



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΟΦΙΑ Ε. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

**ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΑΡΓΑΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΟΡΥΧΕΙΑ ΤΗΣ
ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ –ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2018





ΣΟΦΙΑ Ε. ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

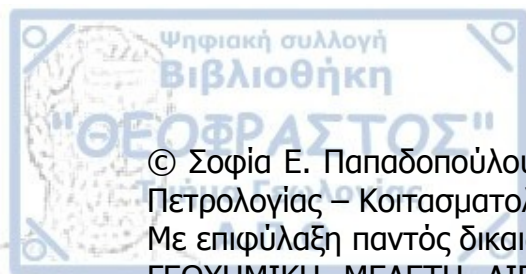
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ : 5162

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΡΓΑΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
ΑΠΟ ΤΑ ΟΡΥΧΕΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ –ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, στο Τομέα Ορυκτολογίας-
Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Ανδρέας Γεωργακόπουλος



© Σοφία Ε. Παπαδοπούλου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΡΓΑΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΟΡΥΧΕΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ – ΑΜΥΝΤΑΙΟ – *Διπλωματική Εργασία*

© Sofia E. Papadopoulou, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2018

All rights reserved.

GEOCHEMICAL STUDY OF LIGNITE AND MARL SAMPLES COLLECTED FROM THE LIGNITE MINES OF THE PTOLEMAIS – AMYNTAIO BASIN – *Bachelor 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.



Στην οικογένεια μου,



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σελίδα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
----------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	3
-----------------------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	8
--------------------------------	---

3.1 Δειγματοληψία	8
-------------------------	---

3.2 Προετοιμασία κονιοποιημένου δείγματος	10
---	----

3.3 Μέθοδος (X- ray Fluorescence, XRF).....	10
---	----

3.3.1 Αρχή Λειτουργίας.....	11
-----------------------------	----

3.3.2 Οργανολογία	11
-------------------------	----

3.3.3 Προετοιμασία Δείγματος για τη μέθοδο XRF	13
--	----

3.3.4 Μεθοδολογία για τη χημική ανάλυση XRF	14
---	----

3.4 Μέθοδος (ICP-MS)	14
----------------------------	----

3.4.1 Αρχή Λειτουργίας.....	15
-----------------------------	----

3.4.2 Οργανολογία	15
-------------------------	----



3.4.3 Δυνατότητες ανάλυσης– προσδιορισμός

συγκεντρώσεων..... 16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΗΜΑΣΙΑ17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ40

5.1 Ορισμοί.....40

5.2 Αποτελέσματα40

5.2.1 Ερμηνεία Αποτελεσμάτων.....47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....73

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ76

ΑΓΓΛΙΚΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ77

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....78

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα τελευταία 62 χρόνια, η παραγωγή ενέργειας από την εκμετάλλευση των λιγνιτών της Δυτικής Μακεδονίας είχε ως αποτέλεσμα την αυτάρκεια της Ελλάδας όσον αφορά το κομμάτι της ενέργειας. Έτσι λοιπόν στη λεκάνη της Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, αναπτύχθηκε μια σειρά ορυχείων, τα οποία αποτέλεσαν την κύρια πηγή τροφοδοσίας των ΑΗΣ με λιγνίτη της ΔΕΗ (Κουκουζας, 1985; Κούκουζας, 1992; Καβουρίδης, 1995; Κούκουζας κ.α 1996; Μπούσιος 1997).

Ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα στην ευρύτερη λεκάνη Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου αποτελεί η ατμοσφαιρική ρύπανση κυρίως από την ιπτάμενη τέφρα, το βασικότερο προϊόν της καύσης του λιγνίτη. Αυτή η ρύπανση συνδέεται με την παρουσία των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που υπάρχουν μέσα στην ιπτάμενη τέφρα και κρίνεται απαραίτητη και η μελέτη της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων μέσα στη τέφρα.

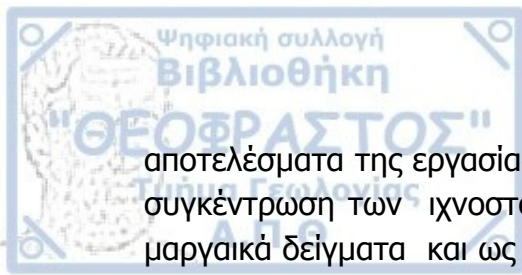
Ωστόσο το πρώτο πράγμα που κρίνεται αναγκαίο σε μια περιβαλλοντική μελέτη είναι να προσδιοριστεί αρχικά η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στο ξερό δείγμα του λιγνίτη τροφοδοσίας πριν ακόμη καεί. Η συγκεκριμένη εργασία διαπραγματεύεται αυτό ακριβώς το θέμα.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η γεωχημική μελέτη λιγνιτικών και μαργαϊκών δειγμάτων από τα ορυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας –Αμυνταίου, με δύο κυρίως βασικούς στόχους.

1. Να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα δείγματα λιγνίτη , μάργας
2. Να βρεθεί ο συντελεστής εμπλουτισμού του κάθε ιχνοστοιχείου σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθράκων [World Coals] και να ερμηνευθεί .

Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν συνολικά 38 δείγματα από 7 πεδία της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, 7 δείγματα από το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου, 6 δείγματα από το ορυχείο του Τομέα Έξι, 5 δείγματα από το ορυχείο της Καρδιάς, 6 δείγματα από το ορυχείο του Κομάνου, 3 δείγματα από το ορυχείο του Βόρειου Πεδίου, 5 δείγματα από το ορυχείο του Δυτικού Πεδίου και 7 δείγματα από το Πεδίο του Αμυνταίου.

Η διπλωματική περιλαμβάνει έξι κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια εισαγωγικά στοιχεία ενώ στο δεύτερο κεφάλαιο η γεωλογία της περιοχής, με κύρια αναφορά στη στρωματογραφία της λεκάνης Πτολεμαΐδας –Αμυνταίου. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των υλικών και των μεθόδων έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για τα 38 δείγματα που πάρθηκαν από τα 7 Πεδία της λεκάνης Πτολεμαΐδας –Αμυνταίου. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες των πιθανώς τοξικών στοιχείων, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, U, Zn, Th, Sr, V και γίνεται αναφορά στην περιβαλλοντική τους σημασία. Στο πέμπτο κεφάλαιο δίνονται τα



αποτελέσματα της εργασίας , που είχαν ως πρώτο στόχο να προσδιορίσουν τη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων και των κύριων στοιχείων στα λιγνιτικά και μαργαϊκά δείγματα και ως δεύτερο να βρουν το συντελεστή εμπλουτισμού του κάθε ιχνοστοιχείου σε σχέση με το παγκόσμιο μέσο όρο των ανθράκων [World Coals].Τέλος το έκτο κεφάλαιο, περιλαμβάνει την παρουσίαση των συμπερασμάτων της διπλωματικής.

Κλείνοντας αυτό τον πρόλογο, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής μου κ. Ανδρέα Γεωργακόπουλο, για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθεια του, τις εύστοχες υποδείξεις του, την πολύ καλή συνεργασία μας καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας και την υπομονή μαζί μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για κάθε κοίτασμα λιγνίτη – άνθρακα το οποίο είναι υπό εκμετάλλευση ή πρόκειται να εκμεταλλευτεί, πρέπει, προτού ξεκινήσει η εκμετάλλευση του και συνεπώς η καύση του, να προσδιορίζεται η συγκέντρωση του σε ιχνοστοιχεία, τόσο δειγμάτων λιγνίτη όσο και δειγμάτων μάργας ή άλλων στείων υλικών – εφόσον αυτά συνεξορύσσονται-. Σε ένα επόμενο στάδιο πρέπει να διερευνάται η σχέση που έχουν τα στοιχεία με το ανόργανο ή με το οργανικό μέρος των λιγνιτών ή των ανθράκων, δηλαδή αν μένουν στο στερεό υπόλειμμα ή καταλήγουν στην ιπτάμενη τέφρα. Αυτή η οργανική ή η ανόργανη συγγένεια των στοιχείων είναι εξίσου σημαντική αλλά δεν αποτέλεσε αντικείμενο της παρούσας μελέτης.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), ενώ για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων, του θείου, της τέφρας και της απώλειας πύρωσης (LOI) υπάρχουν πολλές άλλες μέθοδοι. Στη συγκεκριμένη εργασία ο προσδιορισμός τους έγινε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων – Χ (X- ray Fluorescence, XRF).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της απόθεσης των προϊόντων της καύσης των λιγνιτών –ανθράκων είναι πολύ σημαντικές. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητος ο ακριβής προσδιορισμός των ανόργανων συστατικών του αλλά και η περαιτέρω διερεύνηση της σχέσης (συγγένειας) με τα οργανικά συστατικά.

Τα στοιχεία As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, U, Zn, Th, Sr, V θεωρούνται ως πιθανώς τοξικά (PPTe ' Potentially Toxic Trace Elements) και αυτός ο χαρακτηρισμός σχετίζεται άμεσα με τον τύπο, την περιεκτικότητα και τον τρόπο σύνδεσής τους με τον άνθρακα.

Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων θα πρέπει πάντα να συγκρίνεται με μία παγκόσμια τιμή αναφοράς π.χ. με τη μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο φλοιό της γης ή με τη μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες. Επομένως, για να προκύψουν συμπεράσματα με περιβαλλοντική σημασία, δεν αρκεί μόνο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων μέσα στους λιγνίτες αλλά και ο προσδιορισμός του συντελεστή εμπλουτισμού σε σχέση με μια τιμή αναφοράς (reference value).

Τέλος κρίνεται χρήσιμο να εξετάζεται και η πηγή προέλευσης των ιχνοστοιχείων (ανθρωπογενής, λιθογενής, κλπ). Κάθε σύστημα που είναι αδιατάρακτο, χαρακτηρίζεται από έναν ισορροπημένο κύκλο τροφοδοσίας και ανακύκλωσης των στοιχείων (κύριων και ιχνοστοιχείων) αλλά και από ισορροπημένη ενέργεια. Τα εδάφη, εκτός από το γεγονός ότι αποτελούν μέρος των οικοσυστημάτων, λειτουργούν και ως φίλτρα καθαρισμού, αποθηκεύοντας

χρήσιμα συστατικά για τους ζωντανούς οργανισμούς και προφυλάσσοντας όλο το οικοσύστημα από οποιαδήποτε μορφή ρύπανσης.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται δραματικές και μη αναστρέψιμες αλλαγές στην ισορροπία μεταξύ των εδαφών και των ιχνοστοιχείων. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων έχουν ιδιαίτερη σημασία, οικολογική, βιολογική κλπ, ενώ η προέλευση τους ποικίλλει. Έτσι λοιπόν υπάρχουν τα **λιθογενή** στοιχεία τα οποία προέρχονται από τη λιθόσφαιρα και τα **εδαφογενή** τα οποία προέρχονται από τη λιθόσφαιρα αλλά η συγκέντρωση τους στο έδαφος, ελέγχεται από τις εδαφογενετικές διεργασίες. Ως **ανθρωπογενή** χαρακτηρίζονται εκείνα τα στοιχεία τα οποία προκύπτουν άμεσα ή έμμεσα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, επιβαρύνοντας τα εδάφη. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες ανήκουν στη πρώτη θέση όσον αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων. Η απόθεση των ανθρωπογενών ιχνορυπαντών είναι δυνατόν να μετρηθεί και να περιοριστεί, αν ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα.

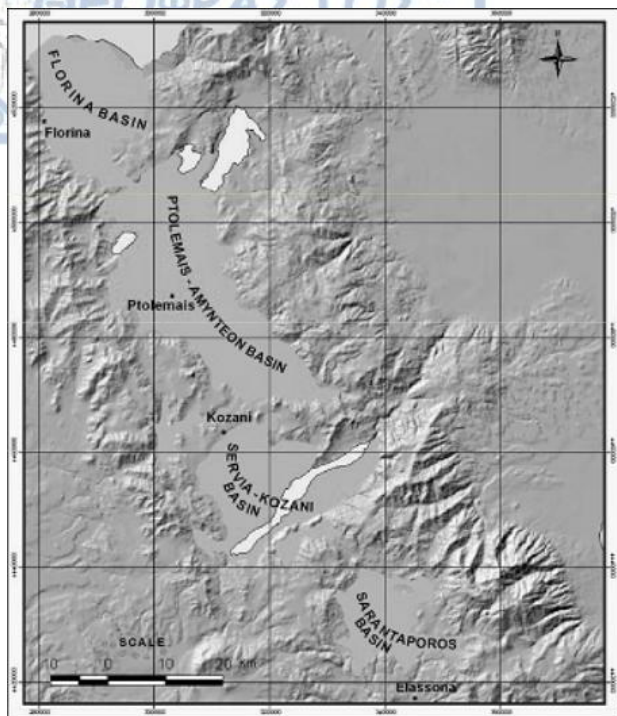
Συνεπώς, μετά την οργανική ή την ανόργανη συγγένεια των στοιχείων και τη διερεύνηση του εμπλουτισμού αυτών, ένα εξίσου σημαντικό θέμα το οποίο πρέπει να διερευνάται είναι και η προέλευση των στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

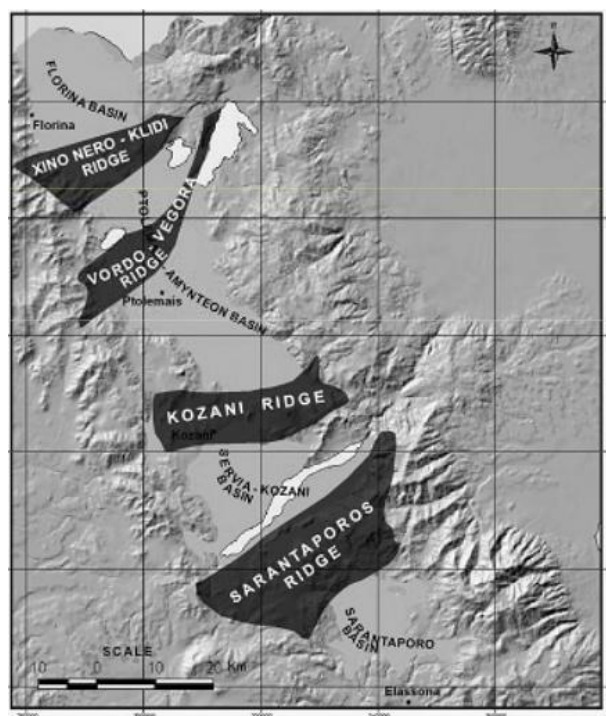
Η λεκάνη της Πτολεμαΐδας – Αμύνταιου αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης λεκάνης τεκτονικής μεγαδομής, αυτής της Μοναστηρίου –Σέρβια. Η λεκάνη Μοναστηρίου –Σέρβια θεωρείται μια πολύ σημαντική τεκτονική τάφρο, ξεκινάει από το Μοναστήρι (Bitola) της Π.Γ.Δ.Μ και φτάνει μέχρι τα Σέρβια της Κοζάνης. Επίσης περιλαμβάνει και άλλες περιοχές της Δυτικής Μακεδονίας όπως τη Φλώρινα, το Αμύνταιο και τη Πτολεμαΐδα. Η έκταση της κατά μήκος είναι >120 km ενώ κατά πλάτος περίπου 15 km. Έχει μια διεύθυνση ΒΒΔ- ΝΝΑ και βρίσκεται παράλληλη στον ορεογραφικό άξονα των Ελληνίδων οροσειρών.

Γενικά η ευρύτερη λεκάνη Μοναστηρίου - Φλώρινας – Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Σέρβια, προς τα δυτικά ορίζεται από τα βουνά του Βέρνου-Βερνούντα και τον Ασκιό. Από τα ανατολικά της ορίζεται από τα ορεινά συγκροτήματα του Βόρα και του Βέρμιο , μεταξύ αυτών των δύο αναπτύσσεται η λίμνη της Βεγορίτιδας. Ενώ προς το νότιο τμήμα η λεκάνη κλείνει από τις οροσειρές του Δρεπάνου – Κοζάνης, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ Βερμίου και Άσκιου.

Αναφορικά με τη δημιουργία και την εξέλιξη της λεκάνης θα μπορούσε να ειπωθεί πως η προέλευση της είναι τεκτονική. Ήδη από τα τελευταία στάδια του αλπικού τεκτονισμού είχαν δημιουργηθεί τεκτονικές ασυνέχειες που επαναλειτούργησαν και διευρύνθηκαν λόγω της μεγάλης έκτασης εφελκυσμού που ακολούθησε. Αρχικά, στο Ανώτερο Μειόκαινο δημιουργήθηκε μια έντονη εφελκυστική τεκτονική ΒΒΑ-ΝΝΔ διεύθυνσης στο χώρο της ευρύτερης περιοχής με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί η τάφρος Μοναστηρίου – Σερβίων. Μετά την απόθεση των ιζημάτων του Νεογενούς και στις αρχές του Τεταρτογενούς ακολούθησε ένα μεταγενέστερο επεισόδιο μιας ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης, στο Πλειστόκαινο, που είχε ως αποτέλεσμα το σπάσιμο ολόκληρης της λεκάνης σε πολλές υπολεκάνες π.χ υπολεκάνη Φλώρινας, Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου, Κοζάνης- Σερβίων κλπ. (Παυλίδης και Μουντράκης , 1987) . Ο Κούκουζας (1981) αναφέρει ότι και στα Τεταρτογενή ιζήματα μέχρι και το πολύ πρόσφατο παρελθόν έχουμε την επαναδραστηριοποίηση ρηγμάτων που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της περιοχής.



Χάρτης 1 : Απεικόνιση των λεκανών Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Σερβίων-Κοζάνης και Σαραντάπορου (πηγή : Γεωργακόπουλος Α.,2003



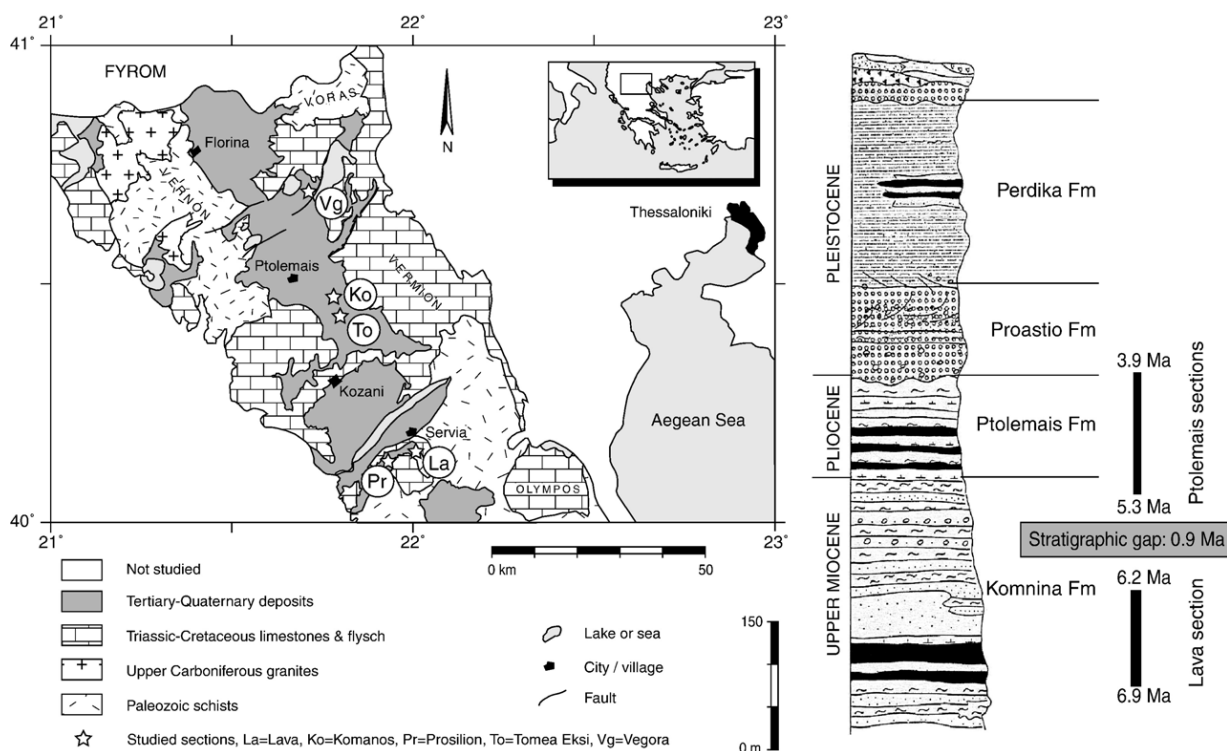
Χάρτης 2 : Απεικόνιση του βυθίσματος με τις ράχες (πηγή : Γεωργακόπουλος Α.,2003)

Η **λεκάνη της Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου** ανήκει γεωτεκτονικά στην Πελαγονική ζώνη. Τα περιθώρια της λεκάνης και το υπόβαθρό της αποτελούνται από παλαιοζωικούς και μεσοζωικούς σχηματισμούς που μπορεί να έχουν υποστεί κάποια μεταμόρφωση ή όχι. Τα ορεινά συγκροτήματα που συνορεύουν δυτικά και βόρεια της λεκάνης (Άσκιο όρος, Βέρνος-Βερνούντας) συνίστανται από παλαιοζωικά ή και πιο παλιά πετρώματα (αποτελούν το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Πελαγονικής ζώνης , γνεύσιои, σχιστόλιθοι, χαλαζίτες και φυλλίτες). Ενώ τα ανατολικά και νότια περιθώριο (Βέρμιο και πρόβουνοι) συνίστανται από τους σχηματισμούς του Πελαγονικού καλύμματος που κατά βάση είναι Μεσοζωικοί κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι (Κουκούζας κ.α.,1979,1983). Οι Μεταλπικοί σχηματισμοί αποτελούν τα Νεογενή και τα Τεταρτογενή ιζήματα. Το μεγαλύτερο πάχος παρατηρείται κυρίως στο κέντρο της λεκάνης, όπου γεωφυσικές μελέτες του Ι.Γ.Μ.Ε δείχνουν ότι τα ιζήματα φτάνουν μέχρι και 600-700 m βάθος.

Έτσι, η **στρωματογραφία** της λεκάνης όσον αφορά στους Μεταλπικούς σχηματισμούς αποτελείται από τα εξής :

- Την κατώτερη σειρά (Σχηματισμός Κομνηνών)
- Το μεσαία σειρά (Σχηματισμός Πτολεμαΐδας)
- Την ανώτερη σειρά

- ❖ Ο **κατώτερος σχηματισμός** αποτελείται από κάτω προς τα πάνω, από ένα γνευσιακό κροκαλοπαγές, μάργες, αμμόδεις μάργες, άμμο, ιλύς και ορισμένα στρώματα λιγνίτη (μπορεί να έχουμε και εμφάνιση ξυλίτη στα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης). Είναι ηλικίας Άνω Μειοκαίνου –Κάτω Πλειοκαίνου και το περιβάλλον απόθεσης θεωρείται ότι ήταν ποτάμιο, ποταμολιμναίο και τελματικό.
- ❖ Ο **μεσαίος σχηματισμός** συνδέεται άμεσα με τα εξορυσσόμενα στρώματα λιγνίτη. Αποτελείται από τα μεγάλου πάχους λιγνίτη και τα εναλλασσόμενα στρώματα μάργας, αμμούχας μάργας, άμμου και αργίλου. Είναι ηλικίας Πλειοκαινικής, το παλαιοπεριβάλλον θεωρείται ότι ήταν λιμναίο και λιμναιοτελματικό.
- ❖ Ο **ανώτερος σχηματισμός** περιλαμβάνει τις Τεταρτογενείς αποθέσεις. Το πάχος του είναι μεταβλητό και διαφέρει από περιοχή σε περιοχή και κατά θέσεις. Αυτά τα ιζήματα είναι ποταμοχειμάρια και χερσαία κροκαλοπαγή, πλευρικά κορήματα και αποθέσεις αλλουβίων μέσα σ' αυτά βρέθηκαν μην οικονομικά εκμεταλλεύσιμα στρώματα τυρφοειδη λιγνίτη. Η ηλικία τους είναι Μέσο – Ανώτερο Πλειστόκαινο. Κάθονται ασύμφωνα πάνω στο Πλειοκαινικό σχηματισμό και ο λόγος ασυμφωνίας είναι ο τεκτονισμός στο Άνω Πλειόκαινο - Κάτω Πλειστόκαινο.



Χάρτης 3 : Απεικόνιση Νεογενών λιγνιτοφόρων λεκανών που συνθέτουν το τεκτονικό βύθισμα, τη γεωλογία και τη γενική στρωματογραφική τους στήλη (πηγή: Steenbrinck et al, 2006)

Η λιγνιτοφόρος σειρά της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου αποτελείται από τις εξής τρείς στοιβάδες :

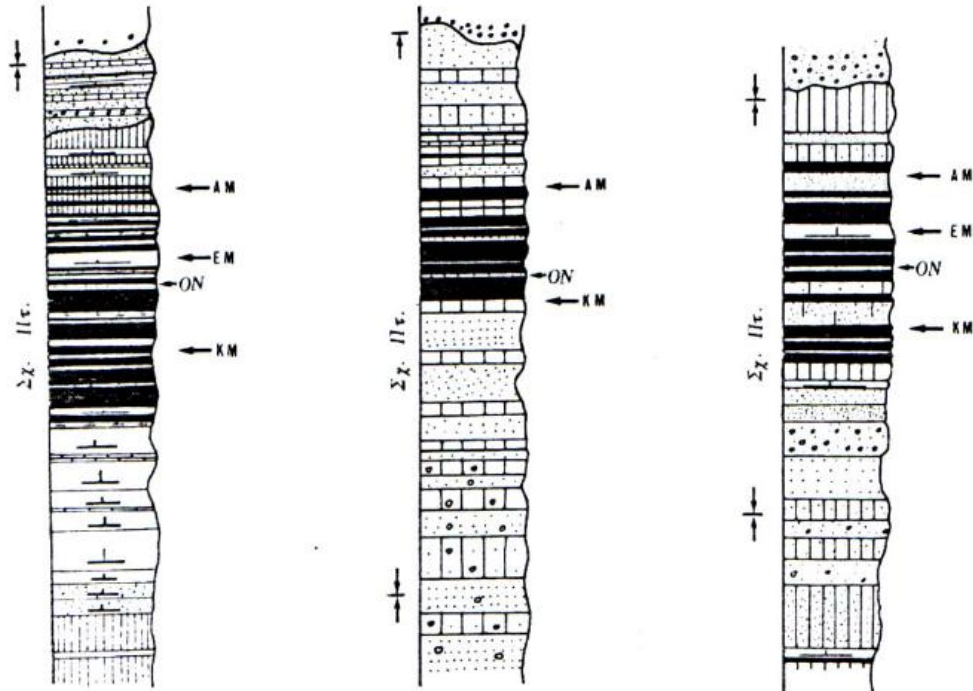
- Την ανώτερη λιγνιτοφόρο στοιβάδα, περιλαμβάνει 9-10 στρώματα το πάχος των οποίων ποικίλει και με το μέγιστο πάχος να φτάνει τα 40 m. Μεταξύ αυτών των στρωμάτων παρεμβάλλονται στείρες ενστρώσεις μάργα, αργίλου και λιμναίας κρητίδος.
- Την ενδιάμεση στοιβάδα η οποία αποτελείται από στείρα ιζήματα με ένα μέγιστο πάχος περίπου 14 m. Ως προς τη σύσταση τους είναι κυρίως ανοιχτόχρωμες μάργες με φακοειδείς ενστρώσεις λιμναίας κρητίδας.
- Την κατώτερη λιγνιτοφόρο στοιβάδα και σε αυτήν το μέγεθος της μεταβάλλεται από θέση σε θέση, το μέγιστο πάχος της φτάνει τα 80 m. Αποτελείται από εναλλαγές στρωμάτων λιγνίτη, μάργας , αργίλου και από δύο ενστρώσεις χαλαζιακής άμμου και λιμναίας κρητίδος , οι οποίες είναι πολύ χαρακτηριστικές.

Στη λιγνιτοφόρα στοιβάδα παρατηρούνται 2 χαρακτηριστικοί στρωματογραφικοί ορίζοντες :

- ❖ Ο ορίζοντας με το χαρακτηριστικό απολίθωμα NERITINA, έχει ένα πάχος 20 – 50 cm
- ❖ Ο ορίζοντας με τη χαρακτηριστική χαλαζιακή άμμο (10 -20 cm) και υπάρχει στο τέλος της λιγνιτοφόρου στοιβάδας.

Τα κοιτάσματα της Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου χαρακτηρίζονται ως λιγνιτικά **κοιτάσματα μορφής Zebra** γιατί πάνω από τα στρώματα λιγνίτη επικάθησαν γαιώδη υλικά τα λεγόμενα « υπερκείμενα ». Τα οποία είναι άμμος ασβεστόλιθος και άργιλος και στα ορυχεία της Πτολεμαΐδας το πάχος των υπερκειμένων υλικών κυμαίνεται από 12 μέχρι 200 m. Επιπλέον η μορφή αυτή Zebra οφείλεται και στο ότι ο λιγνίτης δεν είναι ενιαίο στρώμα αλλά αποτελείται από τα λεγόμενα «ενδιάμεσα» όπως αναφέρθηκε και λίγο πιο πάνω. Η υποκείμενη σειρά αποτελείται από ιζήματα λιμναία τα οποία σχετίζονται με μεγάλο βάθος. Επίσης σε πολλές θέσεις η υποκείμενη σειρά χαρακτηρίζεται και από ένα στρώμα λιμναίας κρητίδος.

Η κατάσταση που επικρατούσε στην λεκάνη δεν ήταν στατική αλλά είχαμε συνεχώς μια μεταβολή πολλών παραγόντων, έτσι η μορφή Zebra του κοιτάσματος οφείλεται σε μεταβολές της ταχύτητας ιζηματογένεσης μαζί με τη φυτική ιζηματογένεση σε συνδυασμό με την στατική τις συνεχείς τεκτονικές κινήσεις και τις διάφορες διαβρώσεις. Το πάχος του κοιτάσματος είναι αυξημένο στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης, ενώ μειώνεται προς τα περιθώρια. Το κοίτασμα πληρεί όλα τα χαρακτηριστικά του λιμνοτελματικού τύπου .



Αριστερά : Λιγνιτορυχείο Νότιου Πεδίου (Αναστόπουλος και Κουκούζας, 1972), Κέντρο : Κοίτασμα απόφυσης Αναργύρων (Κουκούζας κ.α., 1979), Δεξιά : Κοίτασμα Αναργύρων (Κουκούζας κ.α., 1979). Σχ.Πτ.: Σχηματισμός Πτολεμαΐδας, Α.Μ. : Ανώτερο μέλος του σχηματισμού, Ε.Μ. : Ενδιάμεσο μέλος, Κ.Μ. : Κατώτερο μέλος, Ο.Ν. : Ορίζοντας Neritina

Εικόνα 1: Σύνθετες στρωματογραφικές στήλες του σχηματισμού Πτολεμαΐδας (Ιορδανίδης 1998)

Στην περιοχή της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου που μελετήθηκε, τα ρήγματα ήταν ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης και ΒΑ-ΝΔ, πολύ σημαντικά για τη διαμόρφωση των συνθηκών. Γενικά το κοίτασμα χωρίζεται σε 3 μέρη το βορειοδυτικό το νότιο και το υπόλοιπο τμήμα (κεντρικό και βορειοανατολικό). Τα δύο πρώτα είναι αρκετά βυθισμένα σε σχέση με το τρίτο. Το κύριο χαρακτηριστικό όλων των ρηγμάτων της λεκάνης, είναι ότι το άλμα τους κατά μήκος δεν είναι σταθερό .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης πτυχιακής έγινε προσπάθεια μέτρησης των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε δείγματα λιγνίτη και στα ενδιάμεσα μαργαϊκά στρώματα και να βρεθεί ο εμπλουτισμός των δειγμάτων στα ιχνοστοιχεία. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τα εξής :

- Δειγματοληψία λιγνίτη και των ενδιάμεσων ενστρώσεων από όλα τα ορυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου.
- Προετοιμασία των δειγμάτων για περαιτέρω χημική ανάλυση.
- Χημική ανάλυση με τη μέθοδο της XRF και της ICP-MS

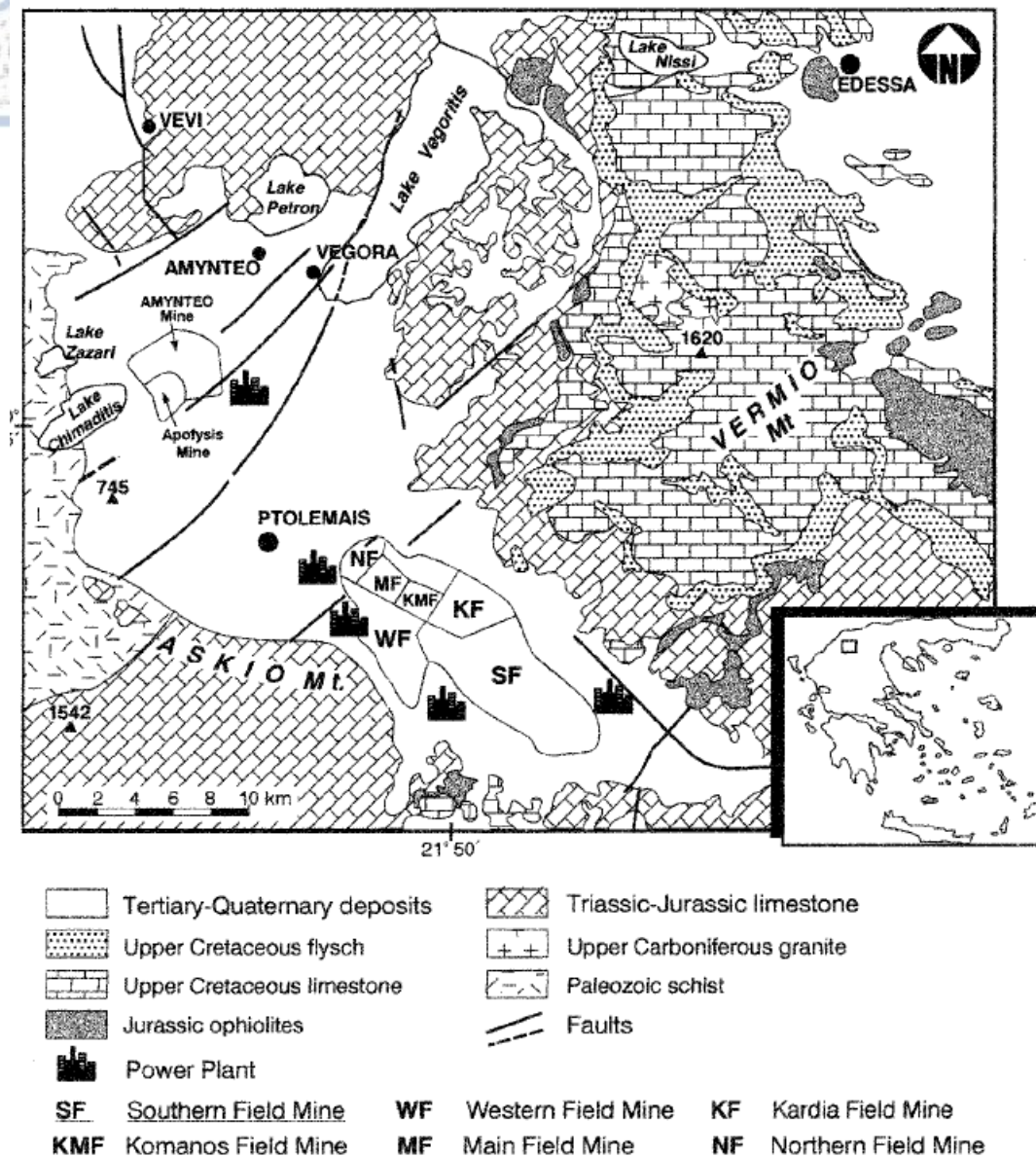
3.1 Δειγματοληψία

Θέσεις δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία για τη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε σε όλα τα ορυχεία του λιγνιτικού κέντρου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας –Αμυνταίου. Έτσι πάρθηκαν:

- 7 δείγματα από το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου (**S.L9, S.L10, S.L11, S.M12, S.M13, S.L14, S.M15**)
- 6 δείγματα από το ορυχείο του τομέα Έξι (**TE.L10, TE.M11, TE.L12, TE.M13, TE.M14, TE.L15**)
- 5 δείγματα από το ορυχείο της Καρδιάς (**KR. M4, KR.L5, KR.X6, KR.M7, KR.L8**)
- 6 δείγματα από το ορυχείο του Κομάνου (**KM.M6, KM.L7, KM.M8, KM.L9, KM.M10, KM.L11**)
- 3 δείγματα από το ορυχείο του Βόρειου Πεδίου (**N.L6, N.M7, N.M**)
- 5 δείγματα από το ορυχείο του Δυτικού Πεδίου (**W.L5, W.M6, W.L7, W.M 8, W.L9**)
- 7 δείγματα από το ορυχείο του Αμυνταίου (**AM.M4, AM.L5, AM.M6, AM.M7, AM.M8, AM.L9, AM.M10**)

Να σημειωθεί ότι L = λιγνίτης , M = μάργα, X = ξυλίτης και ότι τα δείγματα από είναι από κάτω προς τα πάνω νεωτέρα, δηλαδή το L.9 είναι πιο ψηλά στρωματογραφικά από το L.10 και πιο νέο.



Χάρτης 4 : Απεικόνιση των Α.Η.Σ και των ορυχείων της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου (πηγή : Kolonos N.,et al, 2002)

Σε όλα τα παραπάνω προαναφερόμενα ορυχεία του λιγνιτικού κέντρου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, ακολουθήθηκε όμοια μεθοδολογία δειγματοληψίας για τον λιγνίτη, τις ενδιαμέσες μαργαϊκές ενστρώσεις και για το ξυλίτη σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο

3.2 Προετοιμασία κονιοποιημένου δείγματος

Αρχικά ζυγίζεται το δείγμα, το οποίο έχει βάρος $\Delta = X$ kg και μέγεθος κόκκου κάποια μm . Στη συνέχεια, πραγματοποιείται τετραμερισμός του δείγματος και χωρίζεται σε δύο μέρη, τα οποία ζυγίζουν $A = x_1$ και $B = x_2$ kg το κάθε ένα. Από τα δύο δείγματα, το δείγμα A φυλάσσεται στο αρχείο, ενώ το δείγμα B οδηγείται για Α θραύση σε σιαγωγινό σπαστήρα με αποτέλεσμα την ελάττωση των κόκκων 200-300 μm . Μετά τη θραύση το δείγμα τετραμερίζεται και λαμβάνονται οι δύο διαγώνιοι, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δύο υποδείγματα του B. Το B_1 φυλάτε στο αρχείο, ενώ το δείγμα B_2 τετραμερίζεται και το $1/2B_2$ οδηγείται για περαιτέρω Β θραύση σε σιαγωγινό σπαστήρα, όπου οι κόκκοι ελαττώνονται κατά -5mm. Έπειτα, το $1/2B_2$ χωρίζεται σε δύο μέρη στο $1/4B_2$ και το $3/4B_2$ με τετραμερισμό.

Το $1/4B_2$ με βάρος X kg οδηγείται για περαιτέρω λειοτρίβηση σε δισκόμυλο με αποτέλεσμα να ελαττωθούν οι κόκκοι κατά -0.2mm. Τέλος, με τετραμερισμό, λαμβάνεται το $1/32B_2$, το οποίο κονιοποιείται με τη χρήση πλανητικού μύλου προκειμένου το κοκκομετρικό κλάσμα να είναι μικρότερο από 74 μm και τέλος, κοσκινίζεται.

Από το κονιοποιημένο δείγμα λαμβάνονται υποδείγματα των 20gr, τα οποία προορίζονται για ανάλυση XRF και για χημική ανάλυση με τη μέθοδο της ICP-MS .

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

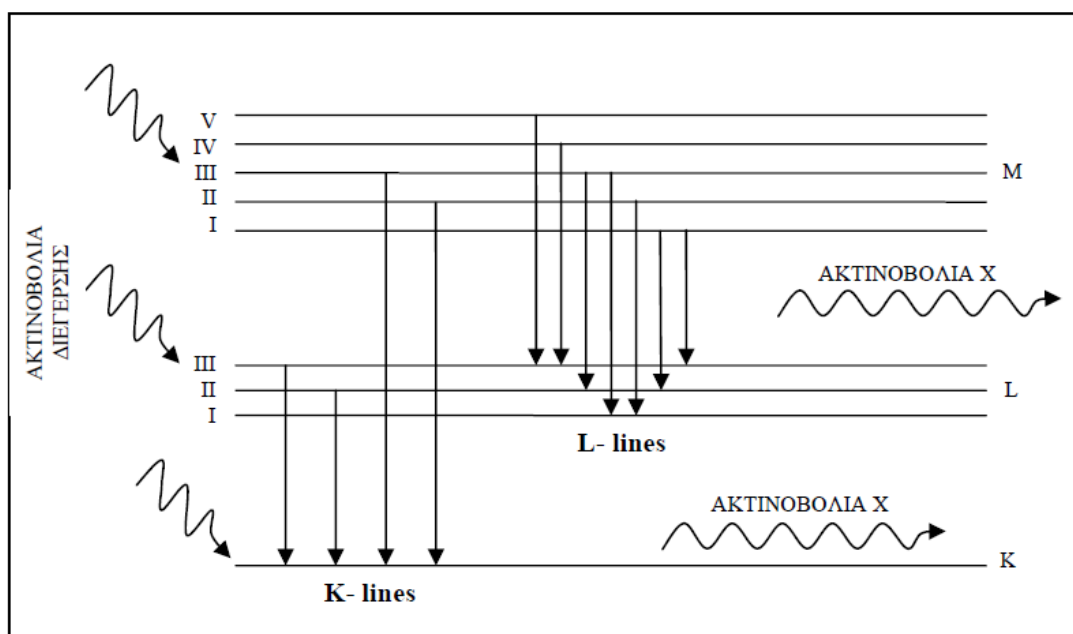
Για την συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκε η αναλυτική μέθοδος FUS-XRF (X- ray Fluorescence after Fusion bead preparation) μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση των κύριων στοιχείων Si, Al, Fe, Mn , Mg, Ca, Na, K, Ti, P αλλά και ο προσδιορισμός της τέφρας, του άνθρακα (C) , του θείου (S) και της απώλειας πύρωσης (LOL) .

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, βιολογικών, γεωλογικών και άλλων δειγμάτων.

Με τη χρήση της μεθόδου επιτυγχάνεται η στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Τα στοιχεία που μπορούν να ανιχνευθούν έχουν ατομικό αριθμό ($Z = 11-92$), όπου το $Z=11$ αντιστοιχεί στο νάτριο και το $Z=92$ στο ουράνιο. Για να είναι ανιχνεύσιμο ένα στοιχείο πρέπει να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη ή ίση με 10ppm.

3.3.1 Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου περιγράφεται από το νόμο του Bragg και βασίζεται στις ακτίνες-Χ. Όταν το προς εξέταση δείγμα δέχεται ακτινοβολία χαμηλού μήκους κύματος, όπως οι ακτίνες-Χ, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται. Αν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, ένα ηλεκτρόνιο της εσωτερικής στοιβάδας ελευθερώνεται και τη θέση του παίρνει ένα ηλεκτρόνιο της υψηλότερης ενεργειακά στοιβάδας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου με ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων -Χ και ονομάζεται φθορίζουσα ακτινοβολία. Η φθορίζουσα ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

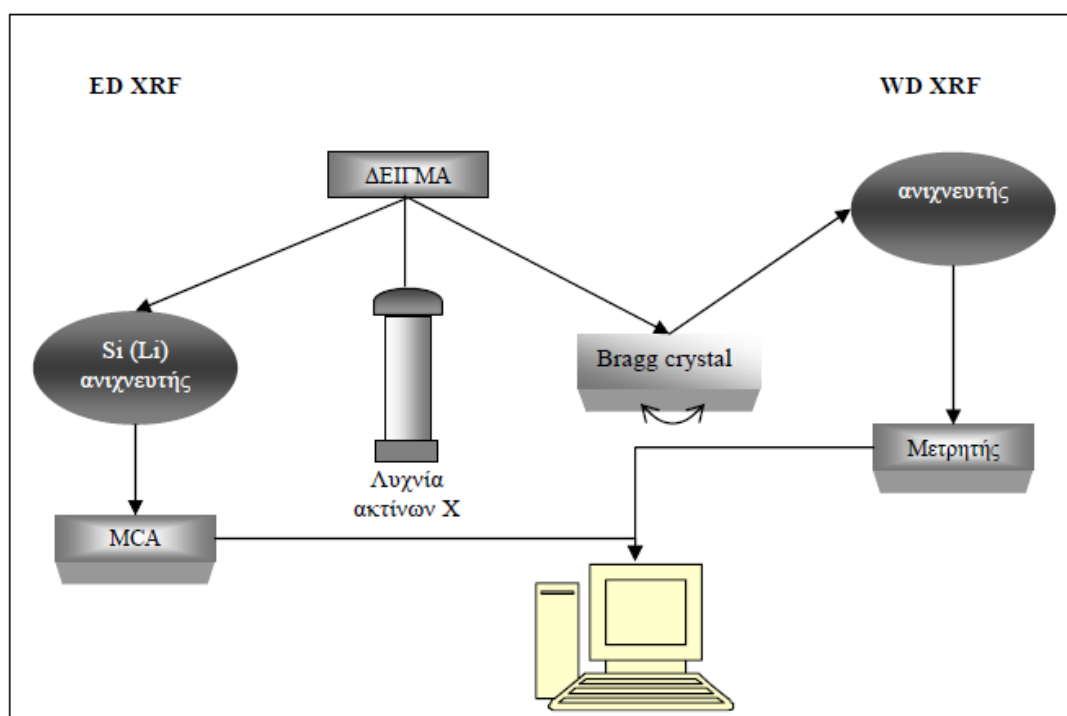


Εικόνα 2 : Οι κύριες K και L XRF lines και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που τις προκαλούν (πηγή : http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf, Αργυράκη Α., 2007)

3.3.2 Οργανολογία

Η τυπική διάταξη των φασματομέτρων XRF αποτελείται από μια πηγή διέγερσης και από συσκευές κατάλληλες για διαχωρισμό, ανίχνευση καθώς και μέτρηση της έντασης των ακτίνων Χ που παράγονται. Επειδή υποδιπλασιάζεται ή υποτριπλασιάζεται η ένταση των παραγόμενων ακτίνων Χ σε σχέση με την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης, για τη λειτουργία της τεχνικής απαιτούνται ισχυρές πηγές διέγερσης αλλά και πολύ ευαίσθητοι ανιχνευτές των ακτίνων Χ. Υπάρχουν δύο τύποι φασματομέτρων XRF, ο ένας είναι διασποράς μήκους κύματος (WD) και ο άλλος διασποράς ενέργειας (ED).

Με τον όρο **διασπορά** αναφέρεται ο τρόπος διαχωρισμού και μέτρησης των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ. Όσον αφορά τις πηγές διέγερσης, διακρίνονται επίσης δυο τύποι πηγών που είναι οι πηγές ραδιοϊσοτόπων, αυτές παράγουν διακεκριμένες γραμμές εκπομπής ακτινοβολίας γ ή Χ και οι πηγές συνεχούς ακτινοβολίας, η ακτινοβολία αυτή παράγεται σε ένα σωλήνα ακτίνων Χ υπό της χρήσεως της κατάλληλης λυχνίας. Τα τύπου WDXRF φασματόμετρα χρησιμοποιούν μόνο τους σωλήνες ακτίνων Χ ενώ EDXRF μπορούν να χρησιμοποιούν και τους δύο τύπους πηγών διέγερσης. Τα κύρια μέρη των οργάνων WDXRF και EDXRF φαίνονται διαγραμματικά στην εικόνα :



Εικόνα 3 : Διαγραμματική διάταξη των φασματομέτρων EDXRF και WDXRF (πηγή: Αργυράκη Α., 2007)

Η λυχνία των ακτίνων Χ προκαλεί την εκπομπή των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών των στοιχείων του δείγματος και αποτελείται από μια άνοδο από επιλεγμένο μεταλλικό στοιχείο (Cr, Mo, W, κλπ.). Οι φασματικές εκπεμπόμενες γραμμές διαχωρίζονται στη συνέχεια δημιουργώντας το φάσμα της ανάλυσης. Τα WDXRF φασματόμετρα χρησιμοποιώντας φυσικούς ή συνθετικούς κρυστάλλους για να επιτευχθεί η διάκριση του μήκους κύματος εκπομπής των δευτερογενών ακτίνων Χ, με βάση την εξίσωση διάθλασης του Bragg.

Έπειτα για τη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας γίνεται χρήση ενός ή περισσότερων ανιχνευτών, οι οποίοι αν πραγματοποιείται μέτρηση εντάσεως ακτίνων Χ υψηλού μήκους κύματος μπορεί να είναι αναλογικοί ροής αερίου είτε σπινθηρισμού αν μετρούνται εντάσεις ακτίνων Χ με χαμηλά μήκη κύματος.

Τα φασματομέτρα του τύπου EDXRF διαθέτουν έναν ανιχνευτή ενέργειας σε στερεά κατάσταση ο οποίος είναι σε θέση να διαχωρίζει και να ανιχνεύει όλες τις εκπεμπόμενες από το υπό ανάλυση δείγμα ακτίνες Χ. Αυτού του είδους οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης περιλαμβάνουν συνήθως ημιαγωγούς Si (Li), HgI₂ και διόδους πυριτίου. Οι ανιχνευτές Si (Li) είναι οι πλέον αποτελεσματικοί γιατί έχουν την ικανότητα να ανιχνεύουν τα φωτόνια των ακτίνων Χ. Τα φωτόνια αυτά διοχετεύονται έπειτα σε ένα πολυκάναλο αναλυτή (multichannel analyzer – MCA) εκεί πραγματοποιείται προσδιορισμός της έντασης της ακτινοβολίας. (Αργυράκη, 2007)

3.3.3 Προετοιμασία Δείγματος για τη μέθοδο XRF

Το προς ανάλυση δείγμα πρέπει να είναι, πρώτα από όλα, **αντιπροσωπευτικό** του υλικού που πρόκειται να αναλυθεί. Έπειτα πρέπει να είναι **ομοιογενές** σε όλη την έκταση του. Η επιφάνεια του δίσκου (pellet) που δημιουργείται πρέπει να είναι επίπεδη, χωρίς ανωμαλίες, γιατί οι δευτερογενείς ακτίνες-Χ των ελαφριών στοιχείων εκπέμπονται από τα πρώτα μμ της επιφάνειας του δείγματος. Η διάμετρος των δισκίων κυμαίνεται μεταξύ των 20-50 mm, ενώ το πάχος τους πρέπει να είναι κατάλληλο, ώστε να απορροφάται όλη η προσπίπτουσα δέσμη. Αναφορικά με το πάχος, για τα βαριά στοιχεία μερικά mm είναι αρκετά, ενώ για τα ελαφριά απαιτείται πάχος 30-40mm.

Το δείγμα που κατασκευάζεται για την XRF ανάλυση έχει τη μορφή πεπιεσμένου δισκίου (pressed pellet) και παρασκευάζεται με τον παρακάτω τρόπο. Αναμιγνύονται 5gr κονιοποιημένου δείγματος με 0,5gr ρητίνης και ανακατεύονται σε ειδική συσκευή, ώσπου το δείγμα να ομογενοποιηθεί. Έπειτα με τη χρήση γουδιού από αχάτη και τη προσθήκη βόρακα σχηματίζεται ο δίσκος (pellet), ο οποίος δέχεται φορτίο υδραυλικής πρέσας 20 tn, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένας στέρεος πεπιεσμένος δίσκος (pressed pellet). Τονίζεται ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ καλά λειοτριβημένο, κάτω από 74μικρά.

Στη περίπτωση των κύριων στοιχείων (Na,Mg,Al,Si,K,Fe,P,Mn,Ti,Ca) κατασκευάζονται υαλοποιημένα δισκία (fused beads). Η παρασκευή του δείγματος γίνεται ως εξής: η σκόνη αναμιγνύεται με ειδικά αντιδραστήρια (συνήθως βορικές ενώσεις του Li) και τήκεται σε θερμοκρασίες 1100° -1200°C σε ειδικές συσκευές. Με αυτό τον τρόπο κατασκευάζεται ένα ομογενές υαλοποιημένο δισκίο.

3.3.4 Μεθοδολογία για τη χημική ανάλυση XRF

Δράση	Διαδικασία
Προετοιμασία	- Ποιοτική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων - Επιλογή κατάλληλων standard βαθμονόμησης, παρόμοιας σύστασης με τα υπό ανάλυση 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 αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων

Εικόνα 4 : Μεθοδολογία της XRF (πηγή : Αργυράκη Α., 2007)

Με βάση τη σχέση $C_i = K_i I_i M_i$ γίνεται η μετατροπή της μετρούμενης έντασης (I_i) της ακτινοβολίας σε τιμές συγκέντρωσης (C_i) για ένα υποθετικό στοιχείο (i).

- K_i παράγοντας ευαισθησίας εξαρτάται από παραμέτρους του οργάνου και φυσικές σταθερές του προσδιοριζόμενου στοιχείου
- M_i ένας παράγοντας διόρθωσης ,σχετίζεται με την απορρόφηση και την ενίσχυση της πρωτογενούς και της δευτερογενούς ακτινοβολίας X.

Με τη χρήση κατάλληλων αναλυτικών standards υπολογίζονται οι παράγοντες K_i και M_i . Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι δυνατόν να επηρεαστεί από τις παρεμποδισίες της μήτρας (matrix interferences), αυτές σχετίζονται με φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος όπως την κοκκομετρία, την ορυκτολογία και τη χημική σύσταση.

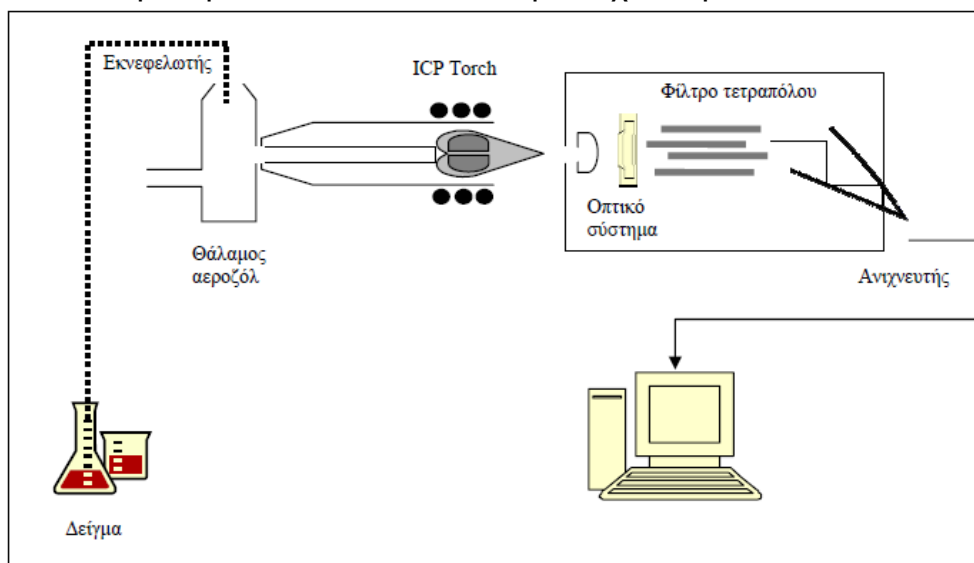
3.4 Μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Η τεχνική του ICP-MS άρχισε να αναπτύσσεται από το 1980 και αποτελεί μία πολύ σημαντική αναλυτική τεχνική που βρίσκει εφαρμογή στη γεωλογία, σε περιβαλλοντικές μελέτες και στην ιατρική. Είναι μια πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική η οποία μας δίνει επιπρόσθετες πληροφορίες για τα ισότοπα των στοιχείων του δείγματος. Χρησιμοποιεί υψηλής θερμοκρασίας πλάσμα για να παράγει θετικά φορτισμένα ιόντα ή ιοντικά θραύσματα μορίων. Αυτά στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται καταγράφοντας τη σχετική ένταση του ιοντικού ρεύματος το οποίο αντιστοιχεί σε κάθε λόγο (m/z) σε ένα φασματογράφο μάζας. Αυτή η ανάλυση εφαρμόζεται σε διαλύματα αλλά υπάρχει δυνατότητα εισαγωγής και στερεών δειγμάτων χρησιμοποιώντας laser ablation.

3.4.1 Αρχή λειτουργίας

Τα βήματα για την πραγματοποίηση της μεθόδου είναι :

- Το υγρό ή στερεό δείγμα εισάγεται στο σύστημα του πλάσματος και ιοντισμός και μεταφέρεται με τη χρήση ρεύματος αερίου αργού .
- Τα παραγόμενα ιόντα διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζα / φορτίο σε φασματομέτρα μάζας.
- Μετράται η σχετική ένταση η οποία είναι αντίστοιχη για κάθε λόγο m/z σε ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή / ανιχνευτή



Εικόνα 5 : Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS (πηγή : Αργυράκη Α., 2007)

3.4.2 Οργανολογία

Ο εκνεφεωτής και ο θάλαμος ψεκασμού (spray chamber) αποτελούν το σύστημα εισαγωγής του δείγματος. Στον εκνεφεωτή το υγρό δείγμα μετατρέπεται σε αεροζόλ αφού αναμιχθεί με αργό στο θάλαμο ψεκασμού. Αυτό το αεροζόλ στη συνέχεια εισέρχεται στο πλάσμα που έχει θερμοκρασία 5000-10000 K, εκεί εξατμίζεται, ατομοποιείται και ιονίζεται. Από αυτή την διαδικασία προκύπτουν ιόντα, τα οποία μεταφέρονται μέσω ενός συστήματος μεταφοράς στον φασματογράφο μάζας. Αυτό το σύστημα μεταφοράς αποτελείται από μια διάμεση επιφάνεια (interface region) και ένα οπτικό σύστημα ιόντων. Μέσω αυτής της επιφάνειας εξάγονται τα ιόντα από το πλάσμα και με τη βοήθεια μιας απορροφητικής αντλίας διοχετεύεται η ιοντική δέσμη στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας. Τα ηλεκτροθετικά ιόντα της ιοντικής δέσμης εστιάζονται και κατευθύνονται στο φασματόμετρο από το οπτικό σύστημα ιόντων εκεί διαχωρίζονται με βάση το λόγο m/z .

Το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (quadrupole mass spectrometer ή QMS) αποτελεί τον πιο διαδεδομένο φασματόμετρο μάζας. Σ' αυτό αναπτύσσεται ένα εναλλασσόμενο υψίσυχνο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργείται μεταξύ

τεσσάρων παράλληλων και τοποθετημένων συμμετρικά μεταλλικών ράβδων. Αυτού του είδους η διάταξη επιτρέπει να διέρχονται ιόντα δεδομένης τιμής m/z , η τιμή αυτή εξαρτάται από τη συχνότητα που εναλλάσσεται το ηλεκτρικό πεδίο. Έπειτα στο σύστημα του φωτοπολλαπλασιαστή ανιχνεύονται και καταγράφονται τα ιόντα. Ο Η/Υ αποτελεί τον τελικό αποδέκτη της ανάλυσης, ελέγχει τη λειτουργία όλων των τμημάτων του οργάνου. Τέλος είναι υπεύθυνος για τη διαχείριση των δειγμάτων που αναλύονται και για την επεξεργασία των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

3.4.3 Δυνατότητες ανάλυσης – προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Με την τεχνική ICP-MS πραγματοποιείται μια συνεχή καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος ο οποίος αντιστοιχεί σε λόγο m/z για κάθε στοιχείο. Η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων προκύπτει από τις κορυφές του φάσματος ενώ η ποσοτικοποίηση από την ένταση του σήματος. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με βάση την εσωτερική ή την εξωτερική βαθμονόμηση, με τη χρήση standards. Η εσωτερική βαθμονόμηση γίνεται για να διορθώνονται τα συστηματικά σφάλματα του οργάνου ενώ η εξωτερική βαθμονόμηση στηρίζεται στη καταγραφή φάσματος γνωστής συγκέντρωσης standards που έχουν ήδη αναλυθεί και που καλύπτουν τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων που θα αναλυθούν.

Σε σχέση με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές τα εμπόδια της τεχνικής είναι ελάχιστα. Ωστόσο μπορούν να παρατηρηθούν παρεμποδίσσεις όταν κατά την διάρκεια της ανάλυσης στο δείγμα υπάρχουν ισότοπα ίδιας μάζας αλλά που αντιστοιχούν σε διαφορετικά στοιχεία (π.χ. ^{64}Ni και ^{64}Zn). Τέλος παρατηρούνται matrix effects όταν στο αναλυόμενο δείγμα περιέχονται ευκόλως ιοντιζόμενα στοιχεία σε συγκεντρώσεις υψηλές.



Εικόνα 6 : Όργανο ICP-MS – Inductively coupled plasma-mass-spectrometry (πηγή: Γεωργακόπουλος Α., 2003.)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΗΜΑΣΙΑ

Τα στοιχεία As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, U, Zn, Th, Sr, V θεωρούνται ως πιθανώς τοξικά (**PSTE** √ Potentially Toxic Trace Elements) και αυτός ο χαρακτηρισμός σχετίζεται άμεσα με τον τύπο, με την συγκέντρωση τους καθώς και με τον τρόπο σύνδεσής τους με τον άνθρακα.

As –Αρσενικό

Το αρσενικό (As) ανήκει στην 15 ομάδα του Π.Π ή αλλιώς ομάδα του αζώτου, μαζί με τα στοιχεία N, P, Sb, Bi. Το στοιχείο έχει ατομικό αριθμό 33, ατομική μάζα 75, φέρει τρεις κύριες οξειδωτικές καταστάσεις (-3, +3, +5) και ένα φυσικό σταθερό ισότοπο (⁷⁵As). Όσον αφορά στην γεωχημική του συμπεριφορά μοιάζει πολύ με αυτήν του αντιμονίου (Sb).

Το αρσενικό θεωρείται χαλκόφιλο στοιχείο και προτιμά να σχηματίζει ενώσεις με τα στοιχεία S, Se, Te, παρά με το οξυγόνο ή το πυρίτιο. Απαντάται στα θειούχα και θειοαρσενικούχα ορυκτά, ιδιαίτερα στον αρσеноπυρίτη (FeAsS) καθώς επίσης στη σανδαράχη (AsS) και την κίτρινη σανδαράχη (As₂S₃). Το αρσενικό παρατηρείται επίσης ως επουσιώδες στοιχείο και σε άλλα θειούχα ορυκτά όπως στον γαληνίτη, σιδηροπυρίτη και σφαλερίτη. Στα πρωτογενή πετρογενετικά πυριτικά ορυκτά το As μπορεί να αντικαταστήσει το Fe⁺³ ή το Al⁺³. Τέλος, η υποκατάσταση του P⁵ από το As⁵ μπορεί να αυξήσει την περιεκτικότητα του As σε φωσφορικά ορυκτά, όπως ο απατίτης. Στο υπέργειο περιβάλλον δεν παρατηρούνται ενώσεις αρσενικού (As). Αποτελεί ένα καλό δείκτη για τον Au, Ag και τα άλλα πολύτιμα μέταλλα και ιδιαίτερα για τις θειούχες μεταλλοφορίες (Kabata – Pendias and Pendias 1984). Στα επιθερμικού και μεσοθερμικού τύπου κοιτάσματα Au είναι χαρακτηριστικές οι γεωχημικές ανωμαλίες, με υψηλές τιμές As.

Το As κατανέμεται ομοιόμορφα στους διάφορους τύπους πετρωμάτων και δεν παρουσιάζει εμπλουτισμό. Μόνο οι υδροθερμικές διεργασίες μπορεί να οδηγήσουν σε εμπλουτισμό του. Ο Mc Lennan και Taylor (1999) έχουν αναφέρει ότι η μέση περιεκτικότητα του αρσενικού στο γήινο φλοιό είναι 1,0 ppm και στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι 1,5 ppm. Ο Mielke (1979) για τον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό αναφέρει τιμή 1,8 ppm. Συγκεκριμένα αναφέρει 1 ppm για τα υπερβασικά πετρώματα, 2 ppm για τους βασάλτες και για τα γρανιτικά 1,5-1,9 ppm. Στα ιζηματογενή πετρώματα το As συγκεντρώνεται στην άργιλο, υδροξείδια Fe και οξείδια Mn, σε θειούχα και φωσφορικά άλατα (Reeder et al. 2006). Το As στους αργιλικούς σχιστολίθους έχει μια μέση περιεκτικότητα των 13 ppm και είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν των ψαμμιτών και των ασβεστολίθων. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται των 20 ppm στα φωσφορικά ιζήματα, επίσης οι γαιάνθρακες,

λιγνίτες και οι σιδηρόλιθοι ιδιαίτερος οι φωσφορικοί είναι δυνατόν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες As .

Τα είδη του αρσενικού που είναι παρόντα εξαρτώνται από τις οξειδοαναγωγής συνθήκες και το pH. Στα νερά εδάφους κυριαρχούν αναγωγικές συνθήκες και το αρσενικό είναι με την μορφή As^{+3} , αντίθετα με τις τυπικές οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν στα νερά επιφανείας.

Σε γενικές γραμμές τα ορυκτά και οι ενώσεις του αρσενικού είναι ευδιάλυτα και οι διαλυμένες μορφές του τρισθενούς και του πενταθενούς As , ελέγχονται κατά βάση από το pH. Όμως η μετακίνηση του As περιορίζεται λόγω της ισχυρής προσρόφησης από τις αργίλους, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό. Σε pH μεταξύ 7 και 9 οι συνηθέστερες ευκίνητες μορφές του As [AsO_2^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $HAsO_3$] προσροφώνται. Η προσρόφηση του As από τα οξείδια του Fe γίνεται ταχύτερα σε συνθήκες όξινου pH, έτσι το αρσενικό απομακρύνεται επιλεκτικά από τα όξινα ρευστά. Γενικά το As το παρατηρούμε στα όξινα εδάφη και σε αυτά που το $pH < 5$, επίσης η διαλυτότητα περιορίζεται από συγκαθίζηση με τον Fe αλλά και με άλλα στοιχεία όπως Ba,Co,Ni,Pb,Zn. (Reeder et al. 2006).

Το As είναι μεταλλοειδές και διαφέρει από τα άλλα βαρέα μέταλλα ως προς το ότι οι οργανικές του ενώσεις είναι λιγότερο τοξικές από ότι οι ανόργανες. Είναι εξαιρετικά τοξικό στοιχείο σε ίχνη όμως θεωρείται απαραίτητο για ορισμένους οργανισμούς, ακόμη και για τον άνθρωπο π.χ 12 ως 15 μg /ημέρα. Η τοξικότητά του εξαρτάται από το σθένος του (As^{3+} ή As^{5+}), από την προσλαμβανόμενη ποσότητα και από την συγκεκριμένη ένωση που σχηματίζεται. Από χρόνια έκθεση στο στοιχείο αυτό μπορεί να προκληθεί καρκίνος του δέρματος και του πνεύμονα, κίρρωση του ήπατος και διάφορες νευρολογικές παθήσεις (Fergusson 1990).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από As από την ανθρώπινη δραστηριότητα είναι αποτέλεσμα κυρίως της καύσης του γαιάνθρακα και του λιγνίτη , τις γεωθερμικές μονάδες, τις διαδικασίες φρύξης και τήξης των θειούχων μεταλλευμάτων, η χρήση λιπασμάτων (το As^{5+} αντικαθιστά το P^{5+} στα φωσφορικά λιπάσματα) ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, τα λύματα από ορνιθοτροφεία και χοιροστάσια, καθώς και τα προϊόντα συντήρησης ξύλου και διάφορα aerosols. (Kabata-Pendias 2001, Reimann *et al.* 2003). Ως όριο παρέμβασης για εδάφη πάρκων και ανοιχτών χώρων, θεωρούνται τα 40 ppm As (Alloway 1997). Η ύπαρξη διαλυμένου ανόργανου αρσενικού ($HAsO_4$)²⁻ και (H_2AsO_3)³⁻ σε ορισμένα νερά εδάφους είναι φυσικό φαινόμενο και αποτελεί τοξικολογικό θέμα ξεχωριστό από τα υλικά που κατασκευάζονται από τον άνθρωπο.

Be -Βηρύλλιο

Το Be είναι το ελαφρύτερο στοιχείο από τις αλκαλικές γαίες του Π.Π (Mg,Ca,Sr,Ba). Το στοιχείο έχει ατομικό αριθμό 4, ατομική μάζα 9, μια κατάσταση οξειδωσης (+2) και ένα φυσικό σταθερό ισότοπο. (^9Be).

Το Be θεωρείται **λιθόφιλο στοιχείο**. Υπάρχουν πολλά ορυκτά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες Be. Τα ορυκτά στα οποία συγκεντρώνεται το βηρύλλιο είναι η βήρυλλος ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) κυρίως στους πηγματίτες, η χρυσοβήρυλλος BeAl_2O_3 . Όμως τα περισσότερα ορυκτά που φέρουν πολύ βηρύλλιο είναι οι μαρμαρυγίες, όπως ο μοσχοβίτης, γεγονός που είναι σημαντικό για την κατανομή στη λιθόσφαιρα. (Wedepohl 1978).

Στο γήινο φλοιό οι περιεκτικότητες του Be είναι 1-3 ppm (Ryan 1999). Τα όξινα ηφαιστειακά πετρώματα εμφανίζουν περιεκτικότητες από 5 ως 6,5 ppm Be, οι γρανίτες και γνεύσιοι από 2 έως 5 ppm και οι βασάλτες και γαύροι από 0,3 έως 1 ppm (Kabata-Pendias and Pendias 1984). Στα ιζηματογενή πετρώματα, οι περιεκτικότητες του Be εμφανίζονται με ενδιάμεσες τιμές, δηλαδή μεταξύ 1-5 ppm (Reimann & Caritat 1998). Η ύπαρξη του Be στα ιζηματογενή πετρώματα, δείχνει ύπαρξη μαρμαρυγιακού υλικού και δευτερογενών αργίλων. Από την αποσάθρωση των αλκαλικών πετρωμάτων, δημιουργούνται ορυκτά της αργίλου και αυτά περιέχουν μέχρι 100 ppm Be. Οι Ure & Berrow (1982) αναφέρουν επίσης ότι οι τιμές περιεκτικότητας στους βωξίτες είναι 60 ppm και ότι οι γαιάνθρακες - λιγνίτες παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση Be. Τέλος οι Wedepohl (1978) τονίζουν την ισχυρή χημική συγγένεια του Be με την οργανική ύλη.

Όσον αφορά τη γεωχημική του συμπεριφορά μοιάζει πολύ με το Al. Το Be^{2+} έχει μια ιοντική ακτίνα παρόμοια με του Al^{+3} , αυτό σημαίνει ότι μπορεί να υποκαταστήσει το Al στα κρυσταλλικά πλέγματα ορυκτών και γι αυτό παρατηρούμε ότι συνδέεται ισχυρά με τις μοντοριλλονιτικές αργίλους και γενικά με τα ορυκτά της αργίλου παρά με το οργανικό υλικό. (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Στα εδάφη δεσμεύεται από τα οξείδια και σε αλκαλικά περιβάλλοντα δημιουργεί σύμπλοκα ανιόντα. Στα όξινα δασικά εδάφη (pH 3,4) το Be είναι ευδιάλυτο, γι' αυτό και έχουμε εμφάνιση κινδύνου σε εύκρατο κλίμα. Το Be έχει την τάση να εκπλένεται από το επιφανειακό έδαφος και να συγκεντρώνεται στους κατώτερους ορίζοντες. Στα διαλύματα που σχηματίζονται κατά τη χημική διάβρωση, τα ορυκτά του Be είναι εξαιρετικά αδιάλυτα. Όσον αφορά την σχέση του με το pH, η διαλυτότητα αυξάνεται με την μείωση του pH. Το Be απομακρύνεται εύκολα από τα όξινα διαλύματα π.χ απορροές μεταλλείων με τη βοήθεια της συγκαθίζησης με τα υδροξείδια του Fe, Mn. Οι οργανικές ουσίες είναι γνωστό ότι δεσμεύουν εύκολα το Be. Επιπλέον το βηρύλλιο είναι εμπλουτισμένο σε μερικούς άνθρακες και συσσωρεύεται σε οργανικούς ορίζοντες.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το Be, συνδέεται άμεσα με την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η χρήση του Be στη βιομηχανία έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Τα οξείδια του Be είναι από τα πιο σημαντικά εμπορικά προϊόντα και το κράμα Cu-Be είναι από τα πιο γνωστά στη μεταλλουργία. Επειδή σαν μέταλλο είναι από τα πιο ελαφριά, δεν εμφανίζει μαγνητισμό, διαθέτει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και έχει ένα πολύ υψηλό σημείο τήξεως (1560 K). Ακόμη χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία, όπως στα συστήματα των φρένων των αεροσκαφών, στην κατασκευή τμημάτων των πυραύλων. Το Be χρησιμοποιείται ακόμη στους ανιχνευτές ακτινοβολίας και στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ως υπόστρωμα για τις κρυσταλλολυχνίες (τρανζίστορ) και στους σωλήνες λείζερ. Το Be λόγω του υψηλού σημείου τήξεως και τη χαμηλή ενεργός διατομή για σύλληψη νετρονίων, είναι χρήσιμο και στην βιομηχανία πυρηνικής ενέργειας και ως καθαρό μέταλλο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυρηνικών όπλων. Τέλος προέρχεται από την καύση ορυκτών ανθράκων και η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα φτάνει μέχρι $0,1 \text{ ng/m}^3$ (USEPA 1987). Όλες αυτές οι χρήσεις προκαλούν ρύπανση στο περιβάλλον.

Το Be^{2+} θεωρείται τοξικό στοιχείο τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το ζωό. Εμφανίζει μια τοξική δράση σημαντικού βαθμού στους πνεύμονες και ειδικότερα, όταν εισπνέεται σε μορφή σκόνης και ατμών (ATSDR 2006). Μέσω της μετατροπής του διαλυτού Be σε αδιάλυτες ενώσεις, το Be που εισπνέεται, προσροφάται σιγά σιγά από τους πνεύμονες, το ήπαρ, τα οστά και τα νεφρά. (Stiefel *et al.* 1980, Zorn *et al.* 1988). Επίσης έρευνες δείχνουν ότι οι ενώσεις του Be μπορούν να είναι καρκινογόνες (Berg & Burbank 1972). Έχει παρατηρηθεί αυξημένη εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονος σε εργαζομένους σε βιομηχανίες Be (ATSDR 2006). Η USEPA έχει κατατάξει το βηρύλλιο στην ομάδα B1, των πιθανών καρκινογόνων στοιχείων. Οι οδηγίες του EPA αναφέρουν 20 ppm/ημέρα Be στη τροφή των ενηλίκων (ATSDR 2002) .

Cd –Κάδμιο

Το Cd ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης, της δεύτερης γραμμής και ανήκει στην 12 ομάδα του Π.Π, μαζί με τα στοιχεία του Zn και του Hg. Το στοιχείο αυτό φέρει ατομικό αριθμό 48, ατομική μάζα 112, μια κύρια κατάσταση οξειδωσης (+2) και οκτώ ισότοπα (^{106}Cd , ^{107}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , μέχρι και ^{116}Cd). Όσον αφορά την χημική του συμπεριφορά μοιάζει πολύ με αυτή του Zn.

Το κάδμιο αποτελεί ένα χαλκόφιλο στοιχείο, συμμετέχει πολύ λίγο στο γήινο φλοιό και υποκαταστεί κυρίως τον Hg, Cu, Pb, Zn στα θειούχα ορυκτά και σε μικρότερο βαθμό σε αλλά ορυκτά του Zn. Οι τιμές του Cd στον σφαλερίτη βρίσκεται μεταξύ του 0,02-1,5%. Επίσης παρατηρείται σε ίχνη σε μερικά πυριτικά ορυκτά όπως στους βιοτίτες και στους αμφιβόλους. Σπάνια

συμμετέχει σε σχηματισμό ορυκτών από μόνο του όπως γκρινοκίτη (CdS) (Reimann & Caritat 1998). Τέλος παρατηρείται ότι υπάρχει χημική συγγένεια μεταξύ Cd και οργανικού υλικού, με ορισμένους τύπους γαιάνθρακα, τύρφης και αργού πετρελαίου να παρουσιάζουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cd. Το κάδμιο κυρίως το απομονώνουμε από τα ορυκτά του ψευδαργύρου. Το κάδμιο αποτελεί δείκτη για την ύπαρξη θειούχας μεταλλοφορίας. Επειδή το Cd έχει χαλκόφιλες ιδιότητες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο αξιολόγησης μίας αμφίβολης ανωμαλίας Zn.

Η μέση σύσταση του γήινου φλοιού είναι 0,1-0,2 ppm (Smith 1999b). Σε γενικές γραμμές τα πυριγενή και τα μεταμορφωμένα πετρώματα, οι ψαμμίτες και ο ασβεστόλιθος παρουσιάζουν χαμηλές τιμές. Υψηλότερες τιμές έχουν παρατηρηθεί στους αργιλικούς σχιστολίθους (0.8 ppm), ιδιαίτερα σε οργανικά ιζήματα και σε θαλάσσιους κονδύλους Mn και φωσφορίτες (Fergusson 1990).

Στην επιφάνεια το κάδμιο είναι πολύ ευκίνητο, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες σε pH χαμηλότερο από 8. Γενικά όταν το pH είναι χαμηλότερο το Cd πιο εύκολα μπορεί να υποστεί έκπλυση. Η κινητικότητα του Cd περιορίζεται σε ιζήματα και εδάφη που είναι πλούσια σε ανθρακικά. (Bowen 1982). Η διαλυτότητα του Cd στο έδαφος συμβαίνει όταν το pH είναι μεταξύ 4,0 και 4,5 και σχετίζεται επίσης με την οργανική ουσία. Σε αυτό το εύρος τιμών παρατηρήθηκε ότι, πτώση 0,2 μονάδων του pH αυξάνει κατά 3 έως 5 φορές την περιεκτικότητα του Cd στα εδαφικά διαλύματα. Στα αλκαλικά εδάφη γρήγορα καθίσταται δυσκίνητο. Το κάδμιο σχηματίζει εύκολα σύμπλοκα σε διάλυμα σε αλογονίδια κυανίδια και ρίζες αμμώνιου και φαίνεται ότι παρουσιάζει χημική συγγένεια με το οργανικό υλικό. Το κάδμιο προσροφάται από την άργιλο, αλλά το αργιλικό κλάσμα δεν είναι ο καθοριστικός παράγοντας της κατανομής του στα εδάφη. Το Cd προσροφάται εκτός από τα αργιλικά ορυκτά και τα οξύ-υδροξειδία του σιδήρου και μπορεί να υποστεί συγκαθίζηση με τα οξειδία του Mn (Hem 1992).

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που αποτελούν σημαντικές πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος από το Cd είναι, οι μεταλλουργίες, κυρίως Zn και Pb, η χρήση του Cd στη χαλυβουργία ως συστατικό διαφόρων κραμάτων στη χρωματογραφία, στη σύνθεση μελανιού στις μπαταρίες Ni-Cd και στα πλαστικά. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρονική βιομηχανία επειδή τα σεληνίδια και τα τελλουρίδια του είναι ημιαγωγοί. Τέλος η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων (που περιέχουν από 5 έως 100 ppm Cd) και η ιλύς επεξεργασίας λυμάτων η οποία έχει τη δυνατότητα να περιέχει μέχρι 300 ppm Cd. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι με οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (86/278/EC/12-6-1986), το έδαφος το οποίο γίνεται αποδέκτης της λυματολάσσης, δεν θα πρέπει να περιέχει πάνω από 3 ppm Cd.

Η συσσώρευση του καδμίου είναι σε θέση να προκαλέσει προβλήματα τοξικότητας. Σε γενικές γραμμές, σαν μεταλλικό στοιχείο δεν είναι απαραίτητο για τη ζωή των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων και είναι τοξικό. Έχει

παρόμοια συμπεριφορά με το Zn και λειτουργεί και ως παρασιτοκτόνο. Μέσω της αναπνοής και της τροφής το κάδμιο εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα, η έλλειψη πρωτεϊνών και ασβεστίου μπορεί να αυξήσει την απορρόφηση του και στα νεφρά παρατηρείται η κυρίως συσσώρευση του. Επιπλέον το κάπνισμα αποτελεί πρόβλημα. Όσοι καπνίζουν 20 τσιγάρα την ημέρα, εκτιμάται ότι γίνεται πρόσληψη 2 έως 4 μg καδμίου επιπλέον, που σημαίνει ότι 0,8 έως 1,6 μg απορροφώνται στο αίμα. Αυτή η ποσότητα είναι αρκετά παραπάνω από αυτήν που προσλαμβάνεται από τον αέρα που εισπνέουμε κάτω από κανονικές συνθήκες (Fergusson 1990). Η ανθρωπογενούς προέλευσης Cd στο περιβάλλον στις βιομηχανικές χώρες παρουσιάζουν αυξημένη ανησυχία όσον αφορά τη συγκέντρωση του. Μπορεί να προκαλέσει αναιμία ενώ η χρόνια πρόσληψη του μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια όσφρησης, κιτρίνισμα δοντιών, εμετούς, εσωτερικές αιμορραγίες και πονοκεφάλους ανταγωνίζοντας το Cu, Se, Zn .(Γ. Μανουσάκης). Ο Παγκόσμιος οργανισμός Υγείας προβλέπει επιτρεπόμενη πρόσληψη του Cd 55-70 μg / ημέρα.

Co –Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης, στην 9 ομάδα του Π.Π μαζί με το ρόδιο (Rh) και το ιρίδιο (Ir). Έχει ατομικό αριθμό 27, ατομική μάζα 59, δύο καταστάσεις οξειδωσης (+2, +3) και ένα ισότοπο (^{59}Co) .

Το κοβάλτιο παρουσιάζει χαλκόφιλες και σιδηρόφιλες ιδιότητες. Συμμετέχει σε θειούχες και θειοαρσενικούχες φάσεις, βρίσκεται μαζί με άλλα μεταλλεύματα με την μορφή σουλφιδίων και αρσενιδίων. Μπορεί να σχηματίσει ορυκτά, όπως κοβαλτίτη, $[(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}]$ και σκαττερουσίτη $[(\text{Co},\text{Ni}) \text{As}_3]$. Επίσης ως επουσιώδες στοιχείο συναντιέται στον ολιβίνη, πυρόξενο, τον αμφίβολο, μαρμαρυγία, γρανάτη και σφαλερίτη.

Το κοβάλτιο στον ηπειρωτικό φλοιό δείχνει μια μέση συμμετοχή στα 29 ppm, στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό 10 ppm (McLennan & Taylor, 1999). Ο Mielke (1979) αναφέρει περιεκτικότητες για τα υπερβασικά πετρώματα 150 ppm, 48 ppm για τους βασάλτες, 1-7 ppm για γρανιτικά και 1ppm για τους συηνίτες. Το Co, Cr και το Ni αποτελούν δείκτες για βασικά πετρώματα (Reeder et al. 2006). Τα ορυκτά χαλαζίας, άστριοι και ανθρακικό ασβέστιο έχουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις κοβαλτίου γι αυτό και ο ψαμμίτης και ο ασβεστόλιθος περιέχουν πολύ λίγο Co. Τέλος η συγκέντρωση του κοβαλτίου στα ιζηματογενή πετρώματα φαίνεται ότι σχετίζεται με τη συγκέντρωση του Fe και του Mn και με το λεπτομερές υλικό.

Το κοβάλτιο είναι πολύ ευκίνητο στα εδάφη, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Επίσης έχει την τάση να φεύγει από το διάλυμα, να προσροφάται από το Fe , Mn και να συγκαθίζονται με pH κοντά στο 7. Επίσης προσροφάται από την οργανική ουσία με την μορφή χουμικών ενώσεων .

Οι πηγές του κοβαλτίου από την ανθρώπινη δραστηριότητα είναι αρχικά η καύση γαιάνθρακα, λιγνίτη, η χρήση λιπασμάτων. Το καθαρό κοβάλτιο αν και εύθραυστο είναι σημαντικό σε ειδικούς χάλυβες, στα κράματα Al, Fe και Ni, για τους μόνιμους μαγνήτες άλλα και για την παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων όλα αυτά είναι σημαντικά στην κατασκευή κινητήρων. Τέλος χρησιμοποιείται και ως χρωστική ουσία, ως καταλύτης και ως πρόσθετο στοιχείο στις ζωικές τροφές.

Το κοβάλτιο είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τους οργανισμούς και συνδέεται με τη βιταμίνη B1. Μπορεί να αποτελέσει τοξικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό σε δόσεις 25 mg/ ημέρα και πάνω. Συνδέεται με τον σίδηρο και το χαλκό, αυτά μπορούν να συμπιεσθούν και σε υψηλά επίπεδα να προσλάβουν κοβάλτιο με αποτέλεσμα να προκαλέσουν αναιμία. (Mertz 1987). Το επίπεδο φυτοτοξικότητας στα εδάφη ανέρχεται στο 50 ppm (Kabata-Pendias and Pendias 1984).

Cr -Χρώμιο

Το χρώμιο ανήκει και αυτό στα στοιχεία μετάπτωσης, στην 6 ομάδα το Π.Π μαζί με το Mo, W. Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομική μάζα 52, δυο καταστάσεις οξειδωσης (+3,+6) και 4 ισότοπα (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr).

Είναι ένα λιθόφιλο μεταλλικό στοιχείο, σχηματίζει ορυκτά όπως ο χρωμίτης [FeCr_2O_4], απαντάται επίσης ως επουσιώδες στοιχείο σε άλλα ορυκτά όπως γρανάτη, αμφίβολο, σπινέλλιο, πυρόξενο και σπανίως σε ολιβίνη και μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα τα στοιχεία του Fe και του Al. Αποτελεί δείκτη, μαζί με το Ni, για υπερβασικά πετρώματα. Αυτά παρουσιάζουν εμπλουτισμό 1000-3000 ppm. Ο Mielke 1979, αναφέρει ότι οι συγκεντρώσεις του Cr στα υπερβασικά είναι 1000 ppm, στα βασαλτικά 170 ppm, γρανιτικό 4-22 ppm και η μέση συμμετοχή στο γήινο φλοιό στα 122 ppm.

Το στοιχείο του Cr αποτελεί δείκτη για υπερβασικά βασικά πετρώματα, ακόμη και σε αποσαθρωμένα περιβάλλοντα που έχουμε λατερίτες. Στα ιζηματογενή πετρώματα το χρώμιο συναντιέται στα υπολειμματικά ορυκτά όπως χρωμίτη, μαγνητίτη και ιλμενίτη. Κατά την διεργασία της αποσάθρωσης το Cr^{3+} , συμπεριφέρεται σαν το Fe^{3+} , Al^{3+} και συγκεντρώνεται στα δευτερογενή οξείδια και στις αργίλους. Οι αργιλικοί σχιστόλιθοι εμφανίζουν συγκεντρώσεις 90 ppm, οι σχιστόλιθοι 35 ppm και οι ασβεστόλιθοι 11 ppm (Mielke 1979).

Σε μέτριες οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες και τιμές pH κοντά στο ουδέτερο παρατηρούμε χαμηλή κινητικότητα. Σε πολύ ακραίες τιμές pH το Cr^{6+} , είναι ευκίνητο ενώ το Cr^{3+} είναι ελαφρά ευκίνητο σε πολύ όξινα περιβάλλοντα. Η συμπεριφορά του Cr στο έδαφος ρυθμίζεται από το pH, Eh,

και την οργανική ουσία. Το pH επίσης ρυθμίζει αν θα γίνει η προσρόφηση του χρωμίου από τις αργίλους.

Το χρώμιο είναι κύριο συστατικό για τα κράματα του χάλυβα και λόγω της μεγάλης αντοχής του στη διάβρωση έχει σημαντική χρήση στην επικάλυψη του χάλυβα – επιχρωμίωση. Έπειτα χρησιμοποιείται πάρα πολύ στην χημική βιομηχανία, όπως στις χρωστικές ουσίες, τις βαφές, στους καταλύτες και ως οξειδωτικά μέσα. Από τη βυρσοδεψία και τη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση απελευθερώνονται ανιόντα που έχουν Cr^{6+} , αυτά είναι πολύ ευδιάλυτα και δηλητηριώδη. Ακόμη ο χρωμίτης μπορεί να το χρησιμοποιείται και ως πυρίμαχο υλικό, όπως στην εσωτερική επένδυση του κλιβάνου και ως πυρίμαχα τούβλα. Τέλος χρώμιο ελκύεται και από την καύση των γαιανθράκων.

Το χρώμιο έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχει στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων, όπως επίσης ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη δράση της ινσουλίνης. Όμως το Cr^{6+} είναι ιδιαίτερα τοξικό για όλους τους οργανισμούς. Προκαλεί βλάβες στο αναπτυσσόμενο έμβρυο, στη γονιμότητα και είναι τοξικό για το συκώτι και τα νεφρά. Τα χρωμικά είναι διαβρωτικά ακόμη και για το δέρμα. Επίσης εμφανίζει καρκινογόνο δράση (Guertin et al. 2005). Το Cr^{3+} σε φυσιολογικά επίπεδα είναι αβλαβές. Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO 1996) το ανώτατο όριο για το πόσιμο νερό είναι τα 50 μg Cr ανά λίτρο.

Th – Θόριο

Το θόριο είναι ένα στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των ακτινιδών. Στην ομάδα των ακτινιδών ανήκουν τα στοιχεία από ατομικό αριθμό 89 (Ac) μέχρι τον 103 (Lr) όμως μόνο 4 στοιχεία εμφανίζονται φυσικά Ac, Th, Pa και το U. Το Th έχει ατομικό αριθμό 90 και ατομική μάζα 232. Εμφανίζει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις, με την +4 να είναι η πιο κύρια. Επιπλέον έχει ένα φυσικό ισότοπο το Th^{132} .

Είναι ένα μαλακό μέταλλο που έχει την ικανότητα να λάμπει στο σκοτάδι. Μοιάζει πολύ όσον αφορά τις χημικές του ιδιότητες με το U, Ce και το Zr. Όταν υπάρχει υγρασία εύκολα οξειδώνεται σε Ac_2O_3 και απελευθερώνεται H_2 από το H_2O .

Θεωρείται ότι είναι λιθόφιλο στοιχείο συμμετέχει πολύ περισσότερο στη σύσταση του φλοιού παρά στου μανδύα και των μετεωριτών. Γενικά δεν σχηματίζει πολλά ορυκτά το Th, τα πιο γνωστά του είναι ο μοναζίτης $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}) (\text{PO}_4, \text{SiO}_4)]$, ο σπανιότερος θορίτης (ThSiO_4) και ο θοριανίτης (ThO_2). Το θόριο συνοδεύει συχνά άλλα ορυκτά, όπως το ζirkόνιο, τον ουρανίτη, το επίδοτο, τον απατίτη και τον αλλανίτη.

Σύμφωνα με την Kabbata –Pendias (2007) η μέση σύσταση του Th στο φλοιό της Γης κυμαίνεται μεταξύ 3,6-9,6 ppm, άλλες μελέτες αναφέρουν τιμές 9,6–12 ppm, (Reeder et al. 2006). Στα όξινα πυριγενή πετρώματα (10-23 ppm)

το θόριο έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στα βασικά πετρώματα (1-4 ppm). Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα παρατηρούνται υψηλότερες τιμές στους αργιλικούς σχιστολίθους και λιγότερο στους ψαμμίτες και στους ασβεστολίθους.

Η κινητικότητα του στοιχείου είναι χαμηλή και καθορίζεται από το σχηματισμό του Th^{+4} , το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διαλυτότητα στα διάφορα pH, τα οργανικά οξέα μπορούν να αυξάνουν τη διαλυτότητα όμως η κινητικότητα του Th μπορεί να περιορίζεται από τους σχηματισμούς στους οποίους συμμετέχει (φωσφορικά άλατα και οξείδια) αλλά και από την απορρόφηση του από τις αργίλους και το οργανικό υλικό (Kabbata –Pendias 2007). Επιπλέον τα ορυκτά στα οποία συμμετέχει, όπως ο μοναζίτης και ζirkόνιο, είναι πολύ ανθεκτικά στην αποσάθρωση.

Τα μεταλλεία U τα φωσφορικά λιπάσματα αλλά και η καύση ορυκτών ανθράκων είναι οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές Th. Έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να έχουν διαφύγει ορισμένες ποσότητες θορίου από δραστηριότητες πυρηνικών εργοστασίων και πυρηνικών δοκιμών. Τέλος το θόριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως επιπρόσθετο συστατικό στα κράματα.

Σαν στοιχείο δεν θεωρείται καθόλου χρήσιμο για κανέναν οργανισμό. Αντιθέτως θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνο για την υγεία, τοξικό και καρκινογόνο, αφού πρόκειται για ένα ραδιενεργό στοιχείο. Μπορεί να υποκαταστήσει το Ca των οστών. Η χρόνια έκθεση των οργανισμών σ αυτό το στοιχείο προκαλεί ασθένειες στα πνευμόνια, καρκίνο των πνευμόνων, του πάγκρεας και των οστών. Είναι πολύ επικίνδυνο στοιχείο γι αυτό και δεν υπάρχει όριο πρόσληψης από τους οργανισμούς, θα πρέπει ένας οργανισμός να εκτίθεται σε όσο το δυνατόν λιγότερο ποσότητες, κανονικά όμως καθόλου.

U – Ουράνιο

Το ουράνιο είναι στοιχείο των ακτινίδων. Οι ακτινίδες όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, περιέχει στοιχεία με ατομικό αριθμό 89 (Ac) μέχρι τον 103 (Lr) όμως μόνο 4 στοιχεία εμφανίζονται φυσικά Ac, Th Pa και το U. Έχει ατομικό αριθμό 92 και ατομική μάζα 238. Οι οξειδωτικές καταστάσεις που παρουσιάζει είναι αρκετές είναι από +3 έως +6, αν και οι +4,+6 καταστάσεις είναι οι πιο συχνές.

Είναι ένα στοιχείο λιθόφιλο, υπάρχει σε αρκετά ορυκτά. Τα ορυκτά όπου συμμετέχει είναι ο ουρανίτης (UO_2), ο μπραννερίτης $[(\text{U,Ca,Ce})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6]$ και οκαρνοτίτης $[\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Επιπλέον μπορεί να αντικαταστήσει τις σπάνιες γαίες σε ορισμένα ορυκτά και θα το δούμε να συνδέεται σε σπάνια ορυκτά όπως στον απατίτη, στον αλλανίτη, στη σφήνα και στο ζirkόνιο .

Το ουράνιο έχει μια μέση σύσταση στο φλοιό της Γης μεταξύ 0,9-1,7 ppm.(Kabata –Pendias 2007). Ο Mielke (1979) αναφέρει μια μέση σύσταση 2,3 ppm. Το ουράνιο όπως και το θόριο βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα

όξινα πυριγενή πετρώματα (2,5 -6 ppm) από ότι στα βασικά, όπου παρουσιάζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις (0,3-1ppm),(Kabata-Pendias and Pendias 1984). Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα θα δούμε ότι η υψηλότερη συγκέντρωση βρίσκεται στους αργιλικά ιζήματα και στους σχιστολίθους αλλά και σε ιζήματα με παρουσία οργανικού υλικού π.χ άνθρακες 5,6-6,1 ppm (Llorens et al 2001). Ο Mielke (1979) αναφέρει μέσες τιμές του ουρανίου για τους αργιλικούς σχιστόλιθους 3,7 ppm και 2,2 ppm για τα ανθρακικά πετρώματα.

Η κινητικότητα του ουρανίου καθορίζεται από το σχηματισμό του κατιόντος UO_2^{2+} γιατί αυτό καθορίζει τη διαλυτότητα του U σε κάποια συγκεκριμένα pH. Παρουσία οργανικών οξέων αυξάνεται η διαλυτότητα, παρ όλα αυτά επειδή το U μπορεί να απορροφηθεί από τις αργίλους και τις οργανικές ενώσεις μπορεί να μειώνεται η κινητικότητα του στο έδαφος. Η κινητικότητα του εξαρτάται γενικά από πολλούς παράγοντες όπως τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες, το pH και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Kabata- Pendias 2001). Σύμφωνα με μελέτες από τους Grive et al (2004) οι κύκλοι του U μοιάζουν παρά πολύ με του Fe σε πολλά περιβάλλοντα.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το ουράνιο, συνδέονται άμεσα με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Η εξόρυξη του ουρανίου, καύση του γαιάνθρακα και του λιγνίτη, τα φωσφορικά λιπάσματα αλλά και οι δραστηριότητες των πυρηνικών εργοστασίων- όπλων.

Το ουράνιο είναι ένα ραδιενεργό, τοξικό καρκινογόνο, στοιχείο και επικίνδυνο για όλους του οργανισμούς. Η χρόνια έκθεση του προκαλεί προβλήματα πολλές βλάβες, προβλήματα στα νεφρά, καρκίνο, γενετικές ανωμαλίες και μεταλλάξεις του DNA. Και γι' αυτό το στοιχείο δεν υπάρχει όριο πρόσληψης από τους οργανισμούς, θα πρέπει ένας οργανισμός να εκτίθεται σε όσο το δυνατόν λιγότερο ποσότητες, κανονικά όμως καθόλου.

Pb – Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα στοιχείο που ανήκει στην 14 ομάδα του Π.Π ή αλλιώς στην ομάδα του άνθρακα, μαζί με τα στοιχεία C, Si, Ge και Sn. Έχει $Z=82$ και ατομική μάζα 207. Τα οξείδια του είναι επαμφοτερίζοντα, αλλά έχει κυρίως μεταλλική φύση. Παρουσιάζει δυο οξειδωτικές καταστάσεις (+2, +4), ο Pb (+2) είναι πιο σταθερός από την κατάσταση Pb (+4). Ως προς αυτήν την ιδιότητα ο Pb μοιάζει με τα γειτονικά του στοιχεία το Tl και το Bi.

Ο μόλυβδος είναι από τα μέταλλα που ήταν ήδη γνωστά από την αρχαιότητα. Είναι γνωστοί δυο τύποι Pb, ο πρωτογενής και ο δευτερογενής. Ο δευτερογενής είναι αυτός που προκύπτει από την ραδιενεργή διάσπαση του U και του Th. Είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο το κύριο ορυκτό που σχηματίζει είναι ο γαληνίτης (PbS). Άλλα σημαντικά ορυκτά είναι αγκλεζίτης ($PbSO_4$) και ο κερουσίτης ($PbCO_3$) και το μίνιο (Pb_3O_4). Τα ορυκτά στα όποια ο μόλυβδος

έχει σθένος +4, είναι δυσδιάλυτα στα φυσικά νερά (Kabata –Pendias 2001). Ο Pb συμμετέχει ως ιχνοστοιχείο και σε άλλα πυριτικά ορυκτά όπως καλιούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα, μαρμαρυγίες, ζirkόνιο και μαγνητίτη.

Στο φλοιό της Γης σύμφωνα με την (Kabata-Pendias 2001) ο Pb εμφανίζεται με μια μέση σύσταση 15 ppm. Ο μόλυβδος παρουσιάζει μια προτίμηση στα όξινα πυριγενή πετρώματα και στα αργιλικά ιζήματα με μία μέση περιεκτικότητα 10 -40 ppm ενώ στα υπερβασικά πετρώματα και στους ασβεστιτικά πετρώματα 0,1-10 ppm .

Ο Pb αναφέρεται ότι σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα παρουσιάζει τη μικρότερη κινητικότητα. Η περιεκτικότητα του Pb στα εδάφη σχετίζεται άμεσα με τα μητρικά πετρώματα. Στα εδάφη παρατηρείται μια ευρεία ρύπανση από Pb, ειδικά στους ανώτερους ορίζοντες. Πολλές φορές είναι δύσκολο να διευκρινιστεί αν η προέλευση είναι ανθρωπογενής ή γεωγενής. Κατά την διαδικασία της αποσάθρωσης τα σουλφίδια του Pb οξειδώνονται πολύ αργά και σχηματίζουν ανθρακικά άλατα. Επίσης ο Pb συσσωματώνεται από τα ορυκτά της αργίλου, από τα οξείδια του Fe και του Mn και από το οργανικό υλικό, όλα αυτά του μειώνουν την κινητικότητα. Ο μόλυβδος όταν επικρατούν όξινες συνθήκες κινητοποιείται σχετικά εύκολα.

Οι ανθρωπογενείς πηγές του Pb είναι πάρα πολλές. Βεβαία πολλές από αυτές έχουν μειωθεί αρκετά, μόλις αναγνωρίστηκε η τοξικότητα του μολύβδου. Αρχικά η εξόρυξη μεταλλευμάτων θειούχων είναι μια βασική δραστηριότητα που προκαλεί ρύπανση του περιβάλλοντος. Ο μόλυβδος είναι μαλακό μέταλλο και χρησιμοποιούνταν ευρέως στην βιομηχανία υδραυλικών, στα χρώματα και στις φιλικές βενζίνες ως προς το περιβάλλον, οι οποίες αντικαθιστούν τις βενζίνες με μόλυβδο με ελεύθερο μόλυβδο. Επίσης τα οξείδια του χρησιμοποιούνται στην παρασκευή γυαλιών «κρυστάλλων μολύβδου». Η μεγαλύτερη του ζήτηση είναι στις μπαταρίες μολύβδου οξέος, οι οποίες χρησιμοποιούνται όχι μόνο στη βιομηχανία αυτοκινήτων αλλά και ως πηγές ισχύος για βιομηχανικές ανυψώσεις διακλάσεων κτλ. Όλες αυτές οι ανθρώπινες δραστηριότητες αυξάνουν τα ποσά του μολύβδου στο περιβάλλον.

Ο μόλυβδος σαν στοιχείο είναι τοξικός και επικίνδυνος για όλους τους οργανισμούς. Εισέρχεται στον άνθρωπο είτε μέσω της τροφικής αλυσίδας είτε μέσω των καυσασερίων. Η μέγιστη ποσότητα που επιτρέπεται στην ατμόσφαιρα είναι 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Τα άλατα του μολύβδου είναι εξαιρετικά τοξικά. Σε ανόργανη μορφή είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος, καθώς δεν μπορεί να μεταβολιστεί και απορροφάται άμεσα από τους οργανισμούς. Προκαλεί προβλήματα στην όραση, παράλυση, απώλεια όρεξης, πονοκεφάλους, αδυναμία και αναιμία. Σχετίζεται με πολλά προβλήματα στο νευρικό σύστημα, στα νεφρά και μπορεί να οδηγήσει σε διανοητική καθυστέρηση σε παιδιά. Τέλος ελαττώνει τη βιταμίνη D, την ποσότητα του Zn, Fe, Ca και του P, σε υψηλές δόσεις μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο.

Sn – Κασσίτερος

Ο κασσίτερος είναι ένα στοιχείο που ανήκει στην 14 - ομάδα του Π.Π ή αλλιώς ομάδα του άνθρακα, βρίσκεται μαζί με τον C, Si, Ge, και το Pb. Έχει ατομικό αριθμό 50, ατομική μάζα 119 και 3 οξειδωτικές καταστάσεις (-2, +2 και +4). Έχει πάρα πολλά ισότοπα, τα πιο διαδεδομένα στη φύση είναι ^{20}Sn ^{118}Sn και το ^{116}Sn .

Είναι ένα σιδηρόφιλο στοιχείο και τα ορυκτά που σχηματίζει δεν είναι πάρα πολλά, επειδή δεν ενώνεται εύκολα με άλλα μέταλλα. Ο κασσιτερίτης (SnO_2) είναι το κυριότερο ορυκτό, πιο σπάνια είναι ο στανίτης ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) και ο μοντεσίτης (PbSn_4S_5). Εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή Sn^{+2} και Sn^{+4} . Μπορούμε να το εντοπίσουμε σε ίχνη μέσα στη κεροσίλβη, βιοτίτη, μοσχοβίτη, τιτανίτη.

Ο κασσίτερος είναι ένα στοιχείο σπάνιο στο φλοιό της Γης, έχει μια μέση περιεκτικότητα 2 ppm και η συγκέντρωση του αυξάνεται κυρίως στα όξινα πυριγενή πετρώματα και όχι στα υπερβασικά. Στα ιζηματογενή πετρώματα, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις στους αργιλικούς σχιστόλιθους (6-10 ppm). Ενώ στα ανθρακικά πετρώματα και στους ψαμμίτες παρατηρούνται μικρές συγκεντρώσεις (0,35-0,5 ppm).

Η συμπεριφορά του κασσίτερου στην διάρκεια της αποσάθρωσης εξαρτάται από το pH. Το Sn^{+2} θα το δούμε να υπάρχει μόνο σε όξινα και αναγωγικά περιβάλλοντα. Γενικά το Sn συμπεριφέρεται όπως ο Fe και το Al παραμένει μαζί με τα υδροξείδια αυτών των μετάλλων στα υπολειπόμενα ανθεκτικά ορυκτά της αποσάθρωσης. Συνδέεται εύκολα με την οργανική ουσία σχηματίζοντας αδιάλυτα και διαλυτά σύμπλοκα σε οργανικές ενώσεις.

Οι δραστηριότητες που μπορούν να προκαλούν ρύπανση στο περιβάλλον από αυτό το στοιχείο είναι αρκετές. Αρχικά η καύση του λιγνίτη και του γαιάνθρακα. Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται ως επενδυτικό υλικό σε δοχεία ατσάλιου καθώς βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση και αποτελεί και την κύρια χρήση του. Επίσης επειδή ως μέταλλο είναι μαλακό, σε μορφή κραμάτων όπως το καλάνι που κολλάει μέταλλα, ο μπρούντζος και το κράμα καλουπιών προτιμάται σε σχέση με τον καθαρό κασσίτερο. Επίσης χρησιμοποιείται στα εμαγιέ και στα χρώματα. Τέλος τα εντομοκτόνα είναι και αυτά μια επιπλέον ανθρωπογενή πηγή στρόντιου. Όταν υπάρχει σε περιοχές όπου δεν υπάρχει μεταλλοφορία του Sn, θεωρείται σημαντικός δείκτης ρύπανσης και αυτή η ρύπανση σχετίζεται κυρίως με την παρουσία στοιχείων όπως Pb, Zn και As.

Για κάποιους οργανισμούς, μέσα σ αυτούς είναι και ο άνθρωπος, ο κασσίτερος θεωρείται ότι είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο, ωστόσο δεν είναι γνωστή ακριβώς η βιοχημική του λειτουργία. Ο κασσίτερος για κατώτερους οργανισμούς είναι ιδιαίτερα τοξικός. Αλλά και για τον άνθρωπο μπορεί να αποτελέσει επικίνδυνο στοιχείο. Η τοξική του δράση παρουσιάζεται όταν τα

επίπεδα πρόσληψης είναι 6 mg / kg ανθρώπου. Προκαλεί πόνους στις αρθρώσεις, πονοκεφάλους. Όμως δεν μπορεί να απορροφηθεί από τον γαστρεντερικό σωλήνα άρα δεν τίθεται κίνδυνος δηλητηρίασης. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας μπορεί να προκληθεί αναιμία αλλά και πρόβλημα στην ανάπτυξη.

Sb- Αντιμόνιο

Το αντιμόνιο ανήκει στην ομάδα 15 του Π.Π ή αλλιώς ομάδα του αζώτου, άλλα στοιχεία αυτής της ομάδας είναι το N, ο P, το As και το Bi. Έχει ατομικό αριθμό 51, ατομική μάζα 122. Παρουσιάζει τρεις καταστάσεις οξειδωσης (-3, +3 και +5) και έχει 2 ισότοπα (^{121}Sb , ^{123}Sb). Μοιάζει πάρα πολύ όσον αφορά τη συμπεριφορά του, χημική και γεωχημική, το As και μερικώς με το Bi.

Θεωρείται χαλκόφιλο στοιχείο, προτιμά να σχηματίζει ενώσεις με S, Se, Te, από ότι με οξυγόνο και πυρίτιο, κυρίως εμφανίζεται με τη μορφή του +3 και του +5. Το φυσικό αντιμόνιο είναι σπάνιο και το μοναδικό του ορυκτό είναι ο αντιμονίτης [Sb_2S_3]. Άλλα ορυκτά είναι ο ουλμανίτης [NiSbS] και ο τετραεδρίτης [Cu_3SbS_3]. Ακόμη μπορεί να περιέχεται σε ορυκτά του μολύβδου, του χαλκού του αργύρου και υδραργύρου, όπως γαληνίτης, σφαλερίτης σιδηροπυρίτης, ιλμενίτης κ.α. Από την αποσάθρωση προκύπτουν μικρές ποσότητες οξειδίων του αντιμονίου.

Η σύσταση του φλοιού της Γης είναι χαμηλή, περίπου 1 ppm. Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρούνται κυρίως στα αργιλικά ιζήματα (2 ppm) και στα πλούσια, με οργανική ύλη, ιζήματα (>1 ppm) και όχι στα πυριγενή πετρώματα. Όσον αφορά τα πυριγενή πετρώματα η περιεκτικότητα του Sb αυξάνεται από τα βασικά πετρώματα προς στα όξινα. (0,1-1 ppm).

Δεν είναι γνωστή η συμπεριφορά του Sb στη διαδικασία της αποσάθρωσης. Από την συχνή εμφάνιση του στα νερά, τη συγκέντρωση του στους άνθρακες και τη σύνδεση του στα υδροξείδια του Fe και του Mn, φαίνεται ότι σαν στοιχείο παρουσιάζει μια υψηλή κινητικότητα. Το Sb προσροφάται εύκολα από τα αργιλικά ιζήματα, τα υδροξείδια και από το οργανικό υλικό. (Kabata-Pendias and Pendias 1984). Σε συνθήκες pH 4-8 περιορίζεται η επανακινητοποίηση του Sb^{3+} γιατί μπορεί να μετατρέπεται σε αδιάλυτα άλας είτε να προσροφάται από τα δευτερογενή ένυδρα οξείδια του Fe-Mn-Al. Παρουσιάζει μια υψηλή συγκέντρωση στον επιφανειακό ορίζοντα γιατί σ' αυτόν τον εδαφικό ορίζοντα παρατηρείται και η οργανική ουσία. Όμως και σε κατώτερους ορίζοντες μπορούμε να συναντήσουμε το Sb, λόγω προσρόφησης του από τα υδροξείδια του Fe-Mn αλλά και από τα αργιλικά ορυκτά.

Επειδή ακριβώς το αντιμόνιο στη φύση βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, η ρύπανση του περιβάλλοντος με Sb είναι κατά βάση ανθρωπογενείς και συνδέονται με την βιομηχανική δραστηριότητα.

Χρησιμοποιείται ευρέως σε βαφές, βερνίκια, πυρίμαχα υλικά, σε συγκολλητικά και πλαστικά και ως επιβραδυντής φλόγας. Χρησιμοποιείται επίσης στις βιομηχανίες όπλων, υφαντουργίας και στην κατασκευή μπαταριών. Επιπλέον Sb προκύπτει από την καύση των ορυκτών καυσίμων, λιγνίτη και γαιάνθρακα, από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων αλλά και από τα αστικά απόβλητα. Μια ακόμη πηγή είναι η μεταλλευτική δραστηριότητα Au και σουλφίδια μετάλλων αλλά και η μεταλλουργική επεξεργασία αυτών.

Το αντιμόνιο δεν θεωρείται χρήσιμο για τους οργανισμούς, αντιθέτως είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι ακόμη και πιο επικίνδυνο και από το As και τον Pb. Το Sb^{3+} είναι πιο τοξικό σε σχέση με το Sb^{5+} . Προκαλεί προβλήματα στο συκώτι, στα νεφρά και στην καρδιά. Επίσης η χρόνια έκθεση του, μπορεί να προκαλέσει αναιμία, επιπλοκές στο νευρικό σύστημα και καρκίνο. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνει ότι το ανεκτό όριο πρόσληψης πρέπει να είναι 0,86 μg / ημέρα.

Se -Σελήνιο

Το σελήνιο ανήκει στην ομάδα 16 του Π.Π ή αλλιώς ομάδα του οξυγόνου. Αυτή η ομάδα έχει επιπλέον το O, S και το Te. Το σελήνιο έχει ατομικό αριθμό 34, ατομική μάζα 79, έχει τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις (-2, +2, +4 και +6) και έξι φυσικά ισότοπα (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se και ^{82}Se). Οι σταθερές του μορφές είναι ημιαγωγοί και μοιάζει αρκετά με το S μόνο που το σελήνιο είναι σχετικά σπάνιο στο φλοιό της Γης και απαντάται μόνο σε μερικά ορυκτά.

Θεωρείται ότι είναι ένα χαλκόφιλο, μη μεταλλικό στοιχείο. Σχηματίζει εύκολα ενώσεις με άλλα μέταλλα, και εμφανίζεται σε 50 ορυκτά τα πιο κοινά είναι ο κρουκεσίτη $[(Cu, Tl, Ag)_2Se]$, τιεμαννίτη $[HgSe]$, μπερζελιανίτη $[Cu_2Se]$, ναυμανίτης (Ag_2Se) . Το Se εμφανίζεται επίσης στα θειούχα ορυκτά όπως σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη και αντικαθιστά πολλές φορές το S. Το σελήνιο παρουσιάζει τέσσερα σθένη, με τη μορφή (Se^{4+} , Se^{6+}) σε γεωχημικά περιβάλλοντα δεν σχηματίζουν σταθερές ενώσεις και προτιμάει να απορροφάται από τα ορυκτά της αργίλου και οξειδία και υδροξειδία του Fe και του Mn. Το (Se^{-2}) υπερσχύει σε οργανικές ενώσεις. (Kabata-Pendias 2007)

Το σελήνιο στο φλοιό της Γης έχει μια μέση σύσταση 0,05 και 0,5 ppm και συγκεντρώνεται κυρίως στο βασικά πυριγενή πετρώματα. Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα, φαίνεται ότι συνδέεται με τα κλάσματα της αργίλου γι αυτό και υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται στα αργιλικά ιζήματα από ότι στους ψαμμίτες και στους ιλιόλιθους. Παρατηρείται ένας εμπλουτισμός των Κρητιδικών πετρωμάτων σε Se, πιθανόν να συνδέεται με τις ηφαιστειακές εκρήξεις που συνέβησαν εκείνη τη περίοδο. (Kabata-Pendias 2007). Το σελήνιο κατά τις ηφαιστειακές δράσεις φεύγει με τη μορφή αερίων γι αυτό και τα ηφαιστειακά πετρώματα παρουσιάζουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Se. Παρουσιάζει μια συγγένεια με το οργανικό υλικό, γι αυτό συναντιέται σε

ιζήματα πλούσια με οργανική υλη, σε άνθρακες αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις πετρελαίου.

Το σελήνιο παρουσιάζει μια υψηλή κινητικότητα σε εδάφη με υψηλά pH-Eh. Ενώ σε εδάφη με περιεχόμενο από υδροξείδια, οργανικό και αργιλικό υλικό παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα. Στα όξινα εδάφη το Se εμφανίζεται με τη μορφή Se^{+4} και απορροφάται από τα οξείδια του Fe, η μέγιστη προσρόφηση γίνεται σε pH 3 με 5 ενώ μειώνεται όσο το pH αυξάνεται. Στα αλκαλικά εδάφη έχουμε εμπλουτισμό με σελήνιο που είναι Se^{+6} (Kabata-Pendias 2007)

Οι βασικές ανθρωπογενείς πηγές του Se είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων γαιάνθρακα και λιγνίτη, η μεταλλουργία και τα υγρά απόβλητα. Επίσης πηγές Se είναι οι σκόνες όπου αποθηκεύονται κατά τη διάρκεια της βελτιστοποίησης π.χ ορυκτών θειούχου χαλκού. Η μέγιστη χρήση του σεληνίου είναι στη βιομηχανία του γυαλιού. Τέλος χρησιμοποιείται πολύ και στην γεωργία σε μερικά είδη φωσφορικών λιπασμάτων και ως προϊόντα ψεκασμού

Τα βιολογικά συστήματα (άνθρωποι, ζώα, φυτά) περιέχουν πολύ περισσότερο ποσοστό σεληνίου σε σχέση με το έδαφος και το νερό. Το Se αν και θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο μπορεί σε μεγάλες ποσότητες να παρουσιάσει τοξικότητα. Σύμφωνα με το (WHO 1996) 30–40 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ για τους ενήλικες. Η υπερβολική δόση μπορεί να οδηγήσει σε σεληνίωση, η οποία είναι δηλητηρίαση από υπερβολική λήψη σε Se. Τα προβλήματα που προκύπτουν είναι εφίδρωση, κόπωση, διάρροια, ναυτία, εμετοί, ξηρότητα μαλλιών, ανορεξία, δερματολογικές δυσλειτουργίες, επιπλοκές στο νευρικό σύστημα, εμποδίζει τη λειτουργία των ενζύμων (Γ. Μανουσάκης). Υπάρχει πιθανότητα να προκληθεί ακόμη και θάνατος.

V –Βανάδιο

Το βανάδιο ανήκει στην 5 ομάδα του Π.Π μαζί με το Nb και το Ta και θεωρείται από τα πιο ελαφρύ στοιχεία της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης, η οποία περιέχει το Sc, το Ti, το V, το Cr, το Mn, το Fe, το Co, το Ni, τον Cu και τον Zn. Έχει ατομικό αριθμό 23, έχει ατομική μάζα 51, τρεις καταστάσεις οξειδωσης (+3, +4, +5) και δύο φυσικά ισότοπα (^{50}V , ^{51}V). Μοιάζει πολύ με το Ti.

Η οξειδωτική του κατάσταση και η οξύτητα του μέσου επηρεάζουν τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του βαναδίου. Πρόκειται για ένα λιθόφιλο στοιχείο. Προτιμάει να αντικαθιστά άλλα μέταλλα (Fe, Ti και Al) σε κρυσταλλικές δομές. Το βανάδιο σχηματίζει λίγα ορυκτά, ορισμένα από αυτά είναι ο βαναδίτης $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$, ο ροσκοελίτης (ο οποίος είναι ένας μαρμαρυγίας που περιέχει βανάδιο) $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και ο πατρονίτης που είναι μια πολυσουλφιδική ένωση (VS_4). Επίσης βρίσκεται σε μικρά ποσοστά σε βασικά ορυκτά όπως βιοτίτες, μαγνητίτες και σε πυρόξενους.

Το βανάδιο θεωρείται ένα διαδεδομένο στοιχείο στο φλοιό της Γης με μία μέση σύσταση 150 ppm (Alloway 1997). Γενικά παρόλου που φαίνεται ότι το βανάδιο παρουσιάζει μια ποικιλία στη σύσταση των πετρωμάτων, το μέταλλο προτιμάει να συγκεντρώνεται κυρίως στα βασικά πυριγενή πετρώματα και στους σχιστολίθους. Επίσης μπορεί να βρεθεί και σε φωσφορικά πετρώματα. Τέλος δείχνει ότι έχει την τάση να συνδέεται με το οργανικό υλικό και έχουν παρατηρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένους άνθρακες και σε ορισμένες κατηγορίες πετρελαίου

Κατά την διάρκεια της αποσάθρωσης, η κινητικότητα του βαναδίου εξαρτάται από τα ορυκτά που το φιλοξενούν και από το pH – Eh. Έτσι τελικά το βανάδιο μπορεί να παραμένει στα υπολειμματικά ορυκτά ή προσροφώται ή ενσωματώνονται στις δομές των ορυκτών της αργίλου ή των οξειδίων του σιδήρου. Η διαλυτότητα του αυξάνεται σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, όπου κυριαρχούν τα βαναδιούχα κατιόντα. Έχει παρατηρηθεί (Norrish) μια υψηλή προτίμηση του βαναδίου με το Mn και με το K του εδάφους. Σε εδάφη πάνω από βασικά πετρώματα παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση του στοιχείου ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε εδάφη τύρφης.

Οι χρήσεις του βαναδίου στη βιομηχανία είναι πολλές. Χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία, στη χαλυβουργία, στις βαφές και στις ηλεκτρικές συσκευές. Τα αποθέματα του βαναδίου καταναλώνονται στο 85 % από τη βιομηχανία του χάλυβα, επίσης χρησιμοποιείται στην παραγωγή κραμάτων– χάλυβα με βανάδιο. Ακόμη χρησιμοποιείται το οξείδιο του ως καταλύτης στην οξειδωση του SO₂. Εκτός από αυτές τις ανθρωπογενείς πηγές, πολύ σημαντικές επίσης είναι η καύση του γαιάνθρακα –λιγνίτη, τα απόβλητα του από αυτή την καύση αλλά και η κυκλοφορία των οχημάτων.

Το βανάδιο σαν στοιχείο είναι απαραίτητο για ορισμένους οργανισμούς γιατί παίζει ρόλο στη λειτουργία του μεταβολισμού των λιπιδίων της γλυκόζης και φωσφοτρανσφερίνης (Salifoglou 2003) αλλά σε γενικές γραμμές δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως η βιοχημική λειτουργία του. Σε ποσοστά πάνω από 10 mg/ ημέρα (ATSDR) μπορεί να θεωρηθεί τοξικό, αυτό όμως εξαρτάται από τη κατάσταση οξειδωσης του και τη χημική του ένωση. Ιδιαίτερα επικίνδυνο είναι με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων, γιατί μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα. Επιπλέον παρατηρούνται διαφορές επιπλοκές στο νευρικό σύστημα, στο ήπαρ, στα νεφρά και παράλυση. (Reeder et al. 2006).

Mn –Μαγγάνιο

Ανήκει στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης, η οποία περιέχει τα εξής στοιχεία Sc, το Ti, το V, το Cr, το Mn, τον Fe, το Co, το Ni, τον Cu και τον Zn και στην 7 ομάδα Π.Π η οποία περιέχει επίσης το Re και το Tc. Έχει ατομικό αριθμό 25, ατομική μάζα 54. Οι οξειδωτικές του καταστάσεις είναι πολλές (+2, +3, +4, +6 και +7) και έχει ένα φυσικό ισότοπο ⁵⁵Mn.

Στη φύση το μαγγάνιο όπως αναφέρθηκε και παραπάνω εμφανίζεται με τη μορφή διάφορων οξειδίων, (Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4}) και σχηματίζει πολλά ορυκτά. Όμως το Mn^{+2} είναι η πιο συχνή οξειδωτική κατάσταση που συμμετέχει στο σχηματισμό πυριτικών ορυκτών, επίσης το Mn^{+2} μπορεί να αντικαταστήσει εύκολα τα Fe^{+2} και Mg^{+2} λόγω ομοιότητας ακτίνας. Γενικά είναι ένα λιθόφιλο στοιχείο, ωστόσο ο κύκλος του μαγγανίου ακολουθεί και τον κύκλο του σιδήρου σε πολλά γεωχημικά περιβάλλοντα. Τα πιο σημαντικά ορυκτά που σχηματίζει είναι ο πυρολουσίτης (β - MnO_2), ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$) και ο μαγγανίτης $MnO(OH)$. Στον βυθό του ωκεανού, έχει ανακαλυφθεί έως και το 24 % του μετάλλου με την μορφή μαγγανιούχων κονδύλων.

Το μαγγάνιο αποτελεί διαδεδομένο ιχνοστοιχείο στην λιθόσφαιρα και η μέση σύσταση μέσα στα πετρώματα κυμαίνεται από 350-2000 ppm. Στα βασικά πετρώματα δείχνει μια ιδιαίτερη προτίμηση. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του Mn στα ιζηματογενή πετρώματα εξαρτάται πάρα πολύ από τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον και από τα μητρικά πετρώματα (Wedepohl 1978). Γενικά τα ανθρακικά πετρώματα (κυρίως δολομίτες) και τα αργιλικά ιζήματα έχουν υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης σε σχέση με τους ψαμμίτες.

Κατά τη διαδικασία της αποσάθρωσης κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες οι ενώσεις του Mn οξειδώνονται και ελευθερώνουν άλλα οξείδια του Mn τα οποία συμμετέχουν με τη σειρά τους στο σχηματισμό δευτερογενών μαγγανιούχων ορυκτών. Γενικά η συμπεριφορά του μαγγανίου στις επιφανειακές αποθέσεις είναι λίγο σύνθετη και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, με το pH-Eh να είναι οι πιο σημαντικοί. Οι διαλυμένες μορφές του Mn στο εδαφικό διάλυμα υπάρχουν όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και το έδαφος χαρακτηρίζεται ως όξινο. Ενώ σε ουδέτερο έως αλκαλικό έδαφος, οι οξειδωτικές συνθήκες και η παρουσία οργανικής ουσίας, καθιστούν το στοιχείο δυσδιάλυτο και δεν είναι εύληπτο από τα φυτά. Γενικά τα υψηλότερα επίπεδα Mn παρατηρούνται σε εδάφη πάνω από βασικά πετρώματα, πλούσια σε οξείδια – υδροξείδια του Fe, οργανική ουσία και σε περιοχές όπου επικρατεί ξηρασία (Kabata-Pendias and Pendias 1984). Το Mn όπως και ο Fe και με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων είναι σημαντικά για τη σύσταση των εδαφών γιατί φέρουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα ιχνοστοιχείων.

Ανθρώπινες δραστηριότητες που παράγουν μεγάλες ποσότητες μαγγανίου στο περιβάλλον είναι, είναι η βιομηχανία του χάλυβα. Σχεδόν όλοι οι χάλυβες περιέχουν Mn, αυτοί που περιέχουν υψηλά ποσοστά Mn, προτιμούνται στην σύνθλιψη και στην κατασκευή εκσκαφών γιατί αντέχουν στην φθορά. Επίσης μια ακόμη χρήση του είναι η συμμετοχή του οξειδίου του Mn στις ξηρές μπαταρίες. Στις ανθρωπογενείς του πηγές ανήκουν εκτός από τις μεταλλευτικές και μεταλλουργικές του δραστηριότητες και από τη κυκλοφορία των οχημάτων. Επειδή αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά, χρησιμοποιείται επίσης και στα λιπάσματα σε μικρές ποσότητες με την μορφή του $MnSO_4$.

Τέλος στις ποσοτικές χημικές αναλύσεις και στην ιατρική χρησιμοποιείται επίσης το υπερμαγγανικό κάλιο.

Το μαγγάνιο θεωρείται πολύ σημαντικό στοιχείο για τη σωστή λειτουργία όλων των οργανισμών (φυτών, ζώων και ανθρώπων). Παίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργοποίηση των ενζύμων. Όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να καταστεί επικίνδυνο για τον οργανισμό. Το επιτρεπόμενο όριο πρόσληψης για έναν ενήλικα είναι σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας είναι 2,5 mg/ημέρα. Ενώ η ανώτερη επιτρεπόμενη συγκέντρωση Mn στην ατμόσφαιρα είναι 5 mg/m³. Γενικά οι χρόνιες δηλητηριάσεις παρατηρούνται κυρίως σε ορισμένες βιομηχανίες. Τα συμπτώματα είναι υπνηλία, νευροπάθειες, εφίδρωση, αδυναμία στα πόδια. (Γ. Μανουσάκης). Κυρίως παρατηρούνται επιπλοκές στο αναπνευστικό σύστημα και στον εγκέφαλο, μπορεί να προκαλέσει Parkinson, βρογχίτιδα και πνευμονική εμβολή. (Reeder et al. 2006).

Ni – Νικέλιο

Το νικέλιο βρίσκεται και αυτό στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, 10 ομάδα του Π.Π, μαζί με το Pd και ο Pt . Έχει ατομικό αριθμό 28, ατομική μάζα 59, δυο καταστάσεις οξείδωσης (+2, +3) και πέντε φυσικά ισότοπα με το πιο άφθονο το ⁵⁸Ni.

Το νικέλιο είναι σιδηρόφιλο στοιχείο όμως στο φλοιό της Γης δείχνει και χαλκόφιλη αλλά και λιθόφιλη συμπεριφορά και εύκολα ενώνεται με τον μεταλλικό σίδηρο. Ακόμη περισσότερο οι Ni-Fe ενώσεις υπάρχουν κυρίως στον πυρήνα της γης και στους μετεωρίτες. Βρίσκεται μαζί με άλλα μεταλλεύματα με τη μορφή σουλφιδίων, όπως ο πεντλανδίτης (Ni, Fe)₉ S₈, αρσενιδίων νικολίτης (NiAs) και αντιμονιδίων όπως ουλμανίτης (NiSbS). Επίσης πολύ συχνά βρίσκεται μαζί με Fe και Co με τη μορφή σουλφιδίων. Τα πυριτικά ορυκτά στα οποία βρίσκεται είναι ο ολιβίνης ορθοπυρόξενος και ο σπινέλιος. Σε διαδικασία αποσάθρωσης επανασυνδέεται με οξείδια του Fe και του Mn γι αυτό και συμμετέχει σε δευτερογενή ορυκτά όπως γκαιτίτη, λειμωνίτη σερπεντινίτη και σε άλλα ορυκτά του Fe. Συνδέεται επίσης με ανθρακικά, φωσφορικά και πυριτικά άλατα. Τέλος το Ni μπορεί να περιέχεται και σε ποσοστό 1 % στους κονδύλους Mn που βρίσκονται μέσα στον Ειρηνικό ωκεανό (Kabata Pendias 2007).

Η μέση σύσταση του φλοιού της Γης σε νικέλιο εκτιμάται περίπου 20 ppm, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται στα υπερβασικά πετρώματα (1400-2000 ppm) και οι συγκεντρώσεις να μειώνονται όσο αυξάνεται η οξύτητα των πετρωμάτων (5-15 ppm) στα γρανιτικά πετρώματα. Τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν ευρεία σύσταση νικελίου, την μεγαλύτερη συγκέντρωση την εμφανίζουν τα αργιλικά ιζήματα ενώ την χαμηλότερη οι ψαμμίτες. Το οργανικό υλικό δείχνει ότι έχει μια ισχυρή συγγένεια να

προσροφάται νικέλιο γι αυτό και φαίνεται να συγκεντρώνεται στους άνθρακες και στο πετρέλαιο. (Kabata Pendias 2001)

Η συμπεριφορά του Ni στα εδάφη εξαρτάται από την περιεκτικότητα του στο μητρικό πέτρωμα. Επηρεάζεται από τα οξείδια του Fe και του Mn ενώ στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους εξαρτάται και από τις οργανικές ουσίες. Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης είναι ευκίνητο στοιχείο και η κινητικότητα αυξάνεται σε οξειδωτικές καταστάσεις και p H όξινο. Όμως μπορεί να μειώνεται επειδή ακριβώς προσροφάται από τα αργιλικά ορυκτά και τα οξείδια του Fe και του Mn.

Η ανθρώπινη δραστηριότητα όσον αφορά την χρήση του νικελίου περιλαμβάνει, τη συμμετοχή του σε κράματα, κυρίως στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως στις μπαταρίες. Άλλες ανθρώπινες πηγές του νικελίου είναι τα λύματα από βιομηχανίες, τα λιπάσματα, η καύση των λιγνιτών και ανθράκων, η μεταλλευτική δραστηριότητα και τα απορρυπαντικά.

Το Ni γενικά σαν ιχνοστοιχείο είναι απαραίτητο για τους ζωντανούς οργανισμούς, παίζει σπουδαίο ρόλο στο μεταβολισμό των ανθρώπων. Η έλλειψη του νικελίου εμποδίζει την πρόσληψη του σιδήρου γι αυτό τα ποσοστά που πρέπει να προσλαμβάνει ο ανθρώπινος οργανισμός είναι 10 μg/ ημέρα σύμφωνα με τον WHO. Ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να θεωρηθεί τοξικό, ειδικά όταν βρίσκεται με τη μορφή, νικελο - καρβονύλιο. Τα πιο σημαντικά προβλήματα που προκύπτουν είναι η δερματίτιδα, επιπλοκές στο γαστρεντερικό σύστημα και διάφορες μορφές καρκίνου.

Cu -Χαλκός

Ο χαλκός είναι στοιχείο της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, η οποία αποτελείται από τα εξής στοιχεία το Sc, το Ti, το V, το Cr, το Mn, τον Fe, το Co, το Ni, τον Cu και τον Zn. Ανήκει στην 11 ομάδα του Π.Π μαζί με τον Ag και τον Au. Είναι το λιγότερο δραστικό από τα στοιχεία αυτής της σειράς. Έχει ατομικό αριθμό 29, μια ατομική μάζα και δυο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις (+1,+2). Τέλος αποτελείται από δύο φυσικά ισότοπα ⁶³Cu και ⁶⁵Cu.

Ο χαλκός εμφανίζεται στο φλοιό της Γης με συγκεντρώσεις μεταξύ των 25-75 ppm. Γενικά έχει μια τάση να συγκεντρώνεται στα βασικά και στα ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα. Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα, γενικά επιλέγει τα αργιλικά ιζήματα και αποκλείεται από τα ανθρακικά.

Είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο, γι'αυτό και τα περισσότερα ορυκτά στα οποία συμμετέχει είναι απλά και σύνθετα σουλφίδια. Ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), ο βορνίτης, Cu₅FeS₄, ο χαλκοσίνης Cu₂S και ο κοβελλίτης CuS αλλά και πολλά άλλα σε μορφή οξειδίων όπως ο κυπρίτης Cu₂O, ο μαλαχίτης Cu₂CO₃(OH)₂. Επίσης συναντάμε συχνά μαζί με σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και γαληνίτη.

(Kabata Pendias 2007). Ακόμη βρίσκεται σε ίχνη σε ορυκτά όπως μαρμαρυγίες, πυρόξενους και αμφιβόλους. Τέλος ο αυτοφυής χαλκός υπάρχει σε μικρά αποθέματα σε λίγες χώρες και θεωρείται ένα από τα επτά μέταλλα που ήταν ήδη γνωστά από την αρχαιότητα. Ο χαλκός χρησιμοποιείται επίσης ως δείκτης για μεταλλοφορίες χαλκού και κοιτασμάτων χρυσού.

Τα θειούχα ορυκτά του χαλκού είναι εύκολα διαλυτά στη διαδικασία της αποσάθρωσης και απελευθερώνονται πολλά όντα Cu ειδικά σε όξινο περιβάλλον. Επιπλέον σε σχέση με τα άλλα βαρέα μέταλλα είναι το πιο ευκίνητο, σε υπεργενετικές διαδικασίες. Ακόμη σαν στοιχείο παρουσιάζει την ικανότητα να αντιδρά χημικά με ορυκτά και οργανικά συστατικά του εδάφους. Παρ' όλα αυτά τα ιόντα του χαλκού μπορούν επίσης να καθιζάνουν με πολλά ανιόντα όπως σουλφίδια και υδροξείδια. Τα υδροξείδια του Al και του Fe, τα ανθρακικά, τα φωσφορικά και σε κάποιο βαθμό, τα αργιλικά ορυκτά, παρουσιάζουν έντονη τάση να δεσμεύσουν μέρος από τον Cu του εδάφους που βρίσκεται σε όχι διάχυτη μορφή. Έτσι ο χαλκός, από όλα τα βαρέα μέταλλα θεωρείται μάλλον ένα δυσκίνητο στοιχείο στα εδάφη ωστόσο είναι ένα μέταλλο διαδεδομένο ως ελεύθερο στα εδαφικά διαλύματα όλων των ειδών του εδάφους. Τέλος έχει την τάση να συγκεντρώνεται στα επιφανειακά εδάφη, αυτό αντανakλά τη βιοδιαθεσιμότητα του στοιχείου αλλά ενισχύεται και με τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Ο χαλκός λόγω τις πολλές του ιδιότητες, έχει μια ευρεία κλίμακα χρήσης. Οι ανθρώπινες πηγές του χαλκού είναι οι μεταλλευτικές και οι μεταλλουργικές δραστηριότητες, η χαλυβουργία, η ηλεκτρική βιομηχανία (παλιότερα κυρίως). Ακόμη χρησιμοποιείται στην γεωργία σαν λίπασμα ή ως εντομοκτόνο στην κτηνοτροφία λόγω της παρασιτοκτόνος δράσης του προστίθεται στις ζωοτροφές των πουλερικών. Ο χαλκός έχει μεγάλη χρήση στο εξωτερικό των κτηρίων, στις σωληνώσεις. Επίσης έχει σπουδαίο ρόλο στα κράματα, όπως ορείχαλκος, μπρούντζος, στο μέταλλο των νομισμάτων τα οποία είναι σημαντικά στο εμπόριο. Τέλος χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο με τη μορφή του θειικού χαλκού.

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς και έχει ζωτικό βιοχημικό ρόλο. Ο χαλκός είναι πολύ σημαντικός γιατί συμμετέχει στην σύσταση πολλών πρωτεϊνών και μεταλλοοενζύμων. Η έλλειψη του μπορεί να προκαλέσει πολλές ασθένειες, όπως αναιμία, απώλεια βάρους, επιπλοκές στο νευρικό σύστημα και άλλες δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό. Η ελάχιστη ποσότητα που οφείλουν να παίρνουν οι ενήλικες είναι από 1,5-3 μg / ημέρα. Σε υψηλά επίπεδα μπορεί να γίνει εξαιρετικά τοξικό στοιχείο. Τα παιδιά είναι πολύ πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα του χαλκού. Ο χαλκός σε περίσσεια είναι σε θέση να προκαλέσει ρευματοειδή αρθρίτιδα, καρδιακή προσβολή, σχιζοφρένεια και υψηλή χοληστερίνη, επίσης μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στο γαστρεντερικό σύστημα, στα νεφρά και στο συκώτι (Μανουσάκης Γ.).

Zn - Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος ανήκει στην 12 ομάδα του Π.Π, είναι ένα από τα στοιχεία μετάπτωση της πρώτης σειράς. Σε αυτήν την σειρά εκτός από τον Zn ανήκουν τα Sc, το Ti, το V, το Cr, το Mn, ο Fe, το Co, το Ni και ο Cu. Έχει ατομικό αριθμό 30 και ατομική μάζα 65. Εμφανίζει μια οξειδωτική κατάσταση (+2) και πέντε φυσικά ισότοπα ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn και ^{70}Zn). Μοιάζει πάρα πολύ με το Cd όσον αφορά την γεωχημική του συμπεριφορά. Ο Zn σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα είναι πιο πτητικός.

Γενικά σαν στοιχείο είναι χαλκόφιλο. Τα κυριότερα ορυκτά που σχηματίζει ο Zn είναι ο σφαλερίτης $[\text{ZnS}]$, η καλαμίνα $[\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ και ο σμιθσονίτης $[\text{ZnCO}_3]$. Επίσης συναντιέται διάσπαρτος σαν ιχνοστοιχείο σε πυρόξενους, αμφιβόλους και στους μαρμαρυγίες. Ο ψευδάργυρος γενικά σαν στοιχείο, μπορεί να σχηματίσει πολλές ενώσεις με οργανικές και ανόργανες ομάδες. Τα περισσότερα ορυκτά του Zn περιέχουν 50% καθαρό μέταλλο.

Ο Zn σαν στοιχείο παρατηρείται κυρίως σε πυριγενή πετρώματα και δείχνει μια προτίμηση στα βασικά πυριγενή πετρώματα (80 -120 ppm) από ότι στα όξινα πυριγενή (40-60 ppm) (Kabata-Pendias 2001). Και θα φιλοξενηθεί μέσα στον μαγνητίτη και στον βιοτίτη αντίστοιχα. (Ure & Berrow 1982). Όσον αφορά τα ιζηματογενή πετρώματα συγκεντρώνεται κυρίως στα αργιλικά ιζήματα. Έτσι σύμφωνα με την Kabata –Pendias (2001), τα αργιλικά ιζήματα και οι σχιστόλιθοι εμφανίζουν υψηλές τιμές 80- 120 ppm ενώ οι ψαμμίτες και τα ανθρακικά πετρώματα 10 -30 ppm.

Οι ανθρώπινες πηγές του Zn είναι πολλές. Μια από αυτές αποτελεί η εξόρυξη και η καύση ορυκτού άνθρακα και λιγνίτη αλλά και η βιομηχανία καουτσούκ. Ακόμη είναι σημαντικό συστατικό σε πολλά κράματα π.χ ορείχαλκος Cu/Zn. Να σημειωθεί ότι ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες, κυρίως ως αντιδιαβρωτική προστασία σε χαλύβδινα εξαρτήματα και άλλα μέταλλα. Ευρέως χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε διαφορετικά χημικά προϊόντα. Εξαιτίας τις πολύπλευρες ιδιότητες, η χρήση του έχει τεκμηριωθεί σε διάφορους τομείς όπως μπαταρίες, αυτόματοι εξοπλισμοί, οικιακές συσκευές. Διαφορετικές ενώσεις ψευδαργύρου έχουν οδοντιατρικές και ιατρικές εφαρμογές π.χ αλοιφές από ψευδάργυρο ως μαλακτικό. Τέλος τα λιπάσματα αποτελούν μια ακόμη σημαντική πηγή του Zn.

Ο ψευδάργυρος γενικά σαν ιχνοστοιχείο είναι απαραίτητο για όλους τους οργανισμούς, επειδή είναι κύριο συστατικό των ενζύμων. Ένας ενήλικας πρέπει να προσλαμβάνει 11,6 mg/ ημέρα (WHO 1996). Η έλλειψη του μπορεί να προκαλέσει περισσότερα προβλήματα από ότι η περίσσεια του. Παρ' όλα αυτά σε περίσσεια μπορεί να προκαλέσει αναιμία επειδή παρεμποδίζει τη δράση του Cu και του Fe. Επίσης μπορεί να προκαλέσει ναυτία, κοιλιακούς πόνους διάρροια, πόνοι στους μυείς. Σπάνια μπορεί να οδηγήσει σε κώμα ή και ακόμη

και σε θάνατο. Γενικά η τοξικότητα του είναι χαμηλή και δεν θεωρείται καρκινογόνο.

Sr – Στρόντιο

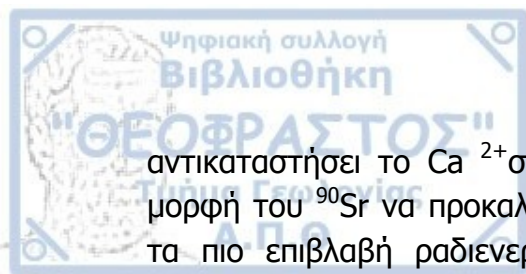
Το στρόντιο είναι ένα στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των αλκαλικών γαιών. Έχει ατομικό αριθμό 38, έχει ατομική μάζα 88, μία κατάσταση οξειδωσης (+2) και 4 ισότοπα στη φύση(^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr και ^{88}Sr), από τα οποία το πιο διαδεδομένο είναι το ^{88}Sr . Όσον αφορά τη γεωχημική του συμπεριφορά μοιάζει πάρα πολύ με το Ca και το Ba.

Το στρόντιο είναι ένα συνηθισμένο ιχνοστοιχείο στο φλοιό της Γης και η μέση σύσταση του υπολογίζεται μεταξύ 260 και 730 ppm (Kabata-Pendias 2009), με μια τάση να συγκεντρώνεται στα ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα και στα ανθρακικά ιζήματα. Το Sr εμφανίζει μια λιθοφιλή συμπεριφορά και συνδέεται με το Ca και σε μικρότερο βαθμό με το Mg . Εμφανίζεται κυρίως με μια δισθενή μορφή. Το στρόντιο εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή θειικού άλας (κελεστίτης SrSO_4) και ως ανθρακικό άλας στροντιανίτης SrCO_3 . Η κατανομή του Sr στα ορυκτά ελέγχεται κυρίως από το Ca. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη ικανότητα να απορροφούν το Sr και τα περισσότερα αργιλικά ιζήματα εμφανίζουν εμπλουτισμό σ αυτό το στοιχείο.

Το Sr είναι ένα στοιχείο ευκίνητο στην διαδικασία της αποσάθρωσης και ειδικότερα σε οξειδωτικές συνθήκες, σε όξινο περιβάλλον, ενσωματώνεται στα αργιλικά ορυκτά και προσροφάται από το οργανικό υλικό .Τέλος συμμετέχει και στη σύσταση των βιογενών ανθρακικών ιζημάτων, αφού πρώτα καθιζήσει. Η συγκέντρωση του στροντίου στα εδάφη ελέγχεται από το μητρικό πέτρωμα και το κλίμα. Η κατανομή του Sr στα εδαφικά προφίλ ακολουθεί την γενική τάση της κυκλοφορίας των εδαφικών διαλυμάτων. Παρ όλα αυτά μπορεί να είναι ανώμαλο και να εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους. Στα όξινα εδάφη το Sr εκπλένεται έντονα προς τους κατώτερους ορίζοντες του εδάφους.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες που σχετίζονται με την παραγωγή Sr στο περιβάλλον είναι αρκετές. Αρχικά τα βιομηχανικά απόβλητα από την εξυγίανση του Zn περιέχουν μεγάλες ποσότητες Sr. Έπειτα από την καύση του λιγνίτη και του γαιάνθρακα, περιέχονται στην ιπταμένη τεφρά αρκετά ποσά Sr.Το Sr δεν έχει άμεση χρήση ως καθαρό μέταλλο. Παρ'όλα αυτά ποικίλες συστάσεις του χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού. Επιπλέον στους καθοδικούς σωλήνες έγχρωμης τηλεόρασης. Επιπλέον το χλωρίδιο του Sr χρησιμοποιείται και στις οδοντόπαστες για τα ευαίσθητα δόντια. Τέλος από τις πυρηνικές δοκιμές έχουμε την παραγωγή Sr.

Το στρόντιο δεν θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για τους οργανισμούς από βιολογικής άποψης, ωστόσο έρευνες έχουν δείξει ότι μικρές ποσότητες στροντίου είναι απαραίτητες για την κατάλληλη ασβεστοποίηση των οστών και των δοντιών.Το Sr γενικά δεν θεωρείται τοξικό στοιχείο, ωστόσο μπορεί να



αντικαταστήσει το Ca^{2+} στους ζωντανούς οργανισμούς και με τη ραδιογενή μορφή του ^{90}Sr να προκαλέσει πολλά προβλήματα. Το ^{90}Sr θεωρείται ένα από τα πιο επιβλαβή ραδιενεργά στοιχεία γιατί είναι ευκίνητο στα εδάφη και απορροφάται πολύ εύκολα από τα φυτά. Η ραχίτιδα από στρόντιο, είναι μία περίπτωση από χρόνια έκθεση σε αυτό το ραδιενεργό στρόντιο, όπου το Ca αντικαθίσταται από το Sr στο σκελετό. (Reeder et al. 2006). Η ποσότητα πρόσληψης του Sr που έχει προταθεί, για τους ενήλικες είναι 1 με 4 μg / ημέρα, μια φυσιολογική ποσότητα , χωρίς ρίσκο.(Seifer et al 2002)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Ορισμοί

Ως **όριο ανίχνευσης** ή **Detection Limit** ορίζουμε την ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα χημικής ουσίας ή αναλυτή η οποία δίνει σήμα πολύ πιο διαφορετικό από το λευκό (blank). Λευκό της μεθόδου είναι το δείγμα που περιέχονται όλα τα συστατικά εκτός από τον αναλυτή. Κάθε χημική αναλυτική μέθοδος έχει διαφορετικά όρια ανίχνευσης, π.χ διαφορετικά όρια ανίχνευσης έχει η μέθοδος ICP-MS από αυτήν της XRF. Ωστόσο κάθε μέθοδος θα πρέπει να έχει ένα όριο ανίχνευσης χαμηλότερο από τη μικρότερη συγκέντρωση που πρόκειται να μετρηθεί. Τέλος το όριο ανίχνευσης καθορίζεται και από το ίδιο το όργανο που θα πραγματοποιήσει τη μέτρηση.

Συντελεστής εμπλουτισμού ενός ιχνοστοιχείου ορίζεται ο λόγος συγκέντρωσης αυτού του στοιχείου σε ένα δείγμα προς τη μέση συγκέντρωση αυτού στο φλοιό της γης ή στους παγκόσμιους άνθρακες ή σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη τιμή αναφοράς. Για τιμές όπου ο συντελεστής εμπλουτισμού >3 , θεωρείται ότι το δείγμα παρουσιάζει εμπλουτισμό στο στοιχείο αυτό. Σημαντικό εμπλουτισμό παρουσιάζει ένα δείγμα όταν οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 3-10 ενώ όταν οι τιμές είναι >10 θεωρείται πολύ μεγάλος εμπλουτισμός.

5.2 Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται το όριο ανίχνευσης (Detection.Limit) του κάθε ιχνοστοιχείου, η μέση σύσταση των ιχνοστοιχείων στο φλοιό της γης (Crust.Average) και η μέση σύσταση των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες (W.Coal). Επίσης παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων σε όλα τα πεδία. Υπολογίστηκαν τέλος και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων συνολικά σε όλα τα πεδία (Range).

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα λιγνιτικά και τα μαργαϊκά δείγματα όλων των πεδίων ενώ στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων, της τέφρας και της απώλειας πύρωσης (LOI). Τέλος στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο συντελεστής εμπλουτισμού των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων όλων των δειγμάτων σε σχέση με τις μέσες συγκεντρώσεις των ανθράκων παγκοσμίως.

Πίνακας 1 : Όριο ανίχνευσης (D.L), Μέση σύσταση φλοιού (Crust. Av), Μέση σύσταση παγκόσμιων ανθράκων (W. Coal), Range από όλα τα πεδία (min-max), Μέση σύσταση από όλα τα πεδία (Average)

Δείγμα	Au ppb	As ppm	Br ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Hf ppm	Ir ppm	Mo ppm	Rb ppm	Sb ppm	Sc ppm	Se 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 (από όλα τα πεδία)	< 5- 6	< 2- 17	< 1 –30	1-17	3-297	< 0,5- 4	<0,5 - 6,7	< 5	< 5 - 6	< 20 - 62	< 0,2 -2	0,3-8,8	< 3
Average (από όλα τα πεδία)	<5	7	11	6	74	1,6	1,9	<5	<5	38	0,6	2,7	<3

Πίνακας 1 : Όριο ανίχνευσης (D.L), Μέση σύσταση φλοιού (Crust. Av), Μέση σύσταση παγκόσμιων ανθράκων (W. Coal), Range από όλα τα πεδία (min-max), Μέση σύσταση από όλα τα πεδία (Average)

Δείγμα	Ta ppm	Th ppm	U ppm	W ppm	La ppm	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	Cu 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 Coal	0,2	4	2	1	10	20	10	2	0,5	0,2	1	0,2	15
Range (από όλα τα πεδία)	< 1 - 1	< 0,5-51,4	< 0,5 – 50,1	<3	0,8 - 100	< 3-163	< 5-57	0,1-8,3	< 0,1 - 1,8	<0,5-0,6	<0,1-1,8	< 0,05-0,29	2 - 45
Average (από όλα τα πεδία)	<1	3,8	10,6	<3	8,7	17,4	12	1,2	0,4	<0,5	0,5	0,12	8

Πίνακας 1 : Όριο ανίχνευσης (D.L), Μέση σύσταση φλοιού (Crust. Av), Μέση σύσταση παγκόσμιων ανθράκων (W. Coal), Range από όλα τα πεδία (min-max), Μέση σύσταση από όλα τα πεδία (Average)

Δείγμα	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Cd ppm	Bi ppm	Ba ppm	Sr ppm	Y ppm	Sn ppm	Zr ppm	Be ppm	V ppm
Detection Limit	5	1	0,5	1	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 (από όλα τα πεδία)	< 5-135	7-95	<0,5 - 0,5	4-227	< 0,5-1	<10	23-1645	23-678	< 1-18	< 1 - 8	2-219	< 1- 2	< 5 -81
Average (από όλα τα πεδία)	18	34	<0,5	55	<0.5	<10	118	145	5	3	22	<1	38

Πίνακας 2 : Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες και μάργες όλων των πεδίων

Στοιχεία	Au ppb	As ppm	Br ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Hf ppm	Ir ppm	Mo ppm	Rb ppm	Sb ppm	Sc ppm	Se ppm
S.L9	<5	11	30	4	121	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	1,5	2,1	<3
S.L10	<5	11	12	8	52	1,7	1,6	<5	<5	30	0,9	4,0	<3
S.L11	<5	10	30	3	117	< 0,5	< 0,5	<5	<5	<20	1,5	2,0	<3
S.M12	<5	4	7	15	237	1,6	1,0	<5	<5	<20	0,3	6,0	<3
S.M13	<5	3	7	15	232	1,6	<0,5	<5	<5	<20	0,2	5,8	<3
S.L14	<5	12	16	6	165	1,4	<0,5	<5	<5	<20	0,8	2,8	<3
S.M15	5	<2	5	3	36	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,2	<3
TE.L10	6	6	16	4	32	1,1	0,6	<5	<5	<20	0,9	2,3	<3
TE.M11	<5	<2	3	2	21	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,6	<3
TE.L12	<5	12	27	4	115	0,9	<0,5	<5	<5	<20	1,2	2,0	<3
TE.M13	<5	<2	4	2	33	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,1	<3
TE.M14	<5	3	<1	5	61	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	2,1	<3
TE.L15	<5	4	15	11	238	1,9	1,7	<5	<5	21	0,8	6,3	<3
KR.M4	<5	10	<1	14	14	2,8	6,7	<5	<5	62	2,0	6,7	<3
KR.L5	<5	12	9	3	100	0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,6	1,6	<3
KR.X6	<5	17	9	6	66	0,7	<0,5	<5	<5	<20	0,6	1,6	<3
KR.M7	<5	<2	3	1	10	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	0,4	<3
KR.L8	<5	12	9	4	106	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,5	1,6	<3
KM.M6	<5	<2	1	2	6	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,3	<3
KM.L7	<5	8	16	7	70	<0,5	0,8	<5	<5	<20	0,7	3,8	<3
KM.M8	<5	2	3	1	6	0,7	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,6	<3
KM.L9	<5	9	16	7	82	1,5	1,0	<5	<5	<20	0,7	3,9	<3
KM.M10	<5	3	3	2	6	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,5	<3
KM.L11	<5	6	9	4	52	2,9	1,3	<5	<5	24	0,6	4,0	<3
N.L6	<5	4	14	2	14	1,3	<0,5	<5	<5	<20	0,3	0,5	<3
N.M7	<5	2	2	4	22	0,6	<0,5	<5	<5	<20	0,2	1,4	<3
N.M8	<5	<2	2	1	3	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,3	<3
W.L5	<5	5	14	6	86	2,2	1,2	<5	<5	<20	0,4	4,8	<3
W.M6	<5	<2	2	4	23	0,7	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	1,8	<3
W.L7	<5	6	13	10	121	3,1	1,6	<5	<5	33	0,4	6,4	<3
W.M8	<5	<2	2	4	27	0,9	<0,5	<5	<5	<20	0,3	1,9	<3
W.L9	<5	6	8	17	242	4,0	3,5	<5	<5	44	0,4	8,8	<3
AM.M4	<5	4	7	17	297	2,8	1,8	<5	<5	55	0,3	7,3	<3
AM.L5	<5	9	18	11	18	<0,5	<0,5	<5	6	<20	0,3	1,5	<3
AM.M6	<5	3	11	3	9	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	0,9	<3
AM.L7	<5	5	19	8	21	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	2,1	<3
AM.M8	<5	2	11	4	12	0,7	<0,5	<5	<5	<20	0,2	1,1	<3
AM.L9	<5	6	19	8	22	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	0,3	2,0	<3
AM.M10	<5	<2	3	2	7	<0,5	<0,5	<5	<5	<20	<0,2	0,6	<3

Min

Max

Πίνακας 2 : Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες και μάργες όλων των πεδίων

Στοιχεία	Ta ppm	Th ppm	U ppm	W ppm	La ppm	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	Cu ppm
S.L9	<1	1,2	49,4	<3	6,3	15	<5	1,2	0,3	<0,5	0,4	0,06	2
S.L10	<1	4,2	10,5	<3	13,1	29	11	2,0	0,5	<0,5	0,9	0,15	3
S.L11	<1	1,5	50,1	4	6,7	14	<5	1,0	0,2	<0,5	0,4	<0,05	7
S.M12	<1	2,3	1,6	<3	7,2	11	7	1,2	0,3	<0,5	0,4	0,06	8
S.M13	<1	2,2	1,4	<3	7,0	12	7	1,2	<0,1	<0,5	0,5	0,08	9
S.L14	<1	1,6	20,6	4	5,3	11	5	0,7	<0,1	<0,5	0,4	0,06	13
S.M15	<1	0,6	<0,5	<3	2,1	3	<5	0,4	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	5
TE.L10	<1	1,9	14,0	<3	6,8	15	7	0,9	<0,1	<0,5	0,4	0,08	2
TE.M11	<1	<0,5	<0,5	<3	0,9	<3	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
TE.L12	<1	1,2	39,4	<3	6,0	9	<5	1,1	<0,1	<0,5	0,4	<0,05	8
TE.M13	<1	0,6	0,7	<3	1,8	4	<5	0,3	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	5
TE.M14	<1	0,9	<0,5	<3	2,7	7	<5	0,5	<0,1	<0,5	0,3	<0,05	3
TE.L15	<1	4,1	14,1	<3	13,8	26	9	2,3	0,6	<0,5	1,3	0,21	11
KR.M4	<1	51,4	7,9	<3	100,0	163	57	8,3	1,8	<0,5	1,4	0,21	45
KR.L5	<1	1,0	19,6	<3	4,6	10	<5	0,7	<0,1	<0,5	0,3	<0,05	4
KR.X6	<1	0,8	13,1	4	3,5	6	<5	0,4	0,1	<0,5	0,3	<0,05	5
KR.M7	<1	<0,5	4,3	<3	1,4	<3	<5	0,1	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
KR.L8	<1	0,8	21,0	<3	4,7	8	<5	0,6	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	3
KM.M6	<1	<0,5	2,2	<3	0,8	<3	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,1	<0,05	2
KM.L7	<1	2,4	12,3	<3	9,0	18	6	1,5	0,2	<0,5	0,6	0,11	6
KM.M8	<1	<0,5	1,1	<3	1,5	3	<5	0,3	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
KM.L9	<1	2,9	12,9	<3	9,4	17	6	1,5	0,4	<0,5	0,5	0,11	6
KM.M10	<1	<0,5	1,2	<3	1,6	3	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,1	<0,05	2
KM.L11	<1	3,4	10,5	<3	12,7	21	10	1,9	0,5	<0,5	0,6	0,11	8
N.L6	<1	<0,5	2,8	<3	1,6	3	<5	0,2	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	6
N.M7	<1	1,1	0,7	<3	3,2	7	<5	0,6	<0,1	<0,5	0,3	0,05	4
N.M8	<1	<0,5	<0,5	<3	1,1	4	<5	0,2	<0,1	<0,5	<0,1	<0,05	2
W.L5	<1	5,1	4,2	<3	16,4	31	12	2,6	0,5	<0,5	0,9	0,14	13
W.M6	<1	1,5	<0,5	<3	4,2	11	<5	0,8	0,1	<0,5	0,4	0,07	5
W.L7	<1	7,6	2,7	<3	18,6	34	15	2,9	0,6	<0,5	1,0	0,16	38
W.M8	<1	2,0	<0,5	<3	5,6	12	5	0,9	0,2	<0,5	0,4	0,07	4
W.L9	1	6,6	2,6	3	22,0	42	17	3,6	0,6	0,6	1,8	0,29	21
AM.M4	<1	4,3	2,5	<3	14,1	31	9	2,4	0,5	<0,5	1,2	0,18	19
AM.L5	<1	1,1	2,7	<3	4,7	10	5	0,6	0,1	<0,5	0,3	<0,05	16
AM.M6	1	0,6	3,9	<3	2,6	6	<5	0,4	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
AM.L7	<1	1,7	1,9	<3	6,1	10	<5	0,8	0,1	<0,5	0,3	0,07	20
AM.M8	<1	0,9	3,8	<3	3,2	7	<5	0,5	<0,1	<0,5	0,2	<0,05	2
AM.L9	<1	1,6	2,6	<3	5,8	11	<5	0,7	<0,1	<0,5	0,3	0,06	7
AM.M10	<1	<0,5	<0,5	<3	1,3	4	<5	0,2	<0,1	<0,5	0,1	<0,05	2

Min

Max

Πίνακας 2 : Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες και μάργες όλων των πεδίων

Στοιχεία	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Cd ppm	Bi ppm	Ba ppm	Sr ppm	Y ppm	Sn ppm	Zr ppm	Be ppm	V ppm
S.L9	<5	7	<0,5	10	<0,5	<10	54	84	3	2	8	<1	47
S.L10	<5	14	<0,5	19	<0,5	<10	93	84	7	4	31	<1	48
S.L11	<5	20	<0,5	34	<0,5	<10	44	82	2	1	10	<1	36
S.M12	7	52	<0,5	221	<0,5	<10	82	196	6	6	29	<1	26
S.M13	6	49	<0,5	227	<0,5	<10	81	194	6	5	26	<1	24
S.L14	6	24	<0,5	105	<0,5	<10	40	86	3	2	11	<1	58
S.M15	<5	39	<0,5	21	<0,5	<10	57	173	2	1	12	<1	5
TE.L10	12	16	<0,5	18	<0,5	<10	46	48	3	2	8	<1	37
TE.M11	<5	33	<0,5	12	<0,5	<10	41	209	<1	<1	7	<1	<5
TE.L12	11	28	<0,5	113	<0,5	<10	48	90	3	2	10	<1	41
TE.M13	<5	40	<0,5	21	<0,5	<10	51	152	2	1	13	<1	7
TE.M14	<5	36	<0,5	62	<0,5	<10	62	163	3	2	12	<1	9
TE.L15	11	37	<0,5	114	<0,5	<10	59	58	12	5	28	<1	53
KR.M4	135	70	<0,5	26	1,0	<10	1645	678	14	6	219	2	68
KR.L5	<5	23	<0,5	39	<0,5	<10	69	108	3	1	7	<1	46
KR.X6	15	19	<0,5	81	<0,5	<10	23	40	1	1	2	<1	47
KR.M7	<5	33	<0,5	5	<0,5	<10	76	208	1	<1	10	<1	6
KR.L8	<5	23	<0,5	36	<0,5	<10	70	113	4	1	7	<1	50
KM.M6	32	33	<0,5	40	<0,5	<10	67	208	1	<1	7	<1	<5
KM.L7	10	16	<0,5	38	<0,5	<10	50	52	6	3	23	<1	80
KM.M8	14	31	<0,5	110	<0,5	<10	60	169	3	<1	10	<1	<5
KM.L9	5	17	<0,5	36	<0,5	<10	51	53	6	3	16	<1	81
KM.M10	8	32	<0,5	130	<0,5	<10	57	166	2	<1	9	<1	<5
KM.L11	9	29	<0,5	47	<0,5	<10	97	69	6	3	24	<1	40
N.L6	28	21	<0,5	17	<0,5	<10	25	53	<1	<1	2	<1	36
N.M7	<5	41	0,5	16	<0,5	<10	53	144	3	2	13	<1	<5
N.M8	<5	36	<0,5	50	<0,5	<10	55	208	<1	<1	8	<1	<5
W.L5	11	50	<0,5	40	<0,5	<10	83	26	9	4	25	<1	55
W.M6	<5	42	<0,5	26	<0,5	<10	46	75	5	2	16	<1	8
W.L7	15	55	<0,5	56	<0,5	<10	148	34	10	6	22	<1	77
W.M8	6	58	<0,5	20	<0,5	<10	74	84	5	2	20	<1	11
W.L9	17	95	<0,5	113	0,6	<10	165	68	18	8	97	<1	55
AM.M4	7	63	<0,5	151	<0,5	<10	166	150	10	7	52	<1	40
AM.L5	7	19	<0,5	25	<0,5	<10	105	55	3	1	5	<1	39
AM.M6	43	33	<0,5	13	<0,5	<10	144	442	2	<1	13	<1	9
AM.L7	12	20	<0,5	17	<0,5	<10	123	59	3	2	6	<1	36
AM.M8	<5	33	<0,5	13	<0,5	<10	158	497	2	<1	14	<1	9
AM.L9	5	12	<0,5	7	<0,5	<10	113	56	3	1	5	<1	32
AM.M10	<5	37	<0,5	4	<0,5	<10	104	202	1	<1	6	<1	<5

Min

Max

5.2.1 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα λιγνιτικά και τα μαργαϊκά δείγματα όλων των πεδίων. Για να διευκολυνθεί η μελέτη ομαδοποιήθηκαν τα χημικά στοιχεία στις εξής 4 ομάδες :

- I ομάδα όπου κανενός δείγματος η συγκέντρωση, δεν ξεπερνά το D.L
- II ομάδα όπου σε 1- 4 δείγματα οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν το D.L.
- III ομάδα όπου σε 2-32 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το D.L
- IV ομάδα όπου σε όλα τα δείγματα οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν το D.L.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 2 και τον Πίνακα 1 προκύπτουν τα εξής :

- ✚ Τα στοιχεία **Ir, Se, Bi** ανήκουν στην I ομάδα όπου κανενός δείγματος η συγκέντρωση δεν ξεπερνάει το D.L. Συγκεκριμένα το Ir < 5 ppm, το Se < 3 ppm και το Bi < 10 ppm
- ✚ Τα στοιχεία **Ag, Au, Be, Cd, Mo, Ta, Tb και W** ανήκουν στη II ομάδα, όπου σε 1- 4 δείγματα, οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν το D.L. Οι τιμές δεν απέχουν πολύ από το όριο ανίχνευσης, να σημειωθεί ότι αυτό μπορεί να οφείλεται και σε λάθος μέτρηση του οργάνου. Τα δείγματα **W.L.9** και **KR.M.4** παρουσιάζουν πιο συχνά συγκεντρώσεις πάνω από το D.L.
- ✚ Τα στοιχεία **Br, Ce, Y, Yb, As, Cs, Hf, Rb, Sb, Th, U, W, Nd, Eu, Lu, Pb, Sn και το V** ανήκουν στην ομάδα III, όπου σε περισσότερα από 2 δείγματα οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν το D.L

Για πιο εύκολη μελέτη της III ομάδας δημιουργήθηκαν οι παρακάτω τρεις υποομάδες :

- Η III (a) ομάδα περιλαμβάνει τα στοιχεία **Br, Ce, Y, Yb, As, Sb, Th, U, Sn και V**, των οποίων τα 2-10 δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα D.L.
- Η III (b) ομάδα περιέχει τα **Pb, Cs, Eu, Lu, Nd**. Για τα στοιχεία αυτά παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις 15- 22 δειγμάτων δεν ξεπερνούν το D.L
- Η III (c) ομάδα αποτελείται από τα στοιχεία **Hf, Rb**, των οποίων οι συγκεντρώσεις σε 27 - 32 δείγματα είναι κάτω από ο D.L.

ΟΜΑΔΑ III (a)

- ❖ Το **Br** φαίνεται ότι μόνο σε 2 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνάν το $D.L < 1$ ppm. Από όλα τα πεδία η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης Br είναι **min=<1 ppm** και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης **max=30 ppm (S.L.9/L.11)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:
 1. Τα λιγνιτικά δείγματα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Br από ότι τα μαργαικά.
 2. Σε όλα τα πεδία σημειώνονται συγκεντρώσεις Br αλλά στο Νότιο Πεδίο και στο Πεδίο του Αμυνταίου καταγράφονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Br και κυρίως μέσα σε λιγνίτες.
- ❖ Το **Ce** φαίνεται ότι μόνο σε 3 δείγματα οι συγκεντρώσεις είναι κάτω από το $D.L < 3$. Από όλα τα πεδία η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης του Ce είναι **min=<3 ppm** και η μέγιστη **max=163 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:
 1. Το Ce συγκεντρώνεται και σε λιγνίτες και σε μάργες.
 2. Το Δυτικό Πεδίο εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις συνολικά ενώ στο Πεδίο Καρδιάς μόνο ένα δείγμα σημειώνει υψηλή τιμή.
- ❖ Το **Y** φαίνεται ότι 3 δείγματα έχουν συγκεντρώσεις κάτω από το $D.L < 1$ ppm. Σε όλα τα πεδία η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για το Ce είναι **min=<1 ppm** η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης **max=18 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:
 1. Το Y δεν συγκεντρώνεται σε υψηλά ποσοστά ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες.
 2. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Y σε μάργες και σε λιγνίτες, παρατηρούνται κυρίως στο Δυτικό Πεδίο. Το Πεδίο Καρδιάς και Αμυνταίου έχουν ένα μέγιστο σε δείγματα μάργας. (**KR.M.4 και AM.M.4**)
- ❖ το **Yb** φαίνεται ότι 3 δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το $D.L < 0,1$ ppm. Από όλα τα πεδία, η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για το Yb είναι **min=<0,1 ppm** και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης **max=1,8 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:
 1. Το Yb δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη συγκέντρωση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες.
 2. Μόνο το Δυτικό φαίνεται να έχει λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις σε λιγνίτες. Ενώ στο Πεδίο Καρδιάς και Αμυνταίου σημειώνεται υψηλή συγκέντρωση Yb σε δείγματα μάργας (**KR.M.4 και AM.M.4**).

❖ Το **As** φαίνεται ότι σε 9 δείγματα, οι συγκεντρώσεις του είναι κάτω από το $D.L < 2 \text{ ppm}$. Από όλα τα πεδία η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης για το As είναι **min=<2 ppm** και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης **max=17 ppm (KR.X.6)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Τα λιγνιτικά δείγματα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι τα μαργαϊκά.
2. Στο Νότιο Πεδίο και στο Πεδίο Καρδιάς σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και συγκεκριμένα σε οργανικό υλικό.

❖ Το **Sb** φαίνεται ότι σε 9 δείγματα, οι συγκεντρώσεις του δεν ξεπερνάνε το $D.L < 0,2 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση που παρατηρείται είναι **min=<0,2 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=2,0 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Γενικά δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια ιδιαίτερη προτίμηση συγκέντρωσης του Sb στα λιγνιτικά δείγματα ούτε στα μαργαϊκά.
2. Στο Νότιο Πεδίο και στον Τομέα 6 παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Sb στο λιγνίτη σε σχέση με τα άλλα Πεδία. Ενώ μόνο στο Πεδίο Καρδιάς (**KR.M.4**) παρατηρείται μέγιστη συγκέντρωση σε δείγμα μάργας.

❖ Το **Th** σε 8 δείγματα, οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 0,5 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Th είναι **min=<0,5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=51,4 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :

1. Σε γενικές γραμμές το Th δείχνει μια προτίμηση σε λιγνίτες, παρ' όλου που η υψηλότερη συγκέντρωση σημειώνεται σε δείγμα μάργας.
2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Th σε λιγνίτες. Ενώ το Πεδίο Καρδιάς εμφανίζει μια πολύ υψηλή τιμή συγκέντρωσης σε μόνο ένα δείγμα μάργας.

❖ Το **U** φαίνεται ότι μόνο σε 7 δείγματα, οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνάν το $D.L < 0,5 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση U που σημειώνεται είναι **min=<0,5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση **max=50,1 ppm (S.L.11)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Σχεδόν σε όλα τα Πεδία το U παρουσιάζει μια προτίμηση στους λιγνίτες ενώ μόνο σε ένα Πεδίο στο Αμύνταιο φαίνεται ότι συνδέεται λίγο περισσότερο με τις μάργες.
2. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας 6 και το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις U.

❖ Όσον αφορά το **Sn**, 10 δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις κάτω από το $D.L < 1$ ppm. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Sn και είναι **min=<1 ppm** και η μέγιστη είναι **max=8 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Sn παρουσιάζει μια περίεργη συμπεριφορά, σε κάποια Πεδία φαίνεται ότι έχει προτίμηση σε λιγνίτες και σε κάποια σε μάργες. Παρ όλα αυτά σε γενικά πλαίσια σημειώνει συγκεντρώσεις πολύ κοντά στο D.L.
2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Sn.

❖ Όσον αφορά το **V** σε 7 δείγματα η συγκέντρωση του δεν ξεπερνάει το $D.L < 5$ ppm. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση V που σημειώνεται είναι **min=<5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση **max=81 ppm (KM.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το V σε γενικές γραμμές παρουσιάζει μια προτίμηση στους λιγνίτες. Ωστόσο σημειώνονται και υψηλές συγκεντρώσεις σε δείγματα μάργας όπως το KR.M.4 και AM.M.4.
2. Το Πεδίο του Κομάνου και της Καρδιάς παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε V.

ΟΜΑΔΑ III (b)

❖ Το **Cs** φαίνεται ότι σε 17 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 0.5$ ppm. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Cs που σημειώνεται είναι **min=<0.5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=4 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Cs παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε δείγματα λιγνίτη. Ωστόσο τα δείγματα **KR.M.4** και **AM.M.4** παρουσιάζουν και αυτά υψηλές συγκεντρώσεις Cs.
2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Cs.

❖ Το **Pb** φαίνεται ότι σε 15 δείγματα, οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το όριο ανίχνευσης $D.L < 5$ ppm. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Pb που σημειώνεται είναι **min=<5 ppm** και η μέγιστη είναι **max= 135 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Pb φαίνεται ότι συνδέεται και με το μαργαϊκό υλικό αλλά και με το λιγνιτικό . Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώνονται κυρίως σε δείγματα μάργας .
2. Από όλα τα Πεδία, το Πεδίο του Κομάνου παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ το Πεδίο της Καρδιάς και του Αμυνταίου παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε 2 μαργαϊκά δείγματα.

- ❖ Το **Lu** φαίνεται ότι σε 19 δείγματα, η συγκέντρωση του δεν ξεπερνάει το $D.L < 0,05 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Lu είναι **min=<0,05 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=0,29 (W.L.9)**.

Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :

1. Το Lu φαίνεται ότι συγκεντρώνεται περίπου το ίδιο και σε λιγνίτες και σε μάργες .
 2. Από όλα τα Πεδία, το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τις πιο υψηλές συγκεντρώσεις Lu κυρίως σε δείγματα λιγνίτη. Όμως τα δείγματα **KR.M.4** και **AM.M.4** από τα Πεδία Καρδιάς και Αμυνταίου αντίστοιχα εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις.
- ❖ Το **Eu** φαίνεται ότι σε 21 δείγματα, οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 0,1 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Eu είναι **min=<0,1 ppm** παραπάνω και η μέγιστη είναι **max=1,8 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Το Eu σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες και έχει τιμές πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης.
 2. Το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Eu σε δείγμα μάργας και το Δυτικό Πεδίο σημειώνει υψηλές συγκεντρώσεις Eu κυρίως σε λιγνίτες. Τα υπόλοιπα Πεδία δεν σημειώνουν σημαντικές συγκεντρώσεις Eu.
 - ❖ Το **Nd** φαίνεται ότι σε 22 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 5 \text{ ppm}$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση Nd που σημειώνεται είναι **min=<5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=57 ppm (KR.M.4)** . Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Το Nd σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες.
 2. Το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Nd σε δείγμα μάργας και το Δυτικό Πεδίο σημειώνει υψηλές συγκεντρώσεις Nd κυρίως σε λιγνίτες.

ΟΜΑΔΑ III (c)

- ❖ Το **Hf** φαίνεται ότι σε 27 δείγματα, οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 0,5$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση είναι **min=<0,5 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=6,7 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Το Hf σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες.

2. Το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Hf σε δείγμα μάργας ενώ το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο του Κομάνου σημειώνουν συγκεντρώσεις Hf σε λιγνίτες.

❖ Για το **Rb** παρατηρείται ότι σε 32 δείγματα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν το $D.L < 20$. Από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση που σημειώνεται είναι **min=<20 ppm** και η μέγιστη συγκέντρωση είναι **max=62 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 φαίνεται ότι :

1. Το Rb σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες.
2. Το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση Rb σε δείγμα μάργας. Ενώ το Δυτικό Πεδίο εμφανίζει σημαντικές συγκεντρώσεις Rb μέσα σε λιγνίτες.

✚ Τα στοιχεία **Co, Cr, Sc, La, Sm, Cu, Zn, Ni, Ba, Sr, Y, Zr** ανήκουν στην ομάδα IV και οι συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων ξεπερνούν το D.L.

❖ Το **Co** φαίνεται ότι, από όλα τα Πεδία, η ελάχιστη συγκέντρωση είναι **min=1ppm** και η μέγιστη **max=17ppm (W.L.9, AM.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :

1. Το **Co** γενικά δεν έχει κάποια προτίμηση ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες. Σε γενικές γραμμές, εκτός από 5 μέγιστα που σημειωθήκαν, επικρατούν μικρές συγκεντρώσεις.
2. Το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο του Αμυνταίου παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

❖ Το **Cr** φαίνεται ότι έχει ελάχιστη συγκέντρωση **min=3 ppm** και μέγιστη **max=297 ppm (AM.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι:

1. Το Cr συγκεντρώνεται στους λιγνίτες σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι στις μάργες. Παρ'όλα αυτά καταγράφονται και μέγιστα σε θέσεις με μάργες.
2. Το Νότιο Πεδίο, ο Τομέας 6 και το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr. Ενώ το Πεδίο του Αμυνταίου σημειώνει τη μέγιστη συγκέντρωση από όλα τα Πεδία.

❖ Για το **Sc**, από όλα τα Πεδία η ελάχιστη συγκέντρωση είναι **min=0,3 ppm** και η μέγιστη **max=8,8 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι Sc :

1. Το Sc συγκεντρώνεται κυρίως στους λιγνίτες. Παρ'όλα αυτά καταγράφονται και μέγιστα σε θέσεις με μάργες.

2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Sc σε δείγματα λιγνιτών.

- ❖ Για το **La**, η ελάχιστη συγκέντρωση που παρουσιάζεται από όλα τα Πεδία είναι **min=0,8 ppm** και η μέγιστη **max=100 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Το La συγκεντρώνεται στους λιγνίτες σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι στις μάργες. Παρ'όλα αυτά καταγράφονται και μέγιστα σε θέσεις με μάργες.
 2. Το Νότιο Πεδίο, το Πεδίο του Κομάνου και το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις La κυρίως σε λιγνίτες. Παρ'όλα αυτά σημειώνεται μια συγκέντρωση La, πολύ υψηλή για μάργες, στο Πεδίο Καρδιάς στο δείγμα KR.M.4.
- ❖ Για το **Sm**, η ελάχιστη συγκέντρωση που παρουσιάζεται από όλα τα Πεδία είναι **min=0,1 ppm** και η μέγιστη **max=8,3 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά δεν σημειώνονται πολύ υψηλές τιμές Sm ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες. Ωστόσο οι μέγιστες συγκεντρώσεις είναι κυρίως στους λιγνίτες.
 2. Από όλα τα Πεδία στο το Νότιο Πεδίο και Δυτικό Πεδίο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Sm, κυρίως σε λιγνίτες. Ωστόσο σημειώνεται και μια πολύ υψηλή συγκέντρωση Sm για μάργες στο Πεδίο Καρδιάς στο δείγμα KR.M.4.
- ❖ Για τον **Cu**, η ελάχιστη συγκέντρωση από όλα τα Πεδία είναι **min=2 ppm** και η μέγιστη **max=45 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά ο Cu δεν συγκεντρώνεται ούτε σε λιγνίτες ούτε σε μάργες. Ωστόσο τα περισσότερα μέγιστα συγκεντρώσεων παρατηρούνται σε λιγνίτες.
 2. Το Δυτικό Πεδίο και το Πεδίο του Αμυνταίου παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Cu. Ενώ στο Πεδίο Καρδιάς, σε δείγμα μάργας σημειώνεται μια συγκέντρωση Cu, πολύ υψηλή για μάργες
- ❖ Για τον **Zn**, η ελάχιστη συγκέντρωση από όλα τα Πεδία είναι **min=7 ppm** και η μέγιστη **max=95 ppm (W.L.9)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά ο Zn συγκεντρώνεται και στους λιγνίτες και στις μάργες. Ωστόσο τα περισσότερα μέγιστα συγκεντρώσεων σημειώνονται σε μάργες.

2. Το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις Zn κυρίως σε λιγνίτες. Το Νότιο Πεδίο, το Πεδίο Καρδιάς και ο Τομέας 6 έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε μάργες.

- ❖ Για το **Ni**, η ελάχιστη συγκέντρωση που παρουσιάζεται από όλα τα Πεδία είναι **min=4 ppm** και η μέγιστη **max=227 ppm (S.M.13)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά το Ni συγκεντρώνεται και στους λιγνίτες και στις μάργες. Ωστόσο τα περισσότερα μέγιστα συγκεντρώσεων παρουσιάζονται σε μάργες.
 2. Ο Τομέας 6 και το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Ni, κυρίως σε λιγνίτες. Το Νότιο Πεδίο και το Πεδίο του Κομάνου έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε μάργες.
- ❖ Για το **Ba**, η ελάχιστη συγκέντρωση που σημειώνεται από όλα τα Πεδία είναι **min=23 ppm** και η μέγιστη **max=1645 ppm (KR.M4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά το Ba συγκεντρώνεται και στους λιγνίτες και στις μάργες.
 2. Όλα τα Πεδία έχουν υψηλές συγκεντρώσεις Ba, με το Πεδίο του Αμυνταίου να έχει τις υψηλότερες σε όλα τα δείγματα ενώ το Πεδίο Καρδιάς να παρουσιάζει τη μέγιστη συγκέντρωση σε δείγμα μάργας.
- ❖ Για το **Sr**, η ελάχιστη συγκέντρωση, που σημειώνεται από όλα τα Πεδία, είναι **min=26 ppm** και η μέγιστη **max=678 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά οι μάργες έχουν υψηλές συγκεντρώσεις Sr.
 2. Όλα τα Πεδία παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Sr, με το Πεδίο του Αμυνταίου και το Πεδίο της Καρδιάς να σημειώνουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.
- ❖ Το **Zr**, έχει ελάχιστη συγκέντρωση **min=2 ppm** και μέγιστη **max=219 ppm (KR.M.4)**. Από την παρατήρηση του Πίνακα 2 προκύπτει ότι :
 1. Γενικά Zr συγκεντρώνεται ούτε στους λιγνίτες ούτε στις μάργες. Μόνο σε λίγα δείγματα παρατηρούνται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.
 2. Το Δυτικό Πεδίο φαίνεται ότι έχει σημαντικές συγκεντρώσεις Zr και σε λιγνίτες και σε μάργες. Επίσης το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει μια πολύ υψηλή τιμή Zr σε δείγμα μάργας KR.M.4 και το Πεδίο Κομάνου έχει υψηλές συγκεντρώσεις Zr σε λιγνίτες.

Στον Πίνακα 1 είναι συγκεντρωμένα, για κάθε ένα στοιχείο ξεχωριστά, οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης (Range από όλα τα πεδία) και η μέση συγκέντρωση (Average από όλα τα πεδία).

Πίνακας 3 : Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI

Στοιχεία / Δείγματα	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	C %	S %	ΤΕΦΡΑ %	LOI (%)
S.L9	2,33	1,17	0,90	<0,01	0,63	3,43	0,04	0,08	0,055	0,10	46,15	0,87	13,82	85,20
S.L10	10,34	4,28	1,86	<0,01	0,90	3,76	0,10	0,29	0,210	0,07	47,25	0,91	13,80	74,85
S.L11	2,02	1,02	0,85	<0,01	0,64	3,53	0,03	0,06	0,055	0,08	46,55	0,92	13,82	85,66
S.M12	9,81	3,61	1,89	0,03	1,94	37,43	0,07	0,27	0,135	0,06	14,30	0,25		41,45
S.M13	9,64	3,54	1,84	0,02	1,93	37,23	0,06	0,26	0,130	0,06	14,35	0,26		41,34
S.L14	3,99	2,34	1,75	<0,01	0,93	3,78	0,04	0,09	0,085	0,27	45,70	0,92	17,72	84,08
S.M15	4,24	0,91	0,70	0,02	1,36	46,26	0,06	0,11	0,030	0,06	14,00	0,16		37,02
TE.L10	4,35	1,98	1,21	<0,01	0,48	2,81	0,05	0,18	0,080	0,03	45,50	1,05	18,25	84,28
TE.M11	1,56	0,36	0,53	0,02	1,70	51,44	0,03	0,04	0,010	0,05	13,55	0,09		32,07
TE.L12	2,60	1,26	1,11	<0,01	0,81	4,06	0,04	0,08	0,065	0,06	40,50	0,92	29,68	85,69
TE.M13	3,90	0,86	0,65	0,02	1,25	41,75	0,06	0,13	0,025	0,03	14,05	0,17		44,40
TE.M14	3,04	1,31	2,49	0,05	1,32	48,70	0,03	0,09	0,040	0,08	12,65	0,18		31,75
TE.L15	11,23	3,91	1,44	0,01	1,77	5,35	0,09	0,27	0,185	0,06	36,80	0,60	36,71	68,59
KR.M4	47,14	26,22	3,97	0,04	2,25	2,82	1,72	1,96	0,625	0,52	0,45	0,07		11,26
KR.L5	1,25	0,77	1,36	<0,01	0,40	6,71	0,03	0,04	0,040	0,08	44,80	1,40	17,55	83,25
KR.X6	1,17	0,70	2,24	<0,01	0,42	2,26	0,02	0,04	0,025	0,02	49,70	2,48	10,51	91,60
KR.M7	0,78	0,32	0,28	0,03	0,70	43,53	0,03	0,03	0,015	0,06	18,90	0,27		40,96

Πίνακας 3 : Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI

Στοιχεία/ Δείγμα	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	C %	S %	ΤΕΦΡΑ %	LOI (%)
KM.M6	0,56	0,22	0,37	0,03	1,38	53,32	0,03	0,02	<0,005	0,25	12,60	0,04		29,86
KM.L7	6,28	2,75	1,19	<0,01	0,41	4,42	0,04	0,16	0,135	0,06	44,60	0,98	22,94	81,63
KM.M8	0,76	0,26	0,53	0,03	0,86	44,88	0,03	0,02	0,005	0,05	16,55	0,13		40,20
KM.L9	6,50	2,95	1,24	<0,01	0,42	4,34	0,04	0,17	0,140	0,06	43,75	0,95	22,94	81,26
KM.M10	0,57	0,25	0,51	0,03	0,82	44,28	0,04	0,04	0,005	0,56	16,55	0,14		40,97
KM.L11	9,32	3,81	1,15	<0,01	0,50	4,73	0,09	0,25	0,190	0,11	40,10	0,51	27,16	76,36
N.L6	0,84	0,39	0,48	<0,01	0,27	4,00	0,03	<0,01	0,020	0,04	50,40	0,40	8,81	91,35
N.M7	2,46	1,13	0,78	0,03	0,95	48,95	0,06	0,13	0,045	0,03	12,90	0,19		33,19
N.M8	1,08	0,29	0,29	<0,01	1,38	51,45	0,03	0,02	0,005	0,05	13,20	0,07		31,80
W.L5	9,34	4,81	1,16	<0,01	0,66	2,58	0,05	0,27	0,205	0,05	41,95	0,65	24,84	78,28
W.M6	3,68	1,46	1,23	0,03	0,53	50,17	0,05	0,12	0,060	0,04	11,85	0,12		32,08
W.L7	15,03	7,54	2,20	0,01	1,04	3,44	0,17	0,51	0,330	0,05	35,30	0,77	22,40	66,64
W.M8	4,20	1,90	1,69	0,03	0,57	48,73	0,04	0,14	0,070	0,11	11,65	0,14		35,49
W.L9	28,02	7,93	2,37	0,02	2,45	8,97	0,45	0,76	0,395	0,14	20,75	0,47	59,18	42,47
AM.M4	17,21	4,70	2,50	0,05	2,49	24,75	0,16	0,62	0,255	0,05	16,30	0,23		41,57
AM.L5	1,45	0,83	1,88	<0,01	0,58	4,02	0,03	0,03	0,035	0,03	44,50	1,33	13,87	86,86
AM.M6	1,71	0,68	0,77	0,02	1,12	32,42	0,07	0,07	0,035	0,07	25,50	0,34		50,13

Πίνακας 3 : Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI

Στοιχεία/ Δείγματα	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	C %	S %	ΤΕΦΡΑ %	LOI (%)
AM.L7	2,74	1,38	1,60	<0,01	0,57	3,93	0,04	0,08	0,055	0,03	46,50	1,04	15,85	85,04
AM.M8	2,43	0,92	0,79	0,02	1,12	33,85	0,08	0,08	0,045	0,08	24,30	0,31		48,62
AM.L9	2,09	1,20	1,54	<0,01	0,59	3,91	0,03	0,02	0,055	0,03	46,60	1,00	15,85	85,71
AM.M10	0,84	0,30	0,78	0,03	1,07	47,31	0,05	0,04	0,005	0,20	16,60	0,10		36,58

SM/L = NOTIO ΠΕΔΙΟ, ΜΑΡΓΑ / ΛΙΓΝΙΤΗΣ

TEM/L = ΤΟΜΕΑΣ 6, ΜΑΡΓΑ / ΛΙΓΝΙΤΗΣ

KRM/L = ΟΡΥΧΕΙΟ ΚΑΡΔΙΑΣ, ΜΑΡΓΑ / ΛΙΓΝΙΤΗΣ

KMM/L = ΟΡΥΧΕΙΟ ΚΟΜΑΝΟΥ, ΜΑΡΓΑ / ΛΙΓΝΙΤΗΣ

NM/L = ΟΡΥΧΕΙΟ ΒΟΡΕΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ, ΜΑΡΓΑ/ ΛΙΓΝΙΤΗΣ

WM/L = ΟΡΥΧΕΙΟ ΔΥΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ, ΜΑΡΓΑ/ ΛΙΓΝΙΤΗΣ

AM M/ L = ΟΡΥΧΕΙΟ ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ, ΜΑΡΓΑ / ΛΙΓΝΙΤΗΣ

- ❖ Τα δείγματα παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο. Από το ολικό θείο, μόνο ένα μέρος είναι αυτό που απελευθερώνεται. Ωστόσο δεν αποτελεί αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας για να υπολογισθεί το οργανικό ή το ανόργανο SO_x .
- ❖ Οι μάργες φαίνεται ότι έχουν τιμές απώλειες πύρωσης. Αυτό σημαίνει ότι στο εσωτερικό τους έχουν ένα ποσοστό οργανικού. Κατόπιν αυτής της παρατήρησης, οι μάργες μπορούν να χαρακτηριστούν ως **ανθρακούχες μάργες**, περικλείοντας ένα ποσοστό οργανικού υλικού. Θεωρείται βέβαιο εφόσον συνεξορύσσονται μαζί με τους λιγνίτες μόνο στην περίπτωση που το πάχος τους είναι μικρότερο των 30 cm - ότι αποδίδουν και αυτές μια πολύ μικρή θερμογόνο δύναμη ίσως στην τάξη των 50-100 kcal / kg.
- ❖ Η τέφρα έχει μια μέση τιμή 21,16%. Ωστόσο σε τέσσερα δείγματα παρατηρούνται υψηλές τιμές. Στο Τομέα 6 τα δείγματα TE.L.12 και TE.L.15 παρουσιάζουν τιμές 29,68% και 36,71% αντίστοιχα. Στο Πεδίο του Κομάνου το δείγμα KM.L.11 έχει μια τιμή 27,16%. Αλλά και στο Δυτικό Πεδίο το δείγμα W.L.9 έχει πολύ υψηλή τιμή τέφρας 59,18%.
- ❖ Το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας πύρωσης το παρουσιάζει το δείγμα ξυλίτη από το Πεδίο Καρδιάς KR.X.6 όπου έχει μια τιμή 91,6 % . Δηλαδή έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικού υλικού.
- ❖ Τα ποσοστά CaO στα μαργαϊκά δείγματα είναι αυξημένο, έχοντας μια μέγιστη τιμή 53,32 % και μια ελάχιστη τιμή 24,75 % σε δείγματα μάργας. Αυτό σημαίνει ότι τα υψηλά αυτά ποσοστά του Ca - εφόσον συνεξορύσσονται - θα καταλήξουν στο προϊόν της καύσεως , το οποίο είναι η ιπτάμενη τέφρα .Αυτός είναι και ο λόγος που η ιπτάμενη τέφρα των Α.Η.Σ Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου χαρακτηρίζεται και ως ασβεστιτική. Λογω της ύπαρξης του CaO λειτουργεί το σύστημα της φυσικής αποθεώσεως.
- ❖ Τα ποσοστά του MgO, MnO που πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις θεωρούνται πιθανά τοξικά στοιχεία, είναι πολύ χαμηλά χωρίς να αποτελούν κάποιο κίνδυνο .

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Au ppb	As ppm	Br ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Hf ppm	Ir ppm	Mo ppm
S.L9	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,1	1,5	0,8	6,05	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
S.L10	<<	1,1	0,6	1,6	2,6	1,7	1,6	<<	<<
S.L11	<<	1	1,5	0,6	5,85	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
S.M12	<<	0,4	0,35	3	11,85	1,6	1	<<	<<
S.M13	<<	0,3	0,35	3	11,6	1,6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
S.L14	<<	1,2	0,8	1,2	8,25	1,4	<<	<<	<<
S.M15	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,25	0,6	1,8	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<	<<
TE.L10	<<	0,6	0,8	0,8	1,6	1,1	0,6	<<	<<
TE.M11	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	0,4	1,05	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
TE.L12	<<	1,2	1,35	0,8	5,75	0,9	<<	<<	<<
TE.M13	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,2	0,4	1,65	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<	<<
TE.M14	<<	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1	3,05	<<	<<	<<	<<
TE.L15	<<	0,4	0,75	2,2	11,9	1,9	1,7	<<	<<
KR.M4	<<	1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	2,8	0,7	2,8	6,7	<<	<<
KR.L5	<<	1,2	0,45	0,6	5	0,5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
KR.X6	<<	1,7	0,45	1,2	3,3	0,7	<<	<<	<<
KR.M7	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	0,2	0,5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<	<<
KR.L8	<<	1,2	0,45	0,8	5,3	<<	<<	<<	<<
KM.M6	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,05	0,4	0,3	<<	<<	<<	<<
KM.L7	<<	0,8	0,8	1,4	3,5	<<	0,8	<<	<<
KM.M8	<<	0,2	0,15	0,2	0,3	0,7	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
KM.L9	<<	0,9	0,8	1,4	4,1	1,5	1	<<	<<
KM.M10	<<	0,3	0,15	0,4	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
KM.L11	<<	0,6	0,45	0,8	2,6	2,9	1,3	<<	<<

S = Νότιο Πεδίο TE = Πεδίο Τομέας 6 KR = Πεδίο Καρδιάς KM = Πεδίο Κοράνου L/ M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Au ppb	As ppm	Br ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Hf ppm	Ir ppm	Mo ppm
N.L6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,4	0,7	0,4	0,7	1,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
N.M7	<<	0,2	0,1	0,8	1,1	0,6	<<	<<	<<
N.M8	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	0,2	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<	<<
W.L5	<<	0,5	0,7	1,2	4,3	2,2	1,2	<<	<<
W.M6	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	0,8	1,15	0,7	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
W.L7	<<	0,6	0,65	2	6,05	3,1	1,6	<<	<<
W.M8	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	0,8	1,35	0,9	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
W.L9	<<	0,6	0,4	3,4	12,1	4	3,5	<<	<<
AM.M4	<<	0,4	0,35	3,4	14,85	2,8	1,8	<<	<<
AM.L5	<<	0,9	0,9	2,2	0,9	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<
AM.M6	<<	0,3	0,55	0,6	0,45	<<	<<	<<	<<
AM.L7	<<	0,5	0,95	1,6	1,05	<<	<<	<<	<<
AM.M8	<<	0,2	0,55	0,8	0,6	0,7	<<	<<	<<
AM.L9	<<	0,6	0,95	1,6	1,1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	<<	<<
AM.M10	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	0,4	0,35	<<	<<	<<	<<

N = Βόρειο Πεδίο W = Δυτικό Πεδίο AM = Πεδίο Αμυνταίου L/M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Rb ppm	Sb ppm	Sc ppm	Se ppm	Ta ppm	Th ppm	U ppm	W ppm	La ppm
S.L9	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,5	0,525	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,3	24,7	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,63
S.L10	2	0,9	1	<<	<<	1,05	5,25	<<	1,31
S.L11	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,5	0,5	<<	<<	0,375	25,05	4	0,67
S.M12	<<	0,3	1,5	<<	<<	0,575	0,8	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,72
S.M13	<<	0,2	1,45	<<	<<	0,55	0,7	<<	0,7
S.L14	<<	0,8	0,7	<<	<<	0,4	10,3	4	0,53
S.M15	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,3	<<	<<	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,21
TE.L10	<<	0,9	0,575	<<	<<	0,475	7	<<	0,68
TE.M11	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,09
TE.L12	<<	1,2	0,5	<<	<<	0,3	19,7	<<	0,6
TE.M13	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,275	<<	<<	0,15	0,35	<<	0,18
TE.M14	<<	0,3	0,525	<<	<<	0,225	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,27
TE.L15	1,4	0,8	1,575	<<	<<	1,025	7,05	<<	1,38
KR.M4	4,133	2	1,675	<<	<<	12,85	3,95	<<	10
KR.L5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,6	0,4	<<	<<	0,25	9,8	<<	0,46
KR.X6	<<	0,6	0,4	<<	<<	0,2	6,55	4	0,35
KR.M7	<<	0,3	0,1	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	2,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,14
KR.L8	<<	0,5	0,4	<<	<<	0,2	10,5	<<	0,47
KM.M6	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,075	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,1	<<	0,08
KM.L7	<<	0,7	0,95	<<	<<	0,6	6,15	<<	0,9
KM.M8	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,55	<<	0,15
KM.L9	<<	0,7	0,975	<<	<<	0,725	6,45	<<	0,94
KM.M10	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,125	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,6	<<	0,16
KM.L11	1,6	0,6	1	<<	<<	0,85	5,25	<<	1,27

S = Νότιο Πεδίο TE = Πεδίο Τομέας 6 KR = Πεδίο Καρδιάς KM = Πεδίο Κομάνου L/ M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Rb ppm	Sb ppm	Sc ppm	Se ppm	Ta ppm	Th ppm	U ppm	W ppm	La ppm
N.L6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,3	0,125	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,4	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,16
N.M7	<<	0,2	0,35	<<	<<	0,275	0,35	<<	0,32
N.M8	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,075	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,11
W.L5	<<	0,4	1,2	<<	<<	1,275	2,1	<<	1,64
W.M6	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,45	<<	<<	0,375	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,42
W.L7	2,2	0,4	1,6	<<	<<	1,9	1,35	<<	1,86
W.M8	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,3	0,475	<<	<<	0,5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,56
W.L9	2,93	0,4	2,2	<<	5	1,65	1,3	3	2,2
AM.M4	3,67	0,3	1,825	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,075	1,25	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,41
AM.L5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,3	0,375	<<	<<	0,275	1,35	<<	0,47
AM.M6	<<	0,3	0,225	<<	5	0,15	1,95	<<	0,26
AM.L7	<<	0,3	0,525	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,425	0,95	<<	0,61
AM.M8	<<	0,2	0,275	<<	<<	0,225	1,9	<<	0,32
AM.L9	<<	0,3	0,5	<<	<<	0,4	1,3	<<	0,58
AM.M10	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,13

N = Βόρειο Πεδίο W = Δυτικό Πεδίο AM = Πεδίο Αμυνταίου L/M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	Cu ppm	Pb ppm
S.L9	0,75	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,6	0,6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,4	0,3	0,13	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
S.L10	1,45	1,1	1	1	<<	0,9	0,75	0,2	<<
S.L11	0,7	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,5	0,4	<<	0,4	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,47	<<
S.M12	0,55	0,7	0,6	0,6	<<	0,4	0,3	0,53	0,175
S.M13	0,6	0,7	0,6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,5	0,4	0,6	0,15
S.L14	0,55	0,5	0,35	<<	<<	0,4	0,3	0,87	0,15
S.M15	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,2	<<	<<	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,33	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
TE.L10	0,75	0,7	0,45	<<	<<	0,4	0,4	0,13	0,3
TE.M11	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	<<	<<	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
TE.L12	0,45	<<	0,55	<<	<<	0,4	<<	0,53	0,275
TE.M13	0,2	<<	0,15	<<	<<	0,2	<<	0,33	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
TE.M14	0,35	<<	0,25	<<	<<	0,3	<<	0,2	<<
TE.L15	1,3	0,9	1,15	1,2	<<	1,3	1,05	0,73	0,275
KR.M4	8,15	5,7	4,15	3,6	<<	1,4	1,05	3	3,375
KR.L5	0,5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,35	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,27	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
KR.X6	0,3	<<	0,2	0,2	<<	0,3	<<	0,3	0,375
KR.M7	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,05	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,13	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
KR.L8	0,4	<<	0,3	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,2	<<
KM.M6	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,1	<<	<<	0,1	<<	0,13	0,8
KM.L7	0,9	0,6	0,75	0,4	<<	0,6	0,55	0,4	0,25
KM.M8	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	0,35
KM.L9	0,85	0,6	0,75	0,8	<<	0,5	0,55	0,4	0,125
KM.M10	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	0,2
KM.L11	1,05	1	0,95	1	<<	0,6	0,55	0,53	0,225

S = Νότιο Πεδίο TE = Πεδίο Τομέας 6 KR = Πεδίο Καρδιάς KM = Πεδίο Κομάνου L/ M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	Cu ppm	Pb ppm
N.L6	0,15	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,4	0,7
N.M7	0,35	<<	0,3	<<	<<	0,3	0,25	0,27	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
N.M8	0,2	<<	0,1	<<	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	<<
W.L5	1,55	1,2	1,3	1	<<	0,9	0,7	0,87	0,275
W.M6	0,55	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,4	0,2	<<	0,4	0,35	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
W.L7	1,7	1,5	1,45	1,2	<<	1	0,8	2,5	0,375
W.M8	0,6	0,5	0,45	0,4	<<	0,4	0,35	0,27	0,15
W.L9	2,1	1,7	1,8	1,2	3	1,8	1,45	1,4	0,425
AM.M4	1,55	0,9	1,2	1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,2	0,9	1,27	0,175
AM.L5	0,5	0,5	0,3	0,2	<<	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,067	0,175
AM.M6	0,3	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,2	<<	0,13	1,075
AM.L7	0,5	<<	0,4	0,2	<<	0,3	0,35	1,33	0,3
AM.M8	0,35	<<	0,25	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
AM.L9	0,55	<<	0,35	<<	<<	0,3	0,3	0,47	0,125
AM.M10	0,2	<<	0,1	<<	<<	0,1	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,13	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ

N = Βόρειο Πεδίο W = Δυτικό Πεδίο AM = Πεδίο Αμυνταίου L/M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Cd ppm	Bi ppm	Ba ppm
S.L9	0,14	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,5	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,27
S.L10	0,28	<<	0,95	<<	<<	0,465
S.L11	0,4	<<	1,7	<<	<<	0,22
S.M12	1,04	<<	11,05	<<	<<	0,41
S.M13	0,98	<<	11,35	<<	<<	0,405
S.L14	0,48	<<	5,25	<<	<<	0,2
S.M15	0,78	<<	1,05	<<	<<	0,285
TE.L10	0,32	<<	0,9	<<	<<	0,23
TE.M11	0,66	<<	0,6	<<	<<	0,205
TE.L12	0,56	<<	5,65	<<	<<	0,24
TE.M13	0,8	<<	1,05	<<	<<	0,255
TE.M14	0,72	<<	3,1	<<	<<	0,31
TE.L15	0,74	<<	5,7	<<	<<	0,295
KR.M4	1,4	<<	1,3	2	<<	8,225
KR.L5	0,46	<<	1,95	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,345
KR.X6	0,38	<<	4,05	<<	<<	0,115
KR.M7	0,66	<<	0,25	<<	<<	0,38
KR.L8	0,46	<<	1,8	<<	<<	0,35
KM.M6	0,66	<<	2	<<	<<	0,335
KM.L7	0,32	<<	1,9	<<	<<	0,25
KM.M8	0,62	<<	5,5	<<	<<	0,3
KM.L9	0,34	<<	1,8	<<	<<	0,255
KM.M10	0,64	<<	6,5	<<	<<	0,285
KM.L11	0,58	<<	2,35	<<	<<	0,485

S = Νότιο Πεδίο TE = Πεδίο Τομέας 6 KR = Πεδίο Καρδιάς KM = Πεδίο Κοράνου L/ M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Zn ppm	Ag ppm	Ni ppm	Cd ppm	Bi ppm	Ba ppm
N.L6	0,42	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,85	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,125
N.M7	0,82	5	0,8	<<	<<	0,265
N.M8	0,72	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	2,5	<<	<<	0,275
W.L5	1	<<	2	<<	<<	0,415
W.M6	0,84	<<	1,3	<<	<<	0,23
W.L7	1,1	<<	2,8	<<	<<	0,74
W.M8	1,16	<<	1	<<	<<	0,37
W.L9	1,9	<<	5,65	1,2	<<	0,825
AM.M4	1,26	<<	7,55	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	<<	0,83
AM.L5	0,38	<<	1,25	<<	<<	0,525
AM.M6	0,66	<<	0,65	<<	<<	0,72
AM.L7	0,4	<<	0,85	<<	<<	0,615
AM.M8	0,66	<<	0,65	<<	<<	0,79
AM.L9	0,24	<<	0,35	<<	<<	0,565
AM.M10	0,74	<<	0,2	<<	<<	0,52

N = Βόρειο Πεδίο W = Δυτικό Πεδίο AM = Πεδίο Αμυνταίου L/M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Sr ppm	Y ppm	Sn ppm	Zr ppm	Be ppm	V ppm
S.L9	0,42	0,2	1	0,16	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,175
S.L10	0,42	0,467	2	0,62	<<	1,2
S.L11	0,41	0,133	0,5	0,2	<<	0,9
S.M12	0,98	0,4	3	0,58	<<	0,65
S.M13	0,97	0,4	2,5	0,52	<<	0,6
S.L14	0,43	0,2	1	0,22	<<	1,45
S.M15	0,865	0,133	0,5	0,24	<<	0,125
TE.L10	0,24	0,2	1	0,16	<<	0,925
TE.M11	1,045	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,14	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
TE.L12	0,45	0,2	1	0,2	<<	1,025
TE.M13	0,76	0,13	0,5	0,26	<<	0,175
TE.M14	0,815	0,2	1	0,24	<<	0,225
TE.L15	0,29	0,8	2,5	0,56	<<	1,325
KR.M4	3,39	0,933	3	4,38	1	1,7
KR.L5	0,54	0,2	0,5	0,14	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	1,15
KR.X6	0,2	0,067	0,5	0,04	<<	1,175
KR.M7	1,04	0,0667	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,2	<<	0,15
KR.L8	0,565	0,267	0,5	0,14	<<	1,25
KM.M6	1,04	0,0667	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,14	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
KM.L7	0,26	0,4	1,5	0,46	<<	2
KM.M8	0,845	0,2	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,2	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
KM.L9	0,265	0,4	1,5	0,32	<<	2,025
KM.M10	0,83	0,133	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,18	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
KM.L11	0,345	0,4	1,5	0,48	<<	1

S = Νότιο Πεδίο TE = Πεδίο Τομέας 6 KR = Πεδίο Καρδιάς KM = Πεδίο Κορμάνου L/ M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Πίνακας 4 : Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal

Στοιχεία	Sr ppm	Y ppm	Sn ppm	Zr ppm	Be ppm	V ppm
N.L6	0,265	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,04	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,9
N.M7	0,72	0,2	1	0,26	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ
N.M8	1,04	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,16	<<	<<
W.L5	0,13	0,6	2	0,5	<<	1,375
W.M6	0,375	0,33	1	0,32	<<	0,2
W.L7	0,17	0,67	3	0,44	<<	1,925
W.M8	0,42	0,33	1	0,4	<<	0,275
W.L9	0,34	1,2	4	1,94	<<	1,375
AM.M4	0,75	0,67	3,5	1,04	<<	1
AM.L5	0,275	0,2	0,5	0,1	<<	0,975
AM.M6	2,21	0,133	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,26	<<	0,225
AM.L7	0,295	0,2	1	0,12	<<	0,9
AM.M8	2,485	0,133	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,28	<<	0,225
AM.L9	0,28	0,2	0,5	0,1	<<	0,8
AM.M10	1,01	0,067	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ	0,12	<<	Δ.Υ.ΛΟΓΟΣ

N = Βόρειο Πεδίο W = Δυτικό Πεδίο AM = Πεδίο Αμυνταίου L/M = δείγμα λιγνίτη / μάργας

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων περιβαλλοντικής σημασίας αναφορικά με τη συγκέντρωση των λιγνιτικών και των μαργαϊκών δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία, πρέπει να υπάρξει σύγκριση με κάποια τιμή αναφοράς, ώστε να βρεθεί ένας **συντελεστής εμπλουτισμού**, εφόσον υπάρχει. Ως τιμές αναφοράς ελήφθησαν οι μέσες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες και όχι στο φλοιό της γης.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο συντελεστής εμπλουτισμού των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων όλων των δειγμάτων σε σχέση με τις μέσες συγκεντρώσεις των ανθράκων παγκοσμίως. Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του είναι :

$$\sigma. \varepsilon = \frac{\text{περιεκτικ ότητα ιχνοστοιχε ίου X στο δείγμα (σε ppm)}}{\text{μέση περιεκτικ ότητα ιχνοστοιχε ίου X στους παγκ όσμους άνθρακες (σε ppm)}}$$

Παρατηρώντας το Πίνακα 4 διακρίνονται οι εξής ομάδες ιχνοστοιχείων :

- ❖ Η 1^η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που δεν παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε κανένα δείγμα.
- ❖ Η 2^η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν ελάχιστο εμπλουτισμό, τιμές<3.
- ❖ Η 3^η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν σε ορισμένα δείγματα τιμές>3.
- ❖ Η 4^η ομάδα αποτελείται από τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν σημαντικό εμπλουτισμό στο σύνολο των δειγμάτων.

✚ Τα στοιχεία **Cd, Ir, Bi, Be, Mo, Se, Tb**, και ο **Au** ανήκουν όλα τυπικά στην 1^η ομάδα. Δηλαδή δεν παρουσιάζουν εμπλουτισμό, τα λιγνιτικά και τα μαργαϊκά δείγματα, στα συγκεκριμένα στοιχεία. Σε 1-2 δείγματα σημειώνονται τιμές <3, π.χ για το Cd, επειδή όμως οι τιμές αυτές είναι ασήμαντες, επιλέχθηκαν να θεωρηθούν ότι δεν παρουσιάζουν εμπλουτισμό.

✚ Τα στοιχεία **As, Br, Cu, Zn, Lu, Sb, Sc, V, Y, Yb** ανήκουν στην 2^η ομάδα. Δηλαδή ο εμπλουτισμός είναι ελάχιστος, οι τιμές είναι <3 σχεδόν στα περισσότερα δείγματα ή μπορεί και καθόλου σε ορισμένα από αυτά.

✚ Τα στοιχεία **Ag, Ba, Ce, Co, Cs, Eu, Hf, Nd, La, Pb, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Th, Zr, W** αποτελούν μια ξεχωριστή 3^η ομάδα. Αν και οι περισσότερες τιμές στα δείγματα είναι <3, σημειώνονται και τιμές >3 σε 1-4 δείγματα.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 4 φαίνεται ότι το δείγμα μάργας που προέρχεται από το Πεδίο Καρδιάς (KR.M.4) εμφανίζει για τα στοιχεία **Ba, Ce, Eu, Hf, Nd, La, Pb, Rb, Sm, Sr, Th και Zr** από μέτριο εμπλουτισμό μέχρι και υψηλό.

Για το **Pb** και το **Sr** παρόλου που ανήκουν στα πιθανά τοξικά στοιχεία, δεν χρειάζεται να υπάρχει μεγάλη ανησυχία γιατί εμπλουτισμός συναντιέται μόνο σε αυτό το δείγμα μάργας και σε όχι σε ακραίες τιμές. Τέλος όσον αφορά το **Th** το οποίο θεωρείται και αυτό πιθανόν τοξικό στοιχείο, παρουσίασε συντελεστή εμπλουτισμού **12,85** ο οποίος είναι πολύ υψηλός. Δεν να είναι σίγουρο από πού προέρχεται, αλλά το θετικό είναι ότι δεν βρίσκεται ως ραδιενεργό.

Το δείγμα μάργας από το Πεδίο Αμυνταίου (AM.M.4) παρουσιάζει και αυτό εμπλουτισμό >3 στα στοιχεία **Co, Cs, Rb, Sn** χωρίς όμως οι τιμές να είναι ιδιαίτερα ανησυχητικές. Το **Co** και **Sn** παρόλου που ανήκουν στα πιθανά τοξικά στοιχεία δεν αποτελούν κίνδυνο γιατί παρουσιάζουν μικρές. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα W.L.9 όπου το **Co** εμφανίζει εμπλουτισμό 3,4.

✚ Τα στοιχεία **Cr, Ni** και **U** αποτελούν την 4^η ομάδα. Πολλά δείγματα σημειώνουν πολύ σημαντικό εμπλουτισμό, δηλαδή παρατηρούνται τιμές 3-10 καθώς και τιμές >10. Παρακάτω ο Πινάκας 4α δείχνει τα δείγματα που παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές εμπλουτισμού, δηλαδή >3.

Πίνακας 4α : Εμπλουτισμός δειγμάτων Cr, Ni και U.

Στοιχεία Δείγματα	Cr	Ni	U
S.L.9	6,05		24,7
S.L.10			5,25
S.L.11	5,85		25,05
S.M.12	11,85	11,05	
S.M.13	11,6	11,35	
S.L.14	8,25	5,25	10,3
TE.L.10			7
TE.L.12	5,75	5,65	19,7
TE.M.14			
TE.L.15	11,9	5,7	7,05
KR.M.4			3,95
KR.L.5	5		9,8
KR.X.6	3,3	4,05	6,55
KR.L.8	5,3		10,5
KM.L.7	3,5		6,15
KM.M.8		5,5	
KM.L.9	4,1		6,45
KM.M.10		6,5	
KM.L.11			5,25
W.L.5	4,3		
W.L.7	6,05		
W.L.9	12,1	5,65	
AM.M.4	14,85	7,55	

S=Νότιο Πεδίο **KR**= Πεδίο Καρδιάς **KM**= Πεδίο Κοράνου **TE** =Πεδίο Τομέας 6 **N**
= Βόρειο Πεδίο **W** =Δυτικό Πεδίο **AM** = Πεδίο Αμυνταίου **M./L./X.**=δείγμα μάργας /
λιγνίτη / ξυλίτη.

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα σε συνδυασμό με τον Πίνακα 4
προκύπτουν τα εξής ότι :

- Όσον αφορά το Cr και το Ni, στο Βόρειο Πεδίο, δεν παρουσιάζεται εμπλουτισμός σε κανένα δείγμα.
- Όσον αφορά το U, στο Βόρειο, Δυτικό και στο Πεδίο του Αμυνταίου δεν σημειώνεται εμπλουτισμός.
- Για το Cr από τα 17 δείγματα που έχουν εμπλουτισμό, τα 11 παρουσιάζουν σημαντικό εμπλουτισμό με τις τιμές να κυμαίνονται στο 3.3–8,25 και τα υπόλοιπα 5 να σημειώνουν πολύ μεγάλο εμπλουτισμό με τιμές>10. Φαίνεται ότι και οι μάργες και οι λιγνίτες παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε Cr. Το Νότιο Πεδίο, το Δυτικό Πεδίο και ο Τομέας 6 παρουσιάζουν το μεγαλύτερο εμπλουτισμό. Το δείγμα μάργας από το Πεδίο του Αμυνταίου

παρ' όλου που σημειώνει το μέγιστο εμπλουτισμό είναι το μοναδικό και δεν βγαίνουν εύκολα πολλά συμπεράσματα.

- Για το Ni από τα 10 δείγματα που έχουν εμπλουτισμό, τα 8 δείγματα παρουσιάζουν σημαντικό εμπλουτισμό με τις τιμές να κυμαίνονται στο 4,05-7,55 και τα υπόλοιπα 2 δείγματα να σημειώνουν εμπλουτισμό με τιμές >10. Φαίνεται ότι και οι μάργες και οι λιγνίτες παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε Ni, με τις μάργες του Νότιου Πεδίου να παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές.
- Για το U από τα 14 δείγματα που έχουν εμπλουτισμό, τα 9 δείγματα παρουσιάζουν σημαντικό εμπλουτισμό, με τις τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 3,95-9,8 και τα υπόλοιπα 5 δείγματα να σημειώνουν εμπλουτισμό με τιμές >10. Φαίνεται ότι οι λιγνίτες παρουσιάζουν κυρίως τον μέγιστο εμπλουτισμό σε U, με σημαντικές τιμές στο Πεδίο Καρδιάς και στο Τομέα 6 και μέγιστες στο Νότιο Πεδίο .

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο εμπλουτισμός των στοιχείων Cr, Ni και U είναι αρκετά μεγάλος. Η προέλευση των στοιχείων αυτών είναι πιθανόν λιθογενής, συνδέεται δηλαδή με τη γεωλογική ιστορία και τους σχηματισμούς της περιοχής. Το Cr και το Ni μπορεί να συνδέονται με τους Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου (δυτικά και ανατολικά της Πελαγονικής), οι οποίοι υπέστησαν έκπλυση (leaching). Το U ανήκει στα χημικά στοιχεία που συγκεντρώνονται στο υπολειμματικό γρανιτικό τήγμα είτε σχηματίζοντας κάποιο ορυκτό είτε δεσμεύεται σε κρυσταλλικές επιφάνειες ορυκτών κατά την κρυστάλλωση των γρανιτικών πετρωμάτων. Η συγκέντρωση του U πιθανόν να σχετίζεται με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο (ορθογνεύσιους κτλ) είτε με τους γρανίτες του Λιθανθρακοφόρου της Πελαγονικής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Τα στοιχεία **Ir, Se, Bi, Ag, Au, Be, Cd, Mo, Ta, Tb και W** παρουσιάζουν συγκεντρώσεις είτε χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης είτε πολύ κοντά σε αυτό.
2. Τα στοιχεία **Br, As, Sb, Th, U, Sn, V, Ce, Yb, Y, Cs, Nd, Eu, Lu, Pb, Hf, Rb, Co, Cr, Sc, La, Sm, Cu, Zn, Ni, Ba, Sr, Zr** παρουσιάζουν στα περισσότερα δείγματα συγκεντρώσεις πάνω από το όριο ανίχνευσης. Το **As, Br, Th, U, Cs, Cu, Cr και το V** φαίνεται ότι παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μέσα στους λιγνίτες. Τα **Sb, Sn, Ce, Co, Yb, Y, Nd, Eu, Lu, Pb, Hf, Rb, Sc, La, Sm, Zn, Ni, Ba, Zr** συγκεντρώνεται εξίσου στους λιγνίτες και στις μάργες. Το **Sr** έχει μια ιδιαίτερη προτίμηση στις μάργες.
3. Το Νότιο Πεδίο έχει υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως **Br, As, Sb, Th, U, Sm, Zn και Ni**. Το Πεδίο του Τομέα 6 παρουσίασε κυρίως υψηλές συγκεντρώσεις **Sc, U, Ni, Ba και Zr**. Το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία **Sb, As, U, V, Pb, Ba, Zn, Sm**. Το **Πεδίο του Κομάνου** παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε **V, Pb, Hf, Ni και Zn**. Το Βόρειο Πεδίο δεν παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση σε κάποιο στοιχείο. Το Δυτικό Πεδίο εμφανίζει κυρίως υψηλές συγκεντρώσεις στα στοιχεία **Zn, Y, Yb, Th, Sn, Cs, Co, Cr, Sc, La, Sm, Cu, Rb, Eu, Nd, Hf, Zr, Lu και Ni**. Το Πεδίο του Αμυνταίου εμφανίζει κυρίως υψηλές συγκεντρώσεις σε **Cu, Co, Ba και Sr**.
4. Το δείγμα μάργας **KR.M.4** από το Πεδίο Καρδιάς παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία **Sb, Pb, Th, Eu, Nd, Hf, Rb, La, Sm, Cu, Ba, Y, Sr, Zr**. Το δείγμα λιγνίτη **W.L.9** από το Δυτικό Πεδίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία **Sn, Y, Yb, Cs, Co, Lu, Sc, Zn**. Το δείγμα λιγνίτη **S.L.11** από το Νότιο Πεδίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τα στοιχεία **U και Br** ενώ το δείγμα μάργας **S.M.13** εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το **Ni**. Το δείγμα ξυλίτη από το Πεδίο Καρδιάς **KR.X.6** έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το **As**. Το δείγμα λιγνίτη από το Πεδίο Κομάνου **KM.L.9** εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το **V**. Τέλος το δείγμα μάργας **AM.M.4** εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για το **Cr**.

5. Όσον αφορά στην περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων, τέφρας και απώλειας πύρωσης (LOI) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Το δείγματα παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο.
- Ότι οι μάργες έχουν τιμές απώλειας πύρωσης, γι αυτό και χαρακτηρίζονται ως ανθρακούχες μάργες
- Η τέφρα έχει μια μέση τιμή 21,16%. Με τα δείγματα W.L.9, KM.L.11, TE.L.12 και TE.L.15 να σημειώνουν υψηλότερες τιμές από τη μέση τιμή.
- Το δείγμα ξυλίτη KR.X.6 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απώλεια πύρωσης.
- Το ποσοστό CaO είναι ιδιαίτερα αυξημένο μέσα στα μαργαϊκά δείγματα, αυτό σημαίνει, εφόσον συνεχόρυσσονται με τον λιγνίτη, θα καταλήξουν στο προϊόν της καύσης του, δηλαδή στην ιπτάμενη τέφρα.
- Τα ποσοστά του MnO και του MgO είναι πολύ χαμηλά οπότε δεν τίθεται θέμα ανησυχίας.

Για να βγούν κάποια συμπεράσματα με περιβαλλοντική σημασία για τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων μέσα στα δείγματα λιγνιτών και μαργών, έπρεπε να γίνει σύγκριση με μία τιμή αναφοράς, δηλαδή να βρεθεί ο συντελεστής εμπλουτισμού. Στη συγκεκριμένη εργασία ως τιμή αναφοράς πάρθηκε η μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στους παγκόσμιους άνθρακες. Τα συμπεράσματα που προκύψαν από τον Πίνακα 4, ήταν τα εξής :

6. Τα ιχνοστοιχεία **As**, Au, **Be**, Bi, Br, **Cd**, **Cu**, Ir, Lu, Mo, **Sb**, Sc, Se, Tb, **V**, Y, Yb, **Zn** δεν παρουσιάζουν **καθόλου εμπλουτισμό** ή αν παρουσιάζουν είναι **ελάχιστος**, δηλαδή έχει τιμές <3. Επομένως δεν χρειάζεται να υπάρχει ανησυχία για τα πιθανώς τοξικά στοιχεία, δηλαδή As, Be, Cd, Cu, Sb, V και Zn.

7. Τα ιχνοστοιχεία Ag, Ba, Ce, **Co**, Cs, Eu, Hf, Nd, La, **Pb**, Rb, Sm, **Sn**, **Sr**, Ta, **Th**, Zr και W παρουσιάζουν σε ορισμένα δείγματα εμπλουτισμό. Δύο είναι τα δείγματα που παρουσιάζουν εμπλουτισμό για τα περισσότερα στοιχεία:

- ✓ Το δείγμα μάργας που προέρχεται από το Πεδίο Καρδιάς (**KR.M.4**), εμφανίζει ένα μέτριο έως υψηλό εμπλουτισμό για τα Ba, Ce, Eu, Hf, Nd, La, Pb, Rb, Sm, Sr, Th και Zr.
- ✓ Το δείγμα μάργας που προέρχεται από το Πεδίο του Αμυνταίου (**AM.M.4**) εμφανίζει και αυτό εμπλουτισμό για τα στοιχεία Co, Cs, Rb, Sn χωρίς όμως οι τιμές να είναι ανησυχητικές.
Επομένως δεν χρειάζεται να υπάρχει ιδιαίτερη ανησυχία για τα πιθανώς τοξικά στοιχεία, δηλαδή **Co**, **Sn**, **Pb** και το **Sr**, γιατί οι τιμές

εμπλουτισμού στα δείγματα δεν είναι μεγάλες. Όσον αφορά το **Th** παρ'όλο που έχει πολύ υψηλό εμπλουτισμό, επειδή δεν είναι με τη μορφή ραδιενεργού ισότοπου δεν θα μπορούσε ενδεχομένως να θεωρηθεί επικίνδυνο, αλλά χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

8. Τα στοιχεία **Cr, Ni και U** παρουσιάζουν σημαντικό εμπλουτισμό με τιμές 3-10 ή τιμές >10. Πιο αναλυτικά :
- ✓ Το Βόρειο Πεδίο δεν παρουσιάζει εμπλουτισμό σε Ni, Cr και U σε κανένα δείγμα ενώ το Δυτικό Πεδίο και το Αμύνταιο δεν παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε U.
 - ✓ Το Cr εμφανίζει μεγάλο εμπλουτισμό, σε λιγνίτες και σε μάργες, κυρίως στα Πεδία Νότιο, Δυτικό και στον Τομέα 6.
 - ✓ Το Ni παρουσιάζει εμπλουτισμό και σε λιγνίτες και σε μάργες, με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται στο Νότιο Πεδίο.
 - ✓ Το U παρουσιάζει μεγαλύτερο εμπλουτισμό στους λιγνίτες, με πιο σημαντικές τιμές στα Πεδία Καρδιάς, στο Νότιο Πεδίο και στο Τομέα 6.

Επομένως τα δείγματα (λιγνίτη /μάργες) από ορισμένα Πεδία της λεκάνης Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου παρουσιάζουν **σημαντικό εμπλουτισμό σε Cr, Ni και U**. Είναι ιδιαίτερα ανησυχητικός αυτός ο εμπλουτισμός γιατί και τα τρία αυτά στοιχεία θεωρούνται ως **πιθανώς τοξικά** και **θα πρέπει να υπάρξει περαιτέρω μελέτη, ώστε να διερευνηθεί η σχέση που έχουν τα συγκεκριμένα στοιχεία με το οργανικό ή με το ανόργανο μέρος των λιγνιτών**. Η προέλευση των στοιχείων αυτών πιθανόν να είναι **λιθογενής ή εδαφογενής**. Το Cr και το Ni πιθανόν προέρχονται από τους Ιουρασικούς οφειόλιθους του Βούρινου και του Βερμίου και το U να συνδέεται με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο ή με τους Λιθανθρακοφόρους γρανίτες. Να σημειωθεί ότι σύμφωνα με κάποιες άλλες μελέτες που πραγματοποιηθήκαν, **το U δεν εμφανίζεται ως ραδιενεργό ισότοπο**, αλλά με τη μορφή ορυκτού, όποτε δεν τίθεται θέμα εκπομπής ραδιενέργειας από τους λιγνίτες της Πτολεμαΐδας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Από τα ορυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου συλλέχθηκαν 38 λιγνιτικά και μαργαϊκά δείγματα τα οποία στη συνέχεια αναλύθηκαν με τις μεθόδους XRF και ICP-MS, προκείμενου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις τους σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία **Ag, Au, Ir, Se, Bi, Be, Cd, Mo, Ta, Tb και W** παρουσιάζουν συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης. Τα στοιχεία **As, Co, Cu, Cs, Hf, Eu, La, Lu, Pb, Y, Yb, Th, Sb, Sc, Sn, Sm** παρουσιάζουν μέσες τιμές συγκέντρωσης < 10 ppm ενώ τα στοιχεία **Br, Ce, Cr, Pb, Ni, Sr, Ba, Nd, Rb, U, Zn, Zr, V** μέσες τιμές συγκέντρωσης > 10 ppm, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στα δείγματα **KR.M.4** και **W.L.9**. Συγκρίνοντας τα με τον παγκόσμιο μέσο όρο των ανθράκων [World Coals] παρατηρείται ότι μόνο τα στοιχεία Cr, Ni, και U εμφανίζουν εμπλουτισμό και πιθανόν η προέλευση τους να είναι λιθογενής ή εδαφογενής. Αναφορικά με τα κύρια στοιχεία, τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή συγκέντρωση σε ολικό θείο, MnO και MgO ενώ μόνο στα μαργαϊκά δείγματα παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση σε CaO.



ABSTRACT

Thirty-eight lignite and marl samples were collected from the Ptolemais-Amyntaio lignite basin and were analyzed by XRF and ICP-MS methods in order to determine their concentrations in major and trace elements. The results show that the elements Ag, Au, Ir, Se, Bi, Be, Cd, Mo, Ta, Tb and W have concentrations lower than the detection limit. The elements As, Co, Cu, Cs, Hf, Eu, La, Lu, Pb, Y, Yb, Th, Sb, Sc, Sn, Sm show concentrations lower than 10ppm whereas the elements Br, Ce, Cr, Pb, Ni, Sr, Ba, Nd, Rb, U, Zn, Zr, V have mean concentrations >10ppm, samples KR.M.4 and W.L.9 showing the highest values. When comparing the concentration results with the mean concentration values of the World Coals (as given in the bibliography), it appears that only the elements Cr, Ni and U demonstrate enrichment. This enrichment can be possibly attributed to lithogenic or terrestrial causes. Regarding the major elements, all lignite samples show low concentration in total sulphur, MnO and MgO whereas only the marl samples seem to have elevated concentrations in CaO.



Alloway, B.J. (Editor), 1997. Heavy metals in soils. *Blackie Academic & Professional, London, 368 pp*

Bowen, H.J.M., 1979. Environmental chemistry of the elements. *Academic Press, London, 348 pp.*

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

Finkelman R.B. 1995. In: Environmental Aspects of Trace Elements in Coals: Swaine D.J., F. Goodarzi. Eds. *Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. The Netherlands. pp.24-50.*

Georgakopoulos A., A. Kassoli-Fournaraki, and A. Filippidis. 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in Mineralogy* 1:301-305.

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

Georgakopoulos A., A. Filippidis, A. Kassoli-Fournaraki, A. Iordanidis, J.L. Fernandez-Turiel, J.F. Llorens, and D. Gimeno. 2002a. Environmentally Important Elements in Fly Ashes and Their Leachates of the Power Stations of Greece. *Energy Sources* 24(1):83-91.

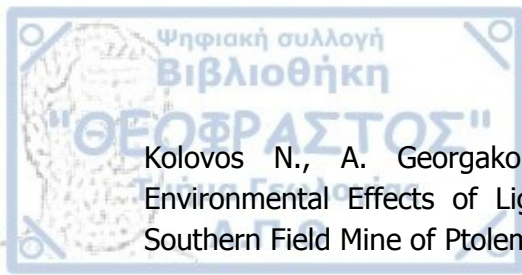
Georgakopoulos A., A. Filippidis, A. Kassoli-Fournaraki, A. Iordanidis, J.L. Fernandez-Turiel, J.F. Llorens, and D. Gimeno. 2002b. Leachability of Major and Trace Elements of Fly Ash from Ptolemais Station, Northern Greece. *Energy Sources* 24(2):103-113.

Herz N. 1998. The oxygen and carbon isotopic data base for classical marble. In: Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade (Eds N. Herz and M. Waelkens), pp 305-314. *Kluwer Academic Publ., Dordrecht.*

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

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

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., Arun B. Mukherjee., 2007. Trace elements from soils to Human. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007*



Kolovos N., A. Georgakopoulos, A. Filippidis, and C. Kavouridis. 2002a. Environmental Effects of Lignite and Intermediate Steriles Co-excavation in the Southern Field Mine of Ptolemais, Northern Greece. *Energy Sources* 24(6):561-573.

Kolovos N., A. Georgakopoulos, A. Filippidis, and C. Kavouridis. 2002b. The Effects on the Mined Lignite Quality Characteristics by the intercalated Thin Layers of Carbonates in Ptolemais Mines, Northern Greece. *Energy Sources* 24(8): 761-772.

Kolovos N. 2003a. The Contribution of Carbonaceous Layers to the Lignite Exploitation in Southern Field Mine, Ptolemais, Greece. *Energy Sources* 25(4):79-291.

Koufos G.D., and S.B. Pavlides. Bull, Geol. Soc. Greece. 1988

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.*

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

Pavlides S.B. PhD thesis University of Thessaloniki, 1985.

Pavlides S.B., and D.M. Moundrakis. *J. Struct. Geol.* 1987, 9, 385.

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

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

Schobert H.H., F.R. Karner, E.S. Olson, D.R. Kleesattel, and C.J. Zygarlicke. 1987. Coal Science and Chemistry (*Ed. A. Volborth*), *Elsevier, Amsterdam, p.335*

Swaine D.J. 1990. Trace elements in coal. *Butterworth, London, 278pp.*

UK Department of Environment, 1987. Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. *Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land, Guidance Note 59/83 (2nd Edition), Department of the Environment, London, U.K.*

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, Geneva, 343 pp*.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αναστόπουλος Ι & Κούκουζας Κ. 1972 .Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας (Μακεδονία-Ελλάς). *Έκθεση ΙΓΕΥ, Αθήνα, 190 σ.*

Αναστόπουλος Ι. & Μπρουσούλης Ι. 1973. Η λιγνιτική λεκάνη Κοζάνης-Σερβίων. *Έκθεση ΙΓΕΥ, Αθήνα*.

Καβουρίδης Κ. 2005. Αποθέματα λιγνιτών στην Ελλάδα. *ΔΕΗ Α.Ε. Γενική Διεύθυνση Ορυχείων, Αθήνα, 1 σ.*

Κολοβός Ν., 2001. Το λιγνιτικό κοιτάσμα του Νοτίου Πεδίου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας. *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.,*

Κούκουζας Κ., Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ .& Μεταξάς Α. & Δημητρίου Δ. 1984. Το λιγνιτικό κοιτάσμα των Κορνηνών Πτολεμαΐδας (Δ. Μακεδονία). *Έκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα, 103 σ.*

Λιοδάκης Σ., Αναλυτική Χημεία, Θέματα και προβλήματα. *Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2001.*

Μουντράκης Δ. 1985. Γεωλογία της Ελλάδος. *Univ. Studio Press, Θεσσαλονίκη*

Παυλίδης Σ., 1985. Γεωτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης της Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας, Δυτ. Μακεδονία. *Διδ. Διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσ/νίκη*

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

Αργυράκη Α., 2007 . Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτικής Γεωχημείας
http://users.uoa.gr/~argyraki/files/simeioseis_an_geoch.pdf (ανακτήθηκε την 2/11/2017)

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)

Agency for Toxic Substances and Disease Registry <https://www.atsdr.cdc.gov/>
(πρόσβαση στη διάρκεια του Δεκέμβρη 2017)

J. Steenbrink, F.J. Hilgen , W. Krijgsman , J.R. Wijbrans , J.E. Meulen Kamp, 2006. Late Miocene to Early Pliocene depositional history of the intramontane Florina - Ptolemais-Servia Basin, NW Greece : Interplay between orbital forcing and tectonics.
Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 238 (2006) 151–178
<https://www.sciencedirect.com/> (ανακτήθηκε την 20/10/2017)

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.
<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (πρόσβαση στη διάρκεια του Δεκέμβρη 2017)



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΧΑΡΤΕΣ

ΧΑΡΤΕΣ	Σελίδα
Χάρτης 1 : Απεικόνιση των λεκανών Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Σερβίων Κοζάνης και Σαραντάπορου	4
Χάρτης 2 : Απεικόνιση του βυθίσματος με τις ράχες	4
Χάρτης 3: Απεικόνιση Νεογενών λιγνιτοφόρων λεκανών που συνθέτουν το τεκτονικό βύθισμα, τη γεωλογία και τη γενική στρωματογραφική τους στήλη	5
Χάρτης 4 : Απεικόνιση των Α.Η.Σ και των ορυχείων της λεκάνης Πτολεμαΐδας –Αμυνταίου	9

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΕΙΚΟΝΕΣ	Σελίδα
Εικόνα 1 : Σύνθετες στρωματογραφικές στήλες του σχηματισμού Πτολεμαΐδας	7
Εικόνα 2 : Οι κύριες K και L XRF lines και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που τις προκαλούν	11
Εικόνα 3 : Διαγραμματική διάταξη των φασματομέτρων EDXRF και WDXRF	12
Εικόνα 4 : Μεθοδολογία της XRF	14
Εικόνα 5 : Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS	15
Εικόνα 6 : Όργανο ICP-MS – Inductively coupled plasma-mass-spectrometry	16



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΠΙΝΑΚΑΣ	Σελίδα
Πίνακας 1 :	
Όριο ανίχνευσης (D.L), Μέση σύσταση φλοιού (Crust. Av), Μέση σύσταση παγκόσμιων ανθράκων (W. Coal), Range από όλα τα πεδία (min-max), Μέση σύσταση από όλα τα πεδία (Average)	41
Πίνακας 2 :	
Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε λιγνίτες και μάργες όλων των πεδίων	44
Πίνακας 3 :	
Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων, τέφρας και LOI	55
Πίνακας 4 :	
Συντελεστής εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το World coal	59
Πίνακας 4α :	
Εμπλουτισμός δειγμάτων Cr, Ni και U	71