



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



ΤΡΥΦΩΝ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ
Μεταλλειολόγος Μηχανικός

**«ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΣΕ
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΜΕΛΙΤΗΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΦΛΩΡΙΝΑΣ»**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2007

ΤΡΥΦΩΝ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

«ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΣΕ
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΟΥ ΔΗΜΟΥ ΜΕΛΙΤΗΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΦΛΩΡΙΝΑΣ»

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγήτρια Άννα Κασώλη-Φουρναράκη, Επιβλέπουσα
Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης
Επίκουρος Καθηγητής Αντώνιος Κορωναίος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	3
1.1. Γεωλογία	3
1.1.1. Γενικά	3
1.1.2. Λιθολογικοί σχηματισμοί της περιοχής μελέτης	6
1.2. Γεωγραφική θέση - Ανθρωπογενείς δραστηριότητες	9
1.2.1. Άνθρακες και ρύπανση	11
2. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ	14
2.1. Εδαφολογικές παράμετροι	14
2.2. Στοιχεία με πιθανώς τοξικές συγκεντρώσεις στα εδάφη	21
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	27
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	31
4.1 Προσδιορισμός κύριων στοιχείων με τη μέθοδο AAS (Atomic Absorption Spectrometry)	31
4.2 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)	33
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	35
6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	40
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	68
SUMMARY	70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον». Το θέμα της διατριβής είναι η γεωχημική μελέτη αδιατάρακτων εδαφών σε περιοχές του Δήμου Μελίτης του Νομού Φλώρινας. Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων εδαφών που συλλέχτηκαν, για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής, έγιναν στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, καθώς και στα εργαστήρια OMAC Laboratories Ltd. της Ιρλανδίας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κ. Α. Κασώλη-Φουρναράκη για την αμέριστη προσοχή, καθοδήγηση, συμπαράσταση που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής, συμβάλλοντας στην αρτιότητα και στην πληρότητά της. Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Α. Φιλιππίδη, για τη βοήθειά του, τη συλλογή πληροφοριών και βιβλιογραφίας και τις πολύ χρήσιμες παρατηρήσεις του και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Κορωναίο για το ενδιαφέρον που έδειξε και τις χρήσιμες υποδείξεις του. Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Α. Γεωργακόπουλο, πρώην επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διατριβής, για την υπόδειξη του θέματος, τις συμβουλές του, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά τη διάρκεια της υπαίθριας εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ε. Κόταλη για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας και το τεχνικό προσωπικό των εργαστηρίων OMAC Laboratories Ltd. της Ιρλανδίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Διευθυντή της Περιφερειακής Μονάδας Κεντρικής Μακεδονίας του Ι.Γ.Μ.Ε., Δρ. Οικονομικής Γεωλογίας κ. Α. Χατζηκύρκου, για την παροχή στοιχείων καθώς και την πολύτιμη βοήθειά του σε θέματα που αφορούσαν τη συγκεκριμένη διατριβή

ειδίκευσης, αλλά και τους κ. Παστίδη και κ. Ηλιόπουλο από τη Νομαρχιακή αυτοδιοίκηση Φλώρινας για την παροχή περαιτέρω στοιχείων.

Ευχαριστίες επίσης θα ήθελα να εκφράσω στον κ. Ε. Πάτσιο και στον κ. Ι. Γεωργιάδη για το ενδιαφέρον, τις ανταλλαγές απόψεων και τη βοήθειά τους, καθώς και στις κ. Δ. Τσούτσια και κ. Σ. Μπούτλα για την ηθική τους υποστήριξη.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική και υλική συμπαράσταση που μου προσέφερε.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον, όπως είναι γνωστό, οδήγησε στη ρύπανση της ατμόσφαιρας, των νερών αλλά και του εδάφους. Το έδαφος ως ένα φυσικό, πολύμικτο, ανομοιογενές υλικό, που προέρχεται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη ζωή του ανθρώπου, αφού η επιβίωσή του είναι άμεσα συνδεδεμένη με τα προϊόντα που λαμβάνει από το έδαφος.

Ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις, η παραγωγή ενέργειας, η εκμετάλλευση ορυκτών πρώτων υλών, η απόθεση απορριμμάτων, οι καλλιέργειες, απελευθερώνουν ρύπους, οι οποίοι καταλήγουν στην επιφάνεια του εδάφους. Όμως η κατακράτησή τους, ή/και η περαιτέρω διασπορά τους, εξαρτάται άμεσα από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους.

Η παραμονή των διαφόρων ρύπων και ιδιαίτερος των βαρέων μετάλλων στο έδαφος διαρκεί πολύ περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο μέσο και η “ρύπανση” η οποία προκαλείται, θεωρείται σχεδόν μόνιμη.

Η “ρύπανση” αυτή του εδάφους αντανακλάται στην παραγωγικότητά του, αλλά και στην ποιότητα των παραγομένων προϊόντων. Επομένως η γνώση της ποιότητας και της ενδεχόμενης επιβάρυνσης του εδάφους είναι απαραίτητη, για την αποφυγή της περαιτέρω υποβάθμισης ή και πλήρους καταστροφής του.

Η επιβάρυνση όμως αυτή του εδάφους μπορεί ενδεχόμενα να προκαλεί και επιβάρυνση των υπογείων υδάτων, εφόσον τα διάφορα ιχνοστοιχεία προστίθενται στα νερά μέσω α) της χημικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων και β) της έκπλυσης (leaching) των εδαφών και πετρωμάτων.

Σκοπός της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι η μελέτη της κατανομής των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων σε δείγματα εδαφών σε περιοχές του Δήμου Μελίτης του Νομού Φλώρινας, ιδιαίτερα όσων βρίσκονται σε τοξικές συγκεντρώσεις, ώστε να διερευνηθεί εάν υπάρχει επιβάρυνση της περιοχής σε αυτά. Η γεωχημική μελέτη στην περιοχή, με τον προσδιορισμό των περιεκτικότητων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε δείγματα εδαφών, συντελεί ώστε να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την φυσική ή την ανθρωπογενή προέλευση των στοιχείων αυτών. Επιπλέον,

τα συμπεράσματα αυτά ενδέχεται να συμβάλλουν στην πρόληψη της ρύπανσης και στη λήψη περιβαλλοντικών μέτρων από τις τοπικές αρχές.

1. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

1.1. Γεωλογία

1.1.1. Γενικά

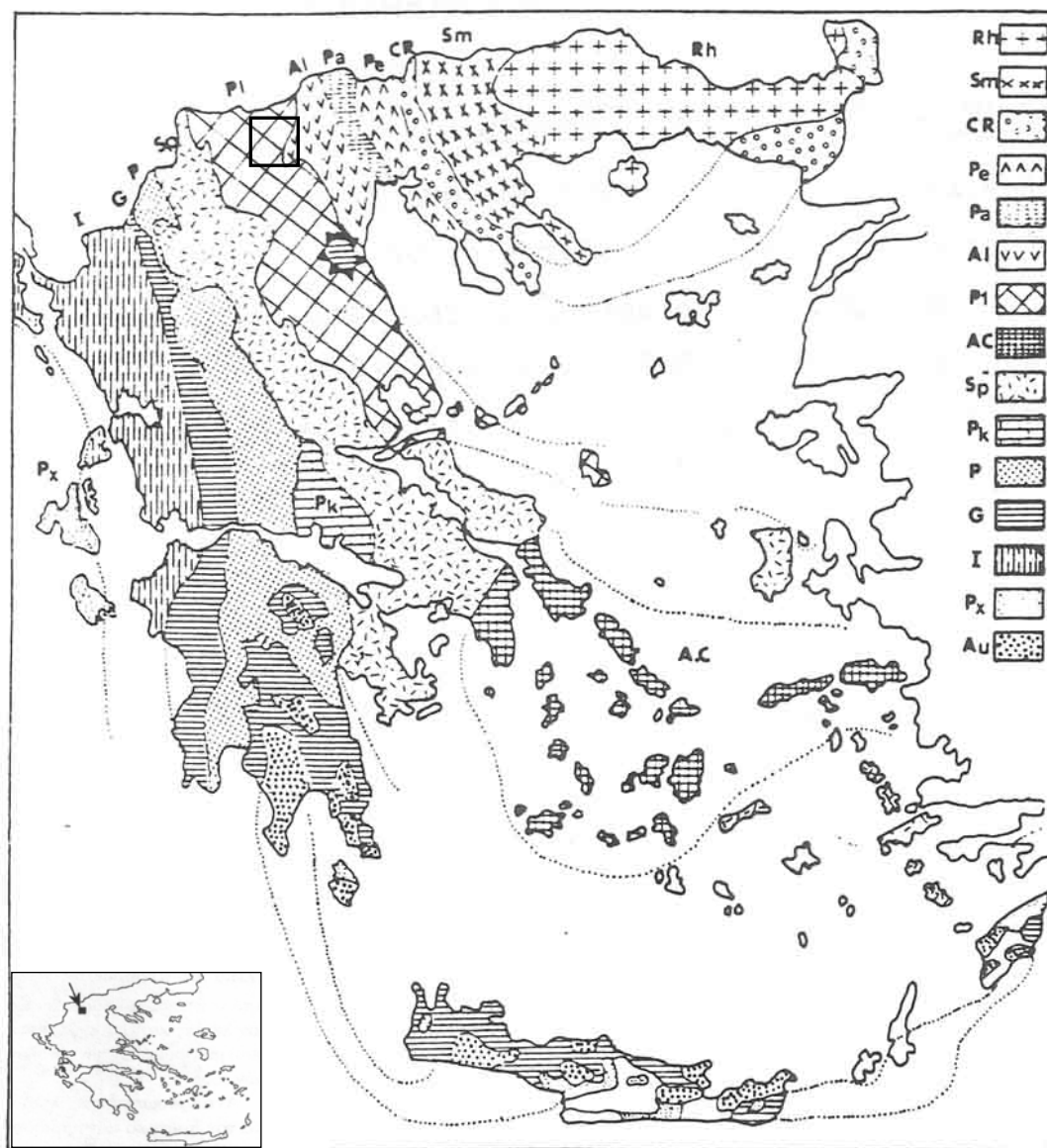
Η περιοχή μελέτης αποτελεί τμήμα της Πελαγονικής Ζώνης, η οποία στα δυτικά συνορεύει με την Υποπελαγονική Ζώνη, ενώ ανατολικά με τη Ζώνη Αλμωπίας (Σχ. 1).

Από τις έρευνες που έγιναν στον Βορειοελλαδικό χώρο (Osswald 1938, Brunn 1956, Kopp 1964, 1966, Mercier 1968, Kronberg et al. 1970, Kockel et al. 1971, Kauffmann et al. 1976, Μουντράκης 1983, Mountrakis et al. 1983) οι ερευνητές κατατάσσουν το χώρο της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης στην Ελληνική Ενδοχώρα (Μάζες Ροδόπης και Σερβομακεδονικής), ενώ το χώρο της Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας στις Εσωτερικές Ελληνίδες Ζώνες (Περιοδοπτική ζώνη, Ζώνη Αξιού με υποζώνες: Παιονίας, Πάϊκου και Αλμωπίας, Πελαγονική και Υποπελαγονική).

Σήμερα η Πελαγονική Ζώνη θεωρείται ως παλιό ηπειρωτικό τέμαχος της Κιμμερικής (Cimmerian) ηπείρου (Mountrakis 1984, 1986, 1994, Robertson et al. 1991) που αποσπάσθηκε από την Γκοντβάνα στο Πέρμιο και κινήθηκε ΒΑ συμπιέζοντας και καταστρέφοντας των ωκεάνιο φλοιό της Παλαιοτηθύος για να συγκρουσθεί τελικά με την Ευρασία την περίοδο του Ιουρασικού προκαλώντας την Κιμμερική ορογένεση (πρώτη Αλπική ορογένεση). Έτσι εμφανίζεται το ηπειρωτικό τέμαχος της Πελαγονικής Ζώνης με την κρυσταλλοσχιστώδη προαλπική μάζα του να περιβάλλεται από τις δύο οφειολιθικές λωρίδες IRO και ERO.

Με την ηπειρωτική διάρρηξη στη Γκοντβάνα και την αποκόλληση της Κιμμερικής ηπείρου θεωρείται ότι δημιουργήθηκε στα νοτιοδυτικά αυτής ο ωκεάνιος χώρος της Νεοτηθύος που λειτούργησε από το Τριαδικό ως το Τριτογενές. Για τον Ελληνικό χώρο η Νεοτηθύς αντιπροσωπεύεται από τις ζώνες Υποπελαγονική και Πίνδου και πιστεύεται ότι έκλεισε οριστικά το Ηώκαινο – Ολιγόκαινο, αφού προηγήθηκε μια ενδοωκεάνια υποβύθιση (Jones and Robertson 1991) κατά το Κρητιδικό πριν το οριστικό κλείσιμο του ωκεανού. Έτσι έχουμε διττή προέλευση των οφειολίθων από δύο ωκεάνιες

περιοχές για τον Ελληνικό χώρο (Mountrakis 1986, Mountrakis et al. 1987, Robertson and Dixon 1984, Vergely 1984).



Σχήμα 1. Γεωτεκτονικό σχήμα των Ελληνίδων ζωνών. **Rh:** Μάζα της Ροδόπης, **Sm:** Σερβομακεδονική μάζα, **CR:** Περιροδοπική ζώνη, (**Pe:** Ζώνη Παιανίας, **Pa:** Ζώνη Πάικου, **Al:** Ζώνη Αλμωπίας) = Ζώνη Αξιού, **Pl:** Πελαγονική ζώνη, **Ac:** Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, **Sp:** Υποπελαγονική ζώνη, **Pk:** Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, **P:** Ζώνη Πίνδου, **G:** Ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, **I:** Ιόνιος ζώνη, **Px:** Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, **Au:** Ενότητα Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι πιθανόν της Ιονίου ζώνης (Mountrakis et al. 1983). Στο πλαίσιο φαίνεται η ευρύτερη περιοχή μελέτης.

Ως Πελαγονικό κάλυμμα στη βόρεια Ελλάδα θεωρούμε το τεκτονικό κάλυμμα που δομείται από τις κρυσταλλοσχιστώδεις μάζες της βορειοδυτικής Μακεδονίας και Θεσσαλίας, τα περμοτριάδικής ηλικίας κλαστικά μεταϊζήματα, που αναπτύσσονται κυρίως κατά μήκος του δυτικού περιθωρίου των κρυσταλλοσχιστωδών αυτών μαζών, το Τριαδικοϊουρασικής ηλικίας δυτικό και ανατολικό ανθρακικό κάλυμμα των κρυσταλλοσχιστωδών μαζών, καθώς και το επικλυσιγενές ανθρακικό Κρητιδικό με το Παλαιοκαινικής ηλικίας φλύσχη. Στο χώρο ανάπτυξης των τεκτονικών καλυμμάτων της Πελαγονικής Ζώνης αποκαλύπτονται υπό μορφή τεκτονικών παραθύρων σχετικά αυτόχθονες σειρές ανθρακικών πετρωμάτων, όπως είναι των Αμπελακίων, Ριζωμάτων, Κρανιάς και Ολύμπου-Όσσας (Godfriaux 1968, Kiliass and Mountrakis 1985, 1987).

Από τα ελληνικά σύνορα με τη FYROM μέχρι το Θεσσαλικό κάμφο υπάρχουν οι οροσειρές του Βόρα, Βερμίου, Βαρνούντα και Βέρνου στο βόρειο τμήμα, οι οροσειρές του Ασκίου, Βούρινου, Πιερίων και Ολύμπου στο κεντρικό τμήμα, ενώ στο νότιο τμήμα οι οροσειρές Καμβουνίων και Αντιχάσια.

Σύμφωνα με τους Κίλια και Μουντράκη (1989), το τεκτονικό κάλυμμα της Πελαγονικής Ζώνης δομείται από γεωλογικές ενότητες και σειρές πετρωμάτων, οι οποίες τοποθετούνται συχνά, με τη μορφή τεκτονικών λεπίων ή τεκτονικών καλυμμάτων, σχηματίζοντας συγχρόνως χαρακτηριστικά φαινόμενα έντονης μυλωνιτίωσης, κυρίως στις επαφές τους. Οι λιθολογικοί σχηματισμοί που επικρατούν είναι ασβεστόλιθοι, φλύσχη, μάρμαρα, μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, ψαμμίτες, φυλλίτες, γνεύσιοι, αμφιβολίτες, γραφιτικοί σχιστόλιθοι, γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζοδιορίτες, σιπολίνες (Brunn 1956, Godfriaux 1968, Μουντράκης 1976, Κίλιας 1980, Papanikolaou and Zambetakis-Iekas 1980, Μαυρίδης και Κελεπερτζής 1982, Kiliass and Mountrakis 1985, Παπανικολάου 1986, Jacobshagen 1986, Δάβη και Μιγκίρος 1989, Κορωναίος κ.ά. 1994).

Πάνω στα πετρώματα της Πελαγονικής Ζώνης είναι ασύμφωνα τοποθετημένοι οι νεογενείς και τεταρτογενείς μετααλτικοί σχηματισμοί, που καλύπτουν κυρίως τις λεκάνες των κεντρικών βυθισμάτων.

Τα πετρώματα των λεκανών αυτών είναι ποταμολιμναία ιζήματα, κροκαλοπαγή, μάργες, αμμώδεις μάργες, άμμοι, άργιλοι, λιγνίτες, ασβεστιτικές μάργες και χερσαία ιζήματα, ποταμοχειμάρρια κροκαλοπαγή,

πλευρικά κορήματα και αλλουβιακές αποθέσεις. Η σειρά των ιζημάτων αυτών θεωρείται ότι καλύπτει το διάστημα από το Ανώτερο Μειόκαινο μέχρι σήμερα (Βετούλης 1957, Αναστόπουλος και Κούκουζας 1972, Αναστόπουλος και Μπρουσούλης 1973, Ioakim 1981, Velitzetos and Gregor 1985).

Σύμφωνα με τους Ψιλοβίκο κ.ά. (1989), οι λεκάνες αυτές σχηματίστηκαν από κύρια και μεγάλα ρήγματα όπως π.χ. το ρήγμα Νυμφαίου-Ξυνού Νερού-Πετρών που διαχωρίζει την υπολεκάνη Φλώρινας από εκείνη του Αμυνταίου και έχει διεύθυνση B 40-60° A με μετάπτωση προς τα ΝΑ.

1.1.2. Λιθολογικοί σχηματισμοί της περιοχής μελέτης

Σύμφωνα με το Ματαράγκα (1981), η περιοχή έρευνας, η οποία βρίσκεται στο Νομό Φλώρινας, δομείται από τους μεταμορφωμένους σχηματισμούς του υποβάθρου, το ανθρακικό κάλυμμα της Πελαγονικής Ζώνης, τους τριτογενείς σχηματισμούς και τις τεταρτογενείς αποθέσεις (Σχ. 2).

Οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του υπόβαθρου αποτελούνται από μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, γρανατούχους, χλωριτικούς και επιδοτικούς σχιστόλιθους, καθώς και μοσχοβιτικούς – χλωριτικούς και χλωριτικούς – γρανατούχους σχιστόλιθους.

Το Πελαγονικό κάλυμμα στην περιοχή αντιπροσωπεύεται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα ηλικίας μέσο τριαδικής – κατ. ιουρασικής. Τα πετρώματα αυτά αποτελούνται από ημικρυσταλλικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες. Πρόκειται για λευκούς έως λευκότεφρους, λεπτοστρωματώδεις έως παχυστρωματώδεις, ως επί το πλείστον μικριτικούς ασβεστόλιθους με παρεμβολές ασβεστολιθικών σχιστολίθων στα ανώτερα μέλη.

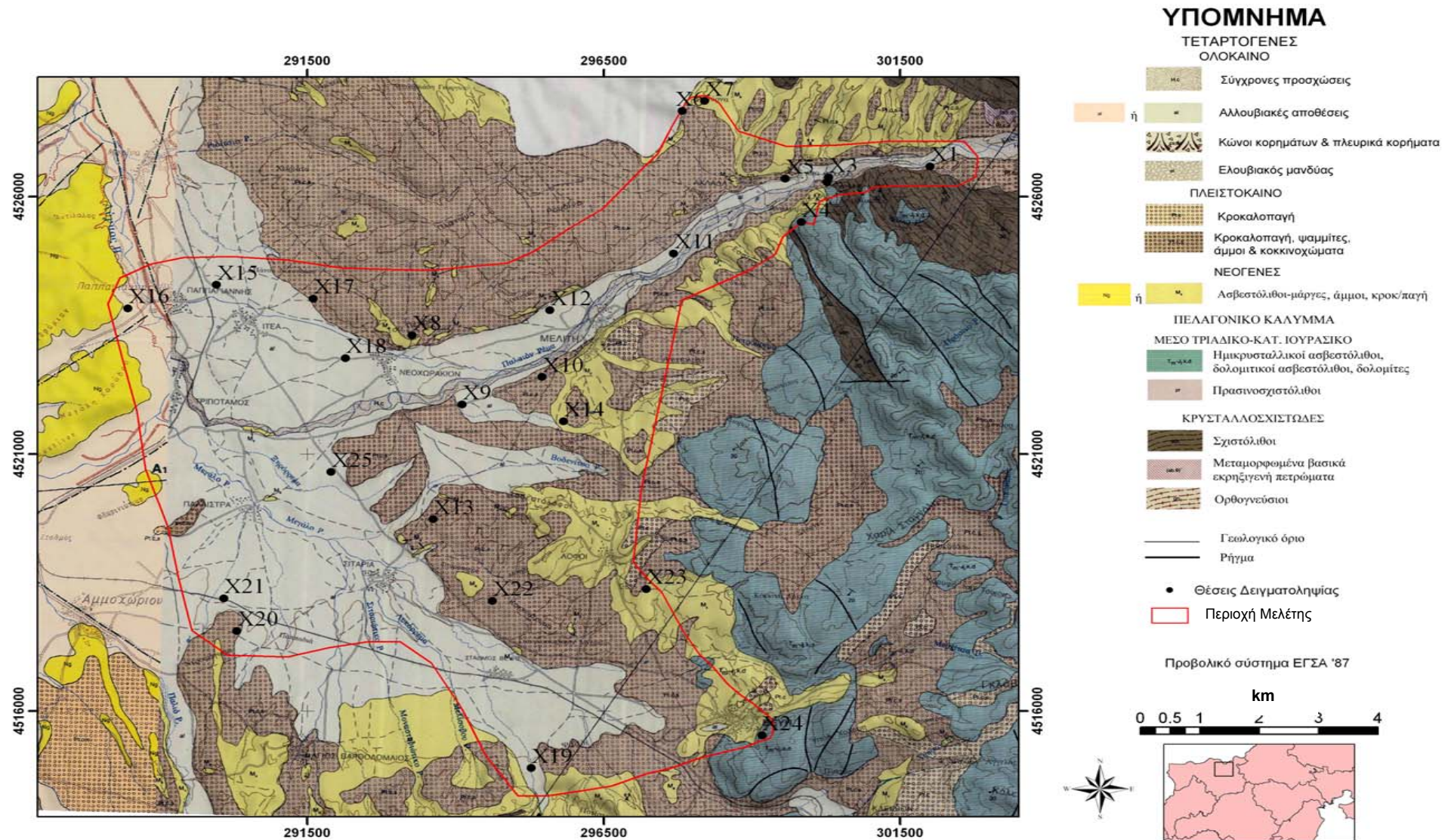
Όσον αφορά τους τριτογενείς σχηματισμούς, στη λεκάνη Μελίτης – Αχλάδας εμφανίζεται το Νεογενές, το οποίο αποτελείται κύρια από ασβεστόλιθους και μάργες. Πρόκειται για λευκοκίτρινους έως λευκόφαιους, συμπαγείς απολιθωματοφόρους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους και μάργες που εναλλάσσονται με τεφροπράσινες αργιλικές μάργες και αργίλους. Στα βαθύτερα στρώματα αναπτύσσονται μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, μάργες με λεπτές διαστρώσεις λιγνίτη, αργιλούχες μάργες με εναλλαγές λιγνιτομιγών αργίλων και πλήθος στρωματιδίων και στρωμάτων λιγνίτη και ξυλίτη.

Το Τεταρτογενές στην περιοχή έρευνας αντιπροσωπεύεται από το Πλειστόκαινο, κυρίως στις περιοχές Μεσοχωρίου, Αχλάδας, Μελίτης, Λόφων, Βεύης και Αγίου Βαρθολομαίου και τις αλλουβιακές αποθέσεις στις περιοχές Παππαγιάννη, Παλαίστρα και Σιταριά.

Στα πλειστοκαινικά υλικά κυριαρχούν τα κροκαλοπαγή, όπου επικρατούν οι ασβεστολιθικές κροκάλες ποικίλου μεγέθους με ασβεστιτικό κυρίως συνδετικό υλικό. Είναι συνεκτικά στρωμένα κροκαλοπαγή και το πάχος τους φθάνει μερικές δεκάδες μέτρα, τα οποία εναλλάσσονται με ψαμμίτες και ψαμμιτοπαγή. Τα πετρώματα αυτά εμφανίζονται κυρίως στα περιθώρια της λεκάνης, ενώ στο εσωτερικό της γίνονται πιο λεπτομερή και αποτελούνται από ψαμμίτες, άμμους και κοκκινοχώματα.

Οι σύγχρονες ολοκαινικές αποθέσεις αποτελούνται από ασύνδετα κυρίως υλικά ιδιαίτερα στην κοίτη του χειμάρρου και από τις αλλουβιακές αποθέσεις, οι οποίες συνίστανται από αργίλους, άμμους και χαλίκια.

Εκτός από τα παραπάνω πετρώματα, στην περιοχή μελέτης εντοπίζονται και αρκετά μεταλλεύματα. Σύμφωνα με το Επεξηγηματικό τεύχος του μεταλλογενετικού χάρτη Ελλάδας (1973), ανατολικά της περιοχής η οποία μελετάται, εντοπίζεται μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη, μαλαχίτη και αζουρίτη, κοίτασμα σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη, αλλά και μετάλλευμα αμιάντου (Ν. Πέλλας). Δυτικά της περιοχής μελέτης (Ν. Φλώρινας), εντοπίζεται μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς και σιδηρομετάλλευμα (αποτελούμενο είτε από μαγνητίτη και οξείδια του μαγγανίου είτε από μαγνητίτη με επανθήματα μαλαχίτη), ενώ στο Ν. Καστοριάς έχουμε επίσης μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαλαχίτη και αζουρίτη, καθώς και κοίτασμα λειμωνίτη, πυρολουσίτη, και αραιών κρυστάλλων σιδηροπυρίτη. Νότια της λεκάνης μελέτης εντοπίζεται μετάλλευμα χρωμίτη, μετάλλευμα σιδηροπυρίτη, μεταλλοφορία μαγνητίτη, λειμωνίτη με επανθήματα μαλαχίτη, αλλά και μεταλλοφορία μολυβδαινίτη (Ν. Κοζάνης).



Σχήμα 2. Γεωλογικός χάρτης περιοχής μελέτης (από Ματαράγκας 1981, με τροποποιήσεις).

1.2. Γεωγραφική θέση - Ανθρωπογενείς δραστηριότητες

Ο Νομός Φλώρινας βρίσκεται στο βορειοδυτικό άκρο της Ελλάδας και ανήκει στην Περιφέρεια της Δυτικής Μακεδονίας. Πρόκειται για έναν ορεινό νομό, του οποίου το 74% της έκτασης καλύπτεται από ορεινές και ημιορεινές εκτάσεις και το 26% από πεδινές. Ο νομός χαρακτηρίζεται από πλούσιο φυσικό περιβάλλον με τρεις ορεινούς όγκους, το Βαρνούντα, το Βέρνο και το Βόρα, καθώς και τον Εθνικό Δρυμό Πρεσπών. Ο Δήμος Μελίτης, που αποτελεί την περιοχή μελέτης, ανήκει στο Νομό Φλώρινας και απέχει από την πόλη της Φλώρινας περίπου 10 km.

Όπως φαίνεται και από το χάρτη του σχήματος 3, οι χρήσεις γης στην περιοχή μελέτης, αφορούν κυρίως γεωργικές καλλιέργειες, βοσκότοπους, οικισμούς και βιομηχανικές δραστηριότητες.

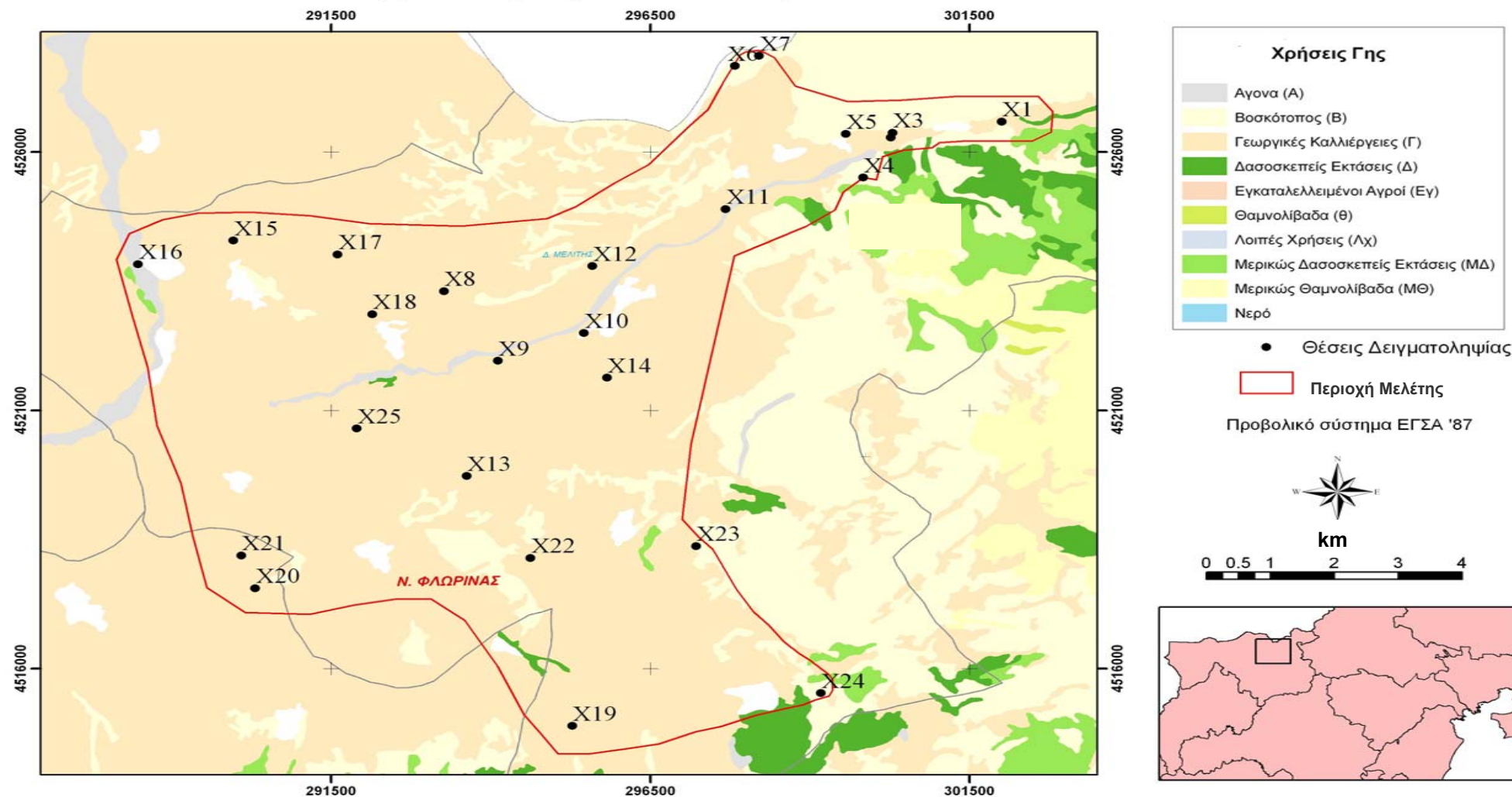
Συγκεκριμένα στο Δήμο Μελίτης υπάρχουν καλλιέργειες σιτηρών, καπνού, καρπουζιών και γεώμηλων καθώς και διάφορων λαχανοκομικών, ενώ αρκετές είναι και οι δεντροκαλλιέργειες όπως αυτές των αχλαδιών, των μηλιών και κάποιων καρυδιών και αμυγδαλιών. Σημαντική δραστηριότητα στην περιοχή αποτελεί και η καλλιέργεια αμπέλου για την παραγωγή κρασιού.

Η βιομηχανική ζώνη του Νομού Φλώρινας βρίσκεται στο Δήμο Μελίτης και αφορά εγκαταστάσεις παραγωγής χυμών και αναψυκτικών, εγκαταστάσεις επεξεργασίας οσπρίων, ξηρών καρπών, πουλερικών και συντήρησης γεωμήλων καθώς και βιομηχανίες γάλακτος και ζωοτροφών. Επίσης υπάρχει εργοστάσιο παραγωγής πλαστικών ειδών, σκυροδέματος και ασφαλικού γαλακτώματος όπως και εργοστάσιο επεξεργασίας χαρτιού.

Σημαντικότερη όμως από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και παρεμβάσεις στην περιοχή, είναι οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης λιγνίτη και παραγωγής ενέργειας της ΔΕΗ που βρίσκονται σε απόσταση 3 km περίπου ΝΔ του χωριού Μελίτη.

Λόγω των ανθρώπινων αυτών δραστηριοτήτων σημαντικός όγκος στερεών αποβλήτων και αέριων ρύπων προκαλεί περιβαλλοντική επιβάρυνση στην περιοχή. Πιο ειδικά η ιπτάμενη τέφρα, που εκπέμπεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (Α.Η.Σ.) της ΔΕΗ, περιέχει ρύπους που συντελούν εκτός από την ατμόσφαιρα και στη μόλυνση του εδάφους, των φυτών και των νερών (επιφανειακών και υπόγειων).

ΥΠΟΜΝΗΜΑ



Σχήμα 3. Χάρτης χρήσεων γης περιοχής μελέτης (από προσ. επικοινωνία με ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΗ ΚΟΖΑΝΗΣ Α.Ε., με τροποποιήσεις).

1.2.1. Άνθρακες και ρύπανση

Η επιφανειακή εξόρυξη του άνθρακα έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων υπερκείμενων και ενδιάμεσων στειρών υλικών με φυσικό επακόλουθο την καταστροφή της συνέχειας των γεωλογικών επιφανειών, του αναγλύφου του εδάφους καθώς και των εδαφών που δημιουργήθηκαν με φυσικές διαδικασίες. Επιπλέον, οι σωροί με τα στείρα υλικά και τα στερεά απόβλητα μπορεί να αποτελέσουν πηγές διασποράς ορυκτών και ιχνοστοιχείων στο νερό, στα εδάφη και στην ατμόσφαιρα.

Κατά την καύση των ανθράκων στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) παράγονται προϊόντα όπως: διοξείδιο του θείου (SO_2), οξείδια του αζώτου (NO_x), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τέφρα (τέφρα βάσης και ιπτάμενη τέφρα) και σωματίδια καπναερίων. Η τέφρα βάσης αποτελείται από αδρομερή σωματίδια, τα οποία κατακάθονται αμέσως στη βάση των καυστήρων, ενώ η ιπτάμενη τέφρα συνίσταται από λεπτομερή σωματίδια, τα οποία συμπαρασύρονται μαζί με τα καπναέρια και κατακρατούνται κατά 99% περίπου στα ηλεκτροστατικά φίλτρα.

Πολύ σημαντική για το περιβάλλον είναι η περιεκτικότητα του άνθρακα σε θείο διότι οι εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) είναι υπεύθυνες, μαζί με τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου (NO_x), για την όξινη βροχή (τα αέρια αυτά αντιδρούν χημικά με τους υδρατμούς και τις άλλες ουσίες στην ατμόσφαιρα και σχηματίζουν οξέα, που στην συνέχεια πέφτουν με τη βροχή). Επίσης μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον έχει και η συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στον άνθρακα αλλά και στα αιωρούμενα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας που διαχέονται στο περιβάλλον.

Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα ιχνοστοιχεία, εκτός από τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους στο λιγνίτη ή άνθρακα των ορυχείων θα πρέπει να διερευνάται και η σχέση που έχουν με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος των λιγνιτών ή των ανθράκων. Η οργανική ή η ανόργανη συγγένεια των ιχνοστοιχείων καθορίζει τη συμπεριφορά τους κατά την καύση καθώς και τον εμπλουτισμό που παρουσιάζουν στους αέριους ρύπους, στα αιωρούμενα σωματίδια και στην ιπτάμενη ή καταπίπτουσα τέφρα. Από τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα λιγνιτικά δείγματα με το ποσοστό της αντίστοιχης τέφρας τους, προκύπτει ότι

ορισμένα στοιχεία παρουσιάζουν θετικές συσχετίσεις και δείχνουν ανόργανη συγγένεια, άλλα δείχνουν ενδιάμεση συγγένεια και άλλα καθαρά οργανική συγγένεια. Τα στοιχεία που έχουν θετική συσχέτιση δείχνουν συγκέντρωση των στοιχείων στην τέφρα. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι μετά την καύση του λιγνίτη τα στοιχεία αυτά παραμένουν στην τέφρα και απομακρύνονται μαζί με αυτήν. Θεωρούνται συνεπώς ακίνδυνα για το περιβάλλον, ενώ αυτά που έχουν ενδιάμεση συσχέτιση δείχνουν ότι τα στοιχεία ή οι χημικές ενώσεις τους σχετίζονται και με το οργανικό αλλά και με το ανόργανο μέρος του λιγνίτη. Η παρουσία αρνητικών συσχετίσεων υποδηλώνει οργανική συγγένεια, συνεπώς αύξηση της παρουσίας πτητικών στοιχείων, πιθανώς περισσότερο επικίνδυνων για το περιβάλλον.

Η ύπαρξη και η μορφή των ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας συνδέονται με το χημισμό και την ορυκτολογία της. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών αντανakλά την επίδραση των πετρωμάτων που περιβάλλουν την ανθρακοφόρο λεκάνη. Η ορυκτολογία του λιγνίτη δεν ταυτίζεται με εκείνη της τέφρας. Πράγματι η τελευταία, παρ' ότι προκύπτει ως παράγωγο του λιγνίτη, έχει μερικώς διαφορετικά ορυκτολογικά συστατικά, δεδομένου ότι οι υψηλές θερμοκρασίες καύσης στις εστίες (1100 °C) προκαλούν διάσπαση των ορυκτών του λιγνίτη και αλλοίωση της αρχικής ορυκτολογικής σύστασης.

Ο Adriano (1986), θεωρεί ότι από την ιπτάμενη τέφρα προκύπτουν ιδιαίτερα επικίνδυνοι ρύποι όπως είναι τα Cr, Ni, Cu, Cd, Pb, ενώ ο Swaine (1982), διαβαθμίζει τα διάφορα ιχνοστοιχεία που σχετίζονται με άνθρακες, ανάλογα με την περιβαλλοντική του σημασία, στις κατηγορίες:

- (α) στοιχεία πρωταρχικής σημασίας για το περιβάλλον: As, B, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se
- (β) στοιχεία ενδεχομένως περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: Sb, Sn, Th, Tl, U, V, Zn

Η αυξημένη συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου στην τέφρα ή στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους δεν συνεπάγεται απαραίτητα τη διαλυτοποίηση και την κατείσδυση του στα κατώτερα στρώματα του εδάφους ή την πρόσληψη του από τις ρίζες των φυτών. Μάλιστα τα στοιχεία τα οποία δεν μπορούν να διαλυτοποιηθούν (προσρόφηση σε αργιλοπυριτικές φάσεις), δεν μπορούν να θεωρηθούν ως *περιβαλλοντικά διαθέσιμα* και είναι απίθανο

να αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον (USEPA 1996b, Chen and Ma 2001). Το pH, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.), η παρουσία των αργιλικών υλικών, η προσροφητική ικανότητα ορισμένων υδροξειδίων (σιδήρου, μαγγανίου, κλπ), το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι μερικοί από τους παράγοντες που καθορίζουν τη διαλυτοποίηση του κάθε στοιχείου, άρα και τα όρια της ενδεχόμενης επικινδυνότητας του. Στα αλκαλικά εδάφη τα περισσότερα κατιόντα παραμένουν πρακτικά αδιάλυτα και ακινητοποιούνται, ενώ στα όξινα εδάφη αρκετά μέταλλα όπως το Cd, Hg, Ni, Zn είναι ευκίνητα.

2. ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

2.1. Εδαφολογικές παράμετροι

Η συμπεριφορά των χημικών στοιχείων, η διαλυτοποίηση και η μετακίνησή τους στα εδάφη επηρεάζεται, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, από εδαφολογικούς παράγοντες όπως είναι το pH, η οργανική ουσία, τα αργιλικά ορυκτά των εδαφών, η ικανότητα ιοντο-ανταλλαγής (C.E.C.), η ηλεκτρική αγωγιμότητα και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Καθένας από τους παράγοντες αυτούς αναλύεται εκτενώς στη συνέχεια.

pH

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου και συγκεκριμένα ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης, ο οποίος εκφράζεται ως pH, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες, που επηρεάζουν την συμπεριφορά των διάφορων στοιχείων στο έδαφος. Στοιχεία που βρίσκονται στο έδαφος ή προστίθενται σε αυτό με οποιονδήποτε τρόπο, θα διαλυτοποιηθούν, θα μετακινηθούν ή θα μεταπέσουν σε δυσδιάλυτες μορφές, ανάλογα με το pH του εδαφικού διαλύματος (Σχ. 4) (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

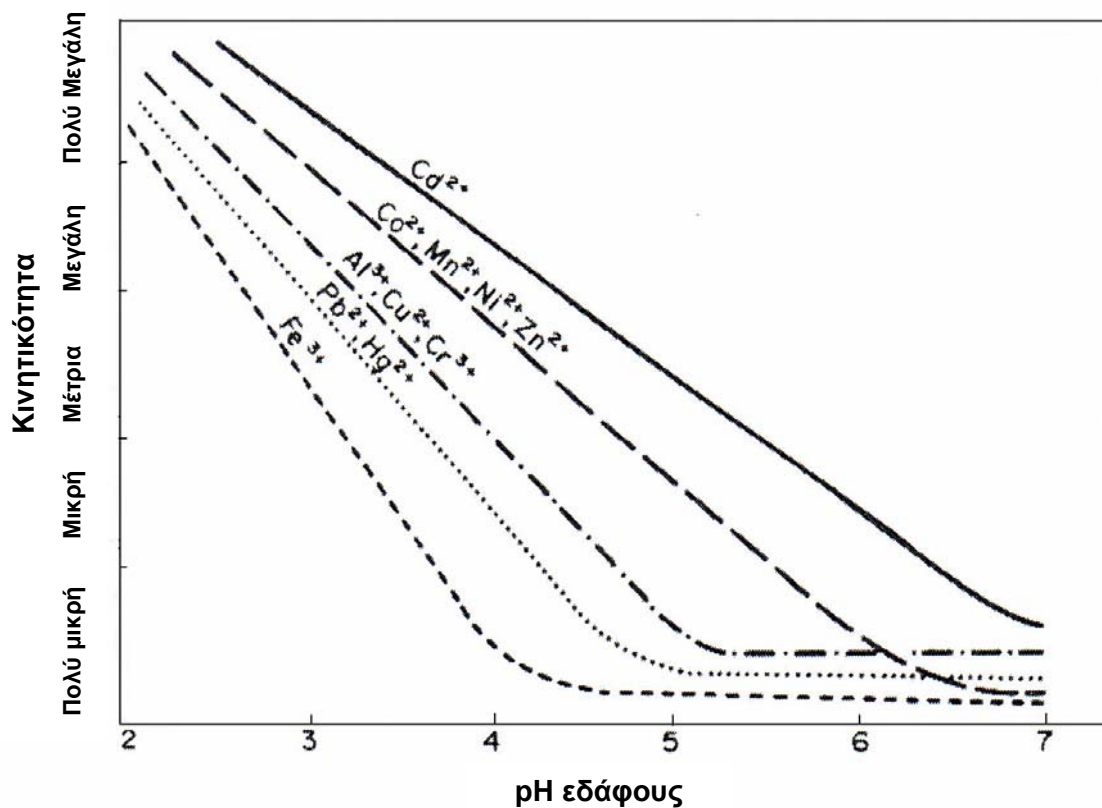
Γενικώς τα εδάφη με $\text{pH} > 7$ ευνοούν την μετατροπή διάφορων στοιχείων σε οξείδια, υδροξείδια και πυριτικά άλατα, σε αντίθεση με τα εδάφη που παρουσιάζουν χαμηλό pH και διευκολύνουν τη διαλυτοποίηση των περισσότερων στοιχείων. Για παράδειγμα, σε $\text{pH} > 6,5$ ο διαλυτός Fe^{2+} , μεταπίπτει σε αδιάλυτο Fe^{4+} , ενώ το Mn^{2+} μετατρέπεται σε αδιάλυτο Mn^{4+} , όταν βρίσκεται σε εδάφη με $\text{pH} > 7$, φτωχά σε οργανική ουσία και πλούσια σε CaCO_3 (Αλεξιάδης 1972).

Οι αλκαλικές τιμές pH οφείλονται κυρίως στην σημαντική παρουσία πετρωμάτων πλούσιων σε ασβέστιο (ανθρακικά και υπερβασικά). Αντίθετα σε περιοχές όπου παρατηρούνται χαμηλές τιμές pH κυριαρχούν πυριτικά πετρώματα, που εν μέρει δικαιολογούν τις παρατηρούμενες όξινες τιμές.

Πολύ μεγαλύτερη πηγή οξύτητας για τα εδάφη θεωρείται η οξείδωση θειούχων ορυκτών (Γιάσογλου 1986, Swaine and Goodarzi 1995). Ειδικότερα,

ο σιδηροπυρίτης αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή οξύτητας (Swaine and Goodarzi 1995).

Το pH του εδάφους δεν είναι απόλυτο και σταθερό, αλλά υφίσταται εποχιακές διακυμάνσεις που οφείλονται σε διαφορές στην περιεκτικότητα των διαλυτών αλάτων και του CO₂ και γενικώς είναι υψηλότερο τον χειμώνα απ' ότι το καλοκαίρι. Σε καλλιεργούμενα εδάφη μεταβάλλεται επίσης με την προσθήκη λιπασμάτων και οργανικών υλικών καθώς και με κάθε καλλιεργητική κατεργασία ή διέλευση βαρέων μηχανημάτων, αφού η τελευταία επιδρά στον αερισμό του εδάφους.



Σχήμα 4. Μεταβολή της κινητικότητας των μετάλλων με το pH του εδάφους (Kabata Pendias and Pendias 1984).

Οργανική ουσία

Όλα τα εδάφη περιέχουν μια ποσότητα οργανικού υλικού, το οποίο αποτελείται από πρόσφατα φυτικά και ζωικά υπολείμματα, από υπολείμματα που έχουν υποστεί ήδη κάποια διάσπαση ή αλλοίωση, καθώς και από ένα υπόλειμμα, το οποίο είναι ανθεκτικό σε περαιτέρω διάσπαση. Το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται ως χούμος και είναι προϊόν διασπάσεων και αλλοιώσεων, αλλά συγχρόνως και συνθέσεων, που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος (Πολυζόπουλος 1976).

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία κυμαίνεται ανάλογα με την φύση των εδαφών. Στα συνήθη καλλιεργούμενα εδάφη η περιεκτικότητα αυτή κυμαίνεται από 0,5 - 20%. (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Τα καλλιεργούμενα εδάφη είναι επίσης πτωχότερα σε οργανική ουσία από όμοια εδάφη, που φέρουν φυσική βλάστηση, αφού η οποιαδήποτε κατεργασία του εδαφικού υλικού αυξάνει τον αερισμό του και επιταχύνει την οξείδωση της οργανικής ουσίας.

Ο ρόλος της οργανικής ουσίας στο έδαφος είναι σημαντικός, αφού επιδρά στις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Η οργανική ουσία: α) μειώνει την πλαστικότητα και συνεκτικότητα των αργιλικών εδαφών, ενώ συγχρόνως αυξάνει την συνεκτικότητα των αμμωδών, β) βελτιώνει το πορώδες του εδάφους, λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων των εδαφικών κόκκων, γ) αυξάνει την ικανότητα συγκράτησης της υγρασίας, δ) αποτελεί μέσο για τις διάφορες αντιδράσεις ιοντο-ανταλλαγής, προσρόφησης και απόδοσης διαφόρων συστατικών στο έδαφος και ε) επιταχύνει τη χημική αποσάθρωση των ορυκτών και την απελευθέρωση ενεργών μορφών διαφόρων μετάλλων, με τα όξινα συστατικά της και το CO₂ που εκλύεται από την διάσπασή της. Αυτές οι ευνοϊκές επιδράσεις, καθιστούν την οργανική ουσία του εδάφους σημαντικό παράγοντα της γονιμότητας και γενικότερα της παραγωγικότητάς του (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

Αργιλικά ορυκτά εδαφών

Τα αργιλικά ορυκτά των εδαφών αποτελούν σημαντικό παράγοντα των συνεχών μεταβολών, που λαμβάνουν χώρα σε ένα έδαφος, δεδομένου ότι ελέγχουν το σύνολο σχεδόν των φυσικοχημικών αντιδράσεων που συντελούνται σε αυτό. Έτσι η περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά αλλά και το είδος τους σε ένα έδαφος, καθορίζουν την ανταλλαγή και προσρόφηση διαφόρων ιόντων, επομένως και τη γονιμότητα του εδάφους, το πορώδες, την υδατοπερατότητα κ.τ.λ.

Τα αργιλικά υλικά των εδαφών αποτελούνται κυρίως από δευτερογενή κρυσταλλικά πυριτικά ορυκτά, που προήλθαν από τη μετατροπή ή διάσπαση των πρωτογενών πυριτικών ορυκτών κατά τις διαδικασίες της αποσάθρωσης και εδαφογένεσης.

Πειραματικές έρευνες απέδειξαν, ότι το αργιλικό ορυκτό, που θα προκύψει από την εξαλλοίωση των πρωτογενών ορυκτών καθορίζεται τόσο από τις μοριακές αναλογίες των SiO_2 και Al_2O_3 , όσο και από το pH της αντίδρασης και τις σχετικές ποσότητες αλκαλίων (K, Na) και αλκαλικών γαιών (Ca, Mg). Στα χαμηλά pH ευνοείται ο σχηματισμός καολινίτη, ενώ σε αλκαλικά pH και ιδιαίτερα με την παρουσία αλκαλικών γαιών, ευνοείται ο σχηματισμός μοντμοριλονίτη, ενώ η επιπλέον παρουσία K οδηγεί στο σχηματισμό ιλλίτη.

Ικανότητα ιοντο-ανταλλαγής (C.E.C.)

Με τον όρο ικανότητα ιοντο-ανταλλαγής εκφράζεται η ιδιότητα ανταλλαγής ιόντων, που συγκρατούνται στην στερεή φάση του εδάφους, με άλλα ιόντα που ανευρίσκονται σε υδατικό διάλυμα. Η ανταλλαγή αυτή μπορεί να λάβει χώρα και με συνθήκες απουσίας ύδατος. Ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή C.E.C. ορίζεται το συνολικό ποσό των κατιόντων, το οποίο μπορούν να προσροφήσουν τα ανόργανα (άργιλος) και τα οργανικά (χούμος) κολλοειδή του εδάφους. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ακόρεστων αρνητικών φορτίων στα κολλοειδή του εδάφους. Τα προσροφημένα στα κολλοειδή κατιόντα ονομάζονται ανταλλάξιμα. Ο ρόλος και η σημασία των ιοντο-ανταλλακτικών αντιδράσεων στο έδαφος είναι πολύ σημαντικός, διότι σχεδόν όλα τα μεταλλικά θρεπτικά στοιχεία και η αμμωνιακή μορφή του αζώτου απαντούν υπό μορφή κατιόντων, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων είναι προσροφημένα, ενώ ένα μικρό ποσοστό τους ανευρίσκεται στο εδαφικό

διάλυμα σε ισορροπία με τα πρώτα. Αρχικά γίνεται πρόσληψη των κατιόντων του διαλύματος και κατόπιν των αντίστοιχων προσροφημένων, τα οποία έχουν εγκαταλείψει τα κολλοειδή και έχουν εισέλθει στο διάλυμα προς αποκατάσταση της διαταραχθείσας χημικής ισορροπίας. Η συγκράτηση θρεπτικών στοιχείων υπό μορφή προσροφημένων κατιόντων τα προφυλάσσει από την εύκολη έκπλυση και απώλεια, χωρίς όμως να μειώνει την εύκολη πρόσληψη τους από τους φυτικούς οργανισμούς.

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) των διαφόρων εδαφών ποικίλει σημαντικά (1-100 meq/100 g), αν και σε πολλά εδάφη δεν υπερβαίνει την τιμή των 30 meq/100 g (Πίν. 1) (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

Πίνακας 1: Ικανότητα ανταλλαγής των αργιλικών υλικών και της οργανικής ουσίας του εδάφους (Αλεξιάδης 1972).

Υλικά	Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) σε meq/100 g
Οργανική ουσία	250 – 450
Βερμικουλίτης	150 – 170
Μοντμορινολίτης και ορυκτά της ομάδας του	90 – 130
Χλωρίτης και ορυκτά της ομάδας του	3 – 7
Καολινίτης και ορυκτά της ομάδας του	3 – 7
Μοσχοβίτης και ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών	3 – 7

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η γνώση του συνόλου των υδατοδιαλυτών αλάτων που απαντούν στο έδαφος είναι ένα σημαντικό κριτήριο για την καταλληλότητα των εδαφών στις διάφορες καλλιέργειες (Αλεξιάδης 1972, Πολυζόπουλος 1976).

Υψηλές συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτών αλάτων σε ένα αρδευόμενο έδαφος μπορούν να προκύψουν λόγω μιας σειράς παραγόντων, όπως χρησιμοποίηση ύδατος υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα, κακή υδατοπερατότητα και αποστράγγιση του εδάφους, υψηλή στάθμη του υπόγειου ύδατος κ.τ.λ. Η επίδραση των υδατοδιαλυτών αλάτων δρα ωσμωτικά ή τοξικά. Η ωσμωτική επίδραση συνίσταται στην αύξηση της ωσμωτικής πίεσης του εδαφικού διαλύματος, εξαιτίας της οποίας η απορρόφηση του νερού από τα φυτά γίνεται με δυσκολία. Η τοξική επίδραση συνίσταται στην άμεση τοξική δράση κάποιων ιχνοστοιχείων στα φυτά. Η περιεκτικότητα σε άλατα πέραν της οποίας προκαλούνται ζημιές στα καλλιεργούμενα είδη είναι δύσκολο να καθορισθεί.

Μια κατά προσέγγιση ποσοτική εκτίμηση του συνόλου των υδατοδιαλυτών αλάτων του εδάφους μπορεί να επιτευχθεί με την μέτρηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Ms/cm), δεδομένου ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού αυξάνει όταν αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε υδατοδιαλυτά άλατα και ηλεκτρολύτες.

Τα υδατοδιαλυτά άλατα που ενδιαφέρουν και προσδιορίζονται σ' ένα έδαφος είναι τα ανθρακικά, όξινα ανθρακικά, θειικά, χλωριούχα, νιτρικά και βορικά άλατα του ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και αμμωνίου.

Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ενυπάρχοντος στα εδάφη ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου είναι ένα στοιχείο σημαντικό στην μελέτη των εδαφών, αφού συνεισφέρει στην επίλυση προβλημάτων λίπανσης και βελτίωσης των εδαφών, καθώς και στον ορθότερο προσδιορισμό του ενεργού άνθρακα και των ανταλλάξιμων ιόντων του εδάφους. Επίσης το CaCO_3 εμπεριέχει μεγάλη ποσότητα ανταλλάξιμων ιόντων Ca^{2+} , που είναι σημαντικά για την ομαλή ανάπτυξη των φυτών και επηρεάζει τη διαμόρφωση του pH του εδάφους (Πολυζόπουλος 1976).

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να κυμανθεί από ίχνη μέχρι και το 70% του συνόλου της εδαφικής μάζας. Το CaCO_3 απαντά σε όλα τα κλάσματα (άργιλος, ιλύς, άμμος) του εδάφους, αλλά σε ποσοστά που ποικίλουν μεταξύ των κλασμάτων.

Εδάφη πλούσια σε CaCO_3 συνήθως χαρακτηρίζονται ως "προβληματικά" δεδομένου ότι η περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο συνδέεται με υψηλό pH και με αντιδράσεις μεταξύ του Ca και άλλων απαραίτητων στοιχείων. Η διαλυτότητα του CaCO_3 είναι αντιστρόφως ανάλογη της τιμής του pH και σε εδάφη που παρουσιάζουν $\text{pH} > 8,3$ το ενυπάρχον CaCO_3 είναι πρακτικώς αδιάλυτο. Το CaCO_3 σπάνια απαντά σε εδάφη με $\text{pH} < 7$.

Τα εδάφη που είναι φτωχά σε CaCO_3 , εάν δεν είναι πλούσια σε οργανική ουσία, επίσης παρουσιάζουν δυσμενείς φυσικές ιδιότητες για την ομαλή ανάπτυξη των περισσότερων καλλιεργειών και απαιτείται προσθήκη ασβεστίου για την βελτίωση των φυσικών τους ιδιοτήτων.

2.2. Στοιχεία με πιθανώς τοξικές συγκεντρώσεις στα εδάφη

Πολλά μέταλλα όπως ο Cu, ο Zn, ο Fe, το Mn, το Cr, το Mo, το Se είναι απαραίτητα συστατικά της ζωής. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν ένα όριο γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. Σ' αυτό συντελεί και το γεγονός ότι δεν αποικοδομούνται όπως οι οργανικοί ρύποι αλλά ανακυκλώνονται με βραδείς ρυθμούς και παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον. Έτσι, στοιχεία όπως είναι το As, το Cd, το Co, το Cr, ο Cu, ο Hg, το Ni, ο Pb, το V, ο Zn, σε αυξημένες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Παρακάτω αναλύεται η συμπεριφορά των στοιχείων αυτών στα εδάφη και αναφέρονται οι συγκεντρώσεις τους, καθώς και οι βλαβερές επιδράσεις που μπορούν να έχουν στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Αρσενικό

Το As στο περιβάλλον απαντάται με πολλά σθένη και σε ανόργανες και σε οργανικές μορφές που έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ανόργανες τρισθενείς του μορφές είναι περισσότερο τοξικές από τις πεντασθενείς (Kabata - Pendias and Pendias 1992, USEPA 2001). Είναι πολύ ευκίνητο και μπορεί να ανακυκλωθεί πολλές φορές και σε διάφορες μορφές στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος πριν καταλήξει στα ιζήματα. Οι διαλυτές ενώσεις του As παραμένουν σε διάλυση μέσα στο νερό ή μεταφέρονται στα εδάφη και τα ιζήματα ειδικά αυτές που περιέχουν αργιλικά ορυκτά, σιδηροξειδία, υδροξειδία του αργιλίου και οργανική ύλη (Callahan et al. 1979).

Η τοξικότητα του As εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλυτού As και γι' αυτό ενώσεις όπως το τριοξείδιο του αρσενικού και το αρσενικό νάτριο είναι ιδιαίτερα τοξικές (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Η τοξική επίδραση που έχει στον άνθρωπο συνδέεται με ασθένειες όπως αναιμία, γαστρικές διαταραχές, έλκωση καθώς και καρκινογένεση (Clarke and Sloss 1992). Η μέση τιμή της περιεκτικότητας των εδαφών σε αρσενικό παγκοσμίως είναι 7 $\mu\text{g/g}$ (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992). Η τιμή αυτή μπορεί να φτάσει και τα 1000 $\mu\text{g/g}$ σε πολύ επιβαρυμένα εδάφη (Merian 1991).

Κάδμιο

Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την περιεκτικότητα του Cd στα εδάφη είναι η χημική σύσταση του μητρικού πετρώματος. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του Cd που υπολογίστηκε παγκοσμίως είναι 0,6 $\mu\text{g/g}$ για τα εδάφη και όλες οι υψηλές τιμές της περιεκτικότητάς του στα εδάφη οφείλονται σε ανθρωπογενή αίτια (καύση του άνθρακα, φωσφορικά λιπάσματα και ορισμένα γεωργικά φάρμακα. Κατά την έκπλυση το Cd διαλυτοποιείται εύκολα και η διαλυτότητά του εξαρτάται από το pH. Πάνω από $\text{pH}=7,5$ το Cd που συσσωρεύεται στα εδάφη δεν παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα (Kabata - Pendias and Pendias 1992).

Κοβάλτιο

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Co έχουν παρατηρηθεί σε εδάφη που υπέρκεινται βασικών – υπερβασικών πετρωμάτων (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Ο μέσος όρος της συγκέντρωσής του στα εδάφη παγκοσμίως είναι 8 $\mu\text{g/g}$ (Bowen 1979, Schrauzer 1991). Ο τρόπος με τον οποίο ανακατανέμεται το Co στα εδάφη κατά την έκπλυση καθορίζεται συνήθως από την παρουσία οξειδίων του Mn. Η απορρόφηση του Co από τα οξείδια του Mn αυξάνεται με το pH και η αντίδραση είναι ταχεία (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Αν και στα εδάφη που είναι πλούσια σε οργανική ουσία το Co έχει μικρή συγκέντρωση και διαθεσιμότητα, οι οργανικές χηλικές ενώσεις του Co είναι εύκολα διαθέσιμες για τα φυτά (Bloomfield 1981, Kabata - Pendias and Pendias 1992).

Χρώμιο

Η συγκέντρωση του Cr στα όξινα και ιζηματογενή πετρώματα συνήθως κυμαίνεται από 5 - 120 $\mu\text{g/g}$ με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στα αργιλικά ιζήματα. Στα εδάφη η συγκέντρωση του είναι ανάλογη με εκείνη του μητρικού πετρώματος από το οποίο προήλθε το έδαφος. Σε εδάφη που υπέρκεινται σερπεντινιτών έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις Cr της τάξης του 0,2 - 0,4%, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναφέρονται για αμμώδη εδάφη (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η μέση συγκέντρωσή του στα

εδάφη παγκοσμίως είναι 55 $\mu\text{g/g}$ (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992).

Στη φύση το Cr απαντά ως Cr^{3+} (πετρώματα και εδάφη) και ως Cr^{6+} . Το Cr^{3+} κινητοποιείται ελαφρώς σε πολύ όξινα περιβάλλοντα, αλλά σε $\text{pH} = 5,5$ καθιζάνει σχεδόν πλήρως. Κάτω όμως από έντονα οξειδωτικές συνθήκες το Cr εμφανίζεται ως Cr^{6+} , το οποίο είναι εξαιρετικά τοξικό σχηματίζοντας το χρωμικό ανιόν CrO_4^{2-} , το οποίο κινητοποιείται εύκολα τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά εδάφη και προσροφάται έντονα από τις αργίλους και τα διάφορα υδροξείδια (Barflett and Kimble 1976, Bloomfield and Pruden 1980).

Το Cr^{6+} το οποίο είναι η πιο ασταθής μορφή του Cr σε κανονικές συνθήκες εδάφους, είναι και η πιο διαθέσιμη μορφή του Cr στα φυτά. Τα περισσότερα εδάφη παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr, όμως η διαθεσιμότητα στα φυτά είναι εξαιρετικά περιορισμένη (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η θετική επίδραση του Cr στην ανάπτυξη των φυτών έχει παρατηρηθεί από πολλούς, αλλά συγχρόνως έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις Cr – φυτοτοξικότητας (Anderson et al. 1973, Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του Cr υπεύθυνη για φυτοτοξικότητα σε αγροτικά εδάφη παγκοσμίως είναι 94 $\mu\text{g/g}$ (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Επί πλέον, οι αυξημένες περιεκτικότητες του Cr στα φυτά έχουν δυσμενή επίδραση στην δράση ορισμένων κύριων στοιχείων όπως τα K, P, και Mg, τα οποία θεωρούνται απαραίτητα για την ανάπτυξη τους (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

Χαλκός

Η μέση τιμή της περιεκτικότητας του Cu στα εδάφη είναι 23 $\mu\text{g/g}$ (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992). Ο Cu στα εδάφη τείνει να συγκεντρώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα ως αποτέλεσμα της βιοσυσσώρευσης του μετάλλου και των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης. Ο Cu συγκρατείται ισχυρά τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu έχουν ανευρεθεί σε Fe - Mn οξείδια και Fe - Al υδροξείδια καθώς και σε αργίλους. Πολλές οργανικές ουσίες σχηματίζουν διαλυτά και αδιάλυτα σύμπλοκα με τον Cu και ως εκ τούτου η διαλυτότητα του Cu στα εδάφη εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα του οργανικού υλικού στο έδαφος. Τιμές Cu στα εδάφη που υπερβαίνουν τα 100 $\mu\text{g/g}$ θεωρούνται

υπεύθυνες για δημιουργία φυτοτοξικότητας (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

Υδράργυρος

Κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων ο Hg δεν είναι ιδιαίτερα κινητικός. Η περιεκτικότητα των εδαφών σε Hg εξαρτάται από την αντίστοιχη περιεκτικότητα των μητρικών πετρωμάτων. Η συγκέντρωσή του στα εδάφη συνδέεται με την παρουσία του C και του S και γενικότερα η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη στα οργανικά εδάφη απ' ότι στα αργιλικά (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Η μέση τιμή της συγκέντρωσης Hg στα εδάφη είναι 0,1 μg/g (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992) ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 2 μg/g θεωρείται επικίνδυνος. Στον άνθρωπο είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στα νεφρά, στο νευρικό σύστημα, καρδιαγγειακές ασθένειες ακόμη και τερατογένεση (Clarke and Sloss 1992).

Νικέλιο

Η συγκέντρωση του Ni στα εδάφη εξαρτάται κυρίως από την σύσταση των μητρικών πετρωμάτων από τα οποία προήλθε το έδαφος, αλλά παράλληλα η συγκέντρωση του Ni αντανakλά επίσης και διάφορες εδαφογενετικές διαδικασίες. Υψηλές συγκεντρώσεις Ni απαντούν σε εδάφη που υπέρκεινται βασικών πετρωμάτων. Υψηλές συγκεντρώσεις Ni απαντούν επίσης σε αργιλικά και πηλώδη εδάφη καθώς και σε εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η μέση περιεκτικότητά του στα εδάφη παγκοσμίως είναι 21 μg/g (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992).

Το Ni προσλαμβάνεται εύκολα από τα φυτά και συνήθως η πρόσληψη αυτή είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του Ni στα εδάφη. Το πλέον κοινό σύμπτωμα Ni - φυτοτοξικότητας είναι η χλώρωση των φυτών, που ομοιάζει με εκείνη που προκαλείται από τον Fe (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η τιμή της συγκέντρωσης του Ni υπεύθυνη για φυτοτοξικότητα είναι 100 μg/g (Kabata - Pendias and Pendias 1992). Σύμφωνα με τους Clarke and Sloss (1992), στον άνθρωπο η αυξημένη συγκέντρωση Ni μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδες, εντερικές διαταραχές και πιθανόν καρκινογένεση.

Μόλυβδος

Στη φύση ο Pb απαντά ως Pb^{2+} , αλλά έχει ανευρεθεί και ως Pb^{4+} . Θεωρείται από τα πλέον δυσκίνητα βαρέα μέταλλα και η συγκέντρωσή του στα εδαφικά διαλύματα είναι πολύ χαμηλή. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του Pb στα εδάφη παγκοσμίως είναι 24 $\mu\text{g/g}$ (Swaine 1990, Kabata - Pendias and Pendias 1992) και η τιμή της φυτοτοξικότητας από μόλυβδο σε αγροτικά εδάφη είναι 180 $\mu\text{g/g}$ (Kabata - Pendias and Pendias 1992).

Στον άνθρωπο είναι δυνατό να προκαλέσει αναιμία, καρδιοαγγειακές, νευρολογικές, γαστρεντερικές επιδράσεις, καθυστέρηση ανάπτυξης και πιθανότατα καρκινογένεση (Clarke and Sloss 1992). Η συγκέντρωση του Pb στους επιφανειακούς εδαφικούς ορίζοντες, σχετίζεται με την αυξημένη παρουσία οργανικού υλικού σ' αυτούς και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb έχουν ανευρεθεί σε οργανικά πλούσιους επιφανειακούς ορίζοντες ακαλλιέργητων εδαφών. Ως εκ τούτου, το οργανικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί ως ένας σημαντικός αποδέκτης Pb σε εδάφη με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στο στοιχείο αυτό (Kabata - Pendias and Pendias 1984).

Βανάδιο

Κατά την αποσάθρωση η κινητικότητα του V εξαρτάται από τα ορυκτά που το φιλοξενούν. Το V συνδέεται με αργίλους, Fe – οξειδία ή το οργανικό υλικό. Έχει παρατηρηθεί επίσης μεγάλο εύρος τιμών συγκέντρωσης του V στους άνθρακες και στο ακατέργαστο πετρέλαιο. Ο μέσος όρος της περιεκτικότητας του V στα εδάφη που υπολογίστηκε παγκοσμίως είναι 90 $\mu\text{g/g}$ (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η μόλυνση του εδάφους από το V προέρχεται κυρίως από την καύση των ανθράκων και του πετρελαίου, από τα εργοστάσια επεξεργασίας μετάλλων και τις τσιμεντοβιομηχανίες (Kabata - Pendias and Pendias 1984, Swaine and Goodarzi 1995). Στον άνθρωπο είναι δυνατόν να προκαλέσει έντονες και χρόνιες αναπνευστικές δυσλειτουργίες (Clarke and Sloss 1992).

Ψευδάργυρος

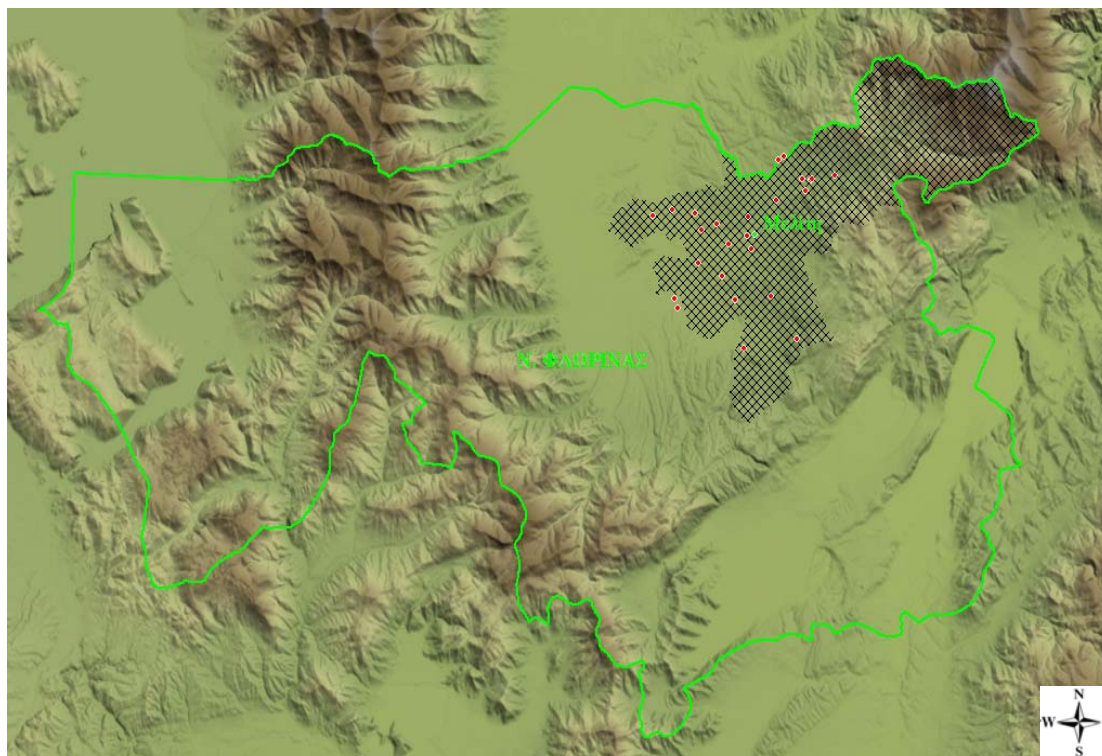
Η συγκέντρωση του Zn στα εδάφη κυμαίνεται από 17 - 125 $\mu\text{g/g}$ (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Στα εδάφη προσροφάται τόσο από την ανόργανη όσο και από την οργανική φάση του εδάφους (Lindsay 1972) αν και

με την ανόργανη φάση και ιδιαιτέρως με τα διάφορα Fe - Al υδροξείδια και αργιλικά ορυκτά συνδέονται πολύ μεγαλύτερες ποσότητες Zn σε σχέση με την οργανική (Zyrin et al. 1976).

Ο Zn κινητοποιείται εύκολα σε ελαφρώς όξινα εδάφη, ενώ αντιθέτως η διαλυτότητα του μειώνεται σε εδάφη πλούσια σε Ca και P. Σε όξινα pH ο Zn στο εδαφικό διάλυμα απαντάται κυρίως ως Zn^{2+} η συγκέντρωση του οποίου ελαττώνεται σημαντικά για κάθε μονάδα αύξησης της τιμής του pH (Πολυζόπουλος 1976). Οι διαλυτές του μορφές είναι εύκολα διαθέσιμες στα φυτά και η πρόσληψή του αναφέρεται ότι είναι ευθέως ανάλογη με την συγκέντρωση του στο έδαφος. Σε ορισμένες μάλιστα περιοχές οι χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να δημιουργήσουν έλλειψη Zn στα διάφορα φυτικά είδη (Kabata - Pendias and Pendias 1984). Η τιμή της φυτοτοξικότητας από Zn σε αγροτικά εδάφη είναι 270 $\mu\text{g/g}$ (Kabata - Pendias and Pendias 1992).

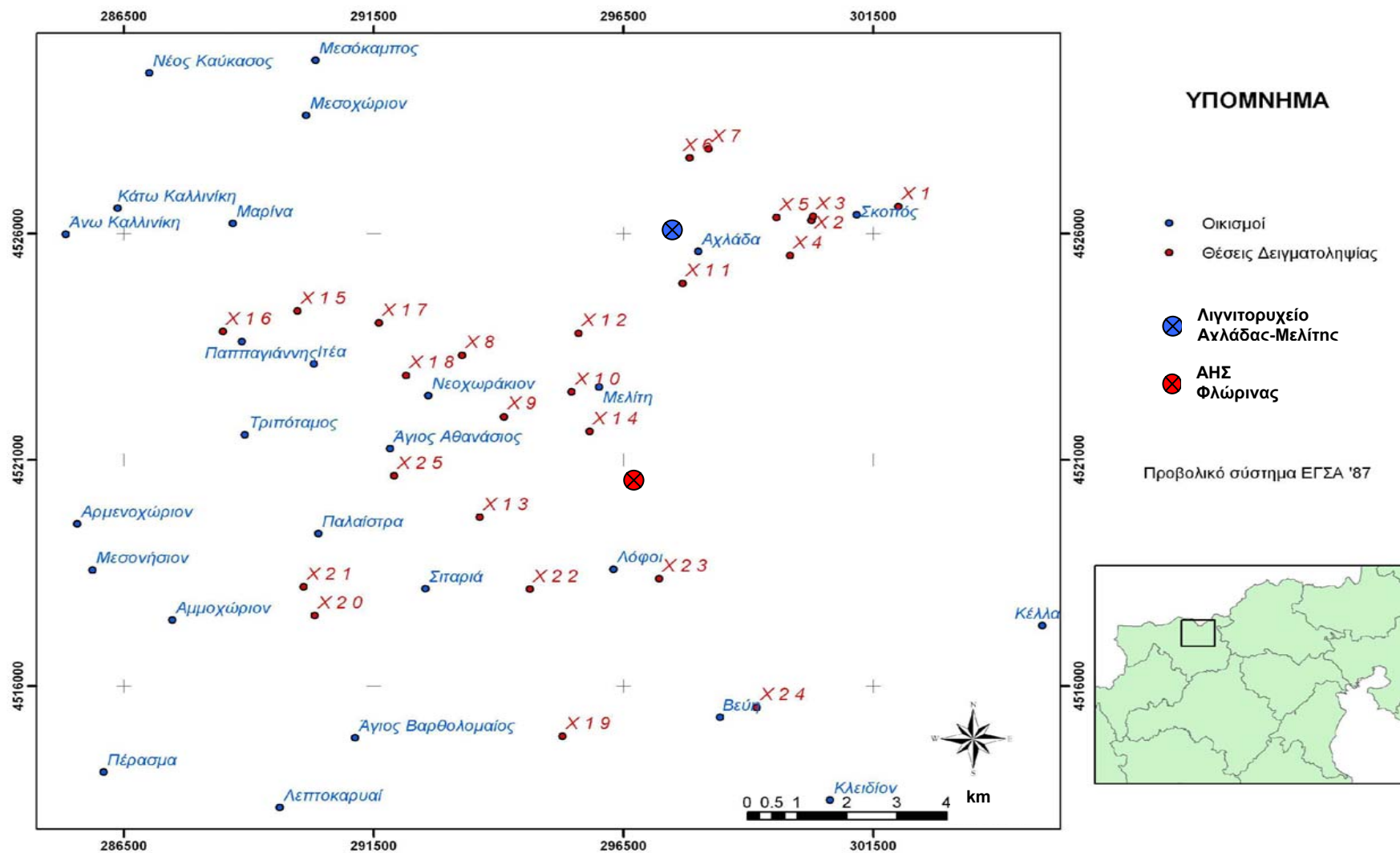
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε τον Οκτώβριο του 2005, σε περιοχές του Δήμου Μελίτης, του Νομού Φλώρινας (Σχ. 5).



Σχήμα 5. Τρισδιάστατο ψηφιακό μοντέλο αναγλύφου (Digital Elevation Model) της περιοχής μελέτης. Με την πράσινη γραμμή δίνονται τα όρια του Ν. Φλώρινας, με τη γραμμοσκίαση δίνεται η περιοχή μελέτης και με τα κόκκινα σύμβολα δίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας.

Συλλέχτηκαν συνολικά 25 δείγματα αδιατάρακτων επιφανειακών εδαφών. Οι ακριβείς θέσεις των δειγμάτων φαίνονται στα σχήματα 2, 3, 5 και 6. Η λήψη κάθε δείγματος έγινε από βάθος 10 cm περίπου με τη χρήση σκαπάνης και φτυαριού και καθένα περάστηκε επί τόπου από κόσκινο διαμέτρου 2 mm για την αφαίρεση του αδρομερούς υλικού. Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν μετά τη χρήση τους. Για τη συλλογή του κάθε δείγματος, βάρους περίπου 1-2 kg, χρησιμοποιήθηκαν ειδικές πλαστικές σακούλες και σημειώθηκαν οι γεωγραφικές συντεταγμένες τους (Πίν. 2) με συσκευή GPS (Global Positioning System).



Σχήμα 6. Χάρτης θέσεων δειγματοληψίας.

Πίνακας 2. Συντεταγμένες των θέσεων των δειγμάτων σε μοίρες γεωγραφικού πλάτους και μήκους.

Δείγματα	Συντεταγμένες	
	Βορράς	Ανατολή
X1	40° 52,207'	21° 39,177'
X2	40° 52,015'	21° 37,948'
X3	40° 52,065'	21° 37,966'
X4	40° 51,590'	21° 37,655'
X5	40° 52,042'	21° 37,446'
X6	40° 52,727'	21° 36,188'
X7	40° 52,839'	21° 36,451'
X8	40° 50,303'	21° 33,032'
X9	40° 49,587'	21° 33,657'
X10	40° 49,897'	21° 34,607'
X11	40° 51,229'	21° 36,138'
X12	40° 50,601'	21° 34,676'
X13	40° 48,379'	21° 33,355'
X14	40° 49,435'	21° 34,878'
X15	40° 50,782'	21° 30,667'
X16	40° 50,512'	21° 29,616'
X17	40° 50,662'	21° 31,833'
X18	40° 50,046'	21° 32,242'
X19	40° 45,789'	21° 34,625'
X20	40° 47,155'	21° 31,046'
X21	40° 47,945'	21° 30,877'
X22	40° 47,536'	21° 34,098'
X23	40° 47,700'	21° 35,933'
X24	40° 46,190'	21° 37,378'
X25	40° 48,849'	21° 32,115'

Η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας στηρίχτηκε στη γεωλογική διάρθρωση και τοπογραφία της περιοχής, στα μετεωρολογικά δεδομένα (κατεύθυνση επικρατούντος ανέμου από Β προς Ν) και κυρίως στις βιομηχανικές δραστηριότητες της εξεταζόμενης περιοχής. Έτσι, η χωρική κατανομή των δειγμάτων, όπως φαίνεται και από το σχήμα 6, είναι πυκνότερη κοντά στον οικισμό Αχλάδα, όπου υπάρχει ορυχείο εξόρυξης λιγνίτη, κοντά στον οικισμό Μελίτη εγγύς του οποίου βρίσκεται και λειτουργεί ο Α.Η.Σ. Φλώρινας, καθώς και κοντά στους οικισμούς Παπαγιάννη, Ιτέα και Νεοχωράκι, οι οποίοι βρίσκονται γύρω από τη βιομηχανική ζώνη. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε απόσταση 1 km περίπου από τα σύνορα Ελλάδας – F.Y.R.O.M., βόρεια του οικισμού Μελίτη, βρίσκεται και λειτουργεί ο Α.Η.Σ. της F.Y.R.O.M., με αποτέλεσμα ο Δήμος Μελίτης να επηρεάζεται από δύο ατμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, η οποία έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία: Τα δείγματα ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για μια εβδομάδα περίπου και στη συνέχεια κοσκινίστηκαν με κόσκινο διαμέτρου βρόγχου 0,5 mm. Ακολούθησε λειοτρίβηση του εναπομείναντος τμήματος των δειγμάτων σε αχάτινο γουδί (αναφής σκόνη) και προξήρανσή τους στους 110 °C.

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους. Τα κύρια στοιχεία προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων τα δείγματα αναλύθηκαν στα εργαστήρια OMAC Laboratories Ltd. της Ιρλανδίας, όπου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – MS).

4.1. Προσδιορισμός κύριων στοιχείων με τη μέθοδο AAS (Atomic Absorption Spectrometry)

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) είναι μια πολύ ευαίσθητη μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων, η οποία βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης φωτεινής ακτινοβολίας από άτομα σε αέρια κατάσταση (το υλικό που πρόκειται να αναλυθεί μετατρέπεται σε "ατομικό ατμό") και βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πλήθος αναλύσεων (Welz 1985).

Με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) (Φωτ. 1) έγινε ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων για 10 δείγματα, και συγκεκριμένα για τα δείγματα X1, X3, X6, X15, X18, X19, X20, X21, X24, X25. Μετρήθηκε η εκατοστιαία κατά βάρος αναλογία (% κ.β.) των Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, που συμμετέχουν στη χημική σύσταση των δειγμάτων. Παράλληλα υπολογίστηκε η απώλεια πύρωσης (LOI).



Φωτογραφία 1: Φασματοφωτόμετρο Perkin - Elmer 5000 του Τομέα Ο.Π.Κ.

Για τα Si, Al, Ti χρησιμοποιήθηκε φλόγα $C_2H_2 - N_2O$ ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία φλόγα $C_2H_2 -$ αέρα. Τα όρια ανίχνευσης σε $\mu g/ml$ για τα κύρια στοιχεία ήταν: Si 1,8, Al 1, Ti 1,9, Ca 0,08, K 0,04, Na 0,015, Mg 0,007, Mn 0,055.

Συγκεκριμένα, όπως προαναφέρθηκε, κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε πολύ καλά (αναφής σκόνη) και στη συνέχεια προξηράνθηκε στους $110\text{ }^{\circ}C$ για μία νύχτα. Η διαδικασία διαλυτοποίησης έγινε σύμφωνα με τους Ayrançi 1977, Terashima 1979, Kasper 1985, Κόταλη 2001.

4.2 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)

Η φασματομετρία μάζας με πηγή διέγερσης επαγωγικά συνεζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια αναλυτική, σχετικά καινούρια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ανιχνευσιμότητάς της και της μεγάλης ακρίβειάς της. Ανήκει και αυτή στις τεχνικές “φλόγας” με τη θερμοκρασία της φλόγας να κυμαίνεται από 6.000 – 10.000 °K (Rollinson 1992).

Η ICP-MS συνδυάζει μια υψηλής θερμοκρασίας πηγή ICP (επαγωγικά συνεζευγμένο πλάσμα) με ένα φασματόμετρο μάζας. Η πηγή ICP μετατρέπει τα μόρια μιας ουσίας σε αέρια ιόντα. Τα ιόντα αυτά έπειτα διαχωρίζονται με βάση το λόγο m/q (μάζα προς φορτίο του κάθε ιόντος) και ανιχνεύονται από το φασματόμετρο μάζας. Η όλη διαδικασία γίνεται σε χαμηλή πίεση ώστε να αποφεύγονται οι διαμοριακές αντιδράσεις (McDowell 1963, McLafferty 1963, Σταθερόπουλος και Παρισάκης 1989).

Με τη μέθοδο της Φασματομετρίας μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) έγινε ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας 35 ιχνοστοιχείων για τα δείγματα X1 – X25. Το φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιήθηκε ήταν Perkin – Elmer ICP-OES 5300 DV και τα όρια ανίχνευσης των ιχνοστοιχείων που προσδιορίστηκαν δίνονται στον πίνακα 3.

Για τον έλεγχο της ποιότητας της διαδικασίας που ακολουθήθηκε χρησιμοποιήθηκαν τα «πρότυπα» δείγματα (standards) Till-4 της εταιρίας CANMET και ICP-5 των εργαστηρίων OMAC Laboratories Ltd. Για τον έλεγχο επίσης της ποιότητας των μετρήσεων (USEPA 1996b, Gallego et al. 2002), την ίδια διαδικασία που ακολούθησαν τα δείγματα ακολούθησε και ένα «τυφλό» δείγμα (blank) και τέσσερα «αντιδείγματα» (duplicates) ενός δείγματος από τα 25 που επιλέχτηκε τυχαία. Για τον έλεγχο επίσης των αποτελεσμάτων έγινε επανάληψη των μετρήσεων για τα δείγματα X10 και X20 και οι τιμές που λήφθηκαν ήταν ανάλογες των πρώτων.

Πίνακας 3: Όρια ανίχνευσης ιχνοστοιχείων για την ICP – MS (σε µg/g).

Στοιχείο	Ορ. Αν.	Στοιχείο	Ορ. Αν.	Στοιχείο	Ορ. Αν.	Στοιχείο	Ορ. Αν.	Στοιχείο	Ορ. Αν.
Ag	0,01	Ce	0,1	La	0,5	Sb	0,05	Th	0,1
As	0,1	Co	0,1	Li	2	Sc	0,1	Tl	0,02
B	5	Cr	2	Mo	0,05	Se	0,2	U	0,1
Ba	0,5	Cu	0,2	Nb	0,05	Sn	0,2	V	2
Be	0,1	Ga	0,1	Ni	0,2	Sr	2	Y	0,05
Bi	0,02	Ge	0,1	Pb	0,2	Ta	0,01	Zn	0,2
Cd	0,01	Hg	0,005	Rb	0,1	Te	0,02	Zr	0,1

Συγκεκριμένα 0,2 g από κάθε δείγμα (σε μορφή σκόνης) διαλυτοποιήθηκε με 4 ml μείγματος υδροχλωρικού οξέος - νιτρικού οξέος - νερού (HCl - HNO₃ - H₂O), σε αναλογία 3/1/2 αντίστοιχα, στους 95 °C για 90 λεπτά. Ακολούθησε προσθήκη του διαλύματος σε ογκομετρικές φιάλες των 10 ml και αραίωση με απεσταγμένο νερό έως τα 10 ml.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων στα 10 δείγματα που αναλύθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ. με τη μέθοδο FAAS και οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων στα 25 δείγματα, που αναλύθηκαν στα εργαστήρια OMAC Laboratories Ltd. της Ιρλανδίας με τη μέθοδο ICP-MS.

Στον πίνακα 5 δίνεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς και η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή τους στα δείγματα εδαφών.

Πίνακας 4^α. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα εδαφών (σε % κ.β.).

Στοιχείο	Δείγματα									
	X1	X3	X6	X15	X18	X19	X20	X21	X24	X25
Si	30,4	28,9	31,8	33,5	31,7	34,1	34,5	30,1	16,9	33,4
Ti	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Al	8,3	8,3	7,8	7,8	7,6	7,2	6,9	7,7	7,4	6,9
Fe	3,4	3,3	3,0	2,3	2,5	2,4	2,1	2,3	2,7	2,6
Mn	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mg	0,8	1,1	0,5	0,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,7	0,3
Ca	1,2	2,3	1,5	1,2	1,3	1,3	1,3	1,8	12,3	1,0
Na	0,8	1,3	0,6	0,9	0,9	1,0	0,8	1,0	0,3	0,6
K	2,0	1,8	1,4	1,3	1,5	1,1	1,1	1,5	1,0	1,2
P	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03
LOI	5,9	6,3	6,0	3,5	6,2	3,0	3,7	9,7	25,1	6,4

Πίνακας 4^β. Περιεκτικότητες 35 ιχνοστοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα εδαφών (σε µg/g).

Στοιχείο	Δείγματα									
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
Ag	0,07	0,06	0,04	0,05	0,07	0,03	0,07	0,03	0,02	0,06
As	9,0	4,5	1,2	18,1	5,7	6,3	2,5	4,7	2,5	7,5
B	7	6	<5	5	<5	6	7	6	<5	<5
Ba	305,6	101,3	117,5	162,3	42,0	160,9	191,8	171,8	38,6	59,8
Be	1,6	0,9	1,1	1,8	0,6	1,9	2,2	2,2	0,5	0,7
Bi	1,42	0,43	0,22	0,34	0,14	0,35	0,36	0,42	0,24	0,61
Cd	0,17	0,13	0,07	0,14	0,10	0,17	0,10	0,13	0,08	0,24
Ce	52,8	34,1	27,7	49,1	38,3	50,8	49,1	55,2	26,4	35,5
Co	198,4	178,2	93,2	54,8	8,4	11,9	50,0	67,1	9,4	11,9
Cr	43	25	49	47	19	50	90	64	22	29
Cu	28,0	13,1	16,8	19,9	14,6	15,9	37,3	19,0	13,9	27,5
Ga	8,6	5,2	8,1	8,4	3,6	8,0	12,1	10,2	3,1	3,9
Ge	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
Hg	0,252	0,201	0,101	0,039	0,028	0,021	0,059	0,059	0,109	0,039
La	28,8	19,1	15,3	27,6	24,3	28,4	25,8	28,2	14,4	20,1
Li	26	11	15	20	7	15	21	20	9	15
Mo	1,62	0,92	0,83	0,59	1,85	0,44	0,78	0,55	0,49	0,89
Nb	2,93	4,11	7,51	2,27	4,20	2,85	2,94	3,52	2,46	1,72
Ni	39,0	17,7	29,9	42,5	17,4	37,7	62,3	33,7	19,0	31,5
Pb	17,4	12,1	14,2	13,9	7,3	18,6	15,7	15,7	6,8	14,1
Rb	64,6	29,7	50,8	42,3	23,3	37,8	80,3	49,3	21,2	24,5
Sb	0,18	0,14	0,19	0,36	0,15	0,40	0,19	0,27	0,09	0,18
Sc	6,1	4,3	5,1	5,2	2,2	4,6	7,4	6,9	2,1	2,8
Se	0,2	<0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	<0,2	0,3
Sn	1,0	1,0	0,7	0,8	0,3	0,8	1,0	1,4	<0,2	0,7
Sr	50	62	74	80	38	31	102	35	26	26
Ta	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Te	0,09	<0,02	0,06	0,06	0,04	0,05	0,04	<0,02	0,02	0,05
Th	12,9	7,5	8,5	11,9	11,9	13,8	16,4	12,2	8,0	7,8
Tl	0,38	0,18	0,36	0,35	0,15	0,26	0,60	0,39	0,14	0,17
U	2,0	1,5	2,0	0,9	1,6	0,7	5,8	1,0	1,4	1,2
V	33	23	47	40	19	40	67	49	17	20
Y	14,25	11,32	11,78	14,46	10,32	12,13	22,01	18,12	6,39	9,30
Zn	81,8	42,6	71,1	50,2	42,0	53,3	115,9	58,1	48,2	70,2
Zr	2,2	1,3	1,6	7,2	0,8	5,6	2,3	3,0	1,1	1,1

Πίνακας 4^β. Συνέχεια.

Στοιχείο	Δείγματα									
	X11	X12	X13	X14	X15	X16	X17	X18	X19	X20
Ag	0,06	0,06	0,02	0,09	0,03	0,27	0,06	0,06	0,05	0,03
As	7,7	3,0	4,7	5,7	3,6	2,7	6,3	5,3	1,8	2,7
B	6	<5	6	6	<5	8	9	6	<5	<5
Ba	143,4	200,7	149,5	158,9	76,0	165,7	179,6	117,6	87,5	69,5
Be	1,3	1,9	1,5	1,9	0,8	1,8	2,2	1,3	0,7	1,0
Bi	0,8	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1
Cd	0,21	0,07	0,19	0,22	0,12	0,16	0,18	0,19	0,15	0,09
Ce	49,3	44,8	68,4	46,8	33,2	53,6	52,1	37,5	29,9	41,7
Co	79,0	8,5	88,0	13,0	9,0	137,3	69,8	13,7	9,2	111,7
Cr	46	32	40	42	21	53	204	56	20	29
Cu	30,3	17,1	13,7	16,1	12,2	26,5	29,6	18,6	10,3	7,6
Ga	7,4	5,9	6,9	8,0	4,0	8,8	12,0	5,6	3,1	5,3
Ge	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Hg	0,082	0,034	0,093	0,022	0,023	0,429	0,066	0,030	0,014	0,151
La	27,4	26,0	28,1	23,4	17,9	30,3	26,3	20,7	14,9	18,5
Li	23	17	13	18	11	18	27	17	6	7
Mo	1,17	0,27	0,81	0,49	0,46	1,00	0,59	0,48	0,41	0,56
Nb	3,29	0,47	2,87	2,46	2,88	6,47	1,89	2,11	2,12	2,30
Ni	41,3	25,5	26,3	36,9	18,0	38,3	288,8	75,3	14,8	18,0
Pb	16,4	12,1	19,2	17,5	12,7	15,2	19,2	14,7	12,6	14,9
Rb	48,3	48,6	35,6	43,7	34,2	60,4	54,0	37,8	19,6	26,3
Sb	0,19	0,14	0,28	0,30	0,14	0,24	0,33	0,19	0,18	0,13
Sc	4,9	4,2	5,4	4,8	2,7	6,0	11,6	3,9	2,6	4,1
Se	0,4	<0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	<0,2	<0,2	0,3
Sn	0,8	0,6	0,7	0,8	0,4	1,7	1,0	0,6	<0,2	0,4
Sr	52	46	40	24	24	87	35	25	34	85
Ta	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Te	0,07	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	<0,02	0,04	0,03
Th	10,5	13,9	9,6	10,5	7,0	14,5	13,0	8,4	8,0	7,6
Tl	0,31	0,33	0,29	0,31	0,21	0,41	0,40	0,23	0,14	0,18
U	1,7	1,0	1,1	0,8	0,9	3,0	0,6	1,0	1,1	1,0
V	35	23	39	38	20	43	75	28	23	27
Y	13,25	11,32	14,37	11,30	8,04	18,09	14,60	9,80	7,49	11,31
Zn	90,5	64,4	39,3	56,8	39,6	103,0	80,6	61,5	32,0	22,8
Zr	1,4	2,4	2,4	6,5	1,2	1,9	10,3	2,8	1,7	4,7

Πίνακας 4^β. Συνέχεια.

Στοιχείο	Δείγματα				
	X21	X22	X23	X24	X25
Ag	0,05	0,03	0,05	0,09	0,03
As	0,8	2,6	5,9	15,0	6,5
B	6	7	9	11	8
Ba	212,0	126,2	141,2	143,1	180,9
Be	1,8	1,2	1,9	1,8	2,0
Bi	0,14	0,16	0,29	0,26	0,34
Cd	0,13	0,13	0,42	0,63	0,15
Ce	47,8	48,8	43,3	45,3	84,8
Co	126,0	256,7	62,1	36,8	90,3
Cr	29	37	51	102	52
Cu	14,5	8,0	17,1	27,5	17,1
Ga	10,4	8,1	8,8	9,5	10,1
Ge	0,4	0,4	0,2	0,1	0,3
Hg	0,130	0,254	0,011	0,043	0,058
La	28,0	22,3	24,3	24,3	40,8
Li	9	9	20	39	22
Mo	0,52	0,74	0,54	1,30	1,26
Nb	5,26	2,66	2,97	2,03	4,01
Ni	15,6	18,9	56,2	88,5	37,1
Pb	15,9	17,1	22,8	27,1	22,5
Rb	59,5	39,5	51,5	47,4	60,9
Sb	0,14	0,17	0,37	0,80	0,40
Sc	5,2	6,5	5,1	5,8	7,2
Se	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4
Sn	1,2	0,9	0,8	0,9	1,1
Sr	140	160	64	55	52
Ta	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Te	0,04	0,05	<0,02	0,06	0,02
Th	14,8	8,7	7,8	5,7	12,3
Tl	0,32	0,26	0,35	0,57	0,46
U	2,2	1,3	0,6	0,7	1,8
V	37	36	42	63	51
Y	17,09	14,50	14,11	17,28	18,50
Zn	57,6	25,6	67,2	106,9	52,3
Zr	1,9	9,5	3,4	3,9	2,4

Πίνακας 5. Μέσος όρος, μέγιστη τιμή και ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα δείγματα εδαφών.

Στοιχείο	Μ.Ο.	ΜΕΓ.	ΕΛΑΧ.
(%)↓ <i>Si</i>	30,5	34,5	16,9
<i>Ti</i>	0,2	0,3	0,2
<i>Al</i>	7,6	8,3	6,9
<i>Fe</i>	2,6	3,4	2,1
<i>Mn</i>	0,1	0,3	0,1
<i>Mg</i>	0,6	1,1	0,3
<i>Ca</i>	2,5	12,3	1,0
<i>Na</i>	0,8	1,3	0,3
<i>K</i>	1,4	2,0	1,0
<i>P</i>	0,04	0,06	0,03
(μg/g)↓ <i>Ag</i>	0,06	0,27	0,02
<i>As</i>	5,4	18,1	0,8
<i>B</i>	<5 - 7	11	<5
<i>Ba</i>	140,1	305,6	38,6
<i>Be</i>	1,5	2,2	0,5
<i>Bi</i>	0,37	1,42	0,10
<i>Cd</i>	0,17	0,63	0,07
<i>Ce</i>	45,8	84,8	26,4
<i>Co</i>	71,8	256,7	8,4
<i>Cr</i>	50	204	19
<i>Cu</i>	18,9	37,3	7,6
<i>Ga</i>	7,4	12,1	3,1
<i>Ge</i>	0,3	0,4	0,1
<i>Hg</i>	0,094	0,429	0,011
<i>La</i>	24,2	40,8	14,4
<i>Li</i>	17	39	6
<i>Mo</i>	0,78	1,85	0,27
<i>Nb</i>	3,13	7,51	0,47
<i>Ni</i>	45,2	288,8	14,8
<i>Pb</i>	15,8	27,1	6,8
<i>Rb</i>	43,6	80,3	19,6
<i>Sb</i>	0,25	0,80	0,09
<i>Sc</i>	5,1	11,6	2,1
<i>Se</i>	<0,2 - 0,3	0,5	<0,2
<i>Sn</i>	<0,2 - 0,8	1,7	<0,2
<i>Sr</i>	58	160	24
<i>Ta</i>	<0,01 - 0,01	0,01	<0,01
<i>Te</i>	<0,01 - 0,04	0,09	<0,01
<i>Th</i>	10,5	16,4	5,7
<i>Tl</i>	0,31	0,60	0,14
<i>U</i>	1,5	5,8	0,6
<i>V</i>	37	75	17
<i>Y</i>	13,25	22,01	6,39
<i>Zn</i>	61,3	115,9	22,8
<i>Zr</i>	3,3	10,3	0,8

6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση των τιμών συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα δείγματα που αναλύθηκαν, με το μέσο όρο της περιεκτικότητάς τους στο φλοιό της γης. Για τη σύγκριση αυτή υπολογίστηκαν οι συντελεστές εμπλουτισμού. Ως “συντελεστής εμπλουτισμού” ενός στοιχείου ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης του στοιχείου αυτού σε ένα δείγμα, προς τη μέση συγκέντρωσή του στο φλοιό της γης.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται οι συντελεστές εμπλουτισμού των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των εξετασθέντων δειγμάτων εδαφών της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 6^α. Συντελεστές εμπλουτισμού των κύριων στοιχείων των εξετασθέντων δειγμάτων εδαφών [(1) Mason and Moore 1982] .

Στοιχείο	Φλοιός γης ⁽¹⁾	Δείγματα									
		X1	X3	X6	X15	X18	X19	X20	X21	X24	X25
Si	27,72	1,1	1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,1	0,6	1,2
Al	8,13	1	1	1	1	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,8
Ti	0,44	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7
Mn	0,095	3,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Fe	5,0	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
Mg	2,09	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1
Ca	3,63	0,3	0,6	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	3,4	0,3
Na	2,83	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2
K	2,59	0,8	0,7	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,5

Πίνακας 6^β. Συντελεστές εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων των εξετασθέντων δειγμάτων εδαφών [(1) Mason and Moore 1982].

Στοιχείο	Φλοιός γης ⁽¹⁾	Δείγματα									
		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
Ag	0,07	1,0	0,8	0,6	0,7	1,0	0,5	1,0	0,4	0,3	0,8
As	1,8	5,0	2,5	0,7	10,1	3,2	3,5	1,4	2,6	1,4	4,2
B	10	0,7	0,6	-	0,5	-	0,6	0,7	0,6	-	-
Ba	425,0	0,7	0,2	0,3	0,4	0,1	0,4	0,5	0,4	0,1	0,1
Be	2,8	0,6	0,3	0,4	0,6	0,2	0,7	0,8	0,8	0,2	0,2
Bi	0,20	7,1	2,1	1,1	1,7	0,7	1,7	1,8	2,1	1,2	3,0
Cd	0,20	0,8	0,6	0,3	0,7	0,5	0,9	0,5	0,6	0,4	1,2
Ce	60,0	0,9	0,6	0,5	0,8	0,6	0,8	0,8	0,9	0,4	0,6
Co	25,0	7,9	7,1	3,7	2,2	0,3	0,5	2,0	2,7	0,4	0,5
Cr	100	0,4	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	0,9	0,6	0,2	0,3
Cu	55,0	0,5	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,7	0,3	0,3	0,5
Ga	15,0	0,6	0,3	0,5	0,6	0,2	0,5	0,8	0,7	0,2	0,3
Ge	1,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Hg	0,080	3,2	2,5	1,3	0,5	0,3	0,3	0,7	0,7	1,4	0,5
La	30,0	1,0	0,6	0,5	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,5	0,7
Li	20	1,3	0,6	0,7	1,0	0,4	0,8	1,1	1,0	0,4	0,7
Mo	1,50	1,1	0,6	0,6	0,4	1,2	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6
Nb	20,00	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Ni	75,0	0,5	0,2	0,4	0,6	0,2	0,5	0,8	0,4	0,3	0,4
Pb	13,0	1,3	0,9	1,1	1,1	0,6	1,4	1,2	1,2	0,5	1,1
Rb	90,0	0,7	0,3	0,6	0,5	0,3	0,4	0,9	0,5	0,2	0,3
Sb	0,20	0,9	0,7	1,0	1,8	0,8	2,0	1,0	1,3	0,5	0,9
Sc	22,0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1
Se	0,05	4,3	-	5,1	5,9	5,7	5,8	9,1	9,6	-	6,2
Sn	2,0	0,5	0,5	0,4	0,4	0,1	0,4	0,5	0,7	-	0,3
Sr	375	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1
Ta	2,00	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Te	0,01	9,2	-	6,3	5,9	4,1	5,3	4,3	-	2,1	5,4
Th	7,2	1,8	1,0	1,2	1,7	1,6	1,9	2,3	1,7	1,1	1,1
Tl	0,50	0,8	0,4	0,7	0,7	0,3	0,5	1,2	0,8	0,3	0,3
U	1,8	1,1	0,8	1,1	0,5	0,9	0,4	3,2	0,6	0,8	0,7
V	135	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,5	0,4	0,1	0,1
Y	33,00	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,7	0,5	0,2	0,3
Zn	70,0	1,2	0,6	1,0	0,7	0,6	0,8	1,7	0,8	0,7	1,0
Zr	165	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 6^β. Συνέχεια.

Στοιχείο	Φλοιός γης ⁽¹⁾	Δείγματα									
		X11	X12	X13	X14	X15	X16	X17	X18	X19	X20
Ag	0,07	0,9	0,8	0,3	1,3	0,4	3,8	0,8	0,8	0,7	0,4
As	1,8	4,3	1,6	2,6	3,1	2,0	1,5	3,5	2,9	1,0	1,5
B	10	0,6	-	0,6	0,6	-	0,8	0,9	0,6	-	-
Ba	425,0	0,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
Be	2,8	0,5	0,7	0,5	0,7	0,3	0,6	0,8	0,5	0,2	0,4
Bi	0,20	4,0	3,2	1,1	1,9	1,5	1,5	1,4	2,0	0,5	0,5
Cd	0,20	1,1	0,3	1,0	1,1	0,6	0,8	0,9	1,0	0,7	0,4
Ce	60,0	0,8	0,7	1,1	0,8	0,6	0,9	0,9	0,6	0,5	0,7
Co	25,0	3,2	0,3	3,5	0,5	0,4	5,5	2,8	0,5	0,4	4,5
Cr	100	0,5	0,3	0,4	0,4	0,2	0,5	2,0	0,6	0,2	0,3
Cu	55,0	0,6	0,3	0,2	0,3	0,2	0,5	0,5	0,3	0,2	0,1
Ga	15,0	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,6	0,8	0,4	0,2	0,4
Ge	1,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Hg	0,080	1,0	0,4	1,2	0,3	0,3	5,4	0,8	0,4	0,2	1,9
La	30,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,6	1,0	0,9	0,7	0,5	0,6
Li	20	1,2	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	1,3	0,8	0,3	0,4
Mo	1,50	0,8	0,2	0,5	0,3	0,3	0,7	0,4	0,3	0,3	0,4
Nb	20,00	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
Ni	75,0	0,6	0,3	0,4	0,5	0,2	0,5	3,9	1,0	0,2	0,2
Pb	13,0	1,3	0,9	1,5	1,3	1,0	1,2	1,5	1,1	1,0	1,1
Rb	90,0	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,7	0,6	0,4	0,2	0,3
Sb	0,20	0,9	0,7	1,4	1,5	0,7	1,2	1,7	0,9	0,9	0,7
Sc	22,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2
Se	0,05	7,1	-	6,5	4,9	5,3	7,0	6,0	-	-	6,3
Sn	2,0	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,9	0,5	0,3	-	0,2
Sr	375	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Ta	2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Te	0,01	6,8	3,7	2,9	3,2	2,8	4,2	3,4	-	3,7	2,6
Th	7,2	1,5	1,9	1,3	1,5	1,0	2,0	1,8	1,2	1,1	1,1
Tl	0,50	0,6	0,7	0,6	0,6	0,4	0,8	0,8	0,5	0,3	0,4
U	1,8	1,0	0,5	0,6	0,5	0,5	1,7	0,3	0,5	0,6	0,6
V	135	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,6	0,2	0,2	0,2
Y	33,00	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3
Zn	70,0	1,3	0,9	0,6	0,8	0,6	1,5	1,2	0,9	0,5	0,3
Zr	165	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 6^β. Συνέχεια.

Στοιχείο	Φλοιός γης ⁽¹⁾	Δείγματα				
		X21	X22	X23	X24	X25
Ag	0,07	0,8	0,5	0,7	1,3	0,5
As	1,8	0,4	1,5	3,3	8,3	3,6
B	10	0,6	0,7	0,9	1,1	0,8
Ba	425,0	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4
Be	2,8	0,6	0,4	0,7	0,6	0,7
Bi	0,20	0,7	0,8	1,5	1,3	1,7
Cd	0,20	0,6	0,6	2,1	3,1	0,8
Ce	60,0	0,8	0,8	0,7	0,8	1,4
Co	25,0	5,0	10,3	2,5	1,5	3,6
Cr	100	0,3	0,4	0,5	1,0	0,5
Cu	55,0	0,3	0,1	0,3	0,5	0,3
Ga	15,0	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7
Ge	1,5	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2
Hg	0,080	1,6	3,2	0,1	0,5	0,7
La	30,0	0,9	0,7	0,8	0,8	1,4
Li	20	0,4	0,4	1,0	1,9	1,1
Mo	1,50	0,3	0,5	0,4	0,9	0,8
Nb	20,00	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2
Ni	75,0	0,2	0,3	0,7	1,2	0,5
Pb	13,0	1,2	1,3	1,8	2,1	1,7
Rb	90,0	0,7	0,4	0,6	0,5	0,7
Sb	0,20	0,7	0,8	1,8	4,0	2,0
Sc	22,0	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3
Se	0,05	8,8	7,0	7,6	4,5	7,1
Sn	2,0	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5
Sr	375	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1
Ta	2,00	-	-	-	-	-
Te	0,01	3,8	5,1	-	6,4	2,5
Th	7,2	2,1	1,2	1,1	0,8	1,7
Tl	0,50	0,6	0,5	0,7	1,1	0,9
U	1,8	1,2	0,7	0,3	0,4	1,0
V	135	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4
Y	33,00	0,5	0,4	0,4	0,5	0,6
Zn	70,0	0,8	0,4	1,0	1,5	0,7
Zr	165	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0

Σύμφωνα με τον πίνακα 6 τα στοιχεία Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, P, B, Ba, Be, Ce, Cr, Cu, Ga, Ge, La, Li, Mo, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, V, Y, Zn και Zr, παρουσιάζουν σε όλα τα δείγματα εδαφών συντελεστή εμπλουτισμού <3 και οι συγκεντρώσεις τους, συγκρινόμενες με τις μέσες συγκεντρώσεις τους στον φλοιό της γης, μπορούν να θεωρηθούν ως φυσιολογικές (θεωρούμε εμπλουτισμένο ένα στοιχείο με συντελεστή εμπλουτισμού >3). Η παρουσία στην κατηγορία αυτή των επικίνδυνων για το περιβάλλον ιχνοστοιχείων B, Be, Cr, Cu, Mo, Pb, Th, V, Zn, κρίνεται ως ιδιαίτερα σημαντική. Αντίθετα, το Se εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε όλα τα δείγματα εδαφών στα οποία έχει ανιχνευθεί (4,3 - 9,6 φορές). Τα εναπομένοντα στοιχεία είναι αυτά που παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε πολλά από τα δείγματα εδαφών (As, Co, Te), τα στοιχεία Bi και Hg που εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε τέσσερα και τρία δείγματα εδαφών αντίστοιχα, και τα στοιχεία που εμφανίζουν εμπλουτισμό σε ένα μόνο δείγμα εδάφους (Mn, Ca, Ag, Cd, Ni, Sb, U). Το As είναι εμπλουτισμένο σε έντεκα από τα είκοσι πέντε δείγματα, με συντελεστές εμπλουτισμού που κυμαίνονται από 3,1 έως 10,1, το Co είναι εμπλουτισμένο σε δέκα από τα είκοσι πέντε δείγματα, με συντελεστές εμπλουτισμού που κυμαίνονται από 3,2 έως 10,3 και το Te εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα δεκαέξι δείγματα των εδαφών που αναλύθηκαν, με συντελεστές εμπλουτισμού που κυμαίνονται από 3,2 έως 9,2. Το Bi εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα δείγματα X1, X10, X11, X12 με συντελεστές εμπλουτισμού 3,0 έως 7,1 και ο Hg στα δείγματα X1, X16, X22 με συντελεστές εμπλουτισμού 3,2 έως 5,4. Τα στοιχεία Mn, Ca, Ag, Cd, Ni, Sb, U εμφανίζονται εμπλουτισμένα αντιστοίχως στα δείγματα X1 (3,2), X24 (3,4), X16 (3,8), X24 (3,1), X17 (3,9), X24 (4,0) και X7 (3,2).

Για την ερμηνεία του εμπλουτισμού των παραπάνω στοιχείων στα δείγματα των αδιατάραχτων εδαφών της παρούσας μελέτης υπολογίστηκαν και οι συντελεστές εμπλουτισμού των στοιχείων αυτών στα περιβάλλοντα πετρώματα της περιοχής μελέτης αλλά και σε δείγματα λιγνίτη και ιπτάμενης τέφρας. Η σύγκριση που γίνεται μεταξύ των συντελεστών εμπλουτισμού των 25 δειγμάτων εδαφών και των συντελεστών εμπλουτισμού των περιβαλλόντων πετρωμάτων, του λιγνίτη και της ιπτάμενης τέφρας, έχει ως στόχο να διερευνηθεί, εάν η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων και των

ιχνοστοιχείων στα εδάφη της συγκεκριμένης μελέτης οφείλεται σε γεωλογικά αίτια και τα στοιχεία προέρχονται από τα περιβάλλοντα πετρώματα, ή εάν οι τιμές της περιεκτικότητάς τους οφείλονται σε ανθρωπογενείς διεργασίες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση λαμβάνεται σοβαρά υπόψη η πιθανότητα επιβάρυνσης των εδαφών της περιοχής από την εκμετάλλευση του λιγνίτη.

Στον πίνακα 7 δίνεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς και το εύρος των τιμών συγκέντρωσής τους, στα περιβάλλοντα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής του Νομού Φλώρινας αλλά και σε δείγματα λιγνίτη και ιπτάμενης τέφρας του λεκανοπεδίου Αμυνταίου - Πτολεμαΐδας - Κοζάνης.

Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται οι συντελεστές εμπλουτισμού κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα περιβάλλοντα πετρώματα της περιοχής μελέτης, στον λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα.

Σύμφωνα με τον πίνακα 8 ο ασβεστόλιθος της περιοχής μελέτης εμφανίζεται εμπλουτισμένος στα στοιχεία Ca, Ag και Se κατά 10,5, 10,0 και 135,2 φορές αντίστοιχα σε σχέση με το φλοιό της γης. Συντελεστή εμπλουτισμού >3 εμφανίζει ο μονζονίτης και ο μονζοδιορίτης στο Ba (3,2), ενώ ο γρανίτης στα στοιχεία Ag, Hg και Se (14,3, 12,5, 76,0 αντίστοιχα). Τα στοιχεία Ag, Ba, Hg και Se εμφανίζονται εμπλουτισμένα στον γνεύσιο κατά 8,6, 3,3, 6,3 και 10,0 φορές αντίστοιχα, τα στοιχεία Ag, Hg και Se στο σχιστόλιθο κατά 12,9, 6,3 και 76,0 φορές αντίστοιχα και τα στοιχεία Ca, B, Cd, Mo, Sb και Ta στις μάργες-αργίλους πλειο-πλειστονικής ηλικίας κατά 5,3, 5,9, 34,6, 8,7, 61,1 και 40,0 φορές αντίστοιχα. Εμπλουτισμό στον λιγνίτη εμφανίζουν τα στοιχεία Ag (5,7), As (4,1), Cd (3,0), Hg (48,8), Sb (35,5), Se (46,0), Te (50,0) και U (4,6), ενώ στην ιπτάμενη τέφρα εμπλουτισμό εμφανίζουν τα στοιχεία Ca (6,5), Ag (8,6), As (12,7), Cd (5,0), Hg (3,8), Mo (24,1), Ni (3,6), Sb (14,0), Se (264,0) και U (18,1).

Πίνακας 7^α. Περιεκτικότητες περιβαλλόντων πετρωμάτων [(1) Καντηράνης 1998, (2) Καντηράνης 2001, (3) Γεωργακόπουλος κ.ά. 2002, (4) Κορωναίος 1991, (5) Ιορδανίδης 1998, (6) Σαχανίδης κ.ά. 2001].

		ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	ΠΛΟΥΤΩΝΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	
Αρ. Δειγμ.		8 Δείγμ. Ασβεστόλιθου ^{(1),(2),(3)}	3 Δείγμ. Μονζονίτη - Μονζοδιορίτη ⁽⁴⁾	3 Δείγμ. Γρανίτη ^{(3),(4)}
(%)↓	<i>Si</i>	0,50 (0,38 - 0,73)	28,14 (24,06 - 32,43)	33,54 (31,68 - 35,51)
	<i>Ti</i>	<0,01 - 0,01 (<0,01 - 0,01)	0,05 (0,20 - 0,85)	0,18 (0,09 - 0,32)
	<i>Al</i>	0,17 (0,15 - 0,19)	8,79 (7,96 - 9,45)	7,62 (6,76 - 8,28)
	<i>Fe</i>	<0,01 - 0,15 (<0,01 - 0,18)	1,39 (0,53 - 2,26)	0,47 (0,27 - 0,68)
	<i>Mn</i>	<0,01	0,09 (0,03 - 0,13)	0,04 (0,02 - 0,06)
	<i>Mg</i>	0,85 (0,68 - 1,1)	1,74 (0,89 - 3,52)	0,52 (0,14 - 1,00)
	<i>Ca</i>	38,27 (37,85 - 38,71)	3,44 (1,65 - 5,31)	1,20 (0,50 - 1,91)
	<i>Na</i>	<0,01 - 0,05 (<0,01 - 0,07)	1,47 (1,17 - 1,87)	1,41 (1,20 - 1,69)
	<i>K</i>	<0,01 - 0,09 (<0,01 - 0,13)	3,24 (1,98 - 4,28)	3,82 (2,67 - 4,43)
	<i>P</i>	<0,01	0,24 (0,09 - 0,48)	0,07 (0,03 - 0,15)
(μg/g)↓	<i>Ag</i>	<0,30 - 0,70 (<0,30 - 0,91)	-	1,00
	<i>As</i>	<0,10 - 3,92 (<0,10 - 7,75)	-	<0,10
	<i>B</i>	2,41 (1,40 - 3,73)	-	1,20
	<i>Ba</i>	12,13 (8,00 - 23,10)	1364 (618 - 2496)	739 (138 - 1995)
	<i>Be</i>	0,14 (0,10 - 0,20)	-	3,10
	<i>Bi</i>	<0,01 - 0,27 (<0,01 - 0,27)	-	0,10
	<i>Cd</i>	<0,30 - 0,34 (<0,30 - 0,40)	-	0,50
	<i>Ce</i>	2,70 (1,10 - 5,40)	107 (60 - 151)	80 (59 - 101)
	<i>Co</i>	<1,00 - 3,08 (<1,00 - 6,80)	-	16,90
	<i>Cr</i>	<2,00 - 10,22 (<2,00 - 33,60)	59 (12 - 208)	30 (18 - 45)
	<i>Cu</i>	<1,00 - 6,60 (<1,00 - 8,80)	18 (1 - 42)	10 (0 - 45)
	<i>Ga</i>	0,42 (0,30 - 0,50)	-	16,40
	<i>Ge</i>	0,13 (0,10 - 0,20)	-	1,60
	<i>Hg</i>	<0,005 - 0,15 (<0,005 - 0,20)	-	1,00
	<i>La</i>	1,31 (0,60 - 2,70)	46 (8 - 76)	33 (10 - 54)
	<i>Li</i>	1,55 (1,04 - 2,30)	-	15,00
	<i>Mo</i>	0,31 (0,10 - 0,54)	-	0,70
	<i>Nb</i>	0,30 (0,10 - 0,61)	20 (9 - 36)	15 (6 - 26)
	<i>Ni</i>	<1,00 - 13,81 (<1,00 - 28,90)	31 (1 - 102)	13 (2 - 31)
	<i>Pb</i>	2,43 (1,80 - 3,10)	-	23,50
	<i>Rb</i>	3,68 (1,80 - 6,60)	140 (96 - 191)	168 (119 - 295)
	<i>Sb</i>	<0,20 - 0,37 (<0,20 - 0,50)	-	0,20
	<i>Sc</i>	0,39 (0,30 - 0,60)	15 (5 - 28)	6 (1 - 11)
	<i>Se</i>	<0,10 - 6,76 (<0,10 - 6,81)	-	3,80
	<i>Sn</i>	0,84 (0,60 - 1,31)	-	2,10
	<i>Sr</i>	419 (21 - 675)	875 (538 - 1457)	413 (96 - 656)
	<i>Ta</i>	<0,01 - 0,05 (<0,01 - 0,05)	-	0,80
	<i>Te</i>	-	-	-
	<i>Th</i>	0,44 (0,30 - 0,70)	-	19,30
	<i>Tl</i>	0,18	-	-
	<i>U</i>	1,10 (0,20 - 1,60)	-	4,50
	<i>V</i>	<0,10 - 8,18 (<0,10 - 11,00)	56 (25 - 126)	16 (3 - 48)
	<i>Y</i>	1,81 (0,80 - 3,70)	41 (23 - 57)	34 (14 - 48)
	<i>Zn</i>	<1 - 114 (<1 - 201)	83 (40 - 118)	51 (16 - 177)
	<i>Zr</i>	9,44 (0,70 - 17,00)	312 (165 - 465)	174 (8 - 247)

Πίνακας 7^α. Συνέχεια.

		ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ		ΠΛΕΙΟ-ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ
Αρ. Δειγμ.		4 Δείγμ. Γνεύσιου ^{(3),(4)}	1 Δείγμ. Σχιστόλιθου ⁽³⁾	74 Δείγμ. Μαργών - Αργίλων ^{(5),(6)}
(%)↓	Si	28,53 (26,53 - 31,81)	-	15,51 (0,23 - 29,3)
	Ti	0,45 (0,23 - 0,66)	-	0,30 (0,01 - 0,60)
	Al	8,86 (8,31 - 9,32)	-	4,49 (0,15 - 10,50)
	Fe	1,39 (0,80 - 1,78)	-	3,84 (0,56 - 7,10)
	Mn	0,09 (0,06 - 0,10)	-	0,11 (0,03 - 0,18)
	Mg	1,65 (1,10 - 2,24)	-	2,47 (0,56 - 4,30)
	Ca	3,01 (1,48 - 3,89)	-	19,39 (1,10 - 39,20)
	Na	1,28 (1,11 - 1,51)	-	0,31 (0,07 - 0,80)
	K	3,58 (3,07 - 4,18)	-	1,11 (0,02 - 2,50)
	P	0,19 (0,11 - 0,28)	-	0,04 (0,02 - 0,06)
(μg/g)↓	Ag	0,60	0,90	<0,50
	As	<0,10	<0,10	<2 - 4 (<2 - 11)
	B	0,40	0,30	59 (29 - 134)
	Ba	1386 (854 - 1969)	737,50	223 (38 - 1688)
	Be	1,50	1,70	<1 - 2 (<1 - 3)
	Bi	0,40	0,10	<10,00
	Cd	0,30	0,50	<0,5 - 7 (<0,5 - 48)
	Ce	103 (37 - 134)	47,70	<3 - 35 (<3 - 163)
	Co	17,90	13,60	<1 - 12 (<1 - 37)
	Cr	36 (4 - 77)	12,30	75 (3 - 297)
	Cu	22 (2 - 33)	13,80	13 (1 - 62)
	Ga	13,20	13,50	-
	Ge	1,30	2,00	-
	Hg	0,50	0,50	-
	La	54 (23 - 64)	20,10	12 (0,4 - 100)
	Li	6,50	4,20	-
	Mo	0,30	0,80	<5 - 13 (<5 - 27)
	Nb	26 (2 - 43)	1,10	-
	Ni	18 (0 - 41)	23,10	62 (3 - 410)
	Pb	9,90	10,80	<5 - 32 (1 - 321)
	Rb	146 (82 - 227)	86,60	<20 - 78 (<20 - 154)
	Sb	0,20	0,50	<0,2 - 12 (<0,2 - 80)
	Sc	12 (2 - 34)	3,10	4,70 (0,20 - 22,70)
	Se	0,50	3,80	<3,00
	Sn	1,40	1,50	<1 - 7 (<1 - 24)
	Sr	791 (157 - 1056)	156,60	209 (75 - 693)
	Ta	0,20	0,07	<1 - 80 (<1 - 80)
	Te	-	-	-
	Th	10,60	10,80	<0,5 - 7 (<0,5 - 51)
	Tl	-	-	-
	U	2,00	3,30	<0,5 - 2 (<0,5 - 8)
	V	76 (20 - 121)	12,90	<5 - 43 (<5 - 151)
	Y	36 (18 - 48)	14,80	<1 - 10 (<1 - 44)
	Zn	69 (52 - 99)	188,00	75 (30 - 344)
	Zr	247 (6 - 337)	4,80	55 (6 - 247)

Πίνακας 7^β. Περιεκτικότητες λιγνίτη, ιπτάμενης τέφρας της λεκάνης Αμυνταίου - Πτολεμαΐδας - Κοζάνης [(5) Ιορδανίδης 1998, (7) Georgakopoulos 2001, (8) Georgakopoulos et al. 1995, (9) Sachanidis et al. 2000, (10) Αδαμίδου 2004, (11) Τζούλης κ.ά. 2000, (12) Φιλιππίδης κ.ά. 1997, (13) Georgakopoulos et al. 2002].

		ΛΙΓΝΙΤΗΣ ^{(5),(7),(8),(9)}	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ^{(5),(10),(11),(12),(13)}
Αρ. Δειγμ.		94 Δείγμ. Λιγνιτών Λεκάνης	27 Δείγμ. Ι.Τ. Λεκάνης
(%)↓	Si	1,70 (0,30 - 3,90)	14,90 (11,21 - 23,46)
	Ti	0,07 (0,003 - 0,320)	0,30 (0,14 - 0,49)
	Al	1,00 (0,35 - 2,10)	6,90 (3,97 - 10,03)
	Fe	1,20 (0,66 - 1,70)	4,40 (3,05 - 5,91)
	Mn	0,01 (0,005 - 0,023)	0,04 (0,01 - 0,13)
	Mg	0,80 (0,31 - 1,00)	2,40 (1,71 - 3,40)
	Ca	4,30 (3,10 - 6,30)	23,60 (6,08 - 30,85)
	Na	0,05 (0,035 - 0,080)	0,20 (0,08 - 0,50)
	K	0,10 (0,02 - 0,29)	0,80 (0,62 - 1,30)
	P	0,03 (0,008 - 0,070)	0,20 (0,12 - 0,48)
(μg/g)↓	Ag	0,40 (0,23 - 1,10)	0,60 (0,26 - 1,10)
	As	7,30 (0,01 - 27,83)	<0,05 - 22,80 (<0,05 - 38,80)
	B	18,00 (1,32 - 80,00)	23,70 (0,28 - 72,00)
	Ba	115,40 (12,36 - 608,00)	338,60 (124,20 - 603,00)
	Be	0,60 (0,01 - 1,95)	1,40 (0,12 - 3,10)
	Bi	0,20 (0,07 - 0,62)	<0,10 - 0,30 (<0,10 - 0,60)
	Cd	0,60 (0,23 - 5,00)	1,00 (0,20 - 1,70)
	Ce	17,90 (0,74 - 69,59)	67,10 (32,20 - 93,46)
	Co	5,00 (1,00 - 13,00)	20 (14 - 32)
	Cr	59,80 (3,78 - 238,00)	277 (108 - 474)
	Cu	16,90 (2,00 - 82,00)	60 (30 - 98)
	Ga	6,50 (0,32 - 18,08)	22 (15 - 40)
	Ge	1,80 (0,01 - 5,40)	3,40 (0,80 - 16,00)
	Hg	3,90 (0,05 - 63,00)	0,30 (0,03 - 0,90)
	La	7,70 (0,26 - 27,68)	31 (15 - 46)
	Li	13,80 (0,18 - 64,60)	36,30 (3,29 - 97,00)
	Mo	1,40 (0,39 - 76,00)	36 (5 - 123)
	Nb	3,80 (0,41 - 16,68)	11,40 (5,40 - 16,90)
	Ni	38,20 (0,42 - 114,00)	269 (60 - 449)
	Pb	4,40 (0,85 - 47,00)	31 (11 - 188)
	Rb	14,40 (0,44 - 57,76)	55,90 (37,60 - 77,00)
	Sb	7,10 (0,05 - 204,00)	2,80 (0,30 - 41,00)
	Sc	<0,10 - 3,80 (<0,10 - 13,40)	13,70 (9,90 - 18,00)
	Se	<0,10 - 2,30 (<0,10 - 3,78)	13,20 (7,40 - 25,70)
	Sn	2,50 (0,28 - 93,00)	<1,00 - 1,90 (<1,00 - 2,97)
	Sr	64,70 (7,11 - 160,00)	382 (291 - 493)
	Ta	1,50 (0,01 - 10,06)	1,20 (0,24 - 5,20)
	Te	0,50 (0,06 - 0,96)	-
	Th	<0,50 - 1,90 (<0,50 - 12,10)	16,30 (11,08 - 34,00)
	Tl	0,20 (0,07 - 0,71)	0,60 (0,39 - 0,90)
	U	8,30 (0,47 - 50,10)	32,60 (14,49 - 55,90)
	V	55,30 (6,94 - 183,13)	140 (85 - 209)
	Y	6,50 (0,37 - 17,16)	24 (17 - 33)
	Zn	60,50 (6,00 - 407,00)	109 (51 - 352)
	Zr	11,50 (2,39 - 91,89)	91,70 (43,60 - 133,00)

Πίνακας 8. Συντελεστές εμπλουτισμού στοιχείων στα περιβάλλοντα πετρώματα, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα [(1) Mason and Moore 1982].

Στοιχείο	Φλοιός γης ⁽¹⁾	Ασβεστόλι θος	Μονζονίτης - Μονζοδιορίτης	Γρανίτης	Γνεύσιος	Σχιστόλι θος	Μάργες - Άργιλοι	Λιγνίτης	Ιπτάμενη τέφρα
Si	27,72	0,0	1,0	1,2	1,0	-	0,6	0,1	0,5
Ti	0,44	0,0	0,1	0,4	1,0	-	0,7	0,2	0,7
Al	8,13	0,0	1,1	0,9	1,1	-	0,6	0,1	0,8
Fe	5	0,0	0,3	0,1	0,3	-	0,8	0,2	0,9
Mn	0,095	-	1,0	0,4	1,0	-	1,2	0,1	0,4
Mg	2,09	0,4	0,8	0,3	0,8	-	1,2	0,4	1,1
Ca	3,63	10,5	1,0	0,3	0,8	-	5,3	1,2	6,5
Na	2,83	0,0	0,5	0,5	0,5	-	0,1	0,0	0,1
K	2,59	0,0	1,3	1,5	1,4	-	0,4	0,0	0,3
P	0,105	-	2,3	0,7	1,8	-	0,4	0,3	1,9
Ag	0,07	10,0	-	14,3	8,6	12,9	-	5,7	8,6
As	1,8	2,2	-	-	-	-	2,1	4,1	12,7
B	10	0,2	-	0,1	0,0	0,0	5,9	1,8	2,4
Ba	425	0,0	3,2	1,7	3,3	1,7	0,5	0,3	0,8
Be	2,8	0,1	-	1,1	0,5	0,6	0,9	0,2	0,5
Bi	0,2	1,4	-	0,5	2,0	0,5	-	1,0	1,5
Cd	0,2	1,7	-	2,5	1,5	2,5	34,6	3,0	5,0
Ce	60	0,1	1,8	1,3	1,7	0,8	0,6	0,3	1,1
Co	25	0,1	-	0,7	0,7	0,5	0,5	0,2	0,8
Cr	100	0,1	0,6	0,3	0,4	0,1	0,8	0,6	2,8
Cu	55	0,1	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	1,1
Ga	15	0,0	-	1,1	0,9	0,9	-	0,4	1,4
Ge	1,5	0,1	-	1,1	0,9	1,3	-	1,2	2,3
Hg	0,08	1,9	-	12,5	6,3	6,3	-	48,8	3,8
La	30	0,0	1,5	1,1	1,8	0,7	0,4	0,3	1,0
Li	20	0,1	-	0,8	0,3	0,2	-	0,7	1,8
Mo	1,5	0,2	-	0,5	0,2	0,5	8,7	0,9	24,1
Nb	20	0,0	1,0	0,8	1,3	0,1	-	0,2	0,6
Ni	75	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3	0,8	0,5	3,6
Pb	13	0,2	-	1,8	0,8	0,8	2,5	0,3	2,4
Rb	90	0,0	1,6	1,9	1,6	1,0	0,9	0,2	0,6
Sb	0,2	1,9	-	1,0	1,0	2,5	61,1	35,5	14,0
Sc	22	0,0	0,7	0,3	0,5	0,1	0,2	0,2	0,6
Se	0,05	135,2	-	76,0	10,0	76,0	-	46,0	264,0
Sn	2	0,4	-	1,1	0,7	0,8	3,7	1,3	1,0
Sr	375	1,1	2,3	1,1	2,1	0,4	0,6	0,2	1,0
Ta	2	0,0	-	0,4	0,1	0,0	40,0	0,8	0,6
Te	0,01	-	-	-	-	-	-	50,0	-
Th	7,2	0,0	-	2,7	1,5	1,5	1,0	0,3	2,3
Tl	0,5	0,4	-	-	-	-	-	0,4	1,2
U	1,8	0,6	-	2,5	1,1	1,8	1,3	4,6	18,1
V	135	0,1	0,4	0,1	0,6	0,1	0,3	0,4	1,0
Y	33	0,1	1,2	1,0	1,1	0,4	0,3	0,2	0,7
Zn	70	1,6	1,2	0,7	1,0	2,7	1,1	0,9	1,6
Zr	165	0,1	1,9	1,1	1,5	0,0	0,3	0,1	0,6

Το Ca εμφανίζεται εμπλουτισμένο στο δείγμα X24 με συντελεστή εμπλουτισμού 3,4 (Πίν. 6^α). Ο εμπλουτισμός αυτός αποδίδεται κυρίως στον ασβεστόλιθο, στις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας και στα πλειο-πλειστοκαινικά πετρώματα. Σύμφωνα με τον πίνακα 8 οι συντελεστές εμπλουτισμού του Ca (>3) στα ασβεστολιθικά πετρώματα της περιοχής, στα πλειο-πλειστοκαινικά και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 10,0, 5,3 και 6,5 αντίστοιχα.

Ο εμπλουτισμός του Mn στο δείγμα X1 με συντελεστή εμπλουτισμού 3,2 (Πίν. 6^α) δεν μπορεί να αποδοθεί στα πετρώματα και στις κυριότερες ανθρωπογενείς παρεμβάσεις στην περιοχή (λιγνίτης, εκπομπή ιπτάμενης τέφρας), εφόσον δεν προκύπτουν εμπλουτισμοί του Mn σε αυτά (Πίν. 8). Η παρουσία όμως μεταλλευμάτων στην περιοχή (Κεφ. 1, Παρ. 1.1.2.) εξηγεί τον παραπάνω εμπλουτισμό. Και αυτό διότι η περιεκτικότητα του Mn σε σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη μπορεί να φτάσει το 1%, 2% και 3000 µg/g αντίστοιχα (Fleischer 1955, Keays and Crocket 1970, Levinson 1974, Thole 1976).

Ο εμπλουτισμός του Ag στο δείγμα X16 με συντελεστή εμπλουτισμού 3,8 (Πίν. 6^β) οφείλεται κυρίως στην αποσάθρωση του γρανίτη, του σχιστόλιθου, του ασβεστόλιθου, του γνευσίου καθώς και στην εκπομπή της ιπτάμενης τέφρας και στην εκμετάλλευση του λιγνίτη. Οι συντελεστές εμπλουτισμού του Ag στα περιβάλλοντα πετρώματα (>3) είναι 10,0 στον ασβεστόλιθο, 14,3 στο γρανίτη, 8,6 στο γνεύσιο, 12,9 στο σχιστόλιθο, ενώ στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 5,7 και 8,6 αντίστοιχα (Πίν. 8).

Το As εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε έντεκα από τα είκοσι πέντε δείγματα, με συντελεστές εμπλουτισμού που κυμαίνονται από 3,1 έως 10,1 (Πίν. 6^β). Οι συντελεστές εμπλουτισμού του As (>3) στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 4,1, 12,7 αντίστοιχα (Πίν. 8). Συγκρίνοντας τους συντελεστές αυτούς μεταξύ τους θεωρούμε ότι τα δείγματα εδαφών X1, X4, X5, X6, X10, X11, X14, X17, X23, X24, X25, έχουν επηρεαστεί κυρίως από τα λιγνιτωρυχεία της περιοχής, την εκπομπή της ιπτάμενης τέφρας και τις εξωτερικές αποθέσεις. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα από την

προέλευση του As, οι τιμές συγκέντρωσής του στα εξεταζόμενα εδάφη της παρούσας μελέτης, οι οποίες κυμαίνονται από 0,8 $\mu\text{g/g}$ έως 18,1 $\mu\text{g/g}$ (Πίν. 5^β), δεν ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο, που σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 20 $\mu\text{g/g}$ (Eikmann and Kloeke 1991).

Τα δείγματα X1, X10, X11, X12 εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε Bi με συντελεστές εμπλουτισμού 7,1, 3,0, 4,0, 3,2, αντίστοιχα (Πίν. 6^β). Σύμφωνα με τον πίνακα 8 οι συντελεστές εμπλουτισμού του Bi στα περιβάλλοντα πετρώματα, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα δεν δικαιολογούν τους παραπάνω εμπλουτισμούς. Η προέλευση του Bi στα εξεταζόμενα δείγματα εδαφών μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην παρουσία στην περιοχή σιδηροπυρίτη, στον οποίο σύμφωνα με τους Fleischer (1955), Keays and Crocket (1970), Levinson (1974) και Thole (1976), η μέγιστη περιεκτικότητα του Bi είναι 100 $\mu\text{g/g}$.

Στο δείγμα X24 το Cd εμφανίζεται εμπλουτισμένο με συντελεστή εμπλουτισμού 3,1 (Πίν. 6^β), ενώ οι συντελεστές εμπλουτισμού του (>3) στα πλειο-πλειστοκαινικά πετρώματα, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 34,6, 3,0 και 5,0 αντίστοιχα (Πίν. 8). Ο εμπλουτισμός του αποδίδεται κυρίως στα πετρώματα πλειο-πλειστοκαινικής ηλικίας, στην ιπτάμενη τέφρα που εκπέμπεται και στο λιγνίτη της περιοχής.

Το Co εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα δείγματα X1 (7,9), X2 (7,1), X3 (3,7), X11 (3,2), X13 (3,5), X16 (5,5), X20 (4,5), X21 (5,0), X22 (10,3) και X25 (3,6) (Πίν. 6^β). Ο εμπλουτισμός αυτών των δειγμάτων σε Co δεν μπορεί να αποδοθεί στα πετρώματα και στις κυριότερες ανθρωπογενείς παρεμβάσεις στην περιοχή (λιγνίτης, εκπομπή ιπτάμενης τέφρας), εφόσον δεν προκύπτουν εμπλουτισμοί του Co σε αυτά (Πίν. 8). Τα μεταλλεύματα όμως που υπάρχουν στην περιοχή (Κεφ. 1, Παρ. 1.1.2.) μπορούν να δικαιολογήσουν τον εμπλουτισμό αυτό, εφόσον σύμφωνα με τους Fleischer (1955), Keays and Crocket (1970), Levinson (1974) και Thole (1976), η μέγιστη περιεκτικότητα του Co σε σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη είναι >2,5%, 2700 $\mu\text{g/g}$ και 8500 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα.

Ο Hg εμφανίζεται εμπλουτισμένος στα δείγματα εδαφών X1, X16 και X22 με συντελεστές εμπλουτισμού 3,2, 5,4 και 3,2 αντίστοιχα (Πίν. 6^β). Οι συντελεστές εμπλουτισμού του Hg (>3) στο γρανίτη, στο γνεύσιο, στο σχιστόλιθο, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 12,5, 6,3, 6,3, 48,8 και 3,8 αντίστοιχα (Πίν. 8). Ο εμπλουτισμός των τριών δειγμάτων εδαφών της παρούσας μελέτης αποδίδεται κυρίως στην εκμετάλλευση του λιγνίτη της περιοχής, στην αποσάθρωση του γρανίτη, του γνευσίου και του σχιστόλιθου και στις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας.

Στο δείγμα X17 το Ni εμφανίζεται εμπλουτισμένο με συντελεστή εμπλουτισμού 3,9 (Πίν. 6^β). Σύμφωνα με τον πίνακα 8, ο συντελεστής εμπλουτισμού του Ni (>3) στην ιπτάμενη τέφρα είναι 3,6. Η περιεκτικότητα Ni σε σιδηροπυρίτη, μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη μπορεί να φτάσει περίπου το 2,5%, 7,47% και 3300 μg/g αντίστοιχα (Fleischer 1955, Keays and Crocket 1970, Levinson 1974, Thole 1976). Επομένως, ο εμπλουτισμός του δείγματος X17 θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στα μεταλλεύματα που υπάρχουν στην περιοχή (Κεφ. 1, Παρ. 1.1.2.) αλλά και στις εκπομπές της ιπτάμενης τέφρας.

Το δείγμα X24 εμφανίζεται εμπλουτισμένο και σε Sb με συντελεστή εμπλουτισμού 4,0 (Πίν. 6^β). Οι συντελεστές εμπλουτισμού του (>3) στα πλειοπλειστοκαινικά πετρώματα, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 61,1, 35,5 και 14,0 αντίστοιχα (Πίν. 8). Ο εμπλουτισμός του οφείλεται κυρίως στα πετρώματα πλειο-πλειστοκαινικής ηλικίας, στα λιγνιτωρυχεία της περιοχής και στην εκπομπή ιπτάμενης τέφρας.

Το Se, το οποίο εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε όλα τα δείγματα εδαφών στα οποία ανιχνεύτηκε (Πίν. 6^β), εμφανίζει πολύ υψηλή κινητικότητα κατά τη διάβρωση των πετρωμάτων (Kabata - Pendias and Pendias 1992) και είναι πολύ πτητικό στοιχείο κατά την καύση των ανθράκων (Meij 1995, Pacyna 1986). Σύμφωνα με τον πίνακα 6^β, οι συντελεστές εμπλουτισμού του Se (>3) στα εξεταζόμενα δείγματα εδαφών κυμαίνονται από 4,3 έως 9,6, ενώ οι συντελεστές εμπλουτισμού του Se (>3) στον ασβεστόλιθο, στο γρανίτη, στο γνεύσιο, στο σχιστόλιθο, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 135,2,

76,0, 10,0, 76,0, 46,0 και 264,0 αντίστοιχα (Πίν. 8). Από τη σύγκριση των συντελεστών εμπλουτισμού αυτών μεταξύ τους (συντελεστές εμπλουτισμού στα εξεταζόμενα εδάφη και συντελεστές εμπλουτισμού στα περιβάλλοντα πετρώματα, στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα) προκύπτει ότι ο εμπλουτισμός του Se στα αδιατάραχτα εδάφη της περιοχής μελέτης μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην ιπτάμενη τέφρα, στον ασβεστόλιθο, στο γρανίτη, στο σχιστόλιθο, στο λιγνίτη και στο γνεύσιο.

Το Te εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα δείγματα X1 (9,2), X3 (6,3), X4 (5,9), X5 (4,1), X6 (5,3), X7 (4,3), X10 (5,4), X11 (6,8), X12 (3,7), X14 (3,2), X16 (4,2), X17 (3,4), X19 (3,7), X21 (3,8), X22 (5,1) και X24 (6,4) (Πίν. 6^β). Τιμές περιεκτικότητας του Te στα περιβάλλοντα πετρώματα της περιοχής, αλλά και στην ιπτάμενη τέφρα δεν έχουν βρεθεί από τη βιβλιογραφία, παρά μόνο στον λιγνίτη, στον οποίο ο συντελεστής εμπλουτισμού του Te είναι 50,0 (Πίν. 8). Ο εμπλουτισμός των παραπάνω δειγμάτων θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στα μεταλλεύματα που υπάρχουν στην περιοχή (Κεφ. 1, Παρ. 1.1.2.) αλλά και στο λιγνίτη.

Στο δείγμα X7 εμφανίζεται εμπλουτισμένο το U με συντελεστή εμπλουτισμού 3,2 (Πίν. 6^β). Οι συντελεστές εμπλουτισμού U (>3) στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα είναι 4,6 και 18,1 αντίστοιχα (Πίν. 8). Η προέλευση της συγκέντρωσης του U στο δείγμα X7 αποδίδεται κυρίως στην ιπτάμενη τέφρα και στα κοντινά λιγνιτωρυχεία.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν χάρτες που αφορούν την κατανομή των ιχνοστοιχείων Ag, As, Bi, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Te, U στην περιοχή μελέτης, όσων δηλαδή ιχνοστοιχείων είναι εμπλουτισμένα στα δείγματα εδαφών (με συντελεστή εμπλουτισμού >3) έστω και σε ένα δείγμα, έτσι όπως προέκυψαν από την ψηφιακή επεξεργασία των δεδομένων του πίνακα 5^β.

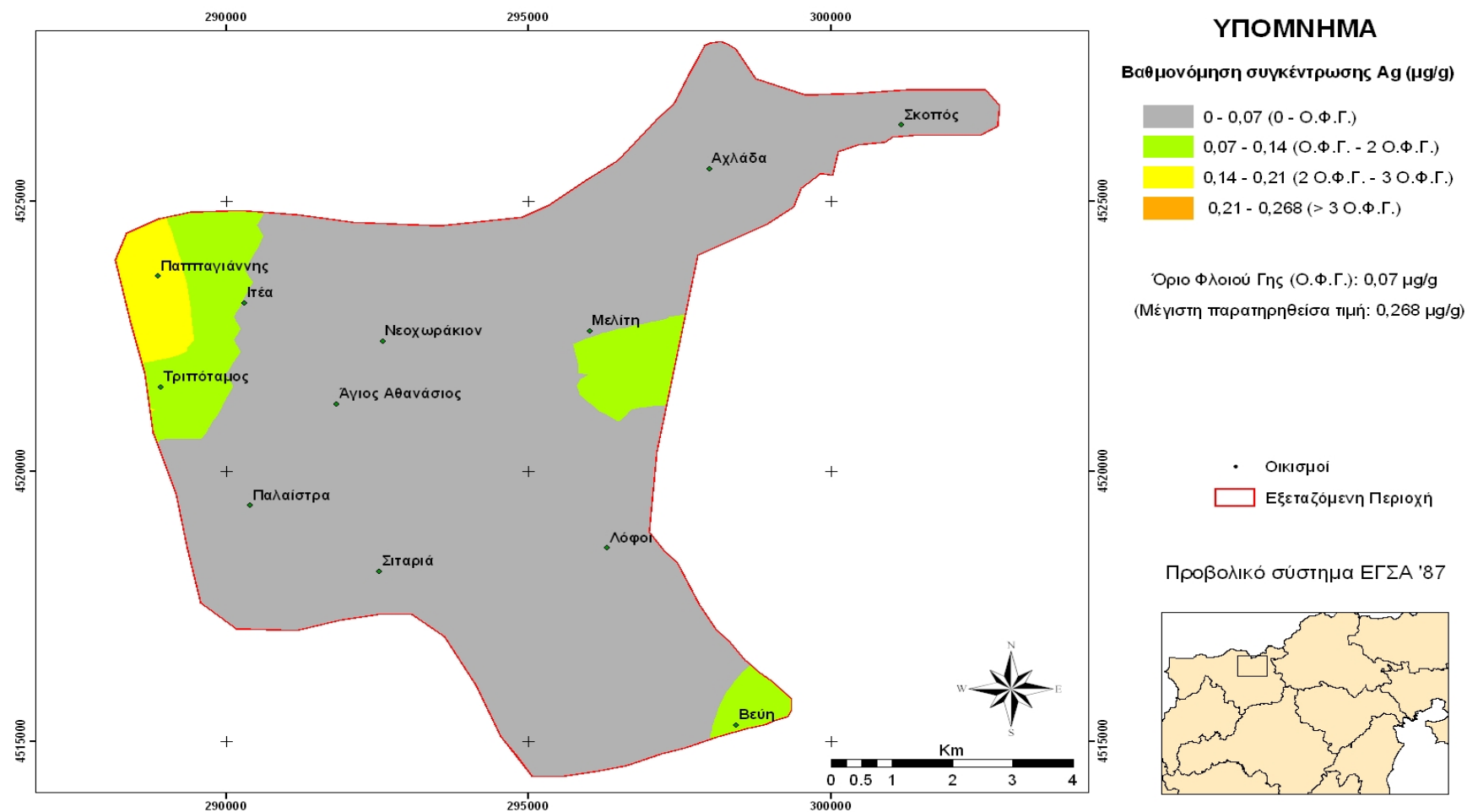
Για την παραγωγή των χαρτών αυτών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα *Arc Map* v. 8.3. Συγκεκριμένα, κρίθηκε σκόπιμο να εφαρμοστεί η

γεωστατιστική μέθοδος *kriging* (Ordinary kriging), του εργαλείου *Geostatistical Analyst-Geostatistical Wizard*, του προαναφερθέντος προγράμματος.

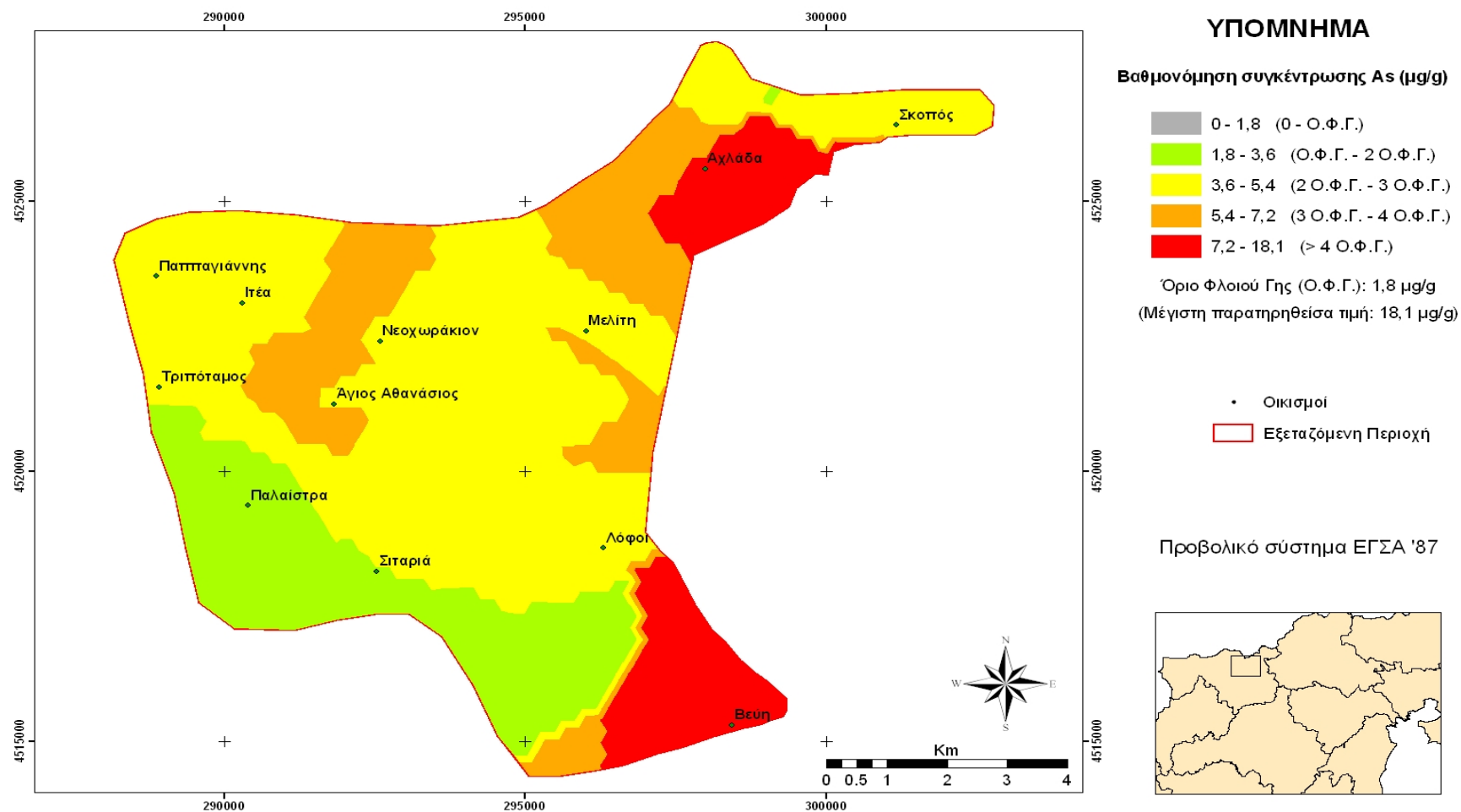
Η μέθοδος *kriging* ανήκει στις μεθόδους που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως μέθοδοι *BLUE* (Best Linear Unbiased Estimation) και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στις γεωεπιστήμες. Αποτελεί μια αμερόληπτη μέθοδο γραμμικής παρεμβολής, στην οποία το μέσο σφάλμα, για όλη την περιοχή που εφαρμόζεται, είναι ελάχιστο. Η μέθοδος δεν απαιτεί ομαλά κατανεμημένο δίκτυο παρατηρήσεων στην περιοχή που εφαρμόζεται. Μπορεί επίσης με τη βοήθεια της μεθόδου να μελετηθούν μεταβλητές που παρουσιάζουν ανισοτροπία δηλ. μεταβάλλονται με διαφορετική ένταση στις διάφορες διευθύνσεις (Βουδούρης 2004 από Πάτσιο 2006).

Στα σημεία μέτρησης η τιμή της παραμέτρου παραμένει ίδια με τη μετρημένη. Η μέθοδος δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του σφάλματος εκτίμησης της παραμέτρου στα σημεία όπου δεν υπάρχουν μετρήσεις πεδίου.

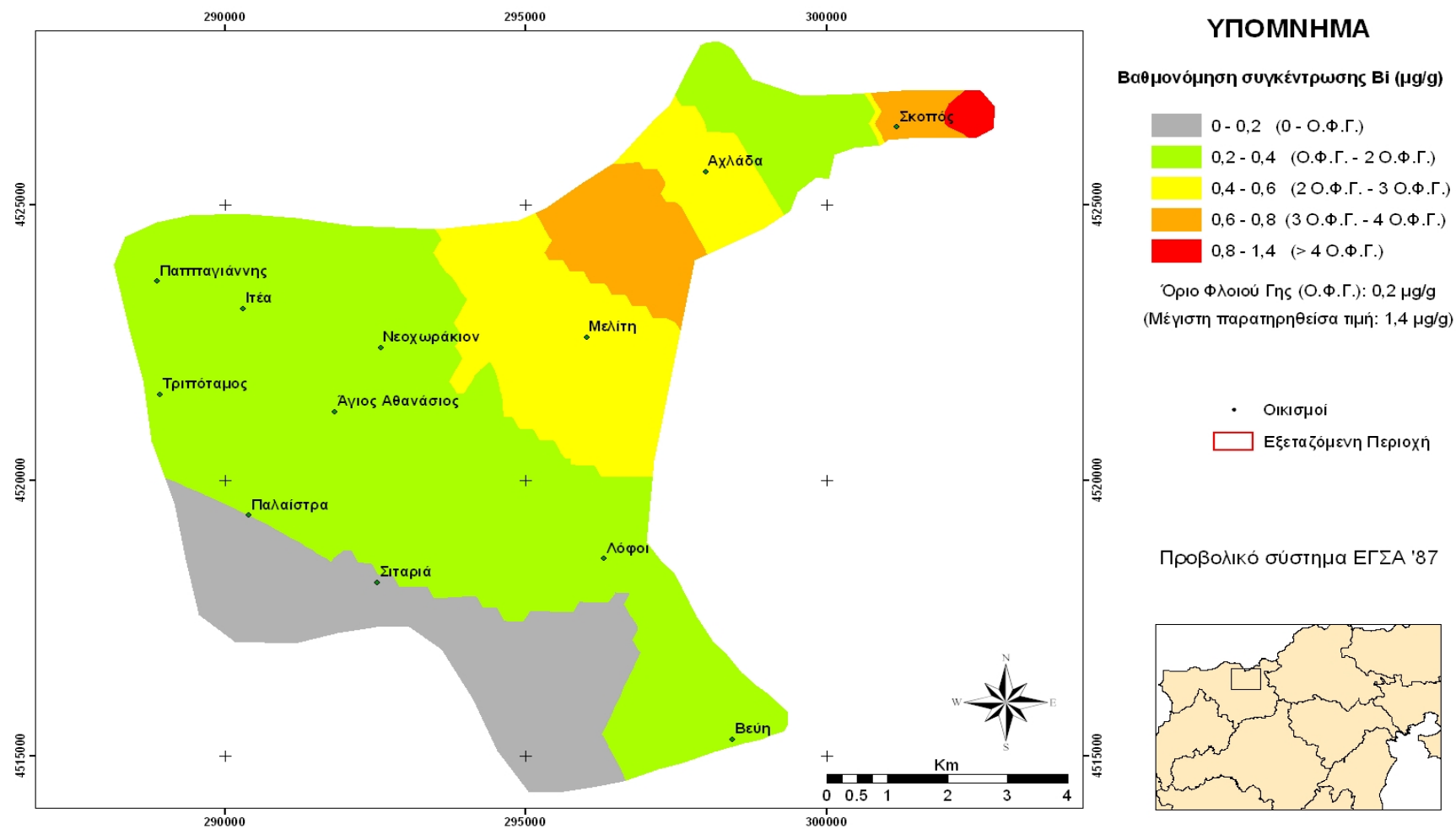
Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας στην εκτίμηση των τιμών μιας παραμέτρου ακολουθείται η εξής διαδικασία (Θεοδοσίου 1999 από Πάτσιο 2004): Εκτιμάται η παράμετρος με τη μέθοδο *kriging* σε ένα σημείο, για το οποίο μπορεί να υπάρξει μέτρηση στο πεδίο, με βάση τις μετρήσεις στα υπόλοιπα σημεία. Εκτελείται η ίδια διαδικασία για τα υπόλοιπα σημεία μέτρησης της παραμέτρου. Υπολογίζονται οι αποκλίσεις των πραγματικών τιμών με τις υπολογισθείσες με τη μέθοδο *kriging* για όλα τα σημεία.



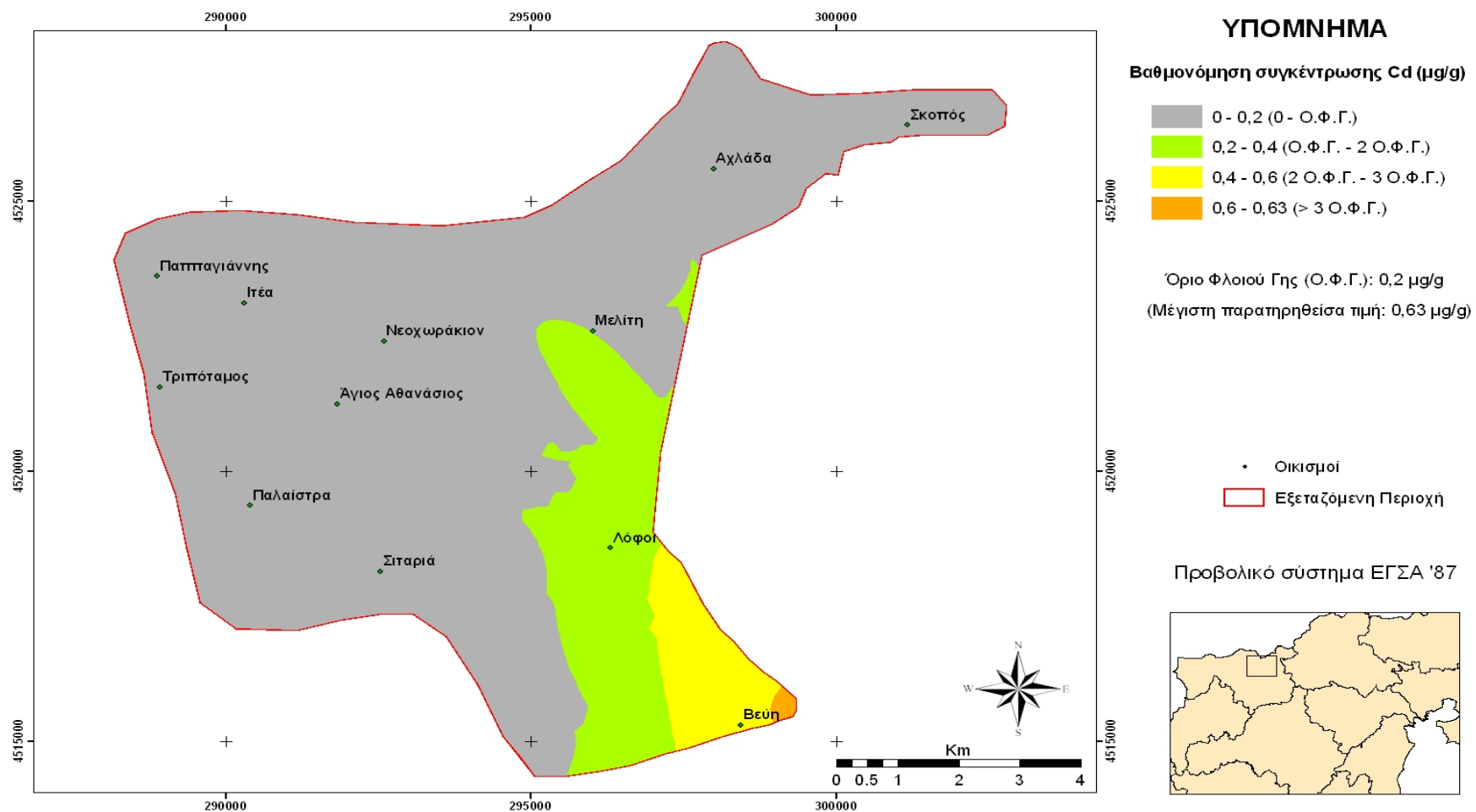
Σχήμα 7: Χωρική κατανομή Ag στην περιοχή μελέτης.



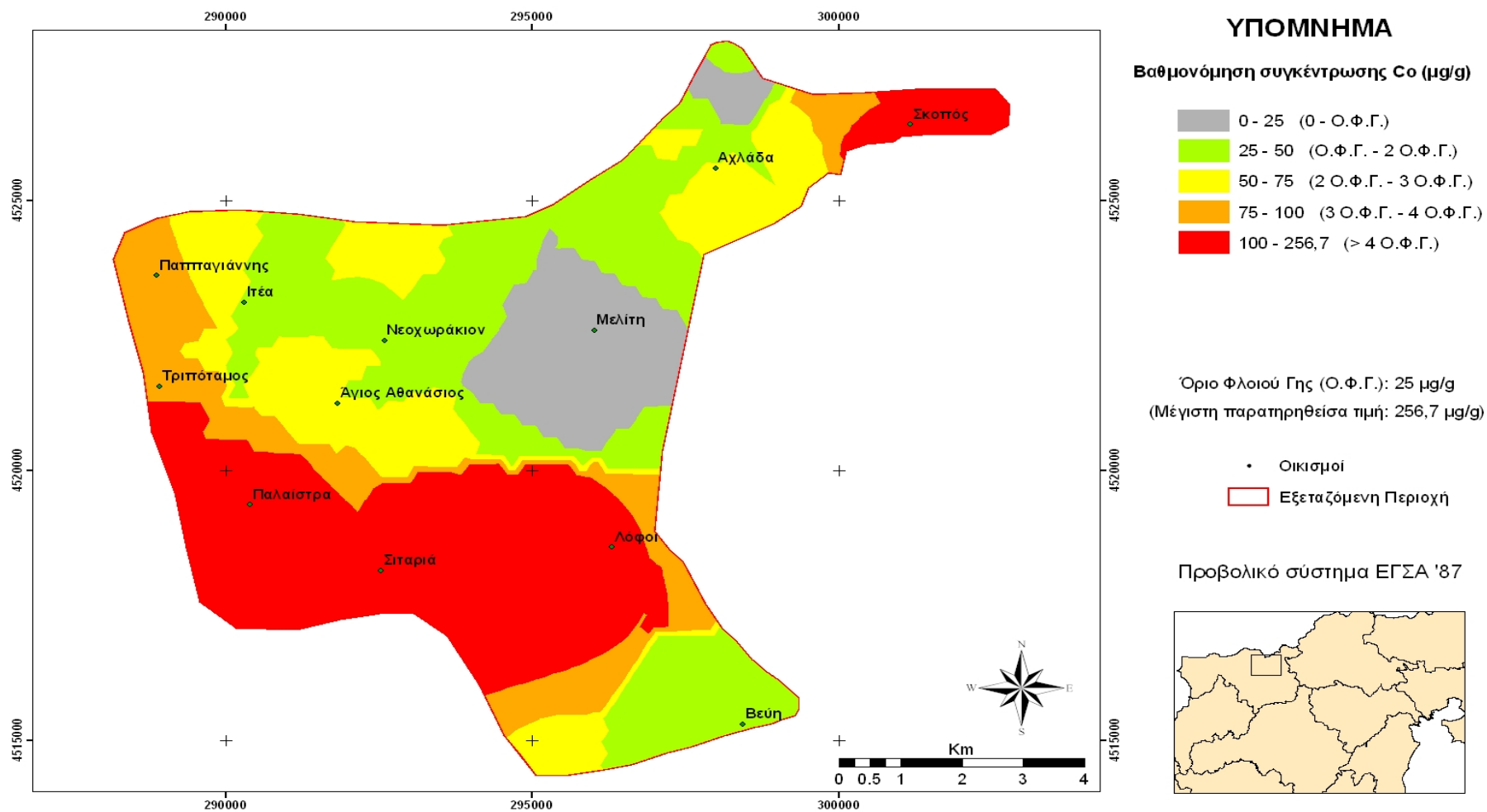
Σχήμα 8: Χωρική κατανομή As στην περιοχή μελέτης.



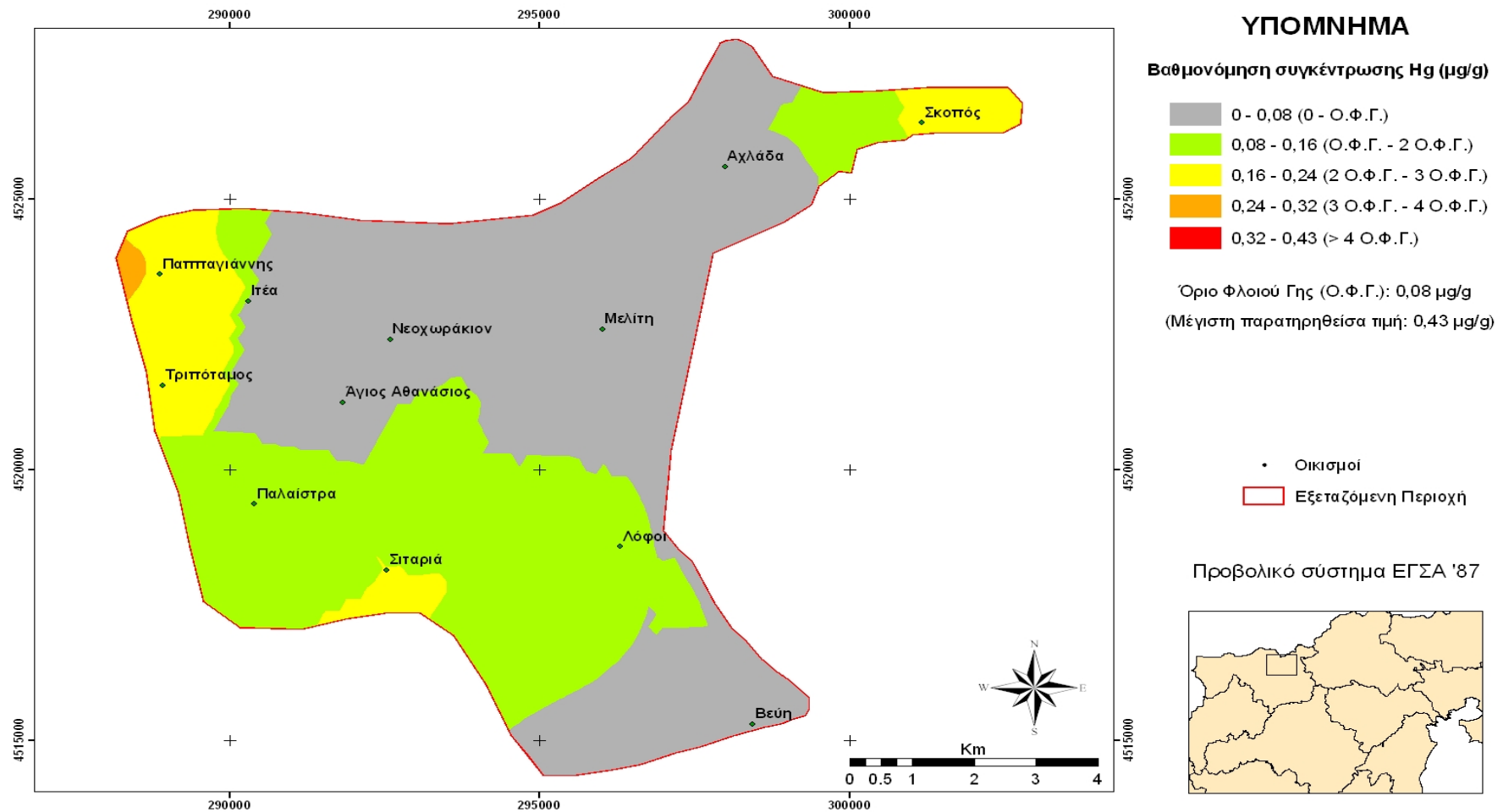
Σχήμα 9: Χωρική κατανομή Βi στην περιοχή μελέτης.



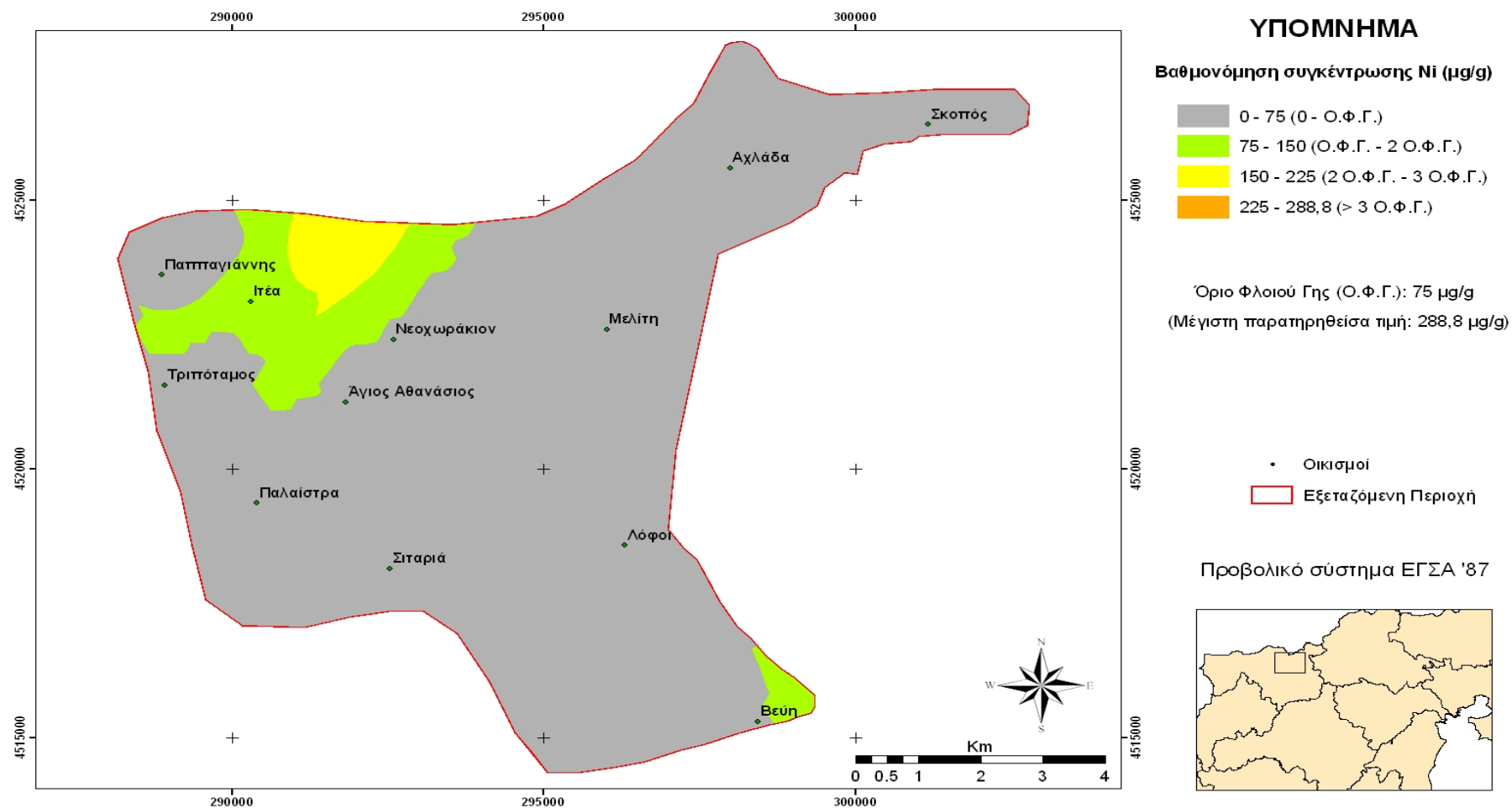
Σχήμα 10: Χωρική κατανομή Cd στην περιοχή μελέτης.



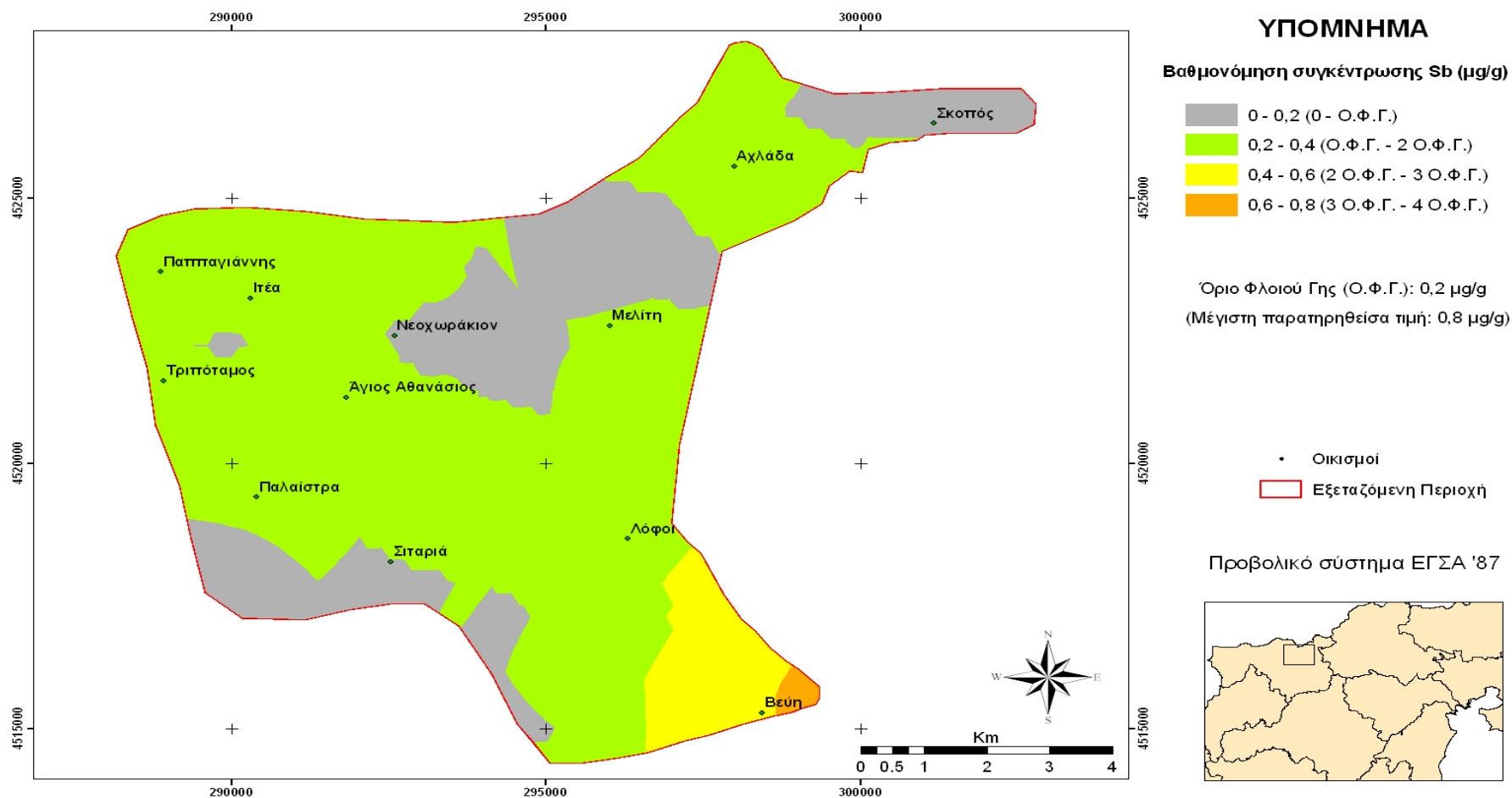
Σχήμα 11: Χωρική κατανομή Co στην περιοχή μελέτης.



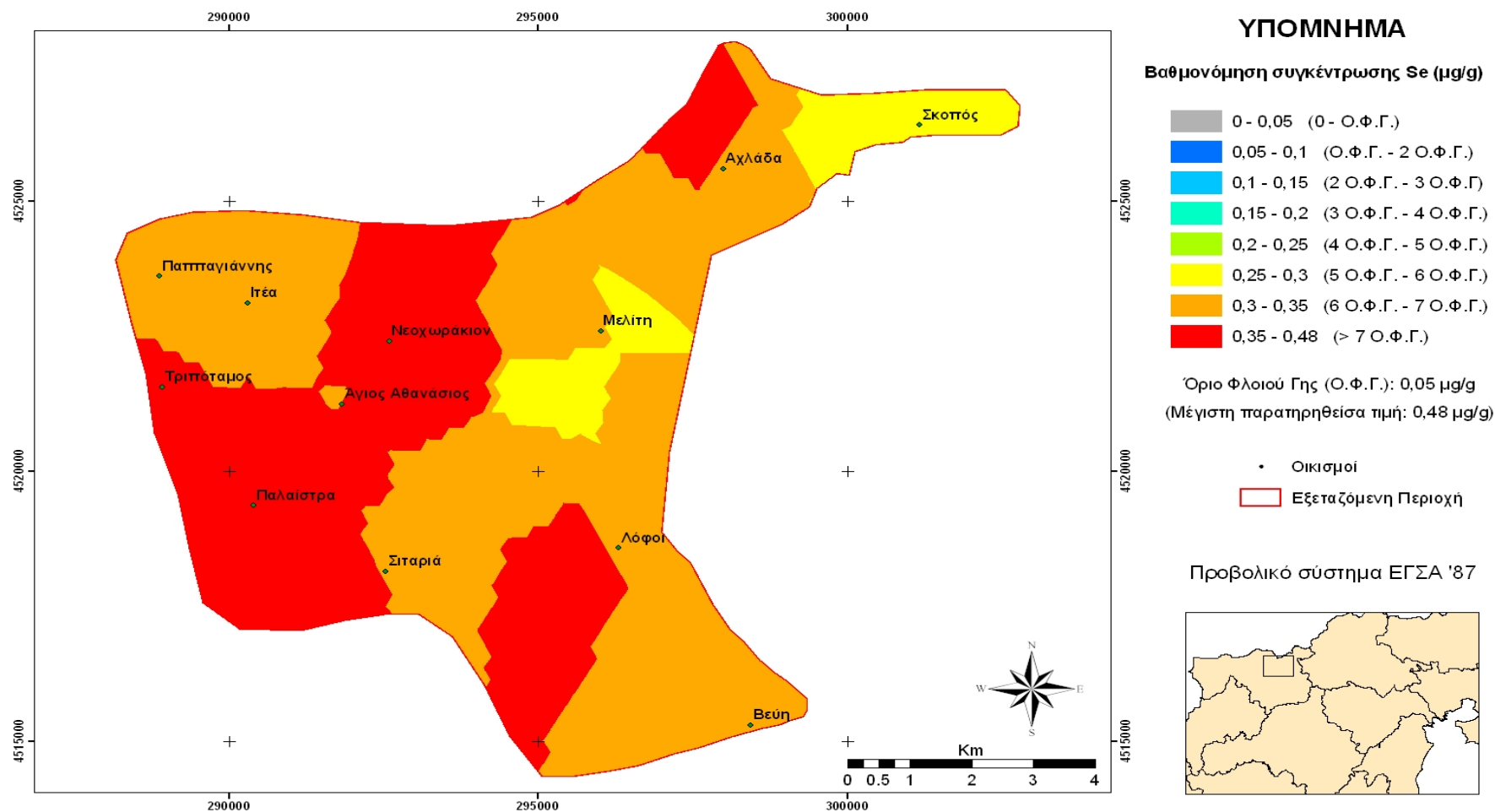
Σχήμα 12: Χωρική κατανομή Hg στην περιοχή μελέτης.



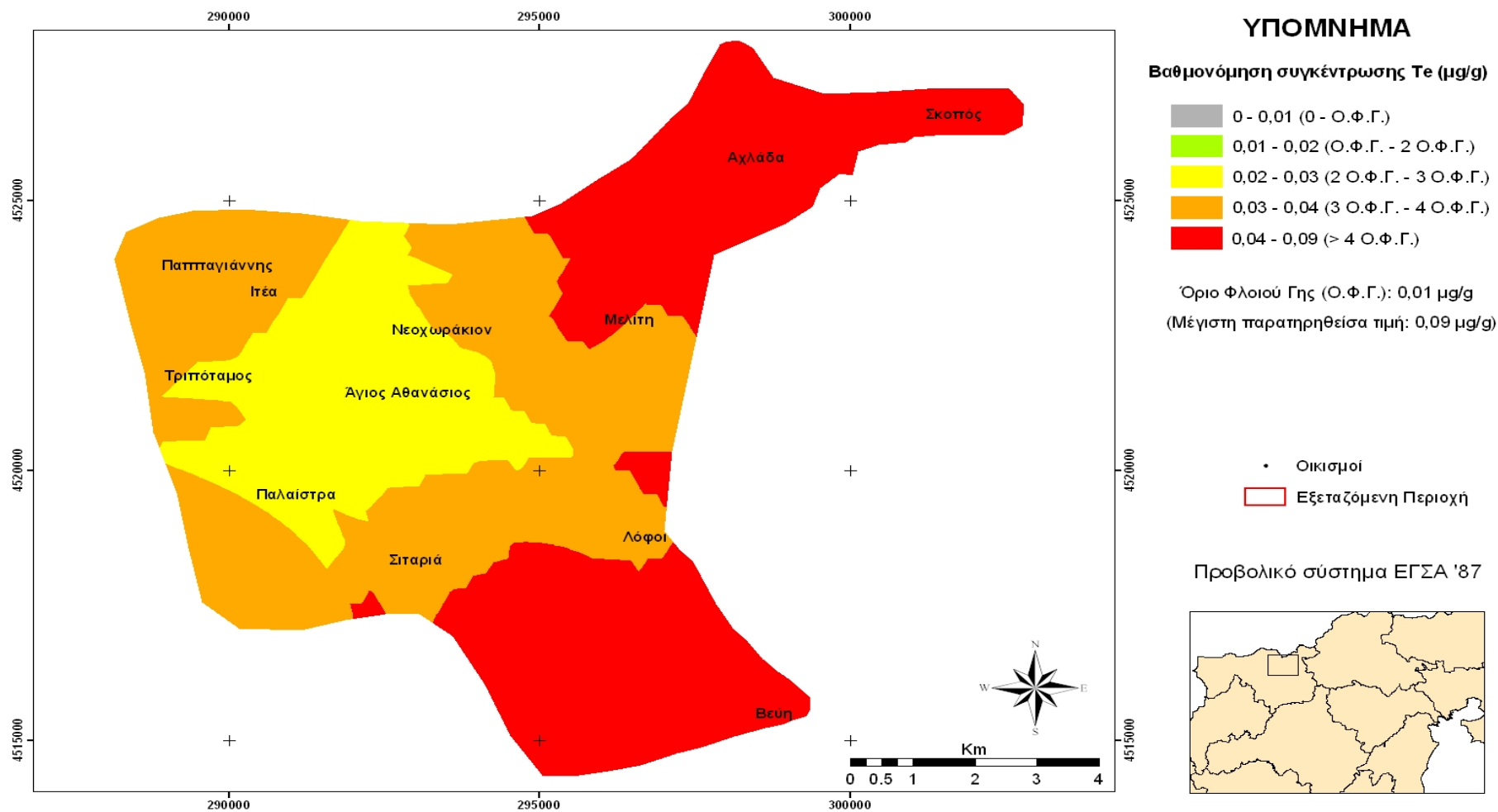
Σχήμα 13: Χωρική κατανομή Ni στην περιοχή μελέτης.



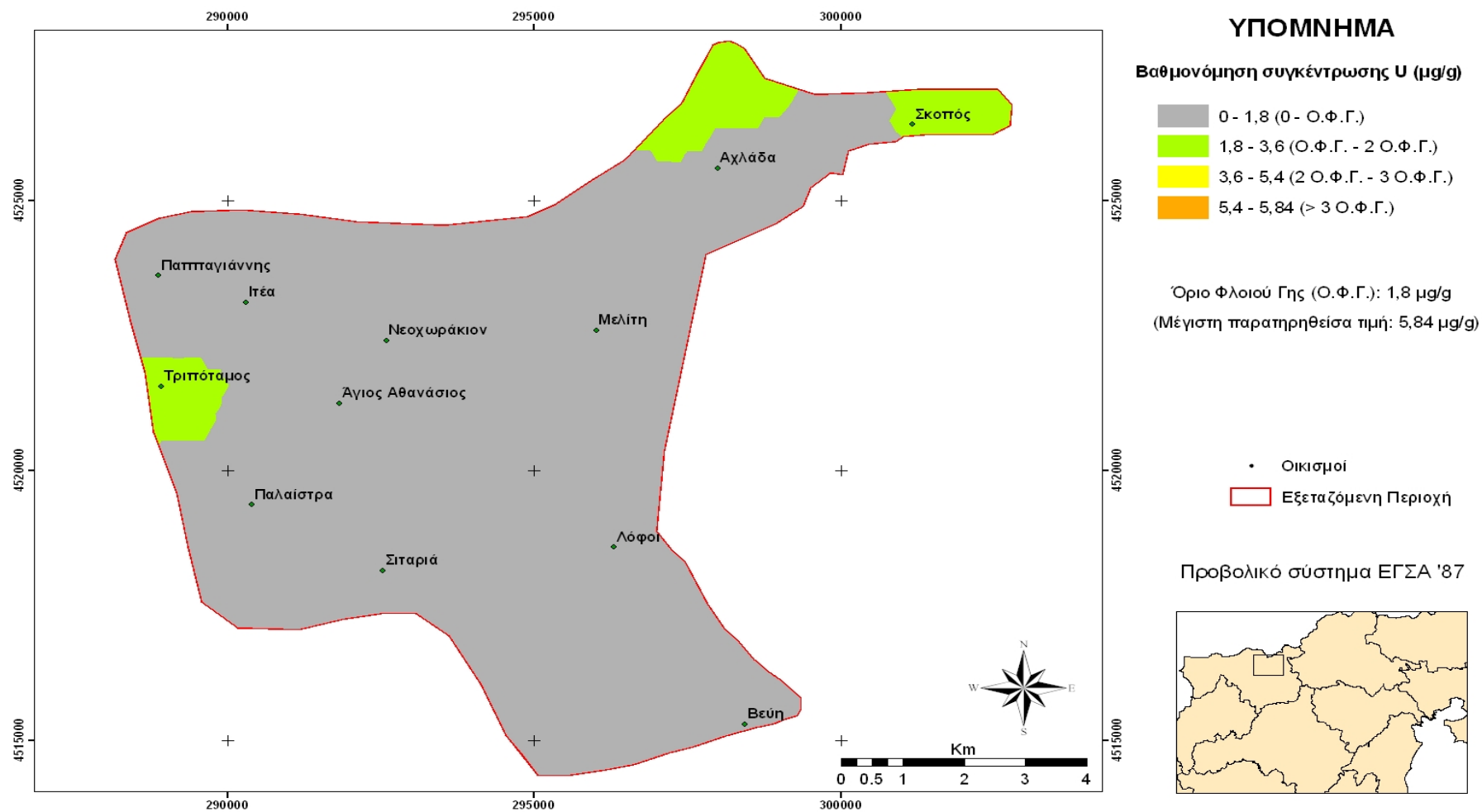
Σχήμα 14: Χωρική κατανομή Sb στην περιοχή μελέτης.



Σχήμα 15: Χωρική κατανομή Se στην περιοχή μελέτης.



Σχήμα 16: Χωρική κατανομή Τε στην περιοχή μελέτης.



Σχήμα 17: Χωρική κατανομή U στην περιοχή μελέτης.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως προέκυψε από τη γεωχημική μελέτη των αδιατάρακτων επιφανειακών εδαφών της περιοχής μελέτης:

- Από τα στοιχεία που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη ορισμένα βρίσκονται στα επιφανειακά εδάφη με συγκεντρώσεις παρόμοιες με αυτές των περιβαλλόντων πετρωμάτων, ενώ κάποια βρίσκονται με εμπλουτισμένες τιμές.
- Τα στοιχεία τα οποία εμφανίζονται με περιεκτικότητες παρόμοιες με αυτές των περιβαλλόντων πετρωμάτων, δηλαδή έχουν συντελεστές εμπλουτισμού στα εξεταζόμενα δείγματα εδαφών <3 , είναι τα: Si, Al, Ti, Fe, Mg, Na, K, P, B, Ba, Be, Ce, Cr, Cu, Ga, Ge, La, Li, Mo, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, V, Y, Zn και Zr. Οι περιεκτικότητες αυτών των στοιχείων στα επιφανειακά εδάφη επηρεάστηκαν κυρίως από τα περιβάλλοντα πετρώματα.
- Τα στοιχεία Ca, Mn, Ag, As, Bi, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Te, U εμφανίζονται εμπλουτισμένα στα δείγματα εδαφών (με συντελεστή εμπλουτισμού >3). Βρίσκονται δηλαδή στα επιφανειακά εδάφη της περιοχής μελέτης με αυξημένες τιμές.
- Το Se εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα είκοσι δείγματα εδαφών στα οποία έχει ανιχνευτεί, το Te σε δεκαέξι δείγματα, το As σε έντεκα δείγματα και το Co σε δέκα δείγματα εδαφών. Τα στοιχεία Bi και Hg εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε τέσσερα και τρία δείγματα εδαφών αντίστοιχα, ενώ τα στοιχεία Mn, Ca, Ag, Cd, Ni, Sb και U εμφανίζουν εμπλουτισμό σε ένα μόνο δείγμα εδάφους.
- Ο εμπλουτισμός των περισσότερων από τα παραπάνω στοιχεία στα δείγματα επιφανειακών εδαφών της παρούσας μελέτης, οφείλεται εκτός από τη συσσώρευση στοιχείων στα εδάφη από τα πετρώματα της περιοχής, κατά πολύ στην εκμετάλλευση του λιγνίτη στην περιοχή

μελέτης (λιγνιτωρυχεία, εκπομπή ιπτάμενης τέφρας, εξωτερικές αποθέσεις).

- Όσα δείγματα εδαφών εμφανίζονται εμπλουτισμένα στα στοιχεία Ca, Ag, Cd, Hg, Sb και Se, έχουν επηρεαστεί κυρίως από τα περιβάλλοντα πετρώματα στην περιοχή, αλλά και από τη διαδικασία εξόρυξης του λιγνίτη και από την εκπομπή της ιπτάμενης τέφρας.
- Η προέλευση των στοιχείων Mn, Bi και Co στα δείγματα που φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα τα στοιχεία αυτά, αποδίδεται κυρίως στην παρουσία μεταλλευμάτων σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη στην περιοχή μελέτης.
- Η συγκέντρωση των στοιχείων As και U στα δείγματα εδαφών στα οποία είναι εμπλουτισμένα τα στοιχεία αυτά, προέρχεται κυρίως από τις λιγνιτικές δραστηριότητες στην περιοχή μελέτης (λιγνίτης, ιπτάμενη τέφρα).
- Ο εμπλουτισμός του Te στα δεκαέξι δείγματα εδαφών θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στα μεταλλεύματα της περιοχής (σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης), αλλά και στο λιγνίτη, ενώ ο εμπλουτισμός του ενός εδάφους σε Ni ίσως θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί στα μεταλλεύματα στην περιοχή (σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης) και στις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας.
- Από την χωρική κατανομή των εμπλουτισμένων ιχνοστοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα, προκύπτει ότι ο οικισμός Σκοπός παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Bi, Co, Hg, Te, U, ο οικισμός Αχλάδα υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία As, Se, Te, U, ο οικισμός Μελίτη στο Te και ο οικισμός Βεύη στα στοιχεία As, Cd, Ni, Sb, Te. Ο οικισμός Παπαγιάννης παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Ag, Hg, ο Τριπόταμος σε Hg, Se, U, η Παλαίστρα σε Co, Se, η Σιταριά σε Hg, η Ιτέα σε Ni και ο οικισμός Νεοχωράκι σε Se.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής ειδίκευσης συλλέχθηκαν συνολικά 25 δείγματα αδιατάρακτων επιφανειακών εδαφών από περιοχές του Δήμου Μελίτης του Νομού Φλώρινας. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν χημικά και προσδιορίστηκαν οι περιεκτικότητές τους σε 45 στοιχεία. Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η FAAS για τα στοιχεία Si, Al, Ti, Mn, Fe, Mg, Ca, Na, K και P και η ICP-MS για τα στοιχεία Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, U, V, Y, Zn και Zr.

Οι περιεκτικότητες που υπολογίστηκαν συγκρίθηκαν με το μέσο όρο του φλοιού της γης. Τα στοιχεία Ca, Mn, Ag, As, Bi, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Te, U βρέθηκαν να είναι εμπλουτισμένα στα δείγματα εδαφών (με συντελεστή εμπλουτισμού >3). Για την ερμηνεία του εμπλουτισμού αυτού, οι συντελεστές εμπλουτισμού που προέκυψαν, συγκρίθηκαν με τους συντελεστές εμπλουτισμού των ίδιων στοιχείων στα περιβάλλοντα πετρώματα, αλλά και με τους συντελεστές εμπλουτισμού τους στο λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα.

Ο εμπλουτισμός των περισσότερων από τα παραπάνω στοιχεία στα δείγματα επιφανειακών εδαφών της παρούσας μελέτης, οφείλεται εκτός από τη συσσώρευση στοιχείων στα εδάφη από τα πετρώματα της περιοχής, κατά πολύ στην εκμετάλλευση του λιγνίτη στην περιοχή μελέτης (λιγνιτωρυχεία, εκπομπή ιπτάμενης τέφρας, εξωτερικές αποθέσεις).

Όσα δείγματα εδαφών εμφανίζονται εμπλουτισμένα στα στοιχεία Ca, Ag, Cd, Hg, Sb και Se, έχουν επηρεαστεί κυρίως από τα περιβάλλοντα πετρώματα στην περιοχή, αλλά και από τη διαδικασία εξόρυξης του λιγνίτη και από την εκπομπή της ιπτάμενης τέφρας.

Η προέλευση των στοιχείων Mn, Bi και Co στα δείγματα που φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα τα στοιχεία αυτά, αποδίδεται κυρίως στην παρουσία μεταλλευμάτων σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη στην περιοχή μελέτης.

Η συγκέντρωση των στοιχείων As και U στα δείγματα εδαφών στα οποία είναι εμπλουτισμένα τα στοιχεία αυτά, προέρχεται κυρίως από τις λιγνιτικές δραστηριότητες στην περιοχή μελέτης (λιγνίτης, ιπτάμενη τέφρα).

Ο εμπλουτισμός του Te στα δεκαέξι δείγματα εδαφών θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στα μεταλλεύματα της περιοχής (σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης), αλλά και στο λιγνίτη, ενώ ο εμπλουτισμός του ενός εδάφους σε Ni ίσως θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί στα μεταλλεύματα στην περιοχή (σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης) και στις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας.

SUMMARY

Twenty five samples of uncultivated topsoils were collected from selected areas of Meliti's Municipality of Prefecture Florina. These samples were chemically analyzed and 45 elements were determined. The methods of analysis used were FAAS for the elements Si, Al, Ti, Mn, Fe, Mg, Ca, Na, K and P and ICP- MS for the elements Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, U, V, Y, Zn and Zr .

The results of analysis were compared with the mean values of the Earth's crust. The elements Ca, Mn, Ag, As, Bi, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Te, U were found to be enriched in the samples of topsoils (enrichment factor >3). For the explanation of this enrichment, the enrichment factors that were found, were compared with the enrichment factors for the same elements in the surrounding rocks and with their enrichment factors in lignite and fly ash.

The enrichment of the most of the above elements in the samples of topsoils, except from the surroundings rocks, is mainly due to the coal mine activities in the area (mining of lignite, fly ash emissions).

The samples of topsoils that were found enriched in the elements Ca, Ag, Cd, Hg, Sb, and Se, are influenced mainly by the surrounding rocks, as well as by the lignite and fly ash emissions.

The high values of the elements Mn, Bi and Co in the samples that are enriched, are mainly attributed to the presence of ores (pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite) in the broader study area.

The concentration of the elements As and U in the topsoils samples, is mainly a consequence of the lignite activities in the study area (lignite, fly ash).

The enrichment of Te in sixteen samples of topsoils might be probably attributed to the presence of ores in the area (pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite) and to the lignite, while the enrichment of one sample in Ni probably might be also attributed to the ores of the study area, as well as to fly ash emissions.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αγγελικάκης Ι. και Βруνιώτης Δ., (2000). Γεωχημικός άτλαντας ΒΔ Μακεδονίας. 1^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής γεωλογίας και γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., σελ. 17-24.
- Αδαμίδου Κ., (2004). Παρακολούθηση των εκπομπών ιπτάμενης τέφρας των ΑΗΣ του λιγνιτικού κέντρου Δυτικής Μακεδονίας και μελέτη της μορφολογίας, ορυκτολογίας και χημείας του εισπνεύσιμου (<10 μm) κλάσματος αυτής. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 92.
- Αλεξιάδης Κ., (1972). Φυσική και Χημική Ανάλυσις του εδάφους. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη, σελ. 370.
- Αναστόπουλος Ι.Χ. και Κουκούζας Κ.Ν., (1972). Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδος. Ι.Γ.Ε.Υ., Γεωλ. & Γεωφ. μελέται, Νο 1, XVI, σελ. 1-189.
- Αναστόπουλος Ι.Χ. και Μπρουσούλης Δ.Ι., (1973). Λιγνιτοφόρος λεκάνη Κοζάνης-Σερβίων (Γεωλογία-Κοιτασματολογία-Γεωτρητική έρευνα). Κοιτασμ. έρευναι, ΙΓΜΕ, Νο 1, σελ. 77.
- Βετούλης Δ., (1957). Συμβολή εις την γνώσιν της Γεωλογίας της λεκάνης της Πτολεμαΐδος – Μακεδονίας. Ann. Géol. Pays Hell. 8, σελ. 48-79.
- Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Fernandez-Turiel J.L., Κασώλη-Φουρναράκη Α. και Ιορδανίδης Α., (2002). Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. 6^ο Πανελλ. Γεωγραφικό Συν. (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 2,335-342.
- Γιάσογλου Ν. Ι. , (1986). Εδαφολογία Ι. Περιγραφή του Εδαφικού Συστήματος. Έκδοση Ανωτ. Γεωπ. Σχολή, Αθήνα, σελ. 265.
- Δάβη Ε. και Μιγκίρος Γ., (1981). Γρανιτικά διεισδύσεις εντός του μεταμορφωμένου συστήματος εις ανατολική Θεσσαλία. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Ετ., τομ. XV, σελ. 168-182.

- Ιορδανίδης Α., (1998). Γεωχημεία του λιγνιτικού κοιτάσματος Αμυνταίου, περιοχή Πτολεμαΐδας. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 86.
- Καντηράνης Ν., (1998). Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 69.
- Καντηράνης Ν., (2001). Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστολίθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 196.
- Κίλιας Α., (1980). Γεωλογική και τεκτονική μελέτη της περιοχής του Ανατολικού Βαρνούντα (ΒΔ Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 1-271.
- Κίλιας Α. και Μουντράκης Δ., (1988). Το τεκτονικό κάλυμμα της Πελαγονικής. Τεκτονική, μεταμόρφωση και μαγματισμός. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23/1, σελ. 29-46.
- Κίλιας Α. και Μουντράκης Δ., (1989). Το τεκτονικό κάλυμμα της Πελαγονικής. Τεκτονική, μεταμόρφωση και μαγματισμός. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23/1, σελ. 29-46.
- Κορωναίος Α., (1991). Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα (ΒΔ. Μακεδονία. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ. 451.
- Κορωναίος Α., Σολδάτος Τ., Χριστοφίδης Γ. και Ελευθεριάδης Γ., (1994). Γένεση του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα (ΒΔ Μακεδονία). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., τομ. XXX/1, σελ. 193-204.
- Κόταλη Ε., (2001). Προσδιορισμός κύριων στοιχείων σε πυριτικά πετρώματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Πρακτικά 18^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Πειραιάς, σελ. 487-490.
- Ματαράγκας Δ., (1981). Γεωλογικός χάρτης Ελλάδος 1:50.000, φύλλο Βεύη, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Μαυρίδης Α. και Κελεπερτζής Α., (1982). Γεωλογικός χάρτης Ελλάδος 1: 50.000, φύλλο Σιάτιστα. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Μουντράκης Δ., (1976). Συμβολή εις την γνώσιν της Γεωλογίας του βορείου ορίου των ζωνών Αξιού και Πελαγονικής εις την περιοχήν Κ.

- Λουτρακίου-Όρμας (Αλμωπίας). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 1-164.
- Μουντράκης Δ., (1983). Η γεωλογική δομή της Βόρειας Πελαγονικής ζώνης και η γεωτεκτονική εξέλιξη των Εσωτερικών Ελληνίδων. Πραγματεία για Υψηγεία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ 1-289.
- Μουντράκης Δ., (1985). Γεωλογία της Ελλάδος. σελ. 1-240.
- Μουντράκης Δ., (1994). Εισαγωγή στη γεωλογία της Μακεδονίας και της Θράκης. Απόψεις για τη γεωτεκτονική εξέλιξη της ελληνικής ενδοχώρας και των εσωτερικών ελληνίδων. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., τομ. XXX/1, σελ. 31-46.
- Παπανικολάου Δ., (1986). Γεωλογία της Ελλάδος. σελ. 1-240.
- Πάσιος Ε., (2006). Εφαρμογή μεθόδων βαθμονόμησης για την εκτίμηση της τρωτότητας των υπόγειων νερών στη ρύπανση και των επιδεκτικών προς κατολίσθηση περιοχών. Εφαρμογή στους Νομούς Κοζάνης-Γρεβενών. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, σελ. 1-267.
- Πολυζόπουλος Ν. Α., (1976). Εδαφολογία. Εκδ. Οίκος Αφοι Π. Σακκούλα, Θεσσαλονίκη – Αθήνα, σελ. 1-198.
- Σαχανίδης Χ., Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α. και Κασώλη-Φουρναράκη Α., (2001). Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των Μαργαϊκών ενστρώσεων της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Δ. Μακεδονία. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34(3), 1115-1122.
- Σκλαβούνος Σ. και Κόταλη Ε., (2004). Εργαστηριακές μέθοδοι έρευνας ορυκτών. Πανεπιστημιακό τυπογραφείο Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Σπυρόπουλος Ν., (1994). Η γεωλογική δομή της Πελαγονικής ζώνης στην περιοχή του όρους Άσκιο (Κοζάνη). Διδακτ. Διατρ., Πανεπ. Θεσσαλονίκης, σελ. 1-270.
- Σταθερόπουλος Μ. και Παρισάκης Γ., (1989). Πρακτικά 3^{ου} Συμποσίου Φασματομετρίας Μάζας, Αθήνα.
- Τζούλης Χ., Γερούκη Φ. και Φώσκολος Α.Η., (2000). Προσδιορισμός των φυσικοχημικών μορφών των βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τροφοδότη λιγνίτη και ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Καρδιάς καθώς και σε

- αποθέσεις και εδάφη της περιοχής Κοζάνης – Πτολεμαΐδας. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. – Γεωχ., ΕΓΕ (Κοζάνη), Πρακτ., σελ. 427-438.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη – Φουρναράκη Α. και Γεωργακόπουλος Α., (1997). Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ιπτάμενων τεφρών των ΑΗΣ του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Πρακτικά διημερίδας “Χρήση της ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές”. Εκδόσεις ΚΤΕΣΚ, Κοζάνη, τομ. Β, σελ. 159-168.
- Ψιλοβίκος Α., Μουντράκης Δ. και Παυλίδης Σ., (1989). Μορφολογικές και τεκτονικές συσχετίσεις στο χώρο του «Πελαγονικού Τεμάχους». Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., Αθήνα, τομ. XXIII/1, σελ. 271-278.

Ξένη Βιβλιογραφία

- Adriano D.C., (1986). Trace elements in the terrestrial environment. Springer, Verlag. New York-Berlin-Tokyo, pp 54.
- Anderson A. J., Meyer D. R. and Mayer F. K., (1973). Heavy metal toxicities levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. Aust. J. Agric. Res. 24: pp 557-563.
- Ayranci B., (1977). Scheiz. Mineral., Petrografische Mitteilung, 57: pp 299-312.
- Bartlett R. J. and Kimble J. M., (1976). Behavior of chromium in soils I Trivalent forms. II Hexavalent forms. J. Environ. Qual. 5: pp 379-383.
- Bloomfield C., (1981). The translocation of metals in soils in the chemistry of Soil Processes. D. J. Greenland and M. H. B. Hayes, (eds) John Wiley & Sons, New York, pp 463.
- Bloomfield C. and Pruden G., (1980). The behavior of Cr (VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. Environ. Pollut. 23a: pp 103-110.
- Bowen H. J. M., (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London – New York – Toronto – Sydney – San Francisco, pp 333.
- Brunn J.H., (1956). Etude géologique du Pindus septentrional et de la Macedoine occidentale. Ann. Géol. Pays Hellén., 7, pp 1-358.

- Callahan M., Slimak M., Gabel N., (1979). Water-related environmental fate of 129 priority pollutants, Vol. 1&2, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency-440/4-79-029B, Washington DC.
- Chen M. and Ma Q.L., (2001). Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils, Soil. Soc. Am. J. 65: pp 491-499.
- Clarke L. B. and Sloss L. L., (1992). Trace elements – emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Res., London.
- Eikmann T. and Kloke A., (1991). Nutzungs und schutzbezogene orientierungswerte für schadstoffe in böden. In: Rosenkranz, D. (ed), Bodenschutz, Berlin, Nr. 3590, 9. Lfg., pp 1-26.
- Fleischer M. (1995). Minor elements in some sulfide minerals. Econ. Geol., 50th Anniv. Vol., pp 970-1024.
- Gallego J.L.R., Ordóñez A. and Loredó J., (2002). Investigation of trace element sources from an industrialised area (Avilés, Northern Spain) using multivariate statistical methods. Environmental International, 27: pp 589-596.
- Gentzis T., Goodarzi F. and Foscolos A., (1997). Geochemistry and Mineralogy of Greek Lignites from the Ioannina Basin. Energy Sources. 19: pp 111-128.
- Georgakopoulos A., (2001). Trace elements in the Lava Xylite/Lignite Deposit, Servia Basin, Northern Greece. Energy Sources 23(2): pp 143-156.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens J.F., Kassoli-Fournaraki A., Querol X. and Lopez-Soler A., (1995). Trace element contents of the Lava xylite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece. Coal Science. 24: pp 163-166.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens J.F. and Gimeno D., (2002). Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece. Energy Sources, 24(1), 83-91.
- Godfriaux I., (1968). Étude géologique de la région de l' Olympe (Grèce). Ann. Geol. Pays Hellen., Athens , 19, pp 1-280.

- Ioakim C., (1981). Étude palynologique des formations ligniteuses du Pliocene superieur de la region Anargyri-Amynteon (Grèce). Presented at APLF Conference, Genève, 11.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A., (2001). A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in α power station. Int. Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 79(2), 133-141.
- Jacobshagen V., (1986). Geologie von Griechenland. Gebrüder Bornträger, pp 1-363.
- Jones G. and Robertson A.H.F., (1991). Tectono-stratigraphy and evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and related units in Northwest Greece: an integrated supra-subduction spreading and subduction-accretion model. J. Geol. Soc., London.
- Kabata – Pendias A. and Pendias H., (1984). Trace elements in Soils and Plants. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, pp 293.
- Kabata – Pendias A. and Pendias H., (1992). Trace elements in Soils and Plants, 2nd Edition. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, pp 365.
- Kasper H. U., (1985). Fresenius Z., Anal. Chem., 320:55.
- Kauffmann G., Kockel F. and Mollat H., (1976). Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). Bull. Soc. Geol., France, 18, pp 225 - 230.
- Keays R.R. and Crocket J.H. (1970). A study of precious metals in the Sudbury nickel irruptive ores Econ. Geol., 65, pp 438-450.
- Kilias A. and Mountrakis D., (1985). Das Rizomata-Fenster im Nordöstlichen Pieria Gebirge. Neue Daten zur geologischen Grenze der Pelagonischen und Axios-Zone in Griechenland.-N. Jb. Geol. Paläont. 1985 (4), Stuttgart, pp 248-256.
- Kilias A. and Mountrakis D. (1987). Zum tectonischen Bau der Zentral-Pelagonischen Zone (Kamvounia Gebirge, N. Griechenland). Z. Dt. Geol. Ges., 138, pp 211-237.
- Kockel F., Mollat H. and Walter H.W., (1971). Geologie des Servomazedonischen Massivs und seines Mesozoischen Rahmens. Geol. Jahrb., 83, 7, pp 575 - 602.

- Kopp K., (1964). *Geologie Thraziens II*. N. Jb. Geol. Paleont. Abh., pp 119.
- Kopp K., (1966). *Geologie Thraziens III*. Ann. Geol. Pays. Hell., 16, pp 315-362.
- Kronberg P., Meyer W. and Pilger A., (1970). *Geologie der Rila-Rhodope Masse zwischen Strimon und Nestos (Nordgriechenland)*. Beih. Geol. Jb., 88, pp 133 -180.
- Levinson A.A., (1974). *Introduction to Exploration Geochemistry*. Appl. Publish. Ltd, Maywood Illinois, pp 614.
- Lindsay W. L., (1972b). Zinc in soils and plant nutrition. Adv. Agron. 24 in *Trace elements in soils and plants* A. Kabata – Pendias and H. Pendias 1984. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, pp 293.
- Mason B. and Moore C.B., (1982). *Principles of Geochemistry*, 4th edition. John Wiley and Sons, N. York, pp 344.
- McDowel C.A., (1963). *Mass Spectrometry*, McGraw Hill.
- McLafferty F.W., (1963). *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press.
- Meij R. (1995). The distribution of trace elements during the combustion of coal. In: *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Swaine, D.G., Goodarzi, F. Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 111-127.
- Mercier J., (1968). *Etude geologique des zones internes des Hellenides en Macedoine centrale (grece)*. Contribution a l' etude Metamorphism et de l' evolution magmatique des zones Internes des Helenides. Theses, Paris 1966, Ann. Geol. Pays Hell., 20, pp 1 - 792.
- Merian E., (1991). *Metals and their compounds in the Environment*, Verlag chemie, Weinheim, pp 1600 .
- Mountrakis D., (1984). Structural evolution of the Pelagonian zone in North-western Macedonia. *Journal of Geol. Society, London*, sp. Publ. 17, pp 581-590.
- Mountrakis D., (1986). The Pelagonian zone in Greece. A polyphase-deformed fragment of the Cimmerian continent and its role in the geotectonic evolution of the Eastern Mediterranean. *Journal of Geology*, 94, pp 335-347.

- Mountrakis D., (1994). Introduction to the Geology of Macedonia and Thrace. Aspects of the geotectonic evolution of the Hellenic Hinterland and Internal Hellenides. Bulletin of the Geol. Society of Greece, Thessaloniki, vol. XXX/1, pp 31-46.
- Mountrakis D., Sapountzis E., Kiliass A., Eleftheriadis G. and Christofides G., (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. Canadian J. Earth Sci., 20, pp 1673-1681.
- Mountrakis D., Kiliass A., Pavlides S., Patras D. and Spyropoulos N., (1987). Structural geology of the Internal Hellenides and their role to the geotectonic evolution of the Eastern Mediterranean. Acta Naturalia de l' Ateneo Parmense, 23, pp 147-161.
- Osswald K., (1938). Geologische geschichte von Griechisch – Nordmakedonien. Υπόμνημα Γεωλ. Υπηρεσίας Ελλάδος, 3.
- Pacyna J.M. (1986). Atmospheric trace elements from natural and anthropogenetic sources. In: Toxic Metals in the Atmosphere , Nriagu, J.O. and Davidson, C.I., Eds., J. Wiley, London, pp 33-47.
- Papanikolaou D. and Zambetakis-Lekkas A., (1980). Nouvelles observations et datation de la base de la série pélagonienne dans la région de Kastoria, Grèce. C-R. Acad. Sci., Paris, 291, pp 155-158.
- Patras D., Kiliass A., Chatzidimitriadis E. and Mountrakis D., (1989). Structural analysis of deformation episodes and correlation with metamorphic events in the Rhodope massif and the Phyllitic series of Alexandroupolis area, North Greece. Geologica Rhodopica 1, pp 131-138.
- Robertson A.H.F. and Dixon J.E., (1984). Introduction: aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean. In: J.E. Dixon, A.H.F. Robertson (Eds). *The geological evolution of the eastern Mediterranean*. Geol. Soc., London, Spec. Publ., 17, pp 1 - 74.
- Robertson A.H.F., Cliff P.D., Degnan P.J. and Jones G., (1991). Tectonic evolution of the Mesozoic-Cenozoic Pindos ocean, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, XXV/1, pp 55-64.
- Rollinson H., (1992). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation, Zimbabwe.

- Sachanidis Ch., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A. and Kantiranis N., (2000). Environmental aspects of trace elements in Ptolemais-Amynteon lignites, Northern Greece. 5th Int. Conf. Environ. Pollution (Thessaloniki), Proc., 533-540.
- Schrauzer G. N., (1991). Cobalt, In: Metals and their compounds in the environmental. Eds: Merian E., Verlag Chemie, Weinheim, pp 893-908.
- Swaine D. J., (1982). The importance of trace elements in Australian coals. Energy News, J. 4(3), pp 18-22.
- Swaine D. J., (1990). Trace elements in coal. Butterworths, London.
- Swaine D. J. and Goodarzi F., (1995). Environmental aspects of trace elements in coal. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London, pp 313.
- Taylor H. E., (2001). Inductively Coupled Plasma Mass – Spectrometry, Practices and Techniques. Academic Press, New York.
- Terashima S., (1979). Bull. Geol. Surv. Japan, 30: pp 37-43.
- Thompson M. and Walsh J. N., (1983). A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Blackie, London, U. K.
- Thole R.H. (1976). The geology of the shamrocke mine, Rhodesia-a stratiform copper deposit. Econ. Geol., 71, pp 202-228.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency), (1996b). Method 3050B, acid digestion of sediments, sludges and soils, pp 12.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency), (2001). National primary drinking water regulations; arsenic contaminants monitoring, Federal Register, Vol. 66, No 14, pp 6975-7066.
- Velitselos E. and Gregor H.J., (1985). Neue paläofloristische Befunde im Neogen Griechenlands. Doc. nat., 25: 1-4, 2Abb. München.
- Vergely P., (1984). Tectonique des ophiolites dans les Hellenides internes. Consequences sur l' evolution des regions Tethysiennes Occidentales. These Doct. D' Etat. Paris-sud., pp 1-650.
- Welz B., (1985). Atomic Absorption Spectrometry, VCH, Germany.
- Zevenbergen Ch., Bradley J. P., Piet van Reeuwijk L., Shyam A. K., Hjelmar O. and Comans R. N. J., (1999). "Clay Formation and Metal Fixation

during Weathering of Coal Fly Ash” Environ. Sci. Technol. 33: pp 3405-3409.

Zyrin N. G., Rerich W. J. and Tochomirov F. A., (1976). Forms of zinc compounds in soils and its supply to plants. A. Kabata – Pendias and H. Pendias 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, pp 293.