

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

**ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ
ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ
ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ
ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΑΤΩ ΝΕΥΡΟΚΟΠΙΟΥ
ΔΡΑΜΑΣ**

ΕΜΙΛΙΑ ΣΟΦΙΑΝΣΚΑ
Γεωλόγος – γεωχημικός

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2005

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων Καθηγητής:

1. Μιχαηλίδης Κλεόπας, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Μέλη:

2. Κασώλη – Φουρνάκη Άννα, Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.
3. Τρώντσιος Γεώργιος, Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Η παρουσίαση και υποστήριξη της παρούσας μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης έγινε στις 6 Δεκεμβρίου 2005.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
2.1. Γεωγραφική θέση.....	6
2.2. Γεωλογία της περιοχής.....	6
2.3. Λιθοστρωματογραφία της μάζας της Ροδόπης.....	7
2.4. Μεταμόρφωση και τεκτονική.....	10
2.5. Κοιτάσματα στην περιοχή της δυτικής Ροδόπης.....	11
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	13
3.1. Δειγματοληψία.....	13
3.2. Προετοιμασία δειγμάτων και μέθοδοι έρευνας και αναλύσεις.....	14
3.2.1. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης.....	14
3.2.2. Χημική σύσταση ορυκτών μαγνανίο.....	14
3.2.3. Χημικές αναλύσεις ιζημάτων.....	14
4. ΓΕΝΙΚΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	17
5. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....	20
5.1 Παράγοντες εδαφοποίησης	20
5.1.1. Μητρικό πέτρωμα.....	20
5.1.2. Κλίμα.....	21
5.1.3. Τοπογραφία – ανάγλυφο περιοχής.....	22
5.1.4. Βιολογική δραστηριότητα.....	23
5.1.4.α. Η επίδραση του ανθρώπου.....	23
5.1.5. Ο χρόνος.....	24
5.2. Διάπλαση του εδάφους και κατανομή των συστατικών στα εδάφη.....	24
5.3. Βαρέα μέταλλα στα εδάφη.....	25
5.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους.....	26
5.4.1. Το pH του εδάφους.....	26
5.4.2. Οργανικό υλικό του εδάφους.....	27
5.4.3. Αργιλικά ορυκτά.....	27
5.4.4. Οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, του μαγναντίου και του αργιλίου.....	27
5.4.5. Οξείδωση και αναγωγή στα εδάφη.....	28
5.5 Προσρόφιση των μετάλλων από το έδαφος.....	29
5.6. Περιβαλλοντικές συνέπειες από την παρουσία βαρέων μετάλλων.....	29
5.7. Συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου.....	31
6. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	33
6.1. Αλληλεπίδραση τοξικών μετάλλων στα εδάφη.....	34
6.1.1. Αλληλεπίδραση ορυκτών-βαρέων μετάλλων.....	34
6.1.2. Αλληλεπίδραση οργανισμών-βαρέων μετάλλων.....	35
6.2. Αποδεκτά όρια συγκεντρώσεις μετάλλων.....	35
7. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	39
7.1. Βάριο.....	39
7.2. Κοβάλτιο.....	39
7.3. Χρώμιο.....	40

7.4. Μαγγάνιο.....	40
7.5. Μόλυβδος.....	41
7.6. Νικέλιο.....	41
7.7. Ψευδάργυρος.....	42
7.8. Χαλκός	42
7.9. Στρόντιο.....	42
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	44
8.1. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης.....	44
8.2. Μελέτη των ιστολογικών χαρακτηριστικών των ορυκτών του μαγγανίου με SEM	44
8.3. Χημική σύσταση των ορυκτών του μαγγανίου.....	49
8.4. Χημική σύσταση των ιζημάτων.....	49
8.4.1.Κύρια στοιχεία.....	49
8.4.2. Ιχνοστοιχεία	49
9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	53
9.1. Βάριο	53
9.2. Χαλκός	54
9.3. Μόλυβδος.....	56
9.4. Νικέλιο.....	57
9.5. Ψευδάργυρος.....	58
9.6. Μαγγάνιο.....	59
9.7. Στρόντιο.....	60
10. Συμπεράσματα.....	62
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	63
SUMMARY.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	65

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η αποσάθρωση μεταλλοφόρων σχηματισμών στην επιφάνεια της γης έχει ως αποτέλεσμα την αποδέσμευση των μετάλλων από τα ορυκτά τους και τον εμπλουτισμό των εδαφών, των ιζημάτων αλλά και των επιφανειακών ή υπόγειων νερών με τα μέταλλα αυτά. Από τα παραπάνω περιβάλλοντα μέσω των φυτών και της τροφικής αλυσίδας μπορούν τα μέταλλα να φτάνουν στον άνθρωπο. Ορισμένα από τα μέταλλα θεωρούνται σε μικρές συγκεντρώσεις απαραίτητα για τις βιοχημικές διεργασίες στους ζώντες οργανισμούς. Πάνω όμως από ορισμένες τιμές είναι δυνατόν να γίνουν ιδιαίτερα τοξικά. Έτσι, η αποδέσμευση των μετάλλων στο περιβάλλον γενικότερα μπορεί να δημιουργήσει ιδιαίτερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Γι' αυτό είναι αναγκαία σε μεταλλευτικούς χώρους η γεωχημική έρευνα για την καλή γνώση των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την παρουσία των μετάλλων.

Ως βαρέα μέταλλα στην παρούσα εργασία χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον μπορούν να αποβούν τοξικά στους ζώντες οργανισμούς.

Έχουν γίνει αρκετές έρευνες στον ελληνικό χώρο που είχαν ως σκοπό τη γεωχημική μελέτη της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα σε περιοχές με παλαιότερες έντονες εκμεταλλεύσεις, όπως π.χ. στο Λαύριο.

Στην εργασία αυτή μελετάται η συγκέντρωση των μετάλλων: Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Ba και Sr, σε δείγματα ιζημάτων του ρέματος Ξηροποτάμου στην περιοχή μεταξύ Προσοτσάνης και Κάτω Νευροκοπίου του νομού Δράμας. Στη συγκεκριμένη περιοχή υπήρξε μακροχρόνια μεταλλευτική δραστηριότητα με αντικείμενο την εκμετάλλευση

κοιτασμάτων μαγγανίου καρστικού τύπου μέσα σε μάρμαρα. Η θέση είναι γνωστή ως το κοίτασμα του 25^{ου} χλμ Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου, όπου βρίσκονται και οι εγκαταστάσεις εμπλουτισμού του μεταλλεύματος.

Εκφράζω τις απέραντες ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Κλεόπα Μιχαηλίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα, για την επιστημονική του βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις, καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Επίσης ευχαριστώ θερμά τα δύο άλλα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την Καθηγήτρια κ. Άννα Κασώλη-Φουρναράκη για την καθοδήγησή της στη βιβλιογραφική ενημέρωση,

η οποία αποδείχτηκε ιδιαίτερα πολύτιμη στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας, καθώς και το Λέκτορα κ. Γιώργο Τρώντσιο για την ουσιαστική βοήθειά του στην προετοιμασία των δειγμάτων για τις διάφορες εργαστηριακές μελέτες, για την ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων και για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του. Επίσης ευχαριστώ τη Διδάκτορα κ. Ελβίρα Κόταλη για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων, τον κ. Γ. Μιχαηλίδη για την παρασκευή των μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων και τον κ. Σ. Οικονομίδη για την βοήθεια στην εκτέλεση των μικροαναλύσεων και τη φωτογράφιση στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σημαντικότερες πηγές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι εκείνες που συνδέονται με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως τα μεταλλεία, τα εγκαταλειμμένα ορυχεία και διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Τα βαρέα μέταλλα που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες συσσωρεύονται ευκολότερα στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (Samsøe-Petersen et al., 2002), προκαλώντας προβλήματα, όπως τοξικότητα στα φυτά και στα ζώα (Ma et al., 2002), συσσώρευση στην τροφική αλυσίδα, αναταραχή στο οικοσύστημα και δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων (Forstner, 1995). Η αποσάθρωση των εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα μεταλλοφόρων σχηματισμών αυξάνει την συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων στα εδάφη, τα ιζήματα και τα νερά. Για το λόγο αυτό τα τελευταία δέκα χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη μελέτη της γεωχημείας τέτοιων περιοχών και των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης του εδάφους με βαρέα μέταλλα είναι γνωστό στην περιοχή Λαυρίου, Αττικής όπου εξαιτίας της μακροχρόνιας εκμετάλλευσης κοιτασμάτων σουλφιδίων έχει συσσωρευτεί μεγάλος όγκος προϊόντων εξόρυξης και εκμετάλλευσης. Η γεωχημική έρευνα στην περιοχή έδειξε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα. Η επιβάρυνση οφείλεται σε φαινόμενα αποσάθρωσης και όξινης απορροής από τα πετρώματα, τις μεταλλοφόρες εμφανίσεις και τα συσσωρευμένα κατάλοιπα.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η ρύπανση που προέρχεται από τις ενέργειες των ανθρώπων στα εδάφη, το νερό και τον αέρα μπορεί να προσδιορισθεί μόνο όταν στο φυσικό περιβαλλοντικό υπόβαθρο είναι γνωστή η περιεκτικότητά του σε ιχνοστοιχεία (ιδιαίτερα των μετάλλων). Έτσι η γνώση του φυσικού κύκλου αυτών των μεταλλικών στοιχείων και το μέγεθος των φυσικών αποθεμάτων τους είναι απαραίτητα για την κατανόηση και την επίλυση πολλών περιβαλλοντικών προβλημάτων, τη διατήρηση της ισορροπίας στο φυσικό περιβάλλον, στην πρόληψη της ρύπανσης και στην εξυγίανση των ήδη προβληματικών εδαφών (Wedepohl, 1991). Η γνώση της γεωχημείας των ιχνοστοιχείων μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στην επίδραση που μπορεί να έχουν στο περιβάλλον. Τα επίπεδα συγκέντρωσής τους, η μορφή στην οποία βρίσκονται και η κινητικότητα τους παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του περιβάλλοντος και στις βιολογικές διαδικασίες. Τα μέταλλα στα

επιβαρυνμένα εδάφη εισέρχονται στα γεωργικά προϊόντα και προκαλούν διάφορες βιοφυσικές αλλαγές. Μετά την κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο αυτά τα προϊόντα εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα προκαλώντας διάφορες χρόνιες παθήσεις.

Η περιοχή μελέτης επιλέχθηκε επειδή βρίσκεται κοντά στις εγκαταστάσεις εμπλουτισμού και το εγκαταλειμμένο μεταλλείο μαγγανίου στο 25^ο χιλιόμετρο Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου, στο οποίο παραμένουν αρκετοί σωροί μεταλλεύματος (Φωτ.1, 2 και 3). Για την πραγματοποίηση της μελέτης έγινε γεωχημική έρευνα στα ιζήματα κατά τον άξονα του ρέματος Ξηροποτάμου, για να εκτιμηθεί κατά πόσο αυτά έχουν επηρεασθεί από τα μαγγανιούχα ορυκτά φορείς βαρέων μετάλλων. Από το έτος 1994 που σταμάτησε η μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή εγκαταλείφθηκαν μεγάλες ποσότητες κονιοποιημένου μεταλλεύματος και στείρου υλικού στους χώρους των εγκαταστάσεων. Τα υλικά αυτά οδηγούνται σιγά – σιγά με τα επιφανειακά νερά στο ρέμα του Ξηροποτάμου που καταλήγει στον Αγγίτη ποταμό. Αρκετή ποσότητά τους διαπιστώθηκε και στα καλλιεργήσιμα εδάφη στις πεδινές περιοχές γύρω από το χωριό Κοκκινόγεια. Είναι λοιπόν ιδιαίτερα σημαντικό να διερευνηθεί η παρουσία βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της περιοχής αυτής.



Φωτ. 1. Εγκαταστάσεις εργοστασίου εμπλουτισμού μαγγανιούχου μεταλλεύματος στο 25^ο χλμ. Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου.



Φωτ. 2. Πλατεία με εγκαταλειμμένους σωρούς μεταλλεύματος στο 25^ο χλμ. Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου.

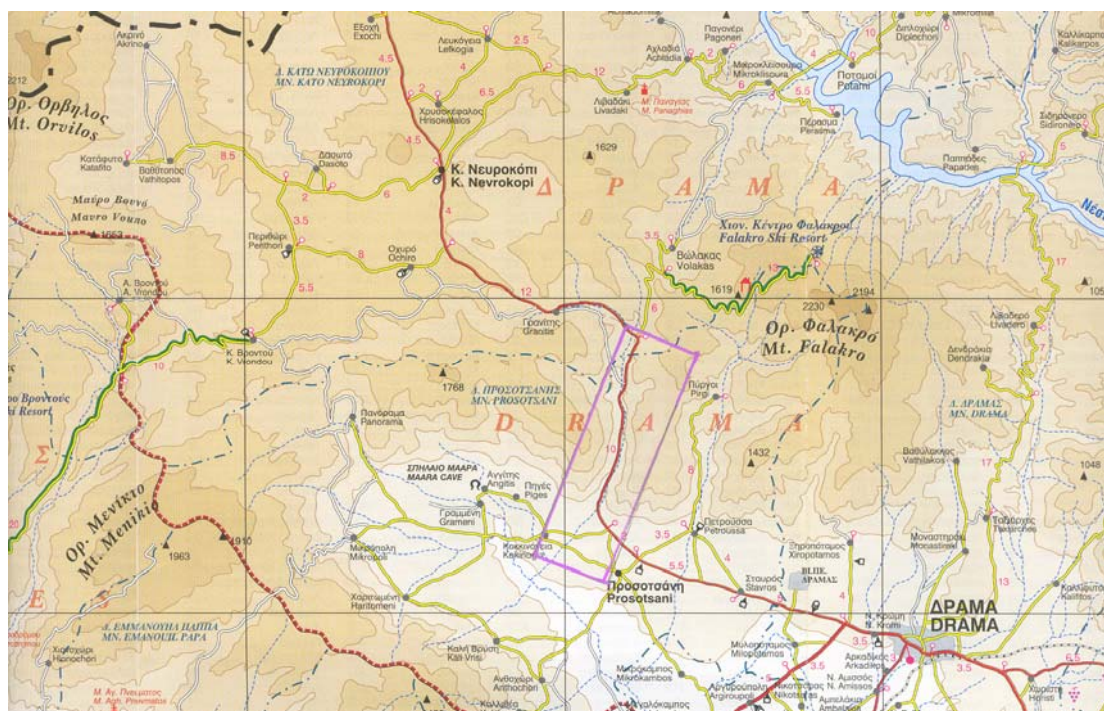


Φωτ. 3. Σωρός στείρου υλικού στο 25^ο χλμ. Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Γεωγραφική θέση

Η περιοχή μελέτης ανήκει στο νομό Δράμας και στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Μακεδονίας (Σχ.1). Βρίσκεται κοντά στις εγκαταστάσεις του μεταλλείου μαγγανίου του 25^{ου} χιλιόμετρου Δράμας – Κάτω Νευροκοπίου. Η περιοχή ενδιαφέροντος ξεκινάει από τις εγκαταστάσεις του μεταλλείου, ακολουθεί το ρέμα Ξηροποτάμου και φθάνει μέχρι το χωριό Κοκκινόγεια. Το ρέμα Ξηροποτάμου καταλήγει στον Αγγίτη, ο οποίος με τη σειρά του εισέρχεται στον ποταμό Στρυμόνα. Γεωμορφολογικά στην περιοχή παρατηρείται έντονο ανάγλυφο γύρω από το ορυχείο, το οποίο στη συνέχεια στην περιοχή του χωριού εξομαλύνεται.



Σχήμα 1. Γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής μελέτης.

2.2. Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Η περιοχή έρευνας ανήκει γεωλογικά στη μάζα της Ροδόπης. Γεωγραφικά σ' αυτήν ανήκει η Θράκη, η Ανατολική Μακεδονία, με δυτικό όριο τη γραμμή του Στρυμόνα ποταμού, η Θάσος, καθώς και ένα τμήμα της Βουλγαρίας. Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης κυριαρχούν τα μάρμαρα του Φαλακρού όρους από την ενότητα του Παγγαίου. Το ρέμα Ξηροποτάμου στη διαδρομή του μέχρι να ενωθεί με τον Αγγίτη

ποταμό τέμνει την ομάδα των μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και μαρμάρων και τους διμαρμαρυγιακούς επιδοτικούς γνευσίους από την ενότητα του Παγγαίου, ιζηματογενή κροκαλολατυποπαγή μαρμάρων και στο μεγαλύτερο μέρος διασχίζει τα μάρμαρα του Φαλακρού όρους. Στο τέλος της διαδρομής το ρέμα περνάει από Τεταρτογενή ιζήματα και σύγχρονες προσχώσεις κοντά και νοτιοανατολικά από το χωριό Κοκκινόγεια και καταλήγει στον Αγγίτη ποταμό (Σχ. 2)

2.3 Λιθοστρωματογραφία της Μάζας της Ροδόπης

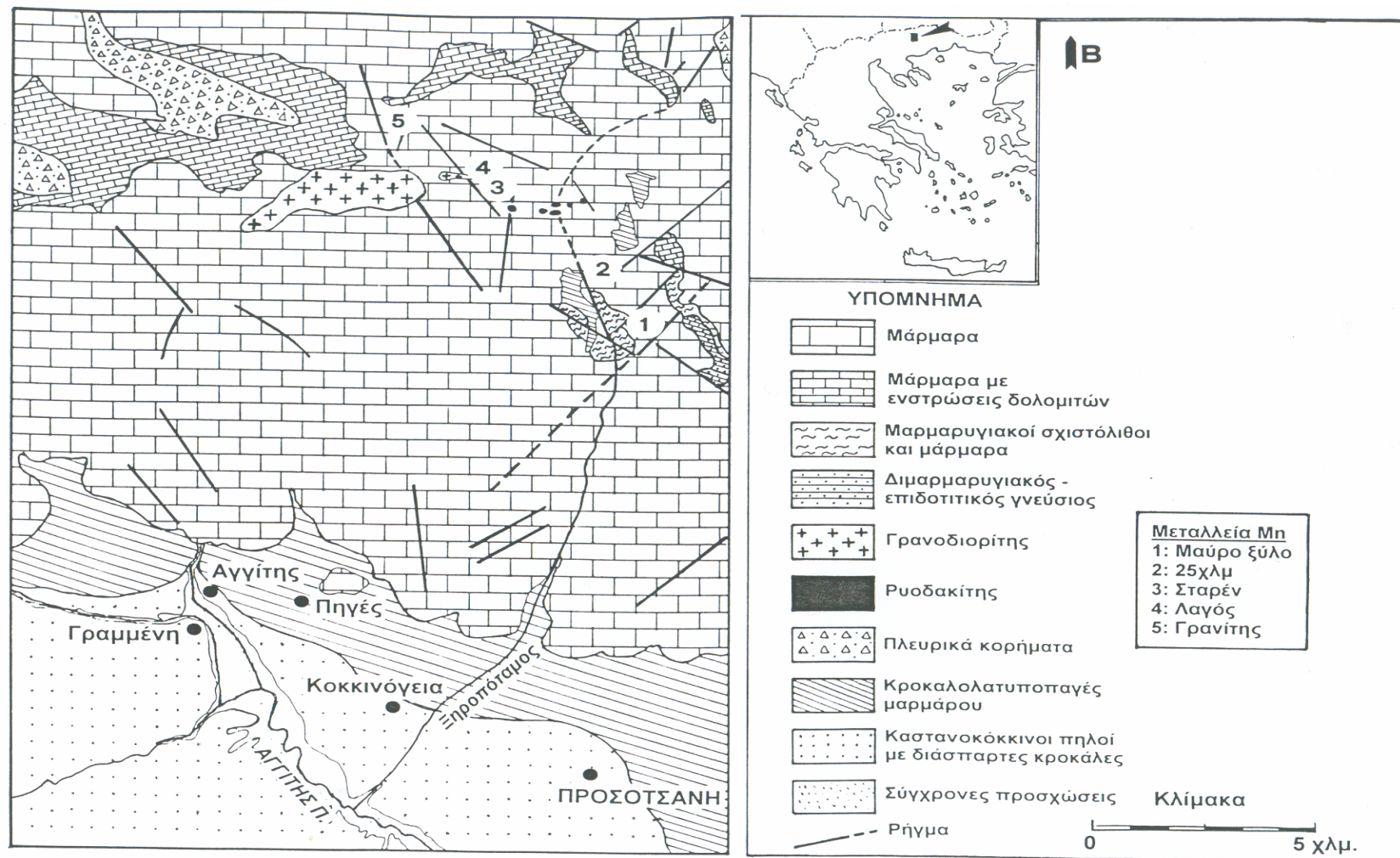
Η ζώνη της Ροδόπης αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα όπως γνεύσιους και σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, μάρμαρα και σιπολίτες. Πολύ σημαντική είναι η παρουσία όξινων πυριγενών πετρωμάτων, πλουτωνιτών και ηφαιστιτών. Οι πλουτωνίτες είναι κυρίως γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες και διορίτες. Η ηλικία των πλουτωνιτών έχει διαπιστωθεί με ραδιοχρονολογήσεις ως Ηωκαινική – Ολιγοκαινική. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι κυρίως ρυόλιθοι, ανδεσίτες, δακίτες και δολερίτες. Η ηλικία της ηφαιστειότητας είναι ανάλογη με τον πλουτωνισμό δηλαδή Ηωκαινική – Ολιγοκαινική (Μουντράκης, 1986)

Η μάζα της Ελληνικής Ροδόπης χωρίζεται σε δύο τεκτονικές ενότητες (Σχ. 3) :

- την ανώτερη ανθρακική ενότητα του Σιδηρόνερου και
- την κατώτερη ενότητα του Παγγαίου

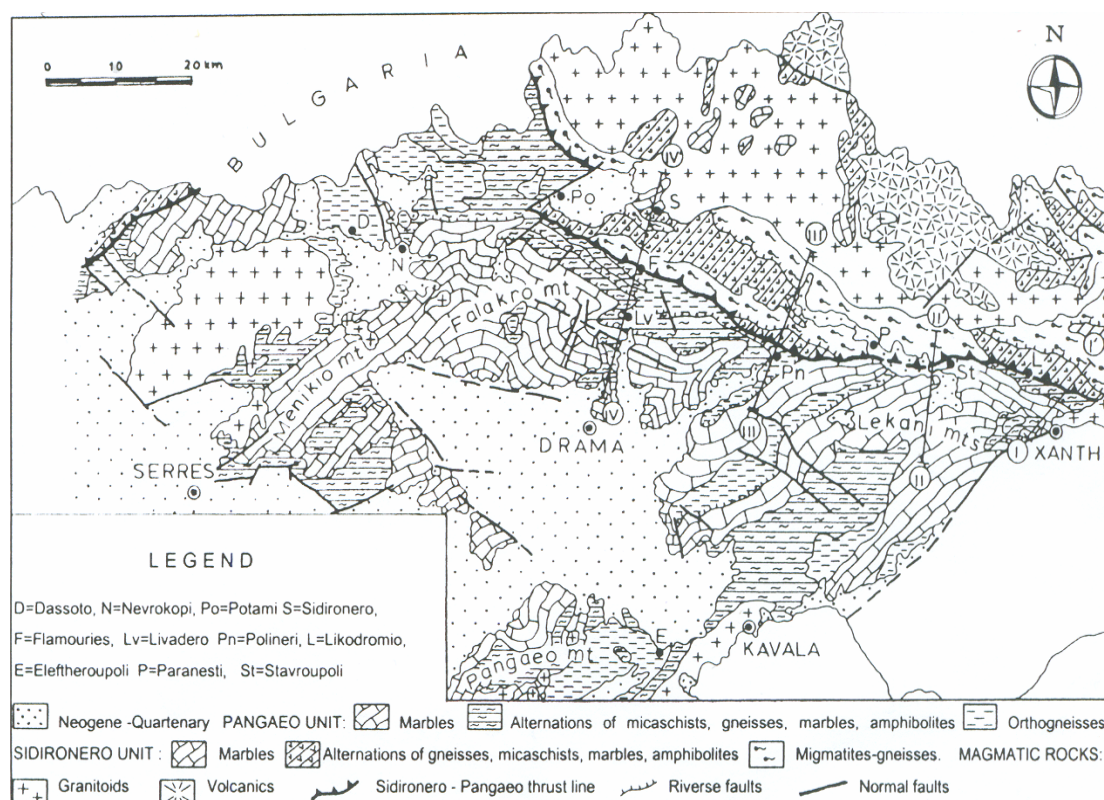
Στο Ελληνικό τμήμα της Δυτικής Ροδόπης, το οποίο επεκτείνεται από τον ποταμό Στρυμόνα μέχρι τον ποταμό Νέστο και βόρεια ως τα σύνορα της Βουλγαρίας, η διάκριση σ' αυτές τις δυο ενότητες έγινε αρχικά από τους Papanikolaou and Panagopoulos (1981). Η κατώτερη ενότητα (ενότητα Παγγαίου) εκτείνεται από την περιοχή του Στρυμόνα μέχρι την Ξάνθη. Η ανώτερη τεκτονική ενότητα (ενότητα Σιδηρόνερου) καταλαμβάνει στη Δυτική Ροδόπη το χώρο που εκτείνεται βόρεια της επωθητικής γραμμής Κάτω Νευροκοπίου – Ξάνθης (Papanikolaou and Panagopoulos, 1981).

Στην ενότητα Παγγαίου τους κατώτερους λιθολογικούς σχηματισμούς αποτελούν ορθογνεύσιοι (Σχ.3). Επάνω από τους ορθογνεύσιους ακολουθεί μια σειρά παραγνευσίων και μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, η οποία προς τους ανώτερους ορίζοντες μεταβαίνει σε σειρά εναλλαγών σχιστόλιθων – μαρμάρων, με παρεμβολές αμφιβολιτών. Τον ανώτερο λιθολογικό σχηματισμό αποτελεί μια σειρά μαρμάρων,



Σχήμα.2. Απλοποιημένος χάρτης της περιοχής μελέτης, όπου σημειώνονται και οι θέσεις των κυριότερων κοιτασμάτων μαγγανίου (από ΙΓΜΕ, Φ.Χ. Προσοτσάνη και Κάτω Νευροκόπι, με τροποποιήσεις).

τα λεγόμενα μάρμαρα του Φαλακρού. Οι ορθογενέσιοι αντιπροσωπεύουν πλουτώνια σώματα του προ-αλπικού υπόβαθρου, το οποίο συμπυκνώθηκε και συμμεταμορφώθηκε με τα υπερκείμενα ιζηματογενή και ηφαιστειακά πετρώματα (Mposkos et al., 1989).



Σχήμα 3. Γεωλογικός χάρτης της Δυτικής Ροδόπης στον οποίο παρουσιάζεται το τεκτονικό όριο μεταξύ των ενοτήτων Παργαίου και Σιδερόνηρου (Paranikolaou and Panagoulou, 1981).

Στην ενότητα Σιδερόνηρου, η διάκριση συγκεκριμένης λιθοστρωματογραφίας είναι εξαιρετικά δύσκολη, λόγω της έντονης τεκτονικής επωθήσεων και λεπιώσεων (Dimadis and Zachos 1986) και του υψηλού βαθμού της αλπικής μεταμόρφωσης (μιγματιτώση) (Jones et al., 1994), ο οποίος καθιστά εξαιρετικά δύσκολο έως αδύνατο το διαχωρισμό των προ-αλπικών σχηματισμών από τους αλπικούς. Οι κατώτερες λιθολογίες αντιπροσωπεύονται από μιγματιτωμένα χαλαζιο-αστριούχα πετρώματα (Σχ.3). Επάνω από τους μιγματίτες αναπτύσσεται μια σειρά εναλλαγών μεταπηλιτικών γνευσίων-αμφιβολιτών-μαρμάρων, στην οποία ο υψηλός βαθμός μεταμόρφωσης αποτυπώνεται μακροσκοπικά από τα εμφανή φαινόμενα

μιγματιτώσεως στα γνευσιακά πετρώματα και από την κατά περιοχές έντονη παρουσία πηγματιτών, που διαπερνούν όλα τα πετρώματα της σειράς.

2.4. Μεταμόρφωση και τεκτονική

Η παρουσία της κεροστίλβης στους αμφιβολίτες και του γρανάτη στους αμφιβολίτες και μεταπηλίτες δείχνει ότι οι συνθήκες μεταμόρφωσης, στην ενότητα Παγγαίου, ξεπέρασαν εκείνες της μέσης πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Η συνύπαρξη αλβίτη με ολιγόκλαστο σε όλους τους τύπους των πετρωμάτων, δείχνει ότι, κατά τη μεταμορφική εξέλιξη της ενότητας Παγγαίου, ο βαθμός μεταμόρφωσης δεν ξεπέρασε τις συνθήκες που χαρακτηρίζουν το όριο της πρασινοσχιστολιθικής με την αμφιβολιτική φάση (Μπόσκος κ.αλ., 1998).

Η ενότητα Σιδηρόνερου συμπεριλήφθηκε σε ένα μεταμορφικό κύκλο αλπικής ηλικίας, στον οποίο καταγράφονται τρία διαδοχικά μεταμορφικά επεισόδια:

- α) μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων
- β) μεσαίων πιέσεων
- γ) χαμηλών πιέσεων ανάδρομη μεταμόρφωση κατώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Liati, 1986, Mposkos and Liati, 1993).

Η παρουσία μερικώς αμφιβολιτωμένων εκλογιτών βόρεια της Ξάνθης (Liati, 1986) και βόρεια του Λιβαδερού (Mposkos et al., 1989) τεκμηριώνουν τη μεταμόρφωση των υψηλών πιέσεων. Στα μεταπηλιτικά πετρώματα, η παραγένεση γρανάτης-βιοτίτης-κυανίτης, η οποία είναι ευρύτατα διαδομένη, χαρακτηρίζει βαθμό μεταμόρφωσης ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης (Bucher and Frey, 1994). Παραγενέσεις όπως σταυρόλιθος – γρανάτης - βιοτίτης, σταυρόλιθος – κυανίτης – μοσχοβίτης, σταυρόλιθος - σιλλιμανίτης – βιοτίτης σχηματίστηκαν στα διάφορα στάδια της ανάδυσης (Mposkos and Liati, 1993).

Στην Ελληνική Ροδόπη από άποψη τεκτονικής οι Dimadis and Zachos (1989) ξεχωρίζουν: το Κεντρικό αντίκλινο, το δυτικό μεγασύγκλινο και το ανατολικό αντίκλινο. Παράλληλα, ανάμεσα σ' αυτές τις τεκτονικές δομές έχουν δημιουργηθεί νεότερες διαγώνιες δομές σε σχέση με τις προηγούμενες τεκτονικές ζώνες, που συνοδεύονται από μαγματική δραστηριότητα (Dimadis and Zachos, 1989).

Σύμφωνα με τους Papanikolaou and Panagopoulos (1981) και τον Μουντράκη (1986) η κρυσταλλοσχιστώδης μάζα της Ροδόπης έχει υποστεί τρεις φάσεις

πτυχώσεων κατά την περίοδο Άνω Παλαιοζωικού – Ηωκαίνου. Η πρώτη φάση έχει προκαλέσει πτυχές ισοκλινείς, συμμεταμορφικές, γενικής αξονικής διεύθυνσης B-N και η ηλικία της πιθανολογείται ότι είναι Παλαιοζωική, σύγχρονη της πρώτης κύριας μεταμόρφωσης του κρυσταλλοσχιστώδους. Η δεύτερη φάση δημιουργεί υποϊσοκλινείς πτυχές με άξονες διεύθυνσης BA-NΔ έως ABA – ΔNΔ. Η ηλικία τους συνδέεται με την αρχική ηλικία των πλουτωνιτών. Εάν η ηλικία τους είναι Ηωκαινική – Ολιγοκαινική, τότε και οι πτυχώσεις έχουν την ίδια ηλικία. Εάν η ηλικία τους είναι Παλαιοζωική ή Ιουρασική – Κρητιδική, ανάλογη ηλικία έχει και η πτύχωση. Η τρίτη φάση πτυχώσεων έχει πτυχές ανοιχτές διεύθυνσης αξόνων ΒΔ – ΝΑ που επαναπτυχώνουν τις προγενέστερες πτυχές. Η ηλικία της τρίτης φάσης πιστεύεται ότι είναι Τριτογενής, ίσως Ολιγοκαινική (Μουντράκης, 1986).

Ο Jordan (1969) διακρίνει δυο συστήματα πτυχώσεων στα πετρώματα της περιοχής Δράμας Δυτικής Ροδόπης. Το πρώτο είναι μικρής κλίμακας ισοκλινείς πτυχές με κλίση του άξονα N 50⁰ E (ή N 70⁰ E σύμφωνα με τους Chatzipanagis et al. (1983)). Το δεύτερο σύστημα είναι μεγαλύτερης κλίμακας ισοκλινείς πτυχές με αξονική κλίση N 300⁰ W (ή N 320⁰ W σύμφωνα με τους Chatzipanagis et al. (1983)). Η ηλικία αυτών των πτυχώσεων θεωρείται ανάμεσα στο Κρητιδικό και Ολιγόκαινο. Με αυτές τις πτυχώσεις συνδέονται τα δυο συστήματα ρηγμάτων τα οποία βαθμιαία βυθίζονται με διεύθυνση ΒΑ και ΒΔ αντίστοιχα.

2.5. Κοιτάσματα στην περιοχή της Δυτικής Ροδόπης

Η Δυτική Ροδόπη είναι μια περιοχή πλούσια σε κοιτάσματα μαγγανίου (Σχ.2). Τα περισσότερα από αυτά είναι υπεργενή οξειδία του μαγγανίου, τα οποία αναπτύχθηκαν από την αποσάθρωση υπογενών φλεβικών μεταλλοφοριών που περιέχουν ροδοχρωσίτη και σουλφίδια βασικών μετάλλων (Cu, Fe, Pb, Zn). Τα κοιτάσματα μαγγανίου φιλοξενούνται στα μάρμαρα της Ανώτερης ανθρακικής ενότητας και εντοπίζονται ή κατά μήκος της εφιππευτικής ζώνης με κλίση Α-Δ, η οποία χωρίζει τα Κάτω Παλαιοζωικά μάρμαρα και τους Προκάμβριους γενέσιους ή κατά το μήκος της Βόρειο – Δυτικής ρηματοειδούς ζώνης. Όλες οι μεταλλοφορίες συνδέονται με τους Ολιγοκαινικούς γρανοδιοριτικούς πλουτωνίτες και ανδεσιτικούς υποηφαιστίτες και είναι μέρος των μέσο-Τριτογενών υδροθερμικών γεγονότων στη βόρεια Ελλάδα (Nimfopoulos et al., 1988). Έχουν εντοπιστεί και εκμεταλλευτεί δέκα

κοιτάσματα: Πύργοι, Μαύρο ξύλο, 25^οχμ, Σταρέν, Λαγός, Γρανίτης, Σύνθια, Καρποσλούκ, Άγιοι Θεόδωροι και Ταρτάνα, που βρίσκονται σε διάφορα υψομετρικά σημεία, αντιπροσωπεύοντας διάφορα διαβρωτικά επίπεδα των φλεβικών συστημάτων. Με βάση τη γεωλογική θέση και τη ορυκτολογία τους οι μεταλλοφόρες ζώνες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (Nimforoulos et al., 1997a):

- **Υπογενείς ζώνες** με πρωτογενή ορυκτά, ροδοχρωσίτη και σουλφίδια, οι οποίες εκτείνονται σε σημαντικό βάθος. Οι υπογενείς φλέβες αποτελούνται από διαφορετικές αναλογίες σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, ροδοχρωσίτη, αγκερίτη, μαύρου ασβεστίτη (μίγμα ασβεστίτη και τοντοροκίτη) και χαλαζία. Η καλύτερα αναπτυγμένη πρωτογενής μεταλλοφορία εντοπίζεται στην περιοχή της κοινότητας Πύργοι (Nimforoulos and Patrick, 1991).
- **Επι τόπου υπολειμματικές ζώνες** (in-situ residual), πλούσιες σε οξείδια του μαγγανίου (αποσαθρωμένες φλέβες), οι οποίες στο χρόνο της πρωτογενούς μεταλλογένεσης βρίσκονταν κοντά στην επιφάνεια. Εκτός από τα οξείδια του μαγγανίου, που προέρχονται από την απευθείας in-situ οξείδωση του ροδοχρωσίτη, σε αυτή τη ζώνη σχηματίζονται και αζουρίτης, γκαιτίτης και κερουσίτης από την οξείδωση των σουλφιδίων.
- **Δευτερογενείς πληρώσεις** (infills) από οξείδια του μαγγανίου στα καρστ. Αυτά είναι αποσαθρωμένα προϊόντα από την πρώτη και τη δεύτερη ζώνη, τα οποία αποθέτονται στα καρστ. Εδώ σχηματίζονται τετρασθενή οξείδια του μαγγανίου: νσουτίτης, μπιρνεσσίτης, κρυπτομέλας, πυρολουσίτης και ρανσιεΐτης (Michailidis et al., 1997, Nimforoulos et al., 1997a).

Ένα άλλο κοίτασμα μαγγανίου είναι αυτό του Σιδηρόνερου, που επίσης συνδέεται με τον Τριτογενή μαγματισμό. Εμφανίζεται ως φλέβες με ανώμαλη μορφή και περιέχει ποικιλία ορυκτών σπάνιων για την περιοχή της Δράμας (Michailidis et al., 1995). Ανάμεσα σ' αυτά είναι ο χαλκοπυρίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αλαβανδίτης, ο γαληνίτης, ο σφαλερίτης, ο ροδονίτης και ο ροδοχρωσίτης.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1. Δειγματοληψία

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε κατά μήκος του άξονα ροής του ρέματος Ξηροπόταμου με αρχή της παλιές εγκαταστάσεις εμπλουτισμού του μαγγανίου, όπου διατηρούνται μεγάλοι σωροί από συμπυκνώματα αλλά και στείρο υλικό. Η απόσταση μεταξύ των θέσεων λήψης των δειγμάτων (αρχή και τέλος) είναι περίπου 10 χλμ. Η δειγματοληψία έγινε τον Οκτώβριο του 2003 και συλλέχθηκε το επιφανειακό στρώμα του ιζήματος μέσα στο ρέμα. Πάρθηκαν συνολικά 12 δείγματα τα οποία στο σύνολό τους έχουν σκούρο χρώμα, λόγω της συμμετοχής υλικών που μεταφέρθηκαν από τους σωρούς (Πιν. 1).

Πίνακας 1. Πίνακας με τις συντεταγμένες (γεωγραφικό μήκος και πλάτος) και το υψόμετρο των θέσεων δειγματοληψίας

ΘΕΣΗ	ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΜΕΤΡΟ
1	023°58.320'	41°15.205'	470
2	023° 58.367'	41°14.978 '	445
3	023°58.331'	41° 13.812'	438
4	023°58.307'	41°14.489'	416
5	023° 58.301'	41° 14.281'	409
6	023° 58.255'	41° 13.865'	370
7	023° 58.140'	41° 13.458'	368
8	023° 57.656'	41° 12.649'	366
9	023° 57.038'	41° 11.906'	218
10	023° 56.533'	41° 11.562'	195
11	023° 56.213'	41° 11.140'	152
12	023° 56.137'	41° 11.157'	150

3.2. Προετοιμασία δειγμάτων και μέθοδοι έρευνας και ανάλυσης

3.2.1. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης

Για τη μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης εφαρμόστηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips PW 1710, ακτινοβολία Cu και φίλτρο Ni.

Προς το σκοπό να μελετηθούν τα ορυκτά του μαγγανίου και η μορφή που παρουσιάζουν κατασκευάστηκαν στιλπνές τομές για παρατήρηση σε μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός (μεταλλογραφικό) τύπου Leitz SM LUX POL.

3.2.2. Χημική σύσταση ορυκτών του μαγγανίου

Οι χημικές αναλύσεις έγιναν στο διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. σε επανθρακωμένες στιλπνές τομές δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscope: SEM) τύπου JEOL JSM-840 εφοδιασμένο με φασματόμετρο LINK AN 10000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1μm και χρόνος μέτρησης 100sec. Το λογισμικό σύστημα επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της Link. Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης EDS χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα φυσικά ή συνθετικά ορυκτά και καθαρά μέταλλα.

3.2.3. Χημικές αναλύσεις ιζημάτων

Η πρώτη φάση προετοιμασίας των δειγμάτων αφορούσε την απομάκρυνση των υπολειμμάτων φυτικής ύλης. Για το σκοπό αυτό τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για τρία λεπτά και στην επιφάνεια διαχωρίστηκαν ως επιπλέοντα τα φυτικά υλικά όπως φύλλα κ.λ.π. Στη συνέχεια τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία 110 ° για 24 ώρες και στο επόμενο στάδιο ακολούθησε κονιοποίηση σε αχάτινο μύλο με στόχο τη μηχανική αποσυσσωμάτωση και το λεπτομερέστερο διαμερισμό τους. Στη συνέχεια το υλικό υποβλήθηκε σε χημικές κατεργασίες σε διαδοχικά επί μέρους στάδια για την ανάλυση κατά περίπτωση των κύριων στοιχείων καθώς και ομάδας ιχνοστοιχείων ως εξής:

α) Ποσότητα 0,2 gr ουσίας από κάθε δείγμα διάλυτοποιήθηκε με προσθήκη 15 ml πυκνού HCl και 5 ml πυκνού HNO₃ (Βασιλικό νερό). Ακολούθησε ήπια

συμπύκνωση σε θερμαινόμενη τράπεζα μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του αδιάλυτου υπολείμματος. Με διπλή φυγοκέντρωση σε 3000 στροφές για 5 λεπτά έγινε διαχωρισμός του διαλύματος από το ίζημα, καθώς και οι εκπλύσεις του ιζήματος. Με τη διαδικασία αυτή διαλυτοποιηθήκαν τα μεταλλικά στοιχεία και οι ενώσεις του μαγγανιούχων ορυκτών, το σύνολο ορισμένων ορυκτών (κυρίως των ανθρακικών), καθώς και τα ευδιάλυτα στοιχεία των πυριτικών ενώσεων. Στο διάλυμα αυτό και σε όγκο 250ml μετρήθηκαν τα SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 . Στο αδιάλυτο υπόλειμμα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Αφού ζυγίστηκε, μετά την ξήρανσή του στους 110°C / 2 ώρες τοποθετήθηκε σε δοχείο τεφλόν, στο οποίο προστέθηκαν 10 ml HF, 2 ml H_2SO_4 και 1,5 ml HClO_4 θερμάνθηκε μέσα σε μεταλλικό αυτόκλειστο δοχείο σε προθερμασμένο φούρνο στους 120° για μια ώρα. Κατόπιν προστέθηκαν 5 ml H_3BO_3 και 30 ml ζεστού απιονισμένου νερού με περιοδικές αναδεύσεις και τελική αραιώση μέχρι τα 250 ml. Στο πυκνό αυτό διάλυμα μετρήθηκαν τα SiO_2 και Al_2O_3 .

Στη συνέχεια κλάσμα 10 ml από το πυκνό διάλυμα τοποθετήθηκε σε δοχείο από τεφλόν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα για συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Ακολούθησε προσθήκη 4 ml αραιού HCl (1:9) και το δοχείο επανατοποθετήθηκε στη θερμαινόμενη πλάκα μέχρι να συμπυκνωθεί εκ νέου το περιεχόμενό του. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε με νέα προσθήκη 4 ml αραιού HCl. Στο στέρεο υπόλειμμα προστέθηκαν 10 ml αραιού HCl, θερμάνθηκαν ήπια μέχρι διαλυτοποίησης και μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη (τεφλόν) των 100 ml μαζί με 10 ml διαλύματος λανθανίου. Στην ογκομετρική φιάλη προστέθηκε 1ml πυκνού HCl και αφού θερμάνθηκε για 2 λεπτά, συμπληρώθηκε με αποιονισμένο νερό μέχρι τα 100 ml. Στο διάλυμα αυτό υπολογίσθηκαν οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του Ca, Mg, Mn, Fe, Na και K.

Από το αρχικό πυκνό διάλυμα, πάρθηκε κλάσμα 50 ml, τοποθετήθηκε σε δοχείο (τεφλόν) πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα για συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Ακολούθησε νέα προσθήκη 4 ml αραιού HCl (1: 9) και συμπύκνωση και η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε ακόμη μια φορά. Στο τελικό υπολειμματικό συμπύκνωμα προστέθηκε 1 ml αραιού HCl, θερμάνθηκε ήπια μέχρι διάλυσης και μεταφέρθηκε και τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml από τεφλόν όπου

προστέθηκαν 0,5 ml πυκνού HCl, θερμάνθηκε για λίγο και τελικά αραιώθηκε μέχρι τα 25ml. Στο διάλυμα αυτό μετρήθηκαν τα στοιχεία P και Ti.

Οι τιμές των κύριων στοιχείων που μετρήθηκαν με τις προηγούμενες διαδικασίες από το διάλυμα αθροίστηκαν με τις ανάλογες τιμές από το ίζημα.

β) Για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων παρασκευάστηκε διάλυμα, με τη διαφορά ότι διαλύθηκαν 0,5 gr ουσίας με 30 ml πυκνού HCl, 10 ml πυκνού HNO₃ (Βασιλικό νερό) και προσδιορίστηκαν σε ppm τα ιχνοστοιχεία: Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn. Στην προκειμένη περίπτωση προσδιορίστηκαν οι περιεκτικότητες σε ιχνοστοιχεία κυρίως των ιχνοστοιχείων των μαγγανιούχων κυρίως ορυκτών.

Για τις μετρήσεις των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 901A. Τέλος υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης με τη χρήση φούρνου σε 1100°C.

4. ΓΕΝΙΚΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιεκτικότητα των μητρικών πετρωμάτων σε βαρέα μέταλλα παίζει σημαντικό ρόλο στην επιβάρυνση των ιζημάτων που θα προκύψουν από αυτά και στο σωστό προσδιορισμό της πηγής ρύπανσης. Στην περιοχή μελέτης τα μη μεταλλοφόρα πετρώματα είναι τα μάρμαρα και οι σχιστόλιθοι. Στον Πίνακα 2 φαίνεται η περιεκτικότητα σε μέταλλα μερικών ιζηματογενών πετρωμάτων και εδαφών (Turekian and Wedepohl, 1991), (Brownlow, 1979).

Πίνακας 2. Μέση περιεκτικότητα σε μεταλλικά στοιχεία μερικών ιζηματογενών πετρωμάτων (Turekian and Wedepohl, 1991) και όρια διακύμανσης τους σε εδάφη (Brownlow, 1979) σε ppm.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΨΑΜΜΙΤΕΣ	ΑΡΓΙΛΙΚΟΙ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ	ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	ΑΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΑ ΕΔΑΦΗ	ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΜΕΝΑ ΕΔΑΦΗ
Ba	35	100	20	86 - 740	63 - 810
Co	0,3	19	0,1	1 - 14	1,3- 10
Cr	35	90	11	11 - 78	15 - 70
Cu	X*	45	4	8,3- 33	9,9- 39
Pb	7	20	9	2,6- 27	2,6- 27
Mn	X0	850	1100	61- 1100	99 - 740
Ni	2	68	20	4,4- 23	2,7-130
Sr	20	300	610	5,6-160	3,6-150
Zn	16	95	20	25 - 67	37 - 68

*Τάξη μεγέθους της περιεκτικότητας.

Η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στα ανθρακικά πετρώματα (μάρμαρα και δολομίτες) και στους σχιστόλιθους στην περιοχή του Κάτω Νευροκοπίου φαίνεται στον Πίνακα 3 (Nimforoulos et al., 1997a). Η περιεκτικότητα σε Mn των στείων ανθρακικών πετρωμάτων και των σχιστολίθων είναι αμελητέα (λιγότερο από 0,14 % MnO). Η συγκέντρωση των περισσότερων ιχνοστοιχείων είναι υψηλότερη στους σχιστόλιθους παρά στα μάρμαρα, αλλά γενικά είναι σε χαμηλά επίπεδα. Στα μάρμαρα και στους δολομίτες η μέση περιεκτικότητα του Pb είναι 15 και η μέγιστη 43 ppm, ενώ στους σχιστόλιθους 110 ppm και η μέγιστη 220 ppm.

Πιν. 3. Χημική σύσταση των στείρων πετρωμάτων που φιλοξενούν μεταλλοφόρα σώματα στην περιοχή του Κάτω Νευροκοπίου (Nimforoulos et al., 1997a)

%	ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ	ΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ n=18	%	ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ	ΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ n=9
SiO ₂	0,23- 5,55	0,86	SiO ₂	59,85-81,64	73,55
Al ₂ O ₃	0,48- 0,53	0,50	Al ₂ O ₃	12,80-18,87	14,83
Fe ₂ O ₃	0,03- 1,40	0,27	Fe ₂ O ₃	0,34-7,99	2,73
MgCO ₃	0,06-19,68	4,10	MgO	0,02-4,72	1,09
Ca CO ₃	79,14-98,68	94,14	CaO	0,06-6,89	1,67
Na ₂ O	0,03- 0,07	0,04	Na ₂ O	0,28-5,08	2,71
K ₂ O	0,02- 0,55	0,07	K ₂ O	0,30-5,76	2,92
TiO ₂	0,01- 0,08	0,03	TiO ₂	0,09-0,73	0,35
MnO	0,00- 0,03	0,04	MnO	0,04-0,14	0,05
P ₂ O ₃	0,01- 0,03	0,01	P ₂ O ₃	0,03-0,25	0,10
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (ppm)					
Nb	0-8	3	3- 16	11	
Zr	15-133	44	80-211	135	
Y	6-15	11	6- 43	21	
Sr	116-932	311	44-609	242	
Pb	9-43	15	5-220	110	
Zn	4-330	46	0-77	29	
Cu	0-11	2	0-68	12	
Ni	0-14	3	0-35	10	
Cr	20-37	26	19-134	40	
Ce	0-24	11	21-81	50	
Nd	0-15	5	9-33	23	
V	3-89	23	6-134	36	
La	0-21	8	15-45	28	
Ba	0-183	11	10-3221	746	
Sc	51-83	70	3-26	9	

Η μέση περιεκτικότητα του Zn στα ανθρακικά πετρώματα είναι 46 ppm με μέγιστη τιμή 330 ppm. Το ίδιο στοιχείο στους σχιστόλιθους έχει μέση τιμή 29 ppm και μέγιστη 77 ppm. Τα μάρμαρα στην περιοχή μελέτης έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε Cu 11 ppm, ενώ οι σχιστόλιθοι 68 ppm. Η περιεκτικότητα του Sr στα μάρμαρα κυμαίνεται μεταξύ 116 και 932 ppm με μέση περιεκτικότητα 311 ppm. Στους σχιστόλιθους είναι μεταξύ 44 και 609 ppm με μέση τιμή 242 ppm. Η μέγιστη τιμή του Ba στα μάρμαρα είναι 183 ppm και του Ni 14 ppm. Στους σχιστόλιθους οι τιμές αυτές είναι 3221 ppm και 35 ppm αντίστοιχα. Με αυτές τις συγκεντρώσεις στα βαρέα μέταλλα των πετρωμάτων της περιοχής δεν μπορούν αυτά να θεωρηθούν υπεύθυνα για την επιβάρυνση των ιζημάτων και των νερών. Αυτό δεν ισχύει για την περίπτωση των Ba και Sr όπου οι συγκεντρώσεις τους στα πετρώματα είναι αρκετά υψηλές, καθώς και για το Zn και το Pb όπου στα μάρμαρα και τους σχιστόλιθους αντίστοιχα βρέθηκαν συγκριτικά υψηλές τιμές σε σύγκριση με τα δεδομένα του Πίνακα 2, και αυτά που θα αναλυθούν στο κεφάλαιο 7.

5. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Το έδαφος είναι βασικό συστατικό του γήινου οικοσυστήματος, φυσικού και γεωργικού, το οποίο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών, καθώς και για την διάσπαση και την ανακύκλωση της νεκρής βιομάζας. Το έδαφος είναι ετερογενές σύστημα που περιλαμβάνει ορυκτά, οργανικά στερεά, υγρά και αέρια (Alloway, 1990).

5.1. Παράγοντες εδαφοποίησης

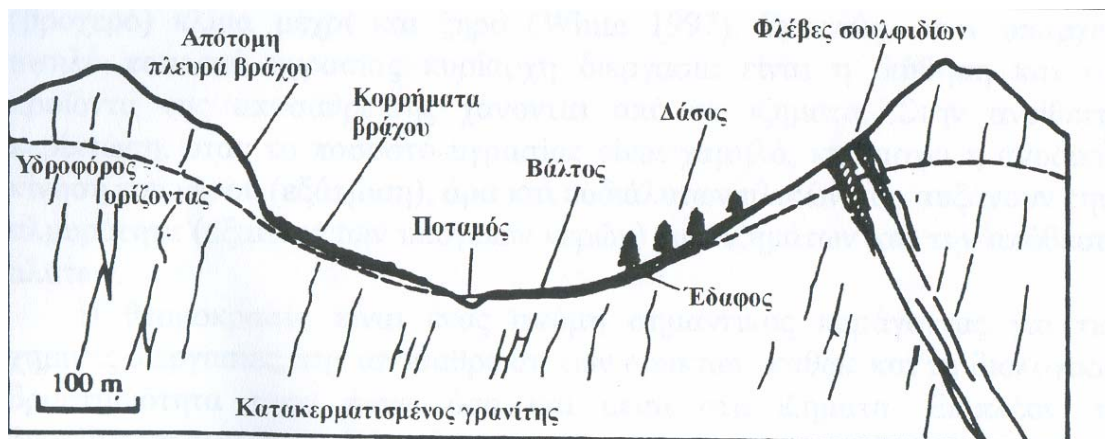
Η διαμόρφωση του εδάφους επηρεάζεται από πέντε χωριστούς αλλά αλληλοεπηρεαζόμενους παράγοντες: το μητρικό πέτρωμα, το κλίμα, την τοπογραφία, τη βιολογική δραστηριότητα και το χρόνο (Ritter, 2003).

5.1.1. Μητρικό πέτρωμα

Το μητρικό πέτρωμα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της διαμόρφωσης του εδάφους. Αυτό καθορίζει και τις φυσικές ιδιότητες των εδαφών, επηρεάζοντας την υφή τους, αλλά και τις χημικές, μέσω των διαδικασιών της ορυκτολογικής διάλυσης και καθίζησης. Έτσι, ανάλογα με τη σχέση που έχουν με το μητρικό πέτρωμα, τα εδάφη κατατάσσονται σε δύο απλές κατηγορίες (Cotter-Howells and Paterson, 2000).

- Υπολειμματικά εδάφη, που η σύστασή τους αντανάκλα τη σύσταση των υποκείμενων πετρωμάτων.
- Αποτιθέμενα - ματαφερμένα εδάφη, που αναπτύσσονται ως επιφανειακές αποθέσεις σε συγκεκριμένα σημεία του τοπίου και ως αποτέλεσμα εξωγενών δυνάμεων, όπως πάγος, νερό και αέρας.

Και στις δύο περιπτώσεις τα εδάφη προέρχονται από μια διεργασία αποσάθρωσης αρχικού πετρώματος. Όμως στην πρώτη κατηγορία αυτή γίνεται επιτόπου, ενώ στη δεύτερη έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε άλλη περιοχή. Γενικά η δημιουργία εδαφών αρχίζει με την αποσάθρωση.



Σχήμα 4. Επιρροή της αποσάθρωσης σε διαφορετικά περιβάλλοντα σε τοπική κλίμακα. Ο γρανίτης (αριστερά) υπόκειται κυρίως σε μηχανική αποσάθρωση, ενώ ο γρανίτης κάτω από το βάλτο σε χημική (Krauskopf and Bird, 1995).

Η κύρια επίδραση της φυσικής αποσάθρωσης διαπιστώνεται με τις αλλαγές των μητρικών πετρωμάτων. Αυτή μπορεί να συμβεί μέσω πολλών μηχανισμών και μπορεί να εντείνεται από τη χημική αποσάθρωση. Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στη φυσική αποσάθρωση αλλά ο ρόλος του είναι ακόμη μεγαλύτερος στη χημική αποσάθρωση, στην οποία παρέχει και τον κύριο αντιδραστήρα και το μέσο διάλυσης, υδρόλυσης, καθίζησης. Επιπλέον το νερό είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των οργανισμών, από το μικροοργανικό κύτταρο μέχρι και τα ανώτερα φυτά. Επομένως αποτελεί πολύ σημαντικό συστατικό και της βιολογικής αποσάθρωσης.

5.1.2. Κλίμα

Το κλίμα αποτελεί μακροχρόνιο παράγοντα και επηρεάζει την εδαφοποίηση άμεσα και έμμεσα. Η άμεση επιρροή εκφράζεται με τις δύο κύριες παραμέτρους του κλίματος, τη θερμοκρασία και τη βροχόπτωση (Vilee and Dethier, 1971). Το ζεστό κλίμα συμβάλει έντονα στη χημική αποσάθρωση. Πολλές χημικές αντιδράσεις γίνονται πολύ πιο γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες παρά σε χαμηλές. Γενικά η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης περίπου διπλασιάζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά δέκα βαθμούς. Η βροχόπτωση, επίσης, παίζει σημαντικό ρόλο αφού παρέχει το κύριο μέσο για όλες τις βιολογικές και χημικές αντιδράσεις που γίνονται στο έδαφος. Επιπλέον η ροή του νερού διαμέσου του εδάφους θέτει σε λειτουργία διαδικασίες μεταφοράς που οδηγούν σε οριζόντια διαφοροποίηση των εδαφών και η οποία είναι σημαντική στην κατάταξη αυτών (Bockheim and

Genadiyev, 2000). Η έμμεση επιρροή του κλίματος καθορίζει το χαρακτήρα των φυτών και των ζώων, από τον οποίο εξαρτάται ποια οργανικά υλικά θα εισέλθουν στο έδαφος. Σε ζεστά και υγρά κλίματα αναπτύσσονται αφθονότερα και σε μεγαλύτερη ποικιλία φυτά, ζώα και μικροοργανισμοί.

5.1.3. Τοπογραφία – ανάγλυφο περιοχής

Η τοπογραφία και το ανάγλυφο της περιοχής παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του εδάφους. Αυτό αποδεικνύεται με την σποραδικά επαναλαμβανόμενη συγγένεια ανάμεσα στα εδάφη που βρίσκονται σε παρόμοιες τοπογραφικές θέσεις. Η επίδραση της τοπογραφίας σε συνδυασμό με το κλίμα φαίνεται στο εξής παράδειγμα (Cotter-Howells and Paterson, 2000). Στις περιοχές που χαρακτηρίζονται από έντονη αποστράγγιση και γρήγορη καθοδική κίνηση του νερού, οι ανώτεροι ορίζοντες των εδαφών είναι ρηχοί, ανώριμοι και με μικρή περιεκτικότητα σε αργιλικά υλικά. Αυτές οι συνθήκες, σε συνδυασμό με χαμηλές θερμοκρασίες, προκαλούν μικρής έντασης αποσάθρωση. Τα εδάφη που σχηματίζονται εξαιτίας αυτού του γεγονότος έχουν εντελώς ομοιόμορφα χρώματα. Στη συνέχεια κατεβαίνοντας το λόφο η αποστράγγιση του νερού στο βάθος δυσκολεύεται. Αυτό γίνεται αντιληπτό με την εμφάνιση κηλίδων ώχρας στους χαμηλότερους ορίζοντες του εδάφους εξαιτίας των οξειδίων του σιδήρου. Όταν η ροή του νερού δυσχεραίνεται οι κηλίδες αυξάνονται και βρίσκονται σε πιο ρηχούς ορίζοντες του εδάφους. Οι κηλίδες αυτές είναι χαρακτηριστικές σε ορίζοντες όπου η κίνηση του νερού είναι μικρή και δύσκολη και προκαλείται από τον αναγωγικό κύκλο του σιδήρου στο έδαφος. Στο επόμενο στάδιο οι κηλίδες ώχρας εμφανίζονται στον επιφανειακό ορίζοντα γύρω από παλιά κανάλια ριζών. Αυτά αποτελούν την κύρια ζώνη οξείδωσης, όπου παράγονται τρισθενή οξείδια του σιδήρου. Βαθύτερα, λόγω της αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου σε πιο ευκίνητο δισθενή σίδηρο, τα εδάφη έχουν κυανότερη απόχρωση. Στο βάθος των κοιλάδων και των φαράγγιων όπου δεν υπάρχουν πλέον τρισθενή οξείδια του σιδήρου, ανάμεσα στα κυανότερα στρώματα εμφανίζονται μαύροι ορίζοντες, εξαιτίας της συσσώρευσης οργανικής ύλης κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Τα παραπάνω αποτελούν ένα παράδειγμα στο οποίο η συμπεριφορά των οξειδίων στα εδάφη δίνει οπτική απόδειξη για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σ' αυτά. Οι διεργασίες αυτές συμπεριλαμβάνουν την οξείδωση και την αναγωγή του σιδήρου, καθώς και την αλλαγή της διαλυτότητάς του, που προκαλείται από την υδρόλυση του τρισθενούς

σιδήρου, παράγοντας λιγότερο διαλυτά υδροξείδια. Αποτελεί επίσης ένα τέλειο παράδειγμα το οποίο δείχνει την επιρροή των κύριων αντιδράσεων που συμβαίνουν στα εδάφη, κατά τις διαδικασίες διαμόρφωσής τους (Cotter-Howells and Paterson, 2000).

5.1.4. Βιολογική δραστηριότητα

Η βιολογική δραστηριότητα παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των εδαφών και στη σύστασή τους. Τέτοια δραστηριότητα είναι η αλληλεπίδραση των μικροοργανισμών με την επιφάνεια των ορυκτών, η επίδραση των ριζών των φυτών στα ανώτερα στρώματα του εδάφους και η καλλιέργεια των εδαφών από τον άνθρωπο με πολύ ισχυρά εργαλεία (Cotter-Howells and Paterson, 2000). Οι μικροοργανισμοί επεξεργάζονται τα υπολείμματα νεκρών ζώων και φυτών που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους δημιουργώντας οργανικά υλικά τα οποία ενσωματώνονται στο έδαφος και το εμπλουτίζουν (Spector, 2001). Τα ζώα που ζουν στο έδαφος επηρεάζουν την αποσύνθεση της υπολειμματικής ύλης και τον τρόπο με τον οποίο η εδαφική ύλη κινείται στην κατανομή του εδάφους.. Η επίδραση από τα φυτά πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Ο πρώτος με την απόθεση χόρτων, φύλλων και λοιπών φυτικών υλικών στην επιφάνεια του εδάφους και ο δεύτερος στη ζώνη που οι ρίζες αναπνέουν και εκκρίνουν οργανικά υλικά, με αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών και τη δημιουργία μιας ζώνης έντονης μικροβιολογικής δραστηριότητας.

5.1.4.α. Η επίδραση του ανθρώπου

Ο άνθρωπος έχει επηρεάσει και συνεχίζει να επηρεάζει πολύ τις διεργασίες κάτω από τις οποίες σχηματίζεται το έδαφος. Για να αυξήσει και βελτιώσει τις καλλιέργειες, ο άνθρωπος αλλάζει τη φυσική κατάσταση του εδάφους οργάνωντάς το, τη χημική κατάστασή του, προσθέτοντας λιπάσματα και τη βιολογική καταστρέφοντας τους παθογενείς (και μη παθογενείς) οργανισμούς.

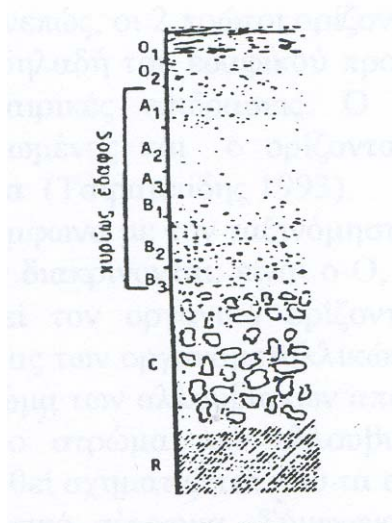
Στις ανθρώπινες δραστηριότητες οφείλεται και η ρύπανση των εδαφών από την ατμόσφαιρα, τα αρδευτικά ύδατα και τα μεταλλεύματα, η οποία επηρεάζει σημαντικά τη χημική σύσταση των εδαφών.

5.1.5. Ο χρόνος

Όλες οι διεργασίες και παράγοντες που επηρεάζουν τη διαμόρφωση του εδάφους, πραγματοποιούνται αθροιστικά, με αργό ρυθμό και σε βάθος χρόνου. Έτσι τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα ορατά και γι αυτό πρέπει να υπάρχει συνεχής έλεγχος, ο οποίος θα παρακολουθεί την πορεία της κατάστασης των εδαφών.

5.2. Διάπλαση του εδάφους και κατανομή των συστατικών στα εδάφη

Τα εδάφη κατά το σχηματισμό τους δημιουργούν ορίζοντες, εξαιτίας της διαφορετικής προέλευσης των υλικών που τα αποτελούν, που ξεχωρίζουν από το διαφορετικό χρώμα ή και τη διαφορετική δομή τους. Η ταξινόμηση των εδαφών γίνεται με βάση το χρώμα και τη δομή τους. Σε ένα απλό εδαφικό προφίλ διακρίνονται συνήθως πέντε ορίζοντες (Λέκκας, 1995) (Σχ. 5).



Σχήμα 5. Απεικόνιση εδαφικού προφίλ (Λέκκας, 1995)

- ο πρώτος αποτελεί τον οργανικό ορίζοντα (O)
- ο δεύτερος είναι το επιφανειακό στρώμα (A)
- ο τρίτος αποτελεί τον ορίζοντα (B)
- ακολουθεί ο ορίζοντας (C) και
- τέλος ο ορίζοντας (R)

Τα χαρακτηριστικά και η σύσταση των οριζόντων αυτών διαφέρουν ανάλογα με την περίπτωση. Στον οργανικό ορίζοντα εντοπίζονται εύκολα ζωικά και φυτικά υπολείμματα, ενώ το επιφανειακό στρώμα αποτελεί τη ζώνη έκπλυσης. Στο δεύτερο ορίζοντα συσσωρεύονται τα υλικά έκπλυσης του επιφανειακού στρώματος, τα υλικά που προέρχονται από βαθύτερα στρώματα και τα υλικά που σχηματίστηκαν στον ίδιο τον ορίζοντα. Μετακίνηση από τον ορίζοντα Α στον ορίζοντα Β αφορά κυρίως οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, αργίλους και οργανική ύλη. Τα περισσότερα ευδιάλυτα υλικά (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κ.λ.π.) μετακινούνται ακόμη βαθύτερα στον ορίζοντα C. Συνεπώς οι 2 πρώτοι ορίζοντες (Α, Β) αποτελούν το κυρίως έδαφος, το τμήμα δηλαδή του εδαφικού προφίλ που σχηματίστηκε από βιολογικές και ατμοσφαιρικές επιδράσεις. Ο τρίτος ορίζοντας (C) αποτελεί το ελαφρά εξαλλοιωμένο πέτρωμα και ο ορίζοντας (R) αποτελεί το αναλλοίωτο μητρικό πέτρωμα (Τσιραμπίδης, 1993). Κατά τη διαμόρφωση του εδάφους, εξαιτίας της αποσάθρωσης, τα ευκίνητα συστατικά μετακινούνται προνομιακά προς τους κατώτερους ορίζοντες και τα σχετικά ακίνητα συστατικά συγκεντρώνονται στους ανώτερους ορίζοντες (Chesworth, 1973).

5.3. Βαρέα μέταλλα στα εδάφη

Τα ιόντα των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται σ' ένα αρχικό πέτρωμα κατά τις διεργασίες εδαφοποίησης, αποδεσμεύονται και μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά, ανάλογα με το βαθμό αποσάθρωσης. Στη συνέχεια και άλλοι εδαφολογικοί παράγοντες (π.χ. pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής, οργανικά υλικά φυτών) καθορίζουν την τύχη τους. Επίσης επηρεάζονται από εξωτερικούς παράγοντες (καλλιέργειες, καθίζηση, διάβρωση κλπ) με αποτέλεσμα άλλα στοιχεία να συσσωρεύονται στα ανώτερα εδάφη και άλλα να διηθούνται. Στα εδάφη τα μέταλλα εμφανίζονται (Alloway, 1999) κυρίως ως:

- μέρος του αδιάσπαστου μητρικού υλικού ή των δευτερογενών υλικών του εδάφους,
- διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα είτε σε ιοντική μορφή είτε ως ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα,
- ενσωματωμένα σε μικροοργανισμούς φυτικών και ζωικών,
- υλικά καθίζησης μαζί με άλλα συστατικά του εδάφους,

- υλικά προσρόφησης σε θέσεις ιοντοανταλλαγής, όπου το ρόλο των μέσων ιοντοανταλλαγής παίζουν τα οξείδια των μετάλλων, τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη.

Έτσι, οι σημαντικότερες διεργασίες για την κατανομή των βαρέων μετάλλων κατά τη διάπλαση των εδαφών είναι:

- η απελευθέρωση των μετάλλων από το διασπώμενο υλικό, εξαιτίας αποσάθρωσης και
- η αναταξινόμηση και συσσώρευση των προσροφηθέντων μετάλλων από στοιχεία του εδάφους όπως το αργιλικό μέρος, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό (Alloway, 1999).

5.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους

5.4.1. Το pH του εδάφους

Το pH του εδάφους είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, ο οποίος ελέγχει τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων και πολλές άλλες διεργασίες στο έδαφος. Εντούτοις η έννοια του pH δεν είναι τόσο ακριβής για τα εδάφη όπως είναι για τα διαλύματα, λόγω του ετερογενούς χαρακτήρα του, της σχετικά μικρής αναλογίας διαλύματος στους πόρους των στερεών εδαφών και της προσρόφησης του ιόντος του υδρογόνου στη στερεά επιφάνεια. Το pH του εδάφους εξαρτάται από τη μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού η οποία προκαλείται όταν περιοδικά πλημμυρίζουν τα εδάφη. Γενικά οι αναγωγικές συνθήκες προκαλούν αύξηση του pH του εδάφους ενώ οι οξειδωτικές συμβάλλουν στη μείωσή του. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη στα μητρικά πετρώματα του εδάφους μπορεί να προκαλέσει ραγδαία μείωση του pH. Επίσης το pH του εδάφους αυξάνεται με το βάθος σε υγρές περιοχές, όπου γίνεται καθοδική έκπλυση των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στην κατατομή του εδάφους και μειώνεται με το βάθος στο ξηρό περιβάλλον όπου η εξάτμιση συμβάλλει στη συσσώρευση αλάτων στον επιφανειακό ορίζοντα. Γενικά τα ιόντα των βαρέων μετάλλων είναι πιο ευκίνητα σε συνθήκες χαμηλού pH, ενώ η αύξηση του pH μειώνει την κινητικότητά τους (Alloway, 1990).

5.4.2. Οργανικό υλικό του εδάφους

Όλα τα εδάφη περιέχουν οργανικό υλικό σε διαφορετική ποσότητα και διαφορετικό τύπο. Το κολλοειδές οργανικό υλικό του εδάφους έχει σημαντική επίδραση στις χημικές ιδιότητές του, επειδή μπορεί να προσροφά και να συσσωρεύει βαρέα μέταλλα στα εδάφη (Alloway, 1990).

5.4.3. Αργιλικά ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά είναι προϊόντα της αποσάθρωσης των πετρωμάτων και έχουν σημαντική επιρροή και στις φυσικές και στις χημικές ιδιότητες των εδαφών. Η συνεισφορά στις χημικές ιδιότητες του εδάφους οφείλεται στη σχετικά μεγάλη επιφάνειά τους και στη μόνιμα αρνητική φόρτιση της επιφάνειάς τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά μαζί με τη φυλλόμορφη δομή τους, δίνουν στα αργιλικά ορυκτά τη μοναδική ικανότητα να συγκρατούν βαρέα μέταλλα στην επιφάνεια και ανάμεσα στα στρώματά τους. Η υφή του εδάφους εξαρτάται από τα ποσοστά μεριδίων με μέγεθος αργίλου, ιλύος και άμμου που περιέχονται σ' αυτό. Το κλάσμα της αργίλου περιλαμβάνει συστατικά με διάμετρο μικρότερη των 2 μm (Alloway, 1990). Τα λεπτόκοκκα κλάσματα έχουν υψηλότερη τάση προσρόφησης βαρέων μετάλλων από τα χονδρόκοκα. Τα αργιλικά ορυκτά σπάνια υπάρχουν σε καθαρή μορφή στο έδαφος. Συνήθως συνδέονται με οργανικά κολλοειδή και υδροξείδια. Το κολλοειδές αυτό σύμπλεγμα (από οργανικά υλικά και ορυκτά) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της συγκέντρωσης ιόντων στο διάλυμα του εδάφους.

5.4.4. Οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου

Τα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημική συμπεριφορά των μετάλλων στα εδάφη. Τα οξείδια αυτά καθιζάνουν από το διάλυμα στα εδάφη και εμφανίζονται ως:

- α) επίστρωμα στα μόρια του εδάφους, όπου συχνά είναι ανακατεμένα με την άργιλο
- β) πλήρωση των κενών
- γ) σε σφαιροειδείς κονδύλους και συγκρίματα (Alloway, 1990).

Τα οξείδια του μαγγανίου συνήθως άμορφα ή ελάχιστα κρυσταλλωμένα έχουν εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (Valsami – Jones, 2000). Πολύ σημαντική είναι η

ιδιότητά τους να συγκαθιζάνουν και να προσροφούν από τα διαλύματα κατιόντα, όπως Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{4+} , Mo^{3+} , Ni^{2+} , V^{3+} και Zn^{2+} και ανιόντα, όπως HPO_4^{2-} και AsO_4^{3-} . Η επιφανειακή φόρτιση των οξειδίων εξαρτάται από το pH και είναι αρνητική σε αλκαλικές συνθήκες και θετική σε όξινες.

Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες έχουν μεγάλη επίδραση τόσο στην ποσότητα των οξειδίων όσο και στην προσροφητική ικανότητά τους στα εδάφη για πολλά κατιόντα και ανιόντα. Έντονα αναγωγικές συνθήκες προκαλούν διάλυση των οξειδίων και απελευθέρωση των προσροφημένων ιόντων (Alloway, 1990). Ειδικά βακτήρια όπως *Thiobacillus ferrooxidans* και *Metallogenium sp* επίσης συμμετέχουν στην απόθεση των υδροξειδίων του μαγγανίου και του σιδήρου.

5.4.5. Οξείδωση και αναγωγή στα εδάφη

Οι οξειδο-αναγωγικές συνθήκες των εδαφών ποικίλουν και αυτό επηρεάζει κυρίως τα στοιχεία C, N, O, S, Fe και Mn, καθώς και τα Ag, As, Cr, Cu, Hg και Pb (Sposito, 1983). Οι αναγωγικές συνθήκες στα εδάφη πραγματοποιούνται αργά, όμως η ταχύτητα αυξάνεται από τους μικροοργανισμούς που δρουν ως καταλύτες (Sposito and Page, 1985). Μέσω της αναπνοής των μικροοργανισμών, των μεσαίων πανίδων και των ριζών των φυτών, καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα οξυγόνου. Αν το οξυγόνο στο έδαφος αρχίζει να εξαντλείται, όπως συμβαίνει στις πλημμύρες, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί υπερέχουν και τα ευάλωτα στοιχεία (Mn, Cr, Hg, Fe, Cu) βαθμιαία ανάγονται (Sposito and Page, 1985). Με τη μείωση του pH κάτω από ορισμένες τιμές ή του Eh τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου διαλύονται. Τα οξείδια του μαγγανίου όμως διαλύονται ευκολότερα από τα οξείδια του σιδήρου. Με την αύξηση του Eh και του pH τα οξείδια του σιδήρου αποθέτονται πριν από τα οξείδια του μαγγανίου (Rose et al., 1979). Μερικά βαρέα μέταλλα επηρεάζονται άμεσα από τις αναγωγικές συνθήκες. Το θειικό ιόν ανάγεται σε ιόν σουλφιδίου και αυτό οδηγεί στην απόθεση μεταλλικών σουλφιδίων όπως FeS_2 , HgS , CdS , CuS , MnS και ZnS (Sposito and Page, 1985). Όταν οι αναγωγικές συνθήκες προκαλούν διάλυση των υδροξειδίων του μαγγανίου και του αργιλίου και των οξειδίων του σιδήρου, τα μέταλλα που έχουν συγκαθιζάνει μαζί τους απελευθερώνονται στο διάλυμα του εδάφους (Sposito, 1983).

5.5. Προσρόφιση των μετάλλων από το έδαφος

Η πιο σημαντική χημική διαδικασία που επηρεάζει τη συμπεριφορά και τη βιοσυσσίρευση των μετάλλων στα εδάφη είναι η προσρόφιση των μετάλλων της ρευστής φάσης από τη στερεή. Η προσρόφιση ελέγχει την συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων στα εδάφη και στα διαλύματά τους. Στην προσρόφιση των βαρέων μετάλλων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το ρόλο των μέσων ανταλλαγής παίζουν τα οξείδια και υδροξείδια των μετάλλων, τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη. Οι πιο σημαντικές παράμετροι που ελέγχουν την προσρόφιση και την κατανομή των βαρέων μετάλλων μεταξύ του εδάφους και του νερού είναι (Heike, 2004):

- α) ο τύπος του εδάφους
- β) το είδος των μετάλλων
- γ) η συγκέντρωση των μετάλλων
- δ) το pH του εδάφους
- ε) η αναλογία μεταξύ των στερεών και διαλυμένων μαζών
- στ) ο χρόνος επαφής.

Στην προσρόφιση των ιόντων των μετάλλων εμπλέκονται διάφοροι μηχανισμοί όπως ανταλλαγή κατιόντων, ειδική προσρόφιση, συγκαθίζηση και δημιουργία οργανικών συμπλόκων (Alloway, 1990).

Πίνακας 3. Μέταλλα που συγκαθιζάνουν με δευτερογενή ορυκτά στα εδάφη (Alloway, 1990).

ΟΡΥΚΤΟ	ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΟΥ ΣΥΓΚΑΘΙΖΑΝΕΙ ΜΑΖΙ ΤΟΥ
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΤΟΥ Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

5.6. Περιβαλλοντικές συνέπειες από την παρουσία βαρέων μετάλλων

Η αποσάθρωση των εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα μεταλλοφόρων σχηματισμών, μπορεί να επιβαρύνει το έδαφος και τα ιζήματα με τοξικά μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον, τα τελευταία χρόνια, για την εξέταση της γεωχημείας τέτοιων περιοχών. Τα κοιτάσματα των σουλφιδίων και

ιδιαίτερα του σιδηροπυρίτη είναι οι πιο συχνοί κίνδυνοι για το περιβάλλον. Επίσης, επικίνδυνα θεωρούνται όλα τα κοιτάσματα που στη σύστασή τους συμμετέχουν οξείδια του σιδήρου. Οι Blowes and Jambor (1990) περιγράφουν μια τέτοια χαρακτηριστική περίπτωση από το ΒΔ Κεμπέκ του Καναδά. Συγκεκριμένα περιγράφουν ότι μετά από εκμετάλλευση συμπαγούς κοιτάσματος σουλφιδίων τα υπολείμματα της εκμετάλλευσης αποτέθηκαν σε έκταση 40 εκταρίων. Τα υπολείμματα παρέμειναν εκεί και υπέστησαν αποσάθρωση για 40 χρόνια, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένας σχηματισμός που αποτελούνταν , από πάνω προς τα κάτω, από τρεις ζώνες. Η πάνω ζώνη πάχους αρκετών εκατοστών είχε υποστεί πλήρη οξείδωση, η ενδιάμεση ζώνη, όπου η οξείδωση εξελίσσεται και η κατώτερη ζώνη η οποία είχε μείνει αναλλοίωτη. Το νερό στους πόρους αυτού του σχηματισμού παρουσίασε pH μέχρι 2,5, συγκεντρώσεις χαλκού μέχρι 60 ppm, ψευδαργύρου μέχρι 200 ppm, καθώς και χρωμίου και κοβαλτίου αρκετών ppm. Λήφθηκαν μέτρα για την αποκατάσταση της περιοχής τα οποία όμως ήταν καθυστερημένα. Έτσι η επιβάρυνση της περιοχής είχε λάβει ήδη μεγάλες διαστάσεις και η αποκατάσταση ήταν πιο δύσκολη, χρειάστηκε περισσότερο χρόνο και κόστισε πολύ ακριβότερα.

Παρόμοια περίπτωση ρύπανσης του εδάφους είναι γνωστή στον Ελληνικό χώρο από την περιοχή του Λαυρίου. Στο Λαύριο τα κοιτάσματα σουλφιδίων αποτέλεσαν κέντρο συστηματικής εκμετάλλευσης από πολύ παλιά, με αποτέλεσμα να συσσωρευτεί μεγάλος όγκος προϊόντων εξόρυξης και εκμετάλλευσης.

Πίνακας 4. Σύγκριση της περιεκτικότητας των εδαφών του Λαυρίου (Demetriades et al., 1996) σε τοξικά μέταλλα σε σχέση με τη μέση τιμή εδαφών (Siegel, 1974).

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΕΔΑΦΗ ΛΑΥΡΙΟΥ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΕΔΑΦΩΝ
As	222	6
Cd	12	0,06
Cr	368	100
Cu	89	20
Mn	2092	850
Ni	189	40
Pb	2883	10
Zn	1958	50

Γεωχημική έρευνα που έγινε στα εδάφη της ευρύτερης περιοχής του Λαυρίου έδειξε συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα όπως As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn πολύ μεγαλύτερες των συνηθισμένων (Πιν. 4). Η επιβάρυνση οφείλεται σε φαινόμενα αποσάθρωσης και όξινης απορροής από τα πετρώματα, τις μεταλλοφόρες εμφανίσεις και τα συσσωρευμένα κατάλοιπα (Demetriades et al., 1996).

5.7. Συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου

Σε περιοχές με μεταλλευτικές δραστηριότητες παρατηρείται αυξημένη περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων στα εδάφη, με αποτέλεσμα τη ρύπανσή τους. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα εδάφη, στη σκόνη των δρόμων και των σπιτιών, μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της επαφής με το δέρμα εισάγονται άμεσα στον ανθρώπινο οργανισμό. Έμμεσα, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισαχθούν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της κατανάλωσης τροφίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα. Στην περιοχή Villa de la Paz, Μεξικό, όπου το έδαφος και η σκόνη των σπιτιών έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, ως αποτέλεσμα μεταλλευτικής δραστηριότητας, οι μελέτες έδειξαν ότι τα στοιχεία As και Pb είναι βιοδιαθέσιμα και το 100% των παιδιών έχουν υψηλό ποσοστό As στα ούρα και Pb στο αίμα. Τα παιδιά αυτά παρουσίασαν αυξημένες βλάβες στο DNA. Οι βλάβες αυτές συνδέονται άμεσα με ασθένειες όπως ο καρκίνος, οι οποίες προκαλούνται από την καταστροφή ή την παραμόρφωση των κυττάρων (Yanez et al., 2003). Παρόμοια περίπτωση επιβάρυνσης εδάφους με μέταλλα είναι γνωστή στο Λαύριο Αττικής. Η ρύπανση έχει επηρεάσει και τον πληθυσμό της περιοχής, στον οποίο παρατηρήθηκαν αυξημένα ποσοστά Pb στο αίμα και στα δόντια των παιδιών, καθώς και στα ούρα (Demetriadis et al., 1996). Στην ίδια μελέτη αναφέρεται μειωμένη φυτική παραγωγή και πρόωροι θάνατοι ζώων.

Οι Turkdogan et al.(2003) έχουν ανακαλύψει ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (Co, Cd, Pb, Mn, Ni, και Cu) στα φρούτα και τα λαχανικά σχετίζεται με υψηλό ποσοστό καρκίνου του ανωτέρου γαστρεντερικού συστήματος. Οι Lacatusu et al. (1996) αναφέρουν ότι εδάφη και λαχανικά μολυσμένα με Pb και Cd συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση της ανθρώπινης ζωής κατά 8 έως 10 χρόνια. Καταναλώνοντας τρόφιμα μολυσμένα με βαρέα μέταλλα (Pb, Hg, Cd κλπ.) μπορεί να μειωθούν σοβαρά τα αποθέματα του σώματος σε Fe, βιταμίνη C και σε άλλες απαραίτητες ουσίες, με αποτέλεσμα την εξασθένηση του ανοσολογικού συστήματος,

καθυστέρηση της ενδομήτριας ανάπτυξης του εμβρύου, εξασθένηση των ψυχοκοινωνικών ικανοτήτων και σε φαινόμενα ανάλογα του υποσιτισμού (Iyengar and Nair, 2000).

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις το Mn βλάπτει το κεντρικό και περιφερικό νευρικό σύστημα του ανθρώπου προκαλώντας συμπτώματα όμοια με την ασθένεια του Parkinson καθώς και χρόνιες ψυχώσεις. Επίσης επηρεάζει το ήπαρ και τους νεφρούς προκαλώντας οξεία ηπατίτιδα, ηπατική νέκρωση και τοξική νεφροπάθεια (Σιχλετίδης, 1989).

Όταν βρίσκεται σε υψηλές περιεκτικότητες ο χαλκός επηρεάζει τη λειτουργία του ήπατος των ανθρώπων και τους νεφρούς προκαλώντας ηπατικά κοκκιώματα, οξεία νεφρική ανεπάρκεια, τη νόσο του Wilson κλπ. Προκαλεί και διάφορες ασθένειες των ματιών, του αναπνευστικού και του πεπτικού.

Το νικέλιο μπορεί να προκαλέσει ασθένειες στο ήπαρ και τους νεφρούς, όπως ίκτερο, αιματουρία, λευκωματουρία, και οξεία νεφρική ανεπάρκεια. Επηρεάζει το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας ίνωση, πνευμονικό οίδημα, βρογχικό άσθμα κλπ. Επίσης επηρεάζει το δέρμα, τα μάτια και τη μύτη προκαλώντας διάφορες βλάβες.

Οι τοξικές επιδράσεις του βαρίου στον ανθρώπινο οργανισμό εντοπίζονται κυρίως στο καρδιαγγειακό σύστημα, προκαλώντας μαρμαρυγή και αγγειοσπασμούς, καθώς και στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας πνευμοκονίαση και ερεθισμούς. Επίσης, προκαλεί βλάβες στο δέρμα, στα μάτια, στο κεντρικό νευρικό σύστημα και στο πεπτικό σύστημα.

Ο ψευδάργυρος μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των δοντιών, εκζεματοειδή δερματίτιδα, πνευμονικό οίδημα, επηρεάζει το αίμα προκαλώντας αναιμίες, καθώς και τα μάτια προκαλώντας κερατίτιδα και επιπεφυκίτιδα (Σιχλετίδης, 1989).

6. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ανάμεσα στους ρυπαντές των εδαφών, ιδιαίτερη σημασία έχουν τα βαριά μέταλλα που συνήθως πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά. Η παρουσία τους μπορεί να οφείλεται σε φυσικές ή σε ανθρωπογενείς πηγές. Μία περίπτωση φυσικού εμπλουτισμού του εδάφους σε βαρέα μέταλλα είναι η υψηλή συγκέντρωση Ni και Cr κοντά στους σερπεντινίτες (Wilson and Berrow, 1978). Οι σημαντικότερες πηγές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα εδάφη είναι εκείνες που συνδέονται με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως τα μεταλλεία, τα εγκαταλειμμένα ορυχεία, τα χυτήρια μετάλλων, η παραγωγή και χρήση φαρμάκων, τα συντηρητικά ξύλων, η επεξεργασία και διάθεση αποβλήτων κ.λ.π. (Weber and Karczewska, 2004). Σύγχρονοι ερευνητές αναφέρουν ότι στον ανεπτυγμένο κόσμο δεν υπάρχουν πλέον μη μολυσμένα εδάφη (Haygarth and Jones 1992). Πολλά στοιχεία (Cu, Zn, κλπ.) είναι απαραίτητα σε μικροποσότητες για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο, αλλά γίνονται επικίνδυνα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Όταν αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα υπάρχει ο κίνδυνος της ανεπάρκειας. Όταν π.χ. ο Cu είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσει υποχαλκώσεις στα σιτηρά, τα βοοειδή και τα πρόβατα (Thornton and Webb, 1970). Άλλα όμως στοιχεία όπως π.χ. Pb και Hg είναι τοξικά σε κάθε ποσότητα (Αγγελάκης και Βруνιώτης, 2000). Η συγκέντρωση και η κατανομή των τοξικών στοιχείων με το βάθος, μπορεί να αλλάξει σημαντικά μέσω πολλών βιοχημικών και εδαφογενετικών παραγόντων. Όμως η σχέση του εδάφους με το μητρικό πέτρωμα αποτελεί σαφή ένδειξη για την πιθανή περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία (Reaves and Berrow, 1984). Επιπλέον πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι πολλοί βιοχημικοί κύκλοι έχουν επηρεαστεί από την ανθρώπινη δραστηριότητα (Kabata-Pendias, 1993). Λόγω των αντιδράσεων με συγκεκριμένα στοιχεία του εδάφους (Alloway, 1990) και των μηχανισμών με τους οποίους εισέρχονται στο εδαφολογικό περιβάλλον τα τοξικά μέταλλα τείνουν κάτω από κανονικές συνθήκες να έχουν μεγάλη διάρκεια παραμονής και έτσι να κληρονομούνται στο έδαφος (Cotter-Howells and Paterson, 2000). Είναι όμως δυνατόν κάτω από ορισμένες συνθήκες (π.χ. οξειδωτικές ή αναγωγικές) τα τοξικά μέταλλα να γίνουν πολύ ευκίνητα με αποτέλεσμα τα μολυσμένα εδάφη να χαρακτηρισθούν ως «χημικές ωρολογιακές βόμβες» (Stigliani et al., 1991). Επίσης έχει αποδειχθεί ότι συγκεκριμένα μέταλλα μπορούν να διακόψουν τις διεργασίες του

εδάφους επηρεάζοντας τους μικροοργανισμούς του εδάφους (Brookes and McGrath, 1984).

6.1. Αλληλεπίδραση τοξικών μετάλλων στα εδάφη

Όταν τα μέταλλα εισέρχονται στο έδαφος είναι δυνατόν να ξεκινήσουν διεργασίες κλασματικού διαχωρισμού τους ανάμεσα στη στερεή και ρευστή φάση του εδάφους. Αυτές οι αντιδράσεις είναι σημαντικές γιατί μπορούν να μειώσουν πολύ τη συγκέντρωση των μετάλλων και συνεπώς να μειώσουν και την επίδραση τους στα βιολογικά συστήματα, αλλά και την κινητικότητα τους στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα (McBride, 1991). Ο διαχωρισμός των διαλυμένων μετάλλων σε στερεή και ρευστή φάση είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως χημικές αντιδράσεις, συστατικά του εδάφους και φυσικοχημικές ιδιότητες (pH, Eh, ιοντικό δυναμικό).

6.1.1. Αλληλεπίδραση ορυκτών-βαρέων μετάλλων

Τα ορυκτά μπορούν να παίζουν διάφορο ρόλο στον έλεγχο της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων. Έτσι λοιπόν (Valsami-Jones, 2000) τα ορυκτά μπορεί:

α) να είναι πηγή ρύπανσης, απελευθερώνοντας, ενδεχομένως τοξικά στοιχεία στο περιβάλλον της διάλυσης

β) να ελέγχουν τα τοξικά στοιχεία μέσω επιφανειακών αλληλεπιδράσεων όπως ανατρεπόμενης επιφανειακής έλξης (προσρόφηση) ή με πιο μόνιμη διαδικασία της ετερογενούς καθίζησης (π.χ. παρακινούμενη από την επιφάνεια των ορυκτών)

γ) να σχηματίζουν ομοιογενείς στερεούς κρυστάλλους (π.χ. απευθείας από το διάλυμα) και σχηματίζοντας σταθερή φάση να συλλαμβάνουν τα τοξικά μέταλλα στην πρόσφατα σχηματισμένη δομή των ορυκτών

δ) να ελκύουν ή να απελευθερώνουν τα τοξικά μέταλλα από την δομή τους, μέσω ανταλλαγής ιόντων με το διάλυμα.

Αυτές οι αντιδράσεις κατά βάση ελέγχονται από την επιφάνεια των ορυκτών, η οποία είναι το μέσον ανταλλαγής με τον αέρα, το νερό, τα οργανικά ή ανόργανα μόρια και τους οργανισμούς. Οι ιδιότητες της επιφάνειας των ορυκτών είναι τόσο διαφορετικές από το εσωτερικό τους που η επιφάνεια θεωρείται ξεχωριστή οντότητα. Λόγω της διάσπασης της τρισδιάστατης διάταξης του κρυσταλλικού πλέγματος στην

επιφάνεια των ορυκτών γίνεται αλλαγή στις ιδιότητες των επιφανειακών ιόντων. Το αποτέλεσμα είναι η επιφανειακή ηλεκτροστατική φόρτιση, εξαιτίας της απομάκρυνσης ιόντων της επιφάνειας όταν το ορυκτό έρχεται σε επαφή με το νερό. Οι ατέλειες του εσωτερικού κρυσταλλικού πλέγματος και η επιφανειακή προσρόφηση συμβάλουν επίσης στη επιφανειακή φόρτιση. Η φόρτιση αυτή κάνει τις επιφάνειες των ορυκτών να έχουν την ικανότητα αντίδρασης. Η αντιδραστικότητα επηρεάζεται και από το pH της ρευστής φάσης, τη θερμοκρασία, τη σύσταση του διαλύματος, το μέγεθος των μορίων και την κρυστάλλωση (Valsami-Jones, 2000).

6.1.2. Αλληλεπίδραση οργανισμών-βαρέων μετάλλων

Όταν τα μέταλλα εισέρχονται στο έδαφος, εκτός από χημικές, ξεκινάνε και βιολογικές διεργασίες στις οποίες οι μικροοργανισμοί, καθώς και η πανίδα και η χλωρίδα επηρεάζουν τη συμπεριφορά των μετάλλων. Μικροβιολογική βιομετατροπή, όπως οξείδωση και αναγωγή, μεθυλίωση και αεριοποίηση, δημιουργία χηλικών ενώσεων με οργανικά σύμπλοκα και βιοακινητοποίηση είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που προκαλούν αλλαγή στα χαρακτηριστικά και την κινητικότητα των μετάλλων (Weber and Karczewska, 2004). Τα φυτά έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν και να συσσωρεύουν μέταλλα μέσω των ριζών. Πολλές φορές εμπλέκεται και η μικροβιολογική και βιοχημική δραστηριότητα, η οποία δίνει την δυνατότητα των ριζών να κινητοποιήσουν ορισμένα μέταλλα δυνατά προσροφημένα στο έδαφος, μέσω οξείδωσης, αναγωγής ή σχηματισμού οργανικών συμπλόκων. Η συσσώρευση μετάλλων στα φυτά εξαρτάται περισσότερο από τις φυσιολογικές ιδιότητες της καλλιέργειας και από την κινητικότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του εδάφους, παρά από την συνολική συγκέντρωση στοιχείων. Τα βαρέα μέταλλα κατανέμονται στα διάφορα μέρη των φυτών. Η ταχύτητα και η έκταση της μετακίνησης στο φυτό εξαρτάται από την συγκέντρωση του μετάλλου, το μέρος του φυτού και την ηλικία του (Alloway, 1990).

6.2. Αποδεκτά όρια συγκέντρωσης μετάλλων

Η υψηλή περιεκτικότητα τοξικών και βαρέων μετάλλων στα εδάφη επηρεάζει άμεσα καλλιέργειες και ζώα και έμμεσα τον ίδιο τον άνθρωπο ρυπαίνοντας τα υπόγεια ύδατα και μπαίνοντας στην τροφική αλυσίδα. Για να αποφεύγεται αυτός ο

κίνδυνος, τα κράτη σε όλο τον κόσμο, καθώς και οργανισμοί παγκόσμιας αποδοχής έχουν θεσπίσει όρια για τη συγκέντρωση τέτοιων μετάλλων, ανάλογα με τη χρήση των ιζημάτων και των εδαφών. (Πιν. 5, 6, 7, 8, 9)

Πιν. 5. Συγκεντρώσεις και όρια ανοχής μετάλλων σε καλλιεργήσιμα εδάφη (Kloke 1980)

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΣΥΝΗΘΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ σε ppm	ΜΕΓΙΣΤΟ ΕΠΙΤΡΕΠΤΟ ΟΡΙΟ σε ppm
As	2-20	20
Cd	0,1-1	3
Cr	2-50	100
Co	1-10	50
Cu	1-20	100
Ga	<5-10	10
Pb	0,1-20	100
Ni	2-50	50
U	<0,1-1	5
V	10-100	50
Zn	3-50	300
Zr	<10-300	300

Πιν. 6. Ανώτερα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα εδάφη (σε ppm), σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο (1983), (από Νταρλαγιάνης, 2001).

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΝΩΤΕΡΟ ΟΡΙΟ
Cd	0,8
Cr	75
Co	25
Cu	50
Pb	50
Hg	0,8
Mo	5
Ni	50
Zn	200

Η Ολλανδική κυβέρνηση έχει καθορίσει τρία επίπεδα αναφοράς για την συγκέντρωση τοξικών στοιχείων στα εδάφη. Σύμφωνα με τα όρια αυτά (Πιν. 7) τα εδάφη που ανήκουν στην ομάδα Α δεν παρουσιάζουν πρόβλημα, αυτά που ανήκουν στην ομάδα Β πρέπει να ερευνηθούν περαιτέρω για να διαπιστωθεί αν για τις συγκεκριμένες συνθήκες απαιτείται να ληφθούν επιπλέον μέτρα και τέλος για όσα ανήκουν στην ομάδα Γ πρέπει να ληφθούν αμέσως περιβαλλοντικά μέτρα (Ewers,

1988). Για τον καθορισμό των επιπέδων αυτών, για ορισμένα στοιχεία, λαμβάνονται σοβαρά υπόψη τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των εδαφών όπως το ποσοστό ιλύος, καθώς και το ποσοστό οργανικής ύλης σ' αυτά.

Πιν. 7. Επίπεδα αναφοράς για τη συγκέντρωση τοξικών στοιχείων στα εδάφη. **A:** εδάφη μη μολυσμένα, **B:** εδάφη στα οποία απαιτείται έρευνα ανά περίπτωση, **Γ:** εδάφη στα οποία απαιτείται άμεση λήψη περιβαλλοντικών μέτρων. l = ποσοστό ιλύος, h = ποσοστό οργανικής ύλης στο έδαφος

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	A (ppm)	B (ppm)	Γ(ppm)
As	$15+0,4(l+h)$	30	50
Ba	200	400	2000
Ca	$0,4+0,007(l+3h)$	5	20
Co	20	50	300
Cu	$15+0,6(l+h)$	100	500
Cr	$50+2l$	250	800
Pb	$50+l+h$	150	600
Hg	$0,2+0,0017(2l+h)$	2	10
Mo	10	40	200
Ni	$10+l$	100	500
Sn (Tin)	20	50	300
Zn	$50+1,5(2l+h)$	500	3000

Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα καθορισμού ορίων ρύπανσης των εδαφών αποτελεί η περίπτωση των εργοστασίων παραγωγής αερίου στο Λονδίνο (Πιν. 8).

Πιν. 8. Kelly οδηγία (πρώην GLC) για επιβαρυμένα εδάφη, ειδικά βελτιωμένη για τις περιοχές εργοστασίων παραγωγής αερίου στο Λονδίνο (<http://www.contamonedland.co.uk/std-guid>)

Μέταλλο	Μη επιβαρυμένα εδάφη	Ελαφρά επιβαρυμένα εδάφη	Επιβαρυμένα εδάφη	Βαριά επιβαρυμένα εδάφη	Πολύ βαριά επιβαρυμένα εδάφη
Ba	0-500	500-1000	1000-2000	2000-1,0%	>1,0%
Cr	0-100	100 - 200	200- 500	500-2500	> 2500
Cu	0-100	100 - 200	200 - 500	500 - 2500	> 2500
Pb	0-200	200 - 500	500-1000	1000 - 5000	> 5000
Mn	0-500	500-1000	1000-2000	2000-10000	>10000
Ni	0 - 20	20 - 50	50 - 200	200-1000	> 1000
Zn	0-250	250 - 500	500-1000	1000-5000	> 5000

Μέσα στα εδάφη ζουν πολλοί και διάφοροι μικροοργανισμοί. Ανάλογα με το βαθμό επιβάρυνσης του εδάφους είναι δυνατό ορισμένοι από αυτούς να μην μπορούν να επιβιώσουν. Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων που καθιστούν το έδαφος επικίνδυνο για το 10% και για το 50% των διάφορων μικροοργανισμών που ζουν σε αυτό.

Πιν.9. Επικινδυνότητα σε επιβαρημένα με βαρέα μέταλλα εδάφη για μικροοργανισμούς που ζουν σε αυτά. (Urzelai et al., 2000)

ΜΕΤΑΛΛΟ	Επικίνδυνο έδαφος για το 50% των μικροοργανισμών	Επικίνδυνο έδαφος για το 10% των μικροοργανισμών
As	35	23
Cd	18	0,8
Co	30	20
Cu	250	24
Cr	75	53
Ni	280	40
Zn	840	106
Pb	330	44

6. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει λεπτομερέστερη αναφορά στα μεταλλικά στοιχεία Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr και Zn, τα οποία αναλύθηκαν στην έρευνα αυτή, για να φανεί η σημασία τους στην περιοχή μελέτης.

7.1. Βάριο

Η μέση περιεκτικότητα του βαρίου στο γήινο φλοιό είναι 390 ppm. Το Ba^{2+} ($r=1,34\text{\AA}$) παγιδεύεται στα κρυσταλλικά πλέγματα των καλιούχων ενώσεων, διότι έχει υψηλότερο ηλεκτρικό φορτίο και παρόμοια ακτίνα με το K ($r=1,33\text{\AA}$) (Θεοδωρίκας, 1997). Η μέση τιμή του στα πυριγενή πετρώματα είναι 425 ppm, στους σχιστόλιθους 580 ppm και στα ανθρακικά πετρώματα 10 ppm. **Στα μη επιβαρυνόμενα εδάφη οι τιμές του Ba είναι 200 ppm** (Ολλανδική οδηγία). Επιβαρυνμένα που πρέπει να ερευνηθούν περαιτέρω θεωρούνται τα εδάφη με περιεκτικότητα σε Ba πάνω από 400 ppm (Ewers, 1988).

7.2. Κοβάλτιο

Η μέση τιμή του Co στο γήινο φλοιό είναι 18 ppm. Επειδή το Co^{2+} ($r = 0,72\text{\AA}$) έχει ίδια ακτίνα ιόντος και ίδιο ηλεκτρικό φορτίο με τον Fe^{2+} ($r = 0,74\text{\AA}$) μπορεί να συγκαλυφθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του Fe. Επίσης λόγω της παραπλήσιας ακτίνας ιόντος του Co^{2+} με εκείνη του Mg^{2+} ($r = 0,66\text{\AA}$) το μεγαλύτερο ποσοστό του κοβαλτίου απομακρύνεται από το μάγμα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ολιβίνη $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Θεοδωρίκας, 1997). Η μέση τιμή του Co για πυριγενή πετρώματα είναι 25 ppm, για σχιστόλιθους 19 ppm, για ασβεστόλιθους και ψαμμίτες 0,1 ppm και 0,3 ppm αντίστοιχα (Turekian and Wedepohl, 1961). Στα εδάφη η μέση περιεκτικότητα του Co είναι 8 ppm (Bowen, 1979). **Το μέγιστο επιτρεπτό όριο του Co στα καλλιεργήσιμα εδάφη είναι 50 ppm** (Kloke, 1980), ενώ σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο 25 ppm. Στα ελαφρώς όξινα και ουδέτερα εδάφη το Co είναι αδιάλυτο και ακίνητο και συσσωρεύεται κοντά στο μητρικό πέτρωμα (Cholacova, 2002).

7.3. Χρώμιο

Η μέση περιεκτικότητα του Cr στο φλοιό της γης είναι 100 ppm. Απομακρύνεται από το μάγμα στα πρώτα στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης ως χρωμίτης. Το Cr απαντά επίσης στους πυρόξενους και περισσότερο σ' εκείνους που βρίσκονται στα υπερβασικά πετρώματα (Θεοδωρίκας, 1997). Η μέση περιεκτικότητά του στα πυριγενή πετρώματα είναι 150 ppm, στους σχιστόλιθους 80 ppm, στους ασβεστόλιθους 11 ppm και στους ψαμίτες 35 ppm. Συνήθως το Cr στα εδάφη βρίσκεται σε περιεκτικότητες 11-78 ppm (Brownlow, 1984). **Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη έχει προταθεί το όριο των 100 ppm** (Kloke, 1980) ή 75 ppm (Πιν.6) σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο. Η συμπεριφορά του Cr στα εδάφη επηρεάζεται πολύ από τις συνθήκες του περιβάλλοντος που βρίσκεται. Το τρισθενές Cr είναι πολύ ευκίνητο στα όξινα εδάφη (μέχρι pH 5,5), ενώ το εξασθενές χρώμιο (που είναι ιδιαίτερα τοξικό) είναι πολύ ευκίνητο και στα όξινα και στα αλκαλικά εδάφη (Barlett and Kimble, 1976).

7.4. Μαγγάνιο

Η μέση σύσταση του φλοιού της γης σε μαγγάνιο είναι 950 ppm (Siegel 1974). Το μαγγάνιο αντικαθιστά το δισθενή σίδηρο στα πυριγενή πετρώματα, όπου η μέση περιεκτικότητα του είναι 950 ppm. Οι περιεκτικότητες που παρουσιάζουν άλλα πετρώματα είναι: οι σχιστόλιθοι 850 ppm, και τα ανθρακικά πετρώματα 1100 ppm.

Το Mn είναι στοιχείο ευρέως διαδομένο στη φύση και περιέχεται σε περισσότερα από εκατό (100) ορυκτά. Η μέση περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι 850 ppm. Εκεί βρίσκεται κυρίως ως οξειδία και υδροξειδία. Υψηλότερη περιεκτικότητα μαγγανίου έχουν τα εδάφη που αναπτύσσονται σε πετρώματα πλούσια σε σίδηρο. Συχνά συσσωρεύεται στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους όπου προσροφάται από το οργανικό υλικό (Kabata-Pendias, 1993). **Επιβαρυμένα θεωρούνται εδάφη με περιεκτικότητα του μαγγανίου 1000-2000 ppm και βαριά επιβαρυμένα με περιεκτικότητες μεγαλύτερες των 2000 ppm (Kelly Guidelines).** Το μαγγάνιο μπορεί να είναι ζημιογόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα σε όξινα εδάφη (WEC, 1989). Συσσωρεύεται στα όργανα τόσο των ανθρώπων, όσο και των ζώων, καθώς και στο περιβάλλον.

7.5. Μόλυβδος

Η μέση περιεκτικότητα του Pb στο γήινο φλοιό είναι 15 ppm. Τα διάφορα πετρώματα παρουσιάζουν τις εξής περιεκτικότητες σε Pb: Πυριγενή πετρώματα 13 ppm, ανθρακικά πετρώματα 9 ppm, σχιστόλιθοι 20 ppm, ψαμμίτες 7 ppm (Turekian and Wedepohl, 1961). Στα εδάφη η μέση περιεκτικότητα του μολύβδου κυμαίνεται μεταξύ 2 και 6 ppm. Τα εδάφη κατά κανόνα αντανακλούν τις συγκεντρώσεις των μητρικών πετρωμάτων. Λόγω της ατμοσφαιρικής απόθεσης, τα ανώτερα στρώματα του εδάφους, περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά Pb από τα κατώτερα. Ο μόλυβδος είναι από τα πιο δυσκίνητα μέταλλα στα εδάφη. Προσροφάται έντονα από τα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου και του σιδήρου, από τα αργιλικά ορυκτά αλλά και από τα οργανικά υλικά (Heike, 2004). Ο χρόνος, που η ποσότητα του μολύβδου στα εδάφη μειώνεται στο ήμισυ είναι 740-5900 χρόνια (Kitagishi and Yamane, 1981). **Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη (Πιν.5) έχει προταθεί ως όριο ασφαλείας τα 100 ppm** (Kloke 1980) .

Ο Pb είναι ένα αρκετά βλαβερό στοιχείο, συσσωρεύεται στο περιβάλλον και εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα. Είναι καρκινογόνο και επικίνδυνο στην αναπαραγωγή.

7.6. Νικέλιο

Η μέση περιεκτικότητα του φλοιού της γης σε Ni είναι 45 ppm (Wedepohl, 1991), των πυριγενών πετρωμάτων 75 ppm, των ανθρακικών πετρωμάτων 20 ppm, και των ψαμμιτών 2 ppm. Κύρια πηγή εκμετάλλευσής του αποτελούν τα κοιτάσματα σουλφιδίων (νικελιούχοι μαγνητοπυρίτες) και οξειδίων (λατερίτες). Η μέση περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι 40 ppm (Виноградов, 1962). Η περιεκτικότητα του Ni στα εδάφη συνδέεται κυρίως με τα υπερβασικά πετρώματα. Στη διαδικασία της αποσάθρωσης συνδέεται με τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Η διαλυτότητά του είναι αντιστρόφως ανάλογη με τις τιμές του pH (Bloomfield, 1981). **Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα εδάφη ανέρχεται στα 50 ppm** (Πιν. 5).

Ο ανθρώπινος οργανισμός επιβαρύνεται σε Ni κυρίως από την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων, σε μικρότερο βαθμό από το μολυσμένο νερό και την εισπνοή μολυσμένου αέρα. Εισέρχεται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά μέσω των

πετρωμάτων και των εδαφών, από το βιολογικό κύκλο, από την ατμόσφαιρα, αλλά κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες και τα κατάλοιπά τους.

7.7. Ψευδάργυρος

Η μέση τιμή του Zn στο φλοιό της γης είναι περίπου 70 ppm. Οι περιεκτικότητες που παρουσιάζουν μερικά πετρώματα είναι: πυριγενή πετρώματα 70 ppm, ανθρακικά πετρώματα 20 ppm, σχιστόλιθοι 95 ppm και ψαμμίτες 16 ppm. Τα κύρια κοιτάσματα παραγωγής του Zn αποτελούν τα σουλφίδια σφαλερίτης και βουρτσίτης, καθώς και τα προϊόντα οξείδωσής τους ο σμιθσωνίτης και ο ημιμορφίτης. Η περιεκτικότητα σε μη μολυσμένα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 10 και 300 ppm. **Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα εδάφη, σύμφωνα με τον Kloeke (1980), είναι 300 ppm (Πιν. 5), ενώ σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο 200 ppm (Πιν. 6).** Ο ψευδάργυρος χαρακτηρίζεται ως το πιο ευκίνητο βαρύ μέταλλο (Cholakova, 2002). Προσροφάται εύκολα από τα οργανικά υλικά. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο ψευδάργυρος είναι τοξικό στοιχείο, το οποίο ρυπαίνει το περιβάλλον.

7.8. Χαλκός

Η μέση περιεκτικότητα του Cu στο φλοιό της γης είναι περίπου 31 ppm (Wedepohl, 1991). Στα πυριγενή πετρώματα είναι 55 ppm, στους σχιστόλιθους 45 ppm, και στους ψαμμίτες και τα ανθρακικά πετρώματα περίπου 4 ppm. Στα ξερά εδάφη η περιεκτικότητά του είναι 20-30 ppm. **Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο του Cu στα εδάφη είναι 100 ppm (Kloeke, 1980).** Ο Ελβετικός Νόμος για την προστασία του περιβάλλοντος, που καθορίζει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια περιεκτικότητας για εδάφη, καθορίζει ως όριο τα 50 ppm. Στα εδάφη ο χαλκός είναι συγκεντρωμένος στα ορυκτά της αργίλου. Ο χαλκός τείνει να συσσωρεύεται στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους και αυτό συνδέεται κυρίως με την βιοσυσσώρευσή του.

Ο χαλκός είναι φυτοτοξικός, όταν το έδαφος είναι μολυσμένο και προκαλεί αναιμία στα κατοικίδια ζώα (Cholakova, 2002).

7.9. Στρόντιο

Η τιμή του Sr στο φλοιό της γης είναι 390 ppm. Το Sr μπορεί να αντικαταστήσει το ασβέστιο ή το κάλιο στα πυριγενή πετρώματα, κυρίως στα

κρυσταλλικά πλέγματα των πλαγιокλάστων και των καλιούχων αστρίων (Θεοδωρίκας, 1997). Η μέση συγκέντρωσή του στα πυριγενή πετρώματα είναι 375 ppm, στους σχιστόλιθους 300 ppm, 610 ppm στα ανθρακικά πετρώματα και 20 ppm στους ψαμμίτες (Turekian and Wedepohl, 1961). Η μέση περιεκτικότητά του στα εδάφη είναι 240 ppm.

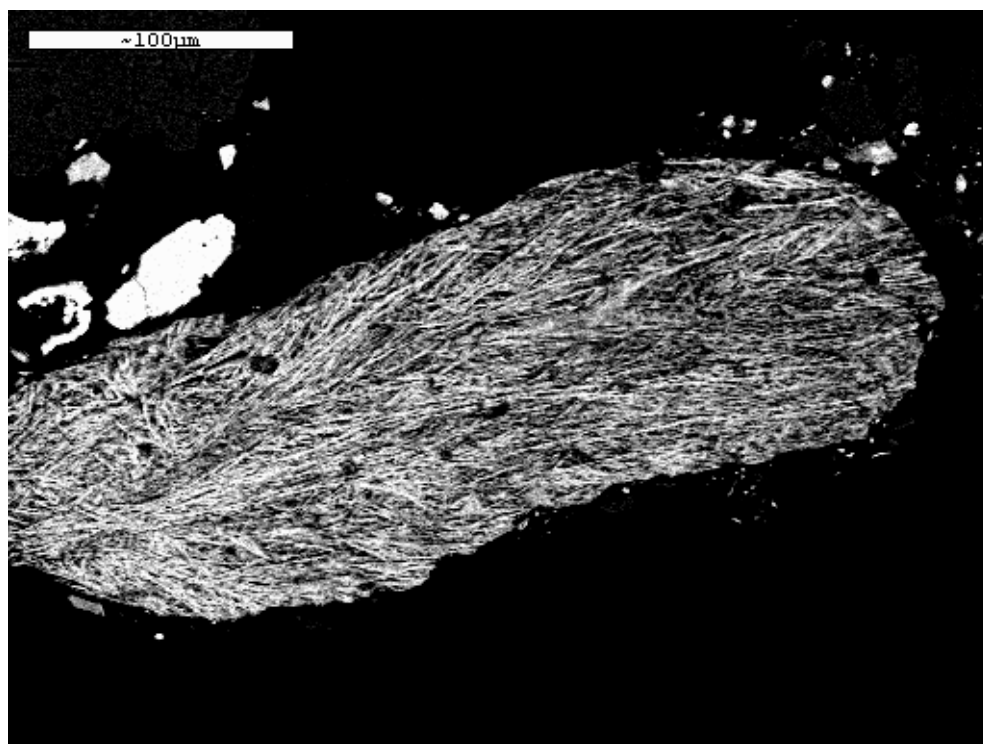
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

8.1. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης

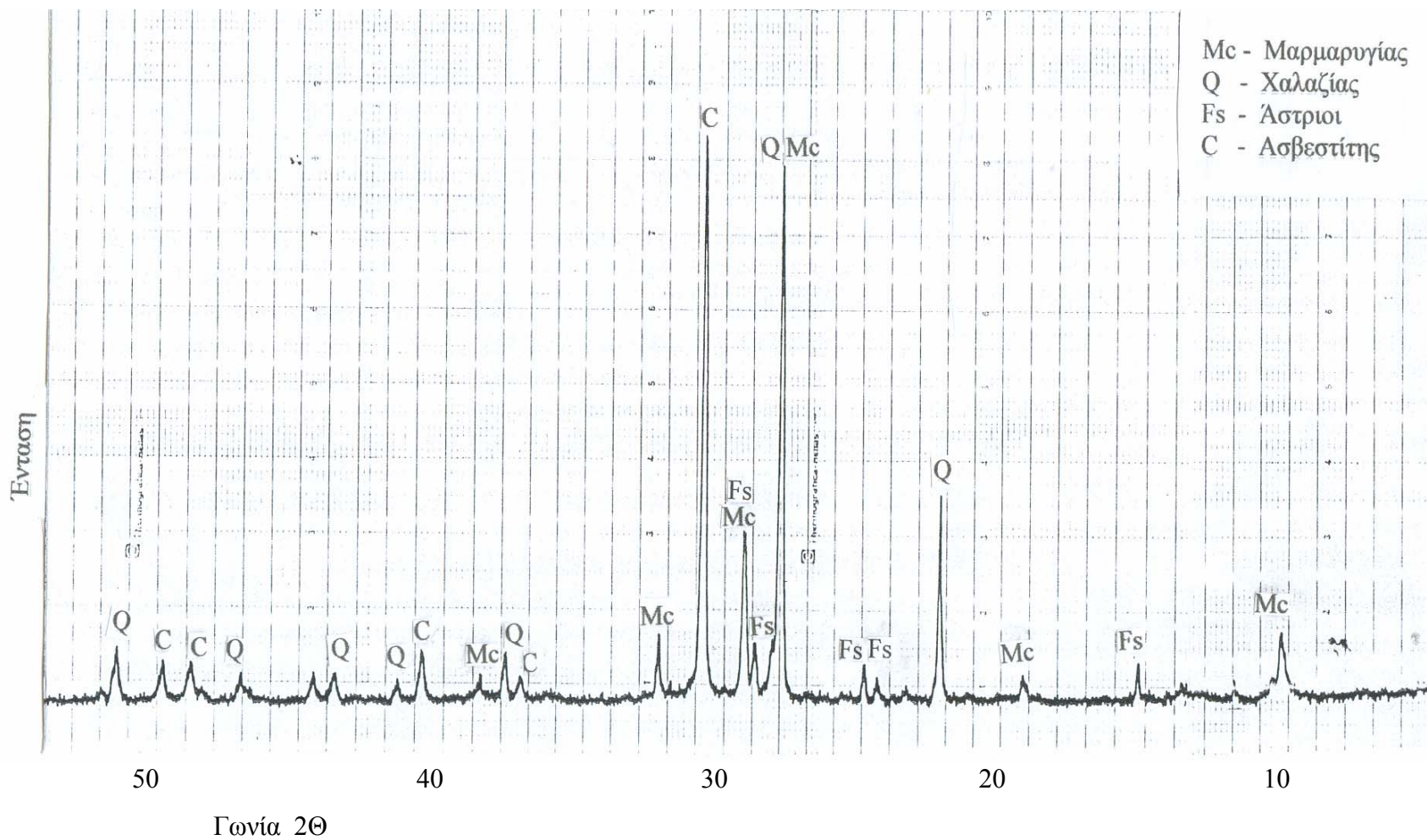
Η ορυκτολογική αναγνώριση των ιζημάτων, που έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ, έδειξε ότι τα επικρατέστερα μη μεταλλικά ορυκτά είναι χαλαζίας, μαρμαρυγίες, άστριοι και ασβεστίτης. Χαρακτηριστικό διάγραμμα ακτίνων Χ με την κύρια ορυκτολογία των ιζημάτων δίνεται στο Σχήμα 6. Τα ορυκτά του μαγγανίου δεν φάνηκαν λόγω της μικροκρυσταλλικής δομής τους. Τα ορυκτά αυτά μελετήθηκαν με μικροσκόπιο ανακλωμένου φωτός και SEM.

8.2. Μελέτη των ιστολογικών χαρακτηριστικών των ορυκτών του μαγγανίου με SEM.

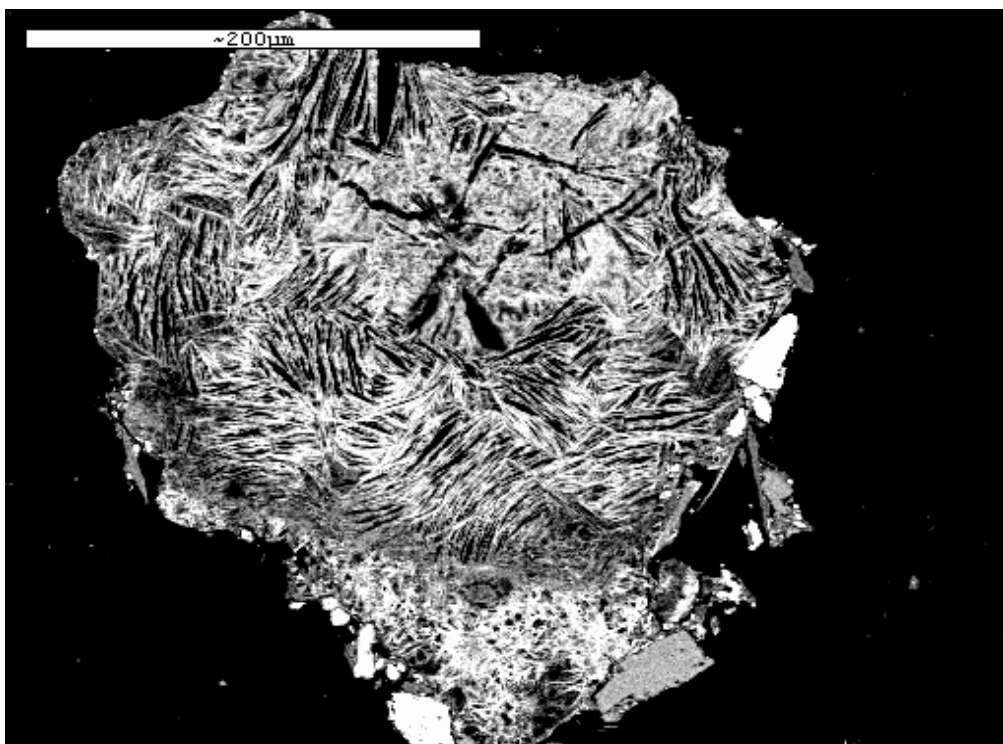
Από την έρευνα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) στιλπνών τομών, έγινε δυνατή η ταυτοποίηση ορισμένων ορυκτών του μαγγανίου με βάση τα μορφολογικά – ιστολογικά τους χαρακτηριστικά, αλλά και τη χημική τους ανάλυση. Τα επικρατέστερα ορυκτά μαγγανίου στα ιζήματα ήταν ο τοντοροκίτης, μπιρνεσσίτης και πυρολουσίτης, των οποίων χαρακτηριστικές εικόνες δίνονται στις φωτογραφίες 4-9.



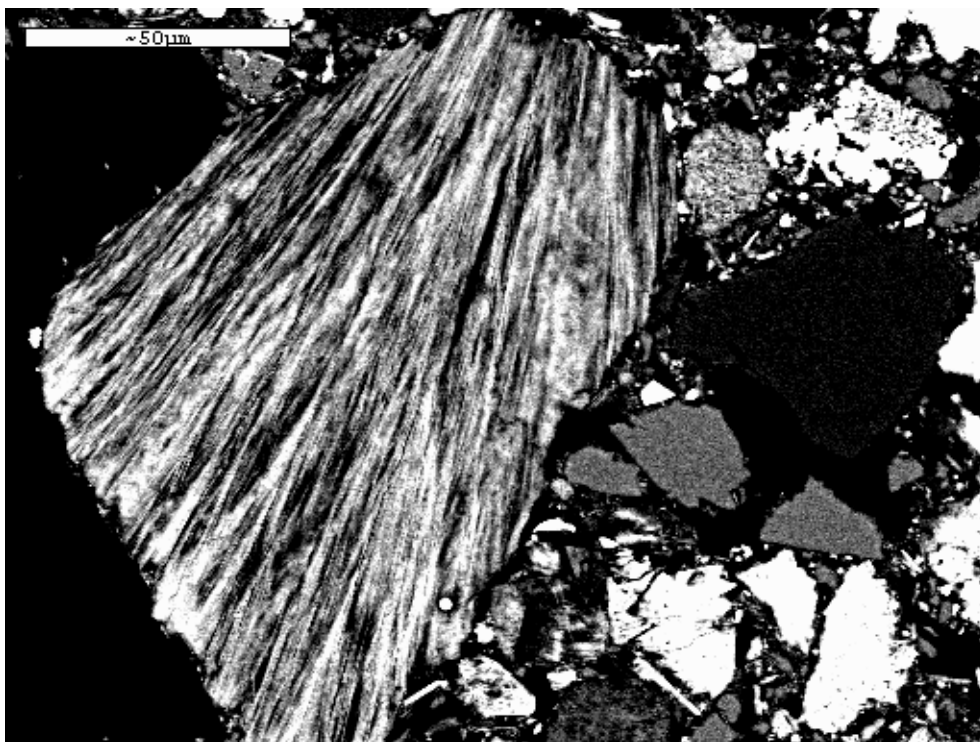
Φωτ. 4. Μικροφωτογραφία με SEM κόκκου μαγγανιούχου μεταλλεύματος που αποτελείται από ινώδους μορφής τοντοροκίτη στα ιζήματα Ξηροπόταμου.



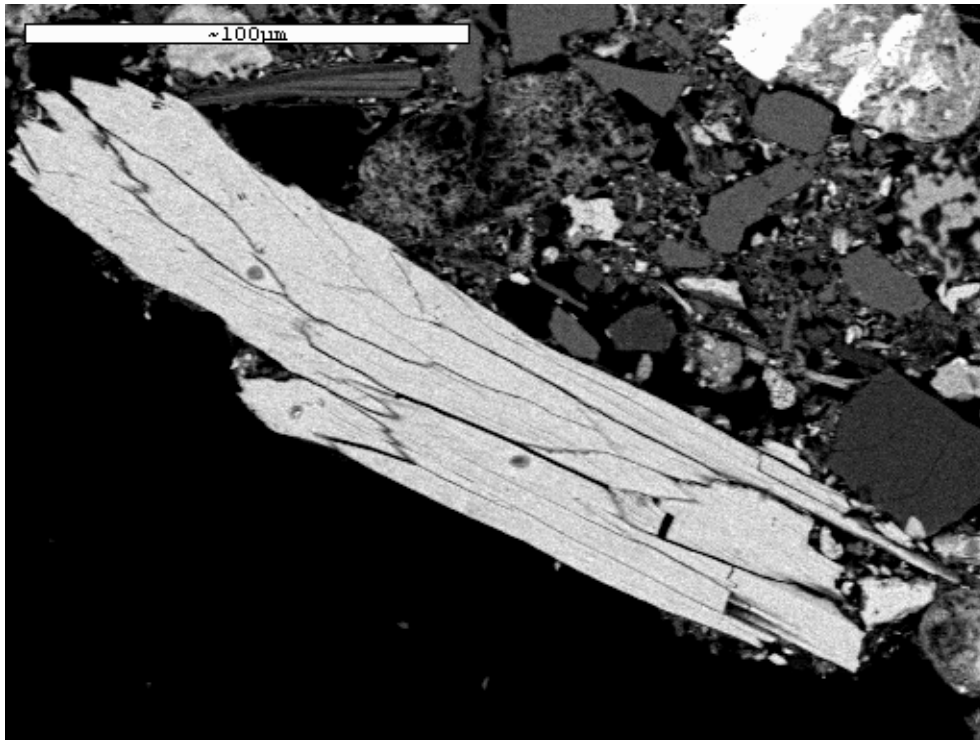
Σχήμα 6. Χαρακτηριστικό διάγραμμα ακτίνων - X όπου φαίνονται οι ανακλάσεις των ορυκτών των ιζημάτων του Ξηροποτάμου



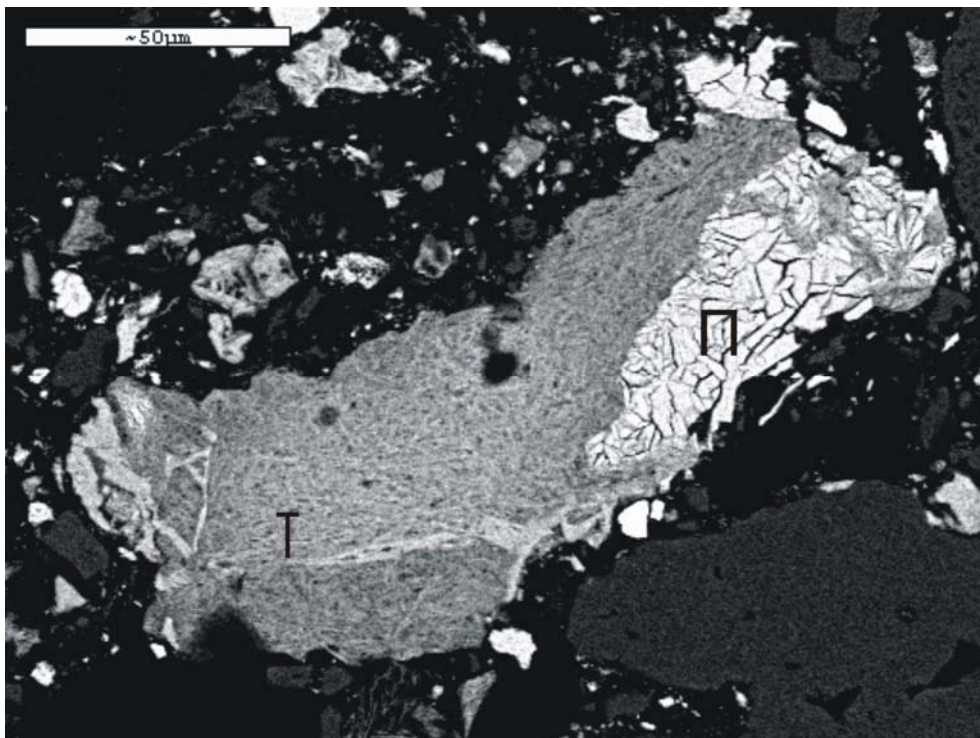
Φωτ. 5. Μικροφωτογραφία με SEM ινώδους μορφής τοντοροκίτη.



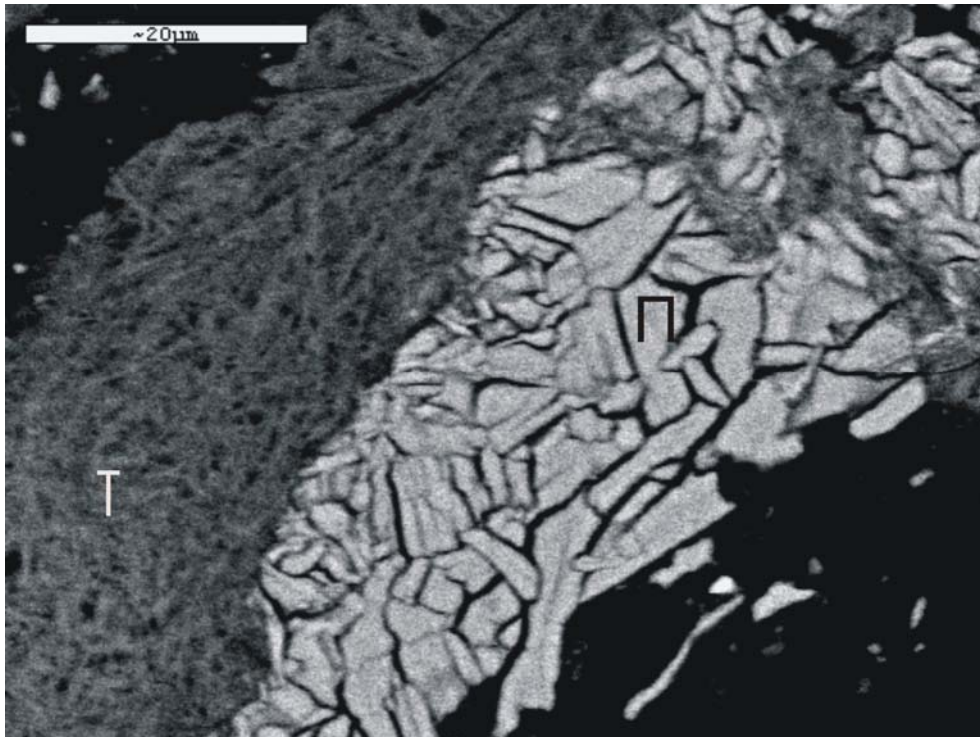
Φωτ. 6. Μικροφωτογραφία με SEM όπου φαίνεται η ριπιδοειδής ανάπτυξη ινώδους τοντοροκίτη.



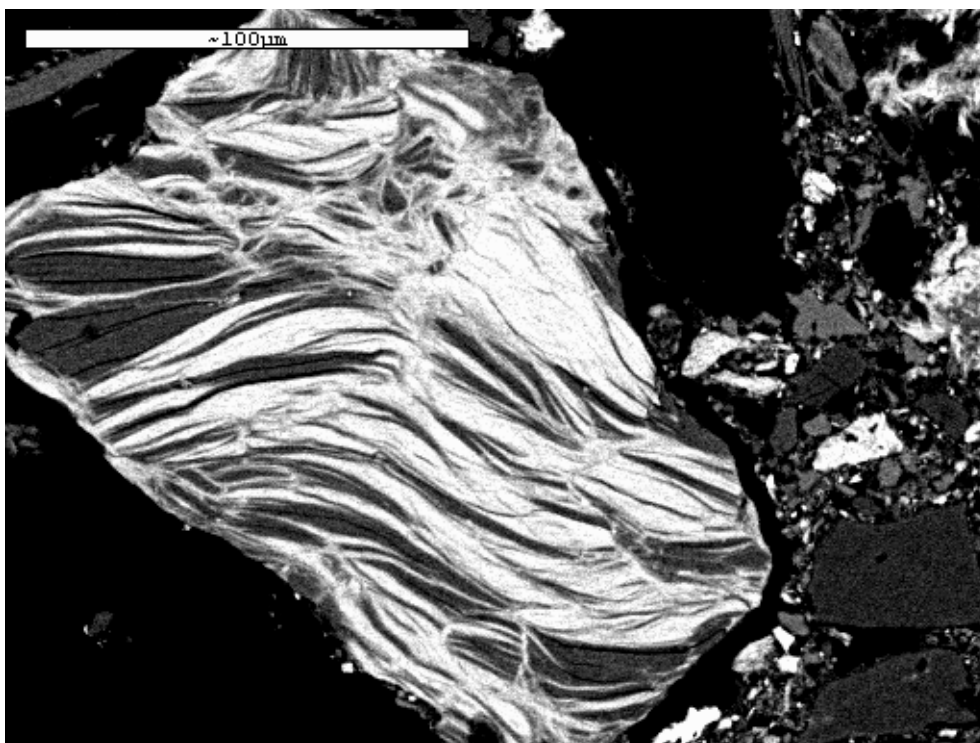
Φωτ. 7. Μικροφωτογραφία με SEM σε επιμήκεις κρυστάλλους πυρολουσίτη.



Φωτ. 8. Μικροφωτογραφία με SEM που δείχνει την έναρξη αντικατάστασης τοντοροκίτη (T) από πυρολουσίτη (Π) με τα χαρακτηριστικά σπασίματα.



Φωτ. 9. Ίδια με την Φωτ. 7. σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.



Φωτ. 10. Μικροφωτογραφία με SEM μπιρνεσσίτη με χαρακτηριστική φυλλώδη δομή.

8.3. Χημική σύσταση των ορυκτών του μαγγανίου

Η χημική ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροανλυτή των ορυκτών του μαγγανίου είχε ως στόχο τη διαπίστωση της πιθανής παρουσίας των στοιχείων Ba, Cu, Ni, Sr, Pb και Zn στο πλέγμα τους. Όπως αναφέρουν οι Michailidis et al. (1997) έχουν βρεθεί αρκετά ορυκτά του μαγγανίου στην ευρύτερη μεταλλοφόρο περιοχή της Δράμας στα οποία μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο πλέγμα τους. Στις αναλύσεις που έγιναν σε κόκκους μαγγανιούχων ορυκτών από τα ιζήματα της περιοχής μελέτης επιβεβαιώθηκε η παρουσία αρκετών ιχνοστοιχείων στο πλέγμα τους (Πιν. 10), έτσι ώστε αυτά να αποτελούν oligοστοιχεία ή κύρια στοιχεία στη συστασή τους: BaO μέχρι 0,9%, CuO μέχρι 2%, PbO μέχρι 29,8%, ZnO μέχρι 15% και NiO μέχρι 0,3%.

8.4. Χημική σύσταση των ιζημάτων

8.4.1. Κύρια στοιχεία

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των ιζημάτων με τη μέθοδο της AAS για τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία, δίνονται στους Πίνακες 11 και 12 αντίστοιχα. Οι αναλύσεις κύριων στοιχείων των ιζημάτων δείχνουν τα εξής (Πιν. 11):

α) Αρκετά υψηλές τιμές MnO που οφείλονται στην αυξημένη παρουσία των ορυκτών του μαγγανίου στα ιζήματα.

β) Υψηλές τιμές SiO₂, Al₂O₃ και αλκαλίων (K, Na) που οφείλονται στην αυξημένη παρουσία των ορυκτών χαλαζία και αστρίων και σε μικρότερο βαθμό στην παρουσία μαρμαρυγιών.

γ) Υψηλά ποσοστά CaO που οφείλονται κυρίως στο μεγάλο ποσοστό του ασβεστίτη.

8.4.2. Ιχνοστοιχεία

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα της περιοχής μελέτης παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές (Πιν.12). Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα σε βάριο είναι 542 ppm με ελάχιστη περιεκτικότητα 331 και μέγιστη 740 ppm. Ο χαλκός εμφανίζεται με ελάχιστη περιεκτικότητα 50 και μέγιστη 308 ppm. Η μέση περιεκτικότητα του είναι 158 ppm. Η μέγιστη τιμή που παρουσιάζει το νικέλιο είναι 102 ppm, ενώ η ελάχιστη 48 ppm, με μέση τιμή 74 ppm. Η περιεκτικότητα των

Πίνακας 10. Χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή κόκκων μαγνητιούχων ορυκτών από τα ιζήματα του Ξηροπόταμο

ΔΕΙΓΜΑ	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	NiO	SrO	BaO	PbO	CuO	ΣΥΝΟΛΟ
1	74,50	0,76	0,36	bd*	3,48	1,92	1,36	1,08	0,54	0,07	bd	0,72	0,28	bd	85,07
2	74,99	0,49	0,27	0,05	2,94	3,00	0,92	1,22	1,37	bd	bd	0,70	0,12	0,33	86,40
3	62,23	0,33	0,28	bd	0,88	1,14	1,26	0,40	1,41	bd	0,03	0,02	24,48	0,43	92,89
4	70,67	0,34	0,29	0,14	3,30	1,87	1,07	1,11	1,24	bd	bd	0,21	2,07	0,14	82,45
5	74,03	0,13	0,22	0,10	3,00	2,26	1,22	1,06	1,96	bd	bd	0,90	0,48	0,90	86,26
6	39,32	0,62	0,30	bd	0,75	0,50	1,69	0,16	4,28	0,28	0,07	bd	28,57	1,36	77,99
7	36,36	0,46	0,50	0,11	0,75	0,24	2,06	bd	3,50	0,05	bd	0,04	29,82	1,02	74,91
8	70,19	1,21	0,25	bd	2,21	0,56	3,45	0,06	3,51	0,18	bd	bd	2,00	0,29	83,91
9	50,16	3,86	0,47	0,45	0,43	0,69	0,71	bd	1,68	0,14	0,04	0,45	33,34	1,59	94,01
10'	1,34	53,90	2,08	4,66	0,46	2,12	4,33	bd	4,27	bd	bd	0,66	0,40	1,41	75,63
11	39,35	8,60	1,06	0,99	0,32	0,96	1,06	0,27	3,16	bd	0,63	0,55	29,09	1,99	88,03
12	66,22	0,85	0,11	bd	0,27	0,41	2,11	0,04	2,19	0,21	0,66	0,25	24,71	bd	98,03
13	63,16	0,22	bd	bd	0,39	1,45	12,70	0,16	14,61	0,18	bd	0,04	1,87	0,03	94,81

*bd = κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου

' = Λειμωνίτης

Πίνακας 11. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων των ιζημάτων του ρέματος Ξηροποτάμου για τα κύρια στοιχεία (%).

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ
1	36,26	7,78	0,13	9,08	2,76	0,92	17,31	2,29	5,09	0,30	18,52	100,44
2	31,16	6,07	-	15,91	2,20	0,61	20,33	1,92	4,17	0,06	17,33	99,76
3	32,09	7,11	0,09	13,71	3,72	1,11	16,89	1,98	4,67	0,03	19,79	101,19
4	25,02	5,49	-	20,39	3,97	1,05	19,06	1,53	3,50	0,06	19,45	99,52
5	29,04	6,29	-	21,47	4,50	0,73	15,20	1,88	4,19	0,12	16,61	100,03
6	31,67	6,34	-	19,89	3,29	0,51	15,63	1,94	4,24	0,03	15,54	99,08
7	31,29	6,44	-	19,65	3,57	0,59	16,00	1,91	4,33	0,08	16,08	99,94
8	28,24	5,17	-	25,48	3,47	0,49	16,63	1,56	3,55	0,07	20,04	98,95
9	36,21	10,79	0,34	7,25	6,56	1,61	13,20	2,14	4,99	0,22	17,72	101,03
10	27,95	6,19	0,09	16,69	3,70	1,08	16,82	1,71	4,06	0,24	21,38	99,91
11	26,67	5,29	-	18,04	2,55	0,86	21,57	1,63	3,61	0,06	19,08	99,36
12	32,29	6,64	0,14	16,72	3,51	0,54	16,69	1,98	4,28	0,05	16,89	99,73

Πίνακας 12. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων σε ppm των ιζημάτων του ρέματος Ξηροποτάμου.

ΔΕΙΓΜΑ	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn	Mn
1	331	<30	<20	50	86	430	775	1151	70334
2	536	<30	<20	114	62	1068	987	2809	123239
3	465	<30	<20	139	90	1310	987	2157	106198
4	651	<30	<20	231	74	3046	1140	5180	157941
5	740	<30	<20	153	76	1684	1136	4460	166307
6	677	<30	<20	308	54	2168	1126	4300	154068
7	564	<30	<20	292	88	2036	1113	4220	152209
8	676	<30	30	105	48	1422	1151	3990	197368
9	331	<30	<20	173	102	1830	461	3870	56159
10	516	<30	<20	123	62	1812	846	1655	129281
11	584	<30	<20	108	76	1518	1143	3420	139738
12	428	<30	<20	94	74	1020	1028	2412	129513
M.T.	542	<30	<20	158	74	1612	991	3302	131863

δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε μόλυβδο κυμαίνεται από 430 μέχρι 3046 ppm, με μέση τιμή 1612 ppm. Η περιεκτικότητα σε στρόντιο κυμαίνεται από 461 μέχρι 1151 ppm με μέσο όρο 991 ppm. Η ελάχιστη περιεκτικότητα του Zn είναι 1151 ενώ η μέγιστη 5180ppm. Η μέση περιεκτικότητα του είναι 3302ppm.

9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Και τα 12 δείγματα παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε όλα τα μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν ως ιχνοστοιχεία (εκτός από το Cr και Co). Μάλιστα, οι τιμές τους στα περισσότερα δείγματα ξεπερνάνε τα όρια ασφαλείας όπως αυτά καθορίστηκαν (Πιν.7) από τον Ewers (1988) και συνεπώς μπορεί να δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα. Στον Πίνακα 14 δίνεται η μέση περιεκτικότητα των ιζημάτων (MI) που μελετήθηκαν στα στοιχεία, η αντίστοιχη των εδαφών (ME) και ο δείκτης μόλυνσης που υπολογίστηκε από το λόγο: MI/ME

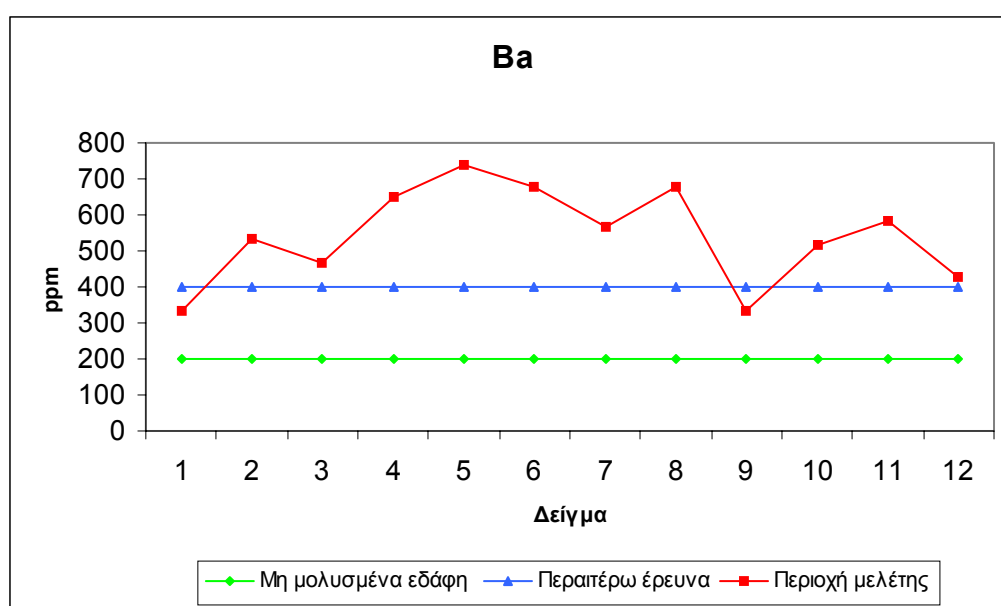
Πίνακας 14. Μέση σύσταση δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα και δείκτης μόλυνσης της περιοχής μελέτης.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (MI) σε ppm	ΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ (ME) σε ppm	ΔΕΙΚΤΗΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ (ME:MI)
Mn	131 863	850	155,13
Ba	542	500	1,08
Cu	158	20	7,87
Ni	74	40	1,85
Pb	1 612	10	161,20
Sr	991	240	4,13
Zn	3 302	50	66,04

9.1. Βάριο

Το βάριο στα περισσότερα δείγματα (στις 9 θέσεις) ξεπερνάει τη μέση σύσταση του εδάφους. Ο δείκτης μόλυνσης κατά μέσο όριο είναι 1,08. Η περιεκτικότητα των ιζημάτων από την περιοχή μελέτης (Σχ.7) ξεπερνάει το όριο 400 ppm, που σύμφωνα με την Ολλανδική οδηγία χρειάζεται περαιτέρω έρευνα. Σύμφωνα με την οδηγία Kelly Indices τα ιζήματα στην περιοχή μελέτης είναι ελαφρά επιβαρυνμένα με Ba (500-1000 ppm). Είναι χαρακτηριστικό ότι τα δείγματα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ba (θέσεις 1 και 9) αντιστοιχούν με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις Mn. Σε προηγούμενες μελέτες (Michailidis et al., 1997) σημαντικές ποσότητες Ba βρέθηκαν στη σύσταση των οξειδίων του μαγγανίου: νσουτίτης, μπιρνεσσίτης, τοντοροκίτης και χαλκοφανίτης, που βρίσκονται στις διαφορετικές φάσεις εξέλιξης της αποσάθρωσης, η οποία έχει επηρεάσει τα πρωτογενή ορυκτά. Π.χ. στο μπιρνεσσίτη από τις αποσάθρωμένες φλέβες η περιεκτικότητα του BaO φτάνει 2,19% (196000 ppm Ba), στον υπογενή τοντοροκίτη 1,59% και στο νσουτίτη

από τα καρστ 1,43%. Επίσης αναφέρεται (Nimforoulos et al., 1997a) ότι τα οξειδωμένα ορυκτά στην επιφάνεια είναι εμπλουτισμένα σε Ba, λόγω της μικρής διαλυτότητάς του σε διαλύματα πλούσια σε θειικά ιόντα. Σημαντικές ποσότητες βαρίου βρέθηκαν στα ορυκτά του μαγγανίου από την περιοχή μελέτης με την έρευνα με μικροαναλυτή. Έτσι, οι τιμές του BaO φτάνουν μέχρι 0,72% (81 000 ppm Ba). Θα πρέπει να τονιστεί ότι και στους σχιστόλιθους της περιοχής (δηλ. στα πυριτικά ορυκτά) έχουν βρεθεί υψηλές τιμές του στοιχείου αυτού, όπως φαίνονται στον Πίνακα 2 (Nimforoulos et al., 1997a).

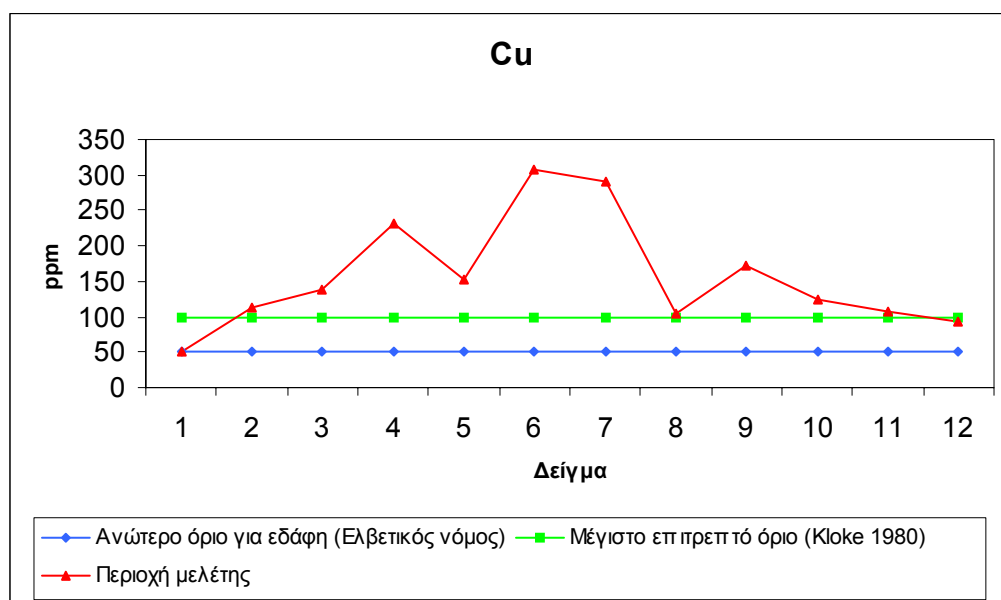


Σχήμα 7. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Ba

9.2. Χαλκός

Στα περισσότερα από τα δείγματα, που συλλέχθηκαν από την περιοχή μελέτης, οι τιμές του Cu ξεπερνούν κατά πολύ το ανώτερο επιτρεπτό όριο (100 ppm) και φθάνουν μέχρι και το τριπλάσιο (308 ppm) του επιτρεπτού ορίου (κατά του Klocke 1980 Σχ. 8). Στο σύνολό τους τα δείγματα έχουν υψηλότερες τιμές από το ανώτερο όριο για εδάφη (50 ppm) σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο. Ο δείκτης μόλυνσης του Cu είναι 7,88 και φανερώνει μια αρκετά υψηλή ρύπανση στην περιοχή από αυτό το μέταλλο. Τα εδάφη της περιοχής μελέτης σύμφωνα με την οδηγία Kelly Indices κατατάσσονται στα επιβαρυνμένα σε Cu. Η παρουσία του χαλκού μπορεί να αποδοθεί

στα προϊόντα οξείδωσης αρχικού χαλκοπυρίτη. Τα πρωτογενή ορυκτά από την αποσάθρωση των οποίων δημιουργήθηκαν τα οξείδια του μαγγανίου είναι φλέβες ροδοχρωσίτη και σουλφίδια. Ανάμεσα στα σουλφίδια είναι και ο χαλκοπυρίτης. Στα επιφανειακά ορυκτά στη διαδικασία της αποσάθρωσης ελευθερώνεται Cu από το χαλκοπυρίτη που δημιουργεί αζουρίτης ή μπαίνει στη δομή του τοντοροκίτη (Michailidis et al., 1997). Με την εξέλιξη της αποσάθρωσης ο αζουρίτης βαθμιαία αντικαθίσταται από το μαλαχίτη. Η μέση τιμή του Cu στα ιζήματα συγκρίνεται με τη μέση τιμή του στα μεταλλεύματα από τις επιφανειακές υπογενείς φλέβες, όπου βρέθηκαν περιεκτικότητες χαλκού 143 ppm (Nimforoulos et al., 1997a).

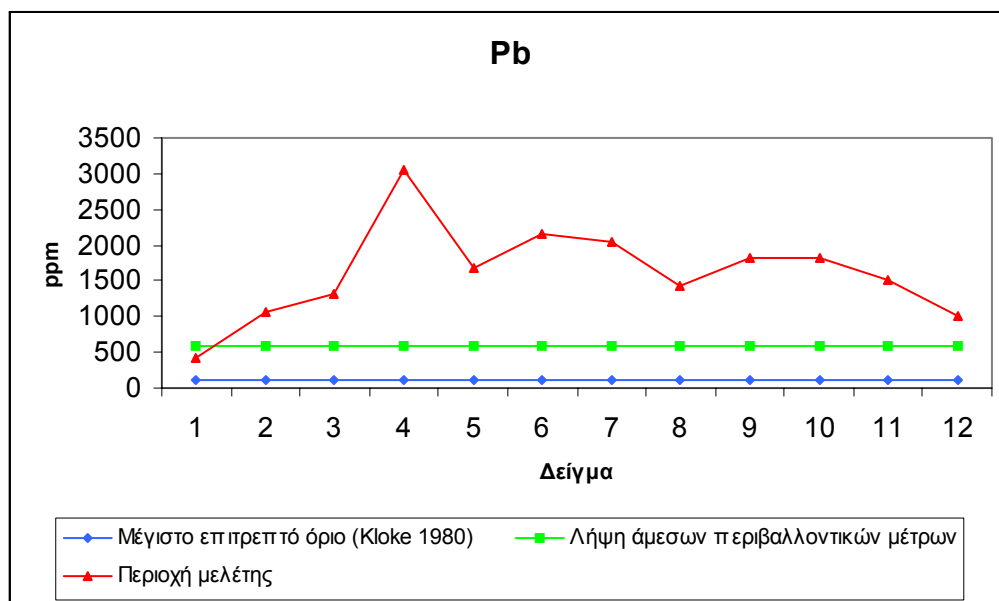


Σχήμα 8. Περιεκτικότητες των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Cu

Τα αποτελέσματα του μικροαναλυτή (Πιν. 10) αποδεικνύουν επίσης την παρουσία του χαλκού στα ορυκτά του μαγγανίου από την περιοχή μελέτης. Οι περισσότεροι από τους κόκκους περιέχουν CuO σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,03 και 1,99% (159000 ppm Cu). Παρόλο που ο χαλκός φαίνεται να μεταφέρθηκε στα εδάφη με τα ορυκτά του μαγγανίου, δεν αποκλείεται να έχει γίνει προσρόφησή του από τα οξείδια του μαγγανίου, τα οργανικά υλικά και τα ανθρακικά, τα οποία είναι οι πιο σημαντικές “δεξαμενές” του χαλκού (Heike, 2004).

9.3. Μόλυβδος

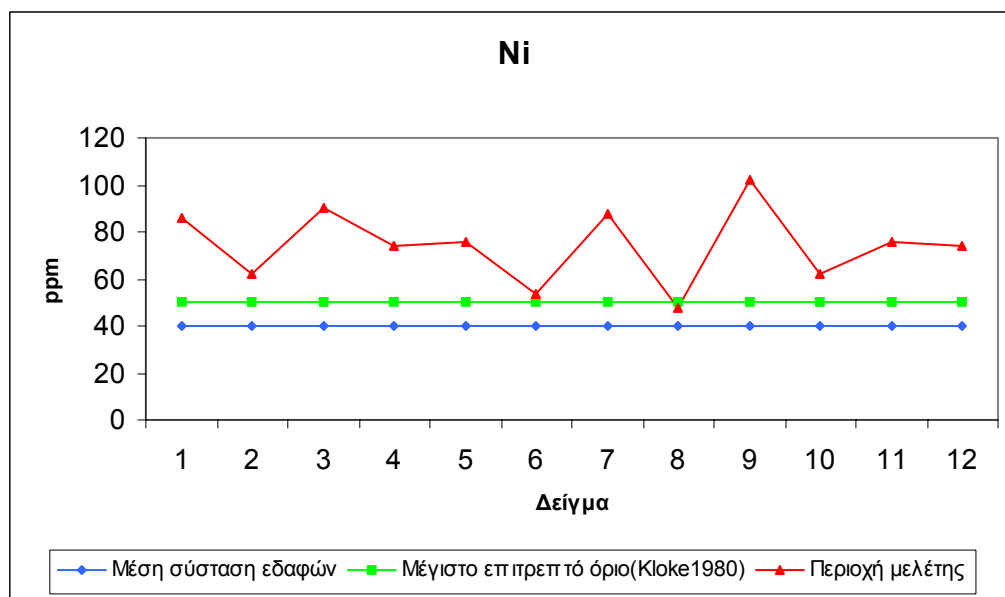
Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε Pb, στην περιοχή μελέτης, είναι πάρα πολύ υψηλή (Σχ.9). Οι τιμές του ξεπερνούν κατά πολύ όλα τα όρια, ακόμη και τις τιμές που είναι απαραίτητη άμεση λήψη περιβαλλοντικών μέτρων. Ο δείκτης μόλυνσης, στην περιοχή μελέτης, για το Pb είναι 161,2 και τα εδάφη αυτά κατατάσσονται στην κατηγορία των πολύ βαριά επιβαρυνμένων (Πιν.8). Η περιεκτικότητα του Pb στα ορυκτά του μαγγανίου είναι πολύ υψηλή και διαφέρει από τις τιμές του μολύβδου που έχουν βρεθεί στο νσουτίτη, μπιρνεσσίτη και άλλα οξείδια του μαγγανίου σε προγενέστερες μελέτες που έγιναν στη ευρύτερη περιοχή της Δράμας. Η παρουσία του Pb, μπορεί να ερμηνευτεί με προγενέστερες έρευνες, όπου αναφέρεται πως ο νσουτίτης ο οποίος αντικαθιστά τα κολλοειδή οξείδια του Mn στις αποσθρωμένες φλέβες ροδοχρωσίτη-σουλφιδίων, περιέχει μεγάλα κατιόντα, όπως ο Pb τα οποία απελευθερώνονται από τα πρωτογενή ορυκτά, εισέρχονται στη δομή του νσουτίτη, ελέγχουν τις ατέλειες της δομής του και συμβάλουν στην ελάχιστη κρυστάλλωσή του (Michailidis et al., 1997). Οι τιμές του PbO σ' αυτό το νσουτίτη φτάνουν τα 2,63%. Από τις μικροαναλύσεις κόκκων μαγγανιούχων ορυκτών στα ιζήματα διαπιστώθηκε η παρουσία πιθανόν του μαγγανιο-μολυβδούχου ορυκτού κοροναδίτη (Πιν. 10, αναλύσεις 3, 6, 7, 9, 11 και 12). Αυτό εντοπίστηκε στη θέση 4 σε αρκετούς κόκκους, γι' αυτό και η πολύ υψηλότερη συγκέντρωση του Pb στο δείγμα της θέσης αυτής (Πιν. 12, Σχ. 9). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες οι τιμές του Pb στα επιφανειακά μεταλλεύματα των αποσθρωμένων φλεβών και των καρστικών εγκοίλων είναι 0,85% PbO (8500 ppm Pb) και 0,97% PbO (9700 ppm Pb) αντίστοιχα. Ο Pb μπορεί να είναι και υπό μορφή κερουσίτη και να προέρχεται από το γαληνίτη (Nimforoulos et al., 1997a). Η μεγάλη συγκέντρωση του Pb σ' όλα τα δείγματα μπορεί να ερμηνευτεί με την παρουσία των οξειδίων του Mn και του Fe τα οποία μπορούν να ασκήσουν κύριο ρόλο στην προσρόφηση του Pb στο έδαφος. Επίσης η ύπαρξη ανθρακικών πετρωμάτων στο έδαφος παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του Pb (Heike, 2004).



Σχήμα 9. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Pb

9.4. Νικέλιο

Το Ni έχει περιεκτικότητες υψηλότερες από τις φυσιολογικές στα εδάφη. Ο δείκτης μόλυνσης είναι 1,85. Σύμφωνα με την Ολλανδική οδηγία αυτά τα εδάφη χρήζουν περαιτέρω έρευνας (Σχ.10) και χαρακτηρίζονται επιβαρυνμένα (Πιν. 8). Μικρές ποσότητες Ni έχουν βρεθεί στα πετρώματα ξενιστές, 3 ppm στα μάρμαρα και 10 ppm στους σχιστόλιθους. Η μέση περιεκτικότητά του στα ιζήματα της περιοχής είναι 74 ppm. Σε προγενέστερες αναλύσεις με μικροαναλυτή στα ορυκτά της ευρύτερης περιοχής αναφέρεται περιεκτικότητα NiO 2,54% στο νσουτίτη από αποσαθρωμένες φλέβες στην περιοχή Καρποσλούκ (Michailidis et al., 1997). Στις αναλύσεις των ορυκτών του μαγγανίου από τα ιζήματα της περιοχής μελέτης η περιεκτικότητα του NiO φτάνει 0,28% (22000 ppm Ni) .

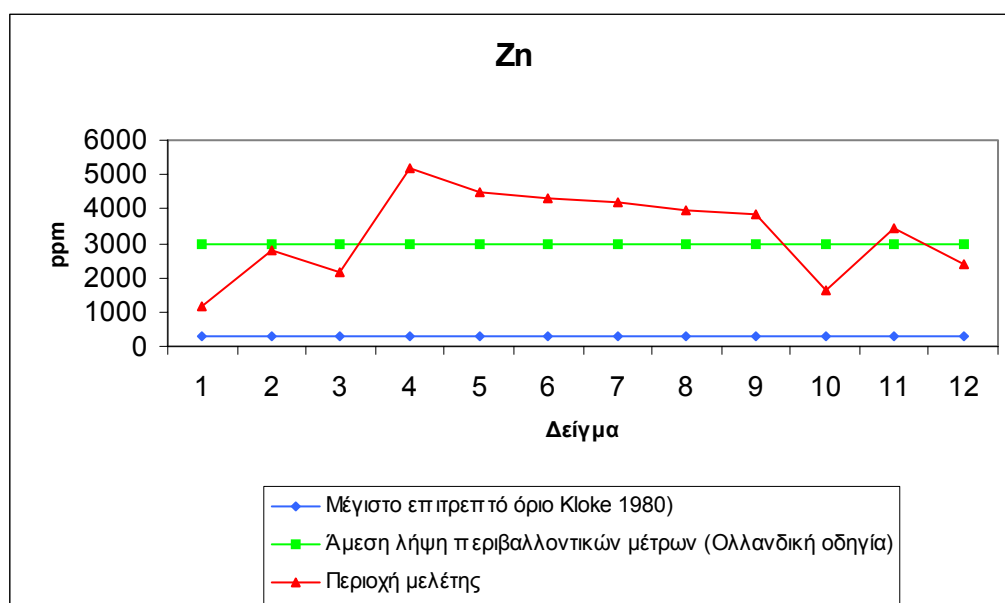


Σχήμα 10. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Ni

9.5. Ψευδάργυρος

Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, όπως και του χαλκού ξεπερνάνε κατά πολύ το μέγιστο επιτρεπτό όριο (Σχ.11). Σύμφωνα με τον Πίνακα 7, οι τιμές του Zn στα ιζήματα της περιοχής μελέτης αντιστοιχούν σε επίπεδα στα οποία απαιτείται άμεση λήψη περιβαλλοντικών μέτρων. Τα ιζήματα της περιοχής μελέτης ανήκουν στην κατηγορία των βαριά επιβαρυνμένων. Ο ψευδάργυρος μεταφέρθηκε στα ιζήματα της περιοχής μελέτης μέσω των μαγναντιούχων ορυκτών. Οι τιμές του ZnO στα ορυκτά του μαγγανίου, που αναλύθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, από την περιοχή μελέτης φτάνουν τα 14,61% και είναι παρόμοιες με τις τιμές του ZnO στο χαλκοφανίτη από τις αποσαθρωμένες φλέβες 21,65%, καθώς και του μπιρνεσσίτη και του νσουτίτη από τα καρστ 15,61% (Michailidis et al., 1997). Ο ψευδάργυρος μπαίνει στο πλέγμα των οξειδίων, όπου αντικαθιστά το μαγγάνιο (Michailidis et al., 1997). Επειδή η ακτίνα ιόντος του Zn^{2+} ($r = 0,74\text{\AA}$) έχει παρόμοιο μέγεθος με το ιόν του Mn^{2+} ($r = 0,84\text{\AA}$), γίνεται αντικατάσταση του Mn^{2+} από το Zn^{2+} ή του Mn^{4+} από $2Zn^{2+}$ στα οξείδια του μαγγανίου και έτσι μειώνεται η κινητικότητα του Zn και σταθεροποιούνται τα οξείδια (Michailidis et al., 1997). Πολύ σημαντικός φορέας του Zn είναι και ο ρανσιεύτης, ο οποίος στην περιοχή του Κάτω Νευροκοπίου χαρακτηρίζεται ως ψευδαργυρούχος, λόγω των ασυνήθιστα υψηλών τιμών του Zn (1,53% έως 3,07%). Ο ρανσιεύτης δημιουργείται από τη διάλυση των οξειδίων του

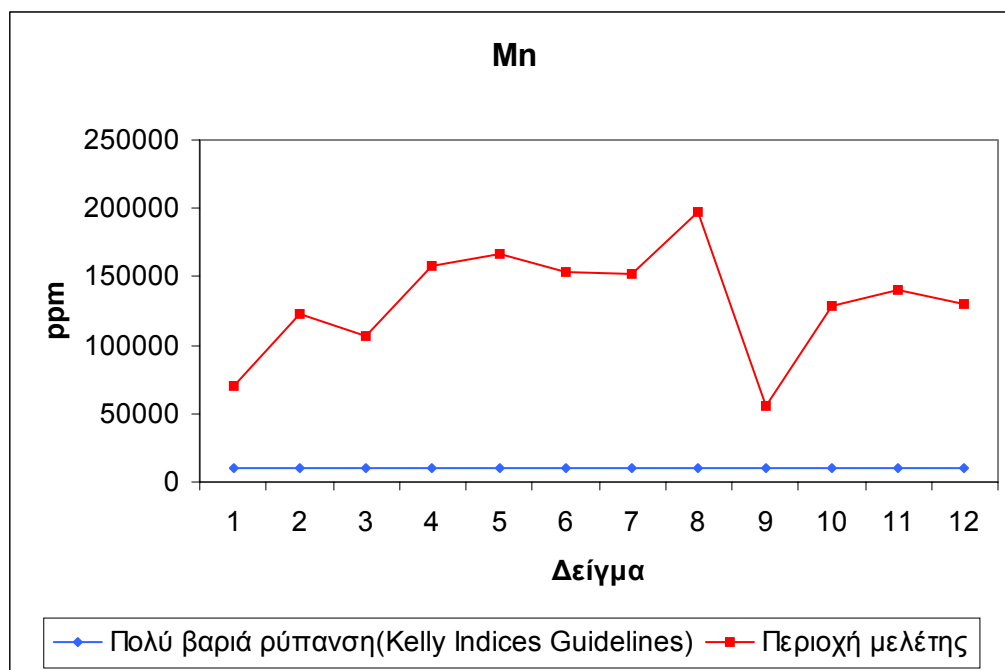
Mn (Nimforopoulos et al., 1997b), όπου η συγκέντρωση του πολύ ευκίνητου Zn (Mann and Deutscher, 1980), που προέρχεται από τη διάσπαση του σφαλερίτη, και του Ca στη ρευστή φάση, πιθανώς ελέγχουν την δημιουργία του. Και εδώ γίνεται αντικατάσταση του Mn^{2+} από το Zn^{2+} . Αυτή η διαδικασία σταθεροποιεί τη δομή του ρανσιεΐτη, αποτρέποντας επιπλέον οξείδωση (Nimforopoulos et al., 1997b).



Σχήμα 11. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Zn

9.6. Μαγγάνιο

Στην περιοχή μελέτης η ύπαρξη του Mn είναι φανερή. Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν έχουν μαύρο χρώμα, γεγονός που οφείλεται στον εμπλουτισμό του ιζήματος με οξείδια του Mn, τα οποία έχουν διασκορπιστεί από τους εγκαταλειμμένους σωρούς των ορυκτών. Αυτά τα οξείδια είναι: τοντοροκίτης, μπιρνεσσίτης, νσουτίτης, χαλκοφανίτης κ.λ. Η περιεκτικότητα του μαγγανίου στα μεταλλεύματα της ευρύτερης περιοχής είναι 46,30 – 51,70% (Nimforopoulos et al., 1997a). Η μέση περιεκτικότητα του MnO στα ιζήματα της περιοχής μελέτης είναι 17,02% (131863 ppm Mn) με όρια μεταβολής 7,25-25,48% (Πιν. 12). Σ' αυτά τα ιζήματα βρέθηκαν μαγγανιούχα ορυκτά με περιεκτικότητα MnO_2 74,99%. Σύμφωνα με την οδηγία Kelly Indices τα εδάφη της περιοχής μελέτης κατατάσσονται στην κατηγορία των πολύ βαριά επιβαρυσμένων εδαφών (Σχ.12).



Σχήμα 12. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Mn.

9.7. Στρόντιο

Παρόλο που δεν υπάρχει ορυκτό του Sr στα πρωτογενή ορυκτά, η παρουσία του είναι πολύ έντονη και στα ορυκτά (από παλιές μελέτες), και στα ιζήματα από την περιοχή μελέτης. Στα περισσότερα μαγγανιούχα ορυκτά των ιζημάτων και των εδαφών από την περιοχή μελέτης οι τιμές του Sr είναι λίγο μεγαλύτερες από τις τιμές του που έχουν βρεθεί στις αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή στα ορυκτά του μαγγανίου από τους Michailidis et al. (1997). Έτσι, στο νσουτίτη από τις αποσαθρωμένες φλέβες η περιεκτικότητα του SrO είναι 0,13%, στο τοντοροκίτη από τα καρστ 0,09%. Στα ορυκτά των ιζημάτων από την περιοχή μελέτης ανάλογες αναλύσεις δείχνουν περιεκτικότητα SrO μέχρι 0,66% (52000 ppm Sr). Στη μελέτη των Nimforoulos et al.(1997a) αναφέρονται οι μεγαλύτερες τιμές για το Sr σε μέταλλευμα από τα καλά αναπτυγμένα καρστ και στις επιφανειακά αποσαθρωμένες φλέβες, όπου βρέθηκαν 919 και 790 ppm αντίστοιχα. Στην περιοχή μελέτης η περιεκτικότητα του Sr στα ιζήματα είναι υψηλότερη από την περιεκτικότητά του στα μαγγανιούχα μεταλλεύματα (1143 ppm Sr).

Το Sr κατά ένα μέρος πρέπει να αποδοθεί και στα ανθρακικά ορυκτά, όπου έχουν βρεθεί περιεκτικότητες μέχρι 932 ppm (Πιν. 2., Nimforoulos et al., 1997a).

Από τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν, γίνεται φανερό πως υπάρχει υψηλή συγκέντρωση τοξικών μετάλλων στα ιζήματα του ρέματος Ξηροποτάμου που ενώνεται με τον Αγγίτη ποταμό και καταλήγει στο Στρυμόνα. Η συγκέντρωση αυτή επιβεβαιώθηκε ότι οφείλεται στην μεταφορά μαγγανιούχου μεταλλεύματος και στείρων υλικών από τις εγκαταλειμμένες εγκαταστάσεις του 25^{ου} χλμ μέσω των επιφανειακών νερών και του ρέματος Ξηροποτάμου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι με την αύξηση του pH και του χρόνου παραμονής αυξάνεται η προσρόφηση και συγκαθίζηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Carmen and Murray 2001). Στην περιοχή μελέτης λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ανθρακικών υλικών, τα εδάφη είναι αλκαλικά και συνεισφέρουν στην αυξημένη προσρόφηση και συγκαθίζηση των στοιχείων Pb, Zn, Cu και Ni.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα έρευνα προέκυψαν τα παρακάτω κύρια συμπεράσματα:

1. Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων περιλαμβάνει τα ορυκτά: μαρμαρυγίας, χαλαζίας, άστριοι και ασβεστίτης, καθώς και διάφορα οξείδια του μαγγανίου (τοντοροκίτης, πυρολουσίτης, μπιρνεσσίτης, κοροναδίτης).
2. Τα ιζήματα και τα εδάφη της περιοχής έχουν αποκτήσει μαύρο χρώμα το οποίο οφείλεται στην ανάμιξη τους με τα ορυκτά του μαγγανίου. Αρά ο κυριότερος ρυπαντής των εδαφών και των ιζημάτων είναι το μετάλλευμα από το εγκαταλειμμένο ορυχείο και τους σωρούς.
3. Η περιεκτικότητά τους σε μαγγάνιο είναι πολύ υψηλή (7,25%-25,48%) και ξεπερνάει κατά πολύ τα επιτρεπτά όρια που έχουν νομοθετικά καθιερωθεί.
4. Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα της περιοχής μελέτης είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται ως εξής Ba=331-740 ppm, Cu=50-308 ppm, Ni=48-102 ppm, Pb=430-3046 ppm, Zn=1151-5180 ppm τιμές που ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια για όλα τα δείγματα.
5. Από τη χημική σύσταση των ιζημάτων φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των μετάλλων δεν μειώνεται με την απομάκρυνση από την πηγή μόλυνσης, λόγω της εύκολης αποκομιδής του μαγγανιούχου μεταλλεύματος από τους σωρούς και του μακρού χρόνου που αυτό βρίσκεται εκτεθειμένο.
6. Τα ιζήματα και τα εδάφη της περιοχής είναι ιδιαίτερα επιβαρυνμένα με μέταλλα και χρειάζονται άμεσες παρεμβάσεις για την αποκατάστασή τους.
7. Ως πρώτο βήμα θα πρέπει να απομακρυνθούν οι σωροί μεταλλεύματος ή να καλυφθούν για να σταματήσει η διάβρωση και μεταφορά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σ' αυτή την εργασία μελετήθηκε η συγκέντρωση των στοιχείων Ba, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn και Mn στα ιζήματα του ρέματος Ξηροποτάμου που διασχίζει τις εγκαταστάσεις του ορυχείου στο 25 χμ Κάτω Νευροκοπίου - Δράμας, όπου υπάρχουν εγκαταλειμμένοι σωροί μεταλλεύματος μαγγανίου και στείρων υλικών. Γεωλογικά η περιοχή αυτή ανήκει στο δυτικό μέρος της μάζας της Ροδόπης και αποτελείται κυρίως από μάρμαρα του Φαλακρού όρους. Έγινε δειγματοληψία κατά μήκος του ρέματος Ξηροποτάμου από την περιοχή του ορυχείου μέχρι τα χωράφια του χωριού Κοκκινόγεια.

Η ορυκτολογική αναγνώριση των ιζημάτων, που έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων X, έδειξε ότι τα επικρατέστερα ορυκτά είναι χαλαζίας, μαρμαρυγίες, άστριοι και ασβεστίτης. Από τις αναλύσεις με μικροαναλυτή και τη μελέτη με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αναγνωρίστηκε η παρουσία των ορυκτών του μαγγανίου τοντοροκίτης, πυρολουσίτης, μπιρνεσίτης και κοροναδίτης. Έγινε προσδιορισμός σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Από τις χημικές αναλύσεις φαίνεται ότι οι περιεκτικότητες των μετάλλων κυμαίνονται ως εξής: Mn=70334-197368 ppm, Pb=430-3046 ppm, Zn=1151-5180 ppm, Cu=50-308 ppm, Sr=461-1151 ppm, Ba=331-740 ppm και Ni=48-102 ppm. Οι μέγιστες περιεκτικότητες σε μέταλλα που βρέθηκαν με μικροαναλύσεις των μαγγανιούχων ορυκτών είναι: PbO=33,34%, ZnO=14,61%, CuO=1,99%, BaO=0,72%, SrO=0,66% και NiO=0,28%.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κύρια αιτία της ρύπανσης είναι τα μαγγανιούχα ορυκτά. Τα ιζήματα του ρέματος Ξηροποτάμου έχουν υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων Mn, Zn, Pb, Cu, Sr, Ba και Ni. Τα μέταλλα αυτά μεταφέρονται από τους εγκαταλειμμένους σωρούς του μαγγανιούχου μεταλλεύματος λόγω της επιφανειακής αποσάθρωσης.

Η ρύπανση είναι υψηλή και ευρέως διαδομένη, με περιεκτικότητες στοιχείων στα ιζήματα, μεγαλύτερες από τα όρια ασφαλείας. Για τον λόγο αυτό, η περιοχή θεωρείται επιβαρυνμένη από μέταλλα και πρέπει να ληφθεί μέριμνα για να σταματήσει η μεταφορά του μεταλλεύματος από τις εγκαταλειμμένες εγκαταστάσεις, μέσω του ρέματος του Ξηροπόταμου προς τον Αγγίτη ποταμό και τις γύρω πεδινές εκτάσεις.

SUMMARY

In this study the concentration of the elements Ba, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn and Mn in the sediments of Xiropotamos stream has been studied. The Xiropotamos stream passes through the establishments of the 25th km manganese oxide ore deposit, located on the road Drama – Kato Nevrokopi, where large heaps of manganese ore and tailings have been disused. Geologically this region belongs to the Western Rhodope Massif and is mainly constituted by marbles of the Falakron mountain. Sampling was made lengthwise to the Xiropotamos stream starting from the mine establishments up to the Kokkinogia village.

X-ray diffraction studies of sediments showed that the prevailing gangue minerals are quartz, mica, feldspar and calcite. Electron microprobe analyses and SEM studies revealed the presence of the manganese minerals todorokite, pyrolusite, birnessite and coronadite. Chemical analyses for major and trace elements were assessed for the sediments by means of atomic absorption spectroscopy. The results showed the following variation of the metals analysed: Mn: 70333 - 197368 ppm, Pb: 430-3046ppm, Zn: 1151-5180 ppm, Cu: 50 - 308 ppm, Sr: 461 - 1151 ppm, Ba: 331 - 740 ppm and Ni: 68 - 102 ppm. Electron probe mineral analyses revealed the following maximum concentration of metals in the manganese minerals: PbO = 33,34wt%, ZnO = 14,61wt%, CuO = 1,99wt%, BaO = 0,72wt%, SrO= 0,66wt% and Ni = 0,28wt%. These results suggest that the prime cause of pollution must be the manganese minerals. Thus, the Xiropotamos stream sediments are characterized by high concentration of the metals Mn, Zn, Pb, Cu, Sr, Ba and Ni, which are attributed to the run-off of Mn-ore from the disused heaps by the action of surface weathering.

The contamination of the sediments is high and very widespread, with metal contents exceeding the safety limits established. For this reason, the area is considered heavily contaminated by metals and therefore some protective measurements have to be taken in order to stop the transportation of ore from the disused establishment, through the Xiropotamos stream, to the Angitis river and the surrounding plain.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αγγελάκης Ι. και Βρυσιώτης Δ. 2000. Γεωχημικός Άτλας ΒΔ Μακεδονίας. 1^ο Συνέδριο της επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας Κοζάνη, 17-24.
- Alloway, B. 1990. Soil processes and the behaviour of heavy metals. *In*: Alloway, B. J. (ed): *Heavy metals in soils*. Glasgow, Academic Press, 7-28.
- Alloway, B. 1999. *Schwermetallein Boden – Analytik, Konzentration, Wedkel-Wirkungen*. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Bartlett, R. and Kimble, J. 1976. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. II. Hexavalent forms, *Environ. Qual.*, **5**.
- Виноградов, А., 1962. Среднее содержание элементов в главных типах изверженных пород земной коры, *Геохимия*, **7**, 555-571.
- Blowes, D. and Jambor, J. 1990. The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada, *Appl. Geochem.*, **5**, 327-346.
- Bloomfield, C. 1981. The translocation of metals in soils. *In*: John Wiley & Sons, *The Chemistry of soil Processes*, N.Y.
- Bockheim, J. and Genadiyev, A. 2000. The role of soil – forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma*, **95**, 53-72.
- Bowen, H. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 333p.
- Brookes, P. and McGrath, S. (1984). The effect metal-toxicity on the soil microbial biomass. *Soil. Sci.*, **35**, 341-346.
- Brownlow, A., 1979. *Geochemistry*. Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs, N. J., Nedra, 463p.
- Bucher and Frey, 1994. *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer-Verlag, 318 p.
- Carmen, E. and Murray, B., 2001. Cd, Cu, Pb, and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH: aging effects on metal solubility and extractability by citrate. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 122-126.
- Chatzipanagis, I., Compagnoni, R. and Sandrone, R. 1983. Studio geologico-Petrographico del Bos-Dag settentrionale nella zona dei Rodopi (Macedonia Greca). *Soc. Ital. Min. Petr. Sp. Issue*, **15**.
- Chesworth, W., 1973. The residual system of chemical weathering: A model for the

- Chemical breakdown of silicate rocks at the surface of the earth. *Soil Sci.* **24**, 69-81.
- Cholakova Z., 2002. *Geochemical peculiarities of heavy metals for the cambisols on a selected profile in softiska planina*. Annuaire de l'universite de Sofia St. Kliment Ohridski Faculte de geologie et geographie , Livre 2, Tome **95**, 175-186.
- Cotter-Howells, J. and Paterson, E. 2000. Minerals and soil development. In: Vaughan, D. J. and Wogelius, R. A. (eds.): *Environmental Mineralogy / EMU Notes in Mineralogy*. Budapest – EOTVOS Univ. Press, **2**, 91-124.
- Demetriades, A., Stavrakis, P., Vergou-Vichou, K., 1996. Contamination of surface soil of the Lavreotiki Peninsula (Attiki, Greece) by mining and smelting activities. *Mineral wealth* **98**, 7-16.
- Dimadis, E. and Zachos, S., 1989. Geological and tectonic structure of the metamorphic Basement of the Greek Rhodopes. *Geologica Rhodopica* **vol. 1**, Kliment Ohridski University Press, 122-130.
- Ewers, U. 1988. WHO – Guidelines for Air Quality in Europe. *Off. Gedundheitswes*, **50**, 626-629.
- Forstner, U. 1995. Land contamination by metals—Global scope and magnitude of problem In: Allen, H.G., Huang, C.P., Bailey, G. W. and A.R. Bowen, A.R., (eds). *Metal Speciation and Contamination of Soil*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1–34.
- Haygarth, P. and Jones, K., 1992. Atmospheric deposition of metals to agricultural Surfaces. In: Adriano, D. (ed.): *Biogeochemistry of trace metals*, Boca Raton (Fla.): Lawis publishers, 249-276.
- Heike, B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. of Colloid and Interface Sci.* **277**, 1-18.
- <http://www.contamonedland.co.uk/std-guid>.
- Iyengar, V. and Nair, P. 2000 Global outlook on nutrition and the environment: meeting the challenges of the next millennium, *Sci. Total Environ.* **249**, 331–346.
- Θεοδωρίκας, Σ.. 1997. *Γεωχημεία*, «Εκδόσεις ΖΗΤΗ», Θεσσαλονίκη, 408 σελ.
- Jones, C., Tarney, J. and Barreiro, B. 1994. The make-up and melting of a subduction-accretion complex: Generation of S- and I- type granitoids. *Abstract of the eight Intern. Conf. of Geochronology, cosmochronology and Isotope Geology*. U. S. Geol. Survey Circular 1107, 106 p.
- Jordan, H. 1969. Geologie und petrography im Zentralteil des Bos-Dag (Drama, Griechisch – Makedonien). *Geotekt. Forsch.*, **31**, 50-85.

- Kabata – Pendias, A., 1993. Behavioral properties of trace metals. *Appl. Geochem. Suppl. Issue*, **2**, 3-9.
- Kitagishi, K. and Yamane, J. 1984. Heavy metal Pollution in Soils of Japan. *In*: Science Society Press. Tokyo Japan.
- Kloke, A. 1980. Orientierungstadien für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente Kulturboden (Richtwerte 1980). Mitt. VDLUFA, Heft 1-3.
- Krauskopf, K. and Bird, D. 1995. *Introduction to geochemistry*. 3rd edition, McGraw-Hill, New York. 647p.
- Lacatusu, R., Rauta, C., Carstea, S. and Ghelase, I. 1996. Soil-plant-man relationships in heavy metal polluted area in Romania, *Appl. Geochem.* **11**, 105–107.
- Λέκκας, Ε. 1995. *Γεωλογία και Περιβάλλον*. Καποδιστριακό πανεπιστήμιο, Αθήνα, 242 σελ.
- Liati, A. 1986. Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone, near Xanthi N. Greece: Ph. D. thesis, Techn. Univ. Braunschweig. 186p.
- Ma, Y., Dickinson, N. and Wong, M., 2000. Toxicity of Pb/Zn mine tailings to earthworm *Pheretima* and the effect of burrowing on metal availability, *Biol. Fertil. Soils* **36**, 79–86.
- Mann, A. and Deutscher, R. 1980. Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. *Chemical Geology*, **29**, 293–311.
- McBride, M. B. 1991. Process of heavy and transition metal sorption by soil minerals. *In*: Bolt, G. H. (ed): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Amsterdam, Kluwer, 149-175.
- Michailidis, K., Nicholson, K., Nimfopoulos, M. and Pattrick, R., 1997. An ERMA and SEM study of the Mn-oxide mineralisation of Kato Nevrokopi, Macedonia, northern Greece: Controls on formation of the Mn⁴⁺-oxides. *In*: Nicholson, K., Hein, J. R., Bühn, B. and Dasgupta, S. (eds). *Manganese Mineralisation: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society of London Special Publication, **119**, 265-280.
- Michailidis K., Nimfopoulos M., Nicholson K. and Chatzikirkou, A. 1995. A hydrothermal Manganiferous sulphide assemblage associated with pegmatite intrusions in the Sideronero area, Drama, N. Greece. *Geol. Soc. Greece, Sp Publ.* No. 4. Proceedings of the XV Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association, September 1995, Athens Greece. 783-788.
- Μουντράκης, Δ. 1986. Γεωλογία Ελλάδος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 207σελ.

- Mposkos, E. and Liati, A. 1993 Metamorphic evolution of metapelites in the high – Pressure terrane of the Rhodope Zone, Northern Greece. *Can. Mineral.*, **31**, 401-424.
- Mposkos, E., Liati, A., Katagas, Ch., Arvanitides, N., 1989. Petrology of the metamorphic rocks of West Rhodope, Drama area, N. Greece. *Geologica Rhodopika*, **2**, 127-142.
- Μπόσκος, Ε., Χατζηπαναγής, Ι. και Παπαδόπουλος, Π. 1998. Νέα δεδομένα στην οριοθέτηση των τεκτονικών ενοτήτων Παγγαίου και Σιδηρόνερου στη Δυτική Ροδόπη. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. XXXII/I, 13-21.
- Nimfopoulos, M. and Patrick, R. (1991). Mineralogical and textural evolution of the Economic manganese mineralization in Western Rhodope massif, N. Greece. *Miner. Mag.*, **55**, 423-434.
- Nimfopoulos M., Patrick R., Michailidis K., Polya D. and Esson J. 1997a. Geology, Geochemistry and Origin of the Continental Karst-hosted Supergene Manganese Deposits in the Western Rhodope Massif, Macedonia, Northern Greece. *Explor. Mining Geol.*, **6**, 171-184.
- Nimfopoulos, M., Michailidis, K. and Christofides, G., 1997. Zincian rancieite from the Kato Nevrokopi manganese deposits, Macedonia, northern Greece. In: Nicholson, K., Hein, J. R., Bühn, B. and Dasgupta, S. (eds). *Manganese Mineralisation: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society of London Special Publication, 119, 339-347.
- Nimfopoulos, M., Rex, D. and Patrick, R. (1988). Age of hydrothermal manganese Mineralization near Kato Nevrokopi, Drama, northern Greece. *Transaction, Institution of Mining and Metallurgy*, **97 (B)**, 339-347.
- Νταρλαγιάννης, Δ. 2001. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περιοχές Σαπορέματος και Φιλιούρη Θράκης ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών σε μεταλλοφόρες θέσεις. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 92 σελ.
- Papanikolaou, D. and Panagopoulos, A. 1981. On the structural style of the Southern Rhodope, Greece. *Geol. Balcanica*, **11**, 13-22.
- Reaves, G. and Berrow, M. 1984. Total copper contents of Scottish soils. *Soil Sci.*, **35**, 583-592.
- Ritter, M., 2003. Factors Affecting Soil Development. *The Physical Environment*.
- Rose, A., Hawkes, H. and Webb, J., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*, 2nd ed. Academic Press, London, 657 p.
- Samsøe-Petersen, L., Larsen, E., Larsen, P. and Bruun, P. 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetable from contaminated soils, *Environ.*

- Sci. Technol.* **36**, 3057–3063.
- Siegel, F., 1974. *Applied geochemistry*. J. Willey & Sons, New York, 353p.
- Σιγλετίδης, Λ. 1989. *Επαγγελματικές παθήσεις από χημικές ουσίες*, «Εκδόσεις ΖΗΤΗ», Θεσσαλονίκη, 192 σελ.
- Spector, Ch., 2001. Soil Forming Factors. *In*: NASA's Goddard Space Flight Center, 1-4.
- Sposito, G., 1983. *Applied Environment Geochemistry* ed. Thornton, I. Academic Press, London, 123-170.
- Sposito, G. and Page, A., 1985. Circulation of metals in the Environment. *In*: Sigel, H., Marcel Dekker (eds). *Metal Ions in Biological Systems*, **18**, New York, 287-332.
- Stigliani, W. M., Doelman, P., Salomons, W., Schulin, R., Schmidt, G. R. B. and Van der Zee, S. E. A. T. M. 1991. Chemical time bombs – predicting the unpredictable, *Environment*, **33**, 4-30.
- Thornton, I. and Webb, J. 1970. Trace Element Metabolism in Animals. *In*: Mills. C.F. (ed). *Proc WAAR/IBP International Symposium*, Livingston, London 397-407.
- Τσιραμπίδης, Α. 1993. *Πετρωλογία ιζηματογενών πετρωμάτων*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκης, 234 σελ.
- Turekian, K. and Wedepohl, K. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **72**, p. 175-192.
- Türkdogan, M., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I. and Uygan, I., 2003. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **13** (3), 175–179.
- Urzelai, A., Vega, M. and Angulo, E. 2000. Deriving ecological risk – based soil Quality values in the Basque Country. *Sci. Total Environ.*, **247**, 279-284.
- Valsami-Jones, E., 2000. Minerals in contaminated environments. *In*: Cotter-Howells, J. D., Campell, L.S., Valsami-Jones, E. and Batchelder, M. (eds). *Environment Mineralogy*, Mineralogical Society Series, 9. Mineralogical Society, London, 201-205.
- Vilee, C. and Dethier, V. 1971. *Biological principles and processes*, WB Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 821 p.
- Wedepohl, K. 1991. The composition of the Upper Earth's crust and the Natural Cycles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources. *In*: Meria, E.(ed). *Metals and their Compounds in the Environment*, Verlag Chemie, Weinheim, 3-18.

- Weber, J. and Karczewska, A., 2004. Biogeochemical processes and the role of heavy Metals in the soil environment. *Geoderma* **122**, 105-107.
- Wilson, M. and Berrow, M. 1978. The mineralogy and heavy metal content of some serpentinite soil in North-East Scotland. *Chem. Erde*, **37**, p. 181-205.
- WEC, World Energy Conference, 1989. World Energy Conference Report 1989: An Assessment of worldwide energy – related atmospheric pollution, 1-50.
- Yáñez, L., García-Nieto, E., Rojas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I., and Díaz - Barriga, F., 2003. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area, *Environ. Res.*, **93**, 201-240.