ, τάφρο ή σήραγγα (φυσική ή τεχνητή) ή φυσική δημιουργία ιαματικού πηλού ή ηφαιστειακών λίθων. Ως ιαματικοί φυσικοί πόροι θεωρούνται φυσικά νερά (ψυχρά ή θερμά), ατμοί, φυσικά αέρια, πηλοί ή ηφαιστειακών λίθων, που έχουν ιαματικές ιδιότητες, αναγνωρισμένες σύμφωνα με τις διατάξεις του παρόντος νόμου*». Τέλος, ανάλογα με το είδος της η υδροθεραπεία μπορεί να διακριθεί σε εσωτερική, όταν το νερό χρησιμοποιείται για πόση (ποσιθεραπεία) και εξωτερική, όταν το νερό χρησιμοποιείται για λουτρό (λουτροθεραπεία).

4.7 Ταξινόμηση θερμομεταλλικών πηγών

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατηγοριοποίησης των θερμομεταλλικών πηγών, ανάλογα με τον τρόπο που οι πηγές ανέρχονται στην επιφάνεια, τη γεωγραφική τους θέση και τις ρηξιγενείς δομές, τον τρόπο λειτουργίας τους, την προέλευσή τους, τη θερμοκρασία τους, την χημική τους σύσταση, τις θεραπευτικές τους ιδιότητες κ.τ.λ. Μερικοί από αυτούς τους τρόπους ταξινόμησης παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον και αναλύονται παρακάτω.

4.7.1 Προέλευση

Ανάλογα με την προέλευσή τους τα θερμομεταλλικά νερά μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής (Σούλιος, 1986) :

1. Γεωθερμικά νερά: αυτός ο τρόπος δημιουργίας των θερμομεταλλικών νερών είναι ο πιο διαδεδομένος, Τα γεωθερμικά νερά αναφέρονται σε μετεωρικά επιφανειακά νερά, που σε σπάνιες περιπτώσεις είναι αναμειγμένα με μαγματικά ή νεαρά νερά. Αυτά διείσδυσαν στο υπέδαφος μέσα από ρήγματα ή διακλάσεις και κυκλοφόρησαν υπό την επίδραση της βαρύτητας και των τριχοειδών φαινομένων. Η μεταλλικότητά τους οφείλεται στον εμπλουτισμό τους από διάφορα ορυκτά και πετρώματα κατά τη διαδρομή τους στο υπέδαφος και η θερμοκρασία τους από την γεωθερμική βαθμίδα. Κατά την άνοδο τους προς την επιφάνεια μέσω ρωγμών και διακλάσεων, η θερμοκρασία τους μειώνεται εξαιτίας την ανάμειξης τους με νερά υδροφόρων χαμηλής θερμοκρασίας. Επίσης, τα γεωθερμικά νερά διακρίνονται σε υποκατηγορίες ανάλογα με το βάθος τους:

- Φρεάτια ή αρτεσιανά νερά μικρού βάθους: χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμοκρασία που εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες. Ο κύκλος τους είναι παρόμοιος με εκείνο των νερών των υδροφόρων συστημάτων
 - Αρτεσιανά νερά ενδιάμεσου βάθους: έχουν θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ εκείνων των κρύων και των θερμομεταλλικών νερών
 - Αρτεσιανά νερά μεγάλου βάθους: έχουν υψηλή θερμοκρασία και αναβλύζουν από βάθος τουλάχιστον 1000 m.
2. Ενδογενή ή νεαρά νερά: πρόκειται για νερά που έχουν μαγματική ή ηφαιστειακή προέλευση, προερχόμενα από το μανδύα. Ξεχωρίζουν για τις αυξημένες θερμοκρασίες τους και την υψηλή συγκέντρωση σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Τα θερμομεταλλικά νερά ενδογενούς προέλευσης διατηρούν σταθερή χημική σύσταση ανεξάρτητα από το πέτρωμα στο οποίο βρίσκονται. Περιλαμβάνουν ορυκτολογικά συστατικά που είναι παρόμοια με αυτά που περιέχει το μάγμα από το οποίο προήλθαν.
 3. Συγγενετικά ή απολιθωμένα νερά: πρόκειται για θαλασσινό νερό που παγιδεύτηκε στα ιζήματα κατά τη δημιουργία τους και στη συνέχεια απορροφήθηκε από ένα σύστημα κυκλοφορίας μετεωρικών νερών. Τα νερά αυτά διακρίνονται για την έντονη μεταλλικότητα τους.
 4. Νερά ανάμεικτα: η συγκεκριμένη κατηγορία νερών προκύπτει από την ανάμειξη των νερών από τις προηγούμενες κατηγορίες.

Επιπλέον, ανάλογα με τον τρόπο εμφάνισής τους, δηλαδή τον τρόπο που οι θερμομεταλλικές πηγές αναδύονται προς την επιφάνεια, ταξινομούνται ως εξής:

1. Ρηξιγενείς αναβλύσεις: συνήθως, πρόκειται για ένα μεμονωμένο ρήγμα ή ένα σύστημα ρηγμάτων μέσα από τα οποία κινούνται τα θερμομεταλλικά νερά. Τα ρήγματα δημιουργούνται από την κίνηση των τεκτονικών πλακών και αποτελούν την πηγή των θερμομεταλλικών πηγών. Συχνά, τα ρήγματα αυτά συνδέονται με βαθιά γεωλογικά στρώματα, επιτρέποντας την άνοδο νερού από μεγάλα βάθη, το οποίο έχει υψηλή θερμοκρασία, λόγω της γεωθερμικής βαθμίδας.
2. Ρωγμογενείς αναβλύσεις: πρόκειται για μικρές ρωγμές που δημιουργούνται στα συμπαγή πετρώματα, εξαιτίας των τεκτονικών κινήσεων του υποβάθρου και διαφόρων γεωλογικών

παραγόντων, όπως η διάβρωση. Οι ρωγματώσεις μπορεί να είναι ανοιχτές ή κλειστές και συχνά διευρύνονται από τη διάλυση του πετρώματος από τα νερά της κατείσδυσης. Αυτές οι φυσικές δίοδοι επιτρέπουν την άνοδο του θερμομεταλλικού νερού στην επιφάνεια.

3. Φλεβικές αναβλύσεις: μια φλέβα λειτουργεί ως διαδρομή για το θερμομεταλλικό νερό μέσα στο πέτρωμα και προς την επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει, διότι οι θερμές κυκλοφορίες τείνουν να ακολουθούν τις ίδιες διαδρομές που κάποτε χρησιμοποιούνταν από τα υλικά μεταλλοφορίας.
4. Αναβλύσεις επαφής: αυτές οι πηγές εκδηλώνονται στην επαφή πετρωμάτων διαφορετικής λιθολογίας και περατότητας, συνήθως μεταξύ κρυσταλλικών και εκρηξιγενών πετρωμάτων. Αυτή η κατάσταση αποτελεί τον μηχανισμό για την εμφάνιση πολλών πηγών κανονικού νερού και σπάνια θερμομεταλλικών πηγών, διότι στη δεύτερη περίπτωση το νερό προέρχεται από βαθύτερα στρώματα.
5. Πτυχωσιγενείς αναβλύσεις: οι θερμομεταλλικές πηγές εμφανίζονται στην επιφάνεια σε περιοχές όπου υπάρχουν πτυχώσεις των γεωλογικών δομών. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκλινικές πτυχώσεις υποβοηθούν την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού και τη δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών και οι αντικλινικές πτυχώσεις κατευθύνουν το θερμομεταλλικό νερό προς την επιφάνεια.

4.7.2 Θερμοκρασία

Υπάρχουν διάφορες εκδοχές για την ταξινόμηση των θερμών πηγών με βάση τη θερμοκρασία του νερού, ανάλογα με τον κάθε ερευνητή.

Σύμφωνα με τον Thurner (1967) οι θερμές πηγές κατηγοριοποιούνται ως εξής:

Ελαφρά θερμές πηγές	Θερμοκρασία 20-25 °C
Θερμές πηγές	Θερμοκρασία 25-32 °C
Πολύ θερμές πηγές	Θερμοκρασία >32 °C

Ο Castany (1963) προτείνει την ακόλουθη ταξινόμηση:

Υπόθερμες πηγές	Θερμοκρασία 20-35 °C
Μεσόθερμες πηγές	Θερμοκρασία 35-50 °C
Υπέρθερμες πηγές	Θερμοκρασία 50-100 °C

Ενώ, οι Karpelmeyer και Haenel (1974) παρουσίασαν την παρακάτω ταξινόμηση:

Υπόθερμες πηγές	Θερμοκρασία 20-34 °C
Μεσόθερμες πηγές	Θερμοκρασία 34-38 °C

Στις περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία του νερού των πηγών είμαι μικρότερη από 20 °C, οι πηγές χαρακτηρίζονται ως ψυχρές. Τα νερά των πηγών με θερμοκρασία μεγαλύτερη από 100 °C, ανήκουν σε ειδικές κατηγορίες (π.χ. θερμοπίδακες). Από τις διάφορες ταξινομήσεις θερμομεταλλικών πηγών που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα, η επικρατέστερη είναι αυτή του Castany.

4.7.3 Χημική Σύσταση

Ανάλογα τη χημική τους σύσταση και τα επικρατούντα ανιόντα ή κατιόντα τα θερμομεταλλικά νερά ταξινομούνται από διάφορους ερευνητές ως εξής:

Σύμφωνα με τον Thurner (1967):

1. Για νερά με σύνολο διαλυμένων στερεών (TDS) > 1000 mg/L
 - Χλωριούχα νερά (Cl): νάτριο – χλωριούχα, άσβεστο – χλωριούχα, μαγνήσιο – χλωριούχα.
 - Οξυανθρακικά νερά (HCO₃): νάτριο – οξυανθρακικά (αλκαλικές πηγές), άσβεστο – οξυανθρακικά (πηγές αλκαλικών γαιών), μαγνήσιο – ανθρακικά (πηγές αλκαλικών γαιών).
 - Ανθρακικά νερά (CO₃)
 - Θειικά νερά (SO₄): νάτριο – θειικά, μαγνήσιο – θειικά, ασβέστιο – θειικά, σίδηρο – θειικά και αργίλιο – θειικά.
2. Νερά, τα οποία, ανεξάρτητα από το TDS, περιέχουν ιδιαίτερα δραστικά συστατικά
 - Σιδηρούχα (Fe>10 mg/kg)
 - Αρσενικούχα (As> 0,7 mg/kg)
 - Ιωδιούχα (I>1 mg/kg)
 - Θειούχα (S>1 mg/kg)
 - Ραδονούχα (Rn>18 nCi/kg)
 - Ραδιούχα (Ra>10⁻⁷ mg/kg)
 - Ανθρακικά (CO₂>100 mg/kg)

3. Νερά με φυσική θερμοκρασία πάνω από 20°C. Αυτά είναι γνωστά ως θερμές πηγές.
4. Νερά ολιγομεταλλικά ή νερά με χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από 20°C), τα οποία έχουν αποδειχθεί κλινικά ότι διαθέτουν θεραπευτικές ιδιότητες.

Επίσης, ανάλογα με τα επικρατούντα ιόντα τα θερμομεταλλικά νερά κατηγοριοποιούνται σε:

Πίνακας 4.2: Ταξινόμηση θερμομεταλλικών νερών βάσει των επικρατούντων ιόντων

Ονομασία	Επικρατούντα ιόντα
Αλκαλικά	Na και HCO ₃
Γαιώδη	Ca, Mg και HCO ₃
Μουριατικά	Na και Cl
Γαιωμουριάτικα	Ca ή Mg και Cl
Αλμυρά	Na και SO ₄
Θειικά	Ca και SO ₄
Πικρά	Mg και SO ₄

Πηγή: Αθανασούλης κ.ά., (2009)

Ακόμα, σύμφωνα με τον Castany (1963) τα θερμομεταλλικά νερά διαχωρίζονται σε:

Πίνακας 4.3: Ταξινόμηση θερμομεταλλικών πηγών κατά χημική σύσταση

Ομάδα Νερών	Κύριος Τύπος	Μικτοί Τύποι
Οξυανθρακικά	Νατριούχα, Ασβεστούχα	Χλωριονατριούχα, Μαγνησιοασβεστούχα
Χλωριούχα, Νατριούχα	Νατριούχα, Ασβεστούχα	Ανθρακονατριούχα, Ανθρακοασβεστούχα
Θειικά, Θειούχα, Ραδιούχα	Νατριούχα, Ασβεστούχα, Χλωριοασβεστούχα	Νιτρικά

Πηγή: Castany, (1963)

Συνοψίζοντας, οι θερμομεταλλικές πηγές κατατάσσονται συνδυάζοντας την ταξινόμηση ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ταξινόμηση με βάση τη χημική τους σύσταση. Για παράδειγμα μια θερμομεταλλική πηγή θερμοκρασίας 27 °C με κύρια ιόντα το Na και το Cl χαρακτηρίζεται ως θερμή νατριοχλωριούχα κατά Thurner (1967) ή υπόθερμη χλωριονατρίουχα κατά Castany (1963).

Κεφάλαιο 5 : Συγκέντρωση αρσενικού στα θερμομεταλλικά ύδατα της Ελλάδας

5.1 Θερμομεταλλικές πηγές της Ελλάδας

Η Ελλάδα χαρακτηρίζεται από έντονη παρουσία θερμομεταλλικών πηγών, οι οποίες βρίσκονται διάσπαρτες σε ολόκληρη την επικράτεια της. Αυτό οφείλεται κυρίως στη γεωτεκτονική της θέση, αφού ο πρόσφατος τεκτονισμός και η έντονη ηφαιστειότητα δημιούργησαν τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την εμφάνιση πολυάριθμων θερμομεταλλικών πηγών. Αν και η χρήση ορισμένων πηγών αναφέρεται από τους αρχαίους χρόνους (Fytikas et al., 1999), η συστηματική καταγραφή τους ολοκληρώθηκε για πρώτη φορά το 1938. Σύμφωνα με τον Λέκκα (1938), ο αριθμός των μεταλλικών πηγών της χώρας ανερχόταν σε 752. Η γεωγραφική τους κατανομή με βάση την τότε διοικητική διαίρεση είχε ως εξής (Parageorgiou, 2010; Λέκκας, 1938):

Πίνακας 5.1: Το σύνολο των θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας ανά διαμέρισμα

Δημοτικό Διαμέρισμα	Αριθμός Θερμομεταλλικών πηγών
Στερεά Ελλάδα	156
Θεσσαλία	57
Ήπειρος	56
Μακεδονία	115
Θράκη	25
Πελοπόννησος	114
Νησιά Ιονίου	34
Εύβοια	23
Κρήτη	100
Κυκλάδες	30
Νησιά Βορείου Αιγαίου	42
Σύνολο	752

Πηγή: Λέκκας, (1938)

Εκτός από την εκτενή καταγραφή των μεταλλικών πηγών της χώρας τη δεκαετία του 1930, η διαδικασία επαναλήφθηκε για την απογραφή των θερμομεταλλικών πηγών κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980 από την Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών Ε.Α.Γ.Μ.Ε (τέως Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών - Ι.Γ.Μ.Ε) σε συνεργασία με το Υπουργείο Ενέργειας και Φυσικών Πόρων. Παρά την εξέλιξη της τεχνολογίας η νέα έρευνα ακολούθησε σχεδόν την ίδια μεθοδολογία με την προηγούμενη και πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια: το 1983 στα νησιά του Αιγαίου, το 1985 στην Πελοπόννησο και το 1988 στην Ηπειρωτική Ελλάδα και στα νησιά του Ιονίου Πελάγους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δημοσιεύτηκαν σε τρεις τόμους από το Ε.Α.Γ.Μ.Ε (Γκιώνη-Σταυροπούλου, 1983; Ορφανός, 1985; Σφέτσος, 1988), ο αριθμός των θερμομεταλλικών πηγών που καταγράφηκαν τη δεκαετία του 1980 ήταν 470, δηλαδή μειωμένος κατά 282 πηγές σε σύγκριση με την καταγραφή της δεκαετίας του 1930. Αυτό οφειλόταν κυρίως σε 3 λόγους (Parageorgiou, 2010):

- Οι νεότερες και προηγμένες χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι η μεταλλικότητα των νερών πολλών πηγών δεν ήταν αρκετά υψηλή για να θεωρηθούν θερμομεταλλικές
- Κάποιες πηγές είχαν στερέψει με το πέρασμα του χρόνου
- Αρκετά συμπλέγματα πηγών με παρόμοια χημική σύσταση νερών καταχωρήθηκαν ως μια πηγή

Από γεωγραφική σκοπιά, σύμφωνα με τις έρευνες του Ε.Α.Γ.Μ.Ε τη δεκαετία του 1980, γίνεται εμφανές ότι οι θερμομεταλλικές πηγές κατανέμονται σχεδόν σε ολόκληρη την Ελλάδα με ελάχιστες εξαιρέσεις. Πιο συγκεκριμένα, η πλειοψηφία αυτών καταγράφονται κοντά στις ακτές, λιγότερες σε πεδινές περιοχές και ακόμη πιο λίγες σε ορεινές περιοχές. Αναφορικά με την γεωγραφική κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών σύμφωνα με την υφιστάμενη διοικητική διαίρεση της Ελληνικής επικράτειας σε Περιφέρειες, παρατηρείται πως οι Περιφέρειες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πηγών είναι οι: Στερεάς Ελλάδας (19,3%), Δυτικής Ελλάδας (13,9%), Κεντρικής Μακεδονίας (12%) και Θεσσαλίας (10,3%),. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ακόμα και στις Περιφέρειες με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, οι θερμομεταλλικές πηγές δεν κατανέμονται ομοιόμορφα. Σε επίπεδο Νομών, οι περιοχές με τις περισσότερες συγκεντρώσεις είναι η Φθιώτιδα (9,8%: 46 πηγές), η Αιτωλοακαρνανία (7,9%: 37 πηγές), η Καρδίτσα (5,1%), η Εύβοια (4,9%), η Ηλεία (4,5%), οι Κυκλάδες (4,5%), το Κιλκίς (3,6%) και η Μεσσηνία (3%).

Πίνακας 5.2: Κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας ανά περιφέρεια

Περιφέρειες	Αριθμός θερμομεταλλικών πηγών	Σύνολο Ελλάδας
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	22	4,7%
Κεντρικής Μακεδονίας	56	12%
Δυτικής Μακεδονίας	25	5,3%
Ηπείρου	27	5,8%
Θεσσαλίας	49	10,3%
Ιονίων Νήσων	17	3,6%
Δυτικής Ελλάδας	64	13,9%
Στερεάς Ελλάδας	91	19,4%
Αττικής	18	3,8%
Πελοποννήσου	38	8%
Βορείου Αιγαίου	25	5,2%
Νοτίου Αιγαίου	33	6,9%
Κρήτης	5	1,1%
Σύνολο Ελλάδας	470	100%

Πηγή: Parageorgiou, (2010)

5.2 Δεδομένα συγκεντρώσεων αρσενικού σε θερμομεταλλικά ύδατα

Για την πραγματοποίηση της μελέτης κατανομής του αρσενικού στα θερμομεταλλικά ύδατα της Ελλάδας, λήφθηκαν δεδομένα από την Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών – Ε.Α.Γ.Μ.Ε (τέως Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών - Ι.Γ.Μ.Ε). Πιο συγκεκριμένα, αξιοποιήθηκαν δεδομένα που προέρχονται από την βάση δεδομένων του τμήματος γεωθερμίας και ιαματικών φυσικών πόρων της Ε.Α.Γ.Μ.Ε., καθώς και από τις μελέτες: «Παρακολούθηση Ιαματικών Πηγών Ελλάδας» (Αθανασούλης κ.ά., 2009) και «Διαχρονική παρακολούθηση ιαματικών πηγών & γεωθερμικών πεδίων της χώρας» (Αθανασούλης κ.ά., 2016). Οι παραπάνω μελέτες πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια των επιχειρησιακών προγραμμάτων «Ολοκληρωμένη ποσοτική και ποιοτική μελέτη των θερμομεταλλικών υδάτων της χώρας» και «Αποτίμηση γεωθερμικού ενεργειακού δυναμικού σε επιλεγμένες περιοχές για

περιορισμό της ενεργειακής εξάρτησης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και δυναμικού θερμομεταλλικών υδάτων και ιαματικών φυσικών πόρων» αντίστοιχα.

5.3 Επεξεργασία δεδομένων

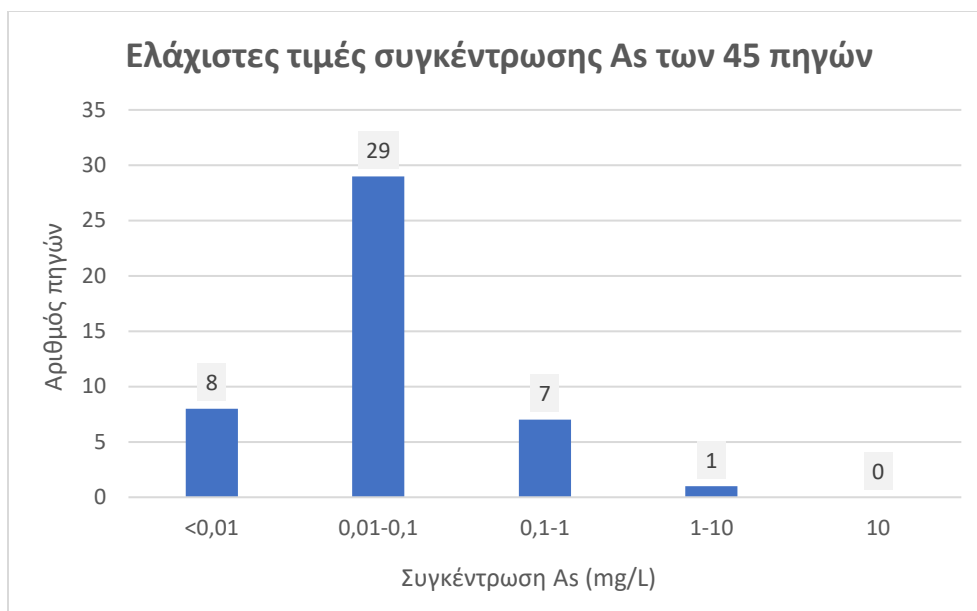
Τα τελικά δεδομένα περιλαμβάνουν 199 μετρήσεις από 85 πηγές και 200 μετρήσεις από 93 γεωτρήσεις. Αυτά προέκυψαν μετά την αφαίρεση εκείνων που είχαν τιμή αρσενικού ίση με 0.005 mg/L, διότι αυτό είναι το όριο ανίχνευσης του οργάνου και δεν υπάρχει πλήρης αξιοπιστία των συγκεκριμένων μετρήσεων. Συνεπώς, στις Περιφέρειες Θεσσαλίας και Δυτικής Μακεδονίας δεν υπάρχουν δεδομένα λόγω των πολύ μικρών συγκεντρώσεων αρσενικού. Επίσης, εξαιτίας του περιορισμένου ενδιαφέροντος από γεωθερμική σκοπιά και του μικρού αριθμού θερμομεταλλικών πηγών, δεν υπάρχουν στοιχεία για τις Περιφέρειες Κρήτης και Ιονίων νήσων.

5.4 Ανάλυση δεδομένων από υδροσημεία πηγών

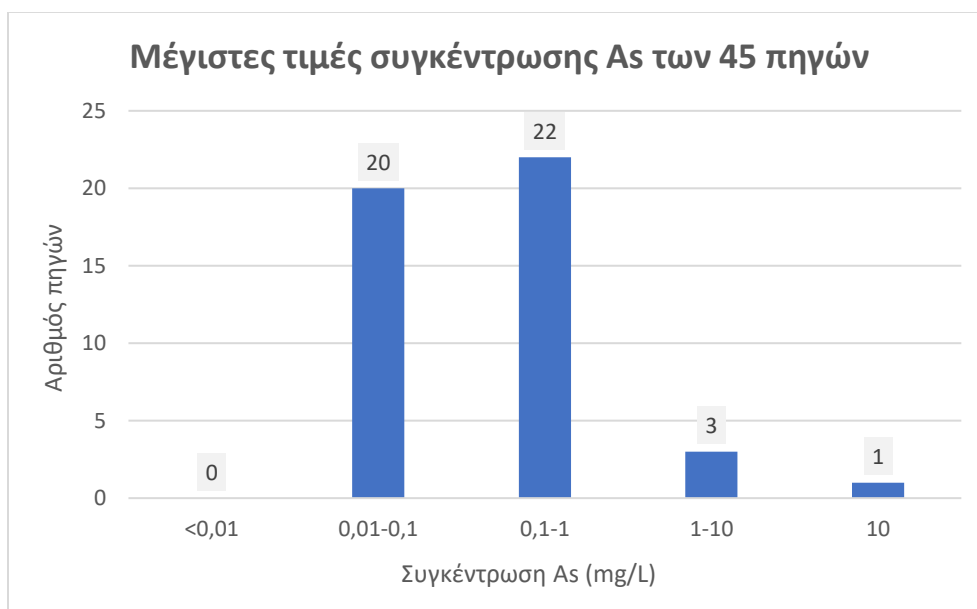
Από το σύνολο των 85 θερμομεταλλικών πηγών που υπάρχουν δεδομένα για τη συγκέντρωση του αρσενικού, οι 45 έχουν περισσότερες από μία μετρήσεις, ενώ οι υπόλοιπες 40 έχουν μόνο μία μέτρηση. Αρχικά, έγινε μια ανάλυση μόνο των 45 πηγών με τις πολλαπλές μετρήσεις και στη συνέχεια εξετάστηκαν όλες οι πηγές συνολικά.

5.4.1 Ανάλυση δεδομένων για πηγές με περισσότερες από μία μετρήσεις

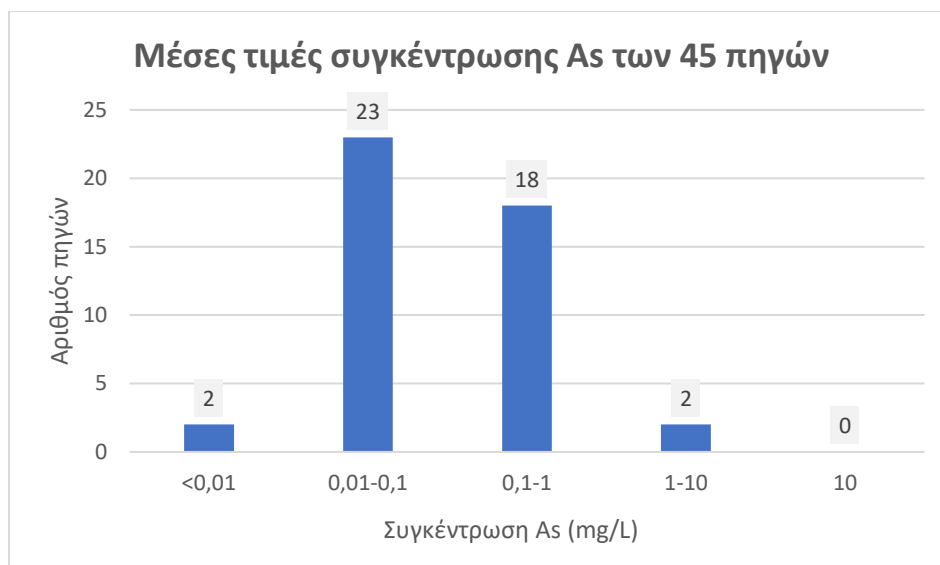
Για τις 45 πηγές που υπάρχουν παραπάνω μετρήσεις υπολογίστηκαν η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού σε αυτές. Με βάση αυτές κατασκευάστηκαν τα ιστογράμματα των σχημάτων 5.1 έως 5.3, όπου απεικονίζεται η κατανομή των πηγών αυτών βάσει της ελάχιστης, της μέγιστης και της μέσης συγκέντρωσης του αρσενικού σε αυτές αντίστοιχα. Από τα παρακάτω σχήματα φαίνεται πως στην πλειοψηφία τους οι ελάχιστες συγκεντρώσεις As κυμαίνονται μεταξύ 0,01 και 0,1 mg/L, ενώ οι μέγιστες και οι μέσες τιμές συγκέντρωσης As είναι κατά βάση μικρότερες από 1 mg/L.



Σχήμα 5.1: Ιστόγραμμα των ελάχιστων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις

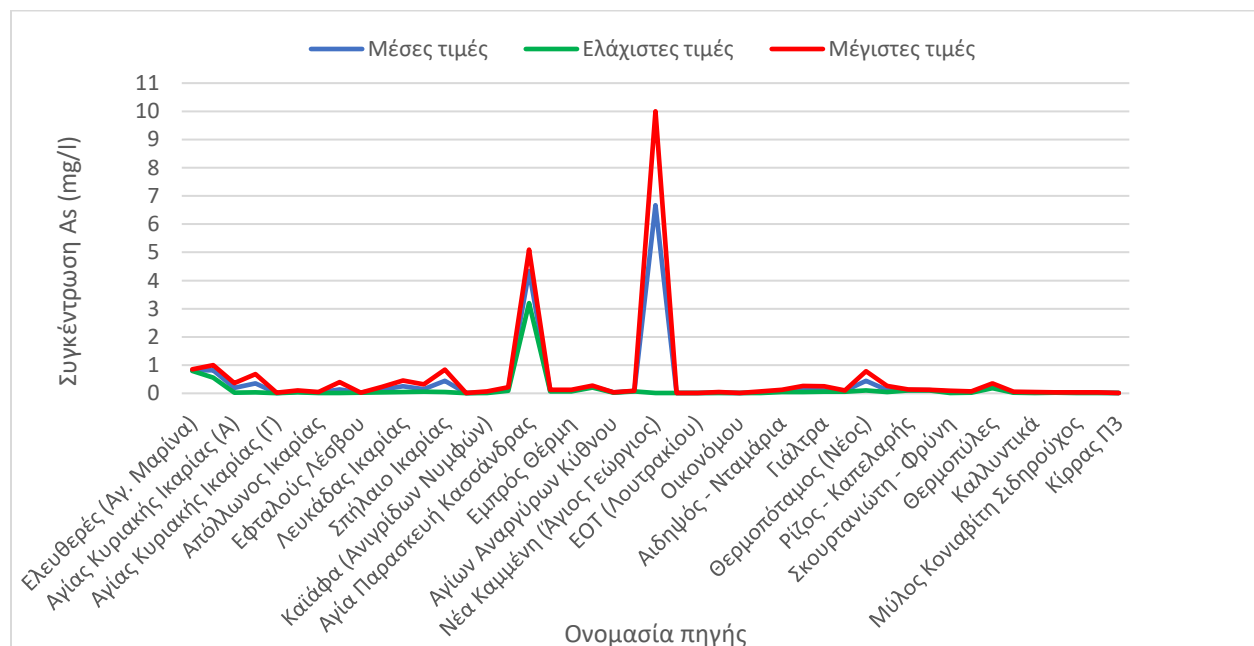


Σχήμα 5.2: Ιστόγραμμα των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις



Σχήμα 5.3: Ιστογράμμο των μέσων τιμών συγκέντρωσης As των 45 πηγών που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται η ελάχιστη, η μέση και η μέγιστη τιμή των 45 πηγών που είχαν πάνω από μία μέτρηση συγκέντρωσης As. Παρατηρείται πως το εύρος μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής είναι σχετικά χαμηλό και μικρότερο από 0,5 mg/L, με εξαίρεση τις πηγές Αγία Παρασκευή Κασσάνδρας και Νέα Καμμένη (Άγιος Γεώργιος), στις οποίες η συγκέντρωση αρσενικού παρουσιάζεται αρκετά αυξημένη.



Σχήμα 5.4: Γραφική απεικόνιση των ελάχιστων, μέσων και μέγιστων τιμών των 45 πηγών που υπήρχαν παραπάνω από μία μετρήσεις της συγκέντρωσης As

5.4.2 Ανάλυση δεδομένων για το σύνολο των πηγών

Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δεδομένων για όλες τις θερμομεταλλικές πηγές που διέθεταν μετρήσεις συγκέντρωσης αρσενικού. Από το σύνολο των 85 πηγών, για καθεμία από τις 45 που διαθέτουν παραπάνω από μία μέτρηση, λήφθηκε η μέση τιμή της συγκέντρωσης αρσενικού ως αντιπροσωπευτική. Για τις υπόλοιπες 40 πηγές, υπήρχε διαθέσιμη μόνο μια μέτρηση.

Στον πίνακα 5.3 αναγράφεται ο αριθμός των πηγών που εξετάστηκαν ανά περιφέρεια της Ελλάδας, καθώς και το ποσοστό αυτών επι του συνόλου.

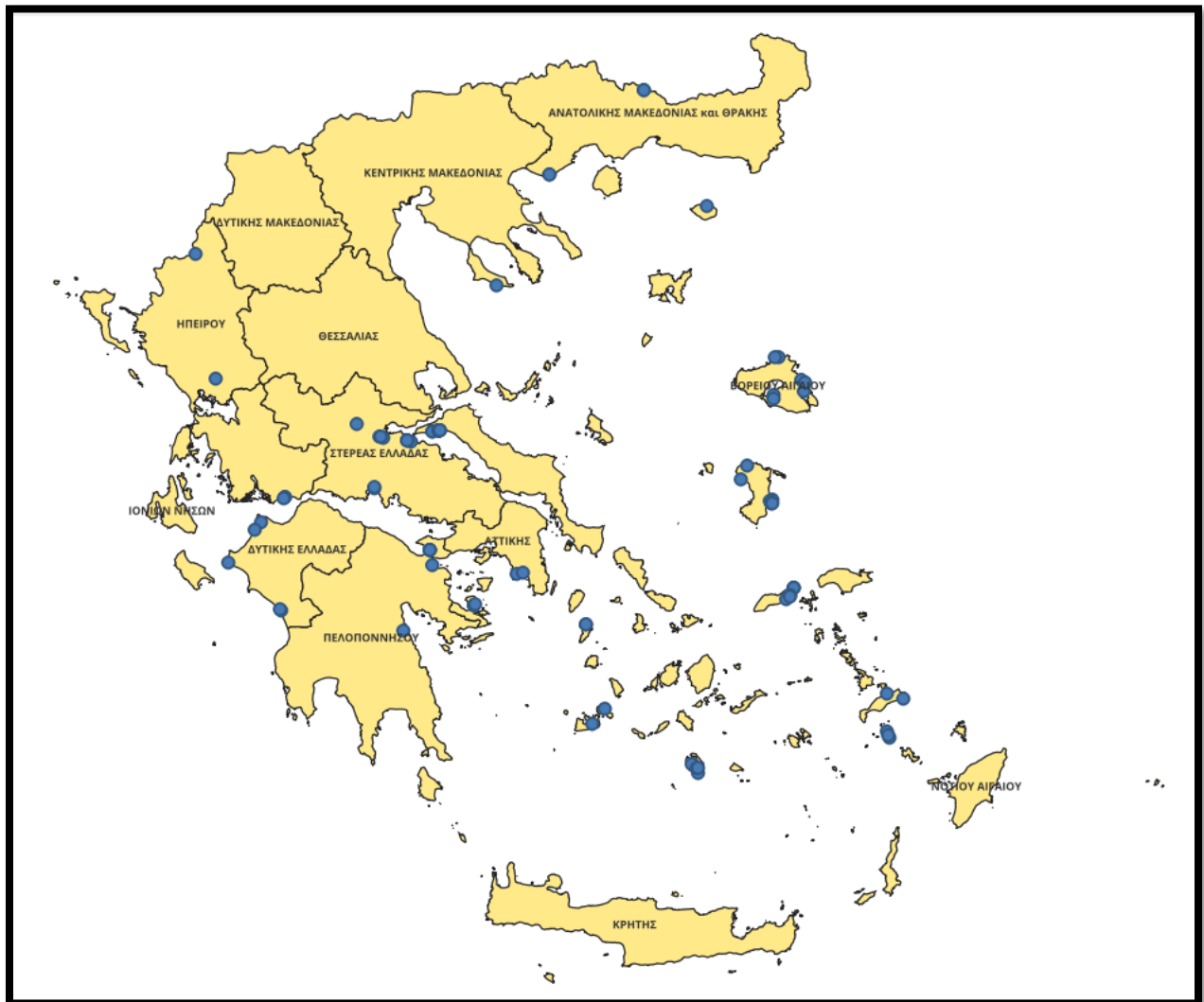
Πίνακας 5.3: Αριθμός θερμομεταλλικών πηγών που εξετάστηκαν ανά Περιφέρεια

Περιφέρεια	Αριθμός πηγών	Εκατοστιαίο ποσοστό
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	5	5,9%
Αττικής	5	5,9%
Βορείου Αιγαίου	22	25,9%
Δυτικής Ελλάδας	8	9,4%
Ηπείρου	2	2,4%
Κεντρικής Μακεδονίας	1	1,2%
Νοτίου Αιγαίου	14	16,5%
Πελοποννήσου	6	7,1%
Στερεάς Ελλάδας	22	25,9%
Συνολικά	85	100%

Γίνεται εμφανές πως οι Περιφέρειες Βορείου Αιγαίου και Στερεάς Ελλάδας καταλαμβάνουν σχεδόν τις μισές από τις πηγές. Αντίθετα, οι Περιφέρειες Κεντρικής Μακεδονίας και Ηπείρου διαθέτουν τον μικρότερο αριθμό πηγών που εξετάστηκαν με μία (1) και δύο (2) πηγές αντίστοιχα.

Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται ο χάρτης της Ελλάδας χωρισμένος σε περιφέρειες και η χωρική κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών που εξετάστηκαν. Οι πηγές αναπαριστώνται με μπλε κουκίδες στο χάρτη. Παρατηρείται πως το μεγαλύτερο πλήθος των πηγών απαντάται:

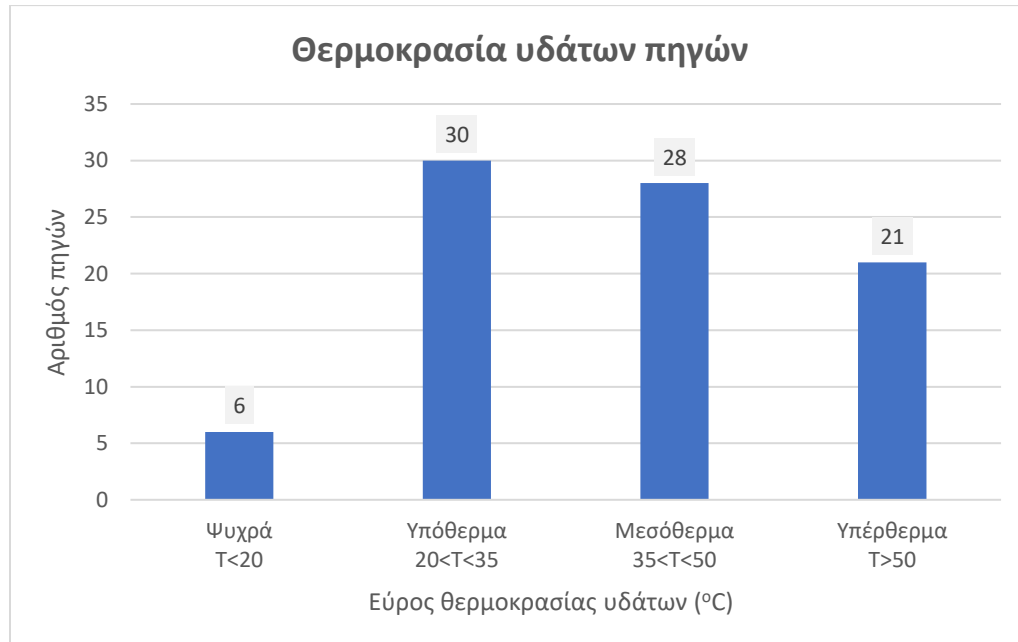
- Στην Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας και πιο συγκεκριμένα γύρω από τη λεκάνη του Σπερχειού ποταμού και στην Εύβοια
- Στην Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου, στα νησιά της Λέσβου, της Χίου και της Ικαρίας
- Στην Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου και κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου (Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος, Κως).



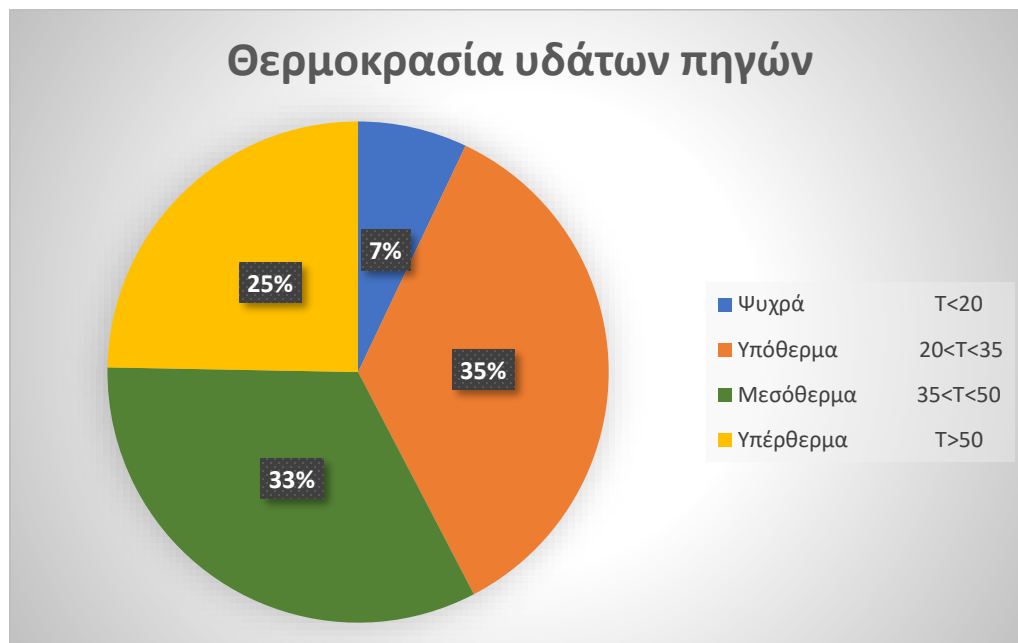
Εικόνα 5.1: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των θερμομεταλλικών πηγών που εξετάστηκαν. Οι πηγές εμφανίζονται στο χάρτη με μπλε κουκίδες

Έπειτα, έγινε η ταξινόμηση των πηγών με βάση τη θερμοκρασία. Τα σχήματα 5.5 και 5.6 δείχνουν την ταξινόμηση των πηγών βάσει της θερμοκρασίας των υδάτων τους σε αριθμητική και σε

ποσοστιαία κλίμακα αντίστοιχα. Τα ύδατα σε μόλις έξι (6) από το σύνολο των 85 πηγών χαρακτηρίζονται ψυχρά, ενώ στις υπόλοιπες κατηγορίες δεν εμφανίζονται μεγάλες διαφορές στον αριθμό των πηγών.

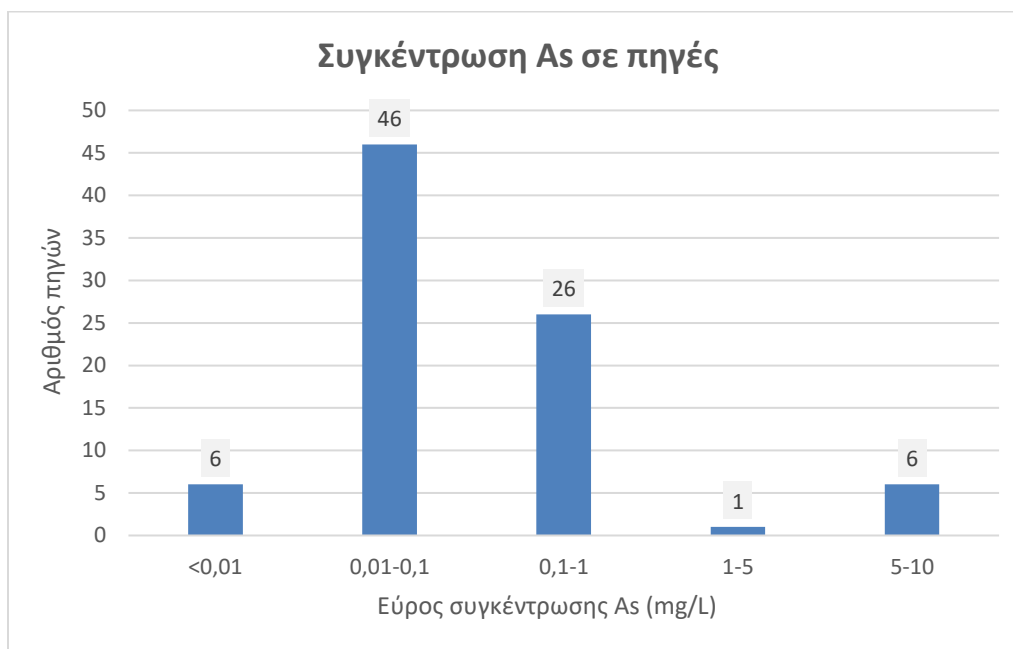


Σχήμα 5.5: Ταξινόμηση των πηγών με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων



Σχήμα 5.6: Ταξινόμηση των πηγών με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό (%)

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των θερμομεταλλικών υδάτων των πηγών με κριτήριο την συγκέντρωση τους σε αρσενικό. Το σχήμα 5.7 δείχνει την κατανομή των πηγών ανάλογα με την συγκέντρωση του σε αρσενικό. Οι περισσότερες πηγές βρίσκονται στο εύρος συγκέντρωσης μεταξύ 0,01-0,1 mg/L, και ακολουθούν εκείνες μεταξύ 0,1-1 mg/L αρσενικού. Έξι (6) πηγές βρίσκονται κάτω από το όριο του 0,01 mg/L ή αλλιώς των 10 µg/l που έχει θεσπίσει ο ΠΟΥ ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης As στο πόσιμο νερό, ενώ άλλες έξι (6) παρουσιάζουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 5-10 mg/L.



Σχήμα 5.7: Συγκέντρωση As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών

Στον πίνακα 5.4 φαίνονται η ελάχιστη, η μέση και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As ανά περιφέρεια, στα θερμομεταλλικά ύδατα των πηγών που εξετάστηκαν. Η μεγαλύτερη μέση τιμή αλλά και η υψηλότερη μέγιστη τιμή ανήκουν στην Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου με 4,097 mg/L και 10 mg/L αντίστοιχα. Αντίθετα, τη χαμηλότερη μέση τιμή και τη χαμηλότερη μέγιστη τιμή παρουσιάζει η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με τιμές 0,021 mg/L και 0,030 mg/L αντίστοιχα. Για την Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας η μοναδική τιμή μέτρησης θεωρήθηκε και η μέγιστη τιμή.

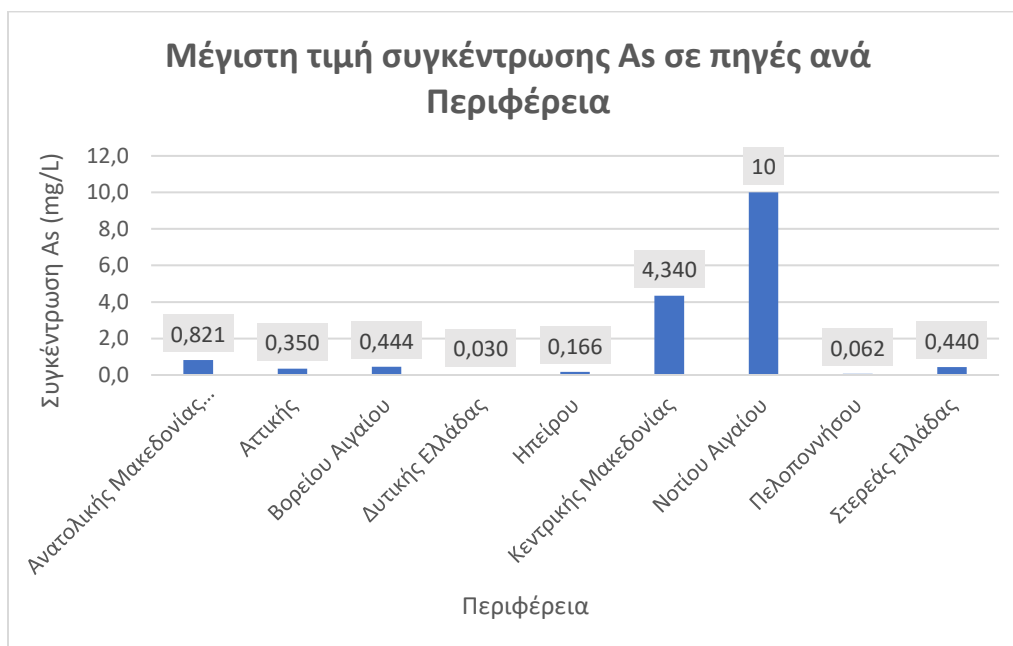
Πίνακας 5.4: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) σε πηγές ανά Περιφέρεια

Περιφέρεια	Μέση τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	0,473	0,006	0,821
Αττικής	0,144	0,009	0,350
Βορείου Αιγαίου	0,118	0,006	0,444
Δυτικής Ελλάδας	0,021	0,009	0,030
Ηπείρου	0,101	0,036	0,166
Κεντρικής Μακεδονίας	-	-	4,340
Νοτίου Αιγαίου	4,097	0,022	10
Πελοποννήσου	0,025	0,010	0,062
Στερεάς Ελλάδας	0,084	0,009	0,440
Συνολικά	0,821	0,006	10

Στα σχήματα 5.8 και 5.9 απεικονίζονται σε ιστόγραμμα η μέση και η μέγιστη τιμή αντίστοιχα των συγκεντρώσεων αρσενικού σε πηγές ανά περιφέρεια της Ελλάδας, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 5.4. Είναι φανερό πως η Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες περιφέρειες, τόσο για τη μέση, όσο και για τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης αρσενικού. Πολύ υψηλή παρουσιάζεται και η μέγιστη τιμή της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας, όμως δεν μπορούν να προκύψουν σαφή συμπεράσματα, καθώς εξετάστηκε μόνο μια πηγή της συγκεκριμένης περιφέρειας.

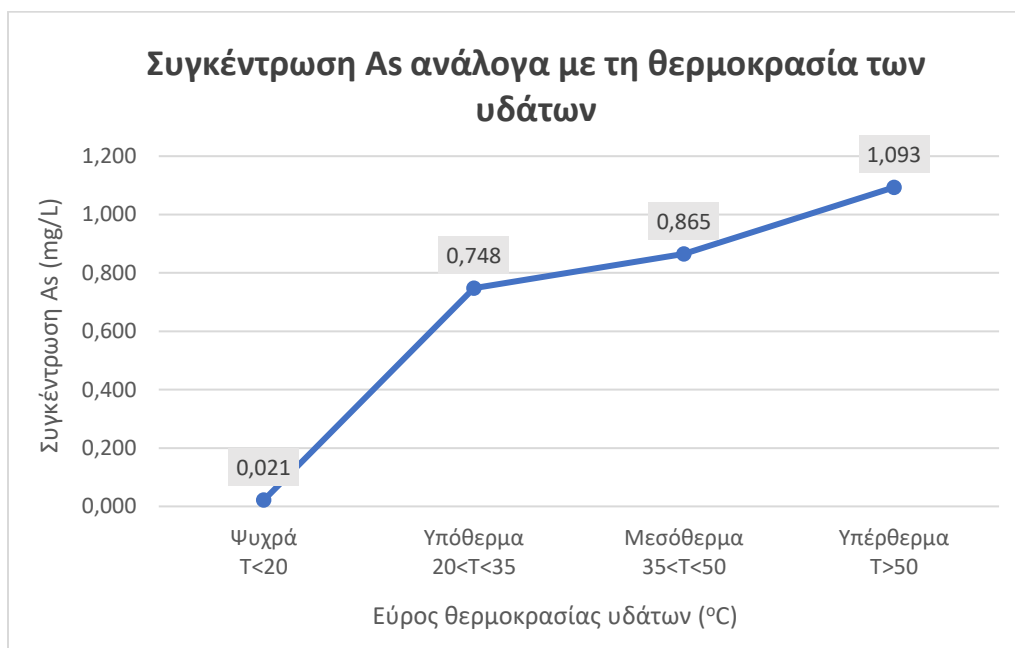


Σχήμα 5.8: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών ανά περιφέρεια της Ελλάδας



Σχήμα 5.9: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα πηγών ανά περιφέρεια της Ελλάδας

Στο σχήμα 5.10 προβάλλεται η συγκέντρωση αρσενικού σε σχέση με τη θερμοκρασία των υδάτων των πηγών. Από αυτό προκύπτει το συμπέρασμα, πως η συγκέντρωση του αρσενικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας των υδάτων των πηγών. Η μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζεται μεταξύ των ψυχρών ($T < 20^{\circ}\text{C}$) και των υπόθερμων ($20^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$) υδάτων.



Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων των πηγών

Στους πίνακες 5.5 και 5.6 διερευνήθηκε η πιθανή συσχέτιση του αρσενικού με κάποιες φυσικοχημικές παραμέτρους, με τα κύρια στοιχεία και με τα ιχνοστοιχεία που περιέχονταν στα δείγματα των υδάτων των πηγών. Σύμφωνα με τους παρακάτω πίνακες διαπιστώνεται πως ο συντελεστής συσχέτισης του αρσενικού με τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία είναι πολύ μικρός. Παρουσιάζει μόνο μικρή συσχέτιση με το κάλιο (K) και το βόριο (B). Θα πρέπει να τονιστεί όμως, πως ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ άλλων χημικών στοιχείων είναι μεγάλος, όπως για παράδειγμα μεταξύ Na και Cl, Mg και SO_4 , αλλά και του TDS με τα περισσότερα κύρια στοιχεία.

Πίνακας 5.5: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για τα ύδατα πηγών

	As	T (°C)	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	SiO ₂
As	1												
T (°C)	0,0592	1											
pH	0,1790	0,1461	1										
TDS	0,2286	0,2433	0,0811	1									
Ca	-0,0702	0,4215	0,1798	0,8471	1								
Mg	0,2430	-0,0685	-0,0398	0,8245	0,5634	1							
Na	0,1768	0,2460	0,0781	0,9914	0,8496	0,8103	1						
K	0,4701	0,2119	0,1200	0,6327	0,4244	0,4581	0,5726	1					
HCO ₃	-0,0925	-0,0593	0,0384	0,0464	0,1739	-0,0208	0,0168	-0,1291	1				
Cl	0,1803	0,2553	0,0828	0,9948	0,8628	0,8133	0,9966	0,6079	0,0225	1			
SO ₄	0,3370	0,0546	0,0192	0,8300	0,5835	0,9250	0,8200	0,4392	-0,0917	0,8120	1		
NO ₃	0,2381	-0,1457	-0,3753	-0,2132	-0,2484	-0,1044	-0,2213	-0,1373	-0,0901	-0,2215	-0,1119	1	
SiO ₂	0,1989	0,4535	0,0085	-0,0099	0,0031	-0,0727	-0,0251	0,1773	-0,0836	-0,0170	-0,0282	-0,0036	1

Πίνακας 5.6: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για τα ύδατα πηγών

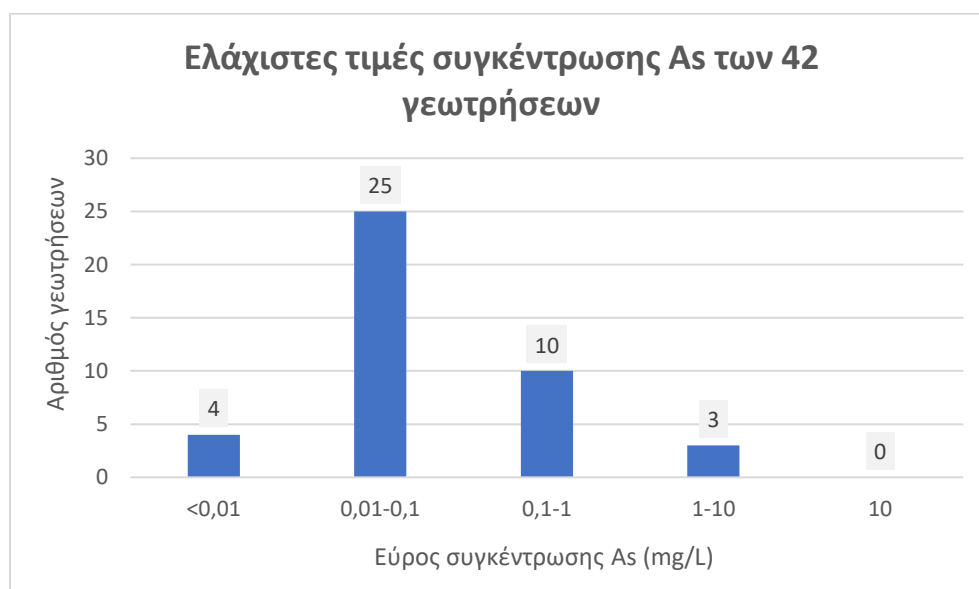
	As	NH ₄	NO ₂	Li	B	Mn	Fe	Sr	Ba	Al	U	Ni	Cu
As	1												
NH ₄	-0,0057	1											
NO ₂	-0,0591	-0,0235	1										
Li	-0,0981	-0,0089	-0,0210	1									
B	0,4364	0,0372	0,0598	0,3673	1								
Mn	0,3519	0,0119	0,0045	0,0240	0,4797	1							
Fe	0,0505	0,9624	-0,0400	-0,0320	0,0129	0,0876	1						
Sr	-0,0753	-0,0533	0,1017	0,8883	0,4209	0,0976	-0,0546	1					
Ba	-0,0837	-0,0421	0,0642	0,7511	0,2522	-0,0313	-0,0461	0,7722	1				
Al	-0,0330	0,9804	-0,0224	-0,0657	-0,0692	0,0063	0,9796	-0,0919	-0,0438	1			
U	-0,3750	0,0385	0,0658	0,1678	-0,0337	-0,1369	0,0270	0,1544	0,0840	0,0348	1		
Ni	-0,1486	0,0424	0,1574	0,1107	0,1707	0,1445	0,0726	0,2381	0,1164	0,0369	0,2478	1	
Cu	0,0212	-0,0894	0,1669	0,3089	0,3476	0,1168	-0,0566	0,5092	0,2466	-0,0953	0,2248	0,5424	1

5.5 Ανάλυση δεδομένων από υδροσημεία γεωτρήσεων

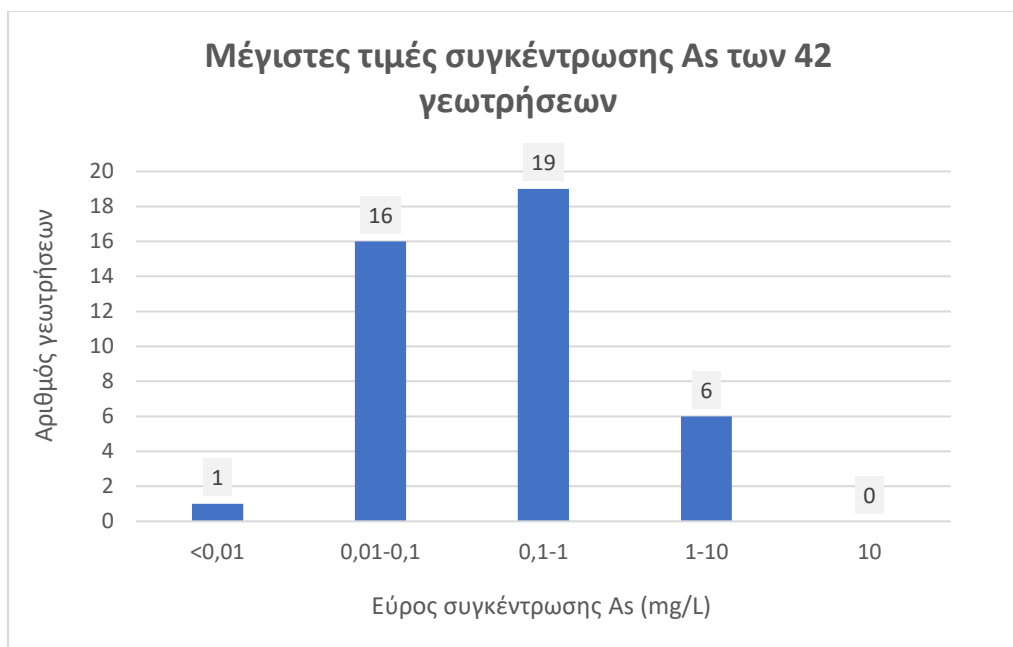
Για την ανάλυση των δεδομένων από τα θερμομεταλλικά ύδατα των γεωτρήσεων πραγματοποιήθηκε παρόμοια διαδικασία με την ανάλυση των πηγών. Από το σύνολο των 93 γεωτρήσεων που υπάρχουν δεδομένα για τη συγκέντρωση του αρσενικού, οι 42 έχουν περισσότερες από μία μετρήσεις, ενώ οι υπόλοιπες 51 έχουν μόνο μία μέτρηση.

5.5.1 Ανάλυση δεδομένων για γεωτρήσεις με περισσότερες από μία μετρήσεις

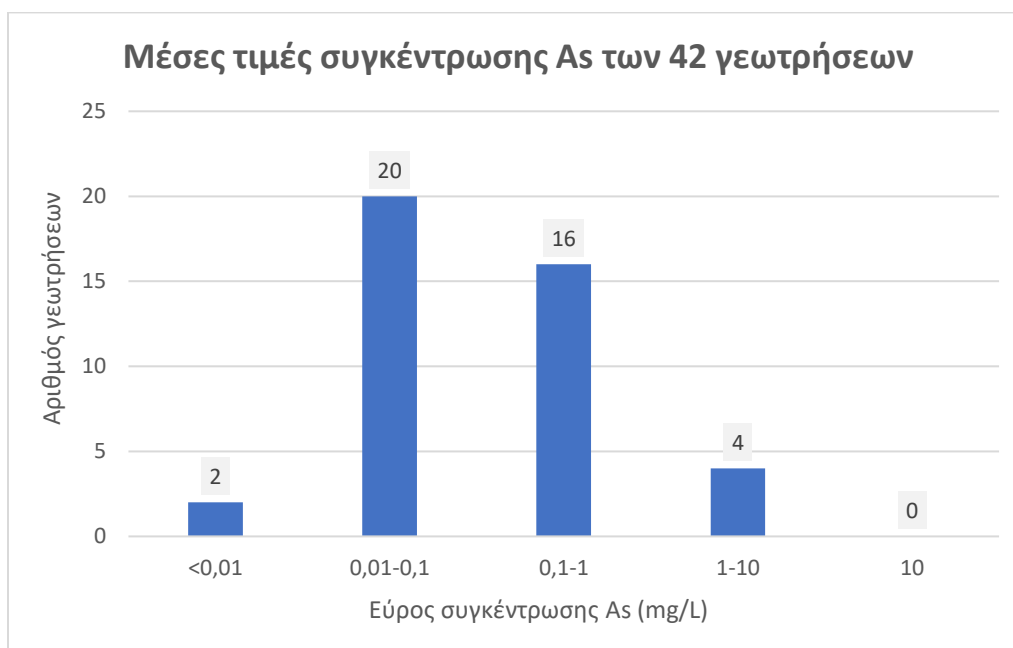
Για τις 42 γεωτρήσεις που υπάρχουν παραπάνω μετρήσεις υπολογίστηκαν η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού σε αυτές. Με βάση αυτές κατασκευάστηκαν τα ιστογράμματα των σχημάτων 5.11 έως 5.13, όπου απεικονίζεται η κατανομή των γεωτρήσεων αναφορικά με την ελάχιστη, τη μέγιστη και τη μέση τιμή συγκέντρωσης του αρσενικού σε αυτές αντίστοιχα. Από τα παρακάτω σχήματα διαπιστώνεται αρχικά, πως οι περισσότερες ελάχιστες συγκεντρώσεις As εμφανίζονται στο εύρος 0,01-0,1 mg/L και ακολουθούν εκείνες με συγκέντρωση 0,1-1 mg/L. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις As είναι στη συντριπτική πλειοψηφία τους μεγαλύτερες από 0,01 mg/L, ενώ το μεγαλύτερο πλήθος γεωτρήσεων παρουσιάζει μέγιστη συγκέντρωση As μεταξύ 0,1-1 mg/L. Τέλος, οι μέσες τιμές συγκέντρωσης As κυμαίνονται κατά βάση μεταξύ 0,01-0,1 mg/L και 0,1-1 mg/L με το πλήθος των γεωτρήσεων να είναι 20 και 16 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.11: Ιστόγραμμα των ελάχιστων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις

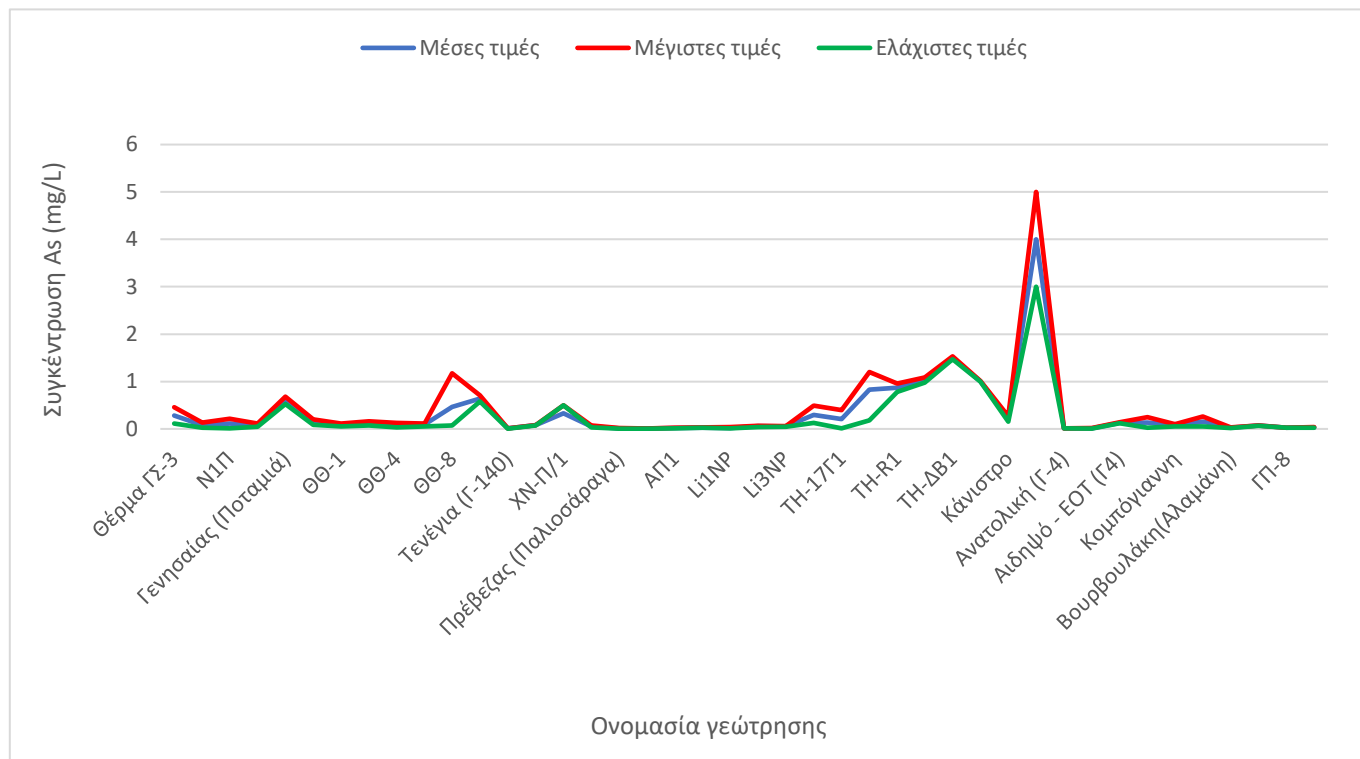


Σχήμα 5.12: Ιστόγραμμα των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις



Σχήμα 5.13: Ιστόγραμμα των μέσων τιμών συγκέντρωσης As των 42 γεωτρήσεων που είχαν περισσότερες από μία μετρήσεις

Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζονται η ελάχιστη, η μέση και η μέγιστη τιμή των 42 γεωτρήσεων που είχαν πάνω από μία μέτρηση συγκέντρωσης As. Παρατηρείται πως το εύρος μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής είναι γενικά χαμηλό και μικρότερο από 0,5 mg/L, με εξαίρεση τις γεωτρήσεις ΘΘ-8 (Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης), ΤΗ8 και Αγίας Παρασκευής Κασσάνδρας (Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας), στις οποίες η συγκέντρωση αρσενικού παρουσιάζεται αυξημένη.



Σχήμα 5.14: Γραφική απεικόνιση των ελάχιστων, μέσων και μέγιστων τιμών των 42 γεωτρήσεων που υπήρχαν παραπάνω από μία μετρήσεις της συγκέντρωσης As

5.5.2 Ανάλυση δεδομένων για το σύνολο των γεωτρήσεων

Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δεδομένων για τα θερμομεταλλικά ύδατα όλων των γεωτρήσεων που διέθεταν μετρήσεις συγκέντρωσης αρσενικού. Από το σύνολο των 93 γεωτρήσεων, για καθεμία από τις 42 που διαθέτουν παραπάνω από μία μέτρηση, λήφθηκε η μέση τιμή της συγκέντρωσης αρσενικού ως αντιπροσωπευτική. Για τις υπόλοιπες 51 γεωτρήσεις, υπήρχε διαθέσιμη μόνο μια μέτρηση.

Στον πίνακα 5.7 αναγράφεται ο αριθμός των γεωτρήσεων που εξετάστηκαν ανά περιφέρεια της Ελλάδας, καθώς και το ποσοστό αυτών επι του συνόλου.

Πίνακας 5.7: Αριθμός θερμομεταλλικών υδάτων γεωτρήσεων ανά Περιφέρεια της Ελλάδας

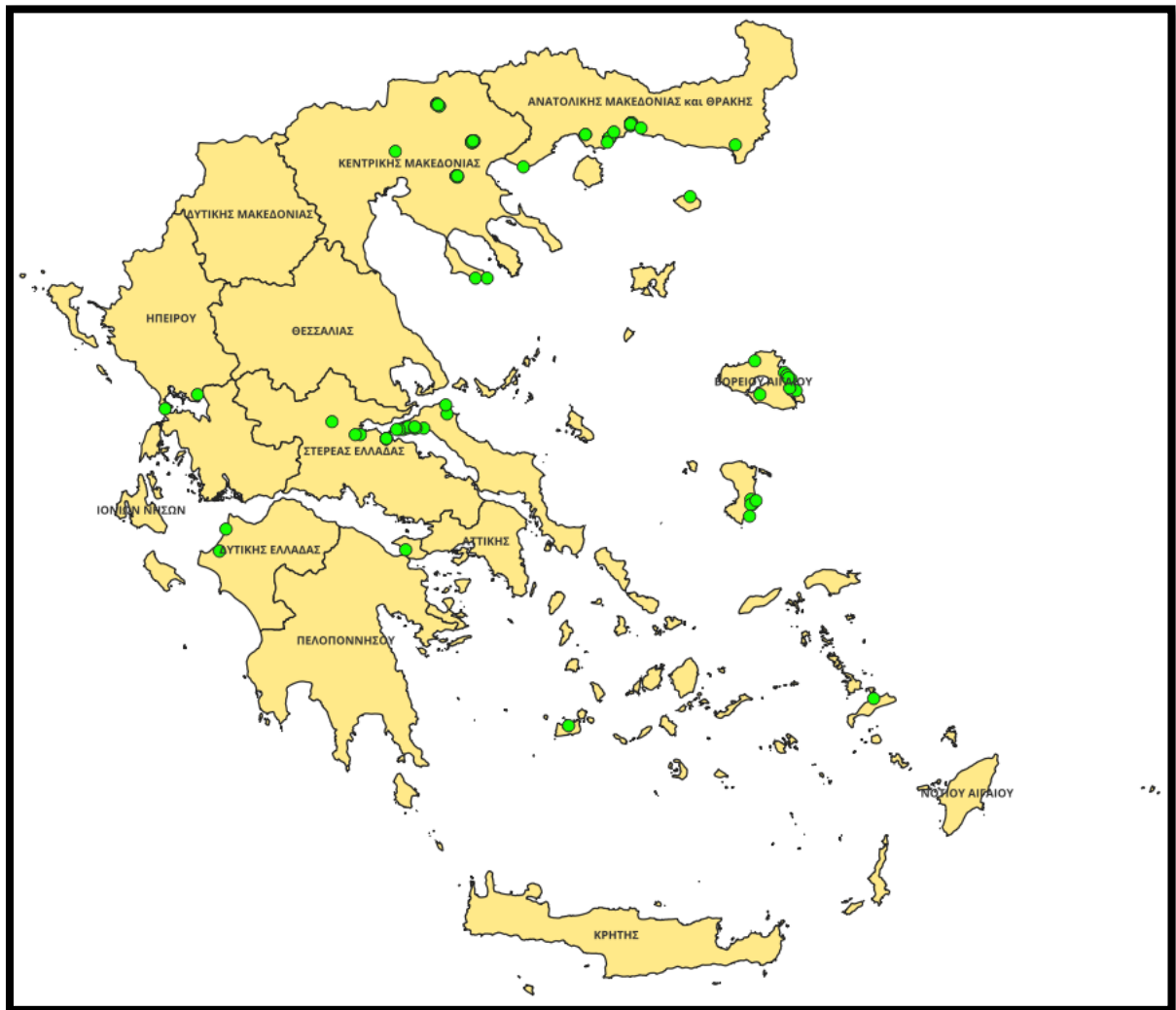
Περιφέρεια	Αριθμός γεωτρήσεων	Εκατοστιαίο ποσοστό
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	28	30,1%
Βορείου Αιγαίου	14	15,1%
Δυτικής Ελλάδας	2	2,2%
Ηπείρου	2	2,2%
Κεντρικής Μακεδονίας	24	25,8%
Νοτίου Αιγαίου	2	2,2%
Πελοποννήσου	1	1,1%
Στερεάς Ελλάδας	20	21,5%
Συνολικά	93	100%

Η πλειοψηφία των γεωτρήσεων ανήκει στις Περιφέρειες: α) Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης (28 γεωτρήσεις) και β) Κεντρικής Μακεδονίας (24 γεωτρήσεις). Ικανό αριθμό δειγμάτων από γεωτρήσεις διαθέτουν και οι Περιφέρειες: Στερεάς Ελλάδας και Βορείου Αιγαίου. Αντίθετα, οι Περιφέρειες: Δυτικής Ελλάδας, Ηπείρου, Νοτίου Αιγαίου και Πελοποννήσου παρουσιάζουν πολύ μικρό αριθμό δειγμάτων από γεωτρήσεις.

Στην εικόνα 5.2 απεικονίζεται ο χάρτης της Ελλάδας χωρισμένος σε περιφέρειες και η χωρική κατανομή των θερμομεταλλικών υδάτων από γεωτρήσεις που εξετάστηκαν, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 5.7. Οι γεωτρήσεις αναπαριστώνται με πράσινες κουκίδες στο χάρτη. Παρατηρείται πως το μεγαλύτερο πλήθος αυτών απαντάται:

- Στην Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή γύρω από το Δέλτα του ποταμού Νέστου και στην περιοχή Νέο Εράσμιο το οποίο βρίσκεται στις ανατολικές όχθες των εκβολών του ποταμού Νέστου και ανήκει στον ιζηματογενή χώρο της λεκάνης του Πρίνου - Δ. Νέστου.

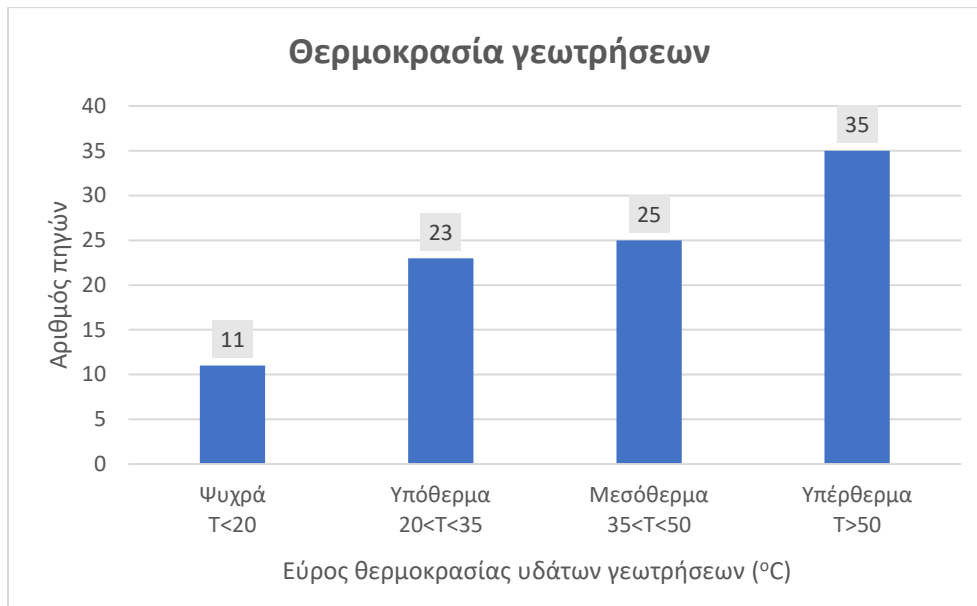
- Στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, ιδιαίτερα στην λίμνη Βόλβη και στη λίμνη Κερκίνη αλλά και στη Νιγρίτα Σερρών.
- Στην Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας, κυρίως στο νησί της Εύβοιας και γύρω από τις εκβολές του Σπερχειού ποταμού
- Στην Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου, στα νησιά Λέσβος και Χίος



Εικόνα 5.2: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των γεωτρήσεων που εξετάστηκαν. Οι γεωτρήσεις εμφανίζονται στο χάρτη με πράσινες κουκίδες

Στη συνέχεια , πραγματοποιήθηκε η ταξινόμηση των γεωτρήσεων βάσει της θερμοκρασίας. Τα σχήματα 5.15 και 5.16 δείχνουν την ταξινόμηση των γεωτρήσεων σύμφωνα με τη θερμοκρασία

των υδάτων τους σε αριθμητική και σε ποσοστιαία κλίμακα αντίστοιχα. Μεταξύ των τεσσάρων κατηγοριών, το μεγαλύτερο μέρος των γεωτρήσεων καταλαμβάνουν τα υπέρθερμα ύδατα με 35 γεωτρήσεις, ενώ τις λιγότερες καλύπτουν τα ψυχρά ύδατα με 11 γεωτρήσεις.

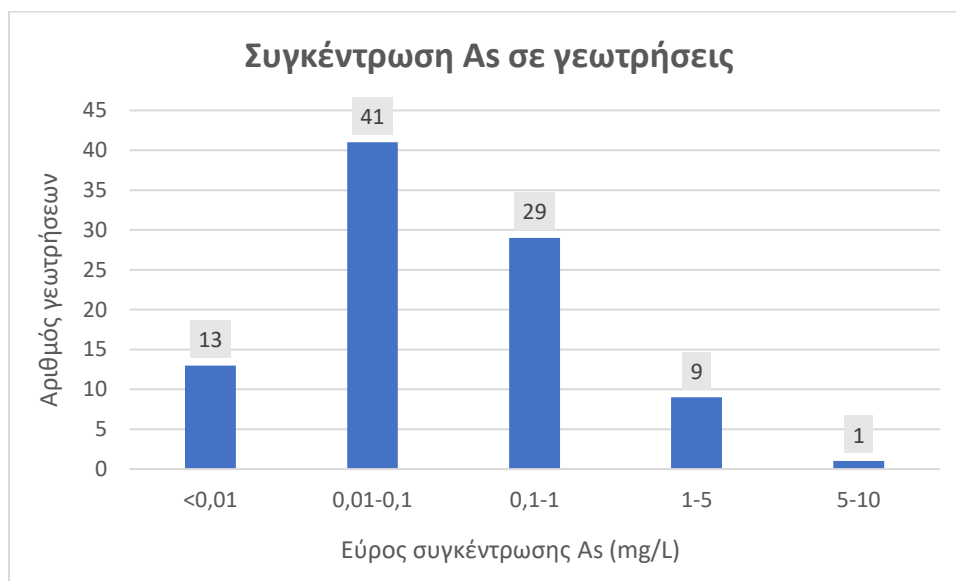


Σχήμα 5.15: Ταξινόμηση των γεωτρήσεων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων



Σχήμα 5.16: Ταξινόμηση των γεωτρήσεων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό (%)

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των θερμομεταλλικών υδάτων των γεωτρήσεων με κριτήριο τη συγκέντρωση τους σε αρσενικό. Το σχήμα 5.17 δείχνει την κατανομή των γεωτρήσεων ανάλογα με την συγκέντρωση τους σε αρσενικό. Οι περισσότερες γεωτρήσεις βρίσκονται στο εύρος συγκέντρωσης μεταξύ 0,01-0,1 mg/L, και ακολουθούν εκείνες μεταξύ 0,1-1 mg/L αρσενικού. Δεκατρείς (13) γεωτρήσεις βρίσκονται κάτω από το όριο του 0,01 mg/L ή αλλιώς των 10 µg/L που έχει θεσπίσει ο ΠΟΥ ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης As στο πόσιμο νερό, ενώ οι υπόλοιπες δέκα (10) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mg/L.



Σχήμα 5.17: Συγκέντρωση As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων

Στον πίνακα 5.8 φαίνονται η ελάχιστη, η μέση και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As ανά περιφέρεια, στα θερμομεταλλικά ύδατα των γεωτρήσεων. Η μεγαλύτερη μέση τιμή αλλά και η υψηλότερη μέγιστη τιμή ανήκουν στην Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου με 5,006 mg/L και 10 mg/L αντίστοιχα, όμως λόγω του πολύ μικρού αριθμού δεδομένων για τη συγκεκριμένη περιφέρεια δεν υπάρχει πλήρης αξιοπιστία. Η δεύτερη μέση και μέγιστη τιμή εμφανίζεται στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας με 0,616 mg/L και 4 mg/L αντίστοιχα. Αντίθετα, τη χαμηλότερη μέση τιμή παρουσιάζει η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με τιμή 0,019 mg/L. Για την Περιφέρεια Πελοποννήσου η μοναδική τιμή μέτρησης θεωρήθηκε και η μέγιστη τιμή.

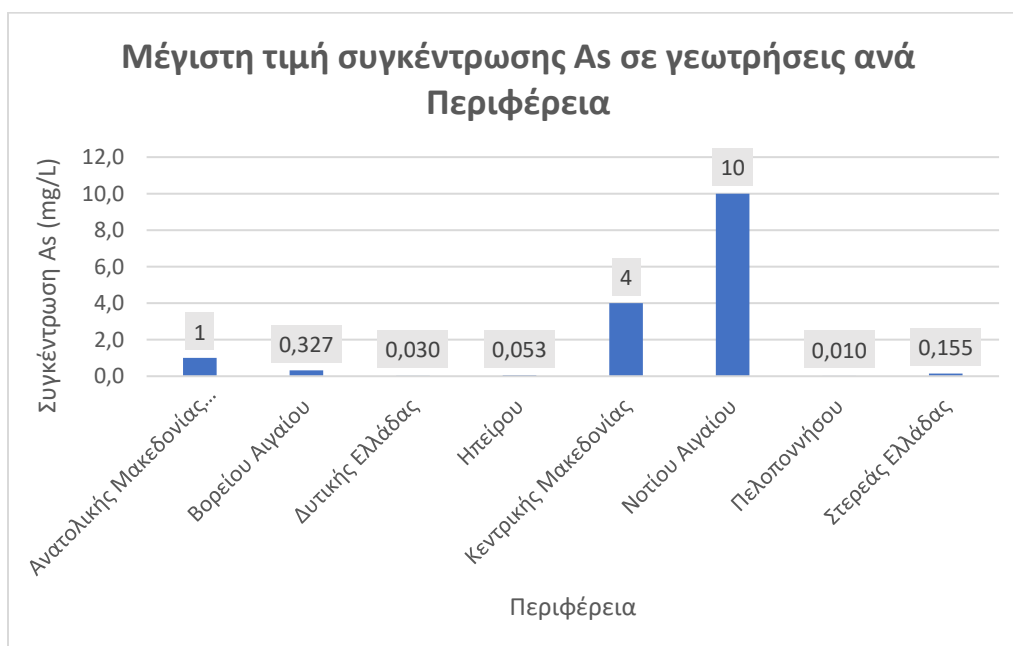
Πίνακας 5.8: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) σε γεωτρήσεις ανά Περιφέρεια

Περιφέρεια	Μέση τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	0,331	0,006	1
Βορείου Αιγαίου	0,053	0,006	0,327
Δυτικής Ελλάδας	0,019	0,007	0,030
Ηπείρου	0,033	0,013	0,053
Κεντρικής Μακεδονίας	0,616	0,008	4
Νοτίου Αιγαίου	5,006	0,011	10
Πελοποννήσου	-	-	0,010
Στερεάς Ελλάδας	0,062	0,006	0,155

Στα σχήματα 5.18 και 5.19 απεικονίζονται σε ιστόγραμμα η μέση και η μέγιστη τιμή αντίστοιχα των συγκεντρώσεων αρσενικού σε γεωτρήσεις ανά περιφέρεια της Ελλάδας, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 5.8. Είναι φανερό πως η Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες περιφέρειες, τόσο για τη μέση, όσο και για τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης αρσενικού. Όμως, λόγω του πολύ μικρού αριθμού δεδομένων για τη συγκεκριμένη περιφέρεια δεν μπορούν να προκύψουν σαφή συμπεράσματα. Πολύ υψηλή παρουσιάζεται και η μέγιστη τιμή της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας, ενώ η μέση τιμή της είναι η αμέσως μεγαλύτερη μετά από εκείνη της Περιφέρειας Νοτίου Αιγαίου.

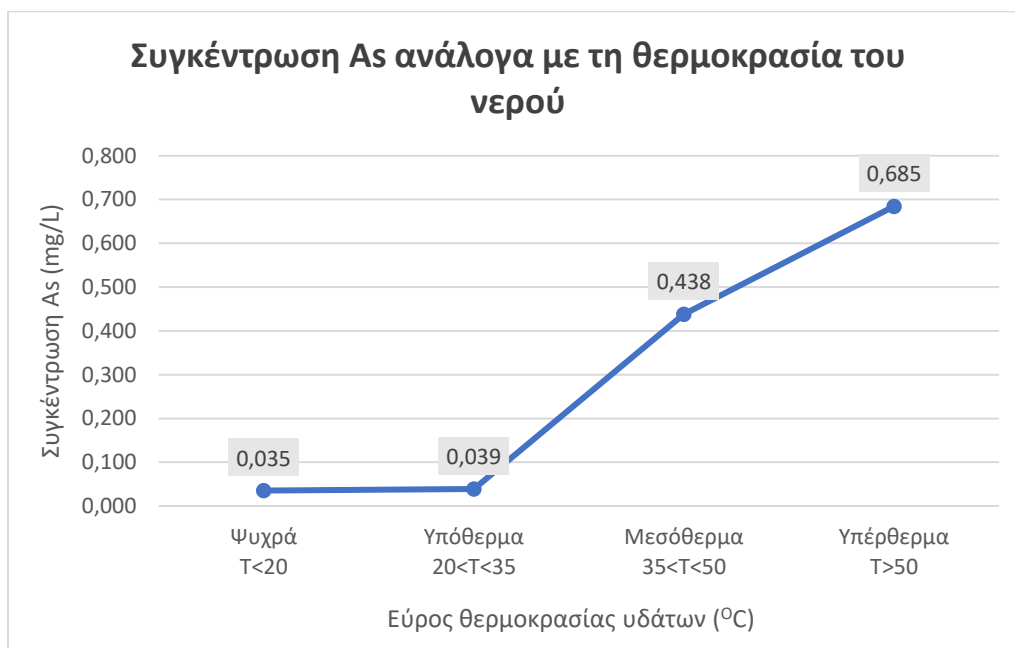


Σχήμα 5.18: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων ανά περιφέρεια της Ελλάδας



Σχήμα 5.19: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα γεωτρήσεων ανά περιφέρεια της Ελλάδας

Στο σχήμα 5.20 προβάλλεται η συγκέντρωση αρσενικού σε σχέση με τη θερμοκρασία των υδάτων των γεωτρήσεων. Από αυτό προκύπτει το συμπέρασμα, πως η συγκέντρωση του αρσενικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας των υδάτων των γεωτρήσεων. Η μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζεται μεταξύ των υπόθερμων ($20^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$) και των μεσόθερμων ($35^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$) υδάτων.



Σχήμα 5.20: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων των γεωτρήσεων

Στους πίνακες 5.9 και 5.10 διερευνήθηκε η πιθανή συσχέτιση του αρσενικού με κάποιες φυσικοχημικές παραμέτρους, με τα κύρια στοιχεία και με τα ιχνοστοιχεία που περιέχονταν στα δείγματα των υδάτων των γεωτρήσεων. Σύμφωνα με τους παρακάτω πίνακες διαπιστώνεται πως ο συντελεστής συσχέτισης του αρσενικού με τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία είναι πολύ μικρός. Παρουσιάζει μόνο μικρή συσχέτιση με το μαγνήσιο (Mg) και τα θειικά (SO_4). Θα πρέπει να τονιστεί όμως, πως ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ άλλων χημικών στοιχείων είναι μεγάλος, όπως για παράδειγμα μεταξύ Na και Cl ή Ca και Na.

Πίνακας 5.9: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για τα ύδατα γεωτρήσεων

	As	T (°C)	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	SiO ₂
As	1												
T (°C)	0,2136	1											
pH	-0,0764	-0,4485	1										
TDS	0,3659	0,2198	-0,3071	1									
Ca	0,0339	0,2328	-0,3926	0,8715	1								
Mg	0,4748	-0,1051	-0,2117	0,8132	0,6002	1							
Na	0,3748	0,2541	-0,2968	0,9955	0,8589	0,7833	1						
K	0,2083	0,3886	-0,4757	0,7906	0,7376	0,5623	0,7830	1					
HCO ₃	0,2177	0,2341	-0,4129	-0,1416	-0,2000	-0,0292	-0,1524	0,0217	1				
Cl	0,3303	0,2082	-0,2803	0,9957	0,8909	0,7924	0,9912	0,7837	-0,1940	1			
SO ₄	0,5053	0,1011	-0,1624	0,8414	0,5827	0,8301	0,8499	0,5486	-0,1750	0,8170	1		
NO ₃	-0,0281	-0,2674	0,1194	-0,0700	-0,0750	0,0377	-0,0803	-0,0915	-0,0413	-0,0721	-0,0248	1	
SiO ₂	0,1009	0,6020	-0,3797	-0,1348	-0,1026	-0,2863	-0,1274	0,2033	0,4382	-0,1549	-0,2082	-0,1613	1

Πίνακας 5.10: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για τα ύδατα γεωτρήσεων

	As	NH ₄	NO ₂	Li	B	Mn	Fe	Sr	Ba	Al	U	Ni	Cu
As	1												
NH ₄	0,0168	1											
NO ₂	-0,0358	0,7292	1										
Li	-0,0194	-0,0237	0,0487	1									
B	0,3299	0,2999	0,1206	-0,0046	1								
Mn	0,0378	0,3812	-0,0271	-0,0114	0,2904	1							
Fe	0,0980	0,1832	-0,0293	-0,0640	0,1641	0,3100	1						
Sr	-0,0050	0,5517	0,4712	0,1273	0,6548	0,2727	0,1746	1					
Ba	-0,0322	0,0388	-0,0332	-0,0094	0,2824	0,0688	0,2721	0,4180	1				
Al	-0,0343	-0,0054	-0,0212	-0,0148	-0,1125	0,0291	-0,0506	-0,0855	-0,0522	1			
U	0,0818	-0,0683	-0,0123	-0,0244	0,1054	0,1820	0,2063	-0,0832	0,0230	-0,0427	1		
Ni	-0,0902	0,0254	-0,0578	0,0945	0,1675	0,2058	0,1662	0,2265	0,0994	-0,0217	-0,0464	1	
Cu	0,1708	0,0495	-0,0462	-0,0173	0,4257	0,2477	0,1895	0,4326	0,1304	0,0202	0,0357	0,6255	1

5.6 Ανάλυση του συνόλου των δεδομένων

Το τελευταίο σκέλος της ανάλυσης των δεδομένων περιλαμβάνει το σύνολο αυτών, δηλαδή τις πηγές και τις γεωτρήσεις συγκεντρωτικά. Αυτό αντιστοιχεί σε 178 υδροσημεία από τα οποία τα 85 είναι πηγές και τα 93 γεωτρήσεις. Στον πίνακα 5.11 παρουσιάζεται ο αριθμός των υδροσημείων που εξετάστηκαν ανά περιφέρεια της Ελλάδας, καθώς και το ποσοστό αυτών επί του συνόλου.

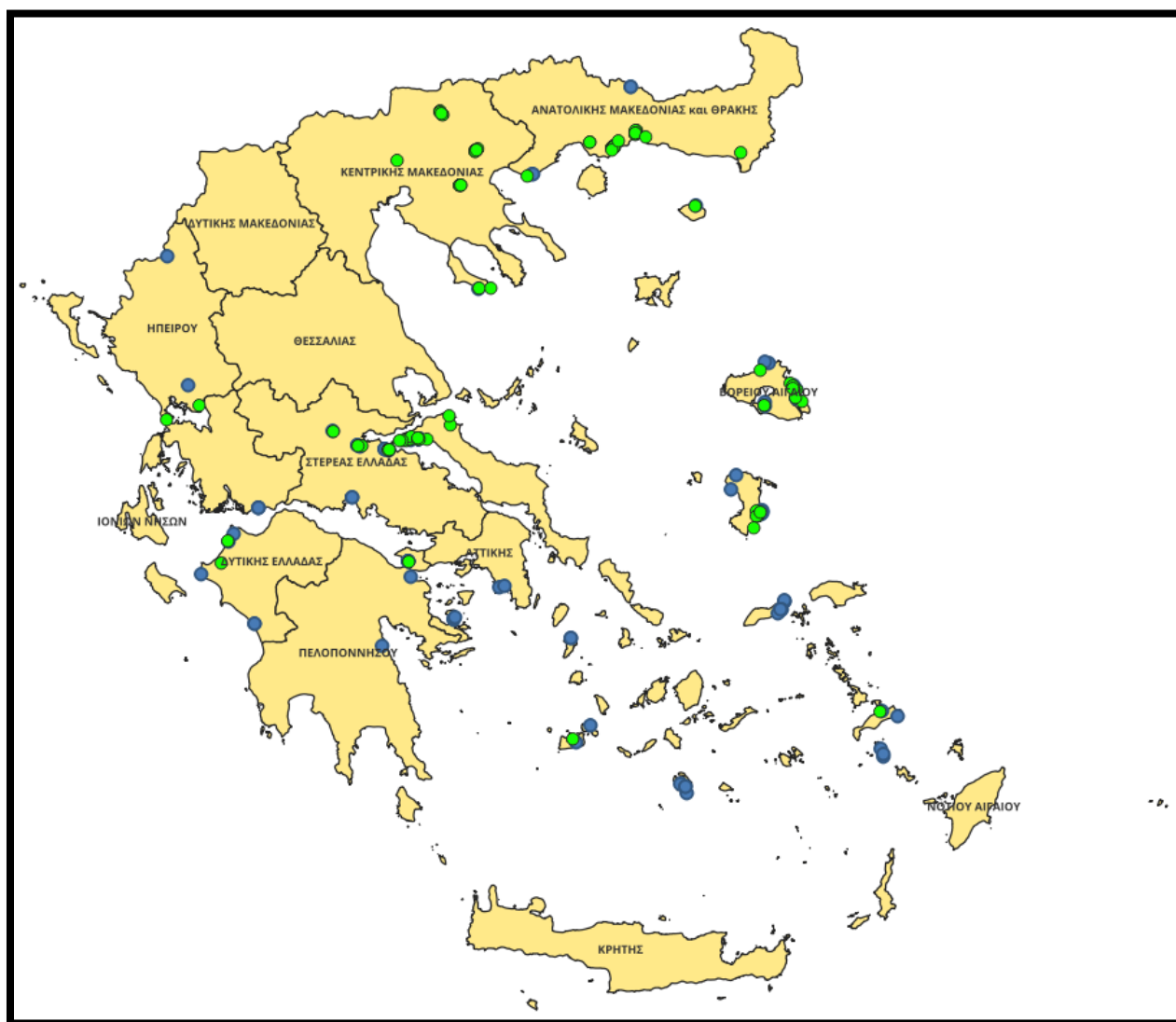
Πίνακας 5.11: Αριθμός δειγμάτων ανά Περιφέρεια της Ελλάδας

Περιφέρεια	Αριθμός υδροσημείων	Εκατοστιαίο ποσοστό
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	33	18,5%
Αττικής	5	2,8%
Βορείου Αιγαίου	36	20,2%
Δυτικής Ελλάδας	10	5,6%
Ηπείρου	4	2,2%
Κεντρικής Μακεδονίας	25	14,0%
Νοτίου Αιγαίου	16	9,0%
Πελοποννήσου	7	3,9%
Στερεάς Ελλάδας	42	23,6%
Συνολικά	178	100,0%

Όπως μαρτυρά ο πίνακας 5.11, τα περισσότερα δεδομένα αφορούσαν τις Περιφέρειες: Στερεάς Ελλάδας (42 υδροσημεία) , Βορείου Αιγαίου (36 υδροσημεία) και Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης (33 υδροσημεία), ενώ τα λιγότερα τις Περιφέρειες: Ηπείρου (4 υδροσημεία) και Αττικής (5 υδροσημεία).

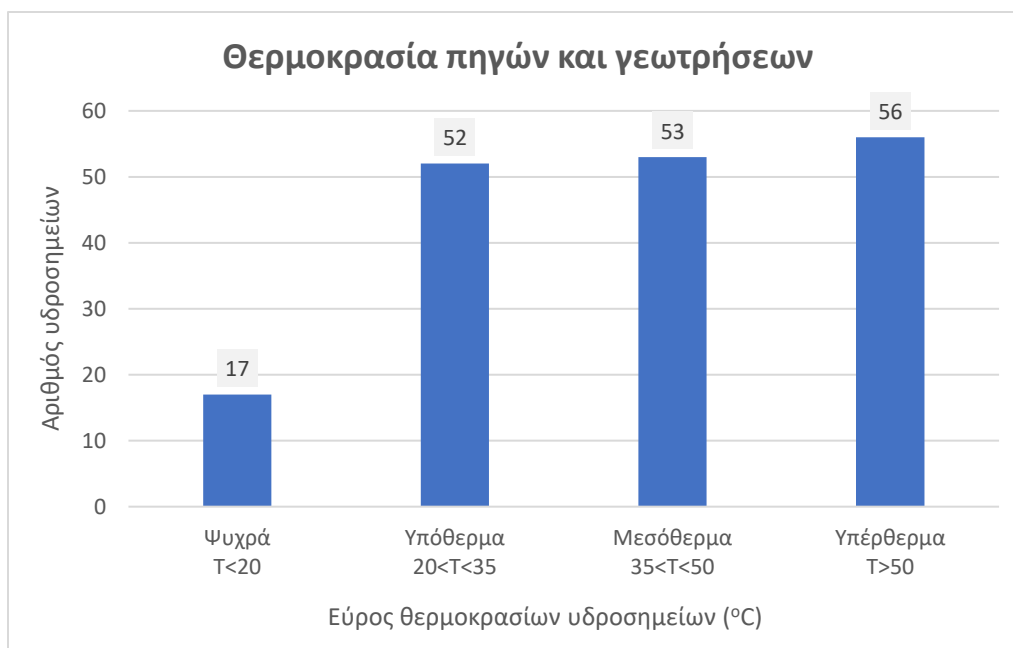
Στην εικόνα 5.3 απεικονίζεται ο χάρτης της Ελλάδας χωρισμένος σε περιφέρειες και η χωρική κατανομή των θερμομεταλλικών υδάτων από τα δείγματα των πηγών και των γεωτρήσεων, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 5.11. Οι γεωτρήσεις αναπαριστώνται με πράσινες κουκίδες στο χάρτη, ενώ οι πηγές με μπλε. Παρατηρείται πως το μεγαλύτερο μέρος των δεδομένων προήλθε

από περιοχές του οπίσθιου τόξου αλλά και από το Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου. Ο μικρότερος όγκος δεδομένων προέρχεται από τα γεωθερμικά πεδία της Δυτικής Ελλάδας.



Εικόνα 5.3: Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη χωρική κατανομή των πηγών και των γεωτρήσεων που εξετάστηκαν. Οι γεωτρήσεις εμφανίζονται στο χάρτη με πράσινες κουκίδες, ενώ οι πηγές με μπλε

Έπειτα, διεξήχθη η κατανομή του συνόλου των δεδομένων βάσει της θερμοκρασίας. Τα σχήματα 5.21 και 5.22 δείχνουν την ταξινόμηση των υδροσημείων σύμφωνα με τη θερμοκρασία των υδάτων τους σε αριθμητική και σε ποσοστιαία κλίμακα αντίστοιχα. Η πλειοψηφία των υδροσημείων κατανέμεται ισομερώς στις επιμέρους κατηγορίες, με εξαίρεση την κατηγορία των ψυχρών υδάτων ($T < 20^{\circ}\text{C}$) στην οποία ανήκουν μόλις 17 από το σύνολο των 178 υδροσημείων.

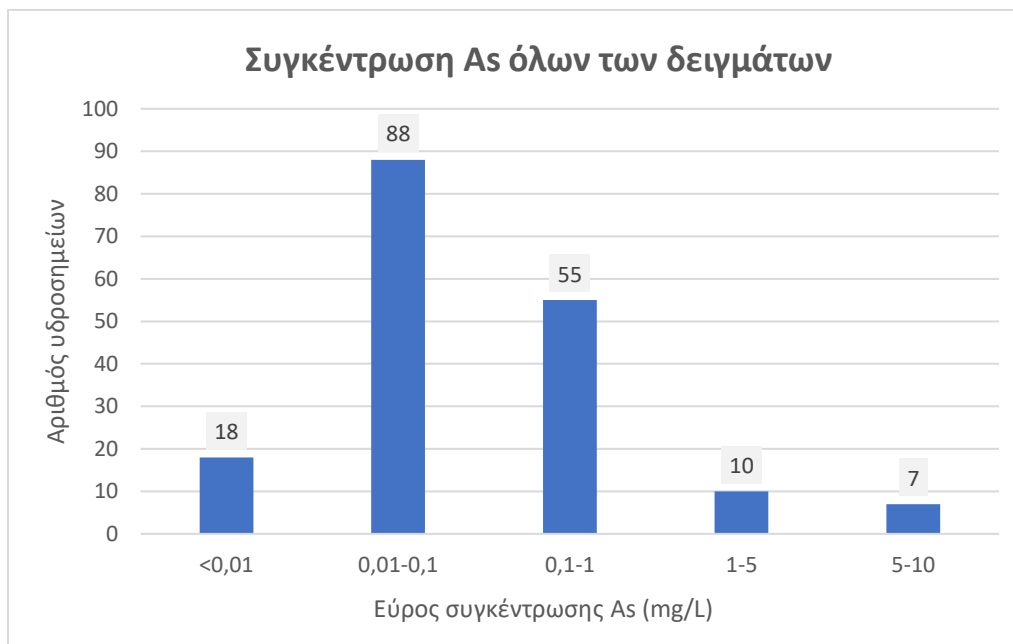


Σχήμα 5.21: Ταξινόμηση των υδροσημείων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων



Σχήμα 5.22: Ταξινόμηση των υδροσημείων με βάση τη θερμοκρασία των υδάτων σε ποσοστό (%)

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δειγμάτων με κριτήριο την συγκέντρωση τους σε αρσενικό. Το σχήμα 5.23 δείχνει την κατανομή αυτών ανάλογα με την συγκέντρωση τους σε αρσενικό. Γίνεται αντιληπτό πως σχεδόν τα μισά δείγματα έχουν συγκέντρωση As μεταξύ 0,01-0,1 mg/L. Επίσης, μόλις 18 δείγματα έχουν συγκέντρωση μικρότερη από το όριο του 0,01 mg/L ή αλλιώς των 10 µg/L που έχει θεσπίσει ο ΠΟΥ ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης As στο πόσιμο νερό.



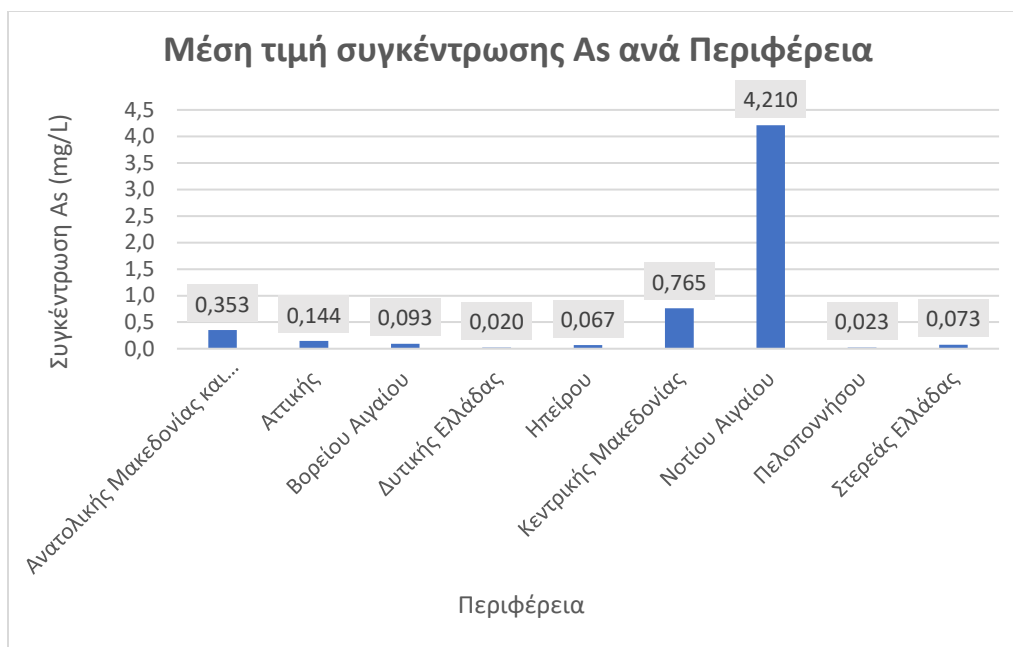
Σχήμα 5.23: Συγκέντρωση As του συνόλου των υδροσημείων

Στον πίνακα 5.12 παρουσιάζονται η ελάχιστη, η μέση και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As ανά περιφέρεια, στα θερμομεταλλικά ύδατα όλων των υδροσημείων που εξετάστηκαν. Η μεγαλύτερη μέση τιμή αλλά και η υψηλότερη μέγιστη τιμή ανήκουν στην Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου με 4,210 mg/L και 10 mg/L αντίστοιχα. Αντίθετα, τη χαμηλότερη μέση και μέγιστη τιμή παρουσιάζει η Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας με τιμές 0,020 mg/L και 0,030 mg/L.

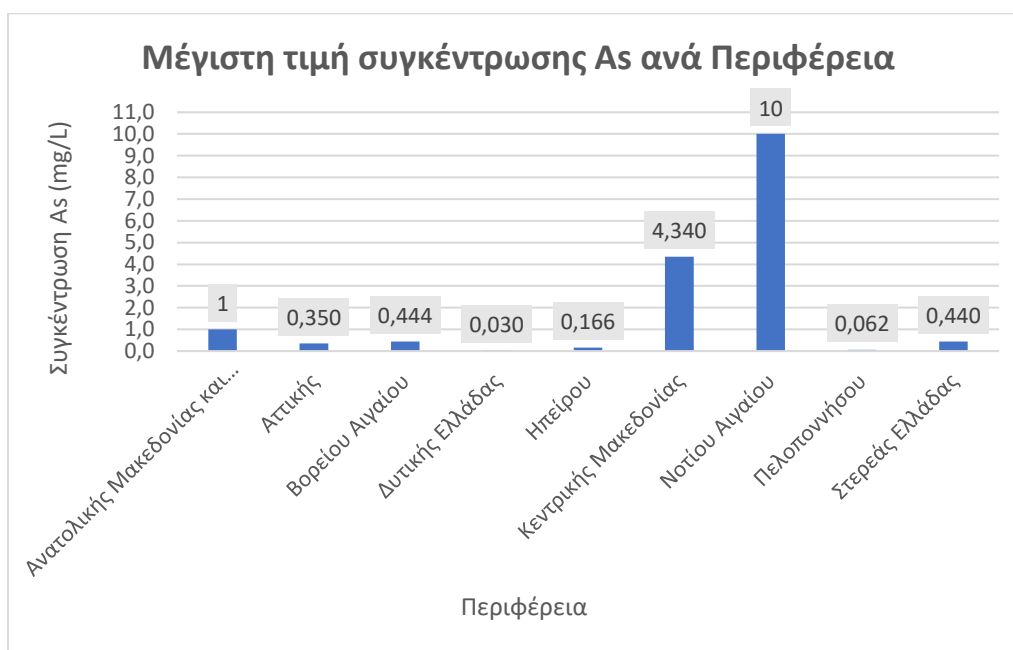
Πίνακας 5.12: Ελάχιστη, μέση και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As (mg/L) του συνόλου των δειγμάτων ανά Περιφέρεια

Περιφέρεια	Μέση τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	0,353	0,006	1,000
Αττικής	0,144	0,009	0,350
Βορείου Αιγαίου	0,093	0,006	0,444
Δυτικής Ελλάδας	0,020	0,007	0,030
Ηπείρου	0,067	0,013	0,166
Κεντρικής Μακεδονίας	0,765	0,008	4,340
Νοτίου Αιγαίου	4,210	0,011	10,000
Πελοποννήσου	0,023	0,010	0,062
Στερεάς Ελλάδας	0,073	0,006	0,440

Στα σχήματα 5.24 και 5.25 απεικονίζονται σε ιστόγραμμα η μέση και η μέγιστη τιμή αντίστοιχα των συγκεντρώσεων αρσενικού όλων των δειγμάτων ανά περιφέρεια της Ελλάδας, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 5.12. Είναι φανερό πως η Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες περιφέρειες, τόσο για τη μέση, όσο και για τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης αρσενικού. Πολύ υψηλή παρουσιάζεται και η μέγιστη τιμή της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας, ενώ η μέση τιμή της είναι η αμέσως μεγαλύτερη μετά από εκείνη της Περιφέρειας Νοτίου Αιγαίου. Από την άλλη η μικρότερη μέση και μέγιστη τιμή εμφανίζεται στην Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας, ακολουθούμενη από την Περιφέρεια Πελοποννήσου η οποία εμφανίζει εξίσου χαμηλές τιμές συγκέντρωσης As.

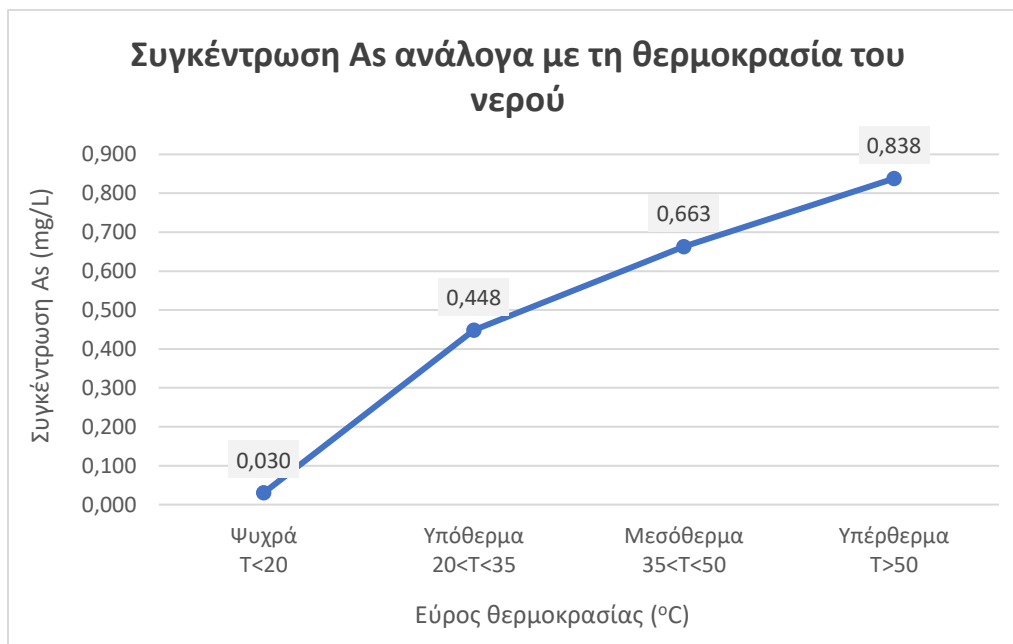


Σχήμα 5.24: Μέση τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα ανά περιφέρεια της Ελλάδας



Σχήμα 5.25: Μέγιστη τιμή συγκέντρωσης As σε θερμομεταλλικά ύδατα ανά περιφέρεια της Ελλάδας

Στο σχήμα 5.26 προβάλλεται η συγκέντρωση αρσενικού σε σχέση με τη θερμοκρασία των δειγμάτων. Όπως γίνεται αντιληπτό η συγκέντρωση αρσενικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας των υδάτων. Η μεγαλύτερη αύξηση εμφανίζεται μεταξύ των ψυχρών ($T < 20^{\circ}\text{C}$) και των υπόθερμων ($20^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$) υδάτων. Μάλιστα, μεταξύ των υπόθερμων, μεσόθερμων και υπέρθερμων υδάτων η αύξηση της συγκέντρωσης του As είναι ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.26: Συγκέντρωση As ανάλογα με τη θερμοκρασία των υδάτων

Στους πίνακες 5.13 και 5.14 διερευνήθηκε η πιθανή συσχέτιση του αρσενικού με κάποιες φυσικοχημικές παραμέτρους, με τα κύρια στοιχεία και με τα ιχνοστοιχεία που περιέχονταν στα δείγματα των υδάτων. Σύμφωνα με τους παρακάτω πίνακες διαπιστώνεται πως ο συντελεστής συσχέτισης του αρσενικού με τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία είναι πολύ μικρός. Παρουσιάζει μόνο μικρή συσχέτιση με το κάλιο (K) και το βόριο (B). Θα πρέπει να τονιστεί όμως, πως ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ άλλων χημικών στοιχείων είναι μεγάλος, όπως για παράδειγμα μεταξύ Na και Cl, Mg και SO_4 , αλλά και του TDS με τα περισσότερα κύρια στοιχεία.

Πίνακας 5.13: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As, κύριων στοιχείων και φυσικοχημικών παραμέτρων για το σύνολο των υδροσημείων

	As	T (°C)	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	SiO ₂
As	1												
T (°C)	0,0948	1											
pH	0,0917	0,0068	1										
TDS	0,2827	0,1633	-0,1438	1									
Ca	0,0079	0,2612	-0,0792	0,8801	1								
Mg	0,3115	-0,1081	-0,1965	0,8484	0,6410	1							
Na	0,2523	0,1824	-0,1412	0,9941	0,8774	0,8305	1						
K	0,4358	0,2039	-0,0645	0,6919	0,5472	0,5405	0,6517	1					
HCO ₃	0,0164	0,1635	-0,0171	-0,1765	-0,1555	-0,1373	-0,1886	-0,1246	1				
Cl	0,2436	0,1638	-0,1386	0,9961	0,8943	0,8368	0,9954	0,6747	-0,2093	1			
SO ₄	0,3837	0,0239	-0,1520	0,8611	0,6507	0,9193	0,8557	0,5257	-0,2208	0,8449	1		
NO ₃	0,1527	-0,2107	-0,2365	-0,1090	-0,1359	-0,0214	-0,1180	-0,0907	-0,0687	-0,1137	-0,0433	1	
SiO ₂	0,1715	0,4857	-0,0413	-0,0591	-0,0413	-0,1289	-0,0668	0,1615	0,1695	-0,0692	-0,0828	-0,0589	1

Πίνακας 5.14: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ As και ιχνοστοιχείων για το σύνολο των υδροσημείων

	As	NH ₄	NO ₂	Li	B	Mn	Fe	Sr	Ba	Al	U	Ni	Cu
As	1												
NH ₄	0,0061	1											
NO ₂	-0,0359	0,0460	1										
Li	-0,0199	-0,0095	0,0505	1									
B	0,4194	0,0544	0,0703	-0,0012	1								
Mn	0,2862	0,0269	-0,0112	-0,0070	0,4488	1							
Fe	0,0544	0,8994	-0,0195	-0,0220	0,0353	0,1153	1						
Sr	-0,0320	0,0043	0,2799	0,0822	0,4881	0,1480	-0,0058	1					
Ba	-0,0674	-0,0301	-0,0036	0,0094	0,2576	-0,0090	0,0049	0,6532	1				
Al	-0,0272	0,1570	-0,0168	-0,0096	-0,0649	0,0091	0,1398	-0,0742	-0,0361	1			
U	0,0110	0,0144	0,0316	0,0177	0,0492	0,0433	0,0531	0,0634	0,0036	0,0162	1		
Ni	-0,1276	0,0343	0,0020	0,0607	0,1642	0,1434	0,0809	0,2326	0,1095	0,0284	0,1706	1	
Cu	0,0867	-0,0398	-0,0054	-0,0274	0,3669	0,1476	-0,0105	0,5035	0,2061	-0,0541	-0,0027	0,5429	1

Τέλος, στον πίνακα 5.15 παρουσιάζονται οι πηγές και οι γεωτρήσεις που η συγκέντρωση των υδάτων τους σε As είναι μεγαλύτερη από 0,7 mg/L και σύμφωνα με τον Thurner (1967) μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρσενικούχα. Ο πίνακας αποτελείται από 24 υδροσημεία εκ των οποίων τα 14 είναι γεωτρήσεις και τα 9 πηγές. Παρατηρείται πως τα υδροσημεία αφορούν μόνο 3 περιφέρειες της χώρας και πιο συγκεκριμένα εκείνες της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, της Κεντρικής Μακεδονίας και του Νοτίου Αιγαίου. Αναφορικά με τη θερμοκρασία, διαπιστώνεται πως η χαμηλότερη θερμοκρασία των υδάτων είναι 34,1 °C, ενώ η μέγιστη ανέρχεται σε 86 °C. Επομένως, τα ύδατα που μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρσενικούχα είναι στη συντριπτική τους πλειοψηφία μεσόθερμα ή υπέρθερμα.

Πίνακας 5.15: Ύδατα πηγών και γεωτρήσεων που μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρσενικούχα

Ονομασία	Είδος Σημείου	Περιφέρεια	Νομός	Θερμοκρασία (°C)	As (mg/l)
AKP-3	Γεώτρηση	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Καβάλας	86,00	1
Ελευθερές (Αγ. Μαρίνα)	Πηγή	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Καβάλας	38,95	0,820
Ελευθερές (Αναβλύζουσα)	Πηγή	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Καβάλας	41,32	0,821
Γ-12Π	Γεώτρηση	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Ξάνθης	72,40	1
Γ-13Π	Γεώτρηση	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Ξάνθης	76,00	1
Γ-21Π	Γεώτρηση	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Ξάνθης	71,00	0,950
Γ-22Π	Γεώτρηση	Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	Ξάνθης	72,00	0,890
ΤΗ8	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	59,20	0,827
ΤΗΖ1	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	49,20	1,034
Αναστασιάδη	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	57,35	1,007

N-15	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	46,90	2,100
ΤΗ-1	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	60,00	1,090
ΤΗ-R1	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	60,35	0,870
ΤΗ-ΔΒ1	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	61,73	1,500
ΓΠ	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Σερρών	44,00	0,990
Αγία Παρασκευή Κασσάνδρας	Γεώτρηση	Κεντρικής Μακεδονίας	Χαλκιδικής	36,20	4
Αγία Παρασκευή Κασσάνδρας	Πηγή	Κεντρικής Μακεδονίας	Χαλκιδικής	34,28	4,340
Λιόγερμα	Γεώτρηση	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	57,60	10
Κάναβα Μήλου	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	56,00	10
Πράσσα Κιμώλου	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	47,60	10
Πλάκα Θήρας	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	34,10	10
Νέα Καμμένη (Άγιος Γεώργιος)	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	34,60	6,670
Παλαιά Καμένη (Άγιος Νικόλαος)	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	36,7	10
ΣΑΝΤ-ΣΤΑΡ	Πηγή	Νοτίου Αιγαίου	Κυκλάδων	50,20	10

Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη και η ανάλυση της συγκέντρωσης και της κατανομής του αρσενικού στα θερμομεταλλικά ύδατα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Μέσω της επεξεργασίας των δεδομένων από τη βάση δεδομένων του τμήματος Γεωθερμίας και Ιαματικών Φυσικών Πόρων (Γ.Ε.Ω.Θ.Ε.) της Ε.Α.Γ.Μ.Ε., διερευνήθηκαν οι συγκεντρώσεις αρσενικού σε θερμομεταλλικά ύδατα της χώρας, η χωρική κατανομή αυτών ανά περιφέρεια, καθώς και οι πιθανές συσχετίσεις του αρσενικού με τη θερμοκρασία και άλλα στοιχεία που υπάρχουν στα ύδατα αυτά. Μέσω αυτής της προσέγγισης, επιδιώκεται να αναδειχθούν οι περιοχές με αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού και να κατανοηθούν οι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάζουν αυτή τη διακύμανση.

Οι περιοχές που εμφανίζουν αξιόλογο γεωθερμικό και θερμομεταλλικό ενδιαφέρον μπορούν να ομαδοποιηθούν σε γεωγραφικές περιφέρειες. Αυτές είναι η Κεντρική Μακεδονία, η Ανατολική Μακεδονία και η Θράκη, η Δυτική Ελλάδα, η Στερεά Ελλάδα, τα νησιά του Νοτίου Αιγαίου κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου, καθώς και τα νησιά του Βορείου Αιγαίου. Τα δεδομένα που εξετάστηκαν είχαν ευρεία γεωγραφική διασπορά στον Ελληνική επικράτεια και αφορούσαν 178 υδροσημεία από τα οποία τα 85 ήταν πηγές και τα 93 γεωτρήσεις. Η πλειοψηφία των πηγών και των γεωτρήσεων ήταν κοντά σε ακτές και σε πεδινές εκτάσεις με ελάχιστες εξαιρέσεις. Ενδεικτικά, οι πηγές με το μεγαλύτερο υψόμετρο που εξετάστηκαν ήταν στις Θέρμες Ξάνθης και στα Καβάσιλα Ιωαννίνων με υψόμετρο περίπου 400 m.

Οι τιμές του As στα θερμομεταλλικά ύδατα που μελετήθηκαν κυμαίνονταν από 0,006 mg/L στις Θέρμες Ξάνθης και στην Κράτσα Ικαρίας έως και 10 mg/L κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης As είναι κατά βάση μικρότερη από 1 mg/L, αλλά και μεγαλύτερη από 0,001 mg/L ή αλλιώς 10 µg/L που είναι το ανώτατο όριο συγκέντρωσης αρσενικού που έχει θεσπίσει ο ΠΟΥ για το πόσιμο νερό. Από τις περιφέρειες που εξετάστηκαν, οι περισσότερες είχαν χαμηλές συγκεντρώσεις αρσενικού. Εκείνες με αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού ήταν η Κεντρική Μακεδονία, η Ανατολική Μακεδονία και Θράκη και το Νότιο Αιγαίο κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου (Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος, Κως). Πιο συγκεκριμένα:

- Η περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου είναι εκείνη με τη υψηλότερη συγκέντρωση As στην Ελλάδα, με μέση τιμή συγκέντρωσης αρσενικού 4,210 mg/L και μέγιστη τιμή 10 mg/L. Κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου, το οποίο ξεκινά από το νησί των Μεθάνων και περνώντας κοντά από το νησί της Μήλου και της Σαντορίνης καταλήγει στο νησί της Κω, ο εμπλουτισμός του As στο νερό οφείλεται στα υδροθερμικά ρευστά που σχετίζονται με την πρόσφατη ηφαιστειακή δραστηριότητα .
- Η υψηλή συγκέντρωση As στην Κεντρική Μακεδονία και ειδικότερα στην Αγία Παρασκευή Κασσάνδρας (Δυτική Χαλκιδική) που ξεπερνά τα 4 mg/L οφείλεται και αυτή σε γεωθερμικά ρευστά που σχετίζονται με ενεργή τεκτονική και πυριγενή πετρώματα που βρίσκονται κάτω από παχιά ιζηματογενή στρώματα. Μάλιστα η συγκεκριμένη περιοχή αποτελεί μια αξιοσημείωτη περίπτωση και ένα σπάνιο παράδειγμα ανοργανοποίησης του As, ως συνέπεια της επίδρασης υδροθερμικών ρευστών στα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής. Κρύσταλλοι κίτρινης σανδαράχης (As_2S_3) σχηματίζονται πολύ κοντά στην επιφάνεια των θερμών πηγών τύπου Na-Cl, σε αυτά τα θειούχα σπήλαια, ως συνέπεια της υδροθερμικής επίδρασης και της ανάμιξης του θαλασσινού νερού με τα μετεωρικής προέλευσης γεωθερμικά νερά του σπηλαίου (Gamaletsos et al., 2013).
- Στην Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στις αλλουβιακές αποθέσεις γύρω από το Δέλτα του ποταμού Νέστου (1 mg/L) και στα λουτρά Ελευθερών Καβάλας (0,82 mg/L). Οι συγκεντρώσεις του As γύρω από το Δέλτα του ποταμού Νέστου αποδίδεται στην αποσάρθρωση ορυκτών πλούσιων σε αρσενικό, ενώ στις Ελευθερές η μεταλλοφορία του όρους Παγγαίου που περιέχει Au μαζί με αρσеноπυρίτη και άλλα σουλφίδια πιθανόν να συνέβαλλαν στις υψηλές συγκεντρώσεις As.

Όσον αφορά άλλες παραμέτρους που μπορεί να επηρεάζουν την περιεκτικότητα των θερμομεταλλικών υδάτων σε As, διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση του As αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Η θερμοκρασία των υδάτων που εξετάστηκαν κυμαίνονταν από 12°C σε γεώτρηση της Ανατολικής Μακεδονίας έως και 99 °C στην πηγή «Στέφανος» στο Νότιο Αιγαίο. Η μεγαλύτερη αύξηση εντοπίστηκε μεταξύ των ψυχρών και των υπόθερμων υδάτων. Επίσης, από την παρούσα μελέτη δεν προέκυψε κάποια συσχέτιση του As με το pH των υδάτων. Το pH ήταν κυρίως ουδέτερο, ενώ τα ύδατα με πολύ υψηλές

συγκεντρώσεις As στο Νότιο Αιγαίο είχαν pH μεταξύ 7 και 7,8. Τέλος, η συσχέτιση του αρσενικού με άλλα στοιχεία ήταν πολύ μικρή. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει χαμηλή συσχέτιση με το κάλιο (K), τα θειικά (SO_4) και το βόριο (B).

Συνοψίζοντας, η συγκέντρωση του As στα θερμομεταλλικά ύδατα της Ελλάδας εμφανίζει διακυμάνσεις από περιοχή σε περιοχή, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου. Οι κύριες πηγές του αρσενικού στο νερό είναι τα γεωθερμικά ρευστά που δημιουργούνται από τα ρήγματα και την ηφαιστειακή δραστηριότητα, ενώ πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η γεωλογία της εκάστοτε περιοχής, με το αρσενικό να εμφανίζεται κυρίως σε συνδυασμό με θειούχα κοιτάσματα ή ηφαιστειογενή πετρώματα. Η συγκέντρωση του αρσενικού αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και η συσχέτιση του με στοιχεία όπως το βόριο, το οποίο είναι ένα στοιχείο που χρησιμοποιείται σε θερμομονωτικά υλικά και έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία τήξης (πάνω από 2.000°C), αποδεικνύει ακόμη περισσότερο τη συμβολή της γεωθερμικής δραστηριότητας σε αυτή.

Βιβλιογραφία

Διεθνής

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1998) “Draft Toxicological Profile for Arsenic”, Prepared for the U.S. Department of Health and Human Services, ATSDR, by the Research Triangle Institute.
- Andreae, M.O. and Andreae, T.W. (1989) “Dissolved arsenic species in the schelde estuary and watershed, Belgium”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 29(5), pp. 421–433.
[doi:10.1016/0272-7714\(89\)90077-2](https://doi.org/10.1016/0272-7714(89)90077-2).
- Azcue, J.M. and Nriagu, J.O. (1995) “Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario”, *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1–2), pp. 81–89. [doi:10.1016/0375-6742\(94\)00032-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00032-7).
- Azcue, J.M., Mudroch, A., Rosa, F., Hall, G.E.M., Jackson, T.A., Reynoldson, T., (1995) “Trace elements in water, sediments, porewater, and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada”, *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1–2), pp. 25–34. [doi:10.1016/0375-6742\(94\)00028-a](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00028-a).
- Bagla, P. and Kaiser, J. (1996) “India’s spreading health crisis draws global arsenic experts”, *Science*, 274(5285), pp. 174–175. [doi:10.1126/science.274.5285.174](https://doi.org/10.1126/science.274.5285.174).
- Barbier, E. (2002) “Geothermal Energy Technology and current status: An overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1–2), pp. 3–65. [doi:10.1016/s1364-0321\(02\)00002-3](https://doi.org/10.1016/s1364-0321(02)00002-3).
- Belkin, H.E., Zheng, B., Finkelman, R.B., (2000) Human health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning. In: *2nd World Chinese Conf. on Geological Sciences, Extended abstract*, Stanford, CT, August 2000, pp. 522–524
- Bhat, A., Ravi, K., Tian, F., Singh B. (2024) ‘Arsenic contamination needs serious attention: An opinion and global scenario’, *Pollutants*, 4(2), pp. 196–211.
[doi:10.3390/pollutants4020013](https://doi.org/10.3390/pollutants4020013).
- Biswas, A., Nath, B., Bhattacharya, P., Halder, D., Kundu, A.K., Mandal, U., Mukherjee, A., Chatterjee, D., Morth, C.M., Jacks, G., (2012) “Hydrogeochemical contrast between brown and grey sand aquifers in shallow depth of Bengal Basin: consequences for sustainable drinking

water supply”, *Science of The Total Environment*, 431, pp. 402–412.
[doi:10.1016/j.scitotenv.2012.05.031](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.031).

- Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F. and Rosenblatt, D.H., (1988). *Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods* vol. 10. New York: Pergamon press.
- Boyle, R.W. and Jonasson, I.R. (1973) “The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting”, *Journal of Geochemical Exploration*, 2(3), pp. 251–296.
[doi:10.1016/0375-6742\(73\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0375-6742(73)90003-4).
- Braman, R.S. and Foreback, C.C. (1973) “Methylated forms of arsenic in the environment”, *Science*, 182(4118), pp. 1247–1249. [doi:10.1126/science.182.4118.1247](https://doi.org/10.1126/science.182.4118.1247).
- Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A. & Heckelman, P.E. (1989). *Merck Index: An encyclopedia of chemical drugs and biological*.
- Bundschuh, J. and Maity, J.P. (2015) “Geothermal arsenic: Occurrence, mobility and environmental implications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, pp. 1214–1222. [doi:10.1016/j.rser.2014.10.092](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.092).
- Carapella, S.C. (1992) “Arsenic and arsenic alloys”, in: Kroschwitz JI, Howe-Grant M, (eds.) Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*. vol. 3. New York, NY: John Wiley and Sons, pp. 624–633.
- Casarett, L.J. and Doull, J. (2008) *Casarett’s and Doull’s Toxicology: Basic science of poisons*. 7th edn. Edited by C.D. Klaassen. United States: Word Press.
- Castany, G. (1963) “Prospection et Exploitation des eaux souterraines”, 1(2), pp. 99-182, Paris: Dunod.
- Caussy, D., Priest, N. D. (2008) “Introduction to arsenic contamination and health risk assessment with special reference to Bangladesh”, *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 197, pp. 1–15. [doi:10.1007/978-0-387-79284-2_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-79284-2_1)
- Chai, L.-Y. (2019) *Arsenic pollution control in nonferrous metallurgy*. Singapore: Springer Singapore.
- Chakraborti D., Das B., Rahman M. M., Chowdhury U. K., Biswas B., Goswami A., Nayak B., Pal A., Sengupta M. K. and Ahamed S. (2009) “Status of groundwater arsenic contamination in

the state of West Bengal, India: a 20-year study report”, *Molecular Nutrition & Food Research*, 53(5), pp. 542–551, [doi:10.1002/mnfr.200700517](https://doi.org/10.1002/mnfr.200700517).

- Clifford, D. & Zhang, Z. (1994) “Arsenic Chemistry and Speciation”, Paper presented at the American Water Works Association Annual Conference. New York, NY.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J. (1989) “Arsenic speciation in the environment”, *Chemical Reviews*, 89(4), pp. 713–764. [doi:10.1021/cr00094a002](https://doi.org/10.1021/cr00094a002).
- Daskalopoulou, K., Calabrese, S., Gagliano, A. L., & D’Alessandro, W. (2019) “Estimation of the geogenic carbon degassing of Greece”, *Applied Geochemistry*, 106, pp. 60–74. [doi:10.1016/j.apgeochem.2019.04.018](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.018).
- Davidson, C.I., Wiersma, G.B., Brown, K.W., Goold, W.D., Mathison, T.P., and Reilly, M.T. (1985) ‘Airborne trace elements in Great Smoky Mountains, olympic, and Glacier National parks’, *Environmental Science & Technology*, 19(1), pp. 27–35. [doi:10.1021/es00131a001](https://doi.org/10.1021/es00131a001).
- FDA (2008a). *Food and Drug Administration: Arsanilic acid (21CFR558.62)*, pp. 413–414.
- FDA (2008b). *Food and Drug Administration: Roxarsone (21CFR558.530)*, pp. 500–503
- Fordyce, F.M., Williams, T.M., Pajitpapapon, A., and Charoenchaisi P. (1995) Hydrogeochemistry of Arsenic in an Area of Chronic Mining-related Arsenism, Ron Phibun District. British Geological Survey, Keyworth.
- Foster, A.L. (2003) “Spectroscopic investigation of arsenic species in solid phases”, in: Welch, A.H. and Stollenwerk K.G., (eds.), *Arsenic in Ground Water*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, pp. 27–65.
- Fowler, B.A., Chou S.J., Jones R.L., Chen C.-J. (2007) “Arsenic”, in *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3rd Edition, pp. 367-406. [Doi: 10.1016/B978-012369413-3/50074-4](https://doi.org/10.1016/B978-012369413-3/50074-4).
- Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Mazuoli, R., Peccerilo, A., & Villari, L. (1984) “Tertiary to quaternary evolution of the volcanism in Aegean Sea” in: Dixon J. E., Robertson, A. H. F. (Eds.), *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*, vol 17, pp. 687–699. (Geological Society of London Special Publications)
- Fytikas, M., Margomenou-Leonidopoulou, G., & Cataldi, R. (1999). Geothermal energy in ancient Greece: From mythology to late antiquity. In: Stories from a Heated Earth. Geothermal Resources Council and IGA, California.

- Fytikas, M.D. and Kolios, N.P. (1979) "Preliminary heat flow map of Greece", *Terrestrial Heat Flow in Europe*, pp. 197–205. [doi:10.1007/978-3-642-95357-6_20](https://doi.org/10.1007/978-3-642-95357-6_20).
- Gamaletsos, P., Godelitsas, A., Dotsika, E., Tzamos, E., Gotthlicher, J. and Filippidis, A., (2013) "Geological sources of As in the Environment of Greece: A review", in: Scozzari A, Dotsika E (Eds.) *The Handbook of Environmental Chemistry, Threats to the Quality of Groundwater Resources: Prevention and Control*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 77-113 [doi:10.1007/698_2013_230](https://doi.org/10.1007/698_2013_230).
- Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. (2008) "Arsenic Pollution Sources", In: Whitacre, D.M. (ed), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol 197. New York: Springer, pp. 17-60. [doi:10.1007/978-0-387-79284-2_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-79284-2_2)
- Goldschmidt V.M., (1954) Arsenic. In: Muir A (ed.), *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press, pp. 468–475
- Golfinopoulos, S., Varnavas, S. and Alexakis, D. (2021) "The status of arsenic pollution in the Greek and Cyprus Environment: An overview", *Water*, 13(2), p. 224. [doi:10.3390/w13020224](https://doi.org/10.3390/w13020224).
- Gomez-Caminero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D.R., & Moore, M. (2001) *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds*. World Health Organization, Geneva, available at: <https://www.who.int/publications/i/item/9241572248>
- Grantham, D.A. and Jones, J.F. (1977) "Arsenic contamination of water wells in Nova Scotia", *Journal AWWA*, 69(12), pp. 653–657. [doi:10.1002/j.1551-8833.1977.tb06844.x](https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1977.tb06844.x).
- Grigoriadis, V., Tziavos, I., Tsokas, G., & Stampolidis, A. (2016) "Gravity data inversion for Moho depth modeling in the Hellenic area", *Pure and Applied Geophysics*, 173, 1223–1241. [doi:10.1007/s00024-015-1174-y](https://doi.org/10.1007/s00024-015-1174-y)
- He, J., Ma, T., Deng, Y., Yang, H. and Wang, Y. (2008) "Environmental geochemistry of high arsenic groundwater at Western Hetao Plain, Inner Mongolia", *Frontiers of Earth Science in China*, 3(1), pp. 63–72. [doi:10.1007/s11707-009-0004-x](https://doi.org/10.1007/s11707-009-0004-x).
- Henke, K.R, Hutchison A., (2009) "Arsenic chemistry". In: Henke K.R. (ed), *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. JohnWiley & Sons Ltd.,

Chichester, UK, pp. 9–68. Available at:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470741122>

- Henke, K.R., (2009) “Arsenic in natural environments”. In: Henke K.R. (ed), *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. JohnWiley & Sons Ltd., Chichester, UK, pp. 69–235. Available at:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470741122>
- Herath, I., Vithanage, M., Seneweera, S., & Bundschuh, J. (2018) “Thiolated arsenic in natural systems: What is current, what is new and what needs to be known”, *Environment international*, 115, pp. 370–386. [doi:10.1016/j.envint.2018.03.027](https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.027)
- Hochstein, M.P., (1990) “Classification and assessment of geothermal resources”, in: Dickson, M.H. and Fanelli, M., (eds.) *Small Geothermal Resources: A Guide to Development and Utilization*. New York: UNITAR, pp. 31–57.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2012) “ARSENIC AND ARSENIC COMPOUNDS”, In: *A review of human carcinogens: arsenic, metals, fibres and dusts*. Lyon, France: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol: 100C, pp. 41–94. Available at: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>
- Kappelmeyer, O. and Haenel, R. (1974). *Geothermics with special reference to application*. Berlin: Gebrüder Borntraeger.
- Lambrakis N., Katsanou, K. and Siavalas, G. (2014) “Geothermal fields and thermal waters of Greece: An overview”, *Geothermal Systems and Energy Resources: Turkey and Greece*, pp. 25–46. [doi:10.1201/b16646](https://doi.org/10.1201/b16646)
- Lambrakis, N., & Kallergis, G. (2005) “Contribution to the study of Greek thermal springs: Hydrogeological and hydrochemical characterized and origin of the thermal waters”, *Hydrogeology Journal*, 13(3), pp. 506–521. [doi:10.1007/s10040-004-0349-x](https://doi.org/10.1007/s10040-004-0349-x)
- Maest, A.S., Pasilis, S.P., Miller, L.G., Nordstrom, D.K. (1992) “Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA”, In: Kharaka, Y.K. and Maest, A.S. (Eds.), *Proceedings*

of the 7th international symposium water–rock interactions. Rotterdam: A.A. Balkema, pp. 507-511.

- Mahimairaja, S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., Robinson, B. (2005) 'Arsenic contamination and its risk Management in Complex Environmental Settings', *Advances in Agronomy*, 86, pp. 1–82. [doi:10.1016/S0065-2113\(05\)86001-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(05)86001-8).
- Mandal, B.K., & Suzuki, K.T., (2002) "Arsenic round the world: a review", *Talanta*, 58(1), pp. 201–235. [doi:10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Matschullat, J. (2000) 'Arsenic in the geosphere — a review', *Science of The Total Environment*, 249(1–3), pp. 297–312. [doi:10.1016/S0048-9697\(99\)00524-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00524-0).
- McLaren, S.J. and Kim, N.D. (1995) "Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water", *Environmental Pollution*, 90(1), pp. 67–73. [doi:10.1016/0269-7491\(94\)00092-r](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)00092-r).
- Meladiotis I., Veranis N. and Nikolaidis N. (2002) "Arsenic contamination in Central Macedonia, Northern Greece: Extent of the problem and potential solutions". Conference on the Protection and Restoration of the Environment VI, 1-5 July, Skiathos Island, Greece.
- Mendrinou, D., Chorapanitis, I., Polyzou, O., & Karytsas, C. (2010) "Exploring for geothermal resources in Greece". *Geothermics*, 39, pp. 124–137. [doi:10.1016/j.geothermics.2009.11.002](https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2009.11.002).
- Mercier, J.L. (1981) "Extensional-compressional tectonics associated with the Aegean arc: Comparison with the Andean cordillera of South Peru - north Bolivia", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 300(1454), pp. 337–355. [doi:10.1098/rsta.1981.0068](https://doi.org/10.1098/rsta.1981.0068).
- Minissale, A., Duchi, V., Kolios, N., Nocenti, M., and Verrucchi, C. (1997) "Chemical patterns of thermal aquifers in the volcanic islands of the Aegean arc, Greece", *Geothermics*, 26(4), pp. 501–518. [doi:10.1016/S0375-6505\(97\)00008-4](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(97)00008-4).
- Mitra, A., Chatterjee, S., Moogouei, R., & Gupta, D. (2017) "Arsenic accumulation in rice and probable mitigation approaches: A Review", *Agronomy*, 7(4), pp. 67. [doi:10.3390/agronomy7040067](https://doi.org/10.3390/agronomy7040067)

- Mohammad, S. and Tempel, R.N. (2019) “Arsenic in the waters and sediments of the Humboldt River, north-central Nevada, USA: Hydrological and mineralogical investigation”, *Environmental Earth Sciences*, 78(17). [doi:10.1007/s12665-019-8552-1](https://doi.org/10.1007/s12665-019-8552-1).
- Muffler, P. and Cataldi, R. (1978) “Methods for regional assessment of Geothermal Resources”, *Geothermics*, 7(2–4), pp. 53–89. [doi:10.1016/0375-6505\(78\)90002-0](https://doi.org/10.1016/0375-6505(78)90002-0).
- Murcott, S. (2012) ‘Arsenic contamination in the world: An international sourcebook 2012’, *Water Intelligence Online*, vol. 11. [doi:10.2166/9781780400396](https://doi.org/10.2166/9781780400396).
- National Research Council (NRC). (1999). “Arsenic in Drinking water. National Academy Press”, Washington, D.C., pp.310. [doi: 10.17226/10194](https://doi.org/10.17226/10194)
- Newton, D. E. (2007). *In Forensic Chemistry*. Infobase Publishing, New York.
- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dably, C.E., Savka M.W. (1998) “The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming”, *Water Resources Research*, 34(11), pp. 3051–3067. [doi:10.1029/98wr01704](https://doi.org/10.1029/98wr01704).
- Nordstrom, D.K. (2002) “Worldwide occurrences of arsenic in ground water”, *Science*, 296(5576), pp. 2143–2145. [doi:10.1126/science.1072375](https://doi.org/10.1126/science.1072375).
- Palmer, C.A., Klizas, S.A., (1997) The chemical analysis of Argonne Premium Coal Samples. *U.S. Geological Survey Bulletin 2144*, US Geological Survey, Reston, USA. Available at: <https://pubs.usgs.gov/bul/2144/report.pdf>
- Panagiotaras, D., & Nikolopoulos D. (2015). Arsenic occurrence and fate in the environment; a geochemical perspective. *Journal of Earth Science and Climatic Change* 6(4), pp. 1–9. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7617.1000269>
- Panagiotaras, D., Papoulis, D., & Stathatos, E. (2015). Origin of Arsenic Toxicity–Geochemistry, Chapter 4. In: Chakrabarty, N. (Ed.), *Arsenic Toxicity: Prevention and Treatment*. Boca Raton: CRC press, Taylor & Francis publishers. [doi:10.1201/b18734-6](https://doi.org/10.1201/b18734-6)
- Pandey, V.C., Singh, J.S., Singh, R.P., Singh, N., Yunus, M. (2011) ‘Arsenic hazards in coal fly ash and its fate in Indian scenario’, *Resources, Conservation and Recycling*, 55(9–10), pp. 819–835. [doi:10.1016/j.resconrec.2011.04.005](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.005).
- Papageorgiou, M. (2010). Η γεωγραφία και χωροταξία του θερμάλιστικού τουρισμού στην Ελλάδα. *ΓΕΩΓΡΑΦΙΕΣ*, σελ: 58-80.

- Paul, N.P., Galván, A. E., Yoshinaga-Sakurai, K., Rosen, B. P., & Yoshinaga, M. (2023). “Arsenic in medicine: past, present and future”, *Biometals: an international journal on the role of metal ions in biology, biochemistry, and medicine*, 36(2), pp. 283–301. [doi:10.1007/s10534-022-00371-y](https://doi.org/10.1007/s10534-022-00371-y)
- Pavlides, S., & Caputo, R. (2004). Magnitude versus faults’ surface parameters: Quantitative relationships from the Aegean. *Tectonophysics*, 380(3–4), pp. 159–188.
- Pavlides, S., Caputo, R., Sboras, S., Chatzipetros, A., Papathanasiou, G., & Valkaniotis, S. (2010) “The Greek catalogue of active faults and database of seismogenic sources”, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(1), pp. 486–494 [doi:10.12681/bgsg.11199](https://doi.org/10.12681/bgsg.11199)
- Petrushevski B., Sharma S., Schippers J. C. and Shordt K. (2007) “Arsenic in Drinking Water”, IRC International Water and Sanitation Centre, Delft, 17, pp. 36-44
- Reichert, F., Trelles, R. & Yodo Y. (1921) “Iodine and arsenic in groundwater”, *Anal Asoc Quim Argent*, 1(9), pp. 85-95.
- Santosa, S.J., Wada, S. and Tanaka, S. (1994) “Distribution and cycle of arsenic compounds in the ocean”, *Applied Organometallic Chemistry*, 8(3), pp. 273–283. [doi:10.1002/aoc.590080319](https://doi.org/10.1002/aoc.590080319).
- Sarkar, A., Paul, B., (2016) “The global menace of arsenic and its conventional remediation - a critical review” *Chemosphere*, vol 158, pp. 37–49. [doi:10.1016/j.chemosphere.2016.05.043](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.043).
- Sevak, P. and Pushkar, B. (2024) ‘Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and Bibliometric analysis’, *Journal of Environmental Management*, 349, p. 119504. [doi:10.1016/j.jenvman.2023.119504](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119504).
- Seyler, P. and Martin, J.-M. (1991) “Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: The Krka (Yugoslavia)”, *Marine Chemistry*, 34(1–2), pp. 137–151. [doi:10.1016/0304-4203\(91\)90018-r](https://doi.org/10.1016/0304-4203(91)90018-r).
- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, V. and Divya B.V. (2021) “Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula”, *Geoscience Frontiers*, 12(3), p. 101079. [doi:10.1016/j.gsf.2020.08.015](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015).

- Shankar, S., Shanker, U. and Shikha (2014) “Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation”, *The Scientific World Journal*, 2014, pp. 1–18. [doi:10.1155/2014/304524](https://doi.org/10.1155/2014/304524).
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002) “A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, 17(5), pp. 517–568. [doi:10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., & Tullio, J.O., (2002) “Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina”, *Applied Geochemistry*, 17(3), pp. 259–284. [doi:10.1016/s0883-2927\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(01)00082-8).
- Soignet, S.L., Maslak P, Wang ZG, Jhanwar S, Calleja E, Dardashti LJ, Corso D, DeBlasio A, Gabrilove J, Scheinberg DA, Pandolfi PP, Warrell RP Jr. (1998) “Complete remission after treatment of acute promyelocytic leukemia with arsenic trioxide” *New England Journal of Medicine*, 339(19), pp. 1341-1348. [doi:10.1056/NEJM199811053391901](https://doi.org/10.1056/NEJM199811053391901)
- Thurner, A., (1967) *Hydrogeologie*. Vienna: Springer. [doi:10.1007/978-3-7091-7594-1](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-7594-1).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2000), “Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies”. Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023
- U.S. EPA (2002), “Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water”. EPA-542-R-02 004.
- U.S. Geological Survey (2024) “Arsenic”, In: *Mineral commodity summaries 2024*: U.S. Geological Survey, pp. 36-37. [doi:10.3133/mcs2024](https://doi.org/10.3133/mcs2024).
- Ure, A.M. and Berrow, M.L. (1982) “The elemental constituents of soils”, In: Bowen H.J. (ed.), *Environmental Chemistry*. London: Royal Society of Chemistry pp. 94–204. [doi:10.1039/9781847555991-00094](https://doi.org/10.1039/9781847555991-00094).
- US EPA. (2000) National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. Proposed Rule [40 CFR Parts 141 and 142] Fed Register, 65: 38888–38983.
- Vahidnia, A., van der Voet, G.B. and de Wolff, F.A. (2007) ‘Arsenic neurotoxicity — a review’, *Human & Experimental Toxicology*, 26(10), pp. 823–832. [doi:10.1177/0960327107084539](https://doi.org/10.1177/0960327107084539).

- Vigni, L.L., Daskalopoulou, K., Calabrese, S., Kyriakopoulos, K., Parello, F., Brugnone, F., D'Alessandro, W. (2022) "Geochemical characterisation of the Thermo-mineral waters of Greece", *Environmental Geochemistry and Health*, 44(7), pp. 2111–2133. [doi:10.1007/s10653-021-01001-1](https://doi.org/10.1007/s10653-021-01001-1).
- Wang, N., Zijun, Y., Huang, L., Zhang, C., Guo, Y., Zhang, W. (2022) "Arsenic occurrence and cycling in the aquatic environment: A comparison between freshwater and seawater", *Water*, 15(1), pp. 147. [doi:10.3390/w15010147](https://doi.org/10.3390/w15010147).
- Webster, J.G., (1999) "Arsenic", in: Marshall, C.P., Fairbridge, R.W. (Eds.) *Encyclopedia of Geochemistry*. Chapman Hall. London, pp. 21–22.
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K., (2003) "Geothermal arsenic", in: Welch, A.H, Stollenwerk, K.G. (Eds.), *Arsenic in Ground Water*. Kluwer Academic Publishers, NewYork, Boston, Dordrecht, London, Moscow, pp.101–126.
- Welch, A.H., Lico, M.S. and Hughes, J.L. (1988) "Arsenic in Ground Water of the Western United States", *Groundwater*, 26(3), pp. 333–347. [doi:10.1111/j.1745-6584.1988.tb00397.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1988.tb00397.x)
- White D.E. (1973) "Characteristics of geothermal resources", in: Kruger, P. & Otte, C. (eds.) *Geothermal Energy. Resources, Production, Stimulation*. Stanford, Stanford Univ. Press, pp. 69 – 94.
- Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1998) "Rapid oxidation of geothermal arsenic(iii) in streamwaters of the Eastern Sierra Nevada", *Environmental Science & Technology*, 32(5), pp. 657–662. [doi:10.1021/es970637r](https://doi.org/10.1021/es970637r).
- Woolson, E.A. (1983) "Man's perturbation of the arsenic cycle", in: Lederer, W.H. and Fensterheim, R.D. (eds.) *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives*. New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 392–407.
- World Health Organization (WHO) (2001) *Arsenic and arsenic compounds*, 2nd ed. Available at: <https://www.who.int/publications/i/item/9241572248>
- World Health Organization (WHO) (2003). *Arsenic in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality*. Geneva, Switzerland: World Health Organisation, WHO/SDE/WSH/05.04/74.

- World Health Organization (WHO) (2019). *Arsenic in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*. Geneva, Switzerland: World Health Organisation, WHO/SDE/WSH/03.04/75/Rev/1.
- Yang, N., & Sun, H. (2011) "Biological chemistry of antimony and bismuth", in: Sun, H., (ed.) *biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. [doi:10.1002/9780470975503.ch3](https://doi.org/10.1002/9780470975503.ch3)

Ελληνική

- Αθανασούλης, Κ., Βακαλόπουλος, Π., Ξενάκη, Μ., Περσιανή, Δ., Τακτικός, Στ. (2009). *Περιοδική Παρακολούθηση Ιαματικών Πηγών Ελλάδας*, Αθήνα: Ι.Γ.Μ.Ε.
- Αθανασούλης, Κ., Βουγιουκαλάκης, Γ., Ξενάκης, Μ., Καβούρη, Κ., Κανελλόπουλο, Χρ., Χριστοπούλου, Μ., Σταθά, Φ., Ρηγόπουλο, Π., Σπαγάκο, Ν., Τσίγκα, Θ., Παπαδάτου, Μ., (2016) «Διαχρονική παρακολούθηση ιαματικών πηγών και γεωθερμικών πεδίων της χώρας», Ι.Γ.Μ.Ε., ΕΣΠΑ 2007-2013 / Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα» / Έργο «Αποτίμηση γεωθερμικού ενεργειακού δυναμικού σε επιλεγμένες περιοχές για περιορισμό της ενεργειακής εξάρτησης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και δυναμικού θερμομεταλλικών υδάτων και ιαματικών φυσικών πόρων (ΓΕΩΘΕΝ)», Αθήνα.
- Γκιώνη-Σταυροπούλου, Γ. (1983), *Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδος Ι: Αιγαίο Πέλαγος*, Υδρολογικές και Υδρογεωλογικές Έρευνες Αρ.39, Αθήνα: ΙΓΜΕ
- Διαμαντής, Ι., (2021). *Εισαγωγή Γεωθερμίας Κεφάλαιο 2*. Ξάνθη: Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
- Δωρικός, Σ. (1984). *Θερμομεταλλικές πηγές της χώρας*. Αθήνα: Υπουργείο Ενέργειας και Φυσικών Πόρων, Διεύθυνση Υδατικού Δυναμικού και Φυσικών Πόρων.
- Λέκκας Ν. (1938). «Αι επτακόσiai πενήντα μεταλλικαί πηγαί της Ελλάδος». Αθήνα.
- Μανούτσου, Ε. (2008). *Αδημοσίευτες Σημειώσεις του μαθήματος εισαγωγή στην Γεωλογία Ελλάδος*. Χανιά: Ερευνητική Μονάδα Γεωλογίας, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Μουντράκης, Δ.Μ. (1985). *Γεωλογία της Ελλάδας*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press, σελ. 207.
- Μουντράκης, Δ.Μ. (2010). *Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press, σελ. 374.
- Ορφανός, Γ. (1985). *Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδος II: Πελοπόννησος*, Υδρολογικές και Υδρογεωλογικές Έρευνες Αρ.39, Αθήνα: ΙΓΜΕ
- Παπανικολάου, Δ. (1986). *Γεωλογία της Ελλάδας*. Αθήνα: Εκδόσεις Επτάλοφος.
- Σούλιος, Γ., (1986). *Γενική Υδρογεωλογία*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press,.
- Σφέτσος, Κ.Σ. (1988). *Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδος III: Ηπειρωτική Ελλάς*, Υδρολογικές και Υδρογεωλογικές Έρευνες Αρ.39, Αθήνα: ΙΓΜΕ
- Τζάνης, Α. (2010). *Σημειώσεις για την Έρευνα Γεωθερμικών Πεδίων*. Αθήνα: Τμήμα Γεωλογίας και Περιβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.,
- Φυτίκας, Μ. Δ., & Ανδρίτσος, Ν. (2004). *Γεωθερμία*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ. ISBN: 9789604180196.

Ιστοσελίδες:

- ATSDR (2022). Priority list of hazardous substances. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2022spl> (accessed: 28 May 2024)
- ATSDR. (2007). Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. Available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2.pdf>. [Accessed: 28 March 2024]
- Battenberg, G. (2021) *Arsenic in history*, WCP Online. Available at: <https://wcponline.com/2021/11/15/arsenic-in-history/> (Accessed: 06 April 2024).
- Britannica, The Editors of Encyclopaedia (2024) "Arsenic", *Encyclopaedia Britannica*. Available at: <https://www.britannica.com/science/arsenic> (Accessed: 05 April 2024).

- George, M.W. (2019) Arsenic (advance release). In: *U.S. Geological Survey Minerals yearbook-2019*. Reston, VA: USGS. Available at: <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2019/myb1-2019-arsenic.pdf> (Accessed: 10 April 2024).
- Makris, J. and Vees, R. (1977) "Crustal structure of the Central Aegean Sea and the islands of Evia and Crete, Greece, obtained by refractional seismic experiments", *Journal of Geophysics*, 42(1), pp. 329-341. Available at: <https://journal.geophysicsjournal.com/JofG/article/view/100> (Accessed: 11 July 2024).
- Pedersen, T. (2016) *Facts about arsenic*, LiveScience. Available at: <https://www.livescience.com/29522-arsenic.html> (Accessed: 03 April 2024).
- Statista Research Department (2024), "Arsenic global production volume 2010-2023", *Statista*. Available at: <https://www.statista.com/statistics/797505/arsenic-worldwide-production/> (Accessed: 06 April 2024).