

TOMEAΣ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑΛΟΓΙΑΣ



ΣΑΠΟΥΝΑ Α. ΕΛΕΝΗ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΣΤΕΙΡΩΝ ΕΝΣΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ – ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2020





ΣΑΠΟΥΝΑ Α. ΕΛΕΝΗ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΣΤΕΙΡΩΝ ΕΝΣΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ – ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον', Κατεύθυνση 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία'

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 02/07/2020

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Γεωργακόπουλος Α. : Επιβλέπων Καθηγητής Καντηράνης Ν. : Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Καθηγητής Φιλιππίδης Α. : Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Σαπουνά Α. Ελένη, Γεωλόγος, 2020 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΣΤΕΙΡΩΝ ΕΝΣΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ – ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ – Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Sapouna A. Eleni, Geologist, 2020 All rights reserved. GEOCHEMICAL STUDY OF LIGNITE AND INTERMEDIATE STERILE LAYERS FROM THE DEPOSITS OF PTOLEMAIS – AMYNTAIO BASIN – Master Thesis

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



1. Εισαγωγή	6
1.1 Πρόλογος – Σκοπός της εργασίας	6
1.2 Ευχαριστίες	7
1.3 Γενικά στοιχεία	7
2. Περίληψη1	1
Abstract1	1
3. Ιστορική αναδρομή της βιομηχανίας λιγνίτη στη Δ. Μακεδονία	2
4. Λιγνίτης Πτολεμαΐδας	3
5. Γεωλογία της περιοχής μελέτης10	6
6. Υλικά και μεθοδολογία2!	5
6.1 Δείγματα2!	5
6.2 Μέθοδοι	7
6.2.1 Μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)2	7
6.2.1.1 Βασική αρχή λειτουργίας2	8
6.2.1.2 Οργανολογία	9
6.2.1.3 Γενικά χαρακτηριστικά και γενικές απαιτήσεις ενός συστήματος ICP-MS	1
6.2.1.4 Αναλυτικές δυνατότητες – Προσδιορισμός συγκεντρώσεων	5
6.2.1.5 Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS (σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)	5
6.2.2 Μέθοδος της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF, X-ray Fluorescence)30	6
6.2.2.1 Αρχή λειτουργίας	7
6.2.2.2 Οργανολογία	9
6.2.2.3 Προετοιμασία του δείγματος για τη μέθοδο XRF4	0
6.2.2.4 Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης XRF4	1
7. Ιχνοστοιχεία – Επικινδυνότητα και περιβαλλοντική τους σημασία	1
8. Αποτελέσματα	9
8.1 Ορισμοί	9
8.2 Αποτελέσματα και Πίνακες60	0
8.2.1 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων6	8
9. Συμπεράσματα9	1
10. Βιβλιογραφία	5
Παραρτήματα	2



1.1 Πρόλογος - Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην μελέτη της γεωχημείας των λιγνιτών και των ενδιάμεσων στείρων ενστρώσεων των κοιτασμάτων Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου με δύο βασικούς στόχους: α) να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα δείγματα λιγνίτη και β) να υπολογιστεί ο δείκτης ρύπανσης κάθε ιχνοστοιχείου σε σύγκριση με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθράκων [World Coals] αν πρόκειται για λιγνιτικά δείγματα και σε σύγκριση με την μέση σύσταση του φλοιού της γης αν πρόκειται για αργιλικά ή μαργαϊκά δείγματα, καθώς και να ερμηνευθούν τα αποτελέσματα. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν συνολικά 77 δείγματα από τη λεκάνη Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου.

Είναι γνωστό ότι για κάθε κοίτασμα άνθρακα που πρόκειται να εκμεταλλευτεί πρέπει αρχικά να υπολογίζεται η συγκέντρωσή του σε ιχνοστοιχεία όχι μόνο των δειγμάτων λιγνίτη αλλά και των υπόλοιπων στείρων υλικών που εξορύσσονται και στη συνέχεια να συγκρίνεται με μία παγκόσμια τιμή αναφοράς όπως για παράδειγμα με τη μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες [World Coal] ή με τη μέση σύσταση του φλοιού της γης. Αυτές οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων προσδιορίζονται με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), ενώ ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων, του θείου, της τέφρας και της απώλειας πύρωσης (LOI) προσδιορίζονται με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (XRF-X ray fluorescence) που θα περιγραφούν στο κεφάλαιο έξι. Εκτός από αυτά, για να υπάρχουν ακριβή και ολοκληρωμένα συμπεράσματα, θα πρέπει να προσδιοριστεί και ο δείκτης ρύπανσης σε σχέση με μία τιμή αναφοράς (reference value). Ο δείκτης αυτός μπορεί να κυμαίνεται: α) από 1-3 οπότε υπάρχει μικρή ρύπανση (περιβαλλοντικά αποδεκτό), β) από 3-10 άρα υπάρχει μέτρια ρύπανσης (σοβαρό περιβαλλοντικό θέμα).

Τέλος, κρίνεται σκόπιμο να εξεταστεί η κύρια πηγή προέλευσης των ιχνοστοιχείων. Τα στοιχεία που θεωρούνται ως πιθανώς τοξικά (PTTE-Potentially Toxic Trace Elements) είναι τα εξής: As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, U, Zn, Th, Sr και V και ο χαρακτήρας τους περιλαμβάνει τον τύπο, την περιεκτικότητα και τον τρόπο σύνδεσής τους με τον άνθρακα. Τα στοιχεία ανάλογα με την προέλευσή τους χωρίζονται: α) σε λιθογενή όταν προέρχονται από τη λιθόσφαιρα, β) εδαφογενή τα οποία προέρχονται από τη λιθόσφαιρα αλλά η συγκέντρωσή τους στο έδαφος καθορίζεται από εδαφογενετικές διαδικασίες και γ) τα ανθρωπογενή που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.



Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους με στήριξαν για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Γεωργακόπουλο Ανδρέα για την ανάθεση του θέματος, την πολύτιμη βοήθεια, τις εύστοχες υποδείξεις καθώς και τη συνεχή καθοδήγηση και υποστήριξή του σε όλα τα στάδια της εργασίας μου.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τα υπόλοιπα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον κ. Καντηράνη Νικόλαο καθώς και τον κ. Φιλιππίδη Ανέστη για τις ουσιώδεις συμβουλές τους, την καλή συνεργασία και την χρήσιμη βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ολόψυχη αγάπη και συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια και σε αυτούς αφιερώνω την παρούσα εργασία.

1.3 Γενικά στοιχεία

Αρχικά, οι λιγνίτες που συχνά αναφέρονται ως γαιάνθρακες σχηματίστηκαν από υδροχαρή φυτά σε λιμναίο περιβάλλον τα οποία στη συνέχεια καλύφθηκαν από πετρώματα και υπέστησαν ενανθράκωση κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Οι περισσότεροι άνθρακες προέρχονται από τύρφη που αποτελεί το πρώιμο στάδιο της παραγωγής στερεών καυσίμων. Με βάση τον βαθμό ενανθράκωσης διακρίνονται σε τύρφη, λιγνίτη, λιθάνθρακα, ανθρακίτη και γραφίτη, (Εικόνες 1.2.1 και 1.2.2), ενώ με βάση το περιβάλλον σχηματισμού τους διακρίνονται σε χουμικούς (ηπειρωτικό περιβάλλον) και σαπροπηλικούς (θαλάσσιο περιβάλλον). Η αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των γαιανθράκων. (Georgakopoulos, 2003; Aschonitis,2004).

Για το σχηματισμό ενός κυβικού μέτρου λιγνίτη, απαιτείται χρονικό διάστημα 1000 έως 4000 ετών. Επίσης, το θερμιδικό περιεχόμενο των λιγνιτών είναι από 3 έως 7 φορές μικρότερο από το θερμιδικό περιεχόμενο του λιθάνθρακα και 5 έως 10 φορές μικρότερο από αυτό του πετρελαίου. (Aschonitis,2004).

Με αυτόν τον τρόπο ο λιγνίτης θεωρείται ως ο χαμηλότερου βαθμού άνθρακας και έχει χαρακτηριστικά μεταξύ άνθρακα και τύρφης. Αποτελεί καύσιμο μαύρου-καφέ χρώματος που περιέχει περίπου 25-35 % άνθρακα, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία έως και 66 % και περιεκτικότητα σε τέφρα μεταξύ 6-19 %. Επίσης, ο λιγνίτης εξορύσσεται στη Ρωσία, Γερμανία, Ηνωμένες Πολιτείες, Ινδία, Αυστραλία και άλλες Ευρωπαϊκές χώρες και έχει ενεργειακό περιεχόμενο που κυμαίνεται από 10 έως 20 MJ / kg (9-17 εκατομμύρια BTU / έτος) σε ξηρό απαλλαγμένο από ανόργανες ουσίες δείγμα. Χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο στην ηλεκτροπαραγωγή. (Georgakopoulos, Ηλεκτρονικές Παρουσιάσεις).

Η ποιότητα των ελληνικών λιγνιτών συνδέεται τόσο με την ποσότητα της οργανικής ύλης όσο με τη φύση των λεπτών ενδιάμεσων στείρων υλικών. (Swaine, 1990; Clarke and Sloss,

1992; Georgakopoulos et al., 1995; Georgakopoulos and Valceva, 2000; Georgakopoulos, 2000, 2001; Sakorafa et al., 1995; Sakorafa and Michailidis, 1997; Iordanidis et al., 2001; Kolovos et al., 2000; Kolovos, 2001).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι ο λιγνίτης υπάρχει σε αφθονία στο υπέδαφος της Ελλάδας η οποία κατέχει την πέμπτη θέση παγκοσμίως στην παραγωγή λιγνίτη και τη δεύτερη στην Ευρώπη. Μέχρι σήμερα υπολογίζεται ότι έχουν εξορυχθεί συνολικά 1,3 δισεκατομμύρια τόνοι λιγνίτη με τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα να ανέρχονται σε περίπου 3,2 δισεκατομμύρια τόνους. Μάλιστα το 2006 εξορύχθησαν 62,5 εκατομμύρια τόνοι λιγνίτη συνολικά. (Ζησάκης,2011).

Τα βασικότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη εντοπίζονται στις περιοχές Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου και Φλώρινας με αποθέματα 1,8 δισεκατομμύρια τόνους, στη Δράμα με αποθέματα 900 εκατομμύρια τόνους και στην Ελασσόνα με 169 εκατομμύρια τόνους. (Χάρτης 1.2.1). Εκτός απ' αυτά, στην περιοχή της Μεγαλόπολης στην Πελοπόννησο υπάρχει κοίτασμα λιγνίτη με απόθεμα που υπολογίζεται σε 223 εκατομμύρια τόνους. Υπολογίζεται ότι τα αποθέματα αυτά επαρκούν για περισσότερο από 45 χρόνια και μέχρι σήμερα τα κοιτάσματα λιγνίτη που έχουν εξορυχτεί ανέρχονται στο 29 % των συνολικών αποθεμάτων. Γενικά, η θερμογόνος δύναμη των λιγνιτών στη Μεγαλόπολη, Αμύνταιο και Δράμα κυμαίνεται από 975-1380 kcal / kg, στην Πτολεμαΐδα από 1261-1615 kcal / kg και στην Φλώρινα και Ελασσόνα από 1927-2257 kcal / kg. (Georgakopoulos, 2003; Aschonitis,2004).



Εικόνα 1.2.1: Ταξινόμηση των ανθράκων (https://sites.google.com/site/coalusage/background/the-process)

8



Εικόνα 1.2.2: Ταξινόμηση των ανθράκων και χρήσεις (http://en.citizendium.org/wiki/File:Coal_Rank_%26_Uses.png)



Χάρτης 1.2.1: Κατανομή των εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων λιγνίτη που καταναλώθηκαν και που απομένουν στον ελλαδικό χώρο (https://docplayer.gr/24070782-29-i-geologia-ton-orykton-anthrakon-i-gaianthrakon-uli-tongaianthrakon-eidi-gaianthrakon.html#show_full_text)



Από τα ορυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου συλλέχθηκαν συνολικά 77 δείγματα λιγνιτών και των ενδιάμεσων στείρων ενστρώσεων τα οποία αναλύθηκαν με τις μεθόδους XRF και ICP-MS για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους σε κύρια στοιχεία και ιγνοστοιγεία. Επίσης, κρίθηκε σκόπιμο να υπολογιστεί ο δείκτης ρύπανσης κάθε ιγνοστοιχείου σε σύγκριση με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθράκων [World Coals] αν πρόκειται για λιγνιτικά δείγματα και σε σύγκριση με την μέση σύσταση του φλοιού της γης αν πρόκειται για αργιλικά ή μαργαϊκά δείγματα. Από την ερμηνεία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι τα στοιχεία Au, Ir, Mo, Se, Ta, W, Tb, Ag, Cd, Bi, Be παρουσιάζουν συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης. Τα στοιχεία As, Br, Cs, Hf, Sb, Sc, Th, U, Sm, Eu, Yb, Lu και Sn παρουσιάζουν μέσες τιμές συγκέντρωσης < 10 ppm, ενώ τα στοιχεία Co, Cr, Rb, La, Ce, Nd, Cu, Pb, Zn, Ni, Ba, Sr, Y, Zr και V παρουσιάζουν μεγάλες τιμές συγκέντρωσης > 10 ppm. Τα στοιχεία As, Cr, Sb, U, Ni και Sn εμφανίζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης, συγκρινόμενα με τις μέσες συγκεντρώσεις του φλοιού της γης (crustal average) ή των παγκοσμίων ανθράκων παγκοσμίως (world coals), για μαργαϊκό-ασβεστολιθικό ή λιγνιτικό δείγμα, αντιστοίχως. Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία, τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο, MgO και MnO, ενώ οι συγκεντρώσεις CaO στα μαργαϊκά δείγματα είναι υψηλές.

Abstract

From the mines of the Ptolemaida-Amyntaio basin, a total of 77 samples of lignite and intermediate sterile layers were collected, which were analyzed by XRF and ICP-MS methods to determine their concentrations in major and trace elements. It was also considered appropriate to calculate the pollution index of each trace element in comparison to the global average of coals [World Coals] in the case of lignite samples and in comparison to the average composition of the earth's crust in the case of clay or marl samples. The interpretation of the results showed that the elements Au, Ir, Mo, Se, Ta, W, Tb, Ag, Cd, Bi, Be present concentrations below the detection limit. The elements As, Br, Cs, Hf, Sb, Sc, Sc, Th, U, Sm, Eu, Yb, Lu and Sn show average concentration values <10 ppm, while the elements Co, Cr, Rb, La, Ce, Nd, Cu, Pb, Zn, Ni, Ba, Sr, Y, Zr and V show high concentration values >10 ppm. Elements As, Cr, Sb, U, Ni, and Sn demonstrate significant pollution index, compared to the average concentrations of the earth's crust or world coals, for a marl-limestone or lignite sample, respectively. As for the major elements, the samples have a low content of total sulfur, MgO and MnO, while the CaO concentrations in the marl samples are high.

3. Ιστορική αναδρομή της βιομηχανίας λιγνίτη στη Δ. Μακεδονία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

έοδρας

Η πρώτη προσπάθεια για την εκμετάλλευση λιγνίτη στην Ελλάδα ξεκίνησε στο Αλιβέρι της Εύβοιας το 1873. Ωστόσο, μία μεγάλη πλημμύρα το 1897 προκάλεσε την καταστροφή όλων των εγκαταστάσεων εξόρυξης. Έπειτα, η εκμετάλλευση ξεκίνησε μετά τον πρώτο Παγκόσμιο πόλεμο. Το 1922 η παραγωγή ανερχόταν στους 23000 τόνους ετησίως μέχρι και το 1927. Μετά τον δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, κατασκευάστηκε ατμοηλεκτρικός σταθμός στο Αλιβέρι που θα χρησιμοποιούσε αποκλειστικά και μόνο λιγνίτη. Κατόπιν, το 1951, η ΔΕΗ με την υπόγεια εκμετάλλευση των ορυχείων στο Αλιβέρι, αύξησε την ετήσια παραγωγή σε 750000 τόνους και τροφοδότησε μονάδες με συνολική ισχύ 230 MW. Το λιγνιτωρυχείο στο Αλιβέρι σταμάτησε να λειτουργεί το 1980.

Αξίζει να αναφερθεί ακόμα ότι το 1939 έγινε σοβαρή προσπάθεια αξιοποίησης λιγνιτών σε βιομηχανική κλίμακα με τα αποθέματα να υπολογίζονται σε περίπου 6 δισεκατομμύρια τόνους. Η περίοδος της βιομηχανίας του λιγνίτη ξεκίνησε επίσημα το 1956, κατά το οποίο υπογράφηκε η κατασκευή του πρώτου σταθμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση λιγνίτη συνολικής ισχύος 10 MW, ενώ το 1975 η εταιρεία ΛΙΠΤΟΛ ΑΕ (Λιγνιτωρυχεία Πτολεμαΐδας) συγχωνεύτηκε στη ΔΕΗ. Η παραγωγή του λιγνίτη αυξήθηκε σταδιακά τα επόμενα έτη, το 2006 έφτασε τους 62,5 εκατομμύρια τόνους (Εικόνα 3.1) και το 2015 ξεπέρασε τους 63 εκατομμύρια τόνους. Για την επίτευξη αυτού του έργου χρησιμοποιούνται συνολικά 42 καδοφόροι εκσκαφείς, 16 αποθέτες, ταινιόδρομοι 225 Km και πλάτους 1,0-2,40 μέτρων και περίπου 1000 ντιζελοκίνητα μηχανήματα.

Η ετήσια παραγωγή λιγνίτη στη Δ. Μακεδονία ανέρχεται σε περίπου 63 εκατομμύρια τόνους και μέχρι σήμερα έχουν εξορυχτεί 1,2 δισεκατομμύρια τόνοι λιγνίτη. Τα υπόλοιπα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα υπολογίζονται σε 2,4 δισεκατομμύρια τόνους. Γενικότερα, οι ελληνικοί λιγνίτες χαρακτηρίζονται από χαμηλή ποιότητα., ωστόσο βασικό πλεονέκτημά τους αποτελεί η χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο θείο. Τα συνολικά βεβαιωμένα γεωλογικά αποθέματα λιγνίτη στη χώρα υπολογίζονται σε 5 δισεκατομμύρια τόνους περίπου. (Georgakopoulos, 2003).



Εικόνα 3.1: Παραγωγή του λιγνίτη κατά το χρονικό διάστημα 1994-2006 (σε mt) (Zisakis,2011) (http://ikee.lib.auth.gr/record/127907/files/zissakis.pdf)

4. Λιγνίτης Πτολεμαΐδας

Τα περισσότερα ελληνικά κοιτάσματα λιγνίτη εντοπίζονται στην λεκάνη Φλώρινας-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης Η συνεισφορά του λιγνίτη στη συνολική ηλεκτρική ενέργεια ξεπερνάει το 75%. (Iordanidis and Georgakopoulos, 2003).

Τα λιγνιτικά κοιτάσματα της Πτολεμαΐδας σχηματίστηκαν κατά την τριτογενή γεωλογική περίοδο και υπολογίζεται ότι οι διεργασίες σταμάτησαν πριν ένα εκατομμύριο χρόνια. Η μετάβαση από φυτά σε τύρφη (πρώτο στάδιο ενανθράκωσης και από τύρφη σε ανθρακίτη (τελευταίο στάδιο ενανθράκωσης) είναι συνάρτηση του χρόνου, της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η ευρύτερη λεκάνη Μοναστηρίου, Φλώρινας, Αμυνταίου, Πτολεμαΐδας, Κοζάνης και Σερβίων καλύπτονταν την εποχή εκείνη από αβαθείς λίμνες και έλη. (Georgakopoulos, 2003; Zisakis, 2011).

Οι κλιματικές συνθήκες ευνόησαν την ανάπτυξη υδροχαρών φυτών σε πολλές θέσεις τις λεκάνης, τα οποία με την πάροδο του χρόνου συσσωρεύτηκαν στον πυθμένα των λιμνών. Στη συνέχεια, τα γαιώδη υλικά κάλυψαν τη βλάστηση και οι οργανικές ύλες των φυτών μετατράπηκαν σε στρώματα λιγνίτη, κάτω από την επίδραση της πίεσης και των μικροοργανισμών που ευνοούσαν την αναερόβια ζύμωση. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε αρκετές φορές και στο τέλος άλλα γαιώδη υλικά (υπερκείμενα) επικάθισαν πάνω από τα νεότερα στρώματα λιγνίτη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργήθηκαν λιγνιτικά κοιτάσματα μορφής

Zebra. (Εικόνα 4.1).

ΓΛΦΡΑΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το πάχος των υπερκείμενων υλικών (άμμος, ασβεστόλιθος και άργιλος) στα ορυχεία της Πτολεμαΐδας κυμαίνεται από 12 μέχρι 200 μέτρα. Το κοίτασμα του λιγνίτη δεν είναι ενιαίο, διότι μέσα σε αυτό βρίσκονται λεπτά στρώματα από τα γαιώδη υλικά που ονομάζονται ενδιάμεσα καθώς εντοπίζονται μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων.

Η υποκείμενη σειρά περιλαμβάνει λιμναία ιζήματα με μεγάλο βάθος. Επιπλέον, το μέσο πάχος του απολήψιμου λιγνίτη εκτιμάται σε 2 μέτρα περίπου. (Georgakopoulos, 2003; Papadopoulou, 2018; Zisakis, 2011).

Το λιγνιτικό κέντρο της Δυτικής Μακεδονίας παράγει περίπου 50 εκατομμύρια τόνους λιγνίτη ανά έτος για να τροφοδοτήσει 5 θερμοηλεκτρικούς σταθμούς που περιέχουν 17 θερμικές μονάδες λιγνίτη με συνολική ισχύ 4048 MW. Αυτή η συνεχής εκμετάλλευση λιγνίτη απαιτεί την εκσκαφή υπερκείμενων και υποκείμενων ιζημάτων της τάξεως των 250 εκατομμυρίων m³ ετησίως. Η παραγωγή του λιγνίτη γίνεται σε 4 μεγάλα ορυχεία εκ των οποίων το μεγαλύτερο είναι το ορυχείο του Νότιου Πεδίου με παραγωγή 21 εκατομμύρια τόνων λιγνίτη ετησίως (2000) και συνολικές εκσκαφές ύψους 87,5 εκατομμυρίων m³. Τα κοιτάσματα λιγνίτη στο ορυχείο αυτό χαρακτηρίζονται από πολλαπλές εναλλαγές λιγνίτη και ενδιάμεσων στείρων στρωμάτων που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους και ασβεστολιθικές μάργες και δευτερογενώς από άργιλο και άμμο. (Georgakopoulos et al., 1992, 1994; Kassoli–Fournaraki et al., 1993; Itskos, 1994; Kavouridis and Pavloudakis, 1999; Kavouridis et al., 1999; Kolovos et al., 2000; Kolovos, 2001). Αυτή η μορφή του κοιτάσματος απαιτεί επιλεκτική ανασκαφή, όπου ο λιγνίτης συνυπάρχει με λεπτά ενδιάμεσα στείρα στρώματα. Εξαιτίας αυτού, η ποιότητα του εξορυσσόμενου λιγνίτη είναι χαμηλή. (Filippidis et al., 1992, 1996b; Kassoli-Fournaraki et al., 1992).

Το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της χώρας είναι συγκεντρωμένο σε τρεις περιοχές λεκάνες κατά μήκος του άξονα Φλώρινα - Αμύνταιο - Πτολεμαΐδα- Κοζάνη - Σέρβια. Σταδιακά στην περιοχή Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου δημιουργήθηκε ένα από τα μεγαλύτερα λιγνιτικά κέντρα στον κόσμο. Στο λιγνιτικό κέντρο Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου λειτουργούν σήμερα τέσσερα λιγνιτωρυχεία: το ορυχείο Νοτίου Πεδίου, το ορυχείο Καρδιάς, το ορυχείο Κυρίου Πεδίου και το ορυχείο Αμυνταίου (Papadopoulou, 2018). Η συνολική παραγωγή λιγνίτη των παραπάνω τεσσάρων ορυχείων ανέρχεται περίπου στα 50 εκατομμύρια τόνους ανά έτος και παρουσιάζει αυξητικές τάσεις την τελευταία πενταετία. Η παραγωγική ικανότητα των ορυχείων του ΛΚΠ-Α ανά έτος έχει περίπου ως εξής: (Κουβάτα Α.,2004)

- Ορυχείο Κύριου Πεδίου 7 εκατ. τόνοι
- Ορυχείο Πεδίου Καρδιάς 15 εκατ. τόνοι
- Ορυχείο Νότιου Πεδίου 20 εκατ. τόνοι
- Ορυχείο Αμυνταίου 8 εκατ. τόνοι (Χάρτης 4.1)



Χάρτης 4.1: Υπαίθρια ορυχεία (http://seen-erga.blogspot.com/2014/08/blog-post_22.html)



Εικόνα 4.1: Λιγνιτικά κοιτάσματα μορφής Zebra στην περιοχή της Πτολεμαΐδας (http://dias.library.tuc.gr)

5. Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Όσον αφορά τη δημιουργία και εξέλιξη της λεκάνης, αναφέρεται ότι η προέλευσή της με βάση την επικρατέστερη άποψη είναι τεκτονική και αναπτύσσεται κατά μήκος ενός προϋπάρχοντος συγκλίνου ανάμεσα στο μεγάλο αντίκλινο των οροσειρών Βόρα-Βερμίου προς τα ανατολικά και της οροσειράς του Βέρνου με την χαρακτηριστική ανεστραμμένη λεπιοειδή διάταξη των στρωμάτων της. Αυτό το σύγκλινο ήταν αποτέλεσμα προηγούμενης αλπικής δομής κατά τη διεύθυνση του κύριου ορεογραφικού άξονα των Ελληνίδων οροσειρών (διεύθυνση BBΔ-NNA).

Ήδη από τα τελευταία στάδια του αλπικού τεκτονισμού, δημιουργήθηκαν τεκτονικές ασυνέχειες που δραστηριοποιήθηκαν ξανά και διευρύνθηκαν λόγω του εκτεταμένου εφελκυσμού που ακολούθησε. Αρχικά, κατά το Άνω Μειόκαινο αναπτύχθηκε έντονος εφελκυσμός διεύθυνσης BBA-NNΔ με αποτέλεσμα τη δημιουργία της τάφρου Μοναστηρίου-Σερβίων, καθώς και τη δημιουργία νέων βυθισμάτων. Έπειτα, έγινε η απόθεση των ιζημάτων του Νεογενούς και στις αρχές του Τεταρτογενούς πραγματοποιήθηκε μεταγενέστερο επεισόδιο BΔ-NA διεύθυνσης στο Πλειστόκαινο, με αποτέλεσμα τη διαίρεση της λεκάνης σε πολλές υπολεκάνες όπως την υπολεκάνη Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Κοζάνης-Σερβίων και άλλες. (Παυλίδης και Μουντράκης, 1985). Επιπλέον, νεότερες μελέτες (Κούκουζας, 1981) επισημαίνουν ρήγματα που επηρέασαν και τα Τεταρτογενή ιζήματα και δραστηριοποιήθηκαν ξανά κατά την τεκτονική εξέλιξη της περιοχής μέχρι και το πολύ πρόσφατο παρελθόν.



Χάρτης 5.1: Χάρτης των λεκανών Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Σέρβιων-Κοζάνης και Σαραντάπορου (αριστερά). Δεξιά απεικονίζεται το βύθισμα με τις ράχες. (https://www.semanticscholar.org/paper/GEOLOGICAL-EVOLUTION-STRATIGRAPHY-OF-FLORINA%2C-AND-Metaxas-Karageorgiou/64d000d0a0a729603bc9af0ac74231ecc603de7b)

Η ευρύτερη ιζηματογενής λεκάνη Πτολεμαΐδας γεωλογικά αποτελεί τμήμα της τεκτονικής τάφρου Μοναστηρίου- Φλώρινας- Πτολεμαΐδας- Κοζάνης, με διεύθυνση ΒΒΔ-NNA, που εκτείνεται σε απόσταση 120 km από την Μπιτόλα της Πρώην Γιουγκοσλαβικής Δημοκρατίας της Μακεδονίας (FYROM) στο χωριό Σέρβια, νοτιοανατολικά της Πτολεμαΐδας στην ΒΔ Ελλάδα. Η λεκάνη περιλαμβάνει μία διαδοχή ιζημάτων πάχους 500-600 μ. που γωρίζονται στον κατώτερο σγηματισμό ηλικίας Α. Μειόκαινου έως Κ. Πλειοκαίνου, στον Πλειοκαινικό σχηματισμό της Πτολεμαΐδας και στον Τεταρτογενή ανώτερο σχηματισμό. Ο σχηματισμός της Πτολεμαΐδας αποτελείται από τα ανώτερα και κατώτερα στρώματα του λιγνίτη που εναλλάσσονται με αργίλους, μάργες, αμμώδεις μάργες και άμμο. (Delogkos E. et al., 2018). Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι η λεκάνη είναι Μειοκαινικής ηλικίας και γεωτεκτονικά ανήκει στην Πελαγονική ζώνη. Το υπόβαθρο της λεκάνης καθώς και τα περιθώριά της αποτελούνται από παλαιοζωικούς και μεσοζωικούς σχηματισμούς. Τα νεογενή ιζήματα της τάφρου επίκεινται επίσης ασύμφωνα πάνω στα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα του υποβάθρου. Μέσα στην ιζηματογενή λεκάνη αναπτύσσονται οι 4 σημαντικές υδρογεωλογικές ενότητες: του Αμυνταίου, της Πτολεμαΐδας, της περιοχής Κομάνου και νοτιότερα της λεκάνης Σαριγκιόλ. Στα ανθρακικά πετρώματα της περιορεινής ζώνης αναπτύσσονται οι καρστικοί υδροφορείς του Β. και Ν.Δ Βερμίου, του Ασκίου όρους στα δυτικά περιθώρια και του όρους Σκοπού στα νότια. Επικρεμάμενοι καρστικοί υδροφορείς μικρής έκτασης και δυναμικού αναπτύσσονται επίσης στα δυτικά και ανατολικά περιθώρια της λεκάνης, οι οποίο έρχονται σε επαφή με τα νεογενή ιζήματα. Επίσης, δυτικά και βόρεια της λεκάνης της Πτολεμαΐδας (Άσκιο όρος, Βέρνος-Βερνούντας), τα υπάρχοντα ορεινά συγκροτήματα αποτελούνται από παλαιοζωικά ή και παλαιότερα πετρώματα και συνιστούν το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Πελαγονικής ζώνης με γνεύσιους σχιστόλιθους, χαλαζίτες και φυλλίτες. Από την άλλη, τα ανατολικά και νότια περιθώρια της λεκάνης (Βέρμιο και Πρόβουνοι) περιλαμβάνουν Μεσοζωικούς

κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους που αποτελούν τους σχηματισμούς του Πελαγονικού καλύμματος. Συγκεκριμένα, στο νότιο τμήμα της λεκάνης όπου αναπτύσσεται η εκμετάλλευση του ορυχείου Νοτίου Πεδίου της ΔΕΗ Α.Ε, το μέγιστο πάχος των Νεογενών ιζημάτων φθάνει τα 900 μέτρα, στα βόρεια της λεκάνης, όπου αναπτύσσεται η εκμετάλλευση του ορυχείου Πεδίου, το πάχος φθάνει τα 800μ. περίπου, ενώ στα κεντρικά τμήματα της λεκάνης, στο ορυχείο Πεδίου Κομάνου και περιοχή Δ.Δ. Κομάνου, λόγω της διάβρωσης από τα κατερχόμενα ρέματα του Βερμίου και Ασκίου όρους, το ελάχιστο πάχος δεν ξεπερνά τα 6 μέτρα. Στην υδρογεωλογική ενότητα της πόλης της Πτολεμαΐδας το πάχος των ιζημάτων ξεπερνά τα 500μ. Μέσα στα ιζήματα αυτά αναπτύσσονται πολλά υδροφόρα συστήματα πάνω και κάτω από το λιγνιτικό κοίτασμα και άλλα που δε σχετίζονται με το κοίτασμα. (Κούκουζας, 1981).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου έχει μήκος μεγαλύτερο από 120 km και μέσο πλάτος περίπου 15 km και καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του νομού Κοζάνης κι ένα μέρος του νομού Φλώρινας. Ανήκει σε μια μεγαλύτερη λεκάνη που βρίσκεται στο βορειοδυτικό τμήμα της Ελλάδας, αυτής της Μοναστηρίου-Σέρβια. Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου έχει μέσο απόλυτο υψόμετρό 600 m και η διεύθυνσή της είναι ΒΒΔ-ΝΝΑ, παράλληλη προς τον ορεογραφικό άξονα των Ελληνίδων οροσειρών. Προς τα δυτικά η λεκάνη ορίζεται από τα όρη Βέρνο (2128 m) και Άσκιο (2111 m). Στα ανατολικά ορίζονται τα όρη Βόρας (2524 m) και Βέρμιο (2027 m). Μεταξύ Βόρα και Βερμίου αναπτύσσεται η λίμνη της Βεγορίτιδας σε υψόμετρο 600 m σαν ένα ανεξάρτητο τεκτονικό βύθισμα, περίπου κάθετο προς την κύρια διεύθυνση της μεγάλης επιμήκους λεκάνης. Προς το νότιο τμήμα η λεκάνη ορίζεται από τις οροσειρές του Δρεπάνου-Κοζάνης που αναπτύσσονται μεταξύ Βερμίου και Άσκιου. Τα βόρεια φυσικά σύνορα της λεκάνης περιλαμβάνουν τις λίμνες Ζάζαρης, Χειμαδίτιδας, Πετρών, Βεγορίτιδας (Παυλίδης, 1985). Στο κέντρο της λεκάνης εντοπίζεται η πόλη της Πτολεμαΐδας, γύρω από την οποία βρίσκονται τα μεγαλύτερα κοιτάσματα λιγνίτη. Βορειότερα βρίσκονται η πόλη του Αμυνταίου και βορειοδυτικότερα η πόλη της Φλώρινας, στις οποίες υπάργουν επίσης μεγάλα κοιτάσματα. (Aschonitis,2004).

Αξίζει να αναφερθεί ακόμη ότι λεκάνη της Πτολεμαΐδας έχει σχηματιστεί από ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ τεκτονικές δυνάμεις κατά τα τέλη του Μεσοζωικού. Συγκεκριμένα, οριοθετείται από δύο ρηξιγενή συστήματα που μπορεί να σχετίζονται με δύο εκτατικά επεισόδια. Το πρώτο, ηλικίας Α. Μειοκαίνου, είχε σαν αποτέλεσμα την προέλευση της λεκάνης Φλώρινας- Πτολεμαΐδας- Κοζάνης σε συνδυασμό με τον εφελκυσμό διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ, η οποία ακολούθως υποβυθίστηκε σε μία ΒΔ-ΝΑ έκταση κατά τη διάρκεια του Τεταρτογενούς, που οδήγησε στη δημιουργία ρηγμάτων οριζόντιας μετατόπισης με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ που οριοθέτησαν αρκετές υπολεκάνες, όπως της Φλώρινας, της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης (Χάρτης 5.2). Υπάρχουν λίγες επιφανειακές ενδείξεις για την παρουσία Κ. Μεικαινικών ρηγμάτων διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ που ελέγχουν τα περιθώρια λεκάνης, αν και η παρουσία τους επιβεβαιώνεται από γεωτρήσεις και από μερικές πρόσφατες εκθέσεις κατά μήκος του δυτικού περιθωρίου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας κοντά στον λιγνίτη της Μαυροπηγής. Εκτός από τα κανονικά ρήγματα παρατηρούνται επίσης και ρηξιγενείς πτυγές, κανονικές και ανεστραμμένες, με τη μορφή σύγκλινων και αντίκλινων. Η εκτεθειμένη αλληλουχία λιγνίτη-μάργας μετατοπίζεται από πολυάριθμα κανονικά ρήγματα με μέγιστη μετατόπιση μέχρι 65 m (Εικόνα 5.1). Η ανεστραμμένη πτυχή αναφέρεται στην αναδίπλωση εντός του όγκου που περιβάλλει ένα ρήγμα, ακολουθούμενο από στρώματα που είναι κοίλα προς την κατεύθυνση ολίσθησης, μαζί με την ανάπτυξη των υποκείμενων και υπερκείμενων στρωμάτων. Επιπλέον, μία ακόμα μορφή πτύχωσης που εντοπίζεται στην περιοχή της Πτολεμαΐδας είναι οι πτυχές με μονόκλινη συμμετρία στις οποίες παρατηρείται γεωμετρική μετατόπιση σε έναν τοπικό όγκο πετρώματος, όπου δεν σχηματίζονται διακριτά ρήγματα. Μία τέτοια δομή εντοπίζεται στην ρηξιγενή ζώνη Q στο ορυχείο Καρδιάς, όπως

φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Συγκεκριμένα, τα κανονικά ρήγματα του ορυχείου της Καρδιάς σχηματίστηκαν ταυτόχρονα με τις ολισθηρές επιφάνειες που έχουν μία κατεύθυνση από την κορυφή προς το βορρά (Delogkos S. et al., 2016).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 5.1: Απεικόνιση των κανονικών ρηγμάτων (με κίτρινο χρώμα) στο ορυχείο της Καρδιάς: a) κατά τον Απρίλιο 2012 και β) κατά Μάϊο 2014 . Τα γράμματα C,F,R,Q,P,T και S συμβολίζουν τα ονόματα των ρηζιγενών δομών που έχουν ερμηνευθεί. (https://www.researchgate.net/figure/True-scale-and-3-vertically-exaggerated-panoramicview-of-the-active-open-cast-Kardia_fig2_310602753)



Χάρτης 5.2: Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης της Πτολεμαϊδας που δείχνει τις κύριες τεκτονικές δομές και τις θέσεις των τεσσάρων ενεργών λιγνιτωρυχείων (modified after Pavlides 1985) (https://www.researchgate.net/figure/Geological-map-of-the-Ptolemais-Basin-showing-themajor-fault-structures-and-the fig1 310602753)

Επίσης, στο ορυχείο του Νότιου Πεδίου, παρατηρούνται επωθήσεις που προηγούνται των Τεταρτογενών ρηγμάτων, αλλά έχουν παρόμοιες παρατάξεις (Εικόνες 5.2 και 5.3). Έχει προταθεί ότι τα κανονικά ρήγματα και οι επωθήσεις σχετίζονται με έκταση στο πάνω μέρος και συμπίεση στο κάτω μέρος, μία ουδέτερη επιφάνεια που συνδυάζεται με πτυχές που αναπτύσσονται σε μία ενεργή ζώνη μετασχηματισμού. Η λεπτομερής χαρτογράφηση, ωστόσο, δείχνει ότι οι επωθήσεις περιορίζονται εντός ενός καλά καθορισμένου στρωματογραφικού διαστήματος πάχους περίπου 30 m, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2. Η βάση του διαστήματος είναι μια απογείωση περίπου πέντε μέτρων κάτω από τον σχηματισμό του Πτολεμαίου από τον οποίο αυξάνονται οι ατομικές ωθήσεις. Η κορυφή του διαστήματος είναι μια ασυμφωνία που σχετίζεται με ένα προεξέχον στρώμα μάργας μέσα στον σγηματισμό της Πτολεμαΐδας. Επομένως, οι επωθήσεις δεν συνδέονται με την τεκτονική συμπίεση, αλλά είναι αποτέλεσμα κανονικών και ανεστραμμένων γεωμετρικών δομών που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια ανάπτυξης ενός εκτατικού συστήματος κανονικών ρηγμάτων. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί και περιπτώσεις μικρότερων επωθήσεων που επανενεργοποιούνται ως κανονικά ρήγματα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.3. (Delogkos et al., 2018).

Τα ιζήματα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας υπέρκεινται τόσο των Παλαιοζωικών μεταμορφωμένων πετρωμάτων όσο και των Μεσοζωικών ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων (Χάρτης 5.3) (Kolovos et al., 2001).



Εικόνα 5.2: (a) Απεικόνιση του ορυχείου στο Νότιο Πεδίο (b) Κοντινή όψη της περιοχής που αναφέρεται στο (a) (Delogkos et al., 2018) (https://www.researchgate.net/figure/a-Photomontage-of-the-Notio-Mine-b-Close-up-viewof-the-area-indicated-in-a-After_fig4_328102557)



Εικόνα 5.3: Απεικόνιση ρηγμάτων στο Νότιο Πεδίο (Delogkos et al., 2018) (https://www.researchgate.net/figure/a-Photomontage-of-the-Notio-Mine-b-Close-up-viewof-the-area-indicated-in-a-After_fig4_328102557)



Χάρτης 5.3: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της λεκάνης της Πτολεμαΐδας (https://www.researchgate.net/figure/General-map-of-West-Macedonia-Lignite-Center-in-Ptolemais-basin-11_fig1_288166817)

Τα Νεογενή-Τεταρτογενή ιζήματα της λεκάνης χωρίζονται σε τρεις λιθοστρωματογραφικούς σχηματισμούς: (Σχήμα 5.1)

- Ο κατώτερος σχηματισμός έχει ηλικία Άνω Μειόκαινο-Κάτω Πλειόκαινο και αποτελείται από ένα γνευσιακό κροκαλοπαγές που θεωρείται ότι αποτελεί τον ορίζοντα βάσης και προς τα πάνω περιλαμβάνει αμμώδη, αργιλικά και λιγνιτικά (μερικώς ξυλιτικά) στρώματα. Το γνευσιακό κροκαλοπαγές υποδεικνύει ότι η τροφοδοσία της λεκάνης έγινε αρχικά από τα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα των δυτικών της περιθωρίων. Επίσης, χαρακτηρίζεται από έλλειψη απολιθωμάτων και το περιβάλλον απόθεσης θεωρείται ότι ήταν ποτάμιο, ποταμολιμναίο και τελματικό.
- Ο μεσαίος σχηματισμός ηλικίας Πλειοκαίνου σχετίζεται με τα εξορυσσόμενα στρώματα λιγνίτη και περιλαμβάνει στρώματα λιγνίτη μεγάλου πάχους που εναλλάσσονται με άργιλο, μάργα και άμμο.

Ο ανώτερος Τεταρτογενής σχηματισμός περιλαμβάνει χερσαία και ποταμοχειμμάρια κροκαλοπαγή, πλευρικά κορήματα και αλλουβιακές αποθέσεις μέσα στις οποίες εντοπίστηκαν στρώματα τυρφοειδή λιγνίτη, οικονομικά εκμεταλλεύσιμου, ηλικίας Μέσου-Άνω Πλειστοκαίνου. Τα στρώματα αυτά βρίσκονται ασύμφωνα πάνω στον Πλειοκαινικό σχηματισμό. Από άποψη ηλικίας, οι αποθέσεις αυτές εκτείνονται από το Κάτω Πλειοστόκαινο μέχρι και το Ολόκαινο. Αιτία αυτής της ασυμφωνίας αποτελεί ο τεκτονισμός του Ανώτατου Πλειόκαινου-Κατώτερου Πλειστόκαινου και η αλλαγή κλιματικών και άλλων περιβαλλοντικών συνθηκών. Τα εκτεταμένα κροκαλοπαγή της λεκάνης χαρακτηρίζουν την τελευταία φάση της λιμναίας ιζηματογένεσης. Το πάγος του ανώτερου σχηματισμού ποικίλει από περιοχή σε περιοχή και μεταβάλλεται κατά θέσεις. Για το σχηματισμό τους επέδρασαν τόσο τεκτονικοί όσο και κλιματικοί παράγοντες (Σχήμα 5.2). Επίσης, η μορφολογία των πρανών, ο βαθμός τεκτονισμού και το είδος των πετρωμάτων οδήγησαν στην δημιουργία πλευρικών κορημάτων. Μάλιστα, σε αυτού του είδους τις αποθέσεις επικρατούσαν οι γωνιώδεις λατύπες λόγω της μηχανικής διάβρωσης που ευνοήθηκε από τις κλιματικές συνθήκες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 5.1: Σύνθετη στρωματογραφική στήλη των Τεταρτογενών σχηματισμών της λεκάνης Πτολεμαΐδας (Παυλίδης,1985) (http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/0223#page/46/mode/2up)



Σχήμα 5.2: Σύνθετες στρωματογραφικές στήλες του σχηματισμού Πτολεμαΐδας. Αριστερά: νότιο πεδίο λιγνιτωρυχείου. Κέντρο: κοίτασμα απόφυσης Αναργύρων και Δεζιά: κοίτασμα Αναργύρων. Σχ. Πτ.: Σχηματισμός Πτολεμαΐδας. ΑΜ: Ανώτερο Μέλος του σχηματισμού. ΕΜ: Ενδιάμεσο Μέλος. ΟΝ: Χαρακτηριστικός ορίζοντας Neritina. (Παυλίδης, 1985). (http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/0223#page/40/mode/2up)

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το λιγνιτικό κέντρο της Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου περιλαμβάνει τα λιγνιτωρυχεία Κύριου Πεδίου, Καρδιάς, Νότιου Πεδίου και Αμυνταίου. Το κοίτασμα λιγνίτη του Νότιου Πεδίου περιλαμβάνει πολλαπλές εναλλαγές λιγνίτη και λεπτών παρεμβαλλόμενων στείρων στρωμάτων από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ασβεστολιθικές μάργες, άργιλο και άμμο. (Kolovos et al.,2001).

Η λιγνιτοφόρος σειρά της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου περιλαμβάνει τρεις στοιβάδες:

- Την ανώτερη λιγνιτοφόρο στοιβάδα που αποτελείται από 9-10 στρώματα με πάχος που ποικίλλει και μέγιστο πάχος που φτάνει τα 40 μέτρα. Ανάμεσα στα στρώματα αυτά παρεμβάλλονται στείρες ενστρώσεις αργίλου, μάργας και λιμναίας κρητίδας.
- Την ενδιάμεση στοιβάδα που περιλαμβάνει στείρα ιζήματα, το μέγιστο πάχος των οποίων φτάνει περίπου τα 14 μέτρα. Αποτελούνται από μάργες ανοιχτόχρωμου χρώματος με ενστρώσεις λιμναίας κρητίδας σε φακοειδή μορφή.
- Την κατώτερη λιγνιτοφόρο στοιβάδα με μέγιστο πάχος που φτάνει τα 80 μέτρα και μεταβλητό μέγεθος από θέση σε θέση. Περιλαμβάνει εναλλαγές στρωμάτων λιγνίτη, αργίλου και μάργας καθώς και δύο ενστρώσεις λιμναίας κρητίδας και χαλαζιακής άμμου.

Επίσης, στη λιγνιτοφόρα στοιβάδα εμφανίζονται 2 χαρακτηριστικοί στρωματογραφικοί ορίζοντες:

- Ο ορίζοντας με πάχος 20-50 cm που περιέχει το χαρακτηριστικό απολίθωμα NERITINA και
- Ο ορίζοντας που αποτελείται από χαλαζιακή άμμο (10-20 cm) και εντοπίζεται στο τέλος της λιγνιτοφόρου στοιβάδας. (Papadopoulou,2018)

Α.Π.Θ Στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μετρήθηκαν τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε δείγματα λιγνίτη και στα ενδιάμεσα στείρα υλικά της λεκάνης της Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου και υπολογίστηκε ο δείκτης ρύπανσης των δειγμάτων στα ιχνοστοιχεία. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν τα εξής στάδια:

- Δειγματοληψία του λιγνίτη και των ενδιάμεσων στείρων ενστρώσεων των κοιτασμάτων Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου
- Προετοιμασία των δειγμάτων για περαιτέρω χημική ανάλυση
- Χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο ICP-MS (Μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος)

6.1 Δείγματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

6. Υλικά και μεθοδολογία

Η δειγματοληψία για την παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα ορυχεία λιγνιτών της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Πάρθηκαν 77 δείγματα. Συγκεκριμένα:

- 10 δείγματα από το ορυχείο του Νότιου Πεδίου (S.AL1, S.S2, S.M4, S.X6, S.M7, S.L16, S.M17, S.AL18, S.S20, S.L21)
- 11 δείγματα από το ορυχείο του τομέα Έξι (TE.S2, TE.AL3, TE.M4, TE.L5, TE.X6, TE.M7, TE.L8, TE.M9, TE.S18, TE.M19, TE.L20)
- 6 δείγματα από το ορυχείο της Καρδιάς (KR.AL1, KR.L12, KR.M13, KR.L14, KR.M15, KR.L17)
- 8 δείγματα από το ορυχείο του Κομάνου (KM.M1, KM.M3, KM.L13, KM.M14, KM.L15, KM.S16, KM.M17, KM.L18)
- 13 δείγματα από το ορυχείο του Βόρειου Πεδίου (N.AL1, N.M3, N.L9, N.M10, N.L11, N.M12, N.X13, N.L14, N.M15, N.L17, N.S18, N.M19, N.L20)
- 10 δείγματα από το ορυχείο του Δυτικού Πεδίου (W.AL1, W.ALM3., W.M10, W.L13, W.M14, W.L15, W.M16, W.L17, W.M18, W.L20)
- 11 δείγματα από το ορυχείο του Αμυνταίου (AM.AL1, AM.S2, AM.L11, AM.M12, AM.L13, AM.AL14, AM.L15, AM.L19, AM.M20, AM.X22, AM.M23)
- 8 δείγματα από το ορυχείο Απόφυσης του Αμυνταίου (AP.AL1, AP.L4, AP.M5, AP.L6, AP.L8, AP.M9, AP.X10, AP.L11)

Τα δείγματα από κάτω προς τα πάνω είναι νεότερα, δηλαδή το AL1 είναι πιο ψηλά στρωματογραφικά από το S2 και νεότερο. Η θέση των ορυχείων απεικονίζεται στον Χάρτη 6.1.1.



Ν: Βόρειο Πεδίο
W: Δυτικό Πεδίο
AM: Ορυχείο Αμυνταίου
AP: Ορυχείο Απόφυσης Αμυνταίου και

L: Λιγνίτης AL: Άργιλος

S: Άμμος

Μ: Μάργα Χ: Ξυλίτης



Χάρτης 6.1.1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου (http://www.igme.gr/geoportal/)

6.2.1 Μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

μήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ

6.2 Μέθοδοι

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry) με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1ng/mL, η τεχνική εφαρμόζεται επιτυχώς στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, της γεωλογίας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας, της ιατρικής και πολλών άλλων.

Αυτή η πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική αναπτύχθηκε από το 1980 και μας δίνει επιπλέον πληροφορίες για τα ισότοπα των στοιχείων του δείγματος. Όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιείται υψηλής θερμοκρασίας πλάσμα για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων. Έπειτα, αυτά διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται και έτσι πραγματοποιείται η καταγραφή της σχετικής έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα φασματογράφο μάζας (m / z). Εφαρμόζεται κυρίως σε διαλύματα, ωστόσο μπορεί να εφαρμοστεί και σε στερεά δείγματα με τη χρήση του lazer ablation. Η τεχνική ICP-MS είναι συμφέρουσα όταν ο αριθμός δειγμάτων είναι μεγάλος και οι απαιτήσεις για μεγάλη ευαισθησία υψηλές.

Στην εικόνα 6.2.1.1 παρουσιάζεται το σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS (Τουρναβίτου, 2014).



Εικόνα 6.2.1.1: Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS (Τουρναβίτου, 2014) (http://trams.chem.uoa.gr/docs/03_ICPMS.pdf)



Η λειτουργία της τεχνικής ICP-MS (Εικόνα 6.2.1.1) γίνεται στα εξής βήματα:

- Εισαγωγή του στερεού ή υγρού δείγματος μέσα στο σύστημα του πλάσματος, ιοντισμός και μεταφορά με τη χρήση ρεύματος αερίου αργού.
- Διαχωρισμός των ιόντων που παράγονται σύμφωνα με το λόγο μάζα / φορτίο σε φασματόμετρο μαζών.
- Μέτρηση της σχετικής έντασης με βάση κάθε λόγο m / z σε ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή / ανιχνευτή.

Στην Εικόνα 6.2.1.2 παριστάνεται η σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS (Date A. and Gray A., 1989).



Εικόνα 6.2.1.1.1 : Αρχή λειτουργίας ICP-MS (Date A. and Gray A., 1989)

(https://docplayer.gr/67196539-Diidrymatiko-programma-metaptyhiakon-spoydon-vioepiheirein.html)



Εικόνα 6.2.1.1.2: Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS (Αργυράκη, 2007) (http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf)

6.2.1.2 Οργανολογία

Ένα όργανο ICP-MS έχει σαν ατομοποιητή το ICP . Τα κυριότερα μέρη του οργάνου παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.2.1.2.1 και είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος

2. Η πηγή ιόντων ΙCP

3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων

4. Σύστημα κενού

5. Ο αναλυτής μάζας

6. Ο ανιχνευτής των ιόντων

7. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.

Αρχικά, το σύστημα εισαγωγής περιλαμβάνει τον εκνεφελωτή και τον θάλαμο ψεκασμού (spray chamber). Στον εκνεφελωτή, γίνεται η μετατροπή του υγρού δείγματος σε αεροζόλ αναμειγνύοντάς το με αργό στον θάλαμο ψεκασμού. Έπειτα, το αεροζόλ αυτό εισέρχεται στο πλάσμα θερμοκρασίας 5000-10000 K και κατόπιν εξατμίζεται, ατομοποιείται και ιονίζεται. Στη συνέχεια, γίνεται μεταφορά των προκύπτοντων ιόντων στον φασματογράφο μάζας μέσω ενός συστήματος μεταφοράς που αποτελείται από μία διάμεση επιφάνεια (interface region) και ένα οπτικό σύστημα ιόντων. Μέσω της διάμεσης επιφάνειας εξάγονται τα ιόντα από το πλάσμα και διοχετεύεται η ιοντική δέσμη στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας με τη βοήθεια μιας απορροφητικής αντλίας. Επιπλέον, το οπτικό σύστημα ιόντων εστιάζει και κατευθύνει τα θετικά φορτισμένα ιόντα της ιοντικής δέσμης στο φασματόμετρο, όπου εκεί διαχωρίζονται με βάση το λόγο m / z.

Αξίζει να αναφερθεί ακόμα, ότι ο ρόλος του θαλάμου ψεκασμού (spray chamber) είναι: α) η αποφυγή εισαγωγής μεγάλων σταγονιδίων στο πλάσμα που έχει σαν αποτέλεσμα

την αποταθεροποίησή του, β) η σταδιακή μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων έτσι ώστε να φτάσουν στο πλάσμα σταγονίδια μεγέθους < 5 μm και γ) η μείωση των παλμών από την περισταλτική αντλία.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο πιο διαδεδομένος τύπος φασματόμετρου μάζας αποτελεί το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (quadrupole mass spectrometer ή αλλιώς QMS), όπου χρησιμοποιείται εναλλασσόμενο υψίσυχνο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται κατά μήκος τεσσάρων παράλληλων μεταλλικών ράβδων, τοποθετημένων συμμετρικά (Εικόνα 6.2.12.2). Με αυτή τη διάταξη, επιτρέπεται η διέλευση ιόντων συγκεκριμένης τιμής m / z, η οποία εξαρτάται από την συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου. Με αυτόν τον τρόπο, το φασματόμετρο σκανάρει όλους τους πιθανούς συνδυασμούς m / z που αντιστοιχούν σε διαφορετικά χημικά στοιχεία. Στη συνέχεια, τα ταξινομημένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφονται στο σύστημα του πολλαπλασιαστή. Τέλος, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής (H/Y) που είναι ο τελικός αποδέκτης της ανάλυσης, διαχειρίζει τα υπό ανάλυση δείγματα και επεξεργάζεται τα τελικά αποτελέσματα. (Αργυράκη, 2007).



Εικόνα 6.2.1.2.1: Τα μέρη ενός φασματόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Τουρναβίτου,2014) (https://dias.library.tuc.gr)



Εικόνα 6.2.1.2.2: Τετραπολικός αναλυτής μαζών (http://trams.chem.uoa.gr/docs/03_ICPMS.pdf)

6.2.1.3 Γενικά χαρακτηριστικά και γενικές απαιτήσεις ενός συστήματος ICP-MS

Γενικά, ένα πλήρες σύστημα ICP-MS αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη και χαρακτηριστικά:

- Σύστημα εισαγωγής υγρών δειγμάτων, πηγή ραδιοσυχνοτήτων (RF), σύστημα σύνδεσης πλάσματος φασματόμετρου, σύστημα εστίασης ιόντων, κυψελίδα συγκρούσεων/αντίδρασης, τετραπολικό ανιχνευτή μάζας με πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων διπλής λειτουργίας (dual mode dynode detector), αυτόματο δειγματολήπτη και σύστημα υδριδίων, όλα ελεγχόμενα από H/Y.
- Αυτόματη εκκίνηση, τερματισμό λειτουργίας και βελτιστοποίηση του συστήματος.
- Ενιαίο πρόγραμμα λογισμικού μέσω του οποίου ελέγχονται όλες οι λειτουργίες του συστήματος, η ανάπτυξη των μεθόδων, η βαθμονόμηση, η βελτιστοποίηση μερών, η ανάλυση και τα αποτελέσματα.
- Σύστημα ψύξης της γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων και του interface (σύστημα σύνδεσης πλάσματος φασματόμετρου).
- Σύστημα αερίου αργού με αυτόματη εναλλαγή φιαλών και απαγωγό αερίων.
- Πλήρη συμμόρφωση με την μεθοδολογία της US EPA για τις μεθόδους 200.8 και SW 846-6020 ή αντίστοιχες νεότερες εκδόσεις.

Επίσης, γενικά ένα σύστημα πρέπει να ικανοποιεί τις ακόλουθες ειδικές απαιτήσεις :

Α) Εισαγωγή δείγματος:

^{Ψηφιακή} συλλογή Βιβλιοθήκη

 Να περιλαμβάνεται εξωτερικά του θαλάμου του λύχνου σύστημα εισαγωγής δείγματος ανθεκτικό στο υδροφθόριο (HF) και στα υπόλοιπα ανόργανα οξέα (HNO₃, H₂SO₄), αποτελούμενο από εκνεφωτή, θάλαμο εκνέφωσης και εγχυτή από κατάλληλο υλικό.

- Να διαθέτει μια ενσωματωμένη τριών καναλιών περισταλτική αντλία, ελεγχόμενη από ηλεκτρονικό υπολογιστή (Η/Υ) με αυτόματη εκκίνηση και τερματισμό.
- 3. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος να είναι σχεδιασμένο για εύκολη και γρήγορη αντικατάσταση χωρίς την απαίτηση χρήσης ειδικών εργαλείων.

B) Γεννήτρια Ραδιοσυχνοτήτων (RF) και λύχνος πλάσματος:

- Να περιλαμβάνεται γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων τελευταίας τεχνολογίας (στερεάς κατάστασης) που να λειτουργεί σε μια από τις διεθνώς αποδεκτές συχνότητες (27.12 ή 40.68 MHz). Να αιτιολογηθεί αν η χρησιμοποιούμενη συχνότητα επιτρέπει ευκολότερη και πιο αποτελεσματική σύζευξη της γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων με το πλάσμα. Το εύρος λειτουργίας να είναι από 500 έως 1600 Watt τουλάχιστον, ελεγχόμενο ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y) για αυτόματο έλεγχο έναυσης του πλάσματος, του τερματισμού καθώς και της προθέρμανσης του συστήματος.
- 2. Η γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων να είναι τέτοιου τύπου ώστε να αντιδρά στιγμιαία σε κάθε αλλαγή στην σύσταση του δείγματος, πράγμα το οποίο επιτρέπει την εύκολη προσαρμογή του πλάσματος σε αλλαγές του τύπου των δειγμάτων. Σε κάθε περίπτωση οι γεννήτριες πρέπει αποδεδειγμένα να παρέχουν προσαρμογή σε κάθε αλλαγή της σύνθετης αντίστασης (impedance) του πλάσματος στον μικρότερο δυνατό χρόνο.
- 3. Η γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων και το πηνίο πλάσματος να είναι ψυχόμενα.
- 4. Η ανάφλεξη του πλάσματος να επιτυγχάνεται χωρίς να απαιτείται μετακίνηση του πυρσού από την θέση ανάλυσης, έτσι ώστε να μην χάνεται χρόνος με την εκ νέου ευθυγράμμιση του πυρσού σε περίπτωση που το πλάσμα απενεργοποιηθεί ή σταματήσει τυχαία.
- 5. Να υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της θέσης του λύχνου κατά x,y,z , μέσω του λογισμικού, για βελτιστοποίηση της ανάλυσης ανάλογα με το υπόστρωμα (matrix).
- 6. Ο χρήστης να είναι ασφαλής από εκπομπές UV και RF που προέρχονται από το ICP.
- 7. Να περιλαμβάνει τις απαραίτητες δικλείδες ασφαλείας, ώστε να εξασφαλίζεται αυτόματη διακοπή της λειτουργίας του οργάνου σε πιθανή διακοπή ρεύματος, σε πιθανά προβλήματα τροφοδοσίας των αερίων, στην ψύξη και στο κενό. Όλα τα συμβάντα πρέπει να καταγράφονται σε ηλεκτρονικό αρχείο, το οποίο να περιλαμβάνει καταγραφή του συμβάντος, ημερομηνία και ώρα, με δυνατότητα ελέγχου είτε τοπικά ή απομακρυσμένα.

Γ) Σύστημα σύνδεσης πλάσματος – φασματόμετρου:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Να διαθέτει σύστημα σύνδεσης πλάσματος φασματόμετρου με κώνους Νικελίου για την ομαλή μεταφορά των ιόντων από το πλάσμα στο εσωτερικό του φασματόμετρου. Οι κώνοι πρέπει να είναι αρκετά μεγάλης διαμέτρου ώστε να μην φράζουν εύκολα αλλά και αρκετά μικρής διαμέτρου για την αποτελεσματική συγκέντρωση της δέσμης των επιθυμητών ιόντων.
- 2. Να περιλαμβάνονται δύο τουλάχιστον κώνοι δειγματοληψίας που να διασφαλίζουν την προστασία του τετραπόλου από επιμόλυνση και την βαθμιδωτή εισαγωγή της δέσμης των επιθυμητών ιόντων από τις συνθήκες του πλάσματος στο αρχικό κενό. Οι κώνοι να είναι τοποθετημένοι χωρίς την χρήση βιδών και η αφαίρεση / επανατοποθέτησή τους να γίνεται εύκολα και γρήγορα από τον χειριστή.

Δ) Σύστημα εστίασης ιόντων (Ion Focusing System):

- 1. Το σύστημα εστίασης των ιόντων να είναι όσο το δυνατόν πιο απλό για ευκολία στον χειρισμό και την συντήρηση.
- 2. Θα πρέπει να απομακρύνει αποτελεσματικά τα ουδέτερα σωματίδια που εισέρχονται από το πλάσμα καθώς και τα φωτόνια για την προστασία του ανιχνευτή.
- Θα πρέπει να μην περιλαμβάνει υψηλά δυναμικά μεταφοράς και επιτάχυνσης ιόντων για την αποφυγή δημιουργίας νέων ανεπιθύμητων και άγνωστων ιόντων ή και φωτονίων εντός του φασματόμετρου.
- 4. Το σύστημα εστίασης ιόντων και η κυψελίδα συγκρούσεων/δυναμικής αντίδρασης να προστατεύεται από επιμόλυνση.
- Το σύστημα εστίασης ιόντων θα πρέπει να είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να παρέχει μικρό θόρυβο σε όλο το εύρος μαζών.
- 6. Το σύστημα των φακών να είναι εύκολο στην αφαίρεση και τον καθαρισμό, χωρίς κίνδυνο καταστροφής του υψηλού κενού και ο απλός καθαρισμός των φακών να τους επαναφέρει σε πλήρη λειτουργία.

E) Κυψελίδα Συγκρούσεων / Δυναμικής Αντίδρασης (Collision / Dynamic Reaction Cell):

Η κυψελίδα δυναμικής αντίδρασης να είναι αναπόσπαστο μέρος του φασματόμετρου, όλες οι λειτουργίες της να επιλέγονται από τον χρήστη μέσω του λογισμικού και να περιλαμβάνουν τα κάτωθι χαρακτηριστικά:

- Η κυψελίδα, η οποία οπωσδήποτε θα είναι ανάλογης κατασκευής με αυτήν του τετραπόλου, δηλαδή τετράπολο, εξάπολο ή οκτάπολο να μπορεί να σκανάρει τα ιόντα και να λειτουργεί:
 - Κενή ως οδηγός ή/και φίλτρο ιόντων,
 - Με αδρανές αέριο ως κυψελίδα συγκρούσεων,
 - Με δραστικό αέριο ως κυψελίδα Δυναμικής Αντίδρασης.
- Η κυψελίδα να προσφέρει στον χειριστή την δυνατότητα επιλογής εύρους μαζών, με επιλογή ως προς την περιοχή της μάζας και τη διακριτική ικανότητα και σε συνάρτηση με την λειτουργία σάρωσης του τετραπολικού ανιχνευτή-

3. Να υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της ταχύτητας των ιόντων στην είσοδο, στην έξοδο και κατά μήκος της κυψελίδας.

- 4. Να υπάρχει δυνατότητα επιλογής και άλλων αερίων πέραν του υδρογόνου σε λειτουργία αντίδρασης (Reaction). Η ροή και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων του αερίου να ελέγχονται πλήρως από το λογισμικό.
- 5. Να περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητους ρυθμιστές μάζας (Mas Flow Controllers) τουλάχιστον. Οι ρυθμιστές ροής μάζας να μπορούν να λειτουργήσουν ανεξάρτητα και να ελέγχονται από το λογισμικό. Αυτό διασφαλίζει την ευελιξία του συστήματος για ανάλυση όλων των τύπων των δειγμάτων είτε αυτά πρέπει να αναλυθούν σε KED κελί είτε σε DRC
- 6. Το κελί αντίδρασης να είναι γρήγορα εξαεριζόμενο έτσι ώστε να επιτρέπει στο φασματόμετρο να αναλύει ένα δείγμα χωρίς χρήση αερίου στην κυψελίδα, με αδρανές αέριο συγκρούσεων (μέθοδος KED) και με δραστικό αέριο (μέθοδος DRC) κατά την διάρκεια της ανάλυσης του ίδιου δείγματος. Η αλλαγή από κελί συγκρούσεων σε κελί αντίδρασης να γίνεται από το λογισμικό χωρίς καμία επέμβαση του χρήστη στην συνδεσμολογία. Ως αέριο αντίδρασης να μπορεί, κατά προτίμηση, να χρησιμοποιηθεί ακόμη και πυκνή αμμωνία.

Στ) Τετραπολικό φασματόμετρο μάζας και ανιχνευτής ιόντων:

- Οι ράβδοι του τετράπολου φίλτρου μάζας να είναι φτιαγμένοι από κατάλληλο υλικό, αποδεδειγμένα υψηλής ανθεκτικότητας, που να διασφαλίζει την καλύτερη δυνατή σταθερότητα. Να περιγραφεί.
- 2. Εύρος μαζών 5-255 amu ή καλύτερο.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 3. Το τετράπολο θα πρέπει να μπορεί να εκτελέσει μια πλήρη σάρωση (full scan) σε όλο το εύρος της μάζας εντός τουλάχιστον 100ms.
- 4. Η ταχύτητα σάρωσης του τετράπολου να είναι τουλάχιστον 5000 amu/sec σε όλο το εύρος μαζών.
- 5. Το τετράπολο φίλτρο μάζας να μπορεί να λειτουργήσει στα 2 MHz τουλάχιστον για εξαιρετική διακριτική ικανότητα και υψηλή ευαισθησία.
- 6. Να περιλαμβάνεται ανιχνευτής ιόντων τύπου πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων διπλής λειτουργίας.

Ζ) Σύστημα κενού:

- 1. Το σύστημα να διαθέτει σύστημα κενού τριών σταδίων, χρησιμοποιώντας αντλία που να διατηρεί το κενό σε πίεση χαμηλότερη από 1e-5 Torr κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.
- 2. Το σύστημα κενού να περιλαμβάνει βαλβίδα απομόνωσης που να κλείνει αυτόματα σε περίπτωση απενεργοποίησης του πλάσματος ή τυχόν βλάβης.
- 3. Το σύστημα κενού να διαθέτει την δυνατότητα να φθάνει στις συνθήκες κενού στον μικρότερο δυνατό χρόνο. Θα εκτιμηθεί ο μικρότερος χρόνος.
- 4. Σε περίπτωση βλάβης του συστήματος κενού, όλο το σύστημα να τροφοδοτείται από αδρανές αέριο για να διατηρείται η καθαρότητά του.

Η) Επιπλέον, το σύστημα να περιλαμβάνει:

- Αυτόματο δειγματολήπτη με θέσεις για τουλάχιστον 150 φιαλίδια δείγματος των 2 ml.
- Πλήρως ελεγχόμενο από τον Η/Υ σύστημα υδριδίων του ιδίου κατασκευαστή συμβατό και με τον αυτόματο δειγματολήπτη.
- Σύστημα αερίου Αργού με αυτόματη εναλλαγή φιαλών
- Απαγωγό αερίων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

6.2.1.4 Αναλυτικές δυνατότητες – Προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Με την τεχνική ICP-MS πραγματοποιείται μία συνεχής καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος το οποίο αντιστοιχεί για κάθε στοιχείο στο λόγο m / z . Η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων του δείγματος προκύπτει από τις κορυφές του φάσματος, ενώ η ποσοτικοποίηση των δειγμάτων προκύπτει από την ένταση του σήματος. Ακόμα, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ημι-ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Η ποσοτικοποίηση γίνεται σύμφωνα με την εσωτερική ή εξωτερική βαθμονόμηση, με τη χρήση standards. Συγκεκριμένα, η διόρθωση των εσωτερικών σφαλμάτων του οργάνου επιτυγχάνεται με την εσωτερική βαθμονόμηση, ενώ η εξωτερική βαθμονόμηση στηρίζεται στην καταγραφή του φάσματος γνωστής συγκέντρωσης αναλυόμενων standards τα οποία καλύπτουν τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων προς ανάλυση.

6.2.1.5 Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS (σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)

Το ICP-MS (Εικόνα 6.2.1.5.1) παρέχει:

- χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (< ppt)</p>
- τη μεγαλύτερη ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8h
- αποκλειστική δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης
- > ανάλυση σπανίων γαιών
- μηδενικές χημικές παρεμποδίσεις
- τη μεγαλύτερη δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

Το μοναδικό μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί. Τέλος, μπορεί να παρατηρηθούν matrix effects όταν στο υπό ανάλυση δείγμα περιέχονται ευκόλως ιοντιζόμενα στοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 6.2.1.5.1: Όργανο ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass-spectrometry) (Γεωργακόπουλος, 2003) (https://eps.ucsc.edu/research/facilities/geochem-rock.html)

6.2.2 Μέθοδος της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF, X-ray Fluorescence)

Για την παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η μέθοδος FUS-XRF (X-ray Fluorescence after Fusion bead preparation) για την χημική ανάλυση των κύριων στοιχείων Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P και τον προσδιορισμό της τέφρας, του άνθρακα (C), του θείου (S) και της απώλειας πύρωσης (LOI).

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ποιοτική και την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, βιολογικών, γεωλογικών και άλλων δειγμάτων και έτσι επιτυγχάνεται η στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Για να είναι ανιχνεύσιμο ένα στοιχείο πρέπει να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη ή ίση με 10 ppm. Τα στοιχεία που μπορούν να ανιχνευθούν έχουν ατομικό αριθμό από 11 έως 92 (Z=11-92) με το 11 να αντιστοιχεί στο Να και το 92 στο U. Ελαφρύτερα στοιχεία από το B έως το F μπορούν επίσης να ανιχνευτούν.

Η μέθοδος XRF πλεονεκτεί στο γεγονός ότι είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή, ταχεία και εφαρμόζεται σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, έχει χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των δειγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. (Αργυράκη, 2007).
Η αργή λειτουργίας της μεθόδου XRF βασίζεται στις ακτίνες Χ σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. Για να παραχθούν οι ακτίνες Χ, απαιτείται η διέγερση των ατόμων με τη βοήθεια μιας εξωτερικής πηγής με ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Αν η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια μιας συγκεκριμένης εσωτερικής στοιβάδας, τότε απελευθερώνεται το ηλεκτρόνιο της εσωτερικής στοιβάδας και τη θέση του παίρνει ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακά στοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας Χ, προκειμένου να διατηρηθεί η συνολική ενέργεια του συστήματος. Με αυτόν τον τρόπο, εκπέμπεται ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται έχει μικρότερη ενέργεια από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία των ακτίνων Χ που λέγεται φθορίζουσα ακτινοβολία. Αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε εκπεμπόμενο στοιχείο και παρέχει στοιχεία για την σύσταση του δείγματος. (Αργυράκη, 2007). Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που στη συνέχεια ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος. Στη συνέχεια το ενισχυμένο σήμα μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (Η/Υ), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.2.2.1.1. Από την ενέργειά τους προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) και από την έντασή τους η σύσταση του δείγματος (ποσοτική ανάλυση) (Τουρναβίτου, 2014).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

6.2.2.1 Αρχή λειτουργίας

Είναι γνωστό ότι, στα άτομα που είναι σε σταθερή μορφή, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν θέσεις σε συγκεκριμένες ενεργειακά στοιβάδες γύρω από τον πυρήνα που συμβολίζονται με σειρά μειωμένης συγκρατούμενης ενέργειας ως K,L,M, κτλ., ενώ οι αντίστοιχες φασματικές γραμμές των ακτίνων Χ συμβολίζονται ως K,L,M, κτλ. lines. Στην Εικόνα 6.2.2.1.2 απεικονίζονται οι μετακινήσεις των ηλεκτρονίων προκαλούν την εκπομπή των κύριων K και L lines (Αργυράκη, 2007).



Εικόνα 6.2.2.1.1: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου XRF (Καντηράνης και Παπαδοπούλου, 2011) (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo324e/)



Εικόνα 6.2.2.1.2: Οι κύριες Κ και L XRF lines και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που τις προκαλούν (Αργυράκη, 2007) (http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf)

Η πιθανότητα εκπομπής των φασματικών γραμμών K, L, M, κτλ. λέγεται απόδοση φθορισμού (fluorescence yield). Αυτή είναι ανάλογη με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων και μειώνεται για τις στοιβάδες κατά σειρά K> L> M, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.2.2.1.3. (Αργυράκη, 2007).



Εικόνα 6.2.2.1.3: Η απόδοση φθορισμού (ω) των γραμμών φθορισμού Κ, L, M σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων (Αργυράκη, 2007) (http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf)

Υπάρχουν δύο ειδών φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων Χ, αυτά που κάνουν ανάλυση με διαχωρισμό της ενέργειας της ακτινοβολίας (ED) και αυτά που κάνουν την ανάλυση με διαχωρισμό του μήκους κύματος (WD). (Τουρναβίτου, 2014). Γενικότερα, τα φασματόμετρα XRF περιλαμβάνουν μία πηγή διέγερσης και συσκευές κατάλληλες για διαχωρισμό, ανίχνευση και μέτρηση της έντασης των παραγόμενων ακτίνων Χ. Επίσης, για την σωστή λειτουργία της τεχνικής, είναι απαραίτητη η παρουσία ισχυρών πηγών διέγερσης καθώς και ευαίσθητων ανιχνευτών των ακτίνων Χ, γιατί η ένταση των ακτίνων Χ που παράγονται υποδιπλασιάζονται ή υποτριπλασιάζονται σε σχέση με την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης. (Αργυράκη, 2007).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

6.2.2.2 Οργανολογία

Ως διασπορά ορίζεται ο τρόπος διαχωρισμού και μέτρησης των ακτίνων Χ που εκπέμπονται. Επιπρόσθετα, οι πηγές διέγερσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) πηγές ραδιοϊσοτόπων που παράγουν διακεκριμένες γραμμές ακτινοβολίας γ ή Χ και β) πηγές συνεχούς ακτινοβολίας, η οποία παράγεται σε ένα σωλήνα ακτίνων Χ με τη χρήση της κατάλληλης λυχνίας. Τα φασματόμετρα τύπου WDXRF χρησιμοποιούν μόνο σωλήνες ακτίνων Χ, ενώ τα ED μπορούν να χρησιμοποιήσουν και τις δύο κατηγορίες πηγών διέγερσης. Τα βασικότερα μέρη των οργάνων WDXRF και EDXRF απεικονίζονται στην Εικόνα 6.2.2.2.1. (Αργυράκη, 2007).



Εικόνα 6.2.2.2.1: Διαγραμματική διάταξη των φασματόμετρων EDXRF και WDXRF (Αργυράκη, 2007) (http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis an geoch.pdf)

Η λυχνία των ακτίνων X είναι υπεύθυνη για την εκπομπή των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών των στοιχείων του δείγματος και αποτελείται από μία άνοδο από επιλεγμένο μεταλλικό στοιχείο (Cr, Mo, W, κλπ.). Κατόπιν, οι φασματικές γραμμές διαχωρίζονται και δημιουργούν το φάσμα της ανάλυσης. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι τα φασματόμετρα WDXRF χρησιμοποιούν φυσικούς ή συνθετικούς κρυστάλλους για την διάκριση του μήκους κύματος εκπομπής των δευτερογενών ακτίνων X, σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg. Έπειτα, για τη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται ένας ή περισσότεροι ανιχνευτές που μπορεί να είναι είτε αναλογικοί ροής αερίου είτε σπινθηρισμού για τη μέτρηση εντάσεως ακτίνων X με υψηλά ή χαμηλά μήκη κύματος, αντίστοιχα.

Τα φασματόμετρα τύπου EDXRF έχουν έναν ανιχνευτή ενέργειας σε στερεά κατάσταση, ο οποίος έχει την ικανότητα να διαχωρίζει και να ανιχνεύει όλες τις εκπεμπόμενες ακτίνες X του αναλυόμενου δείγματος. Αυτοί οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης περιέχουν συνήθως ημιαγωγούς Si (Li), HgI₂ και διόδους πυριτίου. Οι ανιχνευτές Si (Li) είναι οι πιο αποτελεσματικοί, γιατί μπορούν να ανιχνεύουν τα φωτόνια των ακτίνων X τα οποία διοχετεύονται σε ένα πολυκάναλο αναλυτή (MCA- multichannel analyzer) και εκεί πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της έντασης της ακτινοβολίας. Επιπλέον, αυτά τα φασματόμετρα είναι πιο ευαίσθητα σε σχέση με τα WDXRF, αφού μπορούν να χρησιμοποιήσουν για τη λειτουργία τους πηγές διέγερσης μικρότερης ενέργειας, όπως πηγές ραδιοϊσοτόπων. Οι πιο συνηθισμένες πηγές ραδιοϊσοτόπων της μεθόδου XRF είναι ο ⁵⁵Fe για τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων με ατομικό αριθμό 20 έως 42 και το ²⁴¹Am για τον προσδιορισμό στοιχείων με ατομικό αριθμό 47-58. (Αργυράκη, 2007).

6.2.2.3 Προετοιμασία του δείγματος για τη μέθοδο XRF

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το προς ανάλυση δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του υλικού που πρόκειται να αναλυθεί και να είναι ομογενές σε όλη την έκτασή του. Επίσης, η επιφάνειά του πρέπει να είναι λεία, επίπεδη και χωρίς ανωμαλίες, ενώ τα αναλυόμενα δείγματα έχουν τη μορφή δίσκων (pellet) με διάμετρο που κυμαίνεται από 20 έως 50 mm. Μάλιστα, οι επιφάνειες των δισκίων πρέπει να είναι τελείως επίπεδες, επειδή οι δευτερογενείς ακτίνες X των ελαφριών στοιχείων εκπέμπονται από τα πρώτα μm της επιφάνειας του δείγματος. Όσον αφορά το πάχος του δείγματος, αυτό πρέπει να είναι τόσο ώστε να απορροφάται όλη η προσπίπτουσα δέσμη. Συγκεκριμένα, για τα βαριά στοιχεία μερικά mm είναι αρκετά, ενώ για τα ελαφριά στοιχεία απαιτείται πάχος 30-40 mm. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι σε δείγματα πετρωμάτων, το υλικό πρέπει να κονιοποιηθεί πολύ καλά και στη συνέχεια με την εφαρμογή πίεσης παίρνει τη μορφή δίσκου (pressed pellet). Στα δισκία σκόνης μετρούνται τα ιχνοστοιχεία του δείγματος.

Αρχικά, αναμιγνύονται 5 g κονιοποιημένου δείγματος μαζί με 0,5 g ρητίνης τα οποία ανακατεύονται σε ειδική συσκευή, μέχρι να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Κατόπιν, με τη χρήση γουδιού από αχάτη, σχηματίζεται ο δίσκος (pellet) που με την επίδραση φορτίου υδραυλικής πρέσας 20 τόνων, δημιουργεί ένα στερεό πεπιεσμένο δίσκο (pressed pellet). Το δείγμα πρέπει να είναι κάτω από 74 μm. Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία, εκεί κατασκευάζονται υαλοποιημένα δισκία (fused beads). Σε αυτή την περίπτωση, η σκόνη αναμειγνύεται συνήθως με βορικές ενώσεις του Li (ειδικά αντιδραστήρια) και τήκεται σε ειδικές συσκευές κάτω από θερμοκρασίες 1100-1200° C. Έτσι δημιουργείται ένα ομογενές υαλοποιημένο δισκίο. (Καντηράνης και Παπαδοπούλου, 2011). 6.2.2.4 Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης XRF

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τμήμα Γεωλογίας

ΔΠΘ			
Antio	Πίνακας 6.2.2.4.1	: Μεθοδολογία της XI	RF (Αργυράκη, 2007)

Δράση	Διαδικασία
Προετοιμασία	 Ποιοτική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων Επιλογή κατάλληλων standard βαθμονόμησης, παρόμοιας σύστασης με τα αναλυόμενα δείγματα Προετοιμασία παρασκευασμάτων δειγμάτων και standard με ανάλογο τρόπο
Μέτρηση	 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων στα δείγματα και standards υπό τις ίδιες συνθήκες
Επεξεργασία αποτελεσμάτων	 Ανάλυση του φάσματος και προσδιορισμός της έντασης της ακτινοβολίας κάθε στοιχείου Βαθμονόμηση Υπολογισμός συγκεντρώσεων στα άγνωστα δείγματα Έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων

Χρησιμοποιώντας την σχέση Ci= Ki Ii Mi γίνεται η μετατροπή της μετρούμενης έντασης της ακτινοβολίας (Ii) σε τιμές συγκέντρωσης (Ci) για ένα υποθετικό στοιχείο (i), όπου Ki είναι ο παράγοντας ευαισθησίας ο οποίος εξαρτάται από παραμέτρους του οργάνου και φυσικές σταθερές του προσδιοριζόμενου στοιχείου και Mi είναι ένας παράγοντας διόρθωσης ο οποίος σχετίζεται με την απορρόφηση και την ενίσχυση της πρωτογενούς και της δευτερογενούς ακτινοβολίας X. Με τη χρήση κατάλληλων αναλυτικών standards, υπολογίζονται οι παράγοντες Ki και Mi. Ωστόσο, το αποτέλεσμα της μέτρησης μπορεί να επηρεαστεί από παρεμποδίσεις μήτρας (matrix interferences) που συνδέονται με φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος όπως την κοκκομετρία, την ορυκτολογία και τη χημική σύσταση. (Αργυράκη, 2007).

7. Ιχνοστοιχεία – Επικινδυνότητα και περιβαλλοντική τους σημασία

Ως ιχνοστοιχεία ονομάζονται τα στοιχεία των οποίων η περιεκτικότητα στον άνθρακα είναι <0,02 % (<200 ppm). Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στον άνθρακα επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως ο εμπλουτισμός κατά την αποσύνθεση, η καταβύθιση των οργανικών συστατικών, η ιζηματογένεση και διαγένεση, η ενανθράκωση και η δημιουργία νέων ορυκτών. Ωστόσο, η μεταβολή των ιχνοστοιχείων σε λιγνιτοφόρα στρώματα επηρεάζεται από γεωλογικούς παράγοντες, όπως η φύση του πετρώματος, η υδρολογία της περιοχής, οι κλιματικές συνθήκες, η γεωχημεία των γειτονικών πετρωμάτων, η έκπλυση των πετρωμάτων της λεκάνης ιζηματογένεσης και η έκπλυση των λιγνιτοφόρων ή ανθρακοφόρων στοιβάδων από πάνω και από κάτω.

Ως πιθανώς τοξικά ιχνοστοιχεία (PPTE-Potentially Toxic Trace Elements) ορίζονται τα στοιχεία As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, U, Zn, Th, Sr, U, Zr, Th, Sr,

V και ο χαρακτηρισμός τους συνδέεται με τον τύπο, την περιεκτικότητα και τρόπο σύνδεσής τους με τον άνθρακα. (Γεωργακόπουλος,2003).

Αρσενικό (As)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το αρσενικό (As) έχει ατομικό αριθμό 33, ατομική μάζα 75 και ανήκει στην 15η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα μαζί με τα στοιχεία N, P, Sb, Bi. Έχει τρεις καταστάσεις οξείδωσης (-3, +3, +5), ένα φυσικό σταθερό ισότοπο (⁷⁵As) και ταιριάζει αρκετά με την γεωχημική συμπεριφορά του αντιμονίου (Sb).

Είναι χαλκόφιλο στοιχείο και συνδέεται κατά βάση με θειούχα, αρσενικούχα ορυκτά, η προσμίξεις των δύο προηγουμένων, παρά με το οξυγόνο ή το πυρίτιο. Η πιο διαδεδομένη μορφή του είναι ο αρσενοπυρίτης (FeAsS) ενώ οι λιγότερο γνωστές μορφές του περιλαμβάνουν τον αρσενολίτη (As2O3), μιμητίτη (AsO4), κόκκινη (AsS) και κίτρινη (As2S3) σανδαράχη, ολιβενίτη (Cu2OHAsO4), κοβάλτιο (CoAsS), λογελίτη (FeAsS), και εναργίτη (Cu3AsS4). Επίσης, το αρσενικό μπορεί να αντικαταστήσει το Fe³⁺ ή το Al³⁺ στα πρωτογενή πυριτικά ορυκτά και εμφανίζεται ως επουσιώδες στοιχείο στον σιδηροπυρίτη, γαληνίτη και σφαλερίτη. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Υπολογίζεται πως η περιεκτικότητα του αρσενικού στον φλοιό της Γης φθάνει περίπου τα 5 γραμμάρια ανά τόνο (5 g/t). Η μέση περιεκτικότητά του στο γήινο φλοιό είναι 1,0 ppm και στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι 1,8 ppm (ή mg/kg). Συγκεκριμένα, αναφέρεται 1 ppm για υπερβασικά πετρώματα, 2 ppm για τα βασαλτικά και 1,5-1,9 ppm για τους γρανίτες. (Mielke, 1979). Επίσης, στους αργιλικούς σχιστόλιθους το αρσενικό έχει μία μέση περιεκτικότητα της τάξης των 13 ppm, ενώ οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του εντοπίζονται στα φωσφορικά ιζήματα (περίπου 20 ppm). Μάλιστα, η συνολική μέση τιμή του As για διαφορετικά εδάφη υπολογίζεται σε 6,83 mg/kg, ενώ και οι λιγνίτες μπορεί να περιέχουν επίσης μεγάλες ποσότητες αρσενικού. Εκτός απ' αυτά, τα εδάφη θειικού οξέος συσσωρεύουν υψηλό ποσοστό As μέχρι 30-50 ppm σε χαμηλότερους ορίζοντες Συνήθως, χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού βρίσκονται σε αμμώδη εδάφη και ιδιαίτερα σε εκείνα που προέρχονται από γρανίτες, ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται συχνότερα με αλλουβιακά εδάφη. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο του As στα εδάφη προτείνεται ως 15 ppm. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Τα είδη του αρσενικού καθορίζονται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και το pH. Στα νερά εδάφους επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, ενώ στα νερά επιφανείας κυριαρχούν οξειδωτικές συνθήκες. Γενικά, το υδροξείδιο του σιδήρου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της συγκέντρωσης του As σε εδάφη και διαλύματα εδάφους. Οι ενώσεις του αρσενικού είναι ευδιάλυτες, ωστόσο η μετακίνησή του περιορίζεται εξαιτίας της μεγάλης προσρόφησης από τα αργιλικά ορυκτά, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό. Σε συνθήκες όξινου pH, η προσρόφηση του As από τα οξείδια σιδήρου πραγματοποιείται γρηγορότερα και με τον τρόπο αυτό το αρσενικό διαφεύγει επιλεκτικά από τα όξινα ρευστά. (Reeder et al., 2006).

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που σχετίζονται με το αρσενικό ρυπαίνουν το περιβάλλον προκύπτουν από την καύση του άνθρακα και του λιγνίτη, από την παραγωγή χάλυβα κα τσιμέντου, τις διαδικασίες φρύξης και τήξης των θειούχων μεταλλευμάτων, τις γεωθερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και τη χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το αρσενικό έχει μεγάλη τοξικότητα που εξαρτάται από το σθένος του (As³⁺ ή As⁵⁺), την ένωση που σχηματίζεται και την ποσότητα πρόσληψης. Η μακροχρόνια έκθεση σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει καρδιαγγειακά νοσήματα, καρκίνο του πνεύμονα και του δέρματος, γαστρεντερικά προβλήματα, επιδράσεις στο αιμοποιητικό και νευρικό σύστημα, κίρρωση του ήπατος, αναπτυξιακά προβλήματα και προβλήματα αναπαραγωγής. (Fergusson, 1990).

Βηρύλλος (Be)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η βήρυλλος (Be) ανήκει στις αλκαλικές γαίες του Περιοδικού Πίνακα (2η ομάδα), έχει ατομικό αριθμό 4 και αριθμό οξείδωσης (+2) και επίσης διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο (⁹Be). Ως κεραμικό, έχει καλή ηλεκτρική μόνωση και η απορρόφηση θερμότητας το καθιστά πολύτιμο στις βιομηχανίες. (Merian E. et al.,2004).

Θεωρείται λιθόφιλο στοιχείο και τα πιο συνηθισμένα ορυκτά της είναι η βήρυλλος (Al₂Be₃Si₆O₁₈), ο βερτρανδίτης [Be₄Si₂O₇(OH)₂], η χρυσοβήρυλλος (Al₂BeO₄) και ο φαινακίτης (Be₂SiO₄). Ωστόσο, τα ορυκτά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση βηρύλλου είναι οι μαρμαρυγίες. (Wedepohl, 1978).

Η γεωχημική συμπεριφορά της βηρύλλου ταιριάζει αρκετά με αυτήν του αργιλίου και μπορεί να αποτελέσει υποκατάστατο του Al στα κρυσταλλικά πλέγματα των ορυκτών. Συνδέεται κυρίως με ορυκτά της αργίλου (ισχυρός δεσμός με μοντμοριλλονιτικές αργίλους) παρά με οργανικό υλικό. Η βήρυλλος απομακρύνεται εύκολα από τα όξινα διαλύματα και η διαλυτότητά της αυξάνεται με την μείωση του pH. Σε αλκαλικό περιβάλλον, σχηματίζει σύμπλοκα ανιόντα και στα όξινα δασικά εδάφη είναι ευδιάλυτο, ενώ στα σχηματιζόμενα από χημική διάβρωση διαλύματα, τα ορυκτά της Be είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτα. (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Η περιεκτικότητα της βηρύλλου στον φλοιό της γης είναι κατά μέσο όρο 3 ppm. Τα όξινα ηφαιστειακά πετρώματα και τα αργιλικά ιζήματα εμφανίζουν περιεκτικότητες σε βηρύλλο μέχρι και 6 ppm. Οι γρανίτες και οι γνεύσιοι περιέχουν από 2 έως 5 ppm Be, ενώ οι βασάλτες και οι γάββροι από 0,3 έως 1 ppm Be. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Στα ιζηματογενή πετρώματα, η παρουσία βηρύλλου που κυμαίνεται μεταξύ 1-5 ppm υποδηλώνει την ύπαρξη μαρμαρυγιών και δευτερογενών αργίλων. Επίσης, με την αποσάθρωση των αλκαλικών πετρωμάτων σχηματίζονται αργιλικά ορυκτά που μπορεί να περιέχουν μέχρι και 100 ppm Be. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι οι λιγνίτες και οι γαιάνθρακες εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες σε Be (Reimann and Caritat, 1998). Μάλιστα, η οργανική ύλη παρουσιάζει μια σημαντική ικανότητα απορρόφησης του Be και συνεπώς οι συγκεντρώσεις του σε άνθρακα ποικίλλουν ευρέως από 11 έως 330 ppm και κατά μέσο όρο σε 2,5 ppm . Το αργό πετρέλαιο μπορεί να περιέχει από 0.0005 έως 0.5 ppm Be, ανάλογα με τοπικές γεωχημικές συνθήκες. Τέλος, η μέση περιεκτικότητα της βηρύλλου στα εδάφη παγκοσμίως κυμαίνεται από 0,92 έως 2,0 ppm (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τη βήρυλλο έχει ανθρωπογενή προέλευση, καθώς εμφανίζεται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Χρησιμοποιείται κυρίως ως σκληρυντής σε ορισμένα κράματα, όπως το κράμα χαλκού-βηρύλλου (Cu-Be) το οποίο βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή καλουπιών για πλαστικές ύλες. Τα κράματα του είναι ταυτόχρονα ελαφριά και δύσκαμπτα, αντιστέκονται στη θερμότητα και διαθέτουν μικρό συντελεστή διαστολής. Επίσης, ενσωματώνεται σε ορισμένα ειδικά κράματα και συναντάται στα μπαστούνια του γκολφ, τα ελατήρια ρολογιών, τα γυροσκόπια, καθώς και σε διάφορες αεροδιαστημικές εφαρμογές. Εκτός απ' αυτά, το οξείδιο του βηρυλλίου χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην ηλεκτρονική, σε ιδιαίτερα υψηλή συχνότητα, αφού είναι καλός μονωτής (μικρές διηλεκτρικές απώλειες) και έτσι εξασφαλίζει μια ισχυρή θερμική αγωγιμότητα. Χρησιμεύει επομένως, μαζί με σιλικόνες, ως υλικό ψύξης. Τέλος, η βήρυλλος παρουσιάζει εφαρμογές και στη βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας για την κατασκευή πυρηνικών όπλων (Merian E. et al., 2004).

Η βήρυλλος είναι ένα από τα πιο γνωστά τοξικά μέταλλα. Ενώ δεν είναι τοξικό με κατάποση, η εισπνοή βηρύλλου μπορεί να προκαλέσει οξεία τραχειοβρογχίτιδα / πνευμονία

σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μια χρόνια υπερευαισθησία που μπορεί να εξελιχθεί σε κοκκιωμάτωση και δερματικές παθήσεις. Ακόμα, από την εισπνοή βηρύλλου εμφανίζονται βλάβες σε πνεύμονα, ήπαρ, οστά και νεφρά. (Merian E. et al., 2004). Μάλιστα, η βήρυλλος έχει καταταχθεί στην ομάδα B1 των πιθανών καρκινογόνων στοιχείων. (USEPA, 1987).

Κάδμιο (Cd)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το κάδμιο (Cd) ανήκει στην 12η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα μαζί με τον Zn με τον οποίο έχουν παρόμοια χημική συμπεριφορά και τον Hg, κατατάσσεται στα στοιχεία μετάπτωσης. Έχει αριθμό οξείδωσης (+2), ατομικό αριθμό 48, ατομική μάζα 112 και φέρει 8 ισότοπα (¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁷Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd μέχρι και ¹¹⁶Cd).

Είναι χαλκόφιλο στοιχείο και αποτελεί υποκατάστατο των στοιχείων Zn, Pb, Cu και Ηg κυρίως στα θειούχα ορυκτά. Αν και το Cd έχει το ίδιο σθένος και την ίδια ιονική ακτίνα με το Ca, δεν το υποκαθιστά σε μέταλλα. Στον σφαλερίτη, οι περιεκτικότητες του Cd κυμαίνονται μεταξύ 0,02-1,5 % . Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά του είναι ο γκρινοκίτης (CdS) και ο μοντεπονίτης (CdO), ωστόσο σπάνια συμμετέχει από μόνο του στον σχηματισμό τους. Επίσης, το κάδμιο συνιστά δείκτη για την παρουσία θειούχας μεταλλοφορίας και έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζει χημική συγγένεια με οργανικό υλικό και συγκεκριμένους τύπους γαιάνθρακα, τύρφης και αργού πετρελαίου. (Reimann and Caritat, 1998).

Η μέση σύσταση του καδμίου στον φλοιό της Γης είναι 0,2 ppm και η μέση παγκόσμια συγκέντρωση Cd του εδάφους εκτιμάται σε 0,41 ppm. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cd έχουν εμφανιστεί σε αργιλικούς σχιστόλιθους (0,8 ppm), κυρίως σε οργανικά ιζήματα, φωσφορίτες και θαλάσσιους κόνδυλους Mn, ενώ χαμηλότερες τιμές έχουν παρατηρηθεί στα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, σε ψαμμίτες και σε ασβεστόλιθους. Το μέταλλο εμφανίζεται σπάνια στη φύση σε καθαρή μορφή. (Fergusson, 1990).

Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι όσο πιο χαμηλό είναι το pH, τόσο πιο ευκίνητο είναι το κάδμιο και η κινητικότητά του περιορίζεται σε ιζήματα και σε ανθρακικά εδάφη. Επίσης, καθίσταται δυσκίνητο σε αλκαλικά εδάφη. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η διαλυτότητα του Cd στο έδαφος πραγματοποιείται όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ 4 και 4,5. Προσροφάται από την άργιλο και τα υδροξείδια του σιδήρου και μπορεί να παρατηρηθεί συγκαθίζησή του με τα οξείδια του Mn (Bowen, 1982).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το κάδμιο προέρχεται κυρίως από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι στις μπαταρίες Ni-Cd, στα κράματα, στις μεταλλουργίες και στα πλαστικά καθώς και σαν σταθεροποιητές. Επίσης, τα φωσφορικά λιπάσματα μπορεί να περιέχουν από 5 έως 100 ppm Cd και η ιλύς επεξεργασίας λύματος μπορεί να έχει συγκέντρωση σε Cd μέχρι και 300 ppm. Μάλιστα, επειδή τα σεληνίδια και τα τελλουρίδια του καδμίου είναι ημιαγωγοί, η χρήση του επεκτείνεται και στην ηλεκτρονιακή βιομηχανία. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Έχει παρατηρηθεί ότι το κάδμιο είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της τροφής και μπορεί να προκαλέσει νεφροτοξικότητα καθώς και αναιμία, δύσπνοια, ηπατοπάθειες, εσωτερική αιμορραγία και πονοκεφάλους. Η επιτρεπόμενη πρόσληψη του Cd υπολογίζεται σε 55-70 μg ημερησίως με βάση τον Παγκόσμιο οργανισμό Υγείας. (Merian E. et al., 2004). Το κοβάλτιο (Co) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 27, ατομική μάζα 59, φέρει δύο καταστάσεις οξείδωσης (+2, +3) και ένα φυσικό ισότοπο (⁵⁹Co). Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης στην 9η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα μαζί με το ρόδιο και το ιρίδιο.

Εμφανίζει χαλκόφιλες και σιδηρόφιλες ιδιότητες. Τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του είναι ο κοβαλτίτης (CoAsS) και ο σκαττερουσίτης [(Co, Ni) As₃]. Επίσης, είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο και δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση. Συναντάται υπό μορφή σουλφιδίων και αρσενιδίων μαζί με άλλα μεταλλεύματα και εμφανίζεται ως επουσιώδες στοιχείο στον ολιβίνη, πυρόξενο, αμφίβολο, μαρμαρυγία, σφαλερίτη και γρανάτη. Ακόμα, είναι πιθανό να σχηματίσει μέταλλα με S, As και Se. Γεωχημικά, εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του Fe και του Mn.

Η μέση σύσταση του κοβαλτίου στον φλοιό της Γης φτάνει μέχρι και 200 ppm. Συγκεκριμένα, στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό η μέση συγκέντρωσή του αντιστοιχεί σε 29 ppm και στον ηπειρωτικό φλοιό φτάνει τα 10 ppm. Η παγκόσμια μέση τιμή του Co σε επιφανειακά εδάφη υπολογίζεται σε 10 ppm. Συνήθως, τα υψηλότερα επίπεδα Co εντοπίζονται σε βαριά αργιλώδη εδάφη (Cambisols) και μερικές φορές, σε οργανικά εδάφη (Histosols). Επιπλέον, η συγκέντρωση του Co και η κατανομή του στα εδάφη εξαρτάται επίσης από τις διεργασίες σχηματισμού του εδάφους και κατά συνέπεια διαφέρει σε εδάφη διαφόρων κλιματικών ζωνών. Συνήθως, παρατηρούνται υψηλότερες περιεκτικότητες Co σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Για τα υπερβασικά πετρώματα έχουν αναφερθεί περιεκτικότητες σε Co που αντιστοιχούν σε 150 ppm, σε βασάλτες 48 ppm, σε γρανίτες 1-7 ppm και σε συηνίτες 1 ppm. (Mielke, 1979). Ο χαλαζίας και οι άστριοι περιέχουν αρκετά χαμηλές ποσότητες Co το οποίο μαζί με το Cr και το Ni αποτελούν δείκτες για τα βασικά πετρώματα (Reeder et al., 2006).

Κατά τη διάρκεια των διεργασιών διάβρωσης, το κοβάλτιο είναι ασταθές και απορροφάται από ένυδρα οξείδια. Στα εδάφη, είναι πολύ ευκίνητο κάτω από συνθήκες οξειδωτικές. Η προσρόφησή του μπορεί να γίνει από οξείδια Fe και Mn, καθώς και από το οργανικό υλικό με τη μορφή χουμικών ενώσεων. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

γρησιμοποιείται μεγαλύτερο μέρος του Co για ειδικά То κράματα που χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηγανίες, όπως για αντικαταστάσεις γοφών και γονάτων, καθώς και σε προσθετικές στα δόντια. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες τύπου NiCd (νικελίου-καδμίου) και NiMH (μεταϋδριδίου του νικελίου) περιέχουν επίσης ποσότητες κοβαλτίου. σημαντικές Εκτός απ' αυτά, χρησιμοποιείται και στη φαρμακοβιομηχανία για ιατρικά και κτηνιατρικά φάρμακα. Ωστόσο, οι κυριότερες πηγές κοβαλτίου από τις δραστηριότητες του ανθρώπου αφορούν την καύση γαιάνθρακα και λιγνίτη, καθώς και η χρήση λιπασμάτων. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το κοβάλτιο αποτελεί βασικό στοιχείο για τους οργανισμούς, αφού συνδέεται με τη βιταμίνη B12. Ωστόσο, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 25 mg ημερησίως, είναι τοξικό για τον άνθρωπο, ενώ μπορεί να προκαλέσει και αναιμία. (Reeder et al., 2006).

Χρώμιο (Cr)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τμήμα Γεωλογίας

Κοβάλτιο (Co)

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της 6ης ομάδας και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης μαζί με το Mo και το W. Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομική μάζα 52, φέρει δύο καταστάσεις οξείδωσης και τέσσερα ισότοπα (50 Cr, 52 Cr, 53 Cr, 54 Cr).

Αποτελεί λιθόφιλο στοιχείο και το βασικότερο ορυκτό του αποτελεί ο χρωμίτης (FeCr₂O₄). Συναντάται και ως επουσιώδες σε γρανάτη, αμφίβολο, σπινέλλιο και πυρόξενο, ενώ μπορεί να αντικαταστήσει τα στοιχεία του Fe και του Al. Όλα τα ορυκτά του Cr είναι ανθεκτικά στη χημική αποσάθρωση και συνήθως συγκεντρώνονται σε διαφορετικούς τύπους

κοιτασμάτων και διεισδύσεων. Αποτελεί δείκτη (μαζί με το Ni) για τα υπερβασικά πετρώματα και συνδέεται γεωχημικά με το Fe και το Mn. Κατά τη διαδικασία της αποσάθρωσης το Cr³⁺, συμπεριφέρεται σαν το Fe³⁺ και το Al³⁺ και συσσωρεύεται στα δευτερογενή οξείδια και στους αργίλους.

Η μέση περιεκτικότητα του Cr στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι 100 ppm. Έχει παρατηρηθεί υψηλή συγκέντρωση του Cr σε ιζηματογενή πετρώματα και αργιλικά ιζήματα. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Οι αργιλικοί σχιστόλιθοι παρουσιάζουν συγκεντρώσεις σε Cr που ανέρχεται στα 90 ppm, οι σχιστόλιθοι σε 35 ppm και οι ασβεστόλιθοι σε 11 ppm. Επίσης, στα υπερβασικά πετρώματα, η περιεκτικότητα σε χρώμιο κυμαίνεται από 1000-3000 ppm, σε βασάλτες 170 ppm και σε γρανίτες 4-22 ppm. Αξίζει να αναφερθεί ακόμα, ότι τα εδάφη που αναπτύσσονται από σερπεντίνες είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε χρώμιο (μερικές φορές πάνω από 100000 ppm). (Mielke, 1979). Ο Salbador-Blanes (2006) τόνισε της επίδραση της γεωλογικής προέλευσης των αποσαθρωμένων πετρωμάτων στην κατανομή του χρωμίου στα εδάφη. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση Cr στα αποσαθρωμένα πετρώματα (16–355 ppm) σε σχέση με το επιφανειακό έδαφος (31–129 ppm). Η παγκόσμια μέση περιεκτικότητα σε Cr του εδάφους σε εδάφη έχει καθοριστεί ως 60 mg / kg. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Σε μέτριες οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, παρατηρείται χαμηλή κινητικότητα του Cr. Συγκεκριμένα, το Cr^{3+} είναι ελαφρώς ευκίνητο σε πολύ όξινες συνθήκες και οι ενώσεις του θεωρούνται πολύ σταθερές στα εδάφη. Από την άλλη, το Cr^{6+} είναι πολύ ασταθές στα εδάφη και κινητοποιείται εύκολα τόσο σε όξινα όσο και αλκαλικά εδάφη. Στο έδαφος, η συμπεριφορά του Cr καθορίζεται από το pH που ρυθμίζει αν θα προσροφηθεί το pH από τις αργίλους, το Eh και την οργανική ουσία. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το χρώμιο χρησιμοποιείται στα κράματα του χάλυβα και στην επιχρωμίωση λόγω της μεγάλης αντοχής του στη διάβρωση. Επίσης, χρησιμοποιείται για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών, καθώς και στη χημική βιομηχανία για την κατασκευή χρωμάτων, την επεξεργασία του δέρματος, για επιχρωμιώσεις άλλων μετάλλων, στη φωτογραφική τέχνη, στις γεωτρήσεις, στις βαφές, στις χρωστικές ουσίες, ως καταλύτης και οξεδωτικά μέσα. Κατά τη βυρσοδεψία και την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, απελευθερώνονται ανιόντα Cr⁶⁺ που είναι ευδιάλυτα και δηλητηριώδη. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το χρώμιο συμβάλλει στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών κα των υδατανθράκων και διαδραματίζει βασικό ρόλο στην παραγωγή ινσουλίνης, ωστόσο το Cr^{6+} είναι τοξικό για τους οργανισμούς. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ, στα νεφρά και στο αναπνευστικό σύστημα, εσωτερική αιμορραγία και δερματίτιδα και καρκίνο των πνευμόνων. Επίσης, αυτή η μορφή του χρωμίου μπορεί να προκαλέσει εμβρυικές δυσμορφίες και προβλήματα αναπαραγωγής. (Guertin, 2006). Το ανώτατο όριο επιτρεπόμενο όριο του Cr για το πόσιμο νερό με βάση τον Παγκόσμιο οργανισμό Υγείας υπολογίζεται σε 50 μg ανά λίτρο (WHO, 1996).

Θόριο (Th)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το θόριο (Th) είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 90 και ανήκει στην ομάδα των ακτινίδων. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει στοιχεία με ατομικό αριθμό 89 μέχρι 103. Η ατομική του μάζα είναι 232 και παρουσιάζει πολλές καταστάσεις οξείδωσης με την πιο κύρια να είναι η +4. Διαθέτει ένα φυσικό ισότοπο (¹³²Th). Αναφορικά με τις χημικές του ιδιότητες, μοιάζει αρκετά με το U, το Ce και το Zr.

Αποτελεί λιθόφιλο στοιχείο και τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του είναι ο μοναζίτης [(Ce,La,Nd.Th) (PO₄,SiO₄)], ο θορίτης (ThSiO₄) και ο θοριανίτης (ThO₂). Συμμετέχει περισσότερο στη σύσταση του φλοιού παρά στη σύσταση του μανδύα και των μετεωριτών.

Ορυκτά όπως το ζιρκόνιο, ο ουρανίτης, ο απατίτης, ο αλλανίτης και το επίδοτο συνοδεύουν συχνά το θόριο.

Η μέση σύσταση του Th στον φλοιό της Γης υπολογίζεται σε περίπου 3,6-9,6 ppm. Συγκεκριμένα, το Th παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα όξινα πυριγενή πετρώματα (10-23 ppm) σε σχέση με τα βασικά πετρώματα (1-4 ppm). Επίσης, οι ψαμμίτες και οι ασβεστόλιθοι εμφανίζουν χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Th, ενώ οι αργιλικοί σχιστόλιθοι έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το θόριο έχει χαμηλή κινητικότητα και εξαρτάται από τη δημιουργία του Th^{4+} , το οποίο καθορίζει τη διαλυτότητα σε διάφορες τιμές pH. Τα ορυκτά του είναι ανθεκτικά στην αποσάθρωση. Επιπλέον, η κινητικότητα του Th μπορεί να μειωθεί από την απορρόφησή του από το οργανικό υλικό και τις αργίλους, καθώς και από τους σχηματισμούς που συμμετέχει. (Kabbata-Pendias, 2007).

Οι βασικότερες πηγές Th από ανθρώπινη δραστηριότητα, προέρχονται από τα μεταλλεία U, την καύση ορυκτών καυσίμων και τα φωσφορικά λιπάσματα, καθώς και από εφαρμογές των πυρηνικών εργοστασίων. Ακόμα, το θόριο μπορεί να εφαρμοστεί ως προσθετικό στοιχείο στα κράματα.

Το Th είναι πολύ επικίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου, αφού πρόκειται για ένα ραδιενεργό στοιχείο. Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στον πνεύμονα και καρκίνο στο πάγκρεας και στα οστά. Δεν πρέπει να προσλαμβάνεται καθόλου από τον ανθρώπινο οργανισμό. (Tulsidas H., 2004).

Ουράνιο (U)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το ουράνιο (U) είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των ακτινίδων. Έχει ατομικό αριθμό 92 και ατομική μάζα 238. Παρουσιάζει πολλές καταστάσεις οξείδωσης από +2 έως +6. Είναι παρών στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της Γης. Οι χημικές ιδιότητες του ουρανίου μοιάζουν με εκείνες των στοιχείων των σπάνιων γαιών και μπορεί να τις αντικαταστήσει σε ορισμένα ορυκτά. (Merian E. et al., 2004).

Θεωρείται λιθόφιλο στοιχείο και τα βασικότερα ορυκτά του είναι ο ουρανίτης (UO_2) , ο μπραννερίτης $[(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)2O_6]$ και ο οκαρνοτίτης $(K_2(UO_2)_2(VO_4)2.3H2O)$.

Με βάση τους Kabata-Pendias (2007), η μέση σύσταση του U στον φλοιό της Γης αντιστοιχεί σε 0,9-1,7 ppm, ωστόσο έχει αναφερθεί και μία μέση συγκέντρωση στα 2,3 ppm (Mielke, 1979). Πιο συγκεκριμένα, εντοπίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις U στα όξινα πυριγενή πετρώματα (2,5-6 ppm), σε σχέση με τα βασικά όπου οι συγκεντρώσεις U είναι χαμηλότερες (0,3-1 ppm). (Kabata-Pendias, 1984). Επίσης, αναφορικά με τα ιζηματογενή πετρώματα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις U παρατηρούνται στους σχιστόλιθους (3,7 ppm), στα αργιλικά ιζήματα καθώς και σε ιζήματα με οργανικό υλικό (άνθρακες, 2,2 ppm). (Mielke, 1979).

Αξίζει να αναφερθεί ακόμα, ότι τα οξείδια του U είναι αδιάλυτα σε νερό και αλκάλια, αλλά διαλύονται σε οξέα. (Merian E. et al., 2004). Επιπλέον, η κινητικότητα του καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες και η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. (Kabata-Pendias, 2001).

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που σχετίζονται με το ουράνιο, προκαλούν ρύπανση στο περιβάλλον, όπως είναι η εξόρυξή του, η καύση γαιάνθρακα και λιγνίτη, εφαρμογές των πυρηνικών εργοστασίων και τα φωσφορικά λιπάσματα. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε λεπτό διαμερισμό και αφού έχουν αφαιρεθεί τα πυρηνικής σημασίας ισότοπά του, στην κατασκευή εμπρηστικών βομβών. Το ουράνιο είναι τοξικό και καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (κυρίως τα ισότοπα ²³⁵U και ²³⁸U. Εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής και του νερού και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στα νεφρά, οξείες αρτηριακές αλλοιώσεις, εμετούς, γενική αδυναμία, αποτρίχωση, καρκίνο σε πολλά όργανα του σώματος, γενετικές ανωμαλίες και μεταλλάξεις του DNA. (Merian E. et al., 2004).

Μόλυβδος (Pb)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο μόλυβδος (Pb) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 82, ατομική μάζα 207 και ανήκει στην 14η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Φέρει δύο καταστάσεις οξείδωσης (+2, +4) και εμφανίζεται σε δύο μορφές: τον πρωτογενή και τον δευτερογενή. Ο δευτερογενής μόλυβδος προκύπτει από τη ραδιενεργή διάσπαση του U και του Th. Σχετίζεται κυρίως με ορυκτά αργίλου, οξείδια Mn και υδροξείδια Fe και Al

Είναι χαλκόφιλο στοιχείο και το πιο διαδεδομένο ορυκτό του είναι ο γαληνίτης (PbS). Άλλα ορυκτά που σχηματίζει είναι ο αγγλεσίτης (PbSO4), ο κερουσίτης (PbCO3), το μίνιο (Pb3O4), ο πυρομορφίτης (Pb5(PO4)3Cl) και ο μιμητισίτης (Pb5(AsO4)3Cl . Επιπλέον, ο Pb συμμετέχει ως ιχνοστοιχείο σε πυριτικά ορυκτά, όπως πλαγιόκλαστα, μαρμαρυγίες, καλιούχους αστρίους, ζιρκόνιο και μαγνητίτη. (Kabata-Pendias, 2001).

Η μέση συγκέντρωση του Pb στον φλοιό της Γης είναι 15 ppm. Επίσης, η περιεκτικότητά του στα όξινα πυριγενή πετρώματα και στα αργιλικά ιζήματα είναι κατά μέσο όρο 10-40 ppm, ενώ στα υπερβασικά και ασβεστιτικά πετρώματα 0,1-10 ppm. Παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του Pb αυξάνεται σε διαλύματα εδάφους και μειώνεται στην επιφάνεια των Fe-ούχων ορυκτών λόγω των μικροβιακών δραστηριοτήτων. (Kabata-Pendias, 2001).

Σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα, ο Pb εμφανίζει την πιο μικρή κινητικότητα. Κατά την αποσάθρωση, παρατηρείται αργή οξείδωση σουλφιδίων και σχηματισμός ανθρακικών αλάτων. Η κατανομή του μολύβδου στα ορυκτά εδάφη παρουσιάζει μία θετική συσχέτιση με το κοκκομετρικό κλάσμα. Επίσης, η προσρόφηση του Pb αυξάνεται με την αύξηση του pH και σε όξινες συνθήκες είναι σχετικά ευκίνητος. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του Pb²⁺ μοιάζουν κάπως με τη δισθενή ομάδα των αλκαλικών γαιών των μετάλλων. Έτσι, ο Pb έχει την ικανότητα να αντικαταστήσει K, Ba, Sr ακόμα και το Ca τόσο σε ορυκτά όσο και σε θέσεις απορρόφησης.

Υπάρχουν πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες που σχετίζονται με τον Pb και ρυπαίνουν το περιβάλλον. Η μεγαλύτερη παγκόσμια χρήση του είναι στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Επίσης, χρησιμοποιείται σε συγκολλητικά, κράματα, καλώδια και χημικά όπως σε χρώματα και βερνίκια. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το μέταλλο αυτό είναι τοξικό και επικίνδυνο για τον άνθρωπο και τα ζώα από δύο πηγές: την τροφική αλυσίδα και την εισπνοή σκόνης εδάφους και των καυσαερίων. Η επιτρεπτή μέγιστη ποσότητα του Pb στην ατμόσφαιρα είναι 150 μg/m³. Η χρόνια δηλητηρίαση από τον μόλυβδο ονομάζεται μολυβδίαση και εμφανίζει μια σειρά από συμπτώματα και ασθένειες που μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσουν και στο θάνατο. Προκαλεί ναυτία, ανορεξία, αναιμία και πονοκεφάλους, ενώ συνδέεται και με νεφρική ανεπάρκεια και προβλήματα στο νευρικό σύστημα. (Slechta-Cory, 1996). Τέλος, μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα, όπως αποβολές, πρόωρες γεννήσεις και γεννήσεις νεκρών εμβρύων. Σε βαριές περιπτώσεις η έκθεση στον μόλυβδο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, εγκεφαλικό επεισόδιο και κώμα. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Ο κασσίτερος (Sn) έχει ατομικό αριθμό 50, ατομική μάζα 119 και φέρει 3 καταστάσεις οξείδωσης (-2, +2, +4), εκ των οποίων ο λιγότερο σταθερός είναι ο +4. Ανήκει στην 14η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα (ομάδα του άνθρακα) και η χημική του συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτήν των δύο γειτονικών του στοιχείων της ίδιας ομάδα του πίνακα, του γερμάνιου (Ge) και του μόλυβδου (Pb). Έχει πολλά ισότοπα (συνολικά 10 σταθερά), αλλά τα πιο διαδεδομένα είναι το ²⁰Sn, το ¹¹⁶Sn και το ¹¹⁸Sn.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κασσίτερος (Sn)

Αποτελεί σιδηρόφιλο στοιχείο και δεν συνδέεται εύκολα με άλλα μέταλλα γι' αυτό και σχηματίζει λίγα ορυκτά με το κυριότερο να είναι ο κασσιτερίτης (SnO₂). Λιγότερο διαδεδομένα ορυκτά του κασσιτέρου αποτελούν ο στανίτης (Cu₂FeSnS₄) και ο μοντεσίτης (PbSnS₅). Επίσης, μπορεί να βρίσκεται σε ίχνη μέσα σε κεροστίλβη, βιοτίτη, μοσχοβίτη και τιτανίτη και οι πιο συνηθισμένες μορφές του είναι ο Sn²⁺ και ο Sn⁴⁺. (Bowen, 1979).

Η συγκέντρωση του Sn είναι αυξημένη κατά κύριο λόγο στα όξινα πυριγενή πετρώματα και η μέση περιεκτικότητα του στον φλοιό της Γης είναι 2 ppm, αν και εμφανίζεται πολύ σπάνια σε αυτόν. Όσον αφορά τα ανθρακικά πετρώματα εντοπίζονται μικρές συγκεντρώσεις Sn, όπως και στους ψαμμίτες (0,35-0,5 ppm). Από την άλλη, αναφορικά με τα ιζηματογενή πετρώματα, οι αργιλικοί σχιστόλιθοι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Sn (6-10 ppm). (Mielke, 1979).

Κατά τις διεργασίες της αποσάθρωσης, το pH καθορίζει τη συμπεριφορά του Sn. Συνδέεται με την οργανική ουσία εύκολα και σχηματίζει αδιάλυτα και διαλυτά σύμπλοκα σε οργανικές ενώσεις. Σε διαλύματα ισχυρών βάσεων, ο κασσίτερος διαλύεται και σχηματίζει κασσιτερώδη ανιόντα. Τα άλατα Sn είναι αρκετά ισχυρά αναγωγικά μέσα και έχουν ετεροπολικό χαρακτήρα. Επίσης, το Sn²⁺ εμφανίζεται μόνο σε όξινα και αναγωγικά περιβάλλοντα. (Bowen, 1979).

Οι εφαρμογές του Sn που μπορούν να ρυπαίνουν το περιβάλλον είναι αρκετές. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για την επικάλυψη διάφορων μετάλλων ώστε να προφυλάσσονται αυτά από την οξείδωση και την καταστροφή. Η επεξεργασία αυτή με τον κασσίτερο ονομάζεται επικασσιτέρωση. Ειδικά, η λαμαρίνα από σίδηρο ή χάλυβα με λεπτή επικάλυψη από κασσίτερο ονομάζεται λευκοσίδηρος, που είναι πολύ διαδεδομένο υλικό για την κατασκευή μεταλλικών δοχείων συσκευασίας τροφίμων. Μάλιστα, λόγω του χαμηλού σημείου τήξης του κασσίτερου, αυτό προστίθεται στο μόλυβδο και σχηματίζει εύτηκτα κράματα σε συγκολλήσεις Επιπλέον, ο Sn ελευθερώνεται κατά την καύση του γαιάνθρακα και του λιγνίτη, ενώ χρησιμοποιείται και στα χρώματα. Τέλος, το SnO₂ χρησιμοποιείται για τη σμάλτωση στην κεραμική, ενώ οι ανόργανες ενώσεις του ως επιβραδυντές ανάφλεξης. (Bowen, 1979).

Ο Sn αποτελεί τοξικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όταν τα επίπεδα πρόσληψής του ξεπερνούν τα 6 mg/kg. Ο κασσίτερος και οι ενώσεις του μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και μέσω του δέρματος. Μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικά προβλήματα, πονοκέφαλο, πόνο στις αρθρώσεις, αναιμία, καθώς και αναπτυξιακά προβλήματα. (Ferguson, 1990).

Αντιμόνιο (Sb)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το αντιμόνιο (Sb) ανήκει στην 15η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 51, ατομική μάζα 122 και φέρει τρεις καταστάσεις οξείδωσης (-3, +3, +5) εκ των οποίων η συχνότερη είναι η +3. Επίσης, έχει 2 σταθερά ισότοπα (¹²¹Sb, ¹²³Sb) και εμφανίζει παρόμοιες χημικές και γεωχημικές ιδιότητες με το αρσενικό και εν μέρει με το βισμούθιο.

Έχει χαλκόφιλες ιδιότητες και σχηματίζει ενώσεις με S, Se και Te παρά με οξυγόνο και πυρίτιο. Το πιο διαδεδομένο ορυκτό του Sb είναι ο αντιμονίτης (Sb₂S₃) και πιο σπάνια ορυκτά είναι ο τετραεδρίτης [Cu₃SbS₃] και ο ουλμανίτης (NiSbS). Επίσης, ορυκτά του μολύβδου, του χαλκού, του αργύρου και του υδραργύρου μπορεί να περιέχουν ποσότητες Sb. Συγκεντρώνεται σε ορισμένους άνθρακες και ανθρακικούς σχιστόλιθους και συνδέεται με υδροξείδια Fe και Mn. Εκτός απ' αυτά, το Sb μπορεί να υποκαταστήσει το As σε πολλά ορυκτά και να σχηματίσει εύκολα διαλυτά ανιονικά θειοσυμπλέγματα, όπως SbS₂ και SbS₄. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Η μέση περιεκτικότητα του Sb στον φλοιό της Γης είναι χαμηλή και εκτιμάται σε 0,2 ppm. Είναι περισσότερο συγκεντρωμένο στα αργιλικά ιζήματα (μέχρι 4 ppm) και στα πλούσια, με οργανική ύλη, ιζήματα (>1 ppm) και όχι στα πυριγενή πετρώματα. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι η περιεκτικότητα του Sb αυξάνεται από τα βασικά προς τα όξινα πυριγενή πετρώματα (0,1- 1 ppm). Η συγκέντρωση αντιμονίου σε μη μολυσμένα επιφανειακάα εδάφη κυμαίνεται από 0,30 έως 2,3 mg/kg. (Mielke, 1979).

Το Sb χαρακτηρίζεται από μεγάλη κινητικότητα και προσροφάται εύκολα από τα αργιλικά ιζήματα, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό. Επίσης απορροφάται όταν διαλύεται ως οξυανιόντα, ειδικά σε χαμηλές τιμές pH. Έτσι, το Sb³⁺ σε συνθήκες pH 4-8 μπορεί να μετατραπεί σε αδιάλυτο άλας ή να προσροφηθεί από τα δευτερογενή ένυδρα οξείδια Fe-Mn-Al. (Filella et al., 2002).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το Sb προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες κυρίως στον τομέα της βιομηχανίας. Κατά κύριο λόγο, το μέταλλο αυτό χρησιμοποιείται για την παρασκευή συνθετικών επιβραδυντικών φλόγας καθώς και σε κράματα για μπαταρίες, σε πυρίμαχα υλικά, βαφές και βερνίκια και σε συγκολλητικά πλαστικά. Επιπλέον, το αντιμόνιο απελευθερώνεται κατά την καύση γαιάνθρακα και λιγνίτη, ορυκτών καυσίμων και από τις εξατμίσεις αυτοκινήτων. Εκτός απ' αυτά, βρίσκει εφαρμογές στην κατασκευή μπαταριών και στις βιομηχανίες όπλων. Τέλος, μπορεί να απελευθερωθεί κατά την μεταλλουργική δραστηριότητα σουλφιδίων μετάλλων και Au. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το αντιμόνιο είναι πολύ επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό και μάλιστα το Sb³⁺ είναι πιο τοξικό από το Sb⁵⁺. Συγκεκριμένα, προκαλεί προβλήματα στα νεφρά, στο ήπαρ και στην καρδιά. Η χρόνια έκθεσή του μπορεί να προκαλέσει νευρικές διαταραχές, βλάβη του μυελού των οστών, αναιμία και καρκίνο. Το επιτρεπόμενο όριο πρόσληψης του Sb είναι 0,86 μg ημερησίως με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. (Merian E. et al., 2004).

Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο (Se) έχει ατομικό αριθμό 34, ατομική μάζα 79 και ανήκει στην 16η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα μεταξύ θείου και τελλουρίου (ή ομάδα του οξυγόνου). Είναι πιο στενά συνδεδεμένο με το θείο με το οποίο έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες σε σχέση με το τελλούριο. Φέρει τέσσερις καταστάσεις οξείδωσης (-2, +2, +4, +6) και έξι φυσικά ισότοπα (⁷⁴Se, ⁷⁶Se, ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se και ⁸²Se).

Θεωρείται μη μεταλλικό στοιχείο με χαλκόφιλες ιδιότητες και τα πιο κοινά ορυκτά

του είναι ο κρουκεσίτης [(Cu,Tl,Ag)2Se], ο τιεμαννίτης (HgSe), ο μπερζελιανίτης (Cu2Se) και ο νουμανίτης (Ag₂Se). Επίσης, το σελήνιο δεν σχηματίζει σταθερές ενώσεις και απορροφάται κατά προτίμηση από ανόργανα άλατα, κυρίως από ορυκτά της αργίλου καθώς και οξείδια και υδροξείδια του Fe και του Mn. Το Se εμφανίζεται και στα θειούχα ορυκτά όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης και συχνά αντικαθιστά το S. (Kabata-Pendias, 2007).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η μέση περιεκτικότητα του Se στον φλοιό της Γης εκτιμάται σε 0,05 ppm με μέγιστη τιμή τα 0,5 ppm. Συγκεντρώνεται κυρίως στα βασικά πυριγενή πετρώματα, αλλά σπάνια υπερβαίνει τα 0,1 ppm. Στα ιζηματογενή πετρώματα, το Se συνδέεται με το κλάσμα της αργίλου οπότε η αφθονία του σε αργιλικά ιζήματα (0,3-0,6 ppm) είναι υψηλότερη από ό, τι στις ψαμμίτες και τους ασβεστόλιθους (0,01-0,1 ppm). Αξίζει να αναφερθεί ακόμα, ότι ο εμπλουτισμός του Se στα Κρητιδικά πετρώματα (έως και πάνω από 100 ppm), σχετίζεται με τις ηφαιστειακές εκρήξεις και την ηφαιστειακή σκόνη που συνέβησαν την περίοδο εκείνη. Από την άλλη, τα ηφαιστειακά πετρώματα εμφανίζουν χαμηλές περιεκτικότητες σε Se, καθώς αυτό διαφεύγει υπό μορφή αερίων κατά τις ηφαιστειακές δράσεις. Ακόμα, το Se συνδέεται στενά με το οργανικό υλικό γι' αυτό εντοπίζεται σε ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη, σε άνθρακες (έως και 10,7 ppm) και στο αργό πετρέλαιο (έως και 1,4 ppm). (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Το Se, σε εδάφη με υψηλά pH-Eh εμφανίζει υψηλή κινητικότητα, ενώ σε εδάφη που περιέχουν υδροξείδια, οργανικό υλικό και αργίλους έχει χαμηλή κινητικότητα. Τα ιόντα σεληνίου που προκύπτουν από διεργασίες οξείδωσης είναι μεταναστεύσουν σταθερά και μπορούν να μέχρι και να προσροφηθούν σε ορυκτά ή οργανικά σωματίδια. Συγκεκριμένα, σε όξινα εδάφη, το Se είναι πιθανό να εμφανιστεί ως Se⁴⁺, απορροφημένο έντονα από οξείδια Fe για να σχηματίσει σουλφίδια και σεληνίδια σιδήρου. Η μέγιστη απορρόφησή του λαμβάνει χώρα μεταξύ pH 3 και pH 5 και μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH. Σε αλκαλικά εδάφη πλούσια σε Se, η κυρίαρχη μορφή είναι το Se⁶⁺ το οποίο είναι ασθενώς προσροφημένο. Ως εκ τούτου, οι σεληνικές ενώσεις απαντώνται σε διαλυτές μορφές σε εδάφη ξηρών κα ημίξηρων περιοχών. (Kabata-Pendias, 2007).

Το Se προκύπτει από την καύση ορυκτών καυσίμων γαιάνθρακα και λιγνίτη, τη μεταλλουργία και τα ορυκτά απόβλητα. Το μεγαλύτερο μέρος του σεληνίου λαμβάνεται επί του παρόντος ως παραπροϊόν από την επεξεργασία των σουλφιδικών μεταλλευμάτων, ιδίως εκείνων του χαλκού. Μάλιστα, ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός μετάλλων είναι ιδιαίτερα βολικός για την παραγωγή σεληνίου, ως παραπροϊόν, που λαμβάνεται από το λασπώδες υπόλειμμα στην άνοδο των (ηλεκτρολυτικών) μονάδων καθαρισμού χαλκού. Επίσης, χρησιμοποιείται σε μεγάλο ποσοστό στη βιομηχανία γυαλιού και στον τομέα της γεωργίας για τα φωσφορικά λιπάσματα, τα εντομοκτόνα και ως προϊόν ψεκασμού. Το σελήνιο χρησιμοποιείται ευρέως, σε μικρές δόσεις, σε βιταμίνες και άλλα συμπληρώματα διατροφής. Επίσης κάποιες ζωοτροφές τροφοδοτούνται με αυτό το στοιχείο. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως προϊόν ψεκασμού, καθώς και σε πλαστικά, κεραμικά, μελάνια και χρώματα. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Αν και το Se αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο, ωστόσο σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικό και η υπερβολική λήψη του (> 40 μg ημερησίως για τους ενήλικες) μπορεί να προκαλέσει σεληνίωση. (WHO, 1996). Τα συμπτώματα αυτής περιλαμβάνουν κόπωση, ναυτία και εμετό, απώλεια όρεξης, νευρικές διαταραχές, δερματικούς ερεθισμούς και παρεμπόδιση της λειτουργίας των ενζύμων. (Merian et al., 2004).

Βανάδιο (V)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το βανάδιο ανήκει στην 5η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 23 και ατομική μάζα 51 και μοιάζει πολύ με το Τi. Φέρει τρεις καταστάσεις οξείδωση (+3, +4, +5), δύο φυσικά ισότοπα (50V, 51V) και αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης.

Αποτελεί λιθόφιλο στοιχείο και αντικαθιστά τα Fe, Ti και Al σε κρυσταλλικές δομές. Αν και σχηματίζει λίγα ορυκτά, τα πιο διαδεδομένα είναι ο βαναδίτης [Pb5Cl (VO4)3, ο ροσκοελίτης και ο πατρονίτης. Μπορεί να εμφανιστεί σε μικρές ποσότητες σε ορυκτά όπως ο βιοτίτης, ο μαγνητίτης και ο πυρόξενος. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το V υπάρχει στο φλοιό της Γης με μία μέση συγκέντρωση 150 ppm. Υπάρχει ως σουλφίδιο ή στην οξειδωμένη μορφή. Συγκεντρώνεται κυρίως στα βασικά πυριγενή πετρώματα και στους σχιστόλιθους. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη ότι η μέση περιεκτικότητά του σε άνθρακα υπολογίζεται σε 58 ppm και σε τέφρα σε 208 ppm Επίσης, σχετίζεται στενά με το οργανικό υλικό και έχουν εντοπιστεί υψηλές συγκεντρώσεις του σε κάποιους άνθρακες και ορισμένα είδη πετρελαίου (μέχρι 130 ppm). Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε ασβεστόλιθους και δολομίτες (10-45 ppm), ψαμμίτες (10-60 ppm), καθώς και συηνίτες, γρανίτες και γνεύσιους (30-100 ppm). Τα φωσφορικά πετρώματα μπορεί επίσης να περιέχουν συγκεντρώσεις V. (Alloway, 1997).

Η κινητικότητα του V, κατά τις διεργασίες αποσάθρωσης, εξαρτάται από τα ορυκτά του ξενιστή και από τις συνθήκες pH-Eh και ενσωματώνεται τελικά σε αργιλικά άλατα και Fe-υδροξείδια. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση οξείδωσης του και από την οξύτητα των μέσων. Σε όξινες συνθήκες, η διαλυτότητά του αυξάνεται και επικρατεί το V^{5+} . Σε αλκαλικό περιβάλλον, το V χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ γενικότερα παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση του στοιχείου αυτού με το Mn και το K του εδάφους. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το V χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς κλάδους της βιομηχανίας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών κραμάτων, ιδιαίτερα χαλύβων, καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης των σιδηροκαρβιδίων, στη μεταλλουργία, και στις ηλεκτρικές συσκευές. Επιπλέον, το βανάδιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή κίτρινων χρωστικών και κεραμικών. Οι σκωρίες εμπλουτισμένες με βανάδιο από την παραγωγή χάλυβα μερικές φορές αποτίθενται στο έδαφος ή χρησιμοποιούνται ως χώροι υγειονομικής ταφής. ο βανάδιο είναι επίσης ένα σημαντικό στοιχείο κράματος σε κράματα τιτανίου υψηλής αντοχής (4% V). Οι ενώσεις του V έχουν ποικίλες χρήσεις. Το πεντοξείδιο του βαναδίου, όταν τοποθετείται σε ένα αδρανές υλικό υποστήριξης, είναι ο βασικός καταλύτης που χρησιμοποιείται για την οξείδωση του SO2 στο S03 στην παραγωγή θειικού οξέος. Ορισμένες ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως συμπληρώματα διατροφής, καθώς αυξάνουν την παραγωγή ινσουλίνης. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το V είναι απαραίτητο για κάποιους οργανισμούς, αφού όπως αναφέραμε και πριν, παίζει βασικό ρόλο στην παραγωγή ινσουλίνης. Θεωρείται τοξικό σε ποσοστό πάνω από 10 mg ημερησίως, κάτι που καθορίζεται από την χημική ένωση και την κατάσταση οξείδωσής του. Μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικές διαταραχές, κράμπες, διάρροια, ενώ έχουν παρατηρηθεί και διαταραχές στο νευρικό σύστημα, στο ήπαρ και στα νεφρά. Η πιο συνηθισμένη οδός εισόδου των ενώσεων βαναδίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω του αναπνευστικού συστήματος (χαλυβουργεία, καθαρισμός λεβήτων) και έτσι το βανάδιο με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα και ερεθισμό στα μάτια.. (Merian et al., 2004).

Μαγγάνιο (Mn)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το μαγγάνιο ανήκει στην 7η ομάδα και 4η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 25 και ατομική μάζα 54. Επίσης, ανήκει στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης, φέρει πολλές καταστάσεις οξείδωσης (+2, +3, +4, +6, +7) και ένα φυσικό ισότοπο (⁵⁵Mn).

Αποτελεί λιθόφιλο στοιχείο και η πιο συχνή κατάσταση οξείδωσης του μαγγανίου είναι το Mn^{2+} το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα το Fe^{2+} και το Mg^{2+} , λόγω παρόμοιας ιοντικής ακτίνας και συμμετέχει και στον σχηματισμό πυριτικών ορυκτών. Γεωχημικά, συνδέεται με τον Fe και τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του είναι ο πυρολουσίτης (β-MnO₂), ο ροδοχρωσίτης (MnCO₃) και ο μαγγανίτης [MnO(OH)] και ο χαουσμανίτης (Mn₃O₄). (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το Mn αποτελεί το πιο διαδεδομένο και άφθονο ιχνοστοιχείο στην λιθόσφαιρα και η πιο συχνή μέση σύστασή του στα πετρώματα κυμαίνεται μεταξύ 350-2000 ppm. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι η μέση παγκόσμια σύσταση του Mn στα εδάφη είναι 411-550 ppm. Παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις του Mn στα βασικά πετρώματα, ενώ η συγκέντρωσή του στα υπερβασικά καθορίζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντος και τα μητρικά πετρώματα. Επίσης, τα ανθρακικά πετρώματα και τα αργιλικά ιζήματα εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Mn από τους ψαμμίτες. (Wedepohl, 1978).

Κατά την αποσάθρωση, οι ενώσεις του Mn κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες, οξειδώνονται και απελευθερώνουν οξείδια Mn, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο δευτερογενή μαγγανιούχα ορυκτά. Κάτω από τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, το Mn συγκεντρώνεται σε υπολειμματικά κοιτάσματα, ενώ σε υγρό και ψυχρό κλίμα, εκλύεται από όξινα διαλύματα από τα ιζήματα και τα εδάφη. Στα επιφανειακά κοιτάσματα, η συμπεριφορά του Mn είναι λίγο πολύπλοκη και καθορίζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι οι συνθήκες pH-Eh που επηρεάζουν και την κινητικότητά του. Συγκεκριμένα, το Mn είναι ευδιάλυτο όταν το έδαφος είναι όξινο και επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, ενώ σε ουδέτερο έως αλκαλικό έδαφος είναι δυσδιάλυτο, εξαιτίας των οξειδωτικών συνθηκών και της παρουσίας οργανικού υλικού. Επιπλέον, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Mn εντοπίζονται σε εδάφη πάνω από βασικά πετρώματα, πλούσια σε οξείδια και υδροξείδια του Fe, οργανικό υλικό και σε περιοχές που υπάρχει ξηρασία. Γενικότερα, το Mn είναι σημαντικό στη σύσταση των εδαφών, καθώς χαρακτηρίζεται από μεγάλη προσροφητική ικανότητα των ιχνοστοιχείων. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το Mn είναι σημαντικό για την παραγωγή ορισμένων τύπων χάλυβα, ενώ περίπου το 95% αυτού, καταναλώνεται για μεταλλουργικούς σκοπούς. Οι χάλυβες που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Mn είναι ανθεκτικοί στη φθορά, γι' αυτό και προτιμώνται στην σύνθλιψη και στην κατασκευή εκσκαφέων. Μάλιστα, στην παραγωγή χάλυβα, χρησιμοποιείται και για την απομάκρυνση του οξυγόνου και του θείου. Επίσης, εφαρμόζεται ευρέως στη βιομηχανία ηλεκτρικής ενέργειας, όπως για παράδειγμα στις μπαταρίες ξηρών κυττάρων, καθώς και για την παραγωγή χρωστικών, κεραμικών και γυαλιού. Ακόμη, το θειϊκό μαγγάνιο, MnSO4, χρησιμοποιείται ως λίπασμα και ως συμπλήρωμα για τα ζώα. Τέλος, το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO4) χρησιμοποιείται στην ιατρική και στιν φαρμακευτική παραγωγή. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το μαγγάνιο αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για όλους τους οργανισμούς, καθώς διαδραματίζει βασικό ρόλο στην ενεργοποίηση των ενζύμων και των πρωτεϊνών. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Με βάση τον Παγκόσμιο οργανισμό Υγείας, το επιτρεπόμενο όριο πρόσληψης μαγγανίου για έναν ενήλικα ορίζεται σε 2,5 mg ημερησίως, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα είναι 5 mg/m³. Μπορεί να προκαλέσει βλάβη στον εγκέφαλο και στους πνεύμονες, μυϊκή αδυναμία και επιπλοκές στο νευρικό σύστημα, όπως Parkinson και βρογχίτιδα. Οι χρόνιες δηλητηριάσεις από Mn εντοπίζονται σε κάποιες βιομηχανίες, όπου τα συμπτώματα είναι εφίδρωση, υπνηλία και νευρικές παθήσεις. (Reeder et al., 2006).

Νικέλιο (Νί)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το νικέλιο (Ni) είναι μέταλλο που ανήκει στην 10η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό αριθμό 28 και ατομική μάζα 59. Βρίσκεται στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, φέρει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις (1, 0, +1, +2, +3, +4) και πέντε φυσικά ισότοπα (⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni, ⁶⁴Ni), εκ των οποίων το πιο άφθονο είναι το ⁵⁸Ni. (Merian et al., 2004).

Το Νι είναι σιδηρόφιλο στοιχείο, ωστόσο στον φλοιό της Γης εμφανίζει τόσο χαλκόφιλη όσο και λιθόφιλη συμπεριφορά και συνδέεται εύκολα με τον μεταλλικό σίδηρο. Οι ενώσεις Ni-Fe είναι κοινές στον πυρήνα της γης και στους μετεωρίτες. Μάλιστα, το κράμα Ni-Fe του πυρήνα της Γης αποτελείται από Fe / Ni σε αναλογία 11:1. Τα σημαντικότερα ορυκτά των κοιτασμάτων Νi περιλαμβάνουν τον πεντλανδίτη [(Ni, Fe) $_{9}S_{8}$], τον νικελίνη (NiAs) και τον μπραβοΐτη (Ni, Fe)S2. Στα πετρώματα, το Ni εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή σουλφιδίων (NiS), αρσενιδίων (NiAs - νικολίτης) και αντιμονιδίων (NiSbS ουλμανίτης). Επιπλέον, το Νί συγνά σγηματίζει σουλφίδια και σουλφαρσενίδια μαζί με Fe και Co, ενώ εντοπίζεται και σε πυριτικά ορυκτά, όπως είναι ο ολιβίνης, ο ορθοπυρόξενος και ο σπινέλιος. Κατά την αποσάθρωση, το μεγαλύτερο μέρος του Νί συγκαταβυθίζεται μαζί με οξείδια Fe και έτσι συμμετέχει σε δευτερογενή ορυκτά, όπως ο γκαιτίτης, ο λειμωνίτης, ο σερπεντινίτης και άλλα ορυκτά του Fe. Μάλιστα, κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης πλούσιων σε Νί πετρωμάτων (κυρίως σε τροπικά κλίματα), ευνοείται ο σχηματισμός γαρνιερίτη [(Ni, Mg) SiO3 · nH2O] που αποτελεί ένα μείγμα αργιλικών ορυκτών, το οποίο παρουσιάζει ισχυρή ικανότητα να απορροφά το Νi, επομένως είναι πιθανό να παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στον άνθρακα και το πετρέλαιο. Αυτή η συγκέντρωση προκύπτει προφανώς και ως αποτέλεσμα της καθίζησης του Νί ως σουλφιδίου στα ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό και υπό αναγωγικές συνθήκες. Επιπλέον, το Νί συνδέεται με ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα. Τέλος, το Νί μπορεί να βρίσκεται στους κόνδυλους Μη του Ειρηνικού ωκεανού σε ποσοστό 1%. (Kabata-Pendias, 2007).

Η μέση περιεκτικότητα του Ni στον φλοιό της Γης είναι περίπου 20 ppm, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στα υπερβασικά πετρώματα (1400-2000 ppm). Οι συγκεντρώσεις του Ni μειώνονται με την αύξηση της οξύτητας των πετρωμάτων, μέχρι το εύρος των 5-20 ppm σε γρανίτες. Τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν νικέλιο που κυμαίνεται από 5 έως 90 ppm, με την υψηλότερη συγκέντρωση να εντοπίζεται στα αργιλικά ιζήματα και η χαμηλότερη στους ψαμμίτες. Επίσης, το Ni συγκεντρώνεται στους άνθρακες και στο πετρέλαιο, αφού το οργανικό υλικό προσροφά το στοιχείο αυτό. (Kabata-Pendias, 2001).

Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι στα εδάφη, η συμπεριφορά του Νi καθορίζεται από την συγκέντρωσή του στο μητρικό πέτρωμα. Επηρεάζεται από τα οξείδια Fe και Mn, ενώ

στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους εξαρτάται και από το οργανικό υλικό. Κατά την αποσάθρωση, το νικέλιο είναι ευκίνητο και η κινητικότητά του αυξάνεται σε όξινο pH και οξειδωτικές συνθήκες. Από την άλλη, υπάρχει περίπτωση και να μειώνεται λόγω της προσρόφησής του από τα αργιλικά ορυκτά και των οξειδίων Fe και Mn. (Mihaljevic, 1999).

Το νικέλιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο ποσοστό στην παραγωγή κραμάτων ανοξείδωτου χάλυβα. Ακόμη, βρίσκει εφαρμογή στις βιομηχανίες αυτοκινήτων, αεροπλάνων, ηλεκτρικών ειδών, χημικών προϊόντων, για την κατασκευή τουρμπινών γεωργικών μηχανημάτων, πορσελάνες, στην υαλουργία και στις μπαταρίες. (Φιλιππίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. και Βαβελίδης Μ., 2001). Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Εκτός απ' αυτά, το Ni χρησιμοποιείται στην κεραμική, στην φαρμακευτική, στα χρώματα, καθώς και ως καταλύτης, ενώ άλλες ανθρωπογενείς πηγές Ni αποτελούν τα βιομηχανικά λύματα, η καύση των λιγνιτών και των ανθράκων, η μεταλλευτική δραστηριότητα, τα λιπάσματα και τα απορρυπαντικά. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Το Νι διαδραματίζει βασικό ρόλο στον μεταβολισμό του ανθρώπινου οργανισμού, ενώ η έλλειψή του παρεμποδίζει την πρόσληψη του σιδήρου. Έτσι, άνθρωπος είναι απαραίτητο να προσλαμβάνει 10 μg Νι ημερησίως. (WHO, 1996). Παρόλ' αυτά, θεωρείται τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις (κυρίως στη μορφή νικελο-καρβονύλιο) και προκαλεί δερματίτιδα, εντερικές διαταραχές και διάφορες μορφές καρκίνου. Επίσης, μπορεί να προκαλέσει οξεία ναυτία, κεφαλαλγία, δύσπνοια και ταχυκαρδία. (Merian et al., 2004).

Χαλκός (Cu)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο χαλκός (Cu) βρίσκεται στην 11η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα μαζί με τον Ag και το Au, έχει ατομικό αριθμό 29 και ανήκει στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Φέρει δύο καταστάσεις οξείδωσης (+1, +2) και δύο φυσικά ισότοπα (⁶³Cu, ⁶⁵Cu).

Η περιεκτικότητά του στον φλοιό της Γης κυμαίνεται μεταξύ 25-75 ppm. Συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στα βασικά και ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα, ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα έχει μια τάση να συγκεντρώνεται στα αργιλικά ιζήματα και όχι στα ανθρακικά. Οι γενικές τιμές για τη μέση συνολική περιεκτικότητα σε Cu σε διαφορετικές ομάδες εδαφών ανά τον κόσμο κυμαίνεται μεταξύ 14 και 109 ppm. Στα περισσότερα εδάφη, τα υδροξείδια και τα ανθρακικά άλατα του Cu είναι πιθανό να κυριαρχήσουν. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Ο Cu θεωρείται χαλκόφιλο στοιχείο, συνδέεται στενά με τα σουλφίδια και τα βασικότερα ορυκτά στα οποία συμμετέχει είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), ο βορνίτης (Cu₅FeS₄), ο χαλκοσίνης (Cu₂S) και ο κοβελλίνης (CuS). Κάποια οξείδια του χαλκού είναι ο κυπρίτης (Cu₂O), ο μαλαχίτης (Cu₂CO₃(OH)₂ και ο αντλερίτης [Cu₃SO₄(OH)₄]. Ο Cu συναντάται επίσης φυσικά, στην μεταλλική του μορφή. (Tuddenham and Dougall, 1978). Ακόμα, βρίσκεται πολλές φορές μαζί με σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη, ενώ συναντάται και σε ίχνη σε κάποια ορυκτά όπως σε μαρμαρυγίες, πυρόξενους και αμφίβολους. Ο χαλκός αποτελεί δείκτη για τις μεταλλοφορίες χαλκού κα κοιτασμάτων χρυσού. (Kabata-Pendias, 2007).

Ο Cu παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το θείο και κατά την διαδικασία της αποσάθρωσης, τα θειούχα ορυκτά του είναι ευδιάλυτα με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται πολλά ιόντα Cu κυρίως σε όξινο περιβάλλον. Δηλαδή, ο χαλκός διαλύεται εύκολα από το θειϊκό οξύ και αποβάλλεται σαν θειϊκό άλας. Επίσης, μπορεί να πραγματοποιήσει χημική αντίδραση με ορυκτά συστατικό του εδάφους καθώς και με το οργανικό υλικό και θεωρείται το πιο ευκίνητο από τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα σε υπεργενετικές διαδικασίες. (Bowen, 1979). Μάλιστα, τα ιόντα χαλκού μπορούν να καταβυθίζονται με πολλά ανιόντα, όπως σουλφίδια και υδροξείδια. Ο χαλκός που βρίσκεται στο έδαφος, μπορεί να δεσμευτεί από τα υδροξείδια του Fe και του Al, τα ανθρακικά και τα φωσφορικά ορυκτά. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι η επίδραση του pH στην κινητικότητα Cu στα εδάφη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ενώσεις και τα είδη του, ενώ η διαλυτότητα του CuCO3 δεν εξαρτάται από το pH. Τέλος, ο Cu συγκεντρώνεται κατά προτίμηση στα επιφανειακά εδάφη, κάτι που ενισχύεται και με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Ο χαλκός, λόγω της μεγάλης αγωγιμότητάς του, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην κατασκευή καλωδίων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για διάφορα ειδικά κράματα, όπως ορείχαλκος και μπρούντζος. που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες κατασκευές, για παράδειγμα σε εργαλεία, κατασκευή όπλων, οργάνων μέτρησης και μουσικών οργάνων (τα λεγόμενα χάλκινα πνευστά). (Marco and Mocchegianni, 1989). Ο μεταλλικός χαλκός χρησιμοποιείται επίσης σε σωληνώσεις νερού, αποστειρωτές, υλικά στέγης και μαγειρικά σκεύη, για χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα και ως χρωστική ουσία. Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό συστατικό στοιχείο πολλών μεταλλικών αμαλγαμάτων, όπως για παράδειγμα αμαλγάματα υδραργύρου που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική. Εκτός απ' αυτά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν λίπασμα στη γεωργία και σαν εντομοκτόνο στην κτηνοτροφία εξαιτίας της παρασιτοκτόνος δράσης του. Τέλος, χρησιμοποιείται με τη μορφή θειϊκού χαλκού ως μυκητοκτόνο. (Merian et al., 2004).

Ο Cu είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς, καθώς συμμετέχει στη βιοσύνθεση πολλών πρωτεϊνών και μεταλλοενζύμων. (Lide and Frederiks, 1993). Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει αναιμία, απώλεια βάρους, διαταραχές του νευρικού συστήματος και του μεταβολισμού. Η ελάχιστη ποσότητα Cu που είναι απαραίτητο να προσλαμβάνουν οι ενήλικες κυμαίνεται μεταξύ 1,5-3 μg ημερησίως, ενώ σε μεγάλες ποσότητες καθίσταται τοξικός. Αρχικά, μπορεί να προκαλέσει ναυτία, έμετο, διάρροια, εφίδρωση, νεφρική και ηπατική βλάβη, νευροτοξικότητα και αυξημένη αρτηριακή πίεση. Σε σοβαρή δηλητηρίαση, η κλινική εικόνα ενδέχεται να επιδεινωθεί σε καρδιακή προσβολή, ρευματοειδή αρθρίτιδα, σχιζοφρένεια, κώμα ή ακόμα να επιφέρει το θάνατο. (Merian et al., 2004).

Ψευδάργυρος (Zn)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι μέταλλο που ανήκει στην 12η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό αριθμό 30 και ατομική μάζα 65. Βρίσκεται στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, έχει μία κατάσταση οξείδωσης (+2) και πέντε φυσικά ισότοπα (⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn), εκ των οποίων το ⁶⁴Zn είναι το πιο άφθονο. Γεωχημικά, ταιριάζει πολύ με το Cd.

Θεωρείται χαλκόφιλο στοιχείο και τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο σμισθωνίτης (ZnCO₃) και η καλαμίνα [Zn₄Si₂O₇(OH)₂.2H₂O]. Τα περισσότερα ορυκτά του περιέχουν 50% καθαρό μέταλλο. Ακόμα, μπορεί να βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο σε πυρόξενους, αμφίβολους και μαρμαρυγίες. Ο Zn μπορεί να σχηματίσει πολλές ενώσεις τόσο με οργανικές όσο με ανόργανες ομάδες.

Η μέση περιεκτικότητα του Zn στον φλοιό της Γης εκτιμάται σε 70 ppm. Έχει μία τάση να συγκεντρώνεται στα πυριγενή πετρώματα, κυρίως στα βασικά πυριγενή (80-120 ppm) απ' ότι στα όξινα πυριγενή (40-60 ppm) και εντοπίζεται μέσα στον μαγνητίτη και τον

βιοτίτη, αντίστοιχα. (Ure and Berrow, 1982). Στα ιζηματογενή πετρώματα, εντοπίζεται κυρίως στα αργιλικά ιζήματα (μέχρι 120 ppm), ενώ οι ψαμμίτες και τα ανθρακικά χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Zn (10-30 ppm). (Kabata-Pendias, 2001).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά τη διάρκεια των διεργασιών διάβρωσης, ο Zn είναι ευκίνητος και οι εύκολα διαλυτές ενώσεις του κατακρημνίζονται από αντιδράσεις με ανθρακικά ή απορροφώνται από ορυκτά και οργανικές ενώσεις, ιδιαίτερα με την παρουσία ανιόντων θείου. Τα κατιόντα Zn μπορούν επίσης εύκολα να κινητοποιηθούν σε εδάφη. Σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα του Zn σε εδάφη είναι παρόμοιοι με αυτά που αναφέρθηκαν για το Cu, αλλά ο Zn εμφανίζεται πιο εύκολα σε διαλυτές μορφές. Εκτός απ' αυτά, η απορρόφηση του Zn²⁺ μπορεί να μειωθεί σε χαμηλές τιμές pH (<7) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα εύκολη κινητοποίηση και απόπλυση του Zn από ελαφρά όξινα εδάφη. Επιπλέον, η ακινητοποίηση του σε εδάφη ελέγχεται ιδιαίτερα από φωσφόρο και αργίλους (Kumpiene et al., 2008). Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι οι περιεκτικότητες του Zn συδέονται στενά με την υφή του εδάφους και συνήθως είναι το χαμηλότερες σε ελαφρά αμμώδη εδάφη. Γενικότερα, οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τη διαλυτότητα του Zn στα εδάφη, είναι τα αργιλικά και οργανικά εδάφη, είναι τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξείδια και το pH. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Ο Zn χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες, κυρίως ως αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα. Επιπλέον, είναι σημαντικό συστατικό διαφόρων κραμάτων, όπως για παράδειγμα ορείχαλκος Cu/Zn και χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης σε ποικίλους τομείς της χημικής παραγωγής, όπως καουτσούκ, χρωστικές, πλαστικά, λιπαντικά και φυτοφάρμακα. Χρησιμοποιείται επίσης σε μπαταρίες, εξοπλισμό αυτοκινήτων, σωλήνες και οικιακές συσκευές. Οι διαφορετικές ενώσεις του έχουν οδοντικές και ιατρικές εφαρμογές, όπως παραδείγματος χάρη, αλοιφές από ψευδάργυρο ως μαλακτικό. Τέλος, η εξόρυξη και η καύση άνθρακα και λιγνίτη και τα λιπάσματα αποτελούν βασικές ανθρώπινες πηγές Zn. (Merian et al., 2004).

Ο Zn αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς, καθώς είναι βασικό συστατικό των ενζύμων. Το μέταλλο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή, ενώ η ημερήσια πρόσληψη Zn για έναν ενήλικα πρέπει να αντιστοιχεί σε 11,6 mg. (WHO, 1996). Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει περισσότερα προβλήματα απ' ότι η περίσσεια του, όπως είναι απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις και δυσλειτουργίες των οργάνων. Ωστόσο, σε υψηλές περιεκτικότητες, ο Zn μπορεί να προκαλέσει ναυτία, διάρροια, πυρετό, βλάβες στο άνω πεπτικό σύστημα και αναιμία, επειδή παρεμποδίζει τη δράση του Fe και του Cu. Έχει παρατηρηθεί, ότι ο Zn δεν είναι καρκινογόνος και έχει χαμηλή τοξικότητα.

Στρόντιο (Sr)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το στρόντιο (Sr) είναι μέταλλο που ανήκει στην ομάδα των αλκαλικών γαιών με ατομικό αριθμό 38 και ατομική μάζα 88. Έχει μία κατάσταση οξείδωσης (+2) και τέσσερα φυσικά σταθερά ισότοπα (⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr), εκ των οποίων το πιο διαδεδομένο είναι το ⁸⁸Sr. (Emsley, 1992). Επιπλέον, το Sr διαθέτει πολλά ραδιενεργά ισότοπα και το πιο συχνά εμφανιζόμενο είναι το ⁹⁰Sr. Στα χημικά και γεωχημικά του χαρακτηριστικά μοιάζει πολύ με το ασβέστιο (Ca) και το βάριο (Ba) και έχει ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ αυτών των δύο στοιχείων. Τα κυριότερα ορυκτά του Sr είναι ο σελεστίνης ή κελεστίτης (SrSO₄ – θειικό άλας) και ο στροντιανίτης (SrCO₃-ανθρακικό άλας), ενώ μπορεί να ενσωματώνεται σε ορυκτά πλούσια σε ασβέστιο, όπως ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης. Η γεωλογική εμφάνιση του Sr συνδέεται κυρίως με ανθρακικά πετρώματα και κοιτάσματα θείου (Merian et al., 2004).

Το Sr είναι ένα σχετικά κοινό στοιχείο στον φλοιό της Γης και οι περιεκτικότητές του κυμαίνονται μεταξύ 260 και 370 ppm. (Kabata-Pendias, 2001). Σε ωκεανούς, το στρόντιο είναι το πιο άφθονο ιχνοστοιχείο σε μια μέση συγκέντρωση της τάξης των 8 ppm. (Merian et al., 2004). Συγκεντρώνεται κυρίως σε ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα και σε ανθρακικά ιζήματα. Επίσης, τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη ικανότητα απορρόφησης Sr, γι' αυτό και τα αργιλικά ιζήματα είναι εμπλουτισμένα με αυτό το στοιχείο. Απαντάται άφθονα μαζί με το K σε ηφαιστειακά και αλκαλικά πετρώματα, καθώς και σε πηγματίτες. Το Sr θεωρείται λιθόφιλο στοιχείο και συνδέεται με το Ca το οποίο καθορίζει και την κατανομή του στα ορυκτά και σε μικρότερο βαθμό με το Mg, ενώ εμφανίζεται κυρίως ως δισθενές κατιόν. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι ο λόγος Ca προς Sr, σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, μπορεί να αντανακλά, σε κάποιο βαθμό, την αφθονία Sr και τις βιογεωχημικές του ιδιότητες. (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

Κατά τη διάρκεια των διεργασιών αποσάθρωσης, το Sr είναι ευκίνητο και ειδικά σε όξινο περιβάλλον και οξειδωτικές συνθήκες, ενσωματώνεται σε αργιλικά ορυκτά και προσροφάται από το οργανικό υλικό. Στα ασβεστολιθικά εδάφη, το Sr μπορεί να καθιζάνει ως στροντιανίτης και να γίνει λιγότερο κινητός. Ο λόγος Sr προς Ca φαίνεται να είναι σχετικά σταθερός στη βιόσφαιρα και χρησιμοποιείται συνήθως για την αναγνώριση των συγκεντρώσεων Sr σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, ενώ ένας λόγος Ca προς Sr μικρότερος του 8 υποδεικνύει πιθανή τοξικότητα του Sr. Υπάρχει περίπτωση, μετά την καθίζησή του, να συμμετέχει στη σύσταση βιογενών ανθρακικών ιζημάτων. Επίσης, στα εδάφη, η συγκέντρωση του Sr καθορίζεται από το μητρικό πέτρωμα και τις κλιματικές συνθήκες, με τις συγκεντρώσεις του να είναι μεγαλύτερες σε βαριά αργιλώδη εδάφη (μέχρι 3100 ppm). Η κατανομή του στα εδαφικά προφίλ ακολουθεί τη γενική τάση της κυκλοφορίας του εδαφικού διαλύματος. Έτσι στα όξινα εδάφη, το Sr εκπλένεται προς τους κατώτερους ορίζοντες του εδάφους, ενώ στα ανθρακικά εδάφη μπορεί να συγκεντρωθεί σε ανώτερους ορίζοντες. (Kabata-Pendias, 2001).

Κύρια πηγή ρύπανσης του Sr συνδέεται με την καύση του λιγνίτη και του γαιάνθρακα, όπου η ιπτάμενη τέφρα περιέχει μεγάλες ποσότητες Sr και με την εξόρυξη των σουλφιδίων. Επιπλέον, τα βιομηχανικά απόβλητα που προκύπτουν από την εξυγίανση του Zn περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις στροντίου, ενώ μπορεί να παραχθεί και από τις πυρηνικές δοκιμές. Αυτό σαν καθαρό μέταλλο δεν έχει πολλές εφαρμογές. Ωστόσο, η μεγαλύτερη χρήση του SrCO₃, είναι στην κατασκευή γυάλινων πλακών-λυχνιών για την έγχρωμη τηλεόραση. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα βελτιώσεων των ιδιοτήτων (σκληρότητα, αντοχή σε γρατζουνιά) σε διαφορετικούς τύπους προϊόντων

γυαλιού. Άλλες χρήσεις των ενώσεων Sr είναι στη βιομηχανία κεραμικών, σε διάφορες τεχνολογίες της μεταλλουργίας και των φωτεινών χρωστικών χρωμάτων. (Merian et al., 2004). Το τιτανικό στρόντιο χρησιμοποιήθηκε μερικές φορές ως υλικό υποστρώματος για ημιαγωγούς και σε ορισμένες οπτικές και πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές. Τέλος, το χλωρίδιο του Sr χρησιμοποιείται στις οδοντόπαστες για τα ευαίσθητα δόντια (Ober, 2000).

Το Sr δεν αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τους οργανισμούς, ωστόσο μικρές ποσότητές του μπορεί να συμβάλλουν στην κατάλληλη ασβεστοποίηση των οστών και των δοντιών. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του θεωρείται αμελητέα, ωστόσο μπορεί να αντικαταστήσει το Ca^{2+} στους ζωντανούς οργανισμούς και να επιφέρει αρκετά προβλήματα με τη ραδιογενή μορφή του ⁹⁰Sr. Αποτελεί ένα από τα πιο επιβλαβή ραδιενεργά στοιχεία, αφού απορροφάται άμεσα από τα φυτά και είναι ευκίνητο στα εδάφη. (Cabrera et al., 1999). Μια χαρακτηριστική πάθηση που προκαλείται από την χρόνια έκθεση στο Sr, είναι η ραγίτιδα από στρόντιο, όπου το στοιχείο αυτό αντικαθιστά το Ca στον σκελετό. Γενικότερα, το ⁹⁰Sr, μόλις εισέλθει στο σώμα δρα όπως το ασβέστιο και εύκολα ενσωματώνεται σε οστά και δόντια οπότε μπορεί να προκαλέσει καρκίνο των οστών, του μυελού των οστών και των μαλακών ιστών γύρω από τον σκελετό. Επίσης, το ⁹⁷Sr συνδέεται με τη λευχαιμία. (Reeder et al., 2006). Λόγω της έλλειψης δεδομένων που σχετίζονται με την πρόσληψη στροντίου και την τοξικότητα, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας δεν έχει καθιερώσει κάποια τιμή αναφοράς για τις συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη του Sr (WHO, 1996). Ωστόσο, με βάση τον Seifert (2000), η ποσότητα Sr που έχει προταθεί για τους ενήλικες ημερησίως αντιστοιχεί σε 1-4 μg.

8. Αποτελέσματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

8.1 Ορισμοί

Ως όριο ανίχνευσης ή Detection Limit (DL), ορίζεται η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα χημικής ουσίας ή αναλυτή, η οποία δίνει σήμα πολύ πιο διαφορετικό από το λευκό (blank). Ουσιαστικά, αντιστοιχεί στην μικρότερη ποσότητα που μπορεί να ανιχνευτεί χωρίς να μπορεί να ποσοτικοποιηθεί. Λευκό της μεθόδου είναι το δείγμα που περιλαμβάνει όλα τα συστατικά, εκτός από τον αναλυτή. Το όριο ανιχνευσιμότητας αφορά κάθε στοιχείο χωριστά και αναφέρεται στην συσκευή και όχι στο δείγμα. Κάθε χημική μέθοδος ανάλυσης έχει διαφορετικά όρια ανίχνευσης, για παράδειγμα η μέθοδος ICP-MS έχει διαφορετικά όρια από αυτήν της XRF. Παρόλ΄αυτά, κάθε μέθοδος πρέπει να έχει ένα όριο ανίχνευσης που να είναι χαμηλότερο από τη μικρότερη συγκέντρωση που πρόκειται να μετρηθεί. Επίσης, το όριο ανίχνευσης καθορίζεται και από το ίδιο το όργανο που θα πραγματοποιήσει τη μέτρηση. (Λιοδάκης, 2001).

Ως δείκτης ρύπανσης ενός ιχνοστοιχείου ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης αυτού του στοιχείου σε ένα δείγμα προς τη μέση συγκέντρωση αυτού στον φλοιό της γης ή στους παγκόσμιους άνθρακες ή σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη τιμή αναφοράς. Όταν οι τιμές του δείκτη ρύπανσης κυμαίνονται από 1 έως 3, τότε το δείγμα παρουσιάζει μικρή ρύπανση στο στοιχείο αυτό και είναι περιβαλλοντικά αποδεκτό. Όταν οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 3-10 τότε υπάρχει μέτρια ρύπανση και απαιτείται έλεγχος και συστηματική παρακολούθηση.

Τέλος, όταν ο δείκτης ρύπανσης είναι >10 τότε το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη ρύπανση στο συγκεκριμένο στοιχείο και θεωρείται σοβαρό περιβαλλοντικό θέμα. (Λιοδάκης, 2001).

8.2 Αποτελέσματα και Πίνακες

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται το όριο ανίχνευσης (Detection Limit-DL) του κάθε ιχνοστοιχείου, η μέση σύσταση των ιχνοστοιχείων στον φλοιό της γης (Crustal Average) και η μέση σύσταση των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες (World Coal). Επιπλέον, παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων σε όλα τα πεδία (Average). Τέλος, υπολογίστηκαν οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων συνολικά σε όλα τα πεδία (Range).

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα λιγνιτικά και ενδιάμεσα στείρα δείγματα όλων των πεδίων, ενώ στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων, της τέφρας και της απώλειας πύρωσης (LOI). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι περισσότερες από τις υψηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ορυχεία των λεκανών Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου αποδίδονται στη στρωματογραφία των ιζημάτων του Πλειοκαίνου και Πλειστόκαινου, στην επίδραση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα οροσειρές που περιβάλλουν τη λεκάνη, στις παλαιογεωγραφικές συνθήκες της λεκάνης, στην υδρολογία-υδρογεωλογία καθώς και στις γεωχημικές διεργασίες της εξαλλοίωσης, αποσάθρωσης και μεταφοράς (Ioakim, 2000).

Τέλος, στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο δείκτης ρύπανσης των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων όλων των δειγμάτων σε σχέση με τις μέσες συγκεντρώσεις των ανθράκων παγκοσμίως ή με τη μέση σύσταση του φλοιού της γης.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στις ανθρακικές λεκάνες εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η εμφάνισή τους κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών, ο εμπλουτισμός κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, η ταφή, η καθίζηση, η διαγένεση και η πυρόλυση, καθώς και η μεταλλογένεση (Swaine, 1990, Clarke and Sloss, 1992). Επιπλέον, η οριζόντια και κατακόρυφη κατανομή των ιχνοστοιχείων σε ένα λιγνιτικό κοίτασμα καθορίζεται από γεωλογικές παραμέτρους όπως τα φυσικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, οι κλιματικές συνθήκες, η υδρολογία της περιοχής και οι διεργασίες έκπλυσης που λαμβάνουν χώρα στα περιθώρια του ανθρακικού σχηματισμού (Finkelman, 1993, Swaine and Goodarzi, 1995, Filippidis et al, 1992, 1996, 1997, Christanis et al., 1998). Πίνακας 1: Όριο ανίχνευσης (DL), Μέση σύσταση φλοιού (Crustal Average), Μέση σύσταση παγκοσμίων ανθράκων (World Coal), Range για όλα τα πεδία (min-max), Μέση συγκέντρωση για όλα τα πεδία (Average). Οι τιμές όλων των ιχνοστοιχείων αναφέρονται σε ppm, εκτός από τον Au που αναφέρεται σε ppb.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

	-												
Δείγμα	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	5	2	1	1	1	0,5	0,5	5	5	20	0,2	0,1	3
Crustal Average	0,004	1,8	2,5	25	100	3	3	0,001	1,5	90	0,2	22	0,05
World Coal	<0,01	10	20	5	20	1	1	<0,1	3	15	1	4	1
Range	<5-8	<2-	<1-	<1-	<2-	<0,5-	<0,5-	<5	<5-	<20-	<0,2-	0,2-	<3-
(από όλα τα πεδία)		33	27	46	1010	13,7	7,1		9	186	2,5	23,8	11
Average (από όλα τα πεδία)	<5	7,6	9	13	182	3,7	3,1	<5	<5	89,2	0,7	7,1	<3

Δείγμα	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	1	0,5	0,5	3	0,5	3	5	0,1	0,1	0,5	0,1	0,05	1
Crustal Average	2	7,2	1,8	1,5	30	60	28	6	1,2	0,9	3,4	0,5	55
World	0,2	4	2	1	10	20	10	2	0,5	0,2	1	0,2	15
Coal												-	
Range	<1-	<0,5-	<0,5-	<3-	0,4-	<3-	<5-	<0,1-	<0,1-	<0,5-	<0,1-	<0,05-	2-
(από όλα	2	48,1	26	5	98,3	160	49	9	1,8	1,1	4,7	0,75	82
τα πεδία)													
Average	<1	8,5	5,3	<3	19,4	42	20	3	0,7	<0,5	1,6	0,28	22
(από όλα													
τα πεδία)													

XXX	Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΨΟΕΌΦΡΑΣΤΟΣ"														
E	Δείγμα	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V	
- P	Τμήμ	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
8	Detection Limit	A.51.	01	0,5	0	0,5	10	1	1	1	1	1	1	5	
	Crustal Average	13	70	0,07	75	0,2	0,2	425	375	33	2	165	2,8	135	
	World Coal	40	50	0,1	20	0,5	<0,1	200	200	15	2	50	2	40	
	Range	<5-	6-	<0,5	3-	<0,5-	<10	16-	23-	<1-	<1-	1-	<1-	<5-	
	(από όλα τα πεδία)	321	151		453	2,7		1853	1275	44	24	242	3	267	
	Average (από όλα τα πεδία)	28	53	<0,5	82	<0,5	<10	263	169	14	8	71	<1	72	

Πίνακας 2: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες	⁻ και στις ενδιάμεσες ενστρώσεις όλων
των πεδίων της παρούσας εργασίας (σε	ppm εκτός από Au σε ppb)



Στοιχεία	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S.AL1	8	10	<1	24	679	6,4	5,8	<5	<5	75	0,9	11,3	<3
S.S2	<5	8	<1	43	464	7,6	3,8	<5	<5	112	0,9	22,2	<3
S.M4	<5	<2	6	1	12	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,4	<3
S.X6	<5	- 33	5	13	374	1,5	3,3	<5	<5	<20	2,5	9,1	11
S.M7	<5	<2	2	<1	8	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,2	<3
S.L16	<5	14	19	5	100	1,2	<0,5	<5	<5	<20	0,5	2,2	<3
S.M17	<5	<2	3	2	22	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,9	<3
S.AL18	<5	4	<1	15	412	3,2	4,0	<5	<5	53	0,7	7,1	<3
S.S20	8	22	<1	11	9	13,7	5,7	<5	<5	152	1,8	2,9	<3
S.L21	<5	10	27	3	116	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	1,0	1,3	<3
TE.S2	Ś	6	<1	28	647	4,2	5,6	<5	<5	86	0,6	12,8	\Diamond
TE.AL3	<5	<2	<1	38	431	6,4	3,5	<5	<5	135	0,9	18,8	<3
TE.M4	\$	2	5	3	55	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,4	<3
TE.L5	\$	3	13	3	32	0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,5	1,5	<3
TE.X6	<5	17	11	8	128	0,9	0,6	<5	<5	<20	0,8	2,9	<3
TE.M7	<5	<2	3	1	7	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	0,3	<3
TE.L8	<5	4	12	3	32	0,6	<0,5	<5	<5	<20	0,4	1,5	<3
TE.M9	<5	<2	2	1	7	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,4	<3
TE.S18	5	22	<1	13	<2	13,5	6,7	<5	9	186	1,7	2,9	<3
TE.M19	<5	<2	2	1	11	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,7	<3
TE.L20	<5	9	16	9	87	1,1	0,8	<5	<5	<20	0,6	4,1	<3
KR.AL1	<5	24	<1	43	621	11,2	4,8	<5	<5	171	1,8	17,7	<3
KR.L12	<5	6	11	3	8	<0,5	<0,5	<5	7	<20	0,4	0,4	<3
KR.M13	<5	<2	2	1	7	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,5	<3
KR.L14	<5	5	15	3	44	0,7	<0,5	<5	<5	<20	0,4	1,4	<3
KR.M15	<5	<2	3	2	18	0,6	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,3	<3
KR.L17	<5	4	8	3	18	0,6	<0,5	<5	<5	<20	0,4	0,5	<3

62

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΟΦΡΑΣΤΟΣ

	JAOV	ICC											
Στοιχεία	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
KM.M1	<5	4	2	13	185	2,2	0,8	<5	<5	25	0,4	4,5	\triangleleft
KM.M3	<5	2	3	3	37	1,0	0,7	<5	<5	<20	0,3	2,0	\sim
KM.L13	Ş	6	9	3	58	2,4	1,5	<5	<5	26	0,6	4,8	\Diamond
KM.M14	5	3	<1	34	239	7,1	6,3	<5	<5	136	0,8	20,4	\Diamond
KM.L15	Ś	10	13	7	51	1,0	0,5	<5	<5	<20	0,7	2,5	\Diamond
KM.S16	5	15	<1	13	10	7,3	6,4	<5	<5	114	2,1	4,1	Ŷ
KM.M17	Ś	<2	3	34	243	6,9	5,9	<5	<5	121	0,6	20,1	Ŷ
KM.L18	<	8	13	5	74	1,3	0,6	<5	<5	<20	0,4	3,9	\Diamond
N.AL1	<5	5	<1	27	1010	4,7	7,0	<5	<5	88	0,7	12,4	\heartsuit
N.M3	<5	<2	7	3	27	1,0	<0,5	<5	<5	<20	0,2	1,5	\heartsuit
N.L9	<5	8	18	7	111	2,3	0,7	<5	<5	29	0,9	5,8	\heartsuit
N.M10	\$	7	3	14	175	3,7	2,8	<5	<5	60	0,3	8,6	Ŷ
N.L11	8	8	19	9	116	2,7	0,9	<5	<5	<20	0,9	5,9	\Diamond
N.M12	\$	3	<1	14	115	3,6	2,0	<5	<5	61	0,3	9,2	\Diamond
N.X.13	Ş	7	10	5	49	1,0	<0,5	<5	<5	<20	0,3	4,1	\Diamond
N.L14	Ş	6	9	4	44	1,4	<0,5	<5	<5	<20	0,4	3,6	\Diamond
N.M15	<5	<2	4	3	6	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,3	\sim
N.L17	\$	7	13	4	64	1,3	0,9	<5	<5	<20	0,3	5,6	\diamond
N.S18	Ś	18	<1	12	7	11,7	5,6	<5	7	149	1,8	3,8	\Diamond
N.M19	Ş	7	<1	34	280	9,0	5,7	<5	<5	147	0,7	22,1	\Diamond
N.L20	Ş	7	13	4	60	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	5,7	\Diamond
W.AL1	Ş	7	<1	27	645	5,7	5,5	<5	<5	78	0,8	14,3	\Diamond
W.ALM3	Ş	3	<1	32	824	5,9	4,0	<5	<5	109	0,7	14,9	\Diamond
W.M10	<5	3	2	6	50	1,3	0,8	<5	<5	32	<0,2	3,5	3
W.L13	<5	5	16	9	160	3,5	1,5	<5	<5	<20	0,6	6,9	<3
W.M14	<5	3	<1	6	72	1,6	1,4	<5	<5	37	0,3	4,5	<3
W.L15	<5	8	14	6	96	2,0	<0,5	<5	<5	<20	0,5	5,8	<3

Στοιχεία	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Ħt	<u>Ir</u>	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
W.M16	<5	4	<1	35	233	7,0	7,1	<5	<5	128	0,8	22,7	<3
W.L17	<5	14	9	17	190	5,8	2,7	<5	<5	46	1,0	15,4	\triangleleft
W.M18	6	4	<1	28	176	4,9	6,1	<5	<5	91	0,8	20,2	<3
W.L20	<5	10	9	13	237	4,8	1,9	<5	<5	64	0,7	13,4	3
AM.AL1	<5	3	<1	13	1000	1,9	4,4	<5	<5	55	0,2	8,1	<3
AM.S2	<5	<2	2	8	766	<0,5	3,0	<5	<5	40	0,3	5,2	<3
AM.L11	<5	6	13	8	22	0,9	0,7	<5	<5	<20	0,3	2,3	<3
AM.M12	<5	<2	3	3	9	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,8	<3
AM.L13	<5	6	12	6	30	1,4	0,5	<5	<5	<20	0,3	2,6	<3
AM.AL14	<5	5	<1	46	749	6,9	4,1	<5	<5	52	0,7	23,8	<3
AM.L15	<5	9	17	5	41	0,7	<0,5	<5	<5	<20	0,3	3,0	<3
AM.L19	<5	10	17	5	37	0,8	0,5	<5	<5	<20	0,3	3,0	<3
AM.M20	<5	4	<1	30	187	6,5	5,3	<5	<5	154	0,4	17,8	<3
AM.X22	<5	3	6	6	8	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,1	<3
AM.M23	<5	3	<1	31	200	6,3	5,6	<5	<5	150	0,4	18,2	<3
AP.AL1	<5	4	3	19	324	4,5	5,4	<5	<5	71	0,7	15,3	<3
AP.L4	<5	4	14	8	39	1,6	0,7	<5	5	<20	0,3	4,4	\triangleleft
AP.M5	<5	2	6	12	95	1,6	0,8	<5	<5	42	0,2	5,5	\triangleleft
AP.L6	<5	5	13	9	44	1,6	1,0	<5	<5	<20	0,3	5,7	<3
AP.L8	<5	7	8	12	83	1,7	0,6	<5	9	<20	0,6	9,2	\triangleleft
AP.M9	<5	3	4	18	77	2,6	1,7	<5	<5	47	0,3	8,7	<3
AP.X10	<5	5	8	8	40	0,9	<0,5	<5	<5	<20	0,3	4,8	<3
AP.L11	<5	7	9	10	76	1,8	0,6	<5	6	<20	0,4	7,9	<3



Στοιχεία	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S.AL1	<1	11,4	2,8	<3	37,9	61	31	5,4	1,1	<0,5	2,7	0,41	20
S.S2	2	12,0	2,7	\triangleleft	32,6	62	26	5,6	1,4	0,8	2,6	0,39	46
S.M4	<1	<0,5	2,7	\Diamond	0,8	<3	<5	0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
S.X6	<1	4,3	19,0	5	12,2	24	13	2,2	0,6	<0,5	1,9	0,30	45
S.M7	<1	<0,5	<0,5	<3	0,4	<3	<5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
S.L16	<1	0,7	14,6	<3	3,4	8	<5	0,5	0,1	<0,5	0,2	<0,05	4
S.M17	<1	<0,5	<0,5	<3	1,0	<3	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,1	<0,05	4
S.AL18	1	6,4	3,5	<3	24,4	45	20	3,9	0,9	<0,5	2,0	0,31	16
S.S20	<1	42,4	14,9	<3	87,1	141	42	6,7	1,3	<0,5	1,5	0,24	30
S.L21	<1	0,7	26,0	<3	3,2	5	<5	0,6	0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
TE.S2	<1	8,5	4,5	<3	26,5	50	19	4,4	1,1	0,6	2,0	0,30	18
TE.AL3	2	12,1	2,7	<3	33,0	66	29	5,8	1,5	<0,5	3,1	0,47	32
TE.M4	<1	0,7	<0,5	<3	1,8	4	<5	0,4	<0,1	<0,5	0,1	<0,05	2
TE.L5	<1	0,8	8,0	<3	7,1	15	6	0,9	0,2	<0,5	0,3	0,06	4
TE.X6	<1	2,0	11,5	4	7,7	16	7	1,1	0,3	<0,5	0,5	0,10	12
TE.M7	<1	<0,5	1,7	<3	0,8	<3	<5	0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
TE.L8	<1	1,3	8,0	\Diamond	7,8	14	<5	0,9	0,2	<0,5	0,3	<0,05	3
TE.M9	<1	<0,5	1,8	<3	0,8	<3	<5	0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
TE.S18	<1	45,0	12,3	6	90,2	144	49	7,0	1,8	<0,5	1,6	0,25	32
TE.M19	<1	<0,5	<0,5	<3	1,2	<3	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
TE.L20	<1	3,1	11,6	<3	10,0	21	9	1,8	0,3	<0,5	0,7	0,13	5
KR.AL1	<1	18,9	3,5	<3	37,3	74	24	5,0	0,9	<0,5	2,5	0,35	45
KR.L12	<1	<0,5	7,1	<3	1,1	<3	<5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
KR.M13	<1	<0,5	3,8	<3	1,0	<3	<5	0,1	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
KR.L14	<1	0,7	8,2	<3	1,9	5	<5	0,3	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	4
KR.M15	<1	0,7	0,8	<3	3,2	6	<5	0,5	0,1	<0,5	0,2	<0,05	3
KR.L17	<1	<0,5	4,8	<3	2,8	5	<5	0,4	0,2	<0,5	0,2	<0,05	2

33	Ψηφιακή	συλλο	γń	0										
	Βιβλιο	θήκ	n											
1.1			-											
Æ	UQD 1	T	TL			T	C	NJ	6	T.	TL	371	T	C
4	Δτοιχεια	1a	In	U	w	La	Ce	Nd	Sm	Eu	10	Yb	Lu	Cu
four	KM MI	ppm <1	2 1	ppm 0.0	ppm 2	7.4	15	ppm 7	1 2	0.2	ppm	0 6	0 10	o o
132	KM M2	<u></u>	2,1	0,9	S	6.2	13	1	1,2	0,5	<0,5	0,0	0,10	0
- CA	KM L 12	<1	4.2	1,4	\sim	14.6	25	0	2.0	0,2	<0,5	0,5	0,05	0
	KM MI4		4,5	2,7	~	40.6	20	20	2,0	1.6	~0,5	4.2	0,15	26
	KMI 15	<1	2.2	7.2	~	40,0	12	-5	0,1	0.3	<0,9	4,2	0,04	20
	KM S16	<1	48.1	0.0		82.4	12	42	6.7	1.6	<0,5	1.1	0,17	20
	KM M17	<1	13.3	3.0	<	40.3	84	30	<u>8</u> 1	1,0	~0,5	4.3	0,17	38
	KM L18	<1	4.0	83	~	10.5	20	5	1.8	0.4	<0.5	0.8	0.16	32
	NALI	<1	10.9	2.8	<3	32.1	62	25	5.7	1.2	<0.5	3.0	0.46	21
	N M3	<1	1.5	0.9	<3	4.5	9	<5	0.7	0.1	<0.5	0.2	0.05	3
	N.L.9	<1	4.4	7.0	<3	13.9	22	11	19	0.4	<0.5	0.7	0.13	16
	N.M10	<1	7.6	14	<3	23.5	44	19	4.0	0.8	<0.5	2.0	0.33	15
	N.L11	<1	4.7	7.6	<3	14.7	24	9	2.0	0.4	< 0.5	0.9	0.16	14
	N.M12	<1	6.8	1.9	<3	19.9	45	19	3.9	0.7	0.6	1.7	0.28	24
	N.X.13	<1	4.7	1.9	<3	7.6	20	7	1.7	0.3	< 0.5	1.1	0.19	38
	N.L14	<1	3.8	2.2	<3	6.2	12	<5	1.3	0.2	< 0.5	0.8	0.16	38
	N.M15	<1	< 0.5	< 0.5	<3	0.8	<3	<5	0.2	< 0.1	< 0.5	< 0.1	< 0.05	2
	N.L17	<1	3.3	3.9	<3	6,7	12	<5	1.0	0.2	<0.5	1,1	0,19	14
	N.S18	<1	42,9	13,1	<3	98,3	160	44	8,0	1,6	<0,5	1,7	0,25	32
	N.M19	<1	14,8	3,7	<3	47,4	105	43	9,0	1,6	1,1	4,2	0,67	62
	N.L20	<1	2,9	3,7	<3	5,0	12	<5	0,9	0,2	<0,5	1,2	0,16	2
	W.AL1	<1	11,8	2,5	<3	34,2	63	22	5,2	1,2	0,8	2,1	0,31	27
	W.ALM3	<1	9,4	2,3	5	28,3	50	22	4,6	1,0	<0,5	1,9	0,28	24
	W.M10	<1	3,4	0,8	<3	10,3	23	8	1,5	0,4	<0,5	0,8	0,12	8
	W.L13	<1	5,5	4,0	<3	17,1	33	12	2,6	0,5	<0,5	1,3	0,20	25
	W.M14	<1	4,3	1,3	<3	13,6	31	12	2,3	0,5	<0,5	1,1	0,19	7
	W.L15	<1	5,7	5,4	<3	15,9	25	11	2,2	0,5	0,6	1,3	0,19	15
	Στοιχεία	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cu
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	W.M16	1	13,1	3,7	<3	41,9	96	45	8,1	1,7	1,1	4,7	0,75	52
	W.L17	<1	12,1	5,6	<3	32,0	60	25	5,4	1,0	<0,5	2,7	0,43	49
	W.M18	1	10,2	3,0	<3	37,2	83	38	7,1	1,5	1,1	3,6	0,59	40
	W.L20	<1	12,1	7,2	3	30,4	64	27	5,3	1,0	0,7	3,2	0,51	82
	AM.AL1	<1	5,1	1,6	<3	18,3	36	13	3,4	0,8	<0,5	1,9	0,28	10
	AM.S2	1	3,2	<0,5	<3	12,6	25	8	2,2	0,6	<0,5	1,0	0,15	5
	AM.L11	<1	3,3	3,1	<3	7,7	15	<5	0,9	0,3	<0,5	0,3	0,07	7
	AM.M12	<1	0,5	0,5	<3	1,7	5	<5	0,3	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
	AM.L13	<1	3,7	2,6	<3	9,7	20	7	1,2	0,3	<0,5	0,5	0,09	6
	AM.AL14	1	12,4	3,8	<3	39,6	74	32	6,8	1,4	0,7	3,1	0,45	73
	AM.L15	<1	2,2	4,6	<3	5,4	12	<5	1,1	0,3	<0,5	1,0	0,11	23
	AM.L19	<1	1,9	4,6	<3	5,1	12	7	1,1	<0,1	<0,5	0,9	0,13	22
	AM.M20	<1	15,1	4,2	<3	38,2	85	38	7,5	1,5	<0,5	3,9	0,58	41
	AM.X22	<1	<0,5	<0,5	<3	8,9	17	8	1,7	0,4	<0,5	1,5	0,23	5
	AM.M23	2	14,8	4,8	<3	39,4	86	43	7,5	1,5	1,1	3,9	0,62	40
	AP.AL1	<1	9,7	2,4	<3	33,3	62	24	5,7	1,2	1,3	2,6	0,37	26
	AP.L4	<1	3,4	2,6	<3	9,4	18	6	1,6	0,4	<0,5	1,2	0,17	24
	AP.M5	<1	3,7	0,8	<3	9,4	24	6	1,8	0,4	<0,5	0,9	0,15	17
	AP.L6	<1	3,9	3,4	<3	11,2	23	8	2,0	0,3	<0,5	1,4	0,20	28
	AP.L8	<1	7,6	11,0	<3	16,9	41	16	3,2	0,6	<0,5	2,1	0,34	63
	AP.M9	<1	4,9	1,0	<3	13,7	32	12	2,7	0,4	<0,5	1,3	0,20	24
	AP.X10	<1	4,5	2,7	<3	7,5	22	8	1,6	0,3	<0,5	1,3	0,23	52
	AP.L11	<1	6,7	9,6	<3	15,1	33	12	2,7	0,6	<0,5	1,7	0,31	73



Στοιχεία	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S.AL1	39	80	<0,5	164	<0,5	<10	329	121	24	10	192	2	85
S.S2	12	122	<0,5	401	<0,5	<10	319	79	27	23	116	2	139
S.M4	\$	32	<0,5	8	<0,5	<10	67	177	<1	<1	8	<1	5
S.X6	10	31	<0,5	156	1,0	<10	76	58	13	7	83	1	267
S.M7	17	32	<0,5	3	<0,5	<10	47	187	<1	<1	7	<1	\$
S.L16	13	20	<0,5	42	<0,5	<10	26	58	2	2	4	<1	37
S.M17	321	34	<0,5	21	<0,5	<10	46	253	2	<1	9	<1	<5
S.AL18	8	69	<0,5	137	<0,5	<10	162	136	18	7	142	<1	42
S.S20	81	66	<0,5	39	<0,5	<10	1853	1127	14	3	207	3	53
S.L21	<5	10	<0,5	16	<0,5	<10	25	56	1	<1	5	<1	42
TE.S2	10	76	<0,5	237	0,6	<10	396	146	23	12	179	1	77
TE.AL3	81	77	<0,5	39	<0,5	<10	371	156	29	18	118	2	119
TE.M4	<5	34	<0,5	35	<0,5	<10	44	206	2	1	11	<1	9
TE.L5	8	28	<0,5	24	<0,5	<10	45	99	3	1	13	<1	33
TE.X6	8	25	<0,5	52	<0,5	<10	44	51	4	2	9	<1	111
TE.M7	12	32	<0,5	4	<0,5	<10	60	196	1	<1	7	<1	<5
TE.L8	8	27	<0,5	24	<0,5	<10	50	123	3	2	12	<1	39
TE.M9	<5	34	<0,5	4	<0,5	<10	60	194	<1	<1	8	<1	<5
TE.S18	81	69	<0,5	55	<0,5	<10	1797	1071	14	3	207	3	44
TE.M19	<5	33	<0,5	7	<0,5	<10	42	123	2	<1	6	<1	<5
TE.L20	44	19	<0,5	36	<0,5	<10	58	74	6	4	19	<1	66
KR.AL1	28	107	<0,5	453	<0,5	<10	491	91	23	18	162	3	139
KR.L12	<5	21	<0,5	18	<0,5	<10	27	94	1	<1	3	<1	15
KR.M13	<5	30	<0,5	7	<0,5	<10	51	154	1	<1	6	<1	<5
KR.L14	<5	20	<0,5	36	<0,5	<10	28	55	1	1	5	<1	36
KR.M15	<5	51	<0,5	15	<0,5	<10	55	145	3	1	12	<1	<5
KR.L17	<5	22	<0,5	20	<0,5	<10	22	96	2	<1	7	<1	23

0/15	Warmar	n aut	lová		0									
	Βιβλ	1001	ήκη											
	EUPE	27	T	72	88								_	
No.	Στοιχεία	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
J. 6. 44	KM.M1	22	52	<0.5	103	<0.5	<10	73	PP m 77	<u>ppm</u> 6	<u>ppm</u> 5	31	<u>ppm</u> <1	30
-0	KM.M3	<5	37	<0,5	16	<0,5	<10	95	291	4	2	30	<1	17
Constant of the second	KM.L13	10	30	<0,5	39	<0,5	<10	112	75	8	4	34	<1	6 7
	KM.M14	27	99	<0,5	122	2,7	<10	414	143	39	19	193	2	119
	KM.L15	8	25	<0,5	49	<0,5	<10	50	47	5	2	10	<1	46
	KM.810	94 27	103	<0,5	132	<0,5	<10	414	1275	30	20	195	2	120
	KM.L18	14	25	<0.5	50	< 0.5	<10	70	60	9	4	10	<1	62
	N.AL1	12	72	<0,5	161	<0,5	<10	355	112	26	13	239	2	98
	N.M3	<5	35	<0,5	31	<0,5	<10	63	148	3	2	18	<1	10
	N.L9	15	51	<0,5	57	<0,5	<10	55	41	8	5	22	<1	- 74
	N.M10	14	80	<0,5	116	0,7	<10	121	83	21	8	91	<1	42
	N.L11 N.M12	10	30 72	<0,5	5	<0,5	<10	252	40	17	2	22	<1	/) 56
	N.X.13	13	23	<0,5	38	<0,5	<10	65	48	6	3	2	<1	48
	N.L14	10	22	<0,5	40	<0,5	<10	59	45	8	3	7	<1	33
	N.M15	<5	37	<0,5	6	<0,5	<10	38	144	<1	<1	8	<1	<5
	N.L17	31	21	<0,5	31	<0,5	<10	109	86	7	5	10	<1	91
	N.S18	17	110	<0,5	355	<0,5	<10	1755	1130	16	4	221	3	43
	N.M19	55	128	<0,5	154	<0,5	<10	597	122	40	22	203	3	140
	N.L.20 WALL	12	0 87	<0,5	232	<0,5	<10	371	120	26	4	217	~1	89 04
	W.ALM3	28	88	<0,5	311	0,5	<10	305	148	20	15	149	2	91
	W M10	-5		0,0				202	1.0	~ .		2.12	-	
	VV.1V110	<>	57	<0,5	36	<0,5	<10	141	101	9	4	32	<1	17
	W.L13	<>> 16	57 60	<0,5 <0,5	36 79	<0,5 <0,5	<10 <10	141 92	101 30	9 12	4	32 28	<1 <1	17 61
	W.L13 W.M14	<> 16 6	57 60 66	<0,5 <0,5 <0,5	36 79 46	<0,5 <0,5 1,2	<10 <10 <10	141 92 83	101 30 65	9 12 14	4 6 5	32 28 56	<1 <1 <1	17 61 20
	W.L13 W.M14 W.L15	<5 16 6 12	57 60 66 42	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48	<0,5 <0,5 1,2 1,0	<10 <10 <10 <10	141 92 83 116	101 30 65 60	9 12 14 11	4 6 5 5	32 28 56 18	<1 <1 <1 <1	17 61 20 63
	W.L13 W.M14 W.L15	<5 16 6 12 Ph	57 60 66 42	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48	<0,5 <0,5 1,2 1,0	<10 <10 <10 <10 Bi	141 92 83 116	101 30 65 60 Sr	9 12 14 11	4 6 5 5	32 28 56 18 7 r	<1 <1 <1 <1 Be	17 61 20 63
	W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία	<5 16 6 12 Pb ppm	57 60 66 42 Zn ppm	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 Ag	36 79 46 48 Ni ppm	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm	<10 <10 <10 <10 Bi ppm	141 92 83 116 Ba ppm	101 30 65 60 Sr ppm	9 12 14 11 Y	4 6 5 5 8 Sn ppm	32 28 56 18 Zr	<1 <1 <1 ==============================	17 61 20 63 V
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16	<5 16 6 12 Pb ppm 30	57 60 66 42 Zn ppm 124	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 Ag ppm <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 Bi ppm <10	141 92 83 116 Ba ppm 584	101 30 65 60 Sr ppm 174	9 12 14 11 Y ppm 44	4 6 5 5 8 Sn ppm 24	32 28 56 18 Zr ppm 242	<1 <1 <1 <1 Be ppm 3	17 61 20 63 V ppm 151
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35	57 60 66 42 Zn ppm 124 74	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 Ag ppm <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3	<10 <10 <10 <10 Bi ppm <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208	101 30 65 60 Sr ppm 174 60	9 12 14 11 Y ppm 44 24	4 6 5 5 Sn ppm 24 14	32 28 56 18 Zr ppm 242 65	<1 <1 <1 <1 Be ppm 3 2	17 61 20 63 V ppm 151 121
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5	<10 <10 <10 <10 Bi ppm <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37	4 6 5 5 8 n ppm 24 14 22	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219	<1 <1 <1 Be ppm 3 2 2 2	17 61 20 63 V ppm 151 121 129
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20	16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 22	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6	<10 <10 <10 <10 Bi ppm <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24	4 6 5 5 24 14 22 11	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33	<1 <1 <1 Be ppm 3 2 2 2 2 2	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2	16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 33 36	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12	4 6 5 5 Sn ppm 24 14 22 11 8 5	32 28 56 18 Zr 242 65 219 33 141 130	<1 <1 <1 <1 Be ppm 3 2 2 2 2 2 (1 <1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.L11	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16	<1 <1 <1 3 2 2 2 2 <1 <1 <1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AMIL11 AM.M12	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 118 131 100 106 66 56 9 5	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 4	4 6 5 5 2 1 1 8 5 2 1	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10	<1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 1 <1 <1 <1 <1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AML11 AM.M12 AML13	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5 <5 <5	57 60 66 42 124 74 99 62 33 36 14 35 21	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9 9 5 10	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5	4 6 5 5 2 1 2 2	32 28 56 18 Zr 242 65 219 33 141 130 16 10 13	<1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 (1 <1 <1 <1 <1 <1 <1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AMIL11 AM.M12 AM.AL14	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 12 4 2 5 36	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 1 2 2 1 2 2 4	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137	<1 <1 <1 <1 Be ppm 3 2 2 2 2 2 (1) <1 <1 <1 <1 <1 (1) <1 (1) <1 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.L11 AM.L13 AM.L14 AM.L15	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5 <5 20 6 7 5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 100	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 49	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 9	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 1 1 2 24 3 2	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6	<1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 2 3 1 <1 <1 2 1 2 1 2 1 1 2 1 1 1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AMIL11 AM.M12 AM.L13 AM.L14 AMIL15 AMIL19	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 6	4 6 5 5 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 4 3 2 1 5 5 2 1 2 2 1 2 2 4 3 2 2 1 5	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 6	<1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 1 <1 <1 <1 2 <1 2	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AML11 AM.L13 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AM.L19 AM.M20 AM X22	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117 5	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd pm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16	101 30 65 60 Sr PRM 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9	4 6 5 5 2 1 2 2 4 3 2 2 1 6 <1	32 28 56 18 Zr 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 2 2 3 2 2 3 2 1 <1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 1 1 1 3 3 3 2 1 1 1 1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.L11 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AM.L19 AM.M20 AM.X22 AM.M23	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116	<0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117 5 121	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd pm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 35	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 1 2 24 3 2 16 <1 18	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 (1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1 <1	17 61 20 63 V PPM 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AMIL11 AM.M12 AMIL13 AM.L14 AMIL15 AMIL19 AMIL22 AMIL23 AMIL24	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77	<0,5	36 79 46 48 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117 5 121 94	<0,5 <0,5 1,2 1,0 Cd ppm <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 34 9 35 29	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 11 2 24 3 2 16 <1 18 16	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192	<1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 (1) <1 <1 <1 2 <1 <1 <1 3 (1) 3 2 2	17 61 20 63 151 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AML11 AM.S1 AM.L13 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AML19 AM.M20 AM.X22 AM.M23 AP.AL1 AP.L4	<5 16 6 12 Pb. ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77 30	<0,5	36 79 46 48 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117 5 121 94 25	<0,5 <0,5 1,2 1,0 <0,5 <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383 144	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210 58	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 35 29 6	4 6 5 5 2 1 2 2 4 3 2 2 1 2 2 2 4 3 2 1 6 <1 1 8 16 3	32 28 56 18 Zr 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192 11	<1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 3 2 2 3 2 4 1 <1 2 <1 3 3 2 2 <1 3 3 2 2 <1 2 1 3 3 2 2 1 3 3 2 2 1 2 1 2 1 2 1 2	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102 55
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.AL1 AM.S1 AM.L11 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AM.L19 AM.M20 AM.X22 AM.M23 AP.AL1 AP.AL1 AP.M5	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77 30 60	<0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 56 9 5 10 453 48 47 117 5 121 94 25 53	<0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383 144 193	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210 58 250	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 7 7	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 1 2 24 3 2 16 <1 18 16 3 5 5	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192 11 37	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 2 2 2 3 2 2 3 2 2 1 <1 3 3 2 1 3 2 1 3 2 1 3 2 1 3 1 2 1 1 1 1	17 61 20 63 V PPM 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102 55 29
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.L11 AM.S1 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AM.L19 AM.M20 AM.X22 AM.M23 AP.AL1 AP.L4 AP.L6	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 Zn ppm 124 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77 30 60 33 24	<0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 5 10 453 48 47 117 5 121 94 25 53 30	<0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383 144 193 177	101 30 65 60 Sr ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210 58 250 69 60	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 34 9 35 29 6 7 9 15 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12	4 6 5 5 24 14 22 11 8 5 2 11 2 24 3 2 16 <1 18 16 3 5 5 4 4 0	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192 11 37 14 14	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 2 2 2 3 2 2 3 2 2 1 <1 3 3 2 1 3 2 2 1 3 1 3 2 1 3 1 2 1 1 1 1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102 55 29 71
	W.MIG W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.I11 AM.S1 AM.L13 AM.L14 AM.L15 AM.L15 AM.L19 AM.M20 AM.X22 AM.M23 AP.AL1 AP.L4 AP.L6 AP.L8 AP.10	<5 16 6 12 Pb ppm 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77 30 60 33 34 97	<0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 5 10 48 47 117 5 121 94 25 53 30 51 26	<0,5 <0,5 1,2 1,0 <0,5 1,3 <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383 144 193 177 216 255	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210 58 250 69 68 172	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 34 9 6 7 9 16 11	4 6 5 5 2 1 1 2 2 1 1 8 5 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 3 2 2 1 1 8 5 5 2 1 1 2 4 1 4 2 2 1 1 1 8 5 5 2 1 1 1 2 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 2 1 1 2 1 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 2 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 1	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192 11 37 14 14 4 64	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 2 3 2 4 1 <1 <1 3 2 <1 3 2 <1 3 2 <1 <1 3 2 <1 <1 <1 <1 2 (1) <1 (1) 3 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102 55 29 71 144 41
	W.M10 W.L13 W.M14 W.L15 Στοιχεία W.M16 W.L17 W.M18 W.L20 AM.AL1 AM.S2 AM.L11 AM.S2 AML11 AM.S2 AML11 AM.S2 AML13 AM.L14 AM.L15 AML19 AM.M20 AM.X22 AM.M23 AP.AL1 AP.L4 AP.L5 AP.L6 AP.L8 AP.M9 AP X10	<5 16 6 12 Pb. 90 30 35 24 27 6 8 <5	57 60 66 42 74 99 62 33 36 14 35 21 151 20 18 112 19 116 77 30 60 33 34 87 29	<0,5	36 79 46 48 Ni ppm 118 131 100 106 66 5 10 453 48 47 117 5 121 94 25 53 30 51 36 41	<0,5 <0,5 1,2 1,0 <0,5 <0,5 1,3 <0,5 1,6 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5 <0,5	<10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10 <10	141 92 83 116 Ba ppm 584 208 473 199 339 365 158 101 190 334 103 89 637 16 649 383 144 193 177 216 255 162	101 30 65 60 Sr. ppm 174 60 206 60 127 152 94 188 107 72 57 48 269 23 270 210 58 250 69 68 172 69	9 12 14 11 Y ppm 44 24 37 24 15 12 4 2 5 36 9 6 34 9 6 35 29 6 7 9 16 11 7	4 6 5 5 2 1 2 24 1 8 5 2 1 2 24 3 2 16 ≤1 18 16 3 5 4 8 8 8 3 3	32 28 56 18 Zr ppm 242 65 219 33 141 130 16 10 13 137 7 6 197 3 199 192 11 37 14 14 4 4 4 14 14 64 1	<1 <1 <1 <1 <1 3 2 2 2 2 2 2 2 3 2 2 3 2 2 3 2 4 1 <1 2 <1 3 3 2 1 <1 3 3 2 1 <1 2 1 <1 1 3 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1	17 61 20 63 V ppm 151 121 129 114 50 29 53 5 41 148 40 44 127 32 130 102 55 29 71 144 41 103

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται, όπως αναφέραμε και προηγουμένως η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα λιγνιτικά και ενδιάμεσα στείρα στρώματα για τα δείγματα όλων των πεδίων. Για τη διευκόλυνση της μελέτης, τα χημικά στοιχεία ομαδοποιήθηκαν σε 4 ομάδες. Από τους Πίνακες 1 και 2 προκύπτουν τα εξής:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τμήμα Γεωλογίας

8.2.1 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

- Στην Ι ομάδα ανήκουν τα στοιχεία Ir, Ag όπου σε κανένα δείγμα η συγκέντρωση δεν ξεπερνά το DL. Συγκεκριμένα Ir < 5 ppm και Ag < 0,5 ppm.</p>
- Στην ΙΙ ομάδα ανήκουν τα στοιχεία Au, Mo, Se, Ta, W, Tb, Cd, Bi, Be, όπου σε 1-24 δείγματα οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν το DL. Οι τιμές δεν απέχουν πολύ από το όριο ανίχνευσης.
- Στην ΙΙΙ ομάδα ανήκουν τα στοιχεία As, Br, Co, Cs, Hf, Rb, Sb, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Pb, Y, Sn, V, όπου σε περισσότερα από 1-42 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το DL.

Για την πιο εύκολη μελέτη της ΙΙΙ ομάδας δημιουργήθηκαν οι παρακάτω 3 υποομάδες:

- ✓ Η ΙΙΙ (α) ομάδα περιλαμβάνει τα στοιχεία Co, La, Sm, Y, U, Ce, Yb, V, Th, Sb και Sn για τα οποία οι συγκεντρώσεις σε 1-12 δείγματα δεν ξεπερνούν το DL.
- ✓ Η ΙΙΙ (β) ομάδα αποτελείται από τα στοιχεία Eu, As, Cs, Lu, Pb, Br και Nd για τα οποία 13-23 δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το DL.
- ✓ Η ΙΙΙ (γ) ομάδα περιλαμβάνει τα στοιχεία Hf και Rb, για τα οποία οι συγκεντρώσεις σε 26-42 δείγματα δεν ξεπερνούν το DL.
- ✓ Στην IV ομάδα ανήκουν τα στοιχεία Cr, Sc, Cu, Zn, Ni, Ba, Sr, Zr, όπου οι συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων ξεπερνούν το DL.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις στα κατώτερα λιγνιτικά στρώματα αποδίδονται στο παλαιοπεριβάλλον και στις τοπικές παλαιογεωγραφικές συνθήκες της λεκάνης, σε σχέση με την ευρύτερη πελαγονική ζώνη, καθώς και στις υδρολογικές και γεωχημικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, οι ποικίλες εναλλαγές στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων οφείλονται κυρίως στο υδρογραφικό δίκτυο της λίμνης του Πλειοκαίνου, η οποία τροφοδοτήθηκε με μεγάλες ποσότητες κλαστικών, λεπτών ανθρακικών υλικών (ορυχείο Καρδιάς) και υλικών αργίλου και άμμου που προέρχονται από τα δυτικά περιθώρια της λεκάνης (ορυχεία Αμυνταίου). Είναι βέβαιο ότι υδατικά διαλύματα με παρουσία οξειδίων σιδήρου συνέβαλαν στις μέγιστες συγκεντρώσεις των κατώτερων στρωμάτων λιγνίτη (Finkelman, 1981, 1993, Faure, 1991).

Επιπλέον, η παρατηρούμενη αύξηση της συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων σε ορισμένους στρωματογραφικούς ορίζοντες των κοιτασμάτων λιγνίτη συνδέεται άμεσα με την αλλαγή της πετρογραφικής τους σύνθεσης (σταδιακή μετάβαση των κάθετων και κυρίως πλευρικών επαφών) από αμμώδεις έως πολύ αμμώδεις μαργαικές αργίλους και αργίλους.

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα δείγματα λιγνίτη και ξυλίτη των κοιτασμάτων Πτολεμαΐδας και Αμυνταίου είναι γενικά χαμηλότερες από αυτές των δειγμάτων μάργας και αργίλου. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων εμφανίζονται συχνότερα σε δείγματα των κατώτερων λιγνιτικών στρωμάτων. (Roumpos, Sachanidis and Pavloudakis, 2018).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι αναφορικά με τα δείγματα που συλλέχθηκαν, η συγκεκριμένη στοιβάδα του Νότιου Πεδίου εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις U, Ce, V, Sb, As, Cs, Pb, Br, Rb και Sr. Η στοιβάδα του Δυτικού Πεδίου έχει υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως Sm, Y, Yb, V, Th, Sn, Eu, Lu, Nd, Hf, Cr, Cu, Zn, Ni, Ba και Zr. Επιπλέον, η στοιβάδα του Πεδίου του Τομέα Έξι παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Co, U, Pb και Sr. Η στοιβάδα το Πεδίου Καρδιάς έχει υψηλές συγκεντρώσεις As και Ni, ενώ η στοιβάδα του Πεδίου του Κομάνου εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε Sm, Ce, Yb, Pb, Hf και Zr. Επίσης, η στοιβάδα του Βόρειου Πεδίου έχει μεγάλες συγκεντρώσεις σε La, Ce, Th, Sn, Cs, Cr, Zn, Ba, Sr και Zr. Τέλος, η στοιβάδα του Πεδίου του Αμυνταίου έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε Co, Sm, Y, Yb, V, Th, Nd, Rb, Cr, Sc, Zn, Ni και Ba.

OMA Δ A III (α)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το Co σε ένα μόνο δείγμα δεν ξεπερνάει το DL<1 ppm. Από όλα τα πεδία, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης Co είναι min= <1 ppm και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης είναι max= 46 ppm (AM.AL14). Από τον Πίνακα 2.1 προκύπτει ότι:</p>

1. Το Co γενικά δεν εμφανίζει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες και κατά βάση, επικρατούν μικρές συγκεντρώσεις, εκτός από κάποια μέγιστα που παρατηρήθηκαν.

2. Η μέγιστη συγκέντρωση από όλα τα πεδία εντοπίζεται στο Πεδίο του Αμυνταίου, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζουν και το Νότιο Πεδίο, ο τομέας Έξι και το ορυχείο Καρδιάς. Το Co έχει την τάση να συγκεντρώνεται σε βαριά αργιλώδη εδάφη.

Το La σε ένα μόνο δείγμα δεν ξεπερνά το DL<0,5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση από όλα τα πεδία είναι min= 0,4 ppm και η μέγιστη είναι max= 98,3 ppm (N.S18). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτουν τα εξής:

1. Συγκεντρώνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα δείγματα που περιέχουν άμμο και εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά βάση στις αργίλους και μετά στις μάργες, ενώ οι λιγνίτες δεν εμφανίζουν μέγιστα σε κανένα πεδίο.

2. Η υψηλότερη συγκέντρωση του La σε όλα τα πεδία εντοπίζεται στο Βόρειο Πεδίο στο δείγμα N.S18 με άμμο. Μεγάλες συγκεντρώσεις La εμφανίζονται και στο Νότιο Πεδίο, στον τομέα Έξι και στο Πεδίο Κομάνου κυρίως σε δείγματα που περιέχουν άμμο.

Το Sm, φαίνεται ότι μόνο σε 2 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το DL<0,1 ppm. Από όλα τα πεδία, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης Sm είναι min= <0,1 ppm και η μέγιστη είναι max= 9 ppm (N.M19). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1. Το Sm παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε μάργες, ενώ μεγάλες τιμές έχουν και δείγματα με άμμο. Οι λιγνίτες εμφανίζουν χαμηλές τιμές σε Sm.

2. Στο Βόρειο Πεδίο εμφανίζεται η υψηλότερη συγκέντρωση Sm για μάργες στο δείγμα N.M19. Ωστόσο, μεγάλες συγκεντρώσεις Sm παρουσιάζουν και το Πεδίο Κομάνου, το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο Αμυνταίου, κυρίως σε μάργες.

Το Y, σε 4 μόνο δείγματα, φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το DL<1 ppm. Σε όλα τα πεδία, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για το Y είναι min<=1 ppm και η μέγιστη είναι max= 44 ppm (W.M16). Από τον Πίνακα 2.3 προκύπτουν τα εξής:
 1. Το Y συγκεντρώνεται σε υψηλότερα ποσοστά στις μάργες και όχι στους λιγνίτες.
 2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση Y απ' όλα τα πεδία σε μάργες. Το Πεδίο Κομάνου, το Βόρειο Πεδίο και το Πεδίο του Αμυνταίου

παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις Υ, κυρίως σε μάργες.

Στο U, φαίνεται ότι 7 δείγματα έχουν συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το DL<0,5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση U απ' όλα τα πεδία είναι min=<0,5 ppm και η μέγιστη είναι max= 26 ppm (S.L21). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

1. Το U σχεδόν σε όλα τα πεδία, παρουσιάζει μία προτίμηση στους λιγνίτες, ενώ στο Πεδίο Κομάνου συνδέεται και με άμμο (KM.S16) και στο Νότιο Πεδίο συνδέεται, εκτός από μάργα, και με ξυλίτη (S.X6).

2. Το Νότιο Πεδίο, το Βόρειο Πεδίο και ο τομέας Έξι εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις U.

Στο Ce, οι συγκεντρώσεις 9 δειγμάτων είναι κάτω από το DL<3 ppm. Από όλα τα πεδία, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για το Ce είναι min=<3 ppm και η μέγιστη είναι max= 160 ppm (N.S18). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτουν τα εξής:</p>

1. Το Ce συγκεντρώνεται σε υψηλά ποσοστά σε άμμο και μάργες, ενώ οι συγκεντρώσεις του σε λιγνίτες είναι χαμηλές.

2. Το Βόρειο Πεδίο εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση Ce (N.S18), ενώ μεγάλες συγκεντρώσεις εντοπίζονται και στο Πεδίο Κομάνου (KM.S16), στον Τομέα Έξι (TE.S18) και στο Νότιο Πεδίο (S.S20).

Στο Yb, 8 δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το DL<0,1 ppm. Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,1 ppm και η μέγιστη τιμή είναι max= 4,7 ppm (W.M16). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

1. Το Yb εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε μάργες, ενώ σε κάποιες θέσεις (TE.AL3, N.AL1) εμφανίζει ικανοποιητικές συγκεντρώσεις και σε αργίλους.

2. Εκτός από το Δυτικό Πεδίο που εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Yb, το Πεδίο Κομάνου, το Βόρειο Πεδίο και το Πεδίο του Αμυνταίου παρουσιάζουν επίσης μεγάλες συγκεντρώσεις, κυρίως στα μαργαϊκά δείγματα.

Στο V, 8 δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το DL<5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση V, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<5 ppm και η μέγιστη είναι max= 267 ppm (S.X6). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.3 προκύπτουν τα εξής:</p>

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1. Το V, σε γενικές γραμμές, παρουσιάζει μια προτίμηση στις μάργες όπου βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τους λιγνίτες. Ωστόσο, σημειώνονται και υψηλές συγκεντρώσεις σε δείγματα λιγνίτη, όπως το AP.L8 και το W.L17. Το V εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση απ' όλα τα πεδία σε δείγμα ξυλίτη (οργανικό υλικό).

2. Όπως αναφέραμε, η μεγαλύτερη συγκέντρωση του V εντοπίζεται στο Νότιο Πεδίο. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται και στο Δυτικό Πεδίο, στο Πεδίο του Αμυνταίου και στο Πεδίο Απόφυσης του Αμυνταίου.

Όσον αφορά το Th, σε 11 δείγματα εμφανίζει συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το DL=<0,5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Th, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,5 ppm και η μέγιστη είναι max= 48,1 ppm (KM.S16). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

1. Γενικότερα, το Th, παρουσιάζει μία προτίμηση στις μάργες, ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση εντοπίζεται σε δείγμα άμμου.

2. Στο Πεδίο του Αμυνταίου και στο Βόρειο Πεδίο, εμφανίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Th σε δείγματα μάργας. Στο ορυχείο του Κομάνου εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις Th σε δείγματα μάργας (KM.M17, KM.M14), ενώ στο Δυτικό Πεδίο εντοπίζονται ικανοποιητικές συγκεντρώσεις Th σε λιγνίτες (W.L17, W.L20) και σε ένα δείγμα μάργας (W.M16). Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι στον Τομέα Έξι παρουσιάζεται μεγάλη συγκέντρωση σε ένα δείγμα άμμου (TE.S18).

Στο Sb, 12 δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το DL<0,2 ppm. Απ' όλα τα πεδία, η ελάχιστη συγκέντρωση Th είναι min=<0,2 ppm και η μέγιστη συγκέντρωση είναι max= 2,5 ppm. (S.X6). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:

 Σε γενικές γραμμές, το Sb δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη προτίμηση συγκέντρωσης ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες, αλλά δείχνει μία τάση συγκέντρωσης σε δείγματα άμμου. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση, σε σύγκριση με όλα τα πεδία, εντοπίζεται σε οργανικό υλικό (ξυλίτης).

2. Στο Πεδίο Κομάνου, στο Νότιο Πεδίο και στον Τομέα Έξι εντοπίζονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Sb σε δείγματα άμμου (KM.S16, S.S20 και TE.S18). Το Νότιο Πεδίο εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση Sb σε ξυλίτη, απ' όλα τα πεδία. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι το Πεδίο Καρδιάς εμφανίζει ένα δείγμα αργίλου με ικανοποιητική ποσότητα σε Sb (KR.AL1).

 Στο Sn, 12 δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το DL<1 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Sn, απ' όλα τα πεδία είναι min=<1 ppm και η μέγιστη είναι max= 24 ppm (W.M16). Από τον Πίνακα 2.3 προκύπτει ότι:

1. Το Sn στα περισσότερα πεδία, δείχνει μία τάση συγκέντρωσης στις μάργες, ωστόσο σε κάποιες θέσεις εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις στις αργίλους (TE.AL3, KR.AL1).

2. Το Βόρειο Πεδίο, το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο Κομάνου παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Sn, κυρίως σε δείγματα μάργας. Ωστόσο η μεγαλύτερη

συγκέντρωση Sn απ' όλα τα πεδία, καταγράφεται στο Νότιο Πεδίο σε ένα δείγμα άμμου (W.M16).

<u>OMAΔA III (β)</u>

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο Eu, 13 δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις που είναι κάτω από το DL<0,1 ppm. Απ' όλα τα πεδία, η ελάχιστη συγκέντρωση Eu είναι min=<0,1 ppm και η μέγιστη είναι max= 1,8 ppm (TE.S18). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτουν τα εξής:

1. Το Ευ δείχνει μία τάση προτίμησης συγκέντρωσης στις μάργες και σε δείγματα άμμου σε αντίθεση με τους λιγνίτες που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα. Μάλιστα, σε ένα δείγμα, σημειώνεται επαρκή ποσότητα Ευ στις αργίλους (TE.AL3).

2. Το Δυτικό Πεδίο, το Βόρειο Πεδίο και το Πεδίο Κομάνου εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις Εu, κυρίως σε δείγματα μάργας και άμμου. Ωστόσο, η υψηλότερη συγκέντρωση Eu, απ' όλα τα πεδία, εντοπίζεται στον Τομέα Έξι σε δείγμα άμμου (TE.S18).

Στο As, οι συγκεντρώσεις 14 δειγμάτων είναι κάτω από το DL<2 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση As, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,2 ppm και η μέγιστη τιμή είναι max= 33 ppm (S.X6). Από τον Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:</p>

1. Το As εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις στα λιγνιτικά δείγματα απ' ότι τα μαργαϊκά. Επίσης, τα δείγματα άμμου περιέχουν επαρκή ποσότητα As (S.S20, TE.S18, W.S18).

2. Στο Νότιο Πεδίο εντοπίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις As και μάλιστα σε οργανικό υλικό (S.X6), ενώ μεγάλες περιεκτικότητες σε As εμφανίζονται και στο Πεδίο Καρδιάς.

To Cs, φαίνεται ότι σε 15 δείγματα, οι συγκεντρώσεις του δεν ξεπερνούν το DL<0,5 ppm. Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης Cs, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,5 ppm και η μέγιστη είναι max= 13,7 ppm (S.S20). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:</p>

1. Το Cs εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε δείγματα άμμου (S.S20, TE.S18, N.S18), ενώ δείχνει μία προτίμηση στα μαργαϊκά δείγματα και όχι στα λιγνιτικά.

2. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Cs. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί ότι στο Πεδίο Καρδιάς εντοπίζεται μεγάλη συγκέντρωση Cs σε δείγμα αργίλου (KR.AL1).

Στο Lu, οι συγκεντρώσεις 17 δειγμάτων είναι κάτω από το DL=<0,05 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Lu, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,05 ppm και η μέγιστη είναι max= 0,75 ppm (W.M16). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

1. Το Lu παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα μαργαϊκά δείγματα σε σχέση με τα λιγνιτικά, ενώ στο Δυτικό Πεδίο εμφανίζονται με παρόμοιες συγκεντρώσεις.

2. Απ' όλα τα πεδία, το Δυτικό Πεδίο, εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Lu, κυρίως σε δείγματα μάργας. Ωστόσο, μεγάλες συγκεντρώσεις Lu εντοπίζονται και στο Βόρειο Πεδίο, στο Πεδίο Κομάνου και στο Πεδίο του Αμυνταίου.
Στο Pb, οι συγκεντρώσεις 20 δειγμάτων, είναι κάτω από το DL<5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<5 ppm και η μέγιστη είναι max= 321 ppm (S.M17). Από τον Πίνακα 2.3 προκύπτουν τα εξής:</p>

1. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb συγκεντρώνονται σε δείγματα μάργας και άμμου. Ωστόσο, σε κάποιες θέσεις συνδέεται με λιγνιτικό (W.L17) και αργιλικό υλικό (TE.AL3 και AP.AL1).

2. Απ' όλα τα πεδία, το Νότιο Πεδίο παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb, κυρίως σε δείγματα μάργας και άμμου (S.M17, S.S20). Επίσης, το Πεδίο του Κομάνου και ο Τομέας Έξι εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε Pb.

To Br, φαίνεται ότι σε 23 δείγματα οι συγκεντρώσεις είναι κάτω από το DL<1 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Br, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<1 ppm και η μέγιστη είναι max= 27 ppm (S.L21). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:

1. Τα λιγνιτικά δείγματα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Br απ' ότι τα μαργαϊκά. Το Br δείχνει μία τάση συγκέντρωσης στους λιγνίτες.

2. Στο Νότιο Πεδίο, στο Βόρειο Πεδίο και στο Πεδίο του Αμυνταίου, καταγράφονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Br, κυρίως μέσα σε λιγνίτες.

Στο Nd, οι συγκεντρώσεις 24 δειγμάτων δεν ξεπερνούν το DL<5 ppm. Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης Nd, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<5 ppm και η μέγιστη είναι max= 49 ppm (TE.S18). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι:</p>

1. Το Nd, σε γενικές γραμμές παρουσιάζει μία τάση συγκέντρωσης στις μάργες και σε δείγματα άμμου και όχι σε λιγνίτες όπου βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

2. Ο Τομέας Έξι εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση Nd σε δείγμα άμμου, ενώ στο Δυτικό Πεδίο και στο Πεδίο Αμυνταίου εντοπίζονται μεγάλες περιεκτικότητες Nd, κυρίως σε μάργες. Τέλος, στο Πεδίο Κομάνου υπάρχουν δείγματα μάργας και άμμου σε υψηλές συγκεντρώσεις (KM.M14, KM.M17, KM.S16).

<u>OMAΔA III (γ)</u>

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο Hf, οι συγκεντρώσεις 26 δειγμάτων είναι κάτω από το DL<0,5 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Hf, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<0,5 ppm και η μέγιστη είναι max= 7,1 ppm (W.M16). Από τον Πίνακα 2.1 προκύπτει ότι:</p>

1. Το Hf παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα μαργαϊκά δείγματα απ' ότι στα λιγνιτικά. Τα δείγματα άμμου, εμφανίζουν επίσης μεγάλες περιεκτικότητες σε Hf, ενώ σε κάποιες θέσεις καταγράφονται μέγιστα σε αργίλους (N.AL1, S.AL1, W.AL1, AP.AL1).

2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Hf σε δείγμα μάργας, ενώ το Πεδίο Κομάνου και το Νότιο Πεδίο εμφανίζουν ικανοποιητικές συγκεντρώσεις Hf σε δείγματα μάργας και άμμου. Τέλος, ο Τομέας Έξι παρουσιάζει ένα μέγιστο σε δείγμα άμμου (TE.S18).

Στο **Rb**, οι συγκεντρώσεις 42 δειγμάτων δεν ξεπερνούν το DL<20 ppm. Η ελάχιστη συγκέντρωση Rb, απ' όλα τα πεδία, είναι min=<20 ppm και η μέγιστη είναι max= 186 ppm (**TE.S18**). Από τον Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:

1. Το Rb συγκεντρώνεται κυρίως στις μάργες και σε δείγματα άμμου, ενώ στους λιγνίτες παρουσιάζει χαμηλές περιεκτικότητες.

2. Ο Τομέας Έξι παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Rb, απ' όλα τα πεδία, σε δείγμα άμμου. Επιπλέον, το Πεδίο του Αμυνταίου, εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Rb σε δείγματα μάργας, ενώ στο Νότιο και Βόρειο Πεδίο εντοπίζονται μεγάλες περιεκτικότητες Rb σε μάργες και άμμους. Σημαντικές συγκεντρώσεις σε μάργες εμφανίζονται και στο Πεδίο Κομάνου (KM.M14, KM.M17), καθώς και στο Δυτικό Πεδίο (W.M16). Τέλος, στο Πεδίο της Καρδιάς, παρουσιάζεται ένα μέγιστο σε αργιλικό δείγμα (KR.AL1).

ΟΜΑΔΑ ΙΥ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

To Cr έχει ελάχιστη συγκέντρωση min=<2 ppm και μέγιστη max=1010 ppm (N.AL1). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.1 προκύπτουν τα εξής:

1. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr εντοπίζονται στα αργιλικά δείγματα, ενώ σε κάποιες θέσεις συγκεντρώνεται σε δείγματα άμμου (AM.S2, TE.S2).

2. Στο Βόρειο Πεδίο εμφανίζεται η υψηλότερη συγκέντρωση Cr απ' όλα τα πεδία (N.AL1), ενώ το Πεδίο του Αμυνταίου, το Δυτικό Πεδίο και το Νότιο Πεδίο παρουσιάζουν επίσης υψηλές περιεκτικότητες σε Cr. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η υψηλότερη συγκέντρωση αυτού του λιθόφιλου στοιχείου, σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία, προέρχεται από τη γεωχημική συγγένειά του με οξείδια και ενώσεις οξυγόνου στα πυριτικά πετρώματα της ιζηματογενούς λεκάνης και κυρίως από την αποσύνθεση των ορυκτών χρωμίου των σερπεντινιωμένων περιδοτιτών της λεκάνης.

To Sc, απ' όλα τα πεδία, έχει ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης min= 0,2 ppm και μέγιστη max= 23,8 ppm (AM.AL14). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2.1 προκύπτει ότι:

1. Το Sc συγκεντρώνεται κυρίως σε αργιλικά δείγματα, ωστόσο σε κάποιες θέσεις παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις Sc σε μάργες. Οι συγκεντρώσεις του Sc στα λιγνιτικά δείγματα είναι χαμηλές, με εξαίρεση 2 δείγματα του Δυτικού Πεδίου (W.L17, W.L20).

2. Το Πεδίο του Αμυνταίου παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Sc σε δείγμα αργίλου, ενώ εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις και σε μαργαϊκά δείγματα (AM.M20, AM.M23). Επίσης, το Πεδίο Κομάνου και το Βόρειο Πεδίο έχουν υψηλές συγκεντρώσεις Sc κυρίως σε δείγματα μάργας, ενώ το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο Καρδιάς εμφανίζουν μεγάλες περιεκτικότητες Sc σε αργιλικά δείγματα. Τέλος, στο Νότιο Πεδίο, εντοπίζεται ένα μέγιστο σε δείγμα άμμου (S.S2).

Για τον Cu η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης, απ' όλα τα πεδία, είναι min= 2 ppm και η μέγιστη είναι max= 82 ppm (W.L20). Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτουν τα εξής:
1. Ο Cu εντοπίζεται σε αργιλικά δείγματα, ενώ η συγκέντρωσή του στους λιγνίτες είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις μάργες. Σε κάποιες θέσεις, ο Cu εντοπίζεται σε ικανοποιητική περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό (AP.X10, S.X6, N.X13).

2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις Sc σε λιγνίτες και μάργες. Επίσης, το Πεδίο Απόφυσης Αμυνταίου εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις Cu κυρίως σε λιγνίτες και οργανικό υλικό, ενώ το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζει επίσης υψηλές συγκεντρώσεις σε Cu. Τέλος, στο Πεδίο του Αμυνταίου καταγράφεται ένα μέγιστο σε αργιλικό δείγμα (AM.AL14).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον Zn, η ελάχιστη συγκέντρωση απ' όλα τα πεδία, είναι min= 6 ppm και η μέγιστη είναι max= 151 ppm (AM.AL14). Από τον Πίνακα 2.3 προκύπτει ότι:

1. Ο Zn συγκεντρώνεται σε μεγάλα ποσοστά κατά κύριο λόγο στις μάργες, ενώ εμφανίζει υψηλές περιεκτικότητες και στα αργιλικά ιζήματα. Ωστόσο, στους λιγνίτες εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις.

2. Η υψηλότερη συγκέντρωση Zn, απ' όλα τα πεδία, εντοπίζεται στο Πεδίο Αμυνταίου, σε αργιλικό δείγμα, ενώ στο Πεδίο αυτό υπάρχουν επίσης και μαργαϊκά δείγματα με υψηλές περιεκτικότητες Zn (AM.M20, AM.M23). Επιπλέον, στο Βόρειο πεδίο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις Zn, ενώ

το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις Zn κυρίως σε μαργαϊκά και αργιλικά δείγματα. Τέλος, στο Πεδίο Κομάνου, παρατηρείται ένα μέγιστο σε δείγμα μάργας (KM.M17).

To Ni, απ' όλα τα πεδία, έχει ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης min= 3 ppm και μέγιστη max= 453 ppm (KR.AL1 και AM.AL14). Από τον Πίνακα 2 προκύπτουν τα εξής:

1. Το Ni εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα αργίλου και άμμου και σε μικρότερο βαθμό στα λιγνιτικά και μαργαϊκά δείγματα.

2. Απ' όλα τα πεδία η υψηλότερη συγκέντρωση Νi, εντοπίζεται στα Πεδία Καρδιάς και Αμυνταίου, σε αργιλικά δείγματα. Μάλιστα, στο Πεδίο του Αμυνταίου, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις Ni σε δείγματα μάργας (AM.M20, AM.M23). Επίσης, στο Δυτικό Πεδίο εντοπίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις Ni, ενώ στο Νότιο πεδίο όπου το Ni συγκεντρώνεται σε μεγάλα ποσοστά κυρίως σε δείγμα άμμου, παρατηρείται και μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό (S.X6). Τέλος, στον Τομέα έξι και στο Βόρειο Πεδίο εντοπίζεται από ένα μέγιστο σε δείγμα άμμου (TE.S2 και N.S18). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Ni πιθανώς σχετίζονται με τα παλαιογεωγραφικά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα τη ροή του ποταμού Αλιάκμονα μέσω της περιοχής μελέτης καθώς και με τις επιπτώσεις της ιζηματογένεσης λόγω της μεταφοράς και της Καθίζησης των νικελιούχων ορυκτών από τα υπερβασικά πετρώματα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας.

Στο Ba, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης, απ' όλα τα πεδία είναι min= 16 ppm και η μέγιστη είναι max= 1853 ppm (S.S20). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Ba συγκεντρώνεται σε υψηλά ποσοστά, κατά κύριο λόγο, σε δείγματα άμμου και μάργας και σε μικρότερο βαθμό σε λιγνίτες.

2. Η μέγιστη συγκέντρωση Ba, απ' όλα τα πεδία, εντοπίζεται στο Νότιο Πεδίο σε δείγμα άμμου. Σε γενικές γραμμές, όλα τα πεδία έχουν υψηλές συγκεντρώσεις Ba με το Πεδίο του Αμυνταίου και το Δυτικό Πεδίο να παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές

συγκεντρώσεις σε μαργαϊκά δείγματα και το Βόρειο Πεδίο και το Πεδίο Κομάνου κυρίως σε δείγματα άμμου. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να αναφερθεί ότι η υψηλή συγκέντρωση Ba στο Πεδίο του Αμυνταίου, συγκριτικά με τα άλλα ορυχεία, εξηγείται από τις τοπικές παλαιογεωγραφικές συνθήκες και ιδιαιτέρως του υδρογραφικού δικτύου της Πλειοκαινικής λίμνης, που τροφοδοτούνταν με μεγαλύτερες ποσότητες ανθρακικών ιζημάτων από την περιορεινή ζώνη της λεκάνης. Τέλος, στον Τομέα Έξι εντοπίζεται μία εξαιρετικά μεγάλη συγκέντρωση σε δείγμα άμμου (TE.S18).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο Sr, η ελάχιστη συγκέντρωση απ' όλα τα πεδία, είναι min= 23 ppm και η μέγιστη είναι max= 1275 ppm (KM.S16). Από τον Πίνακα 2προκύπτουν τα εξής:

1. Στα δείγματα άμμου και σε κάποιες θέσεις στα μαργαϊκά, εντοπίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Sr, ενώ τα λιγνιτικά δείγματα χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις.

2. Σε γενικές γραμμές, όλα τα πεδία, παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Sr, με την υψηλότερη να καταγράφεται στο Πεδίο Κομάνου σε δείγμα άμμου. Επίσης, στο Βόρειο Πεδίο, στο Νότιο Πεδίο και στον Τομέα Έξι εντοπίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις Sr, κυρίως σε δείγματα άμμου (N.S18, S.S20, TE.S18).

To Zr, απ' όλα τα πεδία, έχει ελάχιστη συγκέντρωση min= 1 ppm και μέγιστη max= 242 ppm (W.M16). Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Zr εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα μαργαϊκά και αργιλικά δείγματα, ενώ στους λιγνίτες εντοπίζεται σε χαμηλές περιεκτικότητες.

2. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση Zr, απ' όλα τα πεδία, βρίσκεται στο Δυτικό Πεδίο, σε δείγμα μάργας. Επιπλέον, μεγάλες συγκεντρώσεις Zr παρατηρούνται στο Βόρειο Πεδίο και στο Πεδίο Κομάνου, ενώ στο Νότιο Πεδίο εντοπίζεται και μία μέγιστη συγκέντρωση Zr σε δείγμα άμμου (S.S20).

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI (%). Η τέφρα εμφανίζεται ως έχει στο δείγμα (a.r.). Όλα τα δείγματα είναι όπως ελήφθησαν χωρίς καμία κατεργασία (as received).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 88

Στοιχεία/	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	C	S	ΤΕΦΡΑ	LOI
Δείγματα	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
S.AL1	50.14	9.63	4 35	0.10	1 54	14 78	0.56	1 30	0.520	0.05	2.55	0.02		17.73
\$ \$2	49 71	15.43	9.02	0.10	5.07	3 71	0.24	2.07	0.755	0.13	0.62	0.01		14.45
S M4	0.50	0.22	0.38	0.01	0.84	35.86	0.03	0.02	0,005	0.06	23.30	0.07		48.75
S.114	6,11	2.09	1.24	0,01	0,04	2.46	0,05	0,02	0,005	0,00	47.55	1.50	7.00	92 71
5.A0	0,11	2,90	1,24	0,01	0,08	5,40	0,05	0,15	0,150	0,07	47,55	1,50	7,90	05,71
5.M/	0,40	0,05	0,19	0,01	1,41	52,88	0,02	<0,01	<0,005	0,04	12,95	0,04		31,22
S.L16	1,62	0,99	0,85	<0,01	0,74	3,21	0,02	0,04	0,035	0,04	50,00	0,68	11,16	89,20
S.M1 7	1,49	0,48	0,56	0,03	1,93	43,88	0,03	0,05	0,015	0,04	13,85	0,12		34,06
S.AL18	33,18	6,62	1,86	0,02	6,34	17,10	0,51	0,70	0,350	0,08	11,15	0,13		32,19
S.S20	59,02	18,90	2,78	0,05	1,46	3,17	2,75	3,17	0,435	0,53	0,33	0,05		5,76
S.L21	0,97	0,60	0,77	<0,01	0,51	2,52	0,03	0,03	0,025	<0,01	51,50	1,15	19,69	90,10
TE.S2	58,00	10,85	4,99	0,12	2,24	7,57	1,19	1,73	0,560	0,10	1,54	0,03		11,48
TE.AL3	45,68	13,89	7,56	0,11	4,30	8,18	0,50	2,00	0,665	0,12	2,09	0,01		16,20
TE.M4	2,40	0,89	0,72	0,02	1,55	46,32	0,03	0,06	0,025	0,08	15,20	0,18		36,06
TE.L5	2,15	1,14	0,68	<0,01	0,58	8,89	0,03	0,05	0,050	0,03	43,00	0,46	22,05	80,58
TE.X6	2,17	1,05	1,35	<0,01	0,43	2,94	0,04	0,12	0,055	0,07	50,30	1,35	11,07	90,28
TE.M7	0.42	0.20	0.49	0.01	0.85	52.13	0.03	0.03	< 0.005	0.08	14.55	0.05		33,58
TE.LS	2.51	1.21	0.77	<0.01	0.65	11.93	0.03	0.06	0.055	0.04	40.85	0.40	22.05	78 74
TE M9	0.43	0.20	0.45	0.01	0.84	51.60	0.03	0.03	<0.005	0.07	14.65	0.05	22,05	33 34
TE SIS	61.06	17.40	2.67	0.05	1 30	3.15	2 70	3.83	0.415	0.37	0.36	0.07		5 70
TE MIQ	1.03	0.21	0.46	0,03	0.87	/0.10	0.03	0.04	<0.005	0.06	12.60	0.06		30.80
TE I 20	7.20	2.17	1 10	<0.01	0,07	2.05	0,05	0.24	0.145	0,00	12,00	0,00	21.42	90.49
VD ALL	1,54	3,17	1,19	~0,01	2.01	3,85	0,07	0,24	0,145	0,05	43,00	0,72	21,45	00,40
KK.AL1	49,08	10,05	8,30	0,10	3,21	4,29	0,33	2,34	0,005	0,09	0,75	0,01	11.70	15,72
KR.L12	0,66	0,31	0,74	<0,01	0,32	2,42	0,02	0,03	0,015	0,02	48,50	0,45	11,/0	89,19
KR.MI3	0,85	0,20	0,40	0,03	1,01	51,35	0,03	0,01	<0,005	0,05	12,85	0,05		34,19
KR.L14	1,62	0,87	0,55	<0,01	0,52	3,51	0,03	0,05	0,025	0,03	50,20	0,39	10,28	90,26
KR.M15	3,15	0,88	0,68	0,02	1,02	44,90	0,05	0,07	0,035	0,05	13,80	0,11		34,09
KR.L17	0,70	0,33	0,58	<0,01	0,25	8,04	0,01	0,03	0,015	0,03	45,40	0,29	16,24	84,08
Στοιχεία/	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	TiO ₂	P ₂ O ₅	С	S	ΤΕΦΡΑ	LOI
Δείγματα	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
KM.M1	9,50	3,50	1,84	0,04	1,18	45,38	0,03	0,35	0,130	0,04	9,65	0,01		31,34
KM.M3	6,15	2,12	1,12	0,06	0,81	47,83	0,03	0,16	0,095	0,04	10,65	0,02		34,10
KM.L13	11,50	4,64	1,33	<0,01	0,55	4,97	0,10	0,30	0,240	0,09	37,10	0,45	30,98	72,39
KM.M14	49,98	15,28	5,47	0,07	2,63	2,57	1,58	1,95	0,820	0,08	6,55	0,19		18,16
KM.L15	3,40	1,95	1,55	<0,01	0,32	4,01	0,03	0,09	0,105	0,03	47,80	1,15	16,80	85,21
KM.S16	54,28	22,84	3,08	0,04	1,68	3,93	2,60	2,15	0,505	0,43	0,34	0,19		7,66
KM.M17	50,01	15,50	5,51	0,07	2,69	2,63	1,53	2,03	0,825	0,09	6,75	0,18		18,71
KM.L18	5,38	3,11	1,34	<0,01	0,43	5,17	0,05	0,16	0,165	0,04	44,50	0,81	23,54	81,26
N.AL1	62,26	12,04	5,18	0,10	1,55	4,80	1,44	1,64	0,665	0,06	0,89	0,01		11,24
N.M3	3,47	1,40	0,79	0,02	0,93	41,67	0,05	0,12	0,055	0,03	14,95	0,27		47,03
N.L9	8,47	4,56	1,47	<0,01	0,76	3,21	0,03	0,20	0,155	0,08	38,10	0,90	25,25	78,06
N.M10	23,86	6,90	2,75	0,04	1,35	26,55	0,16	0,58	0,335	0,10	12,30	0,30		35,94
N.L11	9,64	5,18	1,61	<0,01	0,87	3,55	0,04	0,22	0,180	0,08	37,60	0,90	25,00	77,18
N.M12	19,37	8,05	3,29	0,05	2,20	28,60	0,69	1,05	0,375	0,05	8,55	0,13		30,09
N.X.13	5,45	3,21	2,13	<0,01	0,45	3,68	0,03	0,18	0,170	0,04	45,20	1,82	21,69	83,14
N.L14	4,86	2,89	1,82	<0,01	0,45	3,54	0,04	0,12	0,155	0,02	44,75	1,63	20,48	83,39
N.M15	0,68	0,26	0,45	0,03	0,81	49,15	0,03	0,02	<0,005	0,03	14,25	0,11		33,19
N.L17	3,42	1,72	1,14	<0,01	0,56	4,14	0,14	0,15	0,080	0,08	44,65	0,90	15,52	86,09
N.S18	58,46	18,36	3,03	0,05	1,51	3,39	2,70	3,59	0,430	0,38	0,17	0,22		7,15
N.M19	49,22	19,47	7,83	0,09	4,50	1,73	1,71	2,94	0,950	0,10	2,11	0,10		9,94
N.L20	2,41	1,33	1,06	<0,01	0,55	3,99	0,09	0,10	0,065	0,06	45,15	0,85	14,55	86,85
W.AL1	55,26	12,87	6,01	0,11	2,55	6,42	1,18	1,52	0,650	0,07	1,08	0,01		14,00
W.ALM3	52,81	11,55	6,13	0,10	3,75	8,63	1,11	1,73	0,570	0,11	2,20	0,03		14,24
W.M10	7,63	3,41	1,80	0,05	0,79	44,40	0,09	0,28	0,150	0,08	11,65	0,21		36,80
W.L13	12,47	5,20	1,62	0,01	1,03	2,63	0,10	0,35	0,240	0,05	37,80	0,97	31,30	72,24
W.M14	15,02	4,33	1,32	0,02	0,80	39,97	0,08	0,41	0,190	0,07	10,15	0,15		33,00
W.L15	8.28	4 53	1.26	0.01	0.90	3.01	0.10	0.23	0 160	0.11	42 60	0.78	26 30	79 77

(27)	Ψηφιακ	η συλ	λογη												
-	Βιβλ	1001	h kn												
01	-101	C''O	110	E O	MO	MO	C O	NO	V O	TIO	D O	<u> </u>	C	TEADA	LOI
1 a G	2.τοιχεια/	5102		re ₂ U ₃	MnU	MgU	CaU	Na ₂ U	K ₂ U	1102	P205	C	3	ΙΕΨΡΑ	
1 for	Δειγματα	% 0	% 0	%0	% 0	%0	% 0	% 0	% 0	% 0	% 0	% 0	%0	%0	%0
2.1	W.M16	54,31	19,02	7,72	0,10	3,58	2,39	2,43	2,80	0,990	0,17	0,32	0,02		5,45
thin?	W.L17	24,91	12,08	3,78	0,02	1,78	1,91	0,23	0,85	0,540	0,06	25,05	1,11	54,48	50,97
	W.M18	57,39	15,36	8,93	0,14	3,17	3,16	2,55	2,04	0,880	0,13	0,80	0,05		5,33
	W.L20	19,56	9,60	2,67	0,02	1,58	2,08	0,19	0,71	0,445	0,08	30,55	0,96	44,00	60,10
	AM.AL1	81,56	7,56	2,84	0,06	0,90	1,51	1,49	1,43	0,505	0,04	0,05	0,01		2,14
	AM.S2	72,54	7,45	1,79	0,04	0,96	6,32	2,09	1,75	0,325	0,05	1,22	0,01		5,70
	AM.L11	4,19	1,88	1,46	0,01	0,65	6,41	0,11	0,16	0,090	0,10	44,40	0,76	27,16	81,10
	AM.M12	1,19	0,39	1,06	0,03	0,99	46,93	0,07	0,03	0,015	0,11	15,30	0,13		33,87
	AM.L13	4,59	2,26	1,66	0,01	0,72	8,65	0,13	0,18	0,095	0,37	39,90	0,72	37,62	77,01
	AM.AL14	47,80	17,95	7,33	0,04	6,05	1,49	0,44	1,02	0,860	0,07	2,12	0,04		15,96
	AM.L15	2,67	1,56	1,42	0,01	0,55	3,10	0,05	0,07	0,085	0,05	48,80	1,36	16,20	87,38
	AM.L19	2,31	1,29	1,20	<0,01	0,42	2,56	0,04	0,05	0,065	0,02	48,75	1,36	14,96	87,62
	AM.M20	56,61	16,62	7,63	0,13	3,28	2,60	2,34	2,68	0,850	0,19	0,95	0,06		7,07
	AM.X22	0,67	0,41	0,70	0,01	0,05	0,54	0,01	0,02	0,015	0,01	56,30	1,05	4,42	96,85
	AM.M23	55,99	17,19	7,89	0,14	3,45	2,75	2,36	2,48	0,905	0,17	0,94	0,06		6,67
	AP.AL1	56,45	12,68	5,69	0,10	2,23	6,94	1,48	1,43	0,705	0,07	1,12	0,02		11,41
	AP.L4	6,90	2,50	2,49	0,02	0,49	2,43	0,08	0,18	0,115	0,04	43,75	2,05	24,67	80,38
	AP.M5	10,32	3,75	2,45	0,09	2,72	34,38	0,21	0,49	0,190	0,15	12,60	0,26		37,89
	AP.L6	9,47	3,54	2,97	0,02	0,69	3,93	0,12	0,24	0,170	0,06	40,35	1,97	30,02	74,99
	AP.L8	13,05	6,13	3,46	0,03	1,09	3,39	0,13	0,26	0,325	0,05	35,95	1,66	36,69	69,33
	AP.M9	20,58	5,83	3,48	0,05	1,26	26,91	0,59	0,78	0,315	0,20	13,60	0,64		35,77
	AP.X10	5,18	2,60	2,80	0,02	0,55	3,20	0,10	0,16	0,115	0,05	45,65	2,28	22,10	83,82
	AP.L11	11,08	4,58	2,79	0,02	0,85	3,64	0,11	0,23	0,240	0,05	37,90	1,73	32,63	72,09

Όπου S: Νότιο Πεδίο ΤΕ: Τομέας Έξι Kr: Ορυχείο Καρδιάς Km: Ορυχείο Κομάνου N: Βόρειο Πεδίο W: Δυτικό Πεδίο AM: Ορυχείο Αμυνταίου AP: Ορυχείο Απόφυσης Αμυνταίου και

> L: Λιγνίτης AL: Άργιλος S: Άμμος M: Μάργα X: Ξυλίτης

- Παρατηρούμε ότι τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο, από το οποίο απελευθερώνεται μόνο ένα μέρος. Ωστόσο, δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας ο υπολογισμός του οργανικού ή του ανόργανου θείου (S).
- Οι μάργες έχουν μεγάλες τιμές απώλειας πύρωσης και αυτό σημαίνει ότι περικλείουν ένα ποσοστό οργανικού υλικού. Έτσι, μπορούν να χαρακτηριστούν ως ανθρακούχες μάργες, αφού στο εσωτερικό τους υπάρχει ένα μέρος οργανικού υλικού. Θεωρείται

ότι αποδίδουν και αυτές μία πολύ μικρή θερμογόνο δύναμη περίπου της τάξης των 50-100 kcal/kg, εφόσον συνεξορύσσονται μαζί με τους λιγνίτες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

- Η τέφρα (a.r.) έχει μέση τιμή 22,73 % στα λιγνιτικά δείγματα και σε 9 από αυτά παρατηρούνται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις της τέφρας. Όπως αναφέραμε και πριν, η τέφρα εμφανίζεται ως έχει στο δείγμα (a.r.). Όλα τα δείγματα είναι όπως ελήφθησαν χωρίς καμία κατεργασία (as received). Στο Πεδίο Κομάνου, το δείγμα KM.L13 έχει τιμή 30,98%. Στο Δυτικό Πεδίο τα δείγματα W.L13, W.L17 και W.L20 παρουσιάζουν τιμές 31,30%, 54,48% και 44%, αντίστοιχα. Επίσης, στο Πεδίο του Αμυνταίου, τα δείγματα AM.L11 και AM.L13 εμφανίζουν ποσοστά σε τέφρα που αντιστοιχούν σε 27,16% και 37,62%. Τέλος, στο Πεδίο Απόφυσης Αμυνταίου τα δείγματα AP.L6, AP.L8 και AP.L11 έχουν τιμές 30,02%, 36,69% και 32,63% αντίστοιχα.
- Το υψηλότερο ποσοστό απώλειας πύρωσης (LOI) εντοπίζεται στον Τομέα Έξι, σε δείγμα ξυλίτη (TE.X6) και έχει τιμή 90,28%. Δηλαδή, έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικού υλικού. Η μέση τιμή της απώλειας πύρωσης για όλα τα δείγματα είναι LOI= 47,39%.
- Οι συγκεντρώσεις CaO στα μαργαϊκά δείγματα είναι υψηλές με μέγιστη τιμή που \div αντιστοιχεί σε 52,88 % (S.M7) και ελάχιστη τιμή ίση με 1,73% (N.M19) όσον αφορά στα δείγματα μάργας. Αυτά τα υψηλά ποσοστά Ca θα καταλήξουν στο προϊόν της καύσεως που είναι η ιπτάμενη τέφρα, με την προϋπόθεση ότι συνεξορύσσονται με τον λιγνίτη. Γι' αυτό το λόγο η ιπτάμενη τέφρα των Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου χαρακτηρίζεται ασβεστιτική. Επίσης, λειτουργεί το σύστημα φυσικής αποθείωσης, λόγω της παρουσίας CaO. Αρχικά ο λιγνίτης υφίσταται μια πρώτη επεξεργασία (αποθείωση) κατά την οποία απομακρύνονται οι θειούχες προσμείξεις ώστε να μην παράγονται κατά την καύση οξείδια του θείου (SO_x). Από χημική άποψη, το θείο των λιγνιτών διακρίνεται σε οργανικό και ανόργανο. Το οργανικό θείο κατά την καύση του ελευθερώνεται σχεδόν ολόκληρο με τη μορφή διοξειδίου του θείου, ενώ ένα πολύ μικρό μέρος του είναι πιθανό να δεσμευτεί στην τέφρα. Η μάργα παίρνει το ασβέστιο (Ca) και στη συνέχεια με την παρουσία διοξειδίου του θείου (SO2) και οξειδωτικών συνθηκών, το CaO απορροφά το SO₂ και μετατρέπεται σε γύψο (CaSO₄) (1). Η γύψος, κάτω από αναγωγικές συνθήκες αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και απελευθερώνονται CaO, SO2 και CO2 (2). Σε περίπτωση που επικρατούν έντονες αναγωγικές συνθήκες (χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και μεγάλη σε CO), τότε το θείο δεσμεύεται ως CaS (3). Επιπλέον, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο πραγματοποιείται η αντίδραση 4, η οποία αποδεσμεύει ποσότητα SO₂. (Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 1994):



- Οι συγκεντρώσεις των SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O και TiO₂ επηρεάζονται προφανώς από τις εμφανίσεις των μεταμορφωμένων πετρωμάτων (κυρίως σχιστόλιθοι και γνεύσιοι Α. Παλαιοζωικού) στις οροσειρές που περιβάλλουν τις λεκάνες της Πτολεμαΐδας και του Αμυνταίου. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους στα νότια-κεντρικά τμήματα (ορυχεία Καρδιάς και Τομέας 6) και στο Πεδίο του Αμυνταίου αποδίδονται στις τοπικές παλαιογεωγραφικές συνθήκες και ιδιαίτερα στο υδρογραφικό δίκτυο. Οι λίμνες κατά το Πλειόκαινο τροφοδοτήθηκαν με μεγάλες ποσότητες αργίλου και χονδρικών ιζημάτων από τις περιβάλλοντες οροσειρές και από πολυάριθμα κανάλια των κατώτερων Πλειστοκαινικών ποταμών, οι οποίοι μεταφέρουν υλικά διαφορετικής λιθολογικής-πετρογραφικής σύνθεσης. Αυτή είναι η περίπτωση της απόθεσης εξαιρετικά λεπτών στελεχών σε αρκετές περιοχές που διανέμονται από τα νότια περιθώρια της λεκάνης της Πτολεμαΐδας στη λεκάνη του Αμυνταίου (Faugeres, 1978).
- Τέλος, τα ποσοστά του MgO και MnO, που πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά, είναι πολύ χαμηλά επομένως δεν προκαλούν κανέναν κίνδυνο.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων περιβαλλοντικής σημασίας σχετικά με την συγκέντρωση όλων των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία, πρέπει να γίνει σύγκριση με κάποια τιμή αναφοράς, ώστε να βρεθεί ένας δείκτης ρύπανσης, εφόσον υπάρχει. Ως τιμές αναφοράς, ελήφθησαν οι μέσες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων α) στον φλοιό της γης (crustal average) αν το δείγμα είναι μαργαϊκό, αργιλικό ή ασβεστολιθικό και β) στους παγκόσμιους άνθρακες (world coal) όταν το δείγμα είναι λιγνιτικό.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο δείκτης ρύπανσης των ιχνοστοιχείων όλων των δειγμάτων (συνολικά 77) σε σχέση με τις μέσες συγκεντρώσεις του φλοιού της γης ή των ανθράκων παγκοσμίως, για μαργαϊκό-ασβεστολιθικό ή λιγνιτικό δείγμα, αντιστοίχως. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του δείκτη ρύπανσης είναι:

Α) Για μαργαϊκό, αργιλικό ή ασβεστολιθικό δείγμα:

Σ.Ε.= περιεκτικότητα ιχνοστοιχείου Χ στο δείγμα (σε ppm) μέση περιεκτικότητα ιχνοστοιχείου Χ στον φλοιό της γης (σε ppm)



 $\Sigma.E. = \frac{\pi \epsilon \rho i \epsilon \kappa t i \kappa \delta t \eta t \alpha t \chi v o \sigma t \delta t \chi \epsilon i \delta \sigma t \delta t \delta \delta \epsilon i \gamma \mu \alpha (\delta \epsilon \rho \rho m)}{\mu \epsilon \sigma \eta \pi \epsilon \rho i \epsilon \kappa t i \kappa \delta t \eta t \alpha i \chi v \sigma \sigma t \delta \chi \epsilon i \delta \sigma V \sigma t \delta \sigma \chi \epsilon \delta \sigma \mu i \delta \sigma \chi \epsilon \sigma \epsilon \rho m)}$

Ο δείκτης ρύπανσης είναι καθαρός αριθμός. Ανάλογα τις τιμές που παίρνει, μπορούν να βγουν κάποια συμπεράσματα σχετικά με τη ρύπανση του ιχνοστοιχείου και την περιβαλλοντική σημασία του αντίστοιχου δείγματος.

Για τιμές 1-3 ο δείκτης ρύπανσης θεωρείται μικρός και περιβαλλοντικά αποδεκτός.

Για τιμές 3-10 ο δείκτης ρύπανσης θεωρείται μέτριος και απαιτείται έλεγχος.

Για τιμές >10 ο δείκτης ρύπανσης θεωρείται μεγάλος, οπότε απαιτείται συστηματική παρακολούθηση και άμεση παρέμβαση, καθώς μπορεί να προκύψει σοβαρό περιβαλλοντικό θέμα ανάλογα με την τοξικότητα των ιχνοστοιχείων.

Πίνακας 4: Δείκτης ρύπανσης των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το Crustal Average ή το World Coal



Μέτριος δείκτης ρύπανσης (3-10)

Μεγάλος δείκτης ρύπανσης (>10)

Στοιχεία	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
S.AL1	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	5,5	Δ.Υ.	0,96	6,79	2,13	1,93	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,83	4,5	0,51	Δ.Υ.
S.S2	>>	4,4	Δ.Υ.	1,72	4,64	2,53	1,27	>>	>>	1,24	4,5	1,01	Δ.Υ.
S.M4	>>	Δ.Υ.	2,4	0,04	0,12	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,02	Δ.Υ.
S.X6	>>	3,3	0,25	2,6	18,7	1,5	3,3	>>	>>	Δ.Υ.	2,5	2,28	Δ.Υ.
S.M7	>>	Δ.Υ.	0,8	Δ.Υ.	0,08	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,001	Δ.Υ.
S.L16	>>	1,4	0,95	1	5	1,2	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,5	0,55	Δ.Υ.
S.M17	>>	Δ.Υ.	1,2	0,08	0,22	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,04	Δ.Υ.
S.AL18	>>	2,2	Δ.Υ.	0,6	4,12	1,06	1,3	>>	>>	0,59	3,5	0,32	Δ.Υ.
S.S20	>>	12,2	Δ.Υ.	0,44	0,09	4,57	1,9	\gg	\gg	1,69	9	0,13	Δ.Υ.
S.L21	>	1	1,35	0,6	5,8	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	1	0,33	Δ.Υ.
TE.S2	>	3,3	Δ.Υ.	1,12	6,47	1,4	1,87	>>	>>	0,96	3	0,58	Δ.Υ.
TE.AL3	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	1,52	4,31	2,13	1,17	>>	>>	1,5	4,5	0,85	Δ.Υ.
TE.M4	>	1,1	2	0,12	0,55	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,06	Δ.Υ.
TE.L5	>>	0,3	0,65	0,6	1,6	0,5	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,5	0,38	Δ.Υ.
TE.X6	>>	1,7	0,55	1,6	6,4	0,9	0,6	>>	>>	Δ.Υ.	0,8	0,73	Δ.Υ.
TE.M7	>>	Δ.Υ.	1,2	0,04	0,07	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	1,5	0,01	Δ.Υ.
TE.L8	>>	0,4	0,6	0,6	1,6	0,6	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,4	0,38	Δ.Υ.
TE.M9	>>	Δ.Υ.	0,8	0,04	0,07	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,02	Δ.Υ.
TE.S18	>	12,2	Δ.Υ.	0,52	Δ.Υ.	4,5	2,23	>>	>>	2,07	8,5	0,13	Δ.Υ.
TE.M19	>>	Δ.Υ.	0,8	0,04	0,11	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,03	Δ.Υ.
TE.L20	>>	0,9	0,8	1,8	4,35	1,1	0,8	>>	>>	Δ.Υ.	0,6	1,03	Δ.Υ.
KR.AL1	>>	13,3	Δ.Υ.	1,72	6,21	3,73	3,73	>>	>>	1,9	9	0,8	Δ.Υ.
KR.L12	>>	0,6	0,55	0,6	0,4	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,4	0,1	Δ.Υ.
KR.M13	>>	Δ.Υ.	0,8	0,04	0,07	Δ.Υ.	Δ.Υ.	\gg	\gg	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,02	Δ.Υ.
KR.L14	>>	0,5	0,75	0,6	2,2	0,7	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,4	0,35	Δ.Υ.
KR.M15	>>	Δ.Υ.	1,2	0,08	0,18	0,2	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,06	Δ.Υ.
KR.L17	>>	0,4	0,4	0,6	0,9	0,7	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,4	0,13	Δ.Υ.

Ψησ	ριακή συλ	λογή	0											
Bil	3λιοθή	hкп												
	-													
9	Στοιγεία	Au	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
1. mar	2101,010	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
-11	KM.M1	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	2,2	0,8	0,52	1,85	0,73	0,27	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,28	2	0,2	Δ.Υ.
-	KM.M3	>>	1,1	1,2	0,12	0,37	0,33	0,23	>>	>>	Δ.Υ.	1,5	0,09	>>
	KM.L13	>>	0,6	0,45	0,6	2,9	2,4	1,5	>>	>>	1,73	0,6	1,2	>>
	KM.M14	>>	1,67	Δ.Υ.	1,36	2,39	2,37	2,1	>>	>>	1,51	4	0,93	>>
	KM.L15	>>	1	0,65	1,4	2,55	1	0,5	\rightarrow	\gg	Δ.Υ.	0,7	0,63	>>
	KM.S16	>>	8,33	Δ.Υ.	0,52	0,1	2,43	2,13	>>	>>	1,27	10,5	0,19	>>
	KM.M17	>>	Δ.Υ.	1,2	1,36	2,43	2,3	1,97	>>	>>	1,34	3	0,91	>>
	KM.L18	>>	0,8	0,65	1	3,7	1,3	0,6	>>	>>	Δ.Y.	0,4	0,98	>>
	N.AL1	>>	2,78	Δ.Υ.	1,08	10,1	1,57	2,3	>>	>>	0,98	3,5	0,56	>>
	N.M3	>>	Δ.Υ.	2,8	0,12	0,27	0,33	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	1	0,07	>>
	N.L9	>>	0,8	0,9	1,4	3,33	2,3	0,7	>>	>>	1,93	0,9	1,45	>>
	N.M10	~~	3,89	1,2	0,00	1,/0	1,25	0,93	>>	>>	0,0/	1,5	0,39	>>
	N.LII N.MI2	~~	0,8	0,95	1,8	2,8 1.15	2,/	0,9	~	~~	Δ.Ι.	0,9	1,48	~~
	N.M12 N.V.13	~~~	0.7	Δ.I. 0.5	0,50	2.45	1,2	0,07		~	0,08	1,5	1.03	~~
	N.I.13 N.I.14	>>	0,7	0.45	8.0	2,45	14	Δ.Τ.	>>	>>	Δ.Τ.	0,5	0.9	>>
	N M15	>>	ΛV	1.6	0.12	0.06	A V	A V	>>	>>	Δ.Τ.	ΛV	0.01	>>
	NL17	>>	0.7	0.65	0.8	3.2	13	0.9	>>	>>	Δ.Τ.	03	14	>>
	N.S18	>>	10	Δ.Υ.	0.48	0.07	3.9	1.87	>>	>>	1.66	9	0.17	>>
	N.M19	>>	3,89	Δ.Υ.	1,36	2,8	3	1,9	>>	>>	1,63	3,5	1	>>
	N.L20	>>	0,7	0,65	0,8	3	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,3	1,43	>>
	W.AL1	>>	3,89	Δ.Υ.	1,08	6,45	1,9	1,83	>>	>>	0,87	4	0,65	>>
	W.ALM3	>>	1,67	Δ.Υ.	1,28	8,24	1,97	1,33	\rightarrow	\gg	1,21	3,5	0,68	>>
	W.M10	>>	1,67	0,8	0,24	0,5	0,43	0,27	>>	>>	0,35	Δ.Υ.	0,16	>>
	W.L13	>>	0,5	0,8	1,8	8	3,5	1,5	>>	>>	Δ.Υ.	0,6	1,73	>>
	W.M14	>>	1,67	Δ.Υ.	0,24	0,72	0,53	0,47	>>	>>	0,41	1,5	0,2	>>
l	W.L15	>>	0,8	0,7	1,2	4,8	2	Δ.Υ.	>>	>>	Δ.Υ.	0,5	1,45	_>>
	Στοιχεία	Au	As	Br	Co	CI	: C :	s H	f Ir	Mo	Rb	Sb	Sc	Se
		ppb	ppr	n ppn	1 ppn	1 ppr	n pp	m pp	т рр	n ppn	ı ppn	1 ppn	ı ppm	n ppm
	W.M16	Δ.Υ. ΛΟΓΟ	Σ 2,2	Δ.Υ	. 1,4	2,3	3 2,3	3 2,3	37 Δ.Y	ζ. Δ.Υ	. 1,42	2 4	1,03	Δ.Υ.
	W.L17	>>	1,4	0,42	3,4	9,5	5 5,8	8 2,	7 >>	· >>	3,07	/ 1	3,85	>>
	W.M18	>>	2,2	Δ.Υ	. 1,12	2 1,7	6 1,6	3 2,0)3 >>	>>>	1,01	4	0,92	>>
	W.L20	>>	1	0,42	2,6	11,8	15 4,8	S 1,	9 >>	>>>	4,27	0,7	3,35	>>
	AMAL	~~	1,0	Δ.Υ	. 0,52		0,0	5 1,4 7 1	H/ >>	 	0,61		0,3/	>>
	AML32		Δ. Y	. 0,8	0,52	. /,0			7		0,44	1,0	0,24	
	AM MI2) >>	0,0	1.2	0.12	2 0.0	ο Λ.3		/ V >>	>>>		. 0,5 ΛΥ	0,00	>>
	AML13	>>	0.6	0.6	12	1 5	5 14	4 0	5 >>	>>>	AY	03	0,65	>>
	AMALI	4 >>	2.7	β Δ.Y	1.84	7.4	9 2.3	3 1.3	37 >>	· >>	0.58	3.5	1.08	>>
	AM.L15	>>	0.9	0.84	1	2.0	5 0.7	7 Δ.	Y. >>	>>	Δ.Υ	0.3	0.75	>>
	AM.L19	>>	1	0,85	5 1	1,8	5 0,8	<u> </u>	5 >>	· >>	Δ.Υ	0,3	0,75	>>
	AM.M20) >>	2,2	Δ.Υ	. 1,2	1,8	7 2,1	7 1,7	17 >>	· >>	1,71	2	0,81	>>
	AM.X22	. >>	0,3	0,3	1,2	0,4	Δ.Υ	ζ. Δ.	Y. >>	>>>	Δ.Υ	. Δ.Υ	. 0,28	>>
	AM.M23	3 >>	1,6	7 Δ.Υ	. 1,24	4 2	2,1	1 1,8	37 >>	\rightarrow	1,67	/ 2	0,83	>>
	AP.AL1	. >>	2,2	1,2	0,76	3,2	4 1,4	5 1,	8 >>	>>>	0,79	3,5	0,7	>>
	AP.L4	>>	0,4	0,7	1,6	1,9	5 1,0	50,	7 >>	>>>	Δ.Υ	. 0,3	1,1	>>
	AP.M5	>>	1,1	2,4	0,48	8 0,9	5 0,5	3 0,2	27 >>	>>>	0,47	/ 1	0,25	>>
	AP.L6	>>	0,5	0,65	1,8	2,2	1,0	5 1	>>	>>>	Δ.Υ	. 0,3	1,43	>>
	AP.L8	>>	0,7	0,4	2,4	4,1	5 1,1	/ 0,	6 >>	>>>	Δ.Υ	. 0,4	2,3	>>
	AP.M9	>>	1,6	/ 1,6	0,72	0,7	/ 0,8	0,5	$\gamma > \gamma$	>>	0,52	1,5	0,4	>>
	AP.X10	>>	0,5	0,4	1,6	2	0,9	$\gamma \Delta$	I. >> 6 ∽	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Δ.Υ	. 0,3	1,2	>>
	Ar.L11		0,/	0,41	2	3,8	1,0	5 U,	~ ~	- 25	Δ. Υ	. 0,4	1,98	- 22

Βιβ	ιακή συλ Βλιοθή	^{λογή}	9											
5. P														
-09	DPA		TL	T	337	T	C -	NJ	C.	E.	TL	N/L	T	C
	Δτοιχεια	12	In	U	w	La	Ce	ING	Sm	Eu	10	YD	Lu	Cu
Γμημ	S AT 1		1.58	1 56		1.26	1 02	1 1 1 1	0.0	0.02		0.70	0.82	0.36
J.	S.ALI S.S2	1	1,50	1,50	Δ.1.	1,20	1,02	0.03	0.93	1.17	0.80	0,75	0,82	0,50
1	S.M4	A V	1,07	1,5	~	0.03	1,05	0,95	0,95	1,17	0,05	0,70	0,78	0,04
	S.N14	Δ.1. >>	1.08	9.5	5	1.22	1.2	13	1.1	1.2	Δ.1. >>	10	1.5	3
	S.M7	>>	A Y	A Y	AY	0.01	Λ Y	A Y	A Y	A Y	>>	AY	AY	0.04
	S.L.16	>>	0.18	7.3	>>	0.34	0.4	AY	0.25	0.2	>>	0.2	>>	0.27
	S.M17	>>	ΛY	ΛY	>>	0.03	ΛY	ΛY	0.03	ΛY	>>	0.03	>>	0.07
	S.AL18	0.5	0.89	1.94	>>	0.81	0.75	0.71	0.65	0.75	>>	0.59	0.62	0.29
	S.S20	Δ.Υ.	5,89	8,28	>>	2,9	2,35	1,5	1,12	1,08	>>	0,44	0,48	0,55
	S.L21	>>	0,18	13	>>	0,32	0,25	Δ.Υ.	0,3	0,2	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,13
	TE.S2	>>	1,18	2,5	>>	0,88	0,83	0,68	0,73	0,92	0,67	0,59	0,6	0,33
	TE.AL3	1	1,68	1,5	>>	1,1	1,1	1,04	0,97	1,25	Δ.Υ.	0,91	0,94	0,58
	TE.M4	Δ.Υ.	0,1	Δ.Υ.	\gg	0,06	0,07	Δ.Υ.	0,07	Δ.Υ.	>>	0,03	Δ.Υ.	0,04
	TE.L5	>>	0,2	4	>>	0,71	0,75	0,6	0,45	0,4	>>	0,3	0,3	0,27
	TE.X6	>>	0,5	5,75	4	0,77	0,8	0,7	0,55	0,6	>>	0,5	0,5	0,8
	TE.M7	>>	Δ.Υ.	0,94	Δ.Υ.	0,03	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,02	Δ.Υ.	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,04
	TE.L8	>>	0,33	4	Δ.Υ.	0,78	0,7	Δ.Υ.	0,45	0,4	>>	0,3	>>	0,2
	TE.M9	>>	Δ.Υ.	1	Δ.Υ.	0,03	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,02	Δ.Υ.	>>	Δ.Υ.	>>	0,04
	TE.S18	>>	6,25	6,82	6	3	2,4	1,75	1,17	1,5	>>	0,47	0,5	0,58
	TE.M19	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,04	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0.03	Δ.Υ.	>>	0,06	Δ.Υ.	0,04
	TE.L20	>>	0,78	5,8	>>	1	1,05	0,9	0,9	0,6	>>	0,7	0,65	0,33
	KR.ALI	>>	2,63	1,94	>>	1,24	1,23	0,86	0,83	0,75	>>	0,74	0,7	0,82
	KK.L12	>>	Δ.Υ.	3,33	>>	0,11	Δ.Υ.	Δ.Υ.	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,15
	KK.MI3	>>	Δ.Y.	2,11	>>	0,03	Δ.Υ.	>>	0,02	Δ.Υ. Λ.V.	>>	0,06	>>	0,04
	KK.L14	~~	0,18	4,1	~~	0,19	0,25	~~	0,15	Δ.Υ.	~~	Δ.Υ.	~	0,27
	KR I 17	>>	A V	2.4	>>	0.28	0.25	>>	0,08	0,08	>>	0,00	>>	0.13
I	KK.L17		Δ.1.	2,7		0,20	0,25		0,2	0,4		0,2		0,15
r														
	Στοιχεία	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cu
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	KM.M1	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	0,43	0,5	ΔΥ.	0,25	0,25	0,25	0,2	0,25	Δ.Υ.	0,18	0,2	0,15
	KM.M3	>>	0,31	0,78	>>	0,21	0,23	0,21	0,17	0,17	>>	0,09	0,1	0,05
	KM.L13	>>	1,08	4,95	>>	1,46	1,25	0,9	1	0,8	>>	0,9	0,65	0,6
	KM.MI4	>>	1,76	1,5	>>	1,35	1,33	1,39	1,35	1,33	1	1,24	1,28	0,65
	KM.L15	>>	0,58	3,65	>>	0,64	0,6	Δ.Υ.	0,55	0,6	Δ.Υ.	0,5	0,55	1,22
	KM.S16	>>	6,68	5,4	>>	2,75	2,28	1,5	1,12	1,33	>>	0,32	0,34	0,49
	KM.M1 7	>>	1,85	1,67	>>	1,34	1,4	1,39	1,35	1,33	1	1,26	1,28	0,69
	KM.L18	>>	1	4,15	>>	1,05	1	0,5	0,9	0,8	Δ.Υ.	0,8	0,8	2,13
	N.ALI	>>	1,51	1,56	>>	1,07	1,03	0,89	0,95	1	>>	0,88	0,92	0,38
	N.M3	>>	0,21	0,5	>>	0,15	0,15	Δ.Υ.	0,12	0,08	>>	0,06	0,1	0,05
	N.L9	>>	1,1	3,5	>>	1,39	1,1	1,1	0,95	0,8	>>	0,7	0,65	1,07
	N.MI0	>>	1,06	0,78	>>	0,78	0,73	0,68	0,67	0,67	>>	0,59	0,66	0,27
	N.LII	>>	1,18	3,8	>>	1,47	1,2	0,9	1	0,8	>>	0,9	0,8	0,93
	N.MIZ	>>	0,94	1,06	>>	0,66	0,75	0,68	0,65	0,58	0,67	0,5	0,56	0,44
	N.X.13	>>	1,18	0,95	>>	0,76	1	0,/	0,85	0,6	Δ.Υ.	1,1	0,95	2,53
	N.L14	>>	0,95	1,1	>>	0,62	0,6	Δ.Υ.	0,65	0,4	>>	0,8	0,8	2,53
	N.MI5	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	0,03	Δ.Υ.	>>	0,03	Δ.Υ.	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,04
	N.L17	>>	0,83	1,95	>>	0,67	0,6	>>	0,5	0,4	>>	1,1	0,95	0,93
-	N.SI8	>>	5,96	7,28	>>	3,28	2,6/	1,57	1,33	1,33	>>	0,5	0,5	0,58
	N.M19	>>	2,06	2,06	>>	1,58	1,/5	1,54	1,5	1,33	1,22	1,24	1,34	1,13
-	N.L20	>>	0,73	1,85	>>	0,5	0,6	Δ.Υ.	0,45	0,4	Δ.Υ.	1,2	0,8	0,13
			1 64	1 39	>>	1,14	1,05	0,79	0,87	1	0,89	0,62	0,62	0,49
-	W.AL1		1.01	1.00		0.04	0.00	0.70	0.77	0.00	4 77	0.00	0.00	0.11
	W.AL1 W.ALM3	>>	1,31	1,28	3,3	0,94	0,83	0,79	0,77	0,83	Δ.Υ.	0,56	0,56	0,44
	W.AL1 W.ALM3 W.M10	>>	1,31 0,47	1,28 0,44	3,3 Δ.Υ.	0,94	0,83	0,79	0,77	0,83	Δ.Y.	0,56	0,56	0,44
	W.AL1 W.ALM3 W.M10 W.L13	>> >> >>	1,31 0,47 1,38	1,28 0,44 2	3,3 Δ.Υ.	0,94 0,34 1,71	0,83 0,38 1,65	0,79 0,29 1,2	0,77 0,25 1,3	0,83 0,33 1	Δ.Υ. >>	0,56 0,24 1,3	0,56 0,24 1	0,44 0,15 1,67
	W.AL1 W.ALM3 W.M10 W.L13 W.M14	>> >> >> >>	1,31 0,47 1,38 0,6	1,28 0,44 2 0,72	3,3 Δ.Υ. >> >>	0,94 0,34 1,71 0,45	0,83 0,38 1,65 0,23	0,79 0,29 1,2 0,43	0,77 0,25 1,3 0,38	0,83 0,33 1 0,42	Δ.Υ. >> >>	0,56 0,24 1,3 0,32	0,56 0,24 1 0,38	0,44 0,15 1,67 0,13

5	Ψηφιακή	συλλογή	10	C										
	Βιβλια	οθήκη												
1	OZD.	ATTO												
ļ	Στοιχεία	Ta	Th	U	W	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Cu
ĥ		ppm	ppm	ррт	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
5	W.M16	0,5	1,82	2,06	Δ.Υ.	1,4	1,6	1,61	1,35	1,42	1,22	1,38	1,5	0,95
2	W.L17	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	3,03	2,8	>>	3,2	3	2,5	2,7	2	Δ.Υ.	2,7	2,15	3,27
	W.M18	0,5	1,42	1,67	>>	1,24	1,38	1,36	1,18	1,25	1,22	1,06	1,18	0,73
	W.L20	Δ.Υ.	3,03	3,6	3	3,04	3,2	2,7	2,65	2	3,5	3,2	2,55	5,47
	AM.AL1	>>	0,71	0,89	Δ.Υ.	0,61	0,6	0,46	0,57	0,67	Δ.Υ.	0,56	0,56	0,18
	AM.S2	0,5	0,44	Δ.Υ.	>>	0,42	0,42	0,29	0,37	0,5	>>	0,29	0,3	0,09
	AM.L11	Δ.Υ.	0,83	1,55	\rightarrow	0,77	0,75	Δ.Υ.	0,45	0,6	\rightarrow	0,3	0,35	0,47
	AM.M12	>>	0,07	0,28	>>	0,06	0,08	Δ.Υ.	0,05	Δ.Υ.	>>	0,06	Δ.Υ.	0,04
	AM.L13	>>	0,93	1,3	>>	0,97	1	0,7	0,6	0,6	>>	0,5	0,45	0,4
	AM.AL14	0,5	1,72	2,11	>>	1,32	1,23	1,14	1,13	1,17	0,78	0,91	0,9	1,33
	AM.L15	Δ.Υ.	0,55	2,3	>>	0,54	0,6	Δ.Υ.	0,55	0,6	Δ.Υ.	1	0,55	1,53
	AM.L19	>>	0,48	2,3	>>	0,51	0,6	0,7	0,55	Δ.Υ.	>>	0,9	0,65	1,47
	AM.M20	>>	2,1	2,33	>>	1,27	1,42	1,36	1,25	1,25	>>	1,15	1,16	0,75
	AM.X22	>>	Δ.Υ.	Δ.Υ.	>>	0,89	0,85	0,8	0,85	0,8	>>	1,5	1,15	0,33
	AM.M23	1	2,06	2,67	>>	1,31	1,43	1,54	1,25	1,25	1,22	1,15	1,24	0,73
	AP.AL1	Δ.Υ.	1,35	1,33	>>	1,11	1,03	0,86	0,95	1	1,44	0,76	0,74	0,47
	AP.L4	>>	0,85	1,3	\rightarrow	0,94	0,9	0,6	0,8	0,8	Δ.Υ.	1,2	0,85	1,6
	AP.M5	>>	0,51	0,44	>>	0,31	0,4	0,21	0,3	0,33	>>	0,26	0,3	0,31
	AP.L6	>>	0,98	1,7	>>	1,12	1,15	0,8	1	0,6	>>	1,4	1	1,87
	AP.L8	>>	1,9	5,5	>>	1,69	2,05	1,6	1,6	1,2	>>	2,1	1,7	4,2
	AP.M9	>>	0,68	0,56	>>	0,46	0,53	0,43	0,45	0,33	>>	0,38	0,4	0,44
	AP.X10	>>	1,13	1,35	>>	0,75	1,1	0,8	0,8	0,6	>>	1,3	1,15	3,47
	AP.L11	>>	1,68	4,8	>>	1,51	1,65	1,2	1,35	1,2	>>	1,7	1,55	4,87

Στοιχεία	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S.AL1	3	1,14	Δ.Υ.	2,19	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,77	0,32	0,73	5	1,16	0,71	0,63
S.S2	0,92	1,74	>>	5,35	>>	>>	0,75	0,21	0,82	11,5	0,7	0,71	1,03
S.M4	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	0,46	>>	0,11	>>	>>	0,16	0,47	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,05	Δ.Υ.	Δ.Υ.
S.X6	0,25	0,62	>>	7,8	2	>>	0,38	0,29	0,87	3,5	1,66	0,5	6,68
S.M7	1,31	0,46	>>	0,04	Δ.Υ.	\rightarrow	0,11	0,50	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,04	Δ.Υ.	Δ.Υ.
S.L16	0,33	0,4	\rightarrow	2,1	ÿ	\gtrsim	0,13	0,29	0,13	1	0,08	${\sim}$	0,93
S.M17	24,69	0,49	>>	0,28	>>	>>	0,11	0,67	0,06	Δ.Υ.	0,05	>>	Δ.Υ.
S.AL18	0,62	0,99	>>	1,83	\rightarrow	\rightarrow	0,38	0,36	0,55	3,5	0,86	\geq	0,31
S.S20	6,23	0,94	>>	0,52	>>	\rangle	4,36	3	0,42	1,5	1,25	1,07	0,39
S.L21	Δ.Υ.	0,2	>>	0,8	>>	\rangle	0,13	0,28	0,07	Δ.Υ.	0,1	Δ.Υ.	1,05
TE.S2	0,77	1,09	>>	3,16	3	\rangle	0,93	0,39	0,7	6	1,08	0,36	0,57
TE.AL3	6,23	1,1	\rightarrow	0,52	Δ.Υ.	\gtrsim	0,87	0,42	0,88	9	0,72	0,71	0,88
TE.M4	Δ.Υ.	0,49	\rightarrow	0,47	\sim	\rightarrow	0,1	0,55	0,06	0,5	0,07	Δ.Υ.	0,07
TE.L5	0,2	0,56	>>	1,2	\rightarrow	\rightarrow	0,23	0,5	0,2	0,5	0,26	\geq	0,83
TE.X6	0,2	0,5	>>	2,6	>>	\rangle	0,22	0,26	0,27	1	0,18	\rangle	2,78
TE.M7	0,92	0,46	>>	0,05	>>	>>	0,14	0,52	0,03	Δ.Υ.	0,04	>>	Δ.Υ.
TE.L8	0,2	0,54	>>	1,2	>>	>>	0,25	0,62	0,2	1	0,24	>>	0,98
TE.M9	Δ.Υ.	0,49	>>	0,05	>>	>>	0,14	0,52	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,05	\rightarrow	Δ.Υ.
TE.S18	6,23	0,99	>>	0,73	>>	\rangle	4,23	2,86	0,42	1,5	1,25	1,07	0,33
TE.M19	Δ.Υ.	0,47	\rightarrow	0,09	\gtrsim	\geq	0,1	0,33	0,06	Δ.Υ.	0,04	Δ.Υ.	Δ.Υ.
TE.L20	1,1	0,38	\rightarrow	1,8	\gtrsim	\geq	0,29	0,37	0,4	2	0,38	$\hat{}$	1,65
KR.AL1	2,15	1,53	>>	6,04	\rightarrow	\geq	1,16	0,24	0,7	9	0,98	1,07	1,03
KR.L12	Δ.Υ.	0,42	>>	0,9	>>	>>	0,14	0,47	0,07	Δ.Υ.	0,06	Δ.Υ.	0,38
KR.M13	>>	0,43	>>	0,09	>>	>>	0,12	0,41	0,03	>>	0,04	>>	Δ.Υ.
KR.L14	>>	0,4	>>	1,8	>>	>>	0,14	0,28	0,07	0,5	0,1	>>	0,9
KR.M15	>>	0,73	>>	0,2	>>	>>	0,13	0,39	0,09	0,5	0,07	>>	Δ.Υ.
KR.L17	>>	0.44	>>	1	>>	>>	0.11	0.48	0.13	ΔY	0.14	>>	0.58

5	Ψηφιαι	κή συλλογή	3	9										
	Βιβλ	ιοθήκη												
	TO BI	ATT	20											
	Στοιγεία	Pb	Zn	Aσ	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
1		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	KM.M1	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	0,74	Δ.Υ.	1,37	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,17	0,21	0,18	2,5	0,19	Δ.Υ.	0,22
14.1.1 10.54	KM.M3	>>	0,53	>>	0,21	>>	Ŷ	0,22	0,78	0,12	1	0,18	>>	0,13
	KM.L13	0,25	0,6	>>	1,95	>>	~	0,56	0,38	0,53	2	0,68	>>	1,68
	KM.M14	2,08	1,41	>>	1,63	13,5	ÿ	0,97	0,38	1,18	9,5	1,17	0,71	0,88
	KM.L15	0,2	0,5	>>	2,45	Δ.Υ.	Ŷ	0,25	0,24	0,33	1	0,2	Δ.Υ.	1,15
	KM.S16	7,23	1,17	\rightarrow	0,75	$\stackrel{\scriptstyle \wedge}{}$	8	3,6	3,4	0,33	2	1,17	0,71	0,36
	KM.M17	2,08	1,47	\rightarrow	1,76	13,5	8	0,97	0,37	1,18	10	1,15	0,71	0,89
	KM.L18	0,35	0,5	>>	2,5	Δ.Υ.	$\hat{\rangle}$	0,35	0,3	0,6	2	0,2	Δ.Υ.	1,55
	N.AL1	0,92	1,03	>>	2,15	>>	$\hat{\rangle}$	0,84	0,3	0,79	6,5	1,45	0,71	0,73
	N.M3	Δ.Υ.	0,5	\rightarrow	0,41	\rightarrow	$\hat{\rangle}$	0,15	0,39	0,09	1	0,11	Δ.Υ.	0,07
	N.L9	0,38	1,02	>>	2,85	>>	$\hat{\rangle}$	0,28	0,21	0,53	2,5	0,44	>>	1,85
	N.M10	1,08	1,14	>>	1,55	3,5		0,28	0,42	0,64	4	0,55	>>	0,31
	N.L11	0,38	0,72	>>	2,95	Δ.Υ.	$\hat{\rangle}$	0,31	0,23	0,53	2,5	0,44	>>	1,88
	N.M12	1	1,04	>>	0,87	>>	\gg	0,59	0,35	0,52	4,5	0,52	>>	0,41
	N.X.13	0,33	0,46	>>	1,9	>>	\rightarrow	0,33	0,24	0,4	1,5	0,04	>>	1,2
	N.L14	0,25	0,44	>>	2	>>	\rightarrow	0,30	0,23	0,53	1,5	0,14	>>	0,83
	N.M15	Δ.Υ.	0,53	\rightarrow	0,08	\gtrsim	8	0,09	0,38	Δ.Υ.	Δ.Υ.	0,05	\gtrsim	Δ.Υ.
	N.L17	0,78	0,42	>>	1,55	\rightarrow	$\hat{\rangle}$	0,55	0,43	0,47	2,5	0,2	\geq	2,28
	N.S18	1,31	1,57	>>	4,73	\rightarrow	$\hat{\rangle}$	4,13	3,01	0,48	2	1,34	1,07	0,32
	N.M19	4,23	1,83	>>	2,05	>>	\rangle	1,4	0,33	1,21	11	1,23	1,07	1,04
	N.L20	0,15	0,12	>>	3	>>	$\hat{\rangle}$	0,39	0,34	0,47	2	0,22	Δ.Υ.	2,23
	W.AL1	0,92	1,24	>>	3,09	>>	\rangle	0,87	0,32	0,79	7,5	1,32	0,7	0,7
	W.ALM3	2,15	1,26	>>	4,14	3,5	$\hat{\rangle}$	0,72	0,39	0,73	7,5	0,9	0,7	0,67
	W.M10	Δ.Υ.	0,81	>>	0,48	Δ.Υ.	\rightarrow	0,33	0,27	0,27	2	0,19	Δ.Υ.	0,13
	W.L13	0,4	1,2	>>	3,95	>>	\gg	0,46	0,15	0,8	3	0,56	>>	1,53
	W.M14	0,46	0,94	>>	0,61	6	\gg	0,2	0,17	0,42	2,5	0,34	>>	0,15
	W.L15	0,3	0,84	>>	2,4	2	\rightarrow	0,58	0,3	0,73	2,5	0,36	>>	1,58

North Party

Στοιχεία	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Bi	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
W.M16	2,31	1,77	Δ.Υ.	1,57	Δ.Υ.	Δ.Υ.	1,37	0,46	1,33	12	1,47	1,07	1,12
W.L17	0,88	1,48	\$	6,55	2,6	ÿ	1,04	0,3	1,6	7	1,3	1	3,03
W.M18	1,85	1,41	\$	1,33	Δ.Υ.	$\hat{\rangle}$	1,11	0,55	1,12	11	1,33	0,71	0,96
W.L20	0,68	1,24	$\hat{\rangle}$	5,3	3,2	\rightarrow	0,99	0,3	1,6	5,5	0,66	1	2,85
AM.AL1	0,46	0,47		0,88	Δ.Υ.	>>	0,8	0,34	0,45	4	0,85	Δ.Υ.	0,37
AM.S2	0,62	0,51	$\hat{\rangle}$	0,75	\gg	\rightarrow	0,86	0,41	0,36	2,5	0,79	\rightarrow	0,21
AM.L11	Δ.Υ. ΛΟΓΟΣ	0,28		0,45	\rightarrow	>>	0,79	0,47	0,27	1	0,32	\rightarrow	0,39
AM.M12	>	0,5	$\hat{\rangle}$	0,07	\gg	\rightarrow	0,24	0,5	0,06	0,5	0,06	\rightarrow	0,04
AM.L13	>>	0,42		0,5	\rightarrow	>>	0,95	0,54	0,33	1	0,26	>>	1,03
AM.AL14	1,54	2,16	$\hat{\rangle}$	6,04	\geq	\rightarrow	0,79	0,19	1,09	12	0,83	0,7	1,1
AM.L15	0,15	0,4	$\hat{\rangle}$	2,4	\gg	>>	0,52	0,29	0,6	1,5	0,14	Δ.Υ.	1
AM.L19	>	0,36	$\hat{\rangle}$	2,35	\gg	\rightarrow	0,45	0,24	0,4	1	0,12	\rightarrow	1,1
AM.M20	2,15	1,6	$\hat{\rangle}$	1,56	>>	>>	1,5	0,72	1,03	8	1,19	1,07	0,94
AM.X22	>	0,38	$\hat{\rangle}$	0,25	\gg	\rightarrow	0,08	0,12	0,6	Δ.Υ.	0,06	Δ.Υ.	0,8
AM.M23	2,08	1,66	$\hat{\rangle}$	1,61	>>	>>	1,53	0,72	1,06	9	1,21	1,07	0,96
AP.AL1	4,15	1,1	\gg	1,25	3	>>	0,9	0,56	0,88	8	1,16	0,71	0,76
AP.L4	0,2	0,6	8	1,25	Δ.Υ.	ÿ	0,72	0,29	0,4	1,5	0,22	Δ.Υ.	1,38
AP.M5	0,85	0,86	8	0,71	ÿ	Ķ	0,45	0,67	0,21	2,5	0,22	ÿ	0,21
AP.L6	0,2	0,66	8	1,5	8	ÿ	0,89	0,35	0,6	2	0,28	ÿ	1,78
AP.L8	0,4	0,68	\$	2,55	\$	$\hat{\boldsymbol{\lambda}}$	1,08	0,34	1,07	4	0,28	$\hat{\boldsymbol{\lambda}}$	3,6
AP.M9	0,77	1,24	$\hat{\rangle}$	0,48	\rightarrow	\rightarrow	1,28	0,46	0,33	4	0,39	\rightarrow	0,3
AP.X10	0,8	0,58	$\hat{\rangle}$	2,05	>>	$\hat{\}$	0,81	0,35	0,47	1,5	0,02	>>	2,58
AP.L11	0,45	0,84	$\hat{>}$	2,25	>>	\rightarrow	0,91	0,32	0,8	3	0,3	\rightarrow	2,6

S= Νότιο Πεδίο, ΤΕ= Τομέας Έξι, ΚR= Πεδίο Καρδιάς, ΚΜ= Πεδίο Κομάνου, Ν= Βόρειο Πεδίο, W=Δυτικό Πεδίο, ΑΜ= Πεδίο Αμυνταίου, ΑΡ= Πεδίο Απόφυσης Αμυνταίου / L= λιγνίτης, Μ= μάργα/ ΑL= άργιλος, S= άμμος, X= ξυλίτης Παρατηρώντας τον Πίνακα 4 διακρίνονται οι εξής ομάδες ιχνοστοιχείων:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Η 1η ομάδα περιλαμβάνει τα ιχνοστοιχεία που δεν εμφανίζουν ρύπανση σε κανένα δείγμα.
 - Η 2η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν χαμηλή ρύπανση, τιμές <3.</p>
 - Η 3η ομάδα περιλαμβάνει τα ιχνοστοιχεία που σε ορισμένα δείγματα παρουσιάζουν τιμές δείκτη ρύπανσης >3.
 - Η 4η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που εμφανίζουν υψηλά επίπεδα ρύπανσης σε πολλά δείγματα.
- Στην 1η ομάδα ανήκουν τα στοιχεία Au, Ir, Mo, Se, Ag και Bi, γιατί δεν εμφανίζουν ρύπανση σε κανένα δείγμα.
- Στην 2η ομάδα ανήκουν τα στοιχεία Br, Ta, Nd, Sm, Eu, Lu, Zn, Y, Zr και Be, αφού παρουσιάζουν μικρό δείκτη ρύπανσης. Οι τιμές του δείκτη ρύπανσης είναι <3 σχεδόν στα περισσότερα δείγματα ή μπορεί και καθόλου σε ορισμένα από αυτά.
- Σ την **3η ομάδα** ανήκουν τα στοιχεία **Co**, **Cs**, **Hf**, **Rb**, **Sc**, **Th**, **W**, **La**, **Ce**, **Tb**, **Yb**, **Cu**, **Pb**, **Cd**, **Ba**, **Sr** και **V**, όπου οι περισσότερες τιμές του δείκτη ρύπανσης είναι <3, ωστόσο σημειώνονται και τιμές >3 σε 1-7 δείγματα.

Από τον Πίνακα 4 παρατηρείται ότι το δείγμα λιγνίτη που προέρχεται από το Δυτικό Πεδίο (W.L17), παρουσιάζει μέτρια ρύπανση για τα στοιχεία Co, Cs, Rb, Sc, Th, La, Cu και V. Επιπλέον, το δείγμα λιγνίτη του Δυτικού Πεδίου (W.L20) εμφανίζει μέτριες τιμές ρύπανσης για τα στοιχεία Cs, Rb, Sc, Ce, La, Tb, Yb, Cu και Cd. Παρόλο που κάποια στοιχεία από αυτά ανήκουν στα πιθανά τοξικά, δεν χρειάζεται να υπάρχει ανησυχία, γιατί ο δείκτης ρύπανσης σε αυτά τα δείγματα λιγνίτη είναι μικρός και όχι σε ακραίες τιμές.

Επίσης, τα δείγματα άμμου του Νότιου Πεδίου και του Τομέα Έξι (S.S20 και TE.S18 αντίστοιχα), εμφανίζουν μέτρια επίπεδα ρύπανσης για τα στοιχεία Cs, Th, Pb, Ba, ενώ το W παρουσιάζει ρύπανση μόνο για το δείγμα άμμου του Τομέα Έξι. Ωστόσο, οι τιμές του δείκτη ρύπανσης δεν είναι ανησυχητικές, άρα δεν προκαλείται κανένα πρόβλημα. Το ίδιο ισχύει και για τον δείκτη ρύπανσης του δείγματος άμμου του Βόρειου Πεδίου (N.S18) για τα στοιχεία Cs, La, Ba και Sr, καθώς και για το δείγμα άμμου του Πεδίου του Κομάνου (KM.S16) για τα στοιχεία Th, Pb, Ba και Sr.

Αξίζει να αναφερθεί ακόμη, ότι πολύ υψηλή τιμή δείκτη ρύπανσης παρουσιάζει το δείγμα μάργας του Νότιου Πεδίου (S.M17) για το στοιχείο Pb που είναι 24,69, καθώς και τα δείγματα μάργας του Πεδίου του Κομάνου (KM.M14 και KM.M17) για το στοιχείο Cd εμφανίζουν μεγάλο δείκτη ρύπανσης ίσο με 13,5. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι οι αγροτικές εφαρμογές (φωσφορικά λιπάσματα και φυτοφάρμακα), η καύση του άνθρακα και η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας κοντά σε τοπικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής είτε στην αποσάθρωση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Petrotou et al., 2012). Το δείγμα ξυλίτη που προέρχεται από το Νότιο Πεδίο (S.X6) παρουσιάζει μέτριο δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία Hf, W και V. Ωστόσο, αυτό δεν είναι ανησυχητικό καθώς οι τιμές του δείκτη ρύπανσης δεν είναι τόσο μεγάλες ώστε να προκαλέσουν κάποιο περιβαλλοντικό θέμα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στην **4η ομάδα** ανήκουν τα στοιχεία **As, Cr, Sb, U, Ni** και **Sn.** Πολλά δείγματα εμφανίζουν σημαντική ρύπανση, δηλαδή παρατηρούνται τιμές από 3-10 καθώς και τιμές >10. Στον Πίνακα 4α παρουσιάζονται τα δείγματα που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές του δείκτη ρύπανσης (>3).

Πίνακας 4α: Δείκτης ρύπανσης των δειγμάτων για τα στοιχεία As, Cr, Sb, U, Ni και Sn

Στοιχεία						
	As	Cr	Sb	U	Ni	Sn
Δείγματα						
S.AL1	5,5	6,79	4,5			5
S.S2	4,4	4,64	4,5		5,35	11,5
S.X6	3,3	18,7		9,5	7,8	3,5
S.L16		5		7,3		
S.AL18		4,12	3,5			3,5
S.S20	12,2		9	8,28		
S.L21		5,8		13		
TE.S2	3,3	6,47			3,16	6
TE.AL3		4,31	4,5			9
TE.X6		6,4		5,75		
TE.S18	12,2		8,5	6,82		
TE.L20		4,35		5,8		
KR.AL1	13,3	6,21	9		6,04	9
KR.L12				3,55		
KM.L13				4,95		
KM.M14						9,5
KM.L15				3,65		
KM.S16	8,33		10,5	5,4		
KM.M17						10
KM.L18		3,7		4,15		
N.AL1		10,1	3,5			6,5
N.L9		5,55		3,5		
N.M10	3,89					
N.L11		5,8		3,8		
N.M12						4,5
N.L17		3,2				
N.S18	10		9	7,28	4,73	
N.M19	3,89		3,5			
W.AL1	3,89	6,45	4		3,09	7,5
W.ALM3		8,24	3,5		4,14	7,5
W.L13					3,95	

12	Ψηφιακή συλλογι	ń V					
-	βιβλιοθήκι	n 1					
N.	TZADAG	05"					
	Στοιχεία	02					
in.	μήμα Γεωλογ	ας Ας	Cr	Sb	U	Ni	Sn
3	Δείγματα						
	W.M14						
	W.L15		4,8				
	W.M16			4			12
	W.L17		9,5			6,55	7
	W.M18			4			11
	W.L20		11,85		3,6	5,3	5,5
	AM.AL1		10				
	AM.S2		7,66				
	AM.AL14		7,49	3,5		6,04	
	AM.M20						8
	AM.M23						9
	AP.AL1		3,24	3,5			8
	AP.L8		4,15		5,5		
	AP.L11		3,8		4,8		

Από τον Πίνακα 4 σε συνδυασμό με τον Πίνακα 4α προκύπτουν τα εξής:

- Το Cr, το Sb και το Sn εμφανίζουν ρύπανση σε όλα τα Πεδία.
- Όσον αφορά το As και το U, στο Πεδίο του Αμυνταίου, δεν σημειώνεται ρύπανση σε κανένα δείγμα. Μάλιστα, το As, δεν παρουσιάζει ρύπανση και σε κανένα δείγμα του Πεδίου Απόφυσης Αμυνταίου, ενώ στο Δυτικό Πεδίο εντοπίζεται ρύπανση μόνο σε ένα αργιλικό δείγμα (W.AL1). Επίσης, το U, δεν εμφανίζει ρύπανση στα δείγματα του Δυτικού Πεδίου, με μοναδική εξαίρεση ένα λιγνιτικό δείγμα (W.L20).
- Το Νί, στο πεδίο του Κομάνου και στο Πεδίο Απόφυσης Αμυνταίου, δεν σημειώνει ρύπανση σε κανένα δείγμα.
- Συγκεκριμένα, για το As, από τα 12 δείγματα που παρουσιάζουν ρύπανση, τα 9 εμφανίζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης με τιμές που κυμαίνονται από 3,3-10 και τα υπόλοιπα 3 σημειώνουν πολύ μεγάλο δείκτη ρύπανσης με τιμές >10. Παρατηρείται ότι μόνο τα λιγνιτικά δείγματα δεν παρουσιάζουν ρύπανση σε As, ενώ τα αργιλικά δείγματα και τα δείγματα άμμου εμφανίζουν τη μεγαλύτερη. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης. Το αργιλικό δείγμα από το Πεδίο Καρδιάς (KR.AL1) παρόλο που σημειώνει τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης απ' όλα τα δείγματα, είναι το μοναδικό και δεν μπορούν να εξαχθούν εύκολα πολλά συμπεράσματα. Ο δείκτης ρύπανσης σε αρσενικό πιθανόν σχετίζεται με ορυκτά και πετρώματα που συνδέονται με ζώνες θειούχου μεταλλοφορίας ή υδροθερμικής δραστηριότητας (Papastergios et al., 2004) και πιθανόν βρίσκεται σε ικανοποιητικές ποσότητες στους οφειόλιθους της περιοχής (Petrotou et al., 2012).
- Το Cr, από τα 27 δείγματα που παρουσιάζουν ρύπανση, τα 24 εμφανίζουν σημαντικές τιμές δείκτη ρύπανσης που κυμαίνονται από 3,2-9,5 και τα υπόλοιπα 3 σημειώνουν πολύ μεγάλο δείκτη ρύπανσης με τιμές >10. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη ρύπανσης σε Cr σημειώνεται σε οργανικό υλικό (S.X6), ενώ τα λιγνιτικά και αργιλικά δείγματα παρουσιάζουν επίσης μεγάλο δείκτη ρύπανσης σε Cr. Το Νότιο

Πεδίο, το Βόρειο Πεδίο και το Δυτικό Πεδίο εμφανίζουν τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης. Η προέλευση του Cr είναι λιθογενής από Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου που υπέστησαν έκπλυση. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η υψηλότερη συγκέντρωση αυτού του λιθόφιλου στοιχείου, σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία, προέρχεται από τη γεωχημική συγγένειά του με οξείδια και ενώσεις οξυγόνου στα πυριτικά πετρώματα της ιζηματογενούς λεκάνης και κυρίως από την αποσύνθεση των ορυκτών χρωμίου των σερπεντινιωμένων περιδοτιτών της λεκάνης. Επιπλέον, η αύξηση των συγκεντρώσεων Cr στο πεδίο Αμυνταίου σχετίζεται άμεσα με τις παλαιογεωγραφικές συνθήκες και τα ιζήματα Πλειοκαίνου-Πλειστοκαίνου που σχηματίστηκαν με τη μεταφορά υπερβασικού υλικού από ρέματα και ποτάμια που παρασύρθηκαν από το νότιο τμήμα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας μέχρι τη λεκάνη Αμυνταίου (Pavloudakis, Roumpos and Sachanidis, 2018).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Το Sb, από τα 17 δείγματα που έχουν ρύπανση, τα 16 παρουσιάζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης με τιμές που κυμαίνονται από 3,5-9 και το 1 δείγμα σημειώνει μεγάλο δείκτη ρύπανσης με τιμή >10. Παρατηρείται ότι τα αμμώδη και τα αργιλικά δείγματα εμφανίζουν τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης σε Sb, ενώ οι λιγνίτες δεν σημειώνουν ρύπανση. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης σε Sb. Ο μεγαλύτερος δείκτης ρύπανσης απ' όλα τα δείγματα εντοπίζεται στο δείγμα άμμου που προέρχεται από το Πεδίο του Κομάνου (KM.S16), ωστόσο δεν μπορούν να εξαχθούν εύκολα πολλά συμπεράσματα γιατί είναι το μοναδικό σε αυτή την θέση. Η προέλευσή του πιθανόν σχετίζεται με την παρουσία οφειολίθων στην περιοχή (Petrotou et al., 2012) ή με ορυκτά και πετρώματα που συνδέονται με ζώνες θειούχου μεταλλοφορίας ή υδροθερμικής δραστηριότητας. Ωστόσο, υπάρχει μία μικρή πιθανότητα να προέρχεται από διεργασίες φυσικής και χημικής αποσάθρωσης ή από προηγούμενη μεταλλευτική δραστηριότητα (Papastergios et al., 2007).
- Για το U, από τα 18 δείγματα που εμφανίζουν ρύπανση, τα 17 παρουσιάζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης με τιμές που κυμαίνονται από 3,5-9,5 και το 1 δείγμα εμφανίζει μεγάλο δείκτη ρύπανσης με τιμή >10. Και οι λιγνίτες και οι μάργες σημειώνουν ρύπανση σε U, με τις μεγαλύτερες τιμές να εντοπίζονται στα λιγνιτικά δείγματα. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν μεγάλο δείκτη ρύπανσης σε U. Το δείγμα λιγνίτη που προέρχεται από το Νότιο Πεδίο εμφανίζει τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης απ' όλα τα δείγματα (S.L21). Ωστόσο, μπορεί να απορροφηθεί εύκολα τόσο από το οργανικό υλικό όσο από τα αργιλικά ορυκτά. Η προέλευση του U είναι πιθανόν λιθογενής και συνδέεται με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο ή με τους γρανίτες του Λιθανθρακοφόρου της Πελαγονικής. Οι λίμνες του Πλειοκαίνου τροφοδοτήθηκαν με μεγάλες ποσότητες αργίλου και χονδροειδών ιζημάτων από τις γύρω οροσειρές και από πολυάριθμα κανάλια των κατωτέρων Πλειστοκαινικών ποταμών, οι οποίοι μεταφέρουν υλικά διαφορετικής λιθολογικής-πετρολογικής σύνθεσης. Αυτό συμβαίνει με την απόθεση υπερβασικών υλικών σε αρκετές περιοχές που διανέμονται από τα νότια περιθώρια της λεκάνης της Πτολεμαΐδας μέχρι τη λεκάνη του Αμυνταίου. Πιο αναλυτικά, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων συνδέονται με χωρικές μεταβολές (οριζόντιες και κάθετες) που αποδίδονται στην ύπαρξη αργιλικών ορυκτών και

ιζημάτων, ψαμμιτών και εν μέρει από την αποσάθρωση ασβεστόλιθων και δολομιτών, τη μεταφορά βασικών και υπερβασικών πετρώματων (δουνίτες, περιδοτίτες, πυροξενίτες) για τα στοιχεία Th, U, Y και Ni καθώς και μεταμορφωμένων πετρωμάτων, κυρίως αργιλικών σχιστόλιθων. (Pavloudakis, Roumpos and Sachanidis, 2018).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Όσον αφορά το Ni, 11 δείγματα παρουσιάζουν σημαντικές τιμές δείκτη ρύπανσης που κυμαίνονται από 3,09-7,8. Παρατηρείται ότι και οι λιγνίτες και οι μάργες εμφανίζουν ρύπανση σε Ni, με την μεγαλύτερη τιμή να εντοπίζεται στο δείγμα ξυλίτη του Νότιου Πεδίου (S.X6). Η προέλευσή του είναι λιθογενής από τους Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου που υπέστησαν έκπλυση. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Ni πιθανώς σχετίζονται με τα παλαιογεωγραφικά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα τη ροή του ποταμού Αλιάκμονα μέσω της περιοχής μελέτης καθώς και με τις επιπτώσεις της ιζηματογένεσης λόγω της μεταφοράς και της καθίζησης των νικελιούχων ορυκτών από τα υπερβασικά πετρώματα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας.
- Για το Sn, από τα 19 δείγματα που εμφανίζουν ρύπανση, τα 16 παρουσιάζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης με τιμές που κυμαίνονται από 3,5-10, ενώ τα υπόλοιπα 3 δείγματα έχουν τιμές >10. Οι μεγαλύτερες τιμές δείκτη ρύπανσης εντοπίζονται στα μαργαϊκά και αμμώδη δείγματα, ενώ οι λιγνίτες έχουν μικρότερες τιμές. Το Νότιο Πεδίο, το Πεδίο του Κομάνου και το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης Sn κυρίως στα μαργαϊκά δείγματα με την μεγαλύτερη τιμή απ' όλα τα δείγματα να εντοπίζεται στο δείγμα μάργας του Δυτικού Πεδίου (W.M16). Η κύρια πηγή προέλευσής του είναι πιθανόν λιθογενής, από γρανίτες Λιθανθρακοφόρου της Πελαγονικής καθώς και από τις συγκεντρώσεις των περιβάλλοντων πετρωμάτων ή μπορεί να προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (Papastergios et al., 2004).

Σε συνδυασμό με το ελαφρά αλκαλικό pH που επικρατεί στα εδάφη και νερά της περιοχής, η επίδραση των πιθανώς τοξικών αλλά και των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων στα εδάφη είναι φυσιολογική και αμελητέα (Sachanidis et al., 2000).

Ουσιαστικά, οι περισσότερες από τις υψηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ορυχεία των λεκανών Πτολεμαΐδας και Αμυνταίου αποδίδονται στρωματογραφία στη των Πλειοκαινικών και Πλειστοκαινικών ιζημάτων, στην επίδραση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα όρη που περιβάλλουν τη λεκάνη, στις παλαιογεωγραφικές συνθήκες της ίδιας της λεκάνης, στην υδρολογία-υδρογεωλογία και τέλος στις γεωχημικές διεργασίες εξαλλοίωσης, αποσάθρωσης και μεταφοράς (Ioakim, 2000). Πιο αναλυτικά, παρατηρούνται χωρικές μεταβολές (οριζόντιες και κάθετες) των συγκεντρώσεων των ιγνοστοιγείων εξαιτίας της αύξησης συγκεντρώσεων που οφείλεται στην παρουσία αργιλικών ορυκτών και ιζημάτων, ψαμμιτών, και εν μέρει στην αποσάθρωση ασβεστόλιθων και δολομιτών, τη μεταφορά βασικών και υπερβασικών πετρώματων (δουνίτες, περιδοτίτες, πυροξενίτες) για τα στοιχεία Th, U, Y και Ni καθώς και μεταμορφωμένων πετρωμάτων, κυρίως αργιλικών σχιστόλιθων. Η εμφάνιση του Ba συνδέεται με αλκαλιούχους αστρίους και βιοτίτη (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).



- Τα στοιχεία Au, Ir, Mo, Se, Ta, W, Tb, Ag, Cd, Bi, Be παρουσιάζουν συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης.
- Τα στοιχεία As, Br, Cs, Hf, Sb, Sc, Th, U, Sm, Eu, Yb, Lu και Sn παρουσιάζουν μέσες τιμές συγκέντρωσης < 10 ppm, ενώ τα στοιχεία Co, Cr, Rb, La, Ce, Nd, Cu, Pb, Zn, Ni, Ba, Sr, Y, Zr και V παρουσιάζουν μεγάλες τιμές συγκέντρωσης > 10 ppm.
- Αναφορικά με τα δείγματα που συλλέχθηκαν, η συγκεκριμένη στοιβάδα του Νότιου Πεδίου εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις U, Ce, V, Sb, As, Cs, Pb, Br, Rb και Sr. Η στοιβάδα του Δυτικού Πεδίου έχει υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως Sm, Y, Yb, V, Th, Sn, Eu, Lu, Nd, Hf, Cr, Cu, Zn, Ni, Ba και Zr. Επιπλέον, η στοιβάδα του Πεδίου του Τομέα Έξι παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Co, U, Pb και Sr. Η στοιβάδα του Πεδίου Καρδιάς έχει υψηλές συγκεντρώσεις As και Ni, ενώ η στοιβάδα του Πεδίου εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία Co, U, Pb και Sr. Η στοιβάδα του Πεδίου καρδιάς έχει υψηλές συγκεντρώσεις As και Ni, ενώ η στοιβάδα του Πεδίου του Πεδίου εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε Sm, Ce, Yb, Pb, Hf και Zr. Επίσης, η στοιβάδα του Βόρειου Πεδίου έχει μεγάλες συγκεντρώσεις σε La, Ce, Th, Sn, Cs, Cr, Zn, Ba, Sr και Zr. Τέλος, η στοιβάδα του Πεδίου του Αμυνταίου έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε Co, Sm, Y, Yb, V, Th, Nd, Rb, Cr, Sc, Zn, Ni και Ba.
- Το αργιλικό δείγμα AM.AL14 από το Πεδίο του Αμυνταίου παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Co, Sc, Zn, Ni. Το δείγμα άμμου N.S18 του Βόρειου Πεδίου έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία La, Ce. Το δείγμα μάργας N.M19 από το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση για το στοιχείο Sm. Το δείγμα μάργας από το Δυτικό Πεδίο W.M16 εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα στοιγεία Y, Yb, Sn, Lu, Hf, Zr. To δείγμα λιγνίτη S.L21 από το Νότιο Πεδίο έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία U, Br. Το δείγμα ξυλίτη του Νότιου Πεδίου S.X6 εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία V, Sb, As. Το δείγμα άμμου KM.S16 από το Πεδίο του Κομάνου παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση για τα στοιχεία Th, Sr. Το δείγμα άμμου TE.S18 του Τομέα Έξι έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία Eu, Nd, Rb. Το δείγμα άμμου από το Νότιο Πεδίο S.S20 έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το Cs. Το δείγμα μάργας S.M17 του Νότιου Πεδίου εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση για το Pb. Το αργιλικό δείγμα N.AL1 από το Βόρειο Πεδίο έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το Cr. Το δείγμα λιγνίτη του Δυτικού Πεδίου W.L20 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το Cu. Το αργιλικό δείγμα KR.AL1 από το Πεδίο Καρδιάς έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το Ni. Τέλος, το δείγμα άμμου **S.S20** από το Νότιο Πεδίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το Ba.
- Σχετικά με την περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων, της τέφρας και της απώλειας πύρωσης (LOI) προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- **Οι μάργες έχουν μεγάλες τιμές απώλειας πύρωσης και μπορούν να**
 - Η τέφρα (a.r.) έχει μέση τιμή 22,73 % στα λιγνιτικά δείγματα και σε 9 από αυτά παρατηρούνται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις της (KM.L13, AP.L6, AP.L8, AP.L11, AM.L11, AM.L13, W.L13, W.L17 και W.L20).
 - Το υψηλότερο ποσοστό απώλειας πύρωσης (LOI) εντοπίζεται στο δείγμα ξυλίτη ΤΕ.Χ6 του Τομέα Έξι και έχει τιμή 90,28%. Η μέση τιμή της απώλειας πύρωσης για όλα τα δείγματα είναι LOI= 47,39%.
 - Οι συγκεντρώσεις CaO είναι υψηλές στα μαργαϊκά δείγματα με μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε 52,88 % (S.M7). Αυτά τα υψηλά ποσοστά Ca θα καταλήξουν στο προϊόν της καύσεως που είναι η ιπτάμενη τέφρα, με την προϋπόθεση ότι συνεξορύσσονται με τον λιγνίτη.
 - ✓ Οι συγκεντρώσεις των SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O και TiO₂ επηρεάζονται προφανώς από τις εμφανίσεις των μεταμορφωμένων πετρωμάτων στις οροσειρές που περιβάλλουν τις λεκάνες της Πτολεμαΐδας και του Αμυνταίου. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους στα νότια-κεντρικά τμήματα (ορυχεία Καρδιάς και Τομέας 6) και στο Πεδίο του Αμυνταίου αποδίδονται στις τοπικές παλαιογεωγραφικές συνθήκες και ιδιαίτερα στο υδρογραφικό δίκτυο.
 - ✓ Τα ποσοστά του MgO και MnO, που πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά, είναι πολύ χαμηλά, επομένως δεν τίθεται θέμα ανησυχίας.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων περιβαλλοντικής σημασίας σχετικά με την συγκέντρωση όλων των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία, πρέπει να γίνει σύγκριση με κάποια τιμή αναφοράς, ώστε να βρεθεί ένας δείκτης ρύπανσης, εφόσον υπάρχει. Στην παρούσα εργασία, ως τιμές αναφοράς, ελήφθησαν οι μέσες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων α) στον φλοιό της γης (crustal average) αν το δείγμα είναι μαργαϊκό ή ασβεστολιθικό και β) στους παγκόσμιους άνθρακες (world coal) όταν το δείγμα είναι λιγνιτικό. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, με βάση τον Πίνακα 4 είναι τα εξής:

- Τα ιχνοστοιχεία Au, Ir, Mo, Se, Ag, Bi, Br, Ta, Nd, Sm, Eu, Lu, Zn, Y, Zr και Be δεν εμφανίζουν ρύπανση σε κανένα δείγμα ή παρουσιάζουν μικρό δείκτη ρύπανσης με τιμές <3. Επομένως δεν τίθεται λόγος ανησυχίας κυρίως για τα πιθανώς τοξικά στοιχεία, δηλαδή Se, Zn και Be.
- Τα ιχνοστοιχεία Co, Cs, Hf, Rb, Sc, Th, W, La, Ce, Tb, Yb, Cu, Pb, Cd, Ba, Sr και V παρουσιάζουν σε ορισμένα δείγματα ρύπανση. Τα δείγματα που παρουσιάζουν ρύπανση για τα περισσότερα από τα παραπάνω στοιχεία είναι τα εξής:
 - Το δείγμα λιγνίτη που προέρχεται από το Δυτικό Πεδίο (W.L17), παρουσιάζει μέτριο δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία Co, Cs, Rb, Sc, Th, La, Cu και V. Επιπλέον, το δείγμα λιγνίτη του Δυτικού Πεδίου (W.L20) εμφανίζει μέτριες τιμές δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία Cs, Rb, Sc, Ce, La, Tb, Yb, Cu και Cd. Παρόλο που κάποια στοιχεία από αυτά ανήκουν στα πιθανά τοξικά, δεν χρειάζεται να υπάρχει ανησυχία, γιατί οι τιμές του δείκτη ρύπανσης σε αυτά τα δείγματα λιγνίτη είναι μικρές και όχι σε ακραίες τιμές.

Τα δείγματα άμμου S.S20 και ΤΕ.S18 του Νότιου Πεδίου και του Τομέα Έξι αντίστοιχα, εμφανίζουν μέτριο δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία Cs, Th, Pb, Do πιά σο W στουμαιάζου κάστηση μάτο μαρασια δείκτη στο δείναι άντιση του Τομέα Έξι

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- A.Π. Ba, ενώ το W παρουσιάζει ρύπανση μόνο για το δείγμα άμμου του Τομέα Έξι. Ωστόσο, οι τιμές του δείκτη ρύπανσης δεν είναι ανησυχητικές, άρα δεν προκαλείται κανένα πρόβλημα. Το ίδιο ισχύει και για τον δείκτη ρύπανσης του δείγματος άμμου του Βόρειου Πεδίου (N.S18) για τα στοιχεία Cs, La, Ba και Sr, καθώς και για το δείγμα άμμου του Πεδίου του Κομάνου (KM.S16) για τα στοιχεία Th, Pb, Ba και Sr.
 - Το δείγμα ξυλίτη S.Χ6 που προέρχεται από το Νότιο Πεδίο παρουσιάζει μέτριο δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία Hf, W και V. Ωστόσο, αυτό δεν είναι ανησυχητικό καθώς οι τιμές του δείκτη ρύπανσης δεν είναι τόσο μεγάλες ώστε να προκαλέσουν κάποιο περιβαλλοντικό θέμα.

Επομένως, δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας για τα πιθανώς τοξικά στοιχεία Co, Th, Cu, Pb, Cd, Sr και V, αφού οι τιμές του δείκτη ρύπανσης στα δείγματα δεν είναι μεγάλες. Μάλιστα, το Th δεν βρίσκεται με τη μορφή ραδιενεργού ισοτόπου άρα δεν θεωρείται επικίνδυνο, ωστόσο ίσως χρειάζεται κάποια διερεύνηση.

- Τα ιχνοστοιχεία As, Cr, Sb, U, Ni και Sn εμφανίζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης, δηλαδή παρατηρούνται τιμές από 3-10 καθώς και τιμές >10. Συγκεκριμένα:
 - ✓ Το Cr, το Sb και το Sn εμφανίζουν ρύπανση σε όλα τα Πεδία.
 - ✓ Όσον αφορά το As και το U, στο Πεδίο του Αμυνταίου, δεν σημειώνεται ρύπανση σε κανένα δείγμα. Μάλιστα, το As, δεν παρουσιάζει ρύπανση και σε κανένα δείγμα του Πεδίου Απόφυσης Αμυνταίου, ενώ στο Δυτικό Πεδίο εντοπίζεται ρύπανση μόνο σε ένα αργιλικό δείγμα (W.AL1). Επίσης, το U, δεν εμφανίζει ρύπανση στα δείγματα του Δυτικού Πεδίου, με μοναδική εξαίρεση ένα λιγνιτικό δείγμα (W.L20).
 - ✓ Το Νί, στο πεδίο του Κομάνου και στο Πεδίο Απόφυσης Αμυνταίου, δεν σημειώνει ρύπανση σε κανένα δείγμα.
 - ✓ Το As εμφανίζει τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης στα αργιλικά δείγματα και στα δείγματα άμμου, ενώ τα λιγνιτικά δείγματα δεν παρουσιάζουν ρύπανση σε αυτό. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο δείκτης ρύπανση σε As. Η ρύπανση σε αρσενικό πιθανόν σχετίζεται με ορυκτά και πετρώματα που συνδέονται με ζώνες θειούχου μεταλλοφορίας ή υδροθερμικής δραστηριότητας και πιθανόν βρίσκεται σε ικανοποιητικές ποσότητες στους οφειόλιθους της περιοχής.
 - ✓ Το Cr παρουσιάζει τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης στο Νότιο Πεδίο, στο Βόρειο Πεδίο και στο Δυτικό Πεδίο. Η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη ρύπανσης σε Cr σημειώνεται σε οργανικό υλικό (S.X6), ενώ τα λιγνιτικά και αργιλικά δείγματα παρουσιάζουν επίσης μεγάλο δείκτη ρύπανσης σε Cr. Η προέλευση του Cr είναι λιθογενής από Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου που υπέστησαν έκπλυση.
 - ✓ Παρατηρείται ότι τα αμμώδη και τα αργιλικά δείγματα εμφανίζουν τον μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης σε Sb, ενώ οι λιγνίτες δεν σημειώνουν ρύπανση. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν σημαντική

ρύπανση σε Sb. Η ρύπανση σε αντιμόνιο σχετίζεται με την παρουσία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Το U παρουσιάζει μεγάλο δείκτη ρύπανσης και σε λιγνίτες και σε μάργες, με τις μεγαλύτερες τιμές να εντοπίζονται στα λιγνιτικά δείγματα. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας Έξι και το Βόρειο Πεδίο παρουσιάζουν μεγάλο δείκτη ρύπανσης σε U. Η προέλευση του U είναι πιθανόν λιθογενής και συνδέεται με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο ή με τους γρανίτες του Λιθανθρακοφόρου της Πελαγονικής.
 - ✓ Όσον αφορά το Νi, παρατηρείται ότι και οι λιγνίτες και οι μάργες εμφανίζουν ρύπανση σε αυτό, με την μεγαλύτερη τιμή να εντοπίζεται στο δείγμα ξυλίτη του Νότιου Πεδίου (S.X6). Η προέλευσή του είναι λιθογενής από τους Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου που υπέστησαν έκπλυση. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Νi πιθανώς σχετίζονται με τα παλαιογεωγραφικά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα τη ροή του ποταμού Αλιάκμονα μέσω της περιοχής μελέτης καθώς και με τις επιπτώσεις της ιζηματογένεσης λόγω της μεταφοράς και της καθίζησης των νικελιούχων ορυκτών από τα υπερβασικά πετρώματα της λεκάνης της Πτολεμαΐδας.
 - ✓ Το Sn παρουσιάζει μεγαλύτερο δείκτη ρύπανσης στα μαργαϊκά και αμμώδη δείγματα κυρίως στο Νότιο Πεδίο, στο Πεδίο του Κομάνου και στο Δυτικό Πεδίο. Η κύρια πηγή προέλευσης του Sn σχετίζεται με τους γρανίτες Λιθανθρακοφόρου της Πελαγονικής καθώς και με τις συγκεντρώσεις των περιβάλλοντων πετρωμάτων ή με την καύση ορυκτών καυσίμων στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.

Επομένως, τα δείγματα της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου από κάποια Πεδία παρουσιάζουν σημαντικό δείκτη ρύπανσης για τα στοιχεία As, Cr, Sb, U, Ni και Sn. Θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη, γιατί τα παραπάνω στοιχεία θεωρούνται πιθανώς τοξικά και να διερευνηθεί η σχέση τους με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος των λιγνιτών. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το Cr και το Ni προέρχονται από τους Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου που υπέστησαν έκπλυση, δηλαδή η προέλευσή τους είναι λιθογενής. Το U συνδέεται με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο ή με τους Λιθανθρακοφόρους γρανίτες και δεν θεωρείται επικίνδυνο, γιατί εμφανίζεται με τη μορφή ορυκτού και όχι ως ραδιενεργό ισότοπο.



Alloway, B. J. (1997): Heavy metals in soils, Blackie Academic & Professional: London, 1995; McBride, MB; Sauvé, S.; Hendershot, W. Eur. J. Soil Sci, 48, 337.

Bowen, H. J. M. (1979): Environmental chemistry of the elements. Academic Press.

Cabrera WE, Schrooten I, De Broe ME and D'Haese PC (1999): Strontium and bone. J Bone Mineral Res 14:661 – 668

Christanis K., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J. L., Bouzinos A.(1998): Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland, Eastern Macedonia, Greece. International Journal of Coal Geology, 36(3-4),295-313.

Clarke L.B. and Sloss L. (1992): Trace elements Emissions from coal combustion and gasification. IEACR/49, London.

Date A.R. and Gray A.L. (1989): Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Delogkos E., Manzocchi T., Childs C., Sachanidis C., Barbas T., Schöpfer M. P. and Walsh J. J. (2017): Throw partitioning across normal fault zones in the Ptolemais Basin, Greece. Geological Society, London, Special Publications, 439(1), 333-353.

Delogkos E., Papanikolaou V., Manzocchi T., Childs C., Roche V., Camanni G. and Sachanidis C. (2018): Structural Geology of the Lignite Mines in the Ptolemais Basin, NW Greece.

Emsley J. (1992): The Elements. 2nd edn. pp. 180–181. Clarendon Press, Oxford.

Faugeres L. (1978). Recherches geomorphorlogiques en Grece septentrionale. Macedoine Centrale et Occindentale. Tome I, II. Paris, 1978.

Ferguson, J.E. (1990): The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, 614 pp

Filella M., Belzile N., Chen Yu-Wei (2002): Antimony in the environment: A review focused on natural waters. Part I: Occurence. Earth-Science Reviews, 57(1-2), 125-176.

Filippidis A. and Georgakopoulos A. (1992): Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. Fuel, Vol. 1. No. 4, April 1992, Butterworth-Heinemann.

Filippidis A., Georgakopoulos A, Kasoli-Fournaraki A, Misaelides P, Yiakkoupis P, Brossoulis J. (1996): Trace elements content in composite samples of three lignite seams from the central part of Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. Intl. J. Coal Geol. (29), pp. 219-234.

Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Blondin J., Fernadez-Turiel J.L. (1997): The sulphocalcic coal fly ashes of Ptolemais (macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France). A Thermie Program Action. Seminar: Coal fly ash, a secondary raw material, 18-4-97, Marseilles.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Finkelman R.B. (1993): Trace and Minor elements in coal. In: Organic Geochemistry. Engel M.H. & Macko S.A. (Ed.), pp. 593-607, Plenum Press, New York.

Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A. (1994): Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. Fuel, 73(11): 1802-1804.

Guertin J. (2004): Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). Chromium (VI) handbook, 215-230.

Ioakim C. (2000): Potential of lignite deposits and palaeoclimatic evolution of Ptolemais basin during the Neogene-Quaternary periods. Geological society of Greece, Special Publications, No 9, 227-233. Proc. Interim Colloquium RCMNS, Patras, Greece.

Iordanidis A., Georgakopoulos A. (2003): Pliocene lignites from Apofysis mine, Amynteo basin, Northwestern Greece: petrographical characteristics and depositional environment. International Journal of Coal Geology, 54(1-2), 57-68.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984): Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 315 pp

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001): Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 413 pp

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., Arun B. Mukherjee (2007): Trace elements from soils to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007

Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis C. (2001): Environmental effects of lignite and steriles coexcavation in the Southern lignite field mine of Ptolemais, Northern Greece. Energy Sources, 24(6), 561-573.

Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. (2008): Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A Review. Waste management, 28(1), 215-225.

Lide και Frederiks (1993): Thesis interaction of copper source, bile composition on microbial growth and Cu protein homeostasis (Doctoral dissertation, Colorado State University. Libraries).

Marco M., Mocchegianni E. (1989): Trace Elements and Minerals in Health and Longevity (Vol. 8). Springer.

Merian E., Anke M., Ihnat M. and Stoeppler M. (2004): Elements and their Compounds in the Environment-Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

MihaljevicM., Zinc. In, C.P. Marshall and R.W. Fairbridge (Eds.) (1999): Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 674-675

Mielke, J.E. (1979): Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F.R. Siegel (Ed.), Review of research on modern problems in geochemistry. International Association for Geochemistry and Cosmochemistry. Earth Science Series No. 16. UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris, 13-37.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ober J.A., Strontium. In (2000): U.S. Geological Survey Minerals Yearbook; http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/strontium/850400.pdf.

Papastergios G., Georgakopoulos A., Filippidis A., Grigoriadou A., Fernandez-Turiel J.L., Gimeno D. (2004): Heavy metals and Toxic Trace elements contents in selected areas of the Kavala Prefecture, Northern Greece. Proceedings of the 10th International Congress of the Geological Society of Greece, Thessaloniki, Greece, 15-17 April, 2004, Tome XXXVI/1, p. 263-272.

Papastergios G., Filippidis A., Christofides G., Kassoli-Fournaraki A., Fernandez-Turiel J.L., Georgakopoulos A., Gimeno D. (2007): Trace element contents in uncultivated surface soils in the Kavala area, Northern Greece. In: Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXX, 2007. Proceedings of the 11th International Congress, Athens, 24-26 May 2007, Part 3, p. 1491-1498.

Pavloudakis F., Roumpos C., Sachanidis C. (2018): Statistical Analysis and Spatial Distribution of Trace Elements Contained in Clays Excavated in Western Macedonia Continuous Surface Mining Complex. Public Power Corporation SA, General Division of Mines, 32, Chalkokondili str., 104 32 Athens, Greece. Proceedings of the 14th International Symposium of Continuous Surface Mining, ISCSM2018

Petrotou, A., Skordas, K., Papastergios, G., & Filippidis, A. (2012). Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. Environmental Earth Sciences, 65(3), 823-833.

Reeder, S., Taylor, H., Shaw, R.A. & Demetriades, A. (2006): Introduction to the chemistry and geochemistry of the elements. In: W. De Vos, T. Tarvainen (Chief Editors), R. Salminen, S. Reeder, B. De Vivo, A. Demetriades, S. Pirc, M.J. Batista, K. Marsina, R.T. Ottesen, P.J. O'Connor, M. Bidovec, A. Lima, U. Siewers, B. Smith, H. Taylor, R. Shaw, I. Salpeteur, V. Gregorauskiene, J. Halamic, I. Slaninka, K. Lax, P. Gravesen, M. Birke, N. Breward, E.L. Ander, G. Jordan, M. Duris, P. Klein, J. Locutura, A. Bel-lan, A. Pasieczna, J. Lis, A. Mazreku, A. Gilucis, P. Heitzmann, G. Klaver & V. Petersell, Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espo, 692 pp.

Reimann, C. and de Caritat P. (1998): Chemical elements in the environment – Factsheets for the geochemist and the environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp

Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N and Pasieczna, A. (2003): Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 279 pp

Roumpos C., Sachanidis C. and Pavloudakis F. (2018): Distribution of the trace and major elements concentration in the upper and lower lignite bearing strata of Ptolemais-Amynteon mines. 13th International Conference, October 2018, Zlatibor, Serbia.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Sachanidis Ch., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Kantiranis N. (2000): Environmental aspects of trace elements in Ptolemais-Amynteon lignites, Northern Greece. Proceedings of the Fifth International Conference on Environmental Pollution, 28 Aug.-1 Sept. 2000, Thessaloniki, Greece, ed. A. Anagnostopoulos, p. 533-540.

Salvador-Blanes S. (2006): Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. Geoderma, 132(1-2), 143-157.

Seifert M., Jaritz M., Holzinger S., Seeber O. and Anke M. (2000): Alimentary strontium intake: first results in Germany. Trace Elem Electrol 17: 112–118.

Slechta-Cory DA. (1996): Legacy of lead exposure: consequences for the cen-tral nervous system. Otolaryngol Head Neck Surg 114: 224–226

Swaine D.J. (1990): Trace elements in coal. Butterworths Publ., London, 294p.

Swaine D.J. and Goodarzi F.(1995): Environmental aspects of trace elements in coal. Kluwer Academic Publ., The Netherlands, 312 p.

Tulsidas H. (2004): Thorium: Geology, Occurrence, Deposits and Resources. In PAPERS PRESENTED (p. 193).

Tuddenham EG. and Dougall C.(1978): Toxicological profile for copper

Ure A.M., Berrow M.L. (1982): The elemental constituents of soils - Environmental Chemistry: Volume 2

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1987. Health assessment document for beryllium. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, NC. EPA/600/8-84/026F.Vercoutere, K., Fortunati, U., Muntau, H., Griepink, B. & Maier, E.A., 1995. The certified reference materials CRM 142 R light sandy soil, CRM 143 R sewage sludge amended soil and CRM145 R sewage sludge for quality control in monitoring environmental and soil pollution. Fresenius Journal Analytical Chemistry, 352: 197–202.

Wedepohl, K.H. (1978): Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

WHO (1996): Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation Gevena Papers on Risk and Insurance, 343 pp.



Αργυράκη Α. (2007): Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτικής Γεωχημείας http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf (ανακτήθηκε την 23/12/2019)

Γεωργακόπουλος Α. (2003): Σημειώσεις του μαθήματος Κοιτασματολογίας Ανθράκων (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo874e/shmeiwseis/KOITASMATOLOGIA_AN8R AKWN.pdf (ανακτήθηκε την 15/10/2017)

Ζησάκης Χ. (2011): Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων της λιγνιτικής μονάδας παραγωγής ηλεκτρισμού ΑΗΣ Καρδιάς – Σύγκριση με μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού με καύσιμο φυσικό αέριο (No. GRI-2011-7538). Aristotle University of Thessaloniki.

Καντηράνης Ν., Παπαδοπούλου Λ. (2011): Σημειώσεις του μαθήματος Εργαστηριακών Μεθόδων Έρευνας Ορυκτών και Πετρωμάτων. Τμήμα Γεωλογίας (ΑΠΘ) (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo324e)

Κολοβός Ν. (2001): Το λιγνιτικό κοίτασμα του Νοτίου Πεδίου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας (Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας).

Λιοδάκης Σ. (2001): Αναλυτική Χημεία, Θέματα και προβλήματα. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Μουντράκης Δ. (1985): Γεωλογία της Ελλάδος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη

Παπαδοπούλου Σ. (2018): Γεωχημική μελέτη λιγνιτικών και μαργαϊκών δειγμάτων από τα ορυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.

Παυλίδης Σ. (1985): Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης της Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας, Δ. Μακεδονία (Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας.

Τουρναβίτου Α. (2014): Η ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανοκλίμακα για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα

Φιλιππίδης Α., Μιχαηλίδης Κ., Βαβελίδης Μ. (2001): Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/KOITASMATOLOGIA_META LLEYMATWN_400.pdf)



Childs C., Manzocchi T., Delogkos S., Papanikolaou V. (2018): Structural Geology of the Lignite Mines in the Ptolemais Basin, NW Greece. Conference: 14th International Symposium of Continuous Surface Mining, OSCSM 2018, at Thessaloniki, Greece <u>https://www.researchgate.net/figure/a-Photomontage-of-the-Notio-Mine-b-Close-up-view-of-the-area-indicated-in-a-After_fig4_328102557</u> (ανακτήθηκε την 28/11/2019)

Coal in Today's World, The Process <u>https://sites.google.com/site/coalusage/background/the-process</u> (ανακτήθηκε την 15/10/2019)

Delogkos S., Childs C., Manzocchi T., Sachanidis C. (2016): Throw partitioning across normal fault zones in the Ptolemais Basin, Greece <u>https://www.researchgate.net/figure/True-scale-and-3-vertically-exaggerated-panoramic-view-of-the-active-open-cast-Kardia_fig2_310602753</u> (ανακτήθηκε την 21/11/2019)

Delogkos S., Childs C., Manzocchi T., Sachanidis C. (2016): Throw partitioning across normal fault zones in the Ptolemais Basin, Greece <u>https://www.researchgate.net/figure/Geological-map-of-the-Ptolemais-Basin-showing-the-major-fault-structures-and-the_fig1_310602753</u> (ανακτήθηκε την 21/11/2019)

Earth and Planetary Sciences: Geochemical & Rock Analysis <u>https://eps.ucsc.edu/research/facilities/geochem-rock.html</u> (ανακτήθηκε την 18/12/2019)

Metaxas A., Karageorgiou D.E., Papanikolaou G., Varvarousis G., Kotis T., Ploumidis M. (2018): Geological evolution – Stratigraphy of Florina, Ptolemaida, Kozani and Saradaporo Garben. Bulletin of the Geological Society of Greece

https://www.semanticscholar.org/paper/GEOLOGICAL-EVOLUTION-STRATIGRAPHY-OF-FLORINA%2C-AND-Metaxas-

<u>Karageorgiou/64d000d0a0a729603bc9af0ac74231ecc603de7b</u> (ανακτήθηκε την 10/11/2019)

Tsikritzis L., Pekridis G., Adamidou K., Amanatidou E., Tsikritzi R. (2011): Distribution of radionuclides, major and trace elements in lignite, steriles and their ashing products. The case of kardia coal mine in Northern Greece

<u>https://www.researchgate.net/figure/General-map-of-West-Macedonia-Lignite-Center-in-</u> <u>Ptolemais-basin-11_fig1_288166817</u> (ανακτήθηκε την 5/12/2019)

World Coal Institute, Citizendium <u>http://en.citizendium.org/wiki/File:Coal_Rank_%26_Uses.png</u> (ανακτήθηκε την 17/09/2019)

Αθανασιάδου Χ. (2010): Μελέτη του προβλήματος των σκληρών σχηματισμών που απαντώνται στα υπερκείμενα του Νοτίου Πεδίου. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης <u>http://dias.library.tuc.gr</u> (ανακτήθηκε την 23/10/2019)

Αργυράκη Α. (2007): Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτικής Γεωχημείας <u>http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf</u> (ανακτήθηκε την 23/12/2019) Ζησάκης Χ. (2011): Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων της λιγνιτικής μονάδας παραγωγής ηλεκτρισμού ΑΗΣ Καρδιάς-Σύγκριση με παραγωγή μονάδας ηλεκτρισμού με καύσιμο φυσικό αέριο

<u>http://ikee.lib.auth.gr/record/127907/files/zissakis.pdf</u> (ανακτήθηκε την 28/09/2019)

Η γεωλογία των ορυκτών ανθράκων ή γαιανθράκων. Περιβαλλοντική Τεχνική Γεωλογία. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών. Πολυτεχνική Σχολή ΑΠΘ. <u>https://docplayer.gr/24070782-29-i-geologia-ton-orykton-anthrakon-i-gaianthrakon-uli-ton-gaianthrakon.html#show_full_text</u> (ανακτήθηκε την 25/09/2019)

Η ιστορία των ορυχείων του νομού Κοζάνης (2014) <u>http://seen-erga.blogspot.com/2014/08/blog-post_22.html</u> (ανακτήθηκε την 15/10/2019)

Θωμαίδης Ν., Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών <u>http://trams.chem.uoa.gr/docs/03_ICPMS.pdf</u> (ανακτήθηκε την 15/12/2019)

Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) <u>http://www.igme.gr/geoportal/</u> (ανακτήθηκε την 13/12/2019)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Καντηράνης Ν., Παπαδοπούλου Λ. (2011): Σημειώσεις του μαθήματος Εργαστηριακών Μεθόδων Έρευνας Ορυκτών και Πετρωμάτων. Τμήμα Γεωλογίας (ΑΠΘ) <u>http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo324e/</u> (ανακτήθηκε την 10/12/2019)

Παυλίδης Σ. (1985): Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης της Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας, Δ. Μακεδονία (Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. <u>http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/0223#page/46/mode/2up</u> (ανακτήθηκε την 10/12/2019)

Παυλίδης Σ. (1985): Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης της Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας, Δ. Μακεδονία (Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. <u>http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/0223#page/40/mode/2up</u> (ανακτήθηκε την 10/12/2019)

Χατζηκωνσταντίνου Ε. (2017): Μέτρηση στοιχειακών προσμίξεων σε φαρμακευτικά σκευάσματα. Μελέτη σκοπιμότητας. Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. <u>https://docplayer.gr/67196539-Diidrymatiko-programma-metaptyhiakon-spoydon-</u> <u>vioepiheirein.html</u> (ανακτήθηκε την 20/12/2019)



Παράρτημα Ι

Εικόνες	Σελίδα
Εικόνα 1.2.1: Ταξινόμηση των ανθράκων	6
Εικόνα 1.2.2: Ταξινόμηση των ανθράκων και χρήσεις	7
Εικόνα 3.1: Παραγωγή του λιγνίτη κατά την πεντηκονταετία 1956-2006	10
Εικόνα 4.1: Λιγνιτικά κοιτάσματα μορφής Zebra στην περιοχή της Πτολεμαΐδας	13
Εικόνα 5.1: Απεικόνιση των κανονικών ρηγμάτων (με κίτρινο χρώμα) στο ορυχείο της Καρδιάς: a) κατά τον Απρίλιο 2012 και β) κατά Μάϊο 2014. Τα γράμματα C,F,R,Q,P,T και S συμβολίζουν τα ονόματα των ρηξιγενών δομών που έχουν ερμηνευθεί.	16
Εικόνα 5.2: (a) Απεικόνιση του ορυχείου στο Νότιο Πεδίο (b) Κοντινή όψη της περιοχής που αναφέρεται στο (α)	18
Εικόνα 5.3: Απεικόνιση ρηγμάτων στο Νότιο Πεδίο	18
Εικόνα 6.2.1.1: Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS	24
Εικόνα 6.2.1.1.1: Αρχή λειτουργίας ICP-MS	25
Εικόνα 6.2.1.1.2: Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS	26
Εικόνα 6.2.1.2.1: Τα μέρη ενός φασματόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα	27
Εικόνα 6.2.1.2.2: Τετραπολικός αναλυτής μαζών	28
Εικόνα 6.2.1.5.1: Όργανο ICP-MS	33
Εικόνα 6.2.2.1.1: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου XRF	34
Εικόνα 6.2.2.1.2: Οι κύριες Κ και L XRF lines και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που τις προκαλούν	35

^{Ψηφιακή} συλλογή Βιβλιοθήκη	
Εικόνες	Σελίδα
Εικόνα 6.2.2.1.3: Η απόδοση φθορισμού (ω) των γραμμών	
φθορισμού Κ, L, Μ, σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό	
των στοιχείων	35
Εικόνα 6.2.2.2.1: Διανοαμματική διάταξη των φασματομέτοων	
EDXRF και WDXRF	36

Παράρτημα ΙΙ

in (

Χάρτες	Σελίδα
Χάρτης 1.2.1: Κατανομή των εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων λυνίτη που καταναλώθηκαν και που απομένουν στον	
ελλαδικό χώρο	8
Χάρτης 4.1: Υπαίθρια ορυχεία	12
Χάρτης 5.1: Χάρτης των λεκανών Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Σέρβιων-Κοζάνης και Σαραντάπορου (αριστερά). Δεξιά απεικονίζεται το βύθισμα με τις ράχες.	14
Χάρτης 5.2: Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης της Πτολεμαΐδας που δείχνει τις κύριες τεκτονικές δομές και τις θέσεις των τεσσάρων ενεργών λιγνιτωρυχείων.	17
Χάρτης 5.3: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της λεκάνης της Πτολεμαΐδας	19
Χάρτης 6.1.1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου	23

Παράρτημα III

Σχήματα	Σελίδα
Σχήμα 5.1: Σύνθετη στρωματογραφική στήλη των Τεταρτογενών σχηματισμών της λεκάνης Πτολεμαΐδας	20
Σχήμα 5.2: Σύνθετες στρωματογραφικές στήλες του σχηματισμού Πτολεμαΐδας.	21



Πίνακες	Σελίδα
Πίνακας 6.2.2.4.1: Μεθοδολογία της XRF	38
Πίνακας 1: Όριο ανίχνευσης (DL), Μέση σύσταση φλοιού (Crustal Average), Μέση σύσταση παγκοσμίων ανθράκων (World Coal), Range για όλα τα πεδία (min-max), Μέση συγκέντρωση για όλα τα πεδία (Average).	59-60
Πίνακας 2: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες και στις ενδιάμεσες ενστρώσεις όλων των πεδίων.	60-65
Πίνακας 3: Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI	76-77
Πίνακας 4: Δείκτης ρύπανσης των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το Crustal Average ή το World Coal	80-84
Πίνακας 4α: Δείκτης ρύπανσης των δειγμάτων για τα στοιχεία As, Cr, Sb, U, Ni και Sn	86-87