

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΝΤΑΡΛΑΓΙΑΝΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ

ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ ΤΟΥ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΚΡΑΤΙΚΩΝ ΥΠΟΤΡΟΦΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



**«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ
ΣΑΠΟΡΕΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΦΙΛΙΟΥΡΗ ΘΡΑΚΗΣ ΩΣ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΕΣ ΘΕΣΕΙΣ»**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2001

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΝΤΑΡΛΑΓΙΑΝΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ
ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ ΤΟΥ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΚΡΑΤΙΚΩΝ ΥΠΟΤΡΟΦΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ
ΣΑΠΟΡΕΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΦΙΛΙΟΥΡΗ ΘΡΑΚΗΣ ΩΣ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΕΣ ΘΕΣΕΙΣ»**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2001

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Βαβελίδης Μιχαήλ, Καθηγητής Α.Π.Θ**
- 2. Ελευθεριάδης Γεώργιος, Καθηγητής Α.Π.Θ**
- 3. Αρίκας Κυριάκος, Υφηγητής Πανεπιστήμιο του Αμβούργου**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Γεωγραφική τοποθέτηση.....	1
1.2. Σκοπός της εργασίας.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	5
2.1. Η μάζα της Ροδόπης.....	6
2.1.1. Μεταμόρφωση.....	7
2.2. Περιοδοποιητική ζώνη.....	7
2.2.1. Λιθοστρωματογραφία.....	8
2.2.2. Μεταμόρφωση και τεκτονική.....	10
2.2.3. Τριτογενείς εμφανίσεις και σχηματισμοί.....	12
2.2.4. Μεταλλοφόρες εμφανίσεις στη Περιοδοποιητική ζώνη στη Θράκη	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	15
3.1. Επιλογή των περιοχών δειγματοληψίας.....	15
3.2. Επιλογή του υλικού για ανάλυση.....	18
3.3. Προετοιμασία δείγματος και μέθοδοι έρευνας και ανάλυσης.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΓΕΝΙΚΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	27
4.1. Εισαγωγή.....	27
4.2. Περιεκτικότητα των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας σε βαρέα μέταλλα.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	37
6.1. Παράγοντες εδαφοποίησης.....	39
6.1.2. Τοπογραφία – ανάγλυφο περιοχής.....	39
6.1.3. Βιολογική δραστηριότητα.....	40
6.1.4. Η επίδραση του ανθρώπου.....	40
6.2. Διάπλαση του εδάφους και ταξινόμηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη.....	42
6.2.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία σχηματισμού του εδάφους.....	43
6.3. Βαρέα μέταλλα στα εδάφη.....	44
6.4. Περιβαλλοντικές συνέπειες.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	46
7.1. Αλληλεπιδράσεις τοξικών μετάλλων στα εδάφη.....	50
7.2. Συγκεντρώσεις τοξικών και βαρέων μετάλλων.....	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	62
8.1. Ταξινόμηση των ιζημάτων.....	70
8.2. Ορυκτολογική μελέτη.....	74
8.3. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων.....	84
	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή αποτελεί τη διατριβή ειδίκευσης μου για το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον» του τομέα ΟΠΚ, του τμήματος Γεωλογίας, του ΑΠΘ.

Σκοπό της εργασίας αποτελεί η μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στο Σαπόρεμα και το Φιλιούρη ποταμό στη Θράκη, λόγω φυσικών διεργασιών σε μεταλλοφόρες θέσεις. Λόγω της παρουσίας μεταλλοφοριών στην περιοχή κρίθηκε χρήσιμο να εξετασθεί η επιβάρυνση των ιζημάτων σε τοξικά και βαρέα μέταλλα. Επίσης, επειδή η συγκεκριμένη περιοχή αποτελεί στόχο εκμετάλλευσης χρυσού, που αν γίνει με τη μέθοδο της κύανωσης που συνήθως χρησιμοποιείται, μολύνει ιδιαίτερα το περιβάλλον αν δε χρησιμοποιηθεί σωστά, ήταν επιτακτικό να γίνει η εργασία ώστε να αποσαφηνιστεί το περιβαλλοντικό καθεστώς πριν την αρχή των εργασιών.

Επιθυμώ να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους με βοήθησαν στη περάτωση αυτής της διατριβής ειδίκευσης. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς τον Καθηγητή κ. Μ. Βαβελίδη για την ανάθεση του θέματος, για τις υποδείξεις του, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την επιστημονική βοήθεια και την αμέριστη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειας αυτής. Ευχαριστίες θέλω να υποβάλλω και στον Καθηγητή κ. Γ. Ελευθεριάδη για τις υποδείξεις, τη βοήθεια και το ενδιαφέρον του για την εξέλιξη της εργασίας. Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω τον Υφηγητή κ. Κ. Αρίκα του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου για τις υποδείξεις και την βοήθεια του, την συνεισφορά του στην υπαίθρια εργασία καθώς και για τις αναλύσεις στο αντίστοιχο τμήμα. Επίσης πρέπει να ευχαριστήσω τον υφηγητή κ. D. Goetz, του τμήματος εδαφολογίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου για την πολύτιμη βοήθεια του σε εδαφολογικά θέματα, στην υπαίθρια εργασία καθώς και για τη συμβολή του στην διενέργεια χημικών αναλύσεων. Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Α. Τσιραμπίδη για τις πολύτιμες υποδείξεις του και τον Καθηγητή κ. Καρακώστα για τη βοήθεια του σε μετεωρολογικά θέματα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Β. Μέλφο για την βοήθεια που μου προσέφερε κατά την υπαίθρια εργασία, για τη βιβλιογραφία, τις συζητήσεις, συμβουλές και τις πολύτιμες ανταλλαγές απόψεων κατά τη διάρκεια της διατριβής. Επίσης ευχαριστώ το τεχνικό προσωπικό του τμήματος εδαφολογίας και του ινστιτούτου ορυκτολογίας του πανεπιστημίου του Αμβούργου για τη διενέργεια των αναλύσεων μου. Ακόμη οφείλω να ευχαριστήσω το τεχνικό προσωπικό του τομέα ΟΠΚ για τη προετοιμασία των στιλπνών τομών και το προσωπικό του ηλεκτρονικού

μικροσκοπίου σάρωσης για τη διενέργεια των αναλύσεων. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στα μέλη του τομέα ΟΠΚ για την συμπαράσταση και βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου.

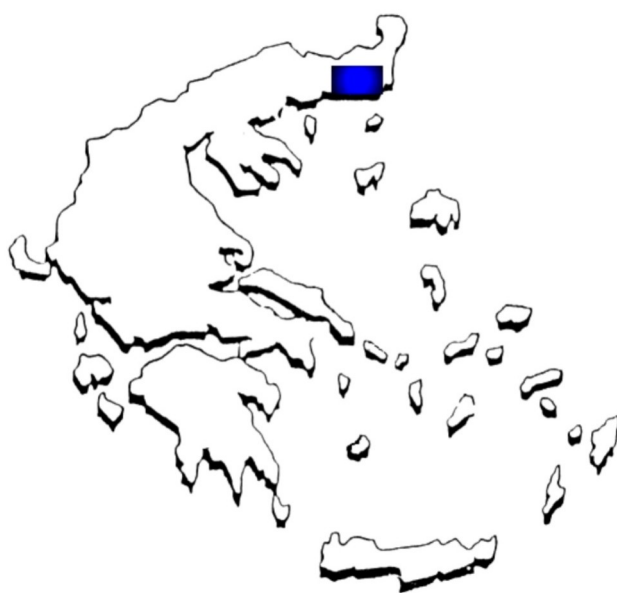
Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω και το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών του οποίου ήμουν υπότροφος, για την πολύτιμη οικονομική βοήθεια που μου παρείχε.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ στους γονείς μου, Ορέστη και Σόνια, για την υλική και ηθική συμπαράσταση τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου, στους οποίους αφιερώνω τη διατριβή αυτή.

1. Εισαγωγή

1.1 Γεωγραφική τοποθέτηση

Ο Φιλιούρης ποταμός και το Σαπόρεμα βρίσκονται στο ΒΑ άκρο της Ελλάδας, στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Θράκης (Σχ. 1). Ο Φιλιούρης είναι ο ποταμός που κατά την αρχαιότητα ήταν γνωστός ως Λίσσος, όνομα που χρησιμοποιείται και σήμερα. Το Σαπόρεμα είναι ρέμα που ξεκινάει ανατολικά των Σαπών, στο νομό Αλεξανδρουπόλεως και συνεχίζει προς ΝΔ, στο νομό Ροδόπης όπου εκρέει στον ποταμό Φιλιούρη, ο οποίος στη συνέχεια κινείται πιο νότια και καταλήγει στο Αιγαίο πέλαγος (Σχ.2).



Σχ. 1.

Γεωγραφική τοποθέτηση
της περιοχής μελέτης:

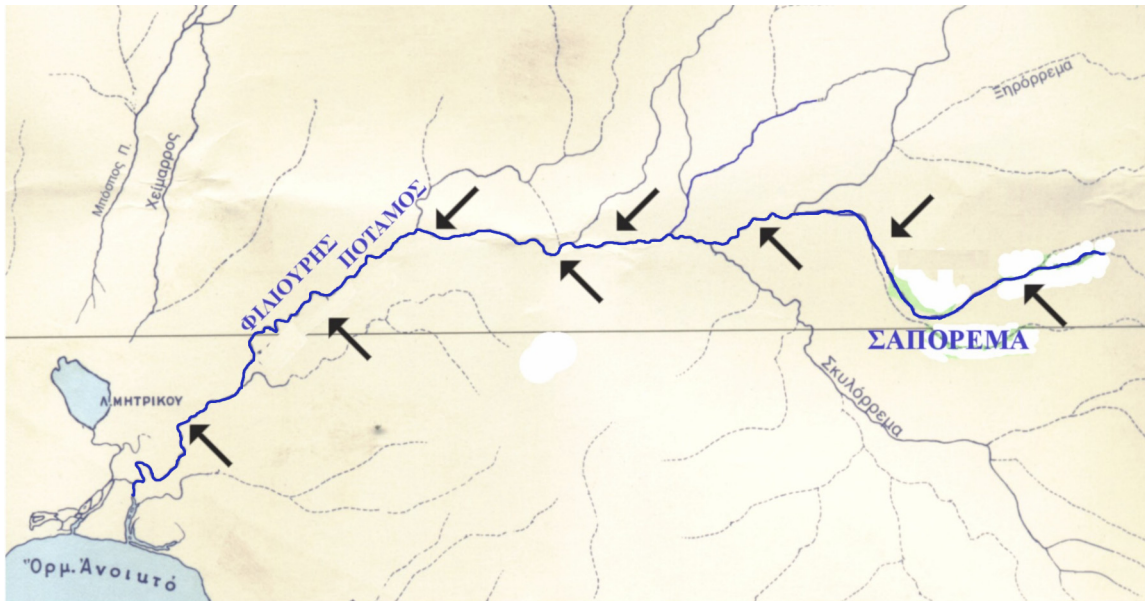


ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η περιοχή μελέτης ξεκινάει 5 km ανατολικά των Σαπών (Σαπόρεμα) κοντά στην περιοχή του Κώνου και συνεχίζει στον Φιλιούρη ποταμό, όπου και καταλήγει στη θάλασσα, 17.5 km νοτιοδυτικά των Σαπών (Σχ. 1,2,3). Η περιοχή που διασχίζει ο ποταμός Φιλιούρης ανήκει γεωτεκτονικά κυρίως στη Μάζα της Ροδόπης και κατά ένα μικρό τμήμα στην Περιροδοπική ζώνη με τις ενδιάμεσες λεκάνες τριτογενών ιζημάτων και μαγματικών – ηφαιστειακών πετρωμάτων, ενώ το Σαπόρεμα ανήκει στην Περιροδοπική ζώνη. Συγκεκριμένα ο Φιλιούρης διασχίζει τις Τεταρτογενείς αποθέσεις της πεδιάδας Σαπών – Κομοτηνής ενώ το Σαπόρεμα την επιθερμικά εξαλλοιωμένη ηφαιστειακή περιοχή, ανατολικά των Σαπών.

Από τη γεωμορφολογία της περιοχής παρατηρούμε ότι το ανάγλυφο είναι ιδιαίτερα έντονο στην περιοχή του Σαπορέματος. Στη συνέχεια και μετά τις

Σάπες εξομαλύνεται και εξελίσσεται σε λεκάνη η οποία αποτελείται από τις τεταρτογενείς αποθέσεις.



Σχ. 2.Λεκάνη απορροής του Σαπορέματος και Φιλιούρη ποταμού. (Τα βέλη δείχνουν το ποτάμιο σύστημα μελέτης).

1.2 Σκοπός της εργασίας.

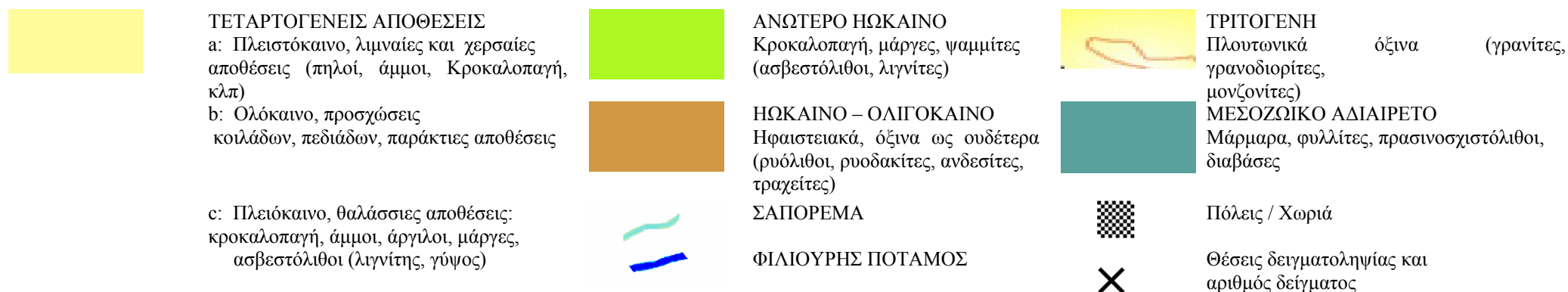
Η περιοχή μελέτης και ιδιαίτερα το Σαπόρεμα, επιλέχθηκε επειδή είναι πλούσια σε μεταλλεύματα ή μεταλλοφορίες, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν τύχει εκμετάλλευσης κατά το παρελθόν. Το συγκεκριμένο ρέμα όμως βρίσκεται σε μέρος όπου δεν έχουμε σύγχρονη εκμετάλλευση, αλλά μόνο ορισμένες θέσεις όπου έχει γίνει εξόρυξη μικρής έκτασης κατά την αρχαιότητα (Βαβελίδης 1999). Ένας άλλος λόγος είναι ότι ένα μέρος της περιοχής, την οποία διασχίζει και το Σαπόρεμα έχει επιλεγεί για μελλοντική εκμετάλλευση χρυσού από τις εταιρίες *ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΘΡΑΚΗΣ ΑΒΕΕ* και *ΧΡΥΣΩΡΥΧΕΙΑ ΘΡΑΚΗΣ ΑΜΒΕ*. Οι εταιρίες αυτές έχουν ήδη ολοκληρώσει το ερευνητικό στάδιο και σκοπεύουν να προχωρήσουν σε εξόρυξη. Για το λόγο αυτό κρίθηκε αναγκαίο να γίνει γεωχημική έρευνα στα ιζήματα των ρεμάτων της περιοχής, ώστε να εκτιμηθεί η κατάσταση που υπάρχει σήμερα πριν την εκμετάλλευση και η επιβάρυνση που θα ήταν πιθανόν να προκύψει από την μελλοντική εκμετάλλευση. Ακόμη, επειδή τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας είναι πλούσια σε μεταλλικά ορυκτά θα μπορέσουμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση τους στο γεωχημικό περιβάλλον των ποτάμιων συστημάτων. Ιδιαίτερα σημαντικό εδώ είναι να εξακριβωθεί αν και κατά πόσο τα ιζήματα στα ρέματα και τα ποτάμια της περιοχής έρευνας έχουν επηρεαστεί από τα πλούσια σε ιχνοστοιχεία και

μέταλλα γειτονικά πετρώματα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω έρευνες αν κριθεί σκόπιμο για περιβαλλοντικούς σκοπούς.

Επειδή την τελευταία δεκαετία έχει παρατηρηθεί αύξηση στη συγκέντρωση τοξικών μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα και νερά που βρίσκονται σε περιοχές άμεσης επιρροής από μεταλλοφόρα πετρώματα έχει αυξηθεί και το ενδιαφέρον για τη μελέτη τέτοιων περιοχών και ιδιαίτερα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την αποσάθρωση τέτοιων πετρωμάτων.

Παρόμοια εργασία έχει ήδη γίνει στην ευρύτερη περιοχή για το ρέμα Ειρήνη (Watzl 1998), που ρέει από την περιοχή της Κίρκης προς την Αλεξανδρούπολη, ενώ παράλληλα γίνεται και στο ρέμα μεταξύ Περάματος και Μεσημβρίας (Θράκης), από το πανεπιστήμιο του Αμβούργου. Οι εργασίες αυτές αποτελούν προσπάθεια για να αποσαφηνιστεί το περιβαλλοντικό καθεστώς που επικρατεί σήμερα και την ενδεχόμενη επιβάρυνση που θα υπάρξει από την μελλοντική εκμετάλλευση.

Είναι σημαντικό εδώ να αναφέρουμε ότι η ανθρωπογενής μόλυνση των εδαφών, των υδάτων και του αέρα μπορεί να προσδιοριστεί μόνο όταν στο φυσικό περιβαλλοντικό υπόβαθρο είναι γνωστή η περιεκτικότητα του σε ιχνοστοιχεία (ιδιαίτερα των μετάλλων). Έτσι η γνώση του φυσικού κύκλου αυτών των μεταλλικών στοιχείων και το μέγεθος των φυσικών αποθεμάτων τους είναι απαραίτητα για την κατανόηση και επίλυση μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών προβλημάτων, για τη διατήρηση της ισορροπίας στο φυσικό περιβάλλον και σημαντικά στην πρόληψη της μόλυνσης και στην εξυγίανση των ήδη προβληματικών εδαφών (Wedepohl 1991).



Σχ. 3. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής έρευνας με τους κύριους γεωλογικούς σχηματισμούς και τις θέσεις δειγματοληψίας.

2. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής έρευνας

Η περιοχή έρευνας ανήκει γεωλογικά στην τριτογενή λεκάνη μεταξύ του κρυσταλλικού υποβάθρου της μάζας της Ροδόπης και της Περιροδοπικής ζώνης. Και οι δύο ζώνες ανήκουν στις Εσωτερικές Ελληνίδες (Μουντράκης 1986). Η επαφή των δύο ζωνών θεωρείται τεκτονική (Παπαδόπουλος 1980, 1982).

Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης κυριαρχούν οι τεταρτογενείς αποθέσεις του Πλειστοκαίνου – Ολοκαίνου – Πλειοκαίνου, οι όξινοι ως ενδιάμεσοι ηφαιστειακοί σχηματισμοί του Ηωκαίνου – Ολιγοκαίνου, τα Τριτογενή όξινα πλουτωνικά πετρώματα και οι σχηματισμοί που ανήκουν στο αδιαίρετο Μεσοζωικό της Περιροδοπικής ζώνης (Σχ. 3).

Το Σαπόρεμα διασχίζει μία περιοχή που αποτελείται από ηφαιστειακά πετρώματα άκρως εξαλλοιωμένα. Στη συνέχεια και δυτικά των Σαπών ενώνεται με τον Φιλιούρη ποταμό που διασχίζει Τεταρτογενείς αποθέσεις.

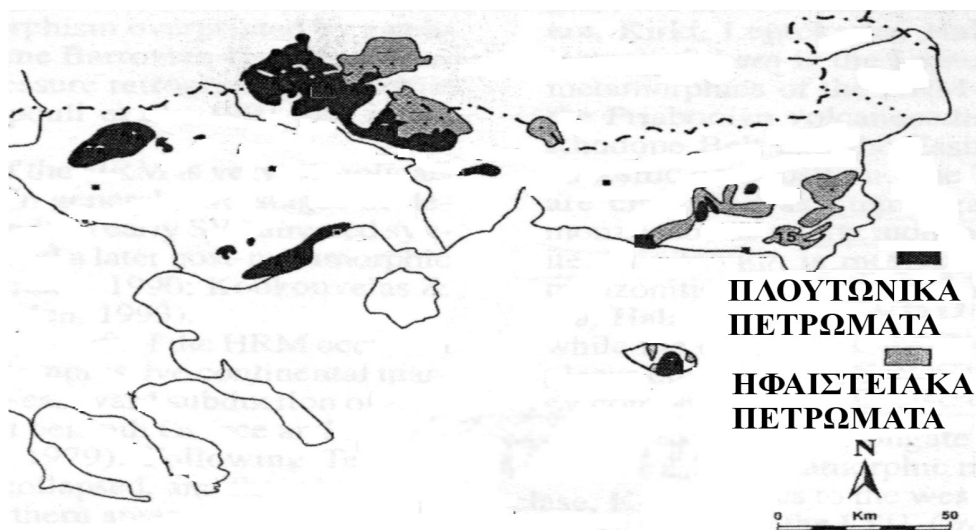


Σχ. 4. Γεωτεκτονικός χάρτης των Ελληνίδων ζωνών στην Β. Α. Ελλάδα (Mercier 1968, Kauffmann et al. 1976, Jacobshagen et al. 1978, Mountrakis et al. 1983)

2.1 Η μάζα της Ροδόπης

Το κρυσταλλοσχιστώδες της Ροδόπης αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα: γνεύσιους και σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, μάρμαρα και σιπολίνες. Γεωγραφικά στη Μάζα της Ροδόπης ανήκουν η Θράκη, η Θάσος, ένα τμήμα της Βουλγαρίας και η Α. Μακεδονία (με όριο τη γραμμή του Στρυμώνα). Στο δυτικό όριο η Σερβομακεδονική ζώνη επωθείται στη Μάζα της Ροδόπης (Boncev 1946, Kockel & Walter 1965, Koukouzas 1972). Σύμφωνα με τους Χατζηδημητριάδη & Κελεπερτζή (1984) και τους Karistineo & Sotiriades (1987) η Μάζα της Ροδόπης επωθείται πάνω στη Σερβομακεδονική ζώνη. Το βόρειο σύνορο είναι τεκτονική επαφή (ρήγμα Maritsa) με τη ζώνη Srednogorie στη Βουλγαρία (Kaufmann et al. 1976).

Ο Brunn (1956) πιστεύει ότι αποτελεί την εσωτερικότερη ισοπική ζώνη των ελληνίδων. Θεωρείται σαν σταθερό κρατονικό σύμπλεγμα της Ευρασιατικής ηπείρου (Dewey & Bird 1979, Dewey et al. 1973) ή της Γκοντβάνα (Sengor et al. 1984) και βρίσκεται μεταξύ ευκίνητων ορογενετικών ζωνών (Διναρίδες – Ελληνίδες και Καρπάθια – Βαλκανίδες).



Σχ. 5. Εμφανίσεις πλουτωνικών και ηφαιστειακών πετρωμάτων στην περιοχή της Θράκης και Ανατολικής Μακεδονίας (Christofides et al. 1998)

Πολύ σημαντική είναι η παρουσία όξινων και ενδιάμεσων πυριγενών πετρωμάτων, πλουτωνιτών και ηφαιστιτών (Σχ. 5). Οι πλουτωνίτες είναι κυρίως γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες και διορίτες. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι ρυόλιθοι, ανδεσίτες, δακίτες ενώ εμφανίζονται και

υποηφαιστειακά πετρώματα (δολερίτες). Η ηλικία των ηφαιστειακών πετρωμάτων και ορισμένων πλουτωνιτών (Ξάνθη, Μαρώνεια) είναι σύμφωνα με γεωχρονολογήσεις των πετρωμάτων (Μαράκης 1969, Durr et al. 1978, Innocenti et al. 1979, Liati 1986, Κυριακόπουλος 1987) Ηωκαινική – Ολιγοκαινική (25–50 εκ. χρ.).

2.1.1 Μεταμόρφωση

Με βάση τον διαφορετικό βαθμό μεταμόρφωσης στην Ανατολική Ροδόπη διακρίνονται δύο κύριες τεκτονικές ενότητες, (Μproskos 1987, 1988, 1989, Μπόσκος κ. α. 1986):

- κατώτερη τεκτονική ενότητα (ορθογνεύσιοι, εκλογιτικοί αμφιβολίτες, πηλιτικοί γνεύσιοι, μεταπηλίτες, υπερβασικά σώματα)
- ανώτερη τεκτονική ενότητα (μιγματιωμένοι πηλιτικοί γνεύσιοι, εκλογιτικοί αμφιβολίτες, μάρμαρα, οφειολοθική σειρά).

Η δεύτερη τεκτονική ενότητα επωθείται της πρώτης στο Ανατολικό μέρος της Ροδόπης. Σε αυτές τις ενότητες έχουν αναγνωριστεί τρία μεταμορφικά επεισόδια : α) μεταμόρφωση υψηλής πίεσης (Μproskos & Perdikatsis 1987), β) μεταμόρφωση ενδιάμεσων πιέσεων και τέλος γ) ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική φάση χαμηλής πίεσης (Μproskos 1987, 1988, 1989).

2.2 Περιοδοπική Ζώνη

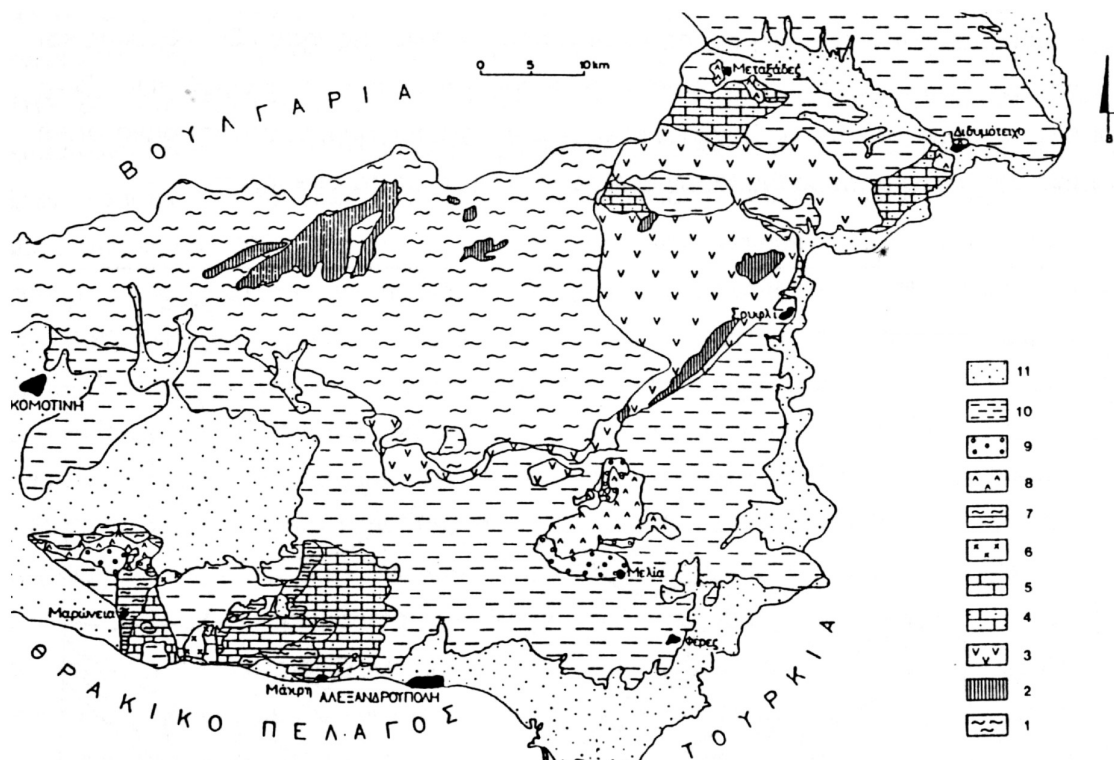
Πολλοί ερευνητές (Jaranov 1938, Boyanov et al. 1963, Kopp 1969, Kockel et al. 1971, Kauffmann et al. 1976, Boyanov & Trifonova 1978, Ivanov 1981, Παπαδόπουλος 1980, 1982) υποστηρίζουν ότι η Περιοδοπική Ζώνη αποτελείται από Άνω-Παλαιοζωικούς έως Μεσοζωικούς σχηματισμούς. Αποτελεί την εσωτερικότερη των Ελληνίδων ζωνών (Kauffmann et al. 1976) και στην Ελλάδα εκτείνεται από τη λίμνη Δοϊράνη, συνεχίζει ΝΑ μέχρι τη χερσόνησο της Σιθωνίας, στρέφεται ΒΑ και περικλείοντας τη Σερβομακεδονική Ζώνη και τη μάζα της Ροδόπης, καταλήγει ανατολικά του ποταμού Φιλιούρη και δυτικά του ποταμού Έβρου (Σχ. 4).

2.2.1 Λιθοστρωματογραφία

Η Περιοδοπική ζώνη έχει μελετηθεί εκτενώς, κυρίως όμως στο χώρο της Μακεδονίας (Kockel & Mollat, 1977) όπου περιλαμβάνει τρεις ενότητες:

- A) Ντεβέ Κοράν – Δουμπιά
- B) Μελισσοχωρίου – Χολωμόντα
- Γ) Άσπρης Βρύσης – Χορτιάτη

Στην περιοχή της Θράκης η Περιοδοπική χωρίζεται στις ενότητες Μάκρης και Δρυμού – Μελίας (Παπαδόπουλος 1980, 1982) (Σχ. 6).



Σχ. 6. Γεωλογικό σκαρίφημα της Δ. Θράκης

1-3 : Μάζα της Ροδόπης, 4-7 : ενότητα Μάκρης, 8-9 : ενότητα Δρυμού – Μελίας. 1. Κρυσταλλικό υπόβαθρο, 2. Μεταμορφωμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα, 3. Αμφιβολίτες – Σερπεντινίτες, 4. Ενότητα Μάκρης (αδιαίρετη), 5. Μεταϊζηματογενή πετρώματα, 6. Γάββροι – Μεταγάββροι – Σερπεντίνες, 7. Πρασινοσχιστόλιθοι, 8. Μεταηφαιστίτες και Μεταπυροκλαστικά, 9. Μεταϊζηματογενή πετρώματα, 10. Τριτογενές σύστημα, 11. Τεταρτογενές αδιαίρετο (Μαγκανάς 1988, Magganas et al. 1991)

Η ενότητα Μάκρης τοποθετείται γεωγραφικά δυτικά της Αλεξανδρουπόλεως και εκτείνεται ανατολικά μέχρι το όρος Ίσμαρος του νομού Ροδόπης. Επικάθεται ασύμφωνα πάνω από το κρυσταλλοσχιστώδες της Ροδόπης και αποτελείται από τη κατώτερη Μεταϊζηματογενή σειρά και την ανώτερη Μεταηφαιστειοϊζηματογενή σειρά (ή Πρασινοσχιστολιθική σειρά). Η Μεταϊζηματογενής σειρά έχει πάχος 300μ (Παπαδόπουλος 1980, 1982, Κουρής 1980) ή κατά τους Πομόνη – Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλο (1988) έχει πάχος μεγαλύτερο από 500μ. Η Μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά έχει πάχος 200 - 300μ (Cheliotis 1986, Μαγκανάς 1988, Magganas et al. 1991). Η κατώτερη σειρά αποτελείται από μάρμαρα, δολομίτες, ασβεστόλιθους, ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, χαλαζιακούς σερικιτικούς φυλλίτες, γραφιτικούς σχιστόλιθους, μεταγραφουβάκες και μετακροκαλοπαγή. Στα κατώτερα μέλη η σειρά αυτή αποτελείται από αδρόκοκκους κλαστικούς σχηματισμούς, όπως μετακροκαλοπαγή, μεταγραφουβάκες και μεταχαλαζίτες, που υποδηλώνουν μία φάση επίκλυσης και αποτελούν την κύρια ασυνέχεια με το κρυσταλλικό υπόβαθρο. Η υπερκείμενη Μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά αποτελείται από σχιστόλιθους (αλβιτικούς, χλωριτικούς, επιδοτικούς, ταλκικούς, ακτινολιθικούς, μαρμαρυγιακούς), πρασινοσχιστόλιθους και χαλαζίτες (Παπαδόπουλος 1980, 1982, Κουρής 1980, Πομόνη – Παπαϊωάννου και Παπαδόπουλος 1988, Magganas et al. 1991).

Η ηλικία των σχηματισμών της ενότητας Μάκρης προσδιορίστηκε βάσει απολιθωμάτων, από τους Μαράτο & Ανδρονόπουλο (1965α,β), από Περμοτριάδική μέχρι Ανώτερη Ιουρασική – Κάτω Κρητιδική στον ανώτερο ορίζοντα.

Άλλοι ερευνητές προτείνουν για την ενότητα Μάκρης στην περιοχή διαφορετικές ηλικίες: Tchoumatchenco (1985) Κατώτερο Κρητιδικό, Boyanov & Trifonova (1980) Μέσο ως Ανώτερο Ιουρασικό, Κουρής (1980) Ιουρασικό ως Κάτω Κρητιδικό, Παπαδόπουλος (1982) Τριαδικό – Άνω Ιουρασικό (αναφέρεται στη σειρά Μάκρης).

Η ενότητα Δρυμού – Μελίας αποτελείται από αργιλικούς σχιστόλιθους, αργιλικές βιτουμενούχες μάργες, ιζηματογενείς χαλαζίτες, χαλαζιακούς ψαμμίτες, γραουβάκες, κροκαλοπαγή και πυροκλαστικά (Μαράτος και Ανδρονόπουλος 1965β). Για το πάχος της σειράς οι Boyanov & Budurov (1979) αναφέρουν ότι είναι 350 – 500μ. ενώ ο Παπαδόπουλος (1982) την εκτιμά 800 – 900μ. Οι Πομόνη – Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος (1988) αναφέρουν ότι το πάχος είναι >900μ. και ότι η ενότητα Δρυμού – Μελίας βρίσκεται σε ασυμφωνία με την ενότητα Μάκρης (Σχ. 6,7).

Η ηλικία αυτής της ενότητας προσδιορίστηκε από τον Κουρή (1980) ως Ανώτερη Κρητιδική και τον Παπαδόπουλο (1980, 1982) ως Κρητιδική. Παλιότερες χρονολογήσεις έδειξαν για την ίδια ενότητα ηλικία Κατώτερο Λιθανθρακοφόρο (Wirth 1940) με βάση τα απολιθώματα. Οι Mitzopoulos & Trikkalinos (1937) πρότειναν Παλαιοζωική ηλικία. Ο Τρικαλινός (1954) αργότερα προτείνει με βάση ένα Αμμωνίτη Άνω Ιουρασική ηλικία ενώ οι Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965γ) Ηώκαινική και τέλος ο Kopp (1965) Άνω Λιασική – Κάτω Δογγερική.

2.2.2 Μεταμόρφωση και τεκτονική

Στο τμήμα της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη παρατηρούνται συνθήκες παραμόρφωσης και μεταμόρφωσης, που συνδέονται με ορογενετικές κινήσεις και υδροθερμική δράση (Μαγκανάς 1988). Σύμφωνα με τους Μαράτο & Ανδρονόπουλο (1965α,β) οι σχηματισμοί της ενότητας Μάκρης έχουν υποστεί μια ασθενή έως μέτρια μεταμόρφωση. Η ανώτερη μεταφαιστειοϊζηματογενής σειρά αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα μέχρι και την πρασινοσχιστολιθική φάση. Η πρασινοσχιστολιθική φάση παρουσιάζει δύο υποφάσεις σύμφωνα με τους Κουρή (1980) και Παπαδόπουλο (1982):

- χαλαζία - αλβίτη - μοσχοβίτη - χλωρίτη
- χαλαζία – χλωρίτη – επιδότου – βιοτίτη.

Οι Papadopoulos et al. (1989) πιστεύουν ότι τα πετρώματα σχηματίστηκαν κάτω από συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας (350°C). Ο Μαγκανάς (1988) προτείνει ότι η μεταϊζηματογενής σειρά έχει υποστεί μια πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση και η πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση έγινε κάτω από πίεση (~2kb) και θερμοκρασία (300-475 °C)

Ο Cheliotis (1986) προτείνει για την ενότητα Μάκρης χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση, ενώ για την ενότητα Δρυμού – Μελίας χαμηλού βαθμού υδροθερμική μεταμόρφωση στα ηφαιστειακά πετρώματα. Ο Μαγκανάς (1988) προτείνει για αυτά θερμοκρασίες μεταμόρφωσης 220 – 350°C και πιέσεις 1 – 4kb.

Στις ενότητες της Περιοδοπικής Ζώνης παρατηρούνται πλήθος βασικών, υπερβασικών και οξινοτέρων πλουτωνιτών. Αυτά έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση (Cheliotis 1986).

Για τη τεκτονική της Περιοδοπικής οι Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965α,β) αναφέρουν την ύπαρξη ομαλών πτυχών με άξονα πτύχωσης BA-BBA και ρηγμάτων με διεύθυνση BΔΔ-NAA και σχεδόν κατακόρυφη κλίση. Οι Κωνσταντινίδης κ.α. (1983) αναφέρουν επίσης πτυχές με άξονα πτύχωσης BA-BBA και κλίση Α-Δ, και τρία συστήματα τεκτονικών διαρρήξεων με διευθύνσεις BBD-NNA, BBA-NNΔ, Α-Δ. Για τις κύριες διευθύνσεις των ρηγμάτων οι Kondopoulou & Pavlides (1990) υποστηρίζουν ότι είναι BBD-NNA, BA-NΔ και Α-Δ. Τέλος οι Boyanof & Trifonova (1978) προτείνουν για την περιοχή δύο τεκτονικά γεγονότα, το πρώτο στο Παλαιό – κιμμερίδιο και το δεύτερο που συνοδεύτηκε από μαγματισμό στο Νέο – κιμμερίδιο.

2.2.3 Τριτογενείς εμφανίσεις και σχηματισμοί

Σε όλη την περιοχή της Θράκης σχηματίστηκαν πλουτωνικά και ηφαιστειακά πετρώματα, ως αποτέλεσμα της έντονης μαγματικής δραστηριότητας που έλαβε χώρα κατά το Τριτογενές (Ρεντζεπέρης 1956, Sideris 1973, Foose & Manheim 1975, Χριστοφίδης 1977, Innocenti et al. 1984, Soldatos & Christofides 1986, Eleftheriadis 1987, Eleftheriadis et al. 1987a/b, Κυριακόπουλος 1987, Del Moro et al. 1988, Sklavounos & Kassoli-Fournaraki 1989, Christofides 1990, Christofides et al. 1990, Eleftheriadis 1990). Τα ιζήματα στην περιοχή έρευνας προέρχονται κυρίως από σχηματισμούς αυτής της ηλικίας.

Στη λεκάνη Κίρκης – Αισύμης – Φερρών – Λευκίμης η ηφαιστειακή δραστηριότητα εντοπίζεται με μορφή υποθαλάσσιων εκχύσεων λάβας, δακτιτικής σύστασης, που διήρκησε από το Λουτήσιο ως το Πριαμπόνιο (Παπαδόπουλος 1980, 1982). Η ηφαιστειακή δράση συνεχίστηκε μέχρι και το Ολιγόκαινο με την παρουσία ανδεσιτικών, δακτιτικών και ρυολιθικών πετρωμάτων (Eleftheriadis et al. 1987b).

Κατά τους Μαράτο & Ανδρονόπουλο (1977) στη λεκάνη Ορεστιάδας – Πετρωτών εμφανίζονται ηφαιστειακοί τόφφοι, ηλικίας Ηωκαίνου.

Στη λεκάνη ανατολικά της Μαρώνειας όπου εντοπίζεται το τεκτονικό βύθισμα των Πετρωτών εντοπίζονται πυροξενικοί ανδεσίτες, σωσονιτικοί ανδεσίτες, δακτιτικές λάβες και διάφοροι ηφαιστειακοί τόφφοι ηλικίας Μέσου Ολιγοκαίνου (Frass et al. 1990). Αυτή η δράση συνεχίστηκε μέχρι και το Μέσο Ολιγόκαινο και αντιπροσωπεύεται από πετρώματα δακτιτικής – ρυοδακτιτικής, ανδεσιτικής και ρυολιθικής σύστασης (Ρεντζεπέρης 1956, Fytikas et al. 1984).

Στην περιοχή επίσης υπάρχουν και πολλά τριτογενή πλουτωνικά πετρώματα που διεισδύουν στην Περιοδοπική Ζώνη και στη μάζα της

Ροδόπης. Εμφανίσεις πλουτωνικών πετρωμάτων εντοπίζονται ακόμη στις περιοχές όπως Ξάνθη, Ελατιά, Μαρώνεια, Λεπτοκαρυά-Κίρκη, Τρεις Βρύσες, Χαλάσματα, Παρανέστι, Κασσιτερά και Σαμοθράκη. Πολλοί συγγραφείς ασχολήθηκαν με αυτές τις μαγματικές εμφανίσεις (Δαβή 1963, Σιδέρης 1975, Χριστοφίδης 1977, Soldatos & Christofides 1986, Eleftheriadis et al. 1987a, b, Κυριακόπουλος 1987, Del Moro et al. 1988, Maltezou & Brooks 1989, Sklavounos & Kassoli-Fournaraki 1989, Christofides 1990, Christofides et al. 1990, Δορυφόρου 1990, Μέλφος 1995). Οι Del Moro et al. (1988) συσχετίζοντας ορισμένες από τις ανωτέρω εμφανίσεις διαπίστωσαν σύσταση που κυμαίνεται από χαλαζιακούς γάββρους μέχρι γρανοδιορίτες, με τους χαλαζιακούς μονζονίτες να υπερτερούν. Οι προαναφερόμενοι συγγραφείς προτείνουν για τους πλουτωνίτες με βάση ραδιοχρονολογήσεις Άνω Ολιγοκαινική ηλικία.

2.2.4 Μεταλλοφόρες εμφανίσεις στην Περιοδοπική ζώνη στη Θράκη

Οι τριτογενείς λεκάνες και οι πλούσιες σε ηφαιστειακούς σχηματισμούς περιοχές στη Θράκη έχουν αναγνωριστεί σαν πιθανή ζώνη πολυμεταλλικών, επιθερμικών, ηφαιστειοϊζηματογενών διάσπαρτων, σκαρν, πορφυριτικών και φλεβικών μεταλλοφοριών πλούσιων σε Au ή και Ag (Arikas 1981, Vavelidis et al. 1989, 1990, Arvanitidis et al. 1989, Voudouris 1993, Μέλφος 1995, Arikas & Voudouris 1998, Skarpelis et al. 1999, Skarpelis & Voudouris 2000). Οι μεταλλοφορίες είναι συνδεδεμένες με τον τριτογενή μαγματισμό του Β. Αιγαίου και αποτελούν μέρος της μεταλλογενετικής ζώνης Pb – Zn και Sb – Cu – Mo που εκτείνεται στην Β. Ελλάδα (Arikas & Voudouris 1998, Melfos et al. 2002) Γιουγκοσλαβία, Βουλγαρία και στην περιοχή της Τουρκίας (Jankovic 1977, 1997, Singer & Manchev 2000).

Στην περιοχή Κώνου – Κασσιτερών εντοπίζονται μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu και επιθερμικού Au υψηλής και χαμηλής θείωσης, πλούσιες σε Ag και βασικά μέταλλα. Χημικές αναλύσεις σε επιθερμικά εξαλλοιωμένα πετρώματα έδωσαν περιεκτικότητες σε Cu ως 419 ppm, Zn ως 321 ppm, Pb ως 1075 ppm, Ag ως 9 ppm και Au ως 14 ppm (Voudouris 1993). Οι μεταλλοφορίες αυτές συνδέονται σύμφωνα με τον Voudouris (1993) με τριτογενή ασβεσταλκαλικά μαγματικά πετρώματα όξινης ως ενδιάμεσης σύστασης. Στην περιοχή κυριαρχούν ηφαιστειακά πετρώματα (λάβες και πυροκλαστίτες) ανδεσιτικής ως δακιτικής σύστασης και υποηφαιστειακά πετρώματα μονζοδιοριτικής και διοριτικής σύστασης. Έχουν παρατηρηθεί ζώνες εξαλλοίωσης όπως πυριτική, προχωρημένη αργιλική, αργιλική – σερικιτική, σερικιτική, αλβιτική – καλιούχος,

σερικιτική – χλωριτική και προπυλιτική (Voudouris 1993, 1997, Arikas & Voudouris 1998). Στην περιοχή έχουν εντοπιστεί ορισμένες στοές αλλά δεν μπορούν να χρονολογηθούν ακριβώς λόγω κατακρημνίσεων, και αφορούν πιθανώς εκμετάλλευση χρυσού και αργύρου (Βαβελίδης κ.α. 1999, Βαβελίδης κ.α. 2001).

Μεταλλοφόρες εμφανίσεις υπάρχουν και στα μεταμορφωμένα πετρώματα στις περιοχές Αμπερντίν, Μπάικο (Fe, Cu) και Αισύμη (Fe, Cu, Zn, Pb) και συνδέονται με την υποθαλάσσια ηφαιστειότητα του Παλαιοζωικού (Arvanitides & Constantinides 1989, Filippidis 1992, Filippidis et al. 1993). Επίσης μεταλλοφορίες μεικτών θειούχων, που συνδέονται όμως με την τριτογενή ηφαιστειότητα, εντοπίζονται στις περιοχές Κίρκης και Αισύμης (Bitzios 1973, Katirtzoglou 1986, Vavelidis et al. 1989, Michailidis et al. 1989, Arvanitidis et al. 1989). Στην περιοχή της Κίρκης και συγκεκριμένα στη θέση Παγώνη Ράχη, εντοπίζεται επίσης πορφυρική μεταλλοφορία Cu – Mo μέσα σε δακτιοανδευσιτικό πορφύρη (Arikas 1979, 1981, 1991). Περιφερειακά της Παγώνης Ράχης είναι οι ρηγματογενείς εμφανίσεις του Αγίου Φιλίππου και Αχλά Ταρλά.

Στην περιοχή της Ξυλαγανής, και συγκεκριμένα στην τοποθεσία Μυλόρεμα, εντοπίζεται στρωματέγκλειστη μεταλλοφορία Fe – Cu – (Zn – Pb), μέσα σε Μεσοζωικά πετρώματα (Μέλφος 1995).

Στην περιοχή της Μαρώνειας, του νομού Ροδόπης, μέσα στον τριτογενή πορφυριτικό μικρογρανίτη εντοπίζεται μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu – Mo (Μέλφος 1995). Η περιοχή περικλείεται από μεταμορφωμένα Μεσοζωικά πετρώματα της Περιοδοπικής ζώνης.

Ακόμη μεταλλοφορία Mo έχουμε στην περιοχή Μελίτενας του νομού Ροδόπης μέσα σε Τριτογενείς υποηφαιστειακές διεισδύσεις, τραχειοανδευσιτικής – γρανιτικής σύστασης (Filippidis et al. 1986, Μέλφος κ.α. 2001).

3. Δειγματοληψία και Μέθοδοι Έρευνας

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης έγινε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον» του τμήματος Γεωλογίας και εκπονήθηκε στον τομέα ΟΠΚ του ΑΠΘ. Η εργαστηριακή έρευνα που αφορά χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο ICP, XRF και AAS καθώς και η ακτινογραφική μελέτη με τη μέθοδο XRD έγιναν στο πανεπιστήμιο του Αμβούργου στα πλαίσια του προγράμματος SOCRATES. Η υπαίθρια έρευνα και η συλλογή δειγμάτων έγιναν κατά τους μήνες Μάιος – Νοέμβριος του 1999 με την καθοδήγηση και την βοήθεια του επιβλέποντος Καθηγητή Μ. Βαβελίδη, του Καθηγητή Γ. Ελευθεριάδη, του Υφηγητή Κ. Αρίκα του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου Γερμανίας και του Υφηγητή D. Goetz, του τμήματος Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου Γερμανίας.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε κατά μήκος του Σαπορέματος (Φωτ. 1) και του ποταμού Φιλιούρη μέχρι τις εκβολές του στη θάλασσα σε θέσεις όπου ήταν δυνατό, σκόπιμο και χρήσιμο για τους στόχους της εργασίας. Η δειγματοληψία στην περιοχή του Σαπορέματος είναι πιο πυκνή, ενώ στον Φιλιούρη πιο αραιή, αφενός λόγω αντικειμενικών προβλημάτων (χωριά, καλλιέργειες, ανθρωπογενείς επιδράσεις) και αφ' ετέρου γιατί πρωταρχικός στόχος είναι η εικόνα που επικρατεί μέσα στο Σαπόρεμα γιατί διασχίζει την μεταλλοφόρο επιθερμική περιοχή (Φωτ. 2). Επίσης, ο υπολογισμός της διασποράς και συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στον Φιλιούρη ποταμό δεν απαιτεί τόσο πυκνή δειγματοληψία (Σχ. 3).

Η δειγματοληψία έγινε στα ιζήματα της περιοχής έρευνας, από τα πρηνή των ρεμάτων και σε μικρό ύψος από την κοίτη (Φωτ. 3,4,5,6,7). Σκοπός του τρόπου αυτού δειγματοληψίας είναι να μη συλλεχθούν τα πιο πρόσφατα ιζήματα, αλλά αυτά που έχουν υποστεί διεργασίες εδαφοποίησης ώστε να παρουσιάζουν τη πραγματική συγκέντρωση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία στο ίζημα. Στις θέσεις αυτές υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος απόθεσης των μετάλλων και δεν παρασύρονται συνέχεια από το τρεχούμενο νερό.

3.1 Επιλογή των περιοχών δειγματοληψίας

Τα ιζήματα των ποταμών αποτελούν θέσεις απόθεσης βαρέων μετάλλων επειδή τα συγκρατούν για ικανό χρονικό διάστημα ώστε να καθιζάνουν και στη συνέχεια να αποτελέσουν στοιχεία της σύστασης τους. Σε σύγκριση με το τρεχούμενο νερό, η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα των ιζημάτων είναι πολλαπλάσια (Förstner & Müller 1974). Επειδή



Φωτ. 1. Περιοχή Σαπορέματος



Φωτ. 2. Σαπόρεμα. Διακρίνονται οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις (λευκό χρώμα) των ηφαιστειακών πετρωμάτων.



Φωτ. 3. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (26)
από τα πρανή της κοίτης του Φιλιούρη



Φωτ. 4. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (36)
από τα πρανή της κοίτης του Φιλιούρη



Φωτ. 5. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (8)
από τα πρανή της κοίτης του Σαπορέματος



Φωτ. 6. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (11)
από τα πρανή της κοίτης του Σαπορέματος

σε πολλές περιπτώσεις τα δείγματα προέρχονται από διαφορετικούς ορίζοντες, έχουμε τη δυνατότητα να υπολογίσουμε την επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα του κάθε ορίζοντα ξεχωριστά.

Η επιλογή των θέσεων για τη συλλογή δειγμάτων έγινε υπό το πρίσμα της δημιουργίας μιας συνεχούς και πλήρους σειράς δεδομένων, κατά μήκος όλου του Σαπορέματος και του Φιλιούρη ποταμού (Σχ.3). Ιδιαίτερα των ιζημάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία κατά τη μεταφορά και απόθεση τους από το ίδιο το ποτάμιο σύστημα. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αναγνωριστούν οι επιβαρημένες και μη περιοχές. Όπως προαναφέραμε η συλλογή έγινε κατά κύριο λόγο από τα πρηνή, και όπου αυτό δεν ήταν δυνατό ή δεν κρινότανε σκόπιμο, έγινε από την κοίτη του ποταμού ή και τις αναβαθμίδες, που αποτελούν παλιότερες θέσεις ροής του ποταμού (Σχ. 8).



Σχ. 8. Προφίλ του ποτάμιου συστήματος με τις κύριες θέσεις δειγματοληψίας

3.2 Επιλογή του υλικού για ανάλυση

Η επιλογή των θέσεων, του υλικού και του αριθμού των δειγμάτων έγινε έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές της περιοχής και ουσιαστικές για τη μελέτη της επιβάρυνσης του Σαπορέματος και του Φιλιούρη σε βαρέα μέταλλα.

Ο τρόπος συλλογής των δειγμάτων και η επιλογή τους έγιναν με βάση τον οδηγό εδαφολογίας, AG BODENKUNDE (1982) και ιδιαίτερα τις υποδείξεις του Υφηγητή D. Goetz. Συλλέχθηκαν συνολικά 41 δείγματα: 30 δείγματα σλλέχθηκαν από τα πρηνή (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 35, 38, 39, 40) και 11 είναι από την κοίτη του Φιλιούρη (20, 22, 23, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 41). Οι αριθμοί των δειγμάτων αναφέρονται στη θέση δειγματοληψίας όπως αυτή σημειώνεται στο σχήμα 3.

Η συλλογή έγινε με σπάτουλα, φτυάρι και όπου ήταν απαραίτητο με τη χρήση σκαπάνης. Κατά κανόνα γινότανε απομακρυνση του λεπτού επιφανειακού στρώματος πάχους 5 – 10εκ. που σε ειδικές περιπτώσεις έφτανε και τα 25εκ. από τα πρανή (φωτ.7, 8). Αν ήταν αναγκαίο διαχωρίζονταν τα στρώματα του εδάφους, και γινόταν συλλογή υλικού, από κάθε ορίζοντα, βάρους περίπου 500γρ.. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε το υλικό να είναι καθαρό από ρίζες, μικρά φυτά ή οτιδήποτε θα αλλοίωνε τη σύσταση του.



Φωτ. 7. Θέση και τρόπος δειγματοληψίας (19) από τα πρανή της κοίτης του Σαπορέματος

Για τη λήψη δειγμάτων ιζήματος απευθείας από την κοίτη του ποταμού, ανοιγόταν μικρός λάκκος από όπου και συλλέγονταν πάλι ποσότητα ιζήματος βάρους 500γρ.. Σκοπός ήταν όπως αναφέρθηκε να αποφευχθούν τα πολύ πρόσφατα υλικά, επειδή αυτά δεν αντανακλούν τη μέση περιεκτικότητα του ποταμού, αλλά μπορεί να είναι παροδικά και τυχαία.

Γενικά, για κάθε δείγμα αφαιρούνταν ανώτερο στρώμα που περιείχε το οργανικό υλικό και μαζί κάθε άλλο φερτό ή τυχαία ευρισκόμενο υλικό.



Φωτ. 8. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (12) από τα πρανή της κοίτης του Σαπορέματος



Φωτ. 9. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (22) σε σύγχρονη αναβαθμίδα, από την κοίτη του Φιλιούρη ποταμού



Φωτ. 10. Τρόπος και θέση δειγματοληψίας (37) κοντά στην κοίτη του Φιλιούρη ποταμού, με άνοιγμα μικρού λάκου

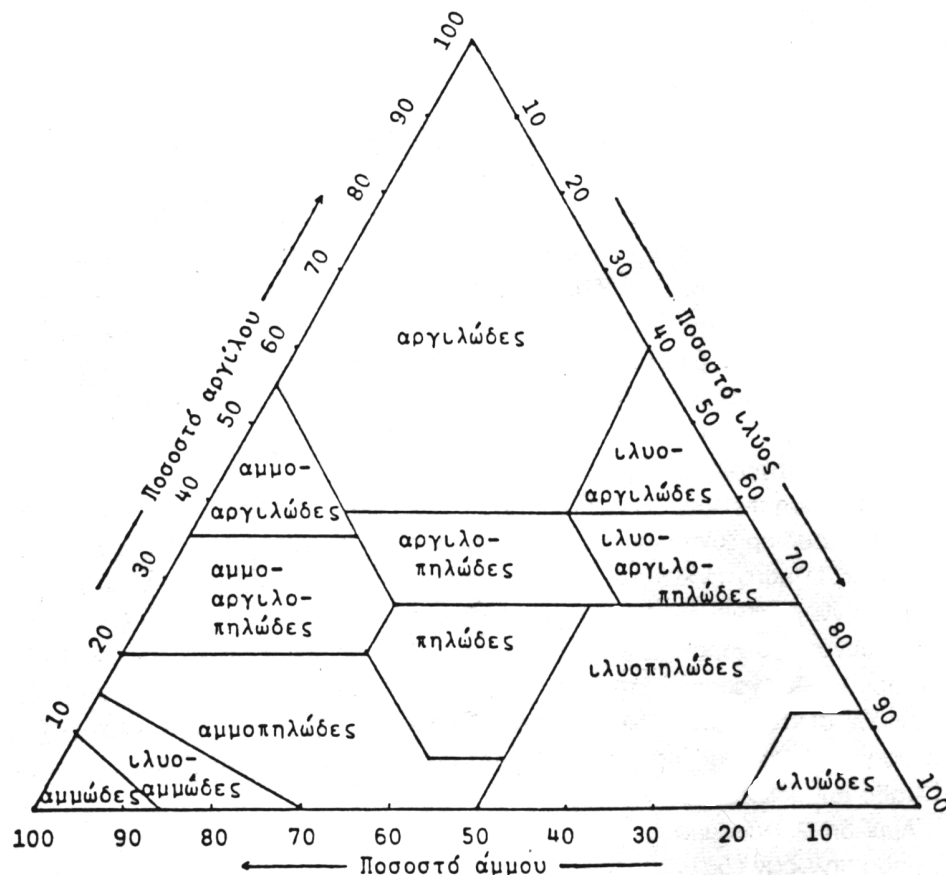
Για τη δειγματοληψία των αναβαθμίδων ανοίγονταν λάκκος βάθους 5 ως 25εκ. έως ότου έρθουν στην επιφάνεια τα ιζήματα της παλιάς κοίτης του ποταμού τα οποία δεν έχουν επηρεαστεί από νέες αποθέσεις (Φωτ. 9, 10).

3.3 Προετοιμασία δείγματος και μέθοδοι έρευνας και ανάλυσης

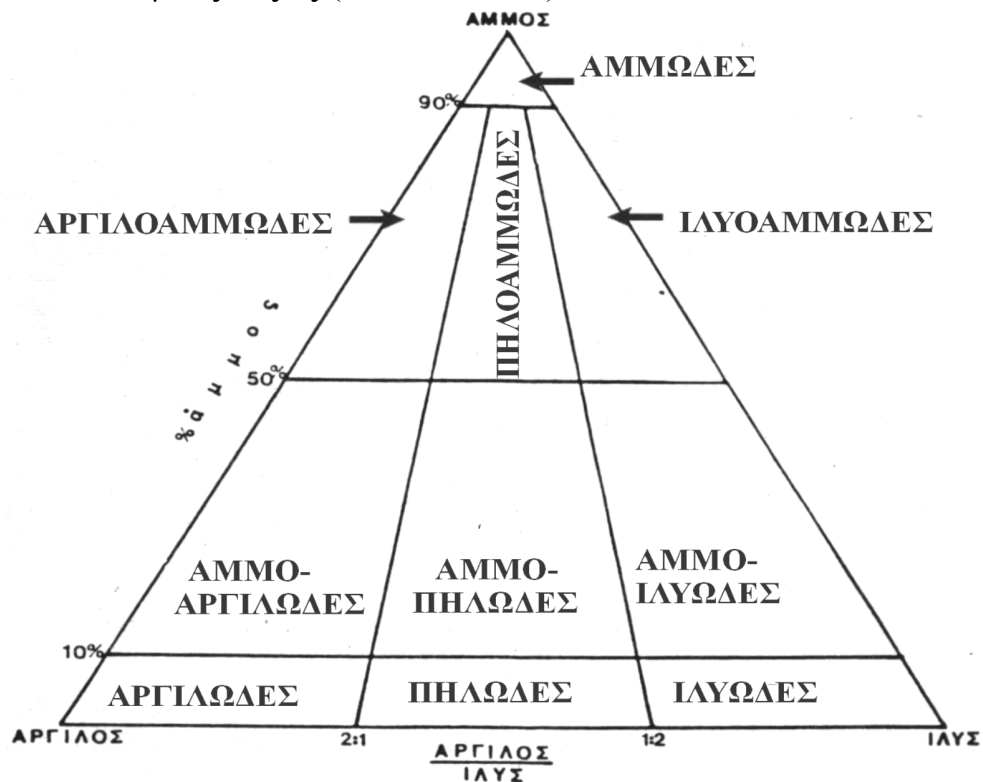
Η πρώτη φάση προετοιμασίας των δειγμάτων αφορούσε την απομάκρυνση της φυσική υγρασίας. Για το σκοπό αυτό, τα συλλεχθέντα δείγματα αφού καταγράφηκαν, τοποθετήθηκαν σε πλαστικά κουτιά προκειμένου να ξηρανθούν σε θερμοκρασία δωματίου για χρονικό διάστημα, περίπου 7 ημερών. Στη συνέχεια, αφού έφτασαν στην επιθυμητή κατάσταση, κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο μύλο με στόχο τη μηχανική αποσυσσωμάτωση. Το κονιοποιημένο πλέον υλικό τοποθετήθηκε σε ειδικά πλαστικά μπουκάλια.

Για την ταξινόμηση των ιζημάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι. Για να υπολογιστεί ακόμη η επί τοις εκατό αναλογία κάθε μέλους, άμμος-ιλύς-άργιλος, και να χαρακτηριστεί το κάθε δείγμα χρειάστηκε να γίνει μια σειρά διεργασιών. Μετά την πρώτη φάση της προετοιμασίας, όπως προαναφέρθηκε, για κάθε δείγμα ακολουθήθηκε διαδικασία για το διαχωρισμό των συστατικών τους.

Ο διαχωρισμός έγινε με κοσκίνισμα. Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πλέγμα διαμέτρου 125 μ m για την κατακράτηση της άμμου, διαμέτρου 5 μ m για την κατακράτηση της ιλύος και του υλικού που διέρχεται αποτελεί την άργιλο. Ο διαχωρισμός αυτός έγινε γιατί τα εδάφη ανάλογα με το ποσοστό άμμου, ιλύος και αργίλου που περιέχουν και που προσδιορίζεται με μηχανική ανάλυση, κατατάσσονται σε ιστολογικές τάξεις (S.S.D.S. 1993) (Σχ. 9). Από την προβολή σε αυτό το διάγραμμα προκύπτουν τρεις κύριες κατηγορίες: τα αμμώδη εδάφη, τα πηλώδη εδάφη και τα αργιλώδη εδάφη. Η κάθε ομάδα χαρακτηρίζεται από το ποσοστό της επί μέρους αναλογίας του κάθε μέρους (άμμος, ιλύς, άργιλος) και το έδαφος που ανήκει σε κάθε ομάδα παρουσιάζει τις ανάλογες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Επίσης, τα ιζήματα ταξινομούνται με βάση την εκατοστιαία αναλογία τους σε άμμο, ιλύ και άργιλο (Σχ. 10) κατά Folk et al. (1970).



Σχ. 9. Σύστημα Τριγωνικών Συντεταγμένων για την κατάταξη των εδαφών σε ιστολογικές τάξεις (S.S.D.S. 1993).



Σχ. 10. Ταξινόμηση ιζημάτων χωρίς την παρουσία κροκαλών (Folk et al. 1970)

Οι αναλύσεις για τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων έγιναν στο πανεπιστήμιο του Αμβούργου Γερμανίας. Η εργαστηριακή έρευνα περιελάμβανε, ακτινογραφική εξέταση (XRD) για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και χημική ανάλυση των κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με τις μεθόδους φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP – OES), φασματομετρίας φθορισμού ακτινών X (XRF) και φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Επιπλέον, για την εξακρίβωση της ορυκτολογικής σύστασης έγινε μελέτη σε πολωτικό και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στο Τμήμα Γεωλογίας του ΑΠΘ.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης αναλύθηκαν συνολικά 41 δείγματα με τη μέθοδο φασματομετρίας φθορισμού ακτινών X. Το κονιοποιημένο υλικό προπαρασκευάστηκε κατάλληλα και παραδόθηκε για ανάλυση στο εργαστήριο γεωχημείας του τμήματος Γεωεπιστημών του Πανεπιστημίου Αμβούργου. Οι αναλύσεις έγιναν σε μηχανήμα τύπου Philips, Automatic Sequential Spectrometer PW1480 (Φωτ. 11).

Για τον προσδιορισμό σε ppm των ιχνοστοιχείων Ga, Nb, Zr, Y, Th, U, La, Ce, Nd, Co, V, S και Rb χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας φθορισμού ακτινών X (XRF). Με την ίδια μέθοδο υπολογίστηκε και η αναλογία (% κ.β.) των οξειδίων (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) που συμμετέχουν στη χημική σύσταση των ιζημάτων καθώς και η απώλεια πύρωσης LOI (H_2O^+ , H_2O^- και CO_2).

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς τα ιχνοστοιχεία τους και με την μέθοδο της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP – OES). Τα αποτελέσματα που πήραμε από τη χρήση αυτής της μεθόδου αφορούν τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ppm στα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr, Ba.

Για να αναλυθούν τα δείγματα και με τη μέθοδο της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP – OES) χρειάστηκε να υποστούν χημική κατεργασία όπως προτείνεται από τους Stoeppler & Nürnberg (1984) με στόχο την απομάκρυνση των μη μεταλλικών στοιχείων. Αρχικά, από κάθε δείγμα ζυγίστηκαν 150 mg, σε ζυγό ακριβείας 0,01 mg. Στη συνέχεια προστέθηκαν 6 ml 65% HNO_3 και το διάλυμα θερμάνθηκε στους 110°C για 5 ώρες. Ακολούθως προστέθηκαν 0,3 ml 40% Hf και το διάλυμα παρέμεινε στους 110 °C για 10 – 11 ώρες. Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 ml H_2BO_3 και πάλι θερμάνθηκαν στους 110 °C για 1-2 ώρες. Ακολούθως στο διάλυμα προστέθηκαν 11,7 ml νερό διπλά απιονισμένο. Τέλος στο όλο διάλυμα έγινε διήθηση με διηθητικό χαρτί διαμέτρου 110 mm και το διήθημα τοποθετήθηκε σε ειδικές φιάλες για να γίνει η μέτρηση. Σκοπός της χημικής κατεργασίας είναι να απομακρυνθεί το αδιάλυτο υλικό

(κυρίως πυριτικό και άμορφο υλικό) ώστε το διήθημα να περιέχει μόνο τα μέταλλα.

Ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για αυτό το σκοπό είναι τύπου PERKIN ELMER – Optima 3000 (Φωτ. 12). Στην αρχή της μέτρησης το μηχάνημα ρυθμίστηκε με βάση 2 πρότυπα (GSD-5, GSD-8) κατάλληλα για αυτού του είδους τις αναλύσεις και ανά 7-8 δείγματα χρησιμοποιήθηκαν φιάλες, με περιεχόμενο μόνο διάλυμα χωρίς την παρουσία ιζήματος, για να ελέγχεται η ορθότητα των μετρήσεων καθ' όλη τη πορεία των αναλύσεων.

Μετά το τέλος των αναλύσεων, για να επιβεβαιωθεί ότι η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση με την προαναφερόμενη μέθοδο έγινε σωστά αναλύθηκαν ακτινογραφικά τα υπολείμματα διήθησης τα οποία δεν είχαν διαλυτοποιηθεί. Το αποτέλεσμα της ακτινογραφικής εξέτασης έδειξε ότι απομακρύνθηκε το μεγαλύτερο μέρος του χαλαζία που υπήρχε στα δείγματα αλλά και το άμορφο μη μεταλλικό υλικό. Συνεπώς, η προετοιμασία των δειγμάτων διεξήχθη κανονικά και τα αποτελέσματα της ανάλυσης εξυπηρετούν πλήρως το σκοπό μας.

Τέλος, όλα τα δείγματα αφού είχαν υποστεί την ίδια χημική κατεργασία χρησιμοποιήθηκαν και για τις μετρήσεις As και Cd με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Οι αναλύσεις για As έγιναν σε φασματογράφο τύπου Perkin Elmer 4100ZL Atomabsorptions-Spektrometer και του Cd σε Zeeman 3030 – Graphitrohrofen. Για τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) γιατί αποτελεί την πλέον ενδεδειγμένη μέθοδο μέτρησης της συγκέντρωσης των συγκεκριμένων στοιχείων.

Η χρήση των μεθόδων έγινε καθαρά για πρακτικούς λόγους και συντόμευσης, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των δειγμάτων, του μεγάλου αριθμού των στοιχείων και ιχνοστοιχείων που έπρεπε να προσδιοριστούν. Στον ακόλουθο πίνακα (Πιν.1) δίνονται ορισμένα παραδείγματα για την ακρίβεια ανάλυσης μετάλλων από τις επιλεγμένες μεθόδους:

Πίν. 1. Όρια ανιχνευσιμότητας μετάλλων σε ppm, σαν μοναδικά στοιχεία για κάθε μέτρηση, ¹ Boumans and Vrakking, 1987^b, ² Slavin et al, 1988

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Pb	Zn
ICP-AES ¹	17	0,7	1,5	1,6	0,8	17	2	11	0,5
AAS ²	0,6	0,006							

Για την ακτινογραφική εξέταση επιλέχθηκαν 20 αντιπροσωπευτικά δείγματα. Τα κονιοποιημένα δείγματα μελετήθηκαν σε περιθλασίμετρο τύπου Philips (PW3710 BASED) (Φωτ. 13). Χρησιμοποιήθηκε άνοδος Cu,

με αρχική γωνία μέτρησης $3,020 (^{\circ}2\theta)$ και τελική $69,80 (^{\circ}2\theta)$, βήμα γωνίας $0,040 (^{\circ}2\theta)$ και χρόνο βήματος $0,800 (s)$.

Για τον προσδιορισμό των μεταλλικών ορυκτών φάσεων των ιζημάτων έγιναν λεπτές στιλπνές τομές. Το υλικό κοσκινίστηκε και το κλάσμα από 125 μέχρι και $250 \mu m$ διαχωρίστηκε για να γίνουν τα παρασκευάσματα στο εργαστήριο του τομέα ΟΠΚ. Οι τομές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για μικροσκοπική μελέτη καθώς και ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως. Οι τομές που επιλέχθηκαν με βάση τα ακτινογραφήματα που προηγήθηκαν είναι 8. Για τη μικροσκοπική μελέτη χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM) είναι τύπου JEOL 840A με αναλυτικό σύστημα EDS Link AN 10000.



Φωτ. 11

**Philips
Automatic
Sequential
Spectrometer
PW1480**



Φωτ. 12

**PERKIN
ELMER –
Optima 3000**



Φωτ. 13

**Philips PW3710
BASED**

4. Γενικά γεωχημικά στοιχεία για τα πετρώματα της περιοχής μελέτης

4.1 Εισαγωγή

Τα εξεταζόμενα βαρέα μέταλλα συμπεριλαμβανομένου και του As, απαντώνται σε διάφορα πετρώματα της περιοχής και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Αυτό θα μπορούσε να έχει σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση των διαφόρων ιζημάτων του ρέματος στα στοιχεία αυτά. Η επιβάρυνση εξαρτάται από το βαθμό αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, το βαθμό προσρόφησης των στοιχείων λόγω κινητικότητας τους και δευτερευόντως εξαιτίας της γενικής συνεισφοράς που οφείλεται στην αποδέσμευση τους από τα μητρικά πετρώματα. Συνεπώς κρίνεται σκόπιμο να εξακριβωθεί η αναλογία αυτών των στοιχείων στα πετρώματα της περιοχής. Παρακάτω παρατίθεται ένας γενικός πίνακας με τις περιεκτικότητες σε μέταλλα συνηθισμένων πετρωμάτων και εδαφών (Πιν. 2).

Πίν. 2. A= Πρασινοσχιστόλιθοι, B= Ανδεσίτες, Γ= Μονζονίτες, Δ= Ρυόλιθοι, E= Άμμος/Κροκαλοπαγή/Αργιλικοί Σχιστόλιθοι, ΣΤ= ασβεστίτες, Ζ= Ανώτερος φλοιός, Η= Εδάφη (οι τιμές είναι σε ppm) (Wedepohl 1978).

	A	B	Γ	Δ	E	ΣΤ	Ζ	Η
Zn	65	60	70	100	20-100	20	70	10-300
Pb	17	11	14	24	5-25	5	12,5	2-60
As	<1	2	-	3,5	1-13	1	1,5	1-15
Cd	<1	0,1	1,6	0,3	0,1-0,8	0,03	-	0,1-0,5

4.2 Περιεκτικότητα των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας σε βαρέα μέταλλα

Τα ηφαιστειακά και υποηφαιστειακά πετρώματα ηλικίας Α. Ηωκαίνου έως Ολιγοκαίνου βρίσκονται στην άμεση ζώνη που επηρεάζει το Σαπόρεμα (Σχ. 11,12). Επειδή αυτά τα πετρώματα δίνουν μια εικόνα με σημαντικές διαφορές στα πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους (Arikas 1980) κρίθηκε προτιμότερο για το σκοπό μας να γίνει μια συνοπτική αναφορά για τα 3 πετρώματα (ανδεσίτες, μονζονίτες, ρυόλιθους) που απαντώνται κυρίως στην συγκεκριμένη περιοχή μελέτης.

Οι δακιτικοί ανδεσίτες (Σχ. 11,12) έχουν υποστεί υδροθερμική εξαλλοίωση. Τα αρχικά ορυκτά υπέστησαν προπυλιτίωση, πυριτίωση, καολινιτίωση και σερικιτίωση ως αποτέλεσμα αυτής της εξαλλοίωσης.

Στους ανδεδίτες και μονζονίτες η μέση περιεκτικότητα του ψευδαργύρου είναι ~70ppm. Από αναλύσεις στους ανδεδίτες της περιοχής Κίρκης προκύπτει μια περιεκτικότητα σε Zn της τάξεως των 40ppm ενώ στους ρυόλιθους των 90 - 100ppm. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε και στον Pb με μέσες τιμές στους ανδεδίτες 11 ppm, στους μονζονίτες 14 ppm και στους ρυόλιθους 24ppm. Για το Cr η περιεκτικότητα στους ανδεδίτες κυμαίνεται από 6 μέχρι και 135ppm, στους χαλαζιακούς μονζοδιορίτες μεταξύ 23 και 269 ppm και στους ρυόλιθους από 1 μέχρι 47 ppm. Οι ανδεδίτες στην περιοχή έρευνας έχουν περιεκτικότητες σε Cu μεταξύ 11 και 107 ppm (στα σερικιτιωμένα / χλωριτιωμένα μέλη η περιεκτικότητα φτάνει μέχρι τα 300 ppm), σε Ni κυμαίνεται από 3 μέχρι 27 ppm, σε Pb από 8 μέχρι 27 ppm (στα σερικιτιωμένα μέλη μέχρι 258, σε Qz/αλουνίτη μέχρι και 1396), σε V η ελάχιστη περιεκτικότητα είναι 92 και η υψηλότερη 250 ppm. Το Zr κυμαίνεται μεταξύ 62 και 90 ppm, το Ga από 13 μέχρι και 19 ppm, το Sr στους σερικιτιωμένους είναι μόνο 20 ppm ενώ στους αναλλοιώτους ανδεδίτες φτάνει τα 449 ppm και τέλος το Mn κυμαίνεται από 73 ppm (σερικιτιωμένοι) μέχρι και 1764 ppm (προπυλιτιωμένοι). Αντίστοιχα στους χαλαζιακούς μονζοδιορίτες ο Cu κυμαίνεται μεταξύ 2 και 159 ppm (αναλλοιώτοι) και μεταξύ 241 και 305 ppm (αλβιτικοί – ποτασσικοί). Η περιεκτικότητα σε Ni κυμαίνεται από 10 μέχρι 109 ppm, σε Pb από 4 μέχρι 20 ppm, σε V μεταξύ 58 και 210 ppm, σε Zr από 72 μέχρι και 161, σε Ga μεταξύ 7 και 21 ppm, σε Sr από 242 μέχρι 462 ppm και σε Mn φτάνει τα 1023 ppm. Ακόμη, για τους ρυόλιθους της περιοχής η περιεκτικότητα σε Cu κυμαίνεται από 5 μέχρι 39 ppm, σε Ni από 1 μέχρι και 15 ppm, σε Pb από 2 μέχρι 90 ppm, σε V είναι 10 ppm, σε Zr κυμαίνεται μεταξύ 113 και 139 ppm, σε Ga από 10 μέχρι 15 ppm, σε Sr μεταξύ 13 και 350 ppm και σε Mn από 5 και φτάνει τα 99 ppm (Voudouris 1993). Σε ποια έκταση βρίσκεται το αρσενικό και το κάδμιο σε αυτά τα πετρώματα δεν έχει αναλυτικά ερευνηθεί. Γενικά, για τα πετρώματα του ανωτέρου φλοιού η μέση τιμή για αρσενικό είναι 1,5ppm και για κάδμιο σαφώς κάτω του 1ppm (Wedepohl 1978).

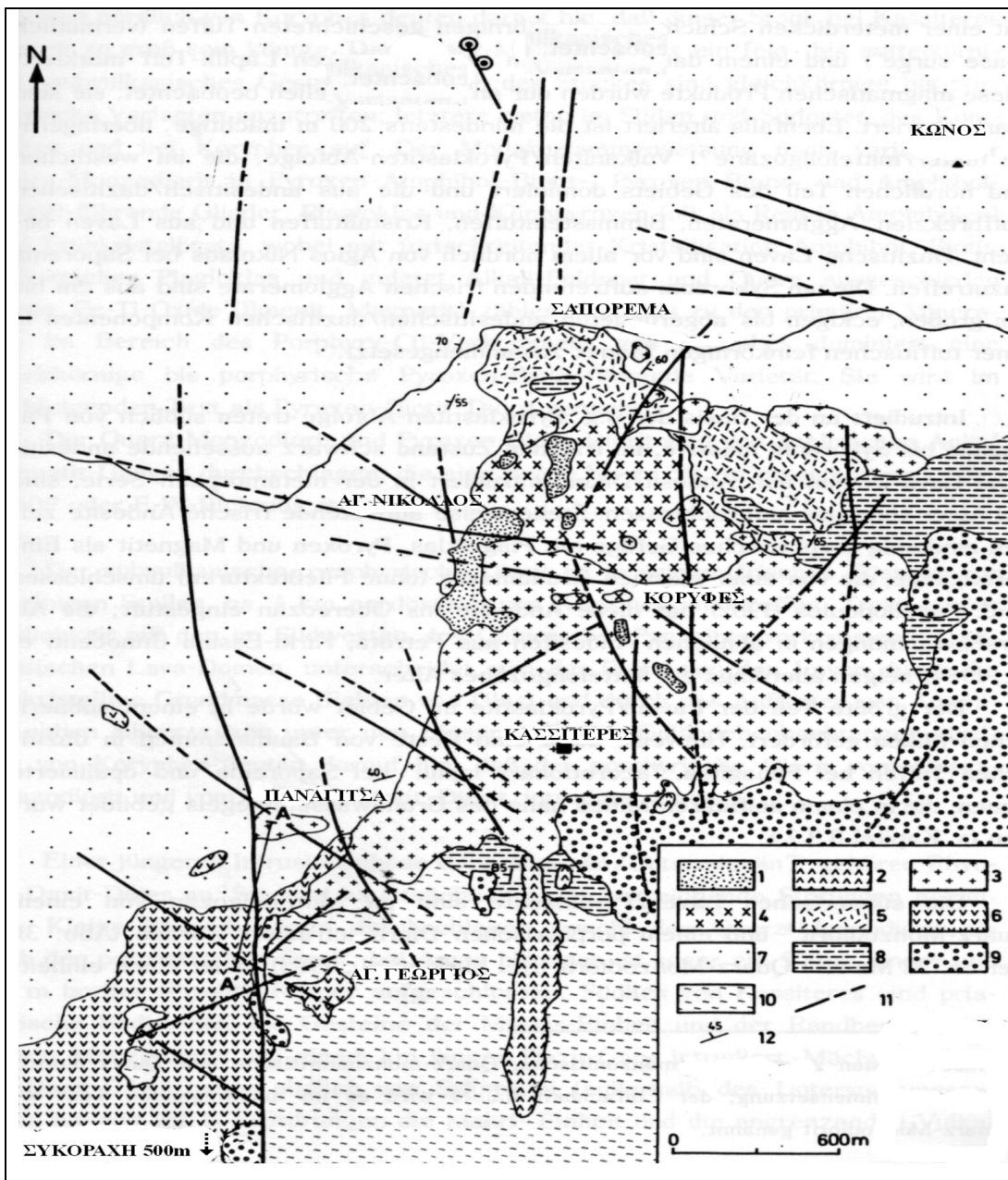
Επίσης, στους πορφυριτικούς διορίτες που απαντώνται στην περιοχή μελέτης η περιεκτικότητα σε Cr κυμαίνεται από 6 μέχρι και 55 ppm, σε Cu από 8 μέχρι 375 ppm, σε Ni από 1 μέχρι και 22 ppm, σε Pb από 1 μέχρι και 40 ppm, σε Zn από 12 μέχρι και 104 ppm, σε V από 138 μέχρι και 418 ppm, σε Zr μεταξύ 62 και 112 ppm, σε Ga από 11 μέχρι και 20 ppm, ενώ το Sr εμφανίζεται μεταξύ 233 και 530 ppm με εξαίρεση τα σερικιτιωμένα μέλη που φτάνει μόνο τα 35 ppm και τέλος η περιεκτικότητα σε Mn κυμαίνεται μεταξύ 526 και 1509 ppm (Voudouris 1993).

Στους αλλοιωμένους πυροξενικούς βιοτιτικούς διορίτες η περιεκτικότητα σε Cr κυμαίνεται από 9 μέχρι και 36 ppm (στο διάσπαρτο Qz η περιεκτικότητα ανέρχεται στα 289 ppm), σε Cu από 2 μέχρι 638 ppm, σε Ni από 2 μέχρι και 66 ppm, σε Pb από 1 μέχρι και 16 ppm, σε Zn από 10 μέχρι και 564 ppm, σε V από 47 μέχρι και 421 ppm, σε Ga από 11 μέχρι και 22 ppm και σε Mn κυμαίνεται μεταξύ 14 και 384 ppm (Voudouris 1993).

Στην περιοχή του Κώνου τα πετρώματα έχουν περιεκτικότητες που διαφέρουν ανάλογα με το βαθμό που έχει προχωρήσει η εξαλλοίωση. Έτσι για τα πετρώματα που βρίσκονται στη αργιλική – σερικιτική ζώνη η περιεκτικότητα σε Cr κυμαίνεται μεταξύ 85 και 140 ppm, σε Pb από 25 μέχρι και 101 ppm, σε Ti από 4198 και φτάνει και τα 8982 ppm και σε V μεταξύ 80 και 221 ppm. Για τα πετρώματα της πυριτικής ζώνης η περιεκτικότητα σε Cr κυμαίνεται από 108 μέχρι και 148 ppm, σε Pb είναι μόνο 2 ppm, σε Ti κυμαίνεται από 3593 και φτάνει τα 7256 ppm και το V έχει περιεκτικότητα από 26 ppm μέχρι και 89 ppm. Τέλος, για τα πετρώματα που ανήκουν στη ζώνη του αλουνίτη αντίστοιχα το Cr έχει περιεκτικότητες μεταξύ 97 και 127 ppm, το Ti από 3547 ppm και φτάνει μέχρι τα 5442 ppm και το V κυμαίνεται μεταξύ 72 και 91 ppm (Μιχαήλ κ.α. 1988).

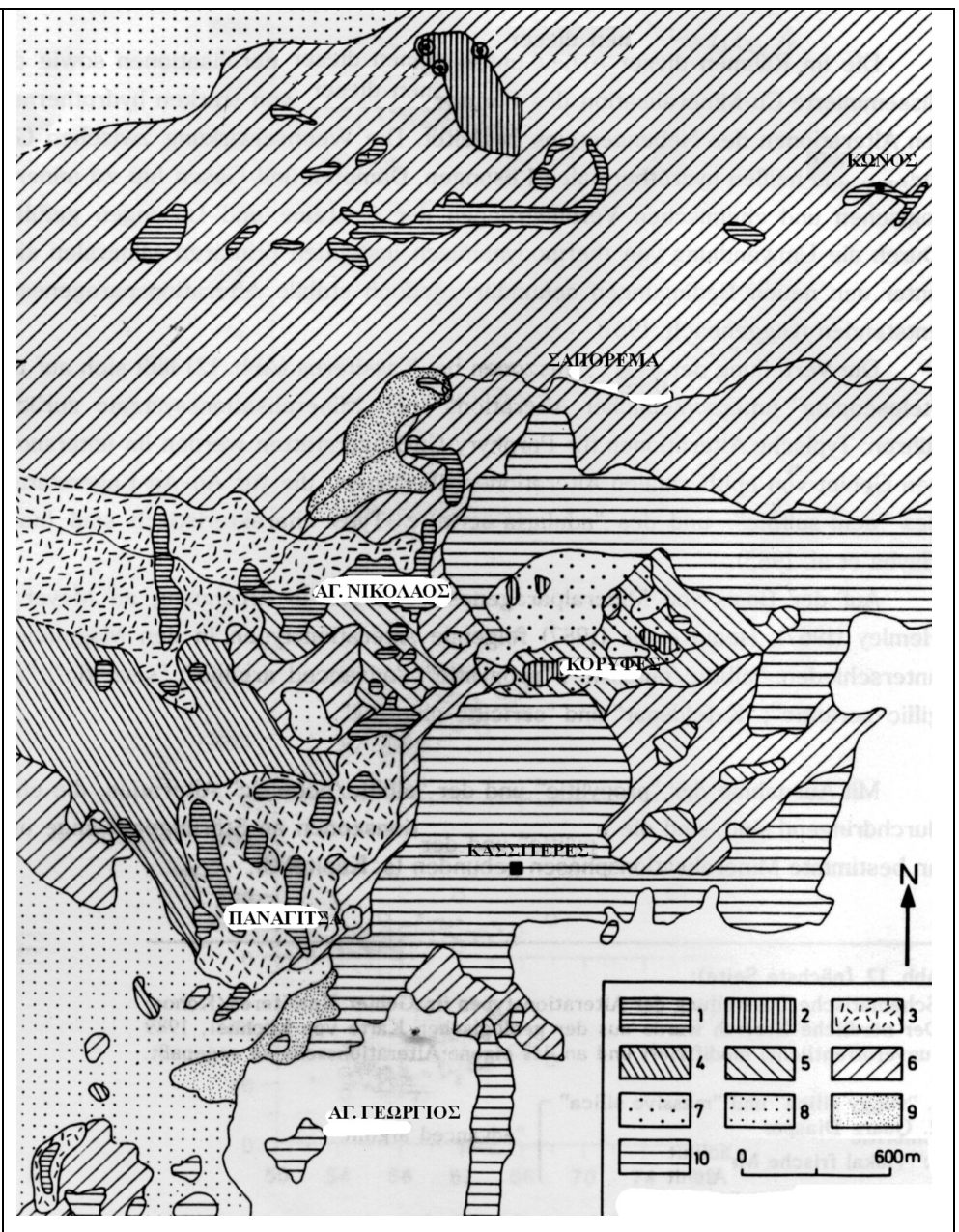
Στα τριτογενή μαγματικά πετρώματα στη Θράκη εμφανίζονται χαρακτηριστικές παραγενέσεις υδροθερμικών ορυκτών και μεταλλοφοριών οι οποίες συνθέτουν ένα ολοκληρωμένο σύστημα από πορφυρικές, ρηγματοειδείς / φλεβοειδείς και επιθερμικές μεταλλοφορίες και εξαλλοιώσεις πετρωμάτων. Οι ζώνες εξαλλοίωσης που παρατηρούνται (Voudouris 1993) είναι: η αλβιτική / ποτασσική, η προπυλιτική, η προχωρημένη αργιλική, η σερικιτική, η αργιλική – σερικιτική, καλιούχου αστρίου και σερικιτική – χλωριτική (Σχ. 11,12).

Πορφυριτικά μεταλλεύματα έχουμε στις περιοχές Παγώνη Ράχη - ΒΑ Κίρκης (μολυβδαινίτης), Κορυφές/Κασσιτερές (χαλκοπυρίτης) και Κτίσματα/Μαρώνεια (μολυβδαινίτης, χαλκοπυρίτης). Ρηγματοειδείς και φλεβοειδείς εμφανίσεις απαντούν στον Άγιο Φίλιππο, Αχλά Ταρλά ΒΒΑ και ΒΑ της Κίρκης και εντοπίζονται πολλές άλλες μικρές εμφανίσεις. Από τα θειούχα μεταλλικά ορυκτά όπως σφαλερίτη / βουρτσίτη, γαληνίτη, κερκίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ιορδανίτη, τενναντίτη, εναργίτη, βισμούθιτη, κοβελίνη κ.α. μπορούν να επιβαρυνθούν τα ιζήματα και νερά της περιοχής με τα στοιχεία Pb, Zn, Fe, Cu, Bi, As και Cd.



Σχ.11 Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης

1.Ρυόλιθοι 2.Δακίτες 3.Χαλαζιακός Μονζοδιορίτης 4.Πυρόξενικός - Βιοτιτικός Διορίτης 5.Πορφυρικός Διορίτης 6.Ανδεσιτικές Λάβες 7.Ηφαιστειακά 8.Ιζήματα 9.Κροκαλοπαγες 10.Σειρά Μάκρης 11.Ρήγματα 12.Πτυχές



Σχ.12 Χάρτης εξαλλοιώσεων της περιοχής μελέτης

1, 2, 3, 4. Προχωρημένη Αργίλική 5.Αργίλική – Σερικιτική 6.Σερικιτική 7.Αλβιτική – Ποτασσιική 8.Καλιούχου αστρίου 9.Σερικιτική – Χλωριτική 10.Προπυλιτική (Voudouris 1993)

Επιθερμικές μεταλλοφορίες έχουμε στις περιοχές Σαπών, Κασσιτερών, Περάματος, Πετρωτών και Πεύκων (Εβρου). Τα εξαλλοιωμένα πετρώματα περιέχουν ως 5 ppm Au και 8-10 ppm Ag. Στις περιοχές των Σαπών και του Περάματος προγραμματίζεται η εξόρυξη χρυσού και αργύρου σε μεγάλη κλίμακα και η ανάκτηση αυτών από το πέτρωμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα εξαλλοιωμένα πετρώματα περιέχουν σε διάσπαρτη μορφή τα παραπάνω αναφερόμενα θειούχα μεταλλικά ορυκτά τα οποία επιβαρύνουν το περιβάλλον με τα ανάλογα βαριά μέταλλα.

Οι επιθερμικές εξαλλοιώσεις αφορούν μια μεγάλη περιοχή, που εκτείνεται ΒΑ και ΝΔ των Σαπών (Κώνος), της Συκοράχης, των Κασσιτερών, του Περάματος και των Πετρωτών σε μήκος περίπου 17km και πλάτος κυμαινόμενο από 2km μέχρι και 5km.

Το Σαπόρεμα διασχίζει από ανατολικά προς δυτικά την επιθερμική αυτή περιοχή και κατόπιν εισέρχεται κοντά στις Σάπες στις τεταρτογενείς αποθέσεις, στη συνέχεια στον ποταμό Φιλιούρη, ο οποίος με τη σειρά του διασχίζει τις τεταρτογενείς αποθέσεις του κάμπου Σαπών – Κομοτηνής και καταλήγει στο Αιγαίο Πέλαγος.

Κάτω από αυτό το πρίσμα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον να προσδιορισθούν οι περιεκτικότητες βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του Σαπορέματος τα οποία προέρχονται από την επιθερμική περιοχή και ποιες επιδράσεις έχουν στα ιζήματα του ποταμού Φιλιούρη.

Τεταρτογενή ιζήματα

Στην περιοχή μελέτης και κατά μήκος ιδιαίτερα του ποταμού Φιλιούρη εντοπίζονται τεταρτογενή ιζήματα και πρόσφατα σχηματισμένα εδάφη που αποτελούν προϊόντα διάβρωσης και αποσάθρωσης και συνεπώς είναι δυνατόν να περιέχουν συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Τα κύρια συστατικά των ιζημάτων είναι άμμος, άργιλος και χαλίκια. Μπορούμε έτσι να συναντήσουμε διαφορετικούς τύπους εδαφών αλλά με μικρή συχνότητα εμφάνισης (Papadakis 1969) όπως τη χαλαρή καφέ γη (Andosols) που προκύπτει από ηφαιστειακές χαλαρές μάζες προερχόμενες από πωρόλιθους και τύπους τόφων και τοφφιδίων. Ακόμη πάνω και κάτω από τους νουμουλιτικούς ασβεστολίθους, βρίσκεται ο εδαφολογικός τύπος Redzina, κομμάτι με μερικώς ισχυρό Α – ορίζοντα. Σε περιοχές που βρίσκονται σε άμεση γειτονία με ρέματα όπου υπάρχει πολύ νερό και πλούσιος υδροφόρος ορίζοντας παρατηρούνται φαινόμενα οξείδωσης. Η ορυκτολογική σύσταση μπορεί να ποικίλει. Σαν κύρια συστατικά έχουμε χαλαζία, ασβεστίτη, αργίλικα ορυκτά και το υπόλοιπο μέρος συμπληρώνουν κροκαλοπαγή.

Οι περιεκτικότητες στη βιβλιογραφία για τον ψευδάργυρο κυμαίνονται μεταξύ 10 και 300 ppm (Ohnesorge & Wilhelm 1991, Maynard 1983, Wedepohl 1991) . Αιτία για αυτή τη μεγάλη διασπορά είναι η τάση του ψευδαργύρου να προσροφάται από την οργανική ύλη, τα οξείδια του σιδήρου και τα αργιλικά ορυκτά. Συνεπώς αν τα εδάφη είναι πλούσια σε αυτά τα υλικά τότε αυξάνει και η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο ενώ αν είναι φτωχά συμβαίνει το αντίθετο.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και ο μόλυβδος, που είναι επικρατέστερος στη δομή των αργιλικών ορυκτών και προσροφάται από την οργανική ύλη, με τιμές στα εδάφη 10 και 20 ppm. Για το αρσενικό οι τιμές που προτείνονται είναι μεταξύ 5 και 10 ppm ενώ για το κάδμιο <1ppm (Wedepohl 1978).

5. Μετεωρολογικά δεδομένα

Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης έχουν εγκατασταθεί κατά καιρούς εννέα μετεωρολογικοί σταθμοί, από τους οποίους όμως μόνο αυτός της Αλεξανδρούπολης παρουσιάζει συνεχή λειτουργία και καταγραφή όλων των παραμέτρων. Οι σταθμοί στον Άβαντα, στην Αισύμη, στις Σάπες, στην Αρίσβη, στον Μικρό Ξιδιά, στον Ίμερο και στη Γρατίνη λειτουργούν περιστασιακά και καταγράφουν μόνο μέρος των μετεωρολογικών παρατηρήσεων, ενώ ο σταθμός της Κομοτηνής έχει σταματήσει να λειτουργεί από το 1983.

Τα κλιματολογικά και μετεωρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής μπορούν να υπολογισθούν και να εκτιμηθούν με βάση τα υπερετήσια στοιχεία του μετεωρολογικού σταθμού της Αλεξανδρούπολης της περιόδου 1951 – 1994 που παρατίθενται στους πίνακες 3 και 4.

Από αυτά τα στοιχεία μπορούμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα για τα μετεωρολογικά και κλιματολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής:

1) Μέση ετήσια θερμοκρασία αέρα είναι 15°C (ελάχιστη τον Ιανουάριο 5°C, μέγιστη Ιούλιο 25,8°C).

2) Μέσο ετήσιο ύψος βροχής είναι 557 mm. Η μέση ελάχιστη ετήσια βροχόπτωση είναι 325 mm και σημειώθηκε τον Αύγουστο ενώ η μέγιστη 867,1 mm το Δεκέμβριο, δίνοντας έτσι ένα μέσο ετήσιο βροχομετρικό έυρος ίσο με 542,1 mm, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ημιάνυδρου κλιματικού τύπου. Από παρατηρήσεις σε λεπτομερή δεδομένα για την περιοχή καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι βροχοπτώσεις έχουν μειωθεί λίγο σε σχέση με τις προηγούμενες δεκαετίες.

3) Η μέση μηνιαία τιμή της σχετικής υγρασίας του αέρα είναι 67,3% (Αύγουστος 53,9%, Δεκέμβριος 76,7%).

4) Η μέση μηνιαία τιμή εξάτμισης είναι 165,98 mm (Ιανουάριος 21,2 mm, Αύγουστος 290,8 mm).

5) Η μέση υπερετήσια τιμή της πραγματικής εξατμισοδιαπνοής είναι 293,3 mm (υπολογίστηκε με τη μεθοδο Thornthwaite & Mather 1975).

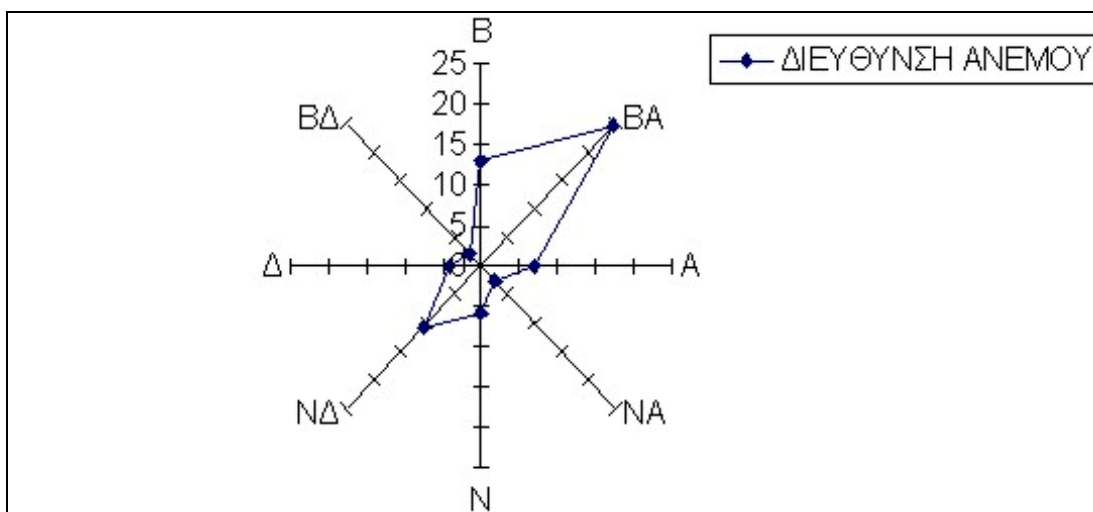
Από τα ανεμολογικά στοιχεία για την περιοχή προκύπτει ότι στην περιοχή επικρατούν άνεμοι χαμηλής εντάσεως ενώ και η νηνεμία έχει αυξημένη συχνότητα παρουσίας. Οι άνεμοι που επικρατούν είναι 2 – 3 Beaufort BA διεύθυνσης (Σχ.13).

Από τη συσχέτιση των μηνιαίων τιμών βροχόπτωσης και θερμοκρασίας προκύπτει το ομβροθερμικό διάγραμμα (Σχ.14) της περιοχής και έτσι υπολογίζουμε την ξηροθερμική περίοδο της (για τη συγκεκριμένη περιοχή, από το Μάιο μέχρι το Σεπτέμβριο).

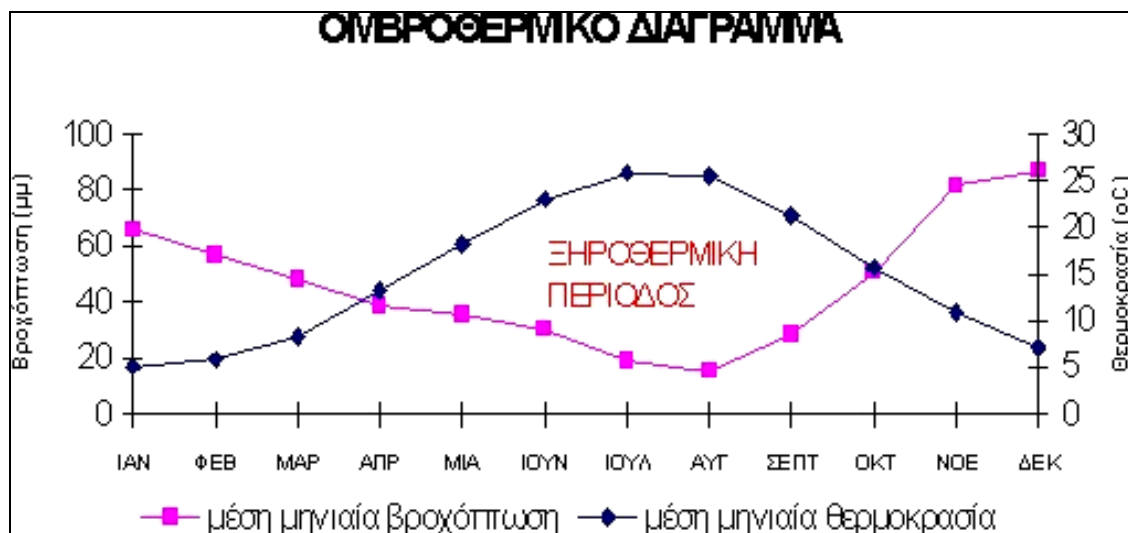
Σύμφωνα με τις κλιματικές κατατάξεις κατά Corczyski το κλίμα της ευρύτερης περιοχής χαρακτηρίζεται σαν *θαλάσσιο μεταβατικό* (διαφορά μέσου θερμότερου μήνα είναι 10°C και μέσου ψυχρότερου 25°C), ενώ κατά Korpen χαρακτηρίζεται ως μεσογειακό (ή μεσοθερμικό) με ξηρά, θερμά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες (Φλόκας 1997).

Πρέπει να επισημάνουμε ότι τα κλιματολογικά χαρακτηριστικά αφορούν την ευρύτερη περιοχή. Είναι πολύ δύσκολο (μέχρι αδύνατο) να ξέρουμε την ακριβή κατανομή τους στο χώρο και το χρόνο και να έχουμε απόλυτες τιμές για τη συγκεκριμένη περιοχή αλλά και καθορισμένη μέρα. Έτσι, με γνώση αυτού του γεγονότος και την πιθανότητα στατιστικού λάθους χρησιμοποιούμε τις μέσες τιμές, που αποτελούν όμως την πιο κοινά εφαρμοζόμενη μέθοδο αφού τα αποτελέσματα που παρέχει είναι πιο σημαντικά σε σχέση με την πιθανότητα λάθους. Εξάλλου μας ενδιαφέρει μεγάλη περιοχή και η λειτουργία της σαν σύστημα και όχι μόνο οι απόλυτες τιμές των παραμέτρων.

Οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή είναι ευνοϊκές για το φαινόμενο της αποσάθρωσης. Επειδή η εξάτμιση είναι μεγαλύτερη της βροχόπτωσης κατά τους περισσότερους μήνες του έτους τα προϊόντα της αποσάθρωσης δε χάνονται από τη σύσταση των ιζημάτων. Συνεπώς τα προϊόντα της αποσάθρωσης αποτελούν μεγάλο μέρος της σύστασης των ιζημάτων των ρεμάτων στην περιοχή μελέτης.



Σχ. 13. Ανεμολογικό διάγραμμα βάσει των στοιχείων του Μετεωρολογικού σταθμού Αλεξανδρουπόλεως της ΕΜΥ και αφορούν την ευρύτερη περιοχή στην οποία εντάσσεται και η περιοχή έρευνας



Σχ. 14. Ομβροθερμικό διάγραμμα βάσει των στοιχείων του Μετεωρολογικού σταθμού Αλεξανδρουπόλεως της ΕΜΥ και αφορούν την ευρύτερη περιοχή στην οποία εντάσσεται και η περιοχή έρευνας

6. Εδαφολογικά δεδομένα

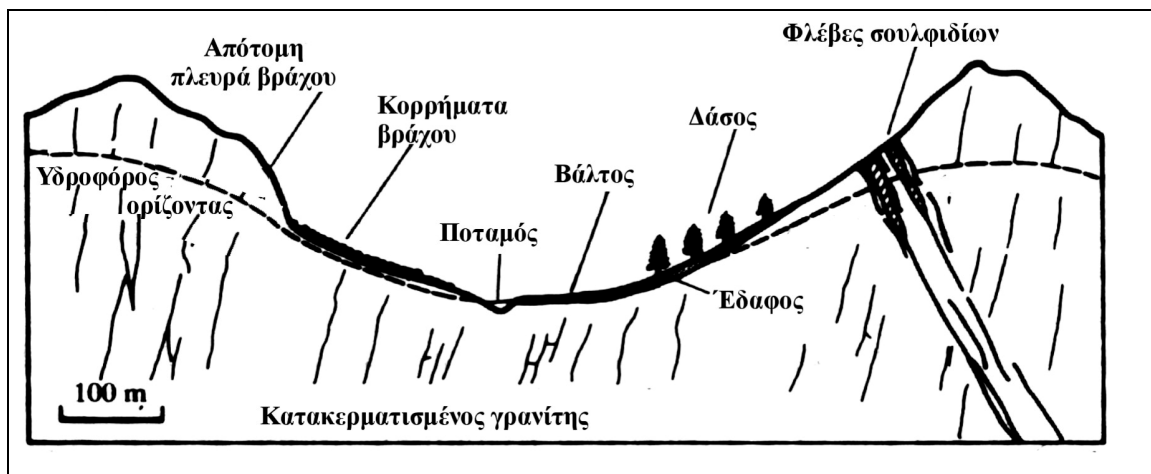
6.1 Παράγοντες εδαφοποίησης

Τα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από υλικά που προέρχονται από τα μητρικά πετρώματα. Αυτά με τη σειρά τους καθορίζουν και τις φυσικές ιδιότητες των ιζημάτων, αλλά και τις χημικές μέσω των διαδικασιών της ορυκτολογικής διάλυσης και καθίζησης. Έτσι τα εδάφη κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη σχέση που έχουν με το μητρικό πέτρωμα (Cotter – Howells & Paterson 2000):

- υπολειμματικά εδάφη, που η σύσταση τους αντανakλά τη σύσταση των υποκείμενων πετρωμάτων, και
- αποτιθέμενα εδάφη, που αναπτύσσονται ως επίγειες αποθέσεις, σε συγκεκριμένα σημεία του τοπίου και ως αποτέλεσμα εξωγενών δυνάμεων (πάγος, αέρας, νερό).

Και στις δύο περιπτώσεις τα εδάφη υπόκεινται σε χημικές και βιολογικές διεργασίες. Η διαφορά τους είναι ότι για την πρώτη ομάδα η διεργασία της αποσάθρωσης γίνεται επί τόπου, ενώ στη δεύτερη, αυτή έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε άλλη περιοχή.

Η αποσάθρωση είναι ο κύριος παράγοντας δημιουργίας εδαφών τόσο των αγροτικών όσο και των δασικών. Διαμορφώνει τη σύσταση των υπόγειων και επιφανειακών νερών και επηρεάζει τη φύση της τοπογραφίας του περιβάλλοντος που ζούμε (Σχ. 15).



Σχ. 15. Επιρροή της αποσάθρωσης σε διαφορετικά περιβάλλοντα σε τοπική κλίμακα. Ο γρανίτης (αριστερά) υπόκειται κυρίως σε μηχανική αποσάθρωση, ενώ ο γρανίτης κάτω από το βάλτο σε χημική (βάλτος, δάσος, θεικά οξείδια) (Krauskopf & Bird 1995).

Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στη φυσική αποσάθρωση, αλλά ακόμη μεγαλύτερο στη χημική κατά την οποία παρέχει και τον πιο σημαντικό διαλύτη, αλλά ταυτόχρονα και το κυρίαρχο μέσο διάλυσης, υδρόλυσης και άλλων αντιδράσεων που προϋποθέτουν παρουσία υγρασίας. Επιπλέον, το νερό είναι ένας από τους κύριους παράγοντες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και για την κίνηση τους στα φυτά και επομένως αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα και για τη βιολογική αποσάθρωση. Ακόμη, το νερό είναι το κύριο μέσο μεταφοράς των τεμαχιδίων από τον ένα ορίζοντα στον άλλο.

Το κλίμα είναι μακροπρόθεσμος παράγοντας (Cotter – Howells & Paterson 2000) και επηρεάζει την εδαφοποίηση με δύο κυρίως παραμέτρους του: τη θερμοκρασία και το ύψος των κατακρημνισμάτων.

Η βροχόπτωση παίζει σημαντικό ρόλο αφού παρέχει το κύριο μέσο για όλες τις βιολογικές και χημικές αντιδράσεις που γίνονται στο έδαφος. Επιπλέον, η κίνηση του νερού διαμέσου του εδάφους θέτει σε λειτουργία τρόπους μεταφοράς που οδηγούν στη δημιουργία οριζόντων εδάφους, σημαντικών για την κατάταξη των εδαφών (Bockheim & Gennadiyev 2000). Πρέπει να κατανοηθεί όμως ότι η βροχόπτωση είναι μόνο ένα μέρος της συνολικής διεργασίας σχηματισμού εδαφών. Η κίνηση του νερού επηρεάζει και εξαιτίας διήθησης (καθοδική κίνηση) αλλά και εξαιτίας εξάτμισης (ανοδική κίνηση). Ο Thornwaite (1931) πρότεινε ένα απλό δείκτη (P – E Index) βασισμένο στην σχέση της ετήσιας βροχόπτωσης και της ετήσιας εξάτμισης που υπολογίζει τη δραστική υγρασία. Έτσι, γίνεται δυνατή μια ταξινόμηση στους πέντε κύριους κλιματικούς τύπους, από πολύ υγρό (βροχερό) κλίμα μέχρι και ξηρό (White 1997). Συνεπώς, όταν υπάρχει υψηλό ποσοστό υγρασίας κυρίαρχη διεργασία είναι η διήθηση και τα προϊόντα της αποσάθρωσης χάνονται από τα ιζήματα. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν το ποσοστό υγρασίας είναι χαμηλό, κυριαρχεί η ανοδική κίνηση του νερού (εξάτμιση), άρα και ευδιάλυτων υλικών που αυξάνουν την αλμυρότητα (εξαιτίας των υπογείων νερών) των ιζημάτων και την απόθεση αλάτων.

Η θερμοκρασία είναι ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας για τις χημικές διεργασίες, την αποσάθρωση των ορυκτών, καθώς και τη βιολογική δραστηριότητα τόσο πάνω όσο και μέσα στα ιζήματα. Επιπλέον, η διακύμανση των θερμοκρασιών επηρεάζει τη φυσική αποσάθρωση.

Γενικά, για αύξηση 10 βαθμών (°C) περίπου διπλασιάζεται η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης. Για τις βιολογικές αντιδράσεις δεν ισχύει πάντα αυτό, γιατί για κάθε οργανισμό οι ιδανικές θερμοκρασίες διαφέρουν.

6.1.2 Τοπογραφία – ανάγλυφο περιοχής

Το ανάγλυφο μιας περιοχής μπορεί να επηρεάσει το σχηματισμό εδάφους και τη σύσταση των ιζημάτων. Απόδειξη αυτού του γεγονότος αποτελεί η σποραδικά επαναλαμβανόμενη συγγένεια εδαφών (και ιζημάτων) που βρίσκονται σε τοπογραφική θέση με κοινά χαρακτηριστικά.

Συνεπώς, ο συνδυασμός των 3 παραμέτρων - του ανάγλυφου, της θερμοκρασίας και των υδρολογικών συνθηκών - μιας περιοχής οδηγεί στη δημιουργία εδάφους με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (Cruickshank 1997). Ένα τέτοιο παράδειγμα, όπου μπορούμε να δούμε την επιρροή των τριών αυτών παραγόντων και τη δημιουργία οριζόντων στο έδαφος ακολουθεί: Σε περιοχές όπου χαρακτηριστικά του νερού είναι η έντονη ροή και η γρήγορη καθοδική κίνηση, σχηματίζονται εδάφη που οι ανώτεροι ορίζοντες είναι ρηχοί, ανώριμοι, με μικρή περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά. Στη συνέχεια η κίνηση του νερού και σε συνδυασμό με χαμηλές θερμοκρασίες προκαλεί μικρής έντασης αποσάθρωση. Τα εδάφη που σχηματίζονται εξαιτίας αυτού του γεγονότος έχουν ομοιόμορφα χρώματα είναι πιο ξηρά και βρίσκονται σε βαθύτερους ορίζοντες. Σε ακόμη βαθύτερα στρώματα η κίνηση του νερού γίνεται πιο δύσκολα. Αυτό γίνεται αντιληπτό από την εμφάνιση στα στρώματα του εδάφους κηλίδων ώχρας, εξαιτίας των οξειδίων του σιδήρου. Με το βάθος όσο δυσχεραίνεται η ροή, οι κηλίδες αυξάνουν σε αριθμό και μεγαλώνουν σε μέγεθος. Η παρουσία τέτοιων κηλίδων αποτελεί σαφή ένδειξη ότι στους ορίζοντες αυτούς η κίνηση του νερού είναι μικρή και δύσκολη. Σε αυτό το βάθος, συναντούμε τρισθενή σίδηρο που στη συνέχεια μετατρέπεται σε δισθενή. Οπτικά η αλλαγή αυτή εντοπίζεται, εξαιτίας των κυανών και τεφρών αποχρώσεων των στρωμάτων. Όταν πλέον κυριαρχήσει πλήρως ο δισθενής, ανάμεσα στα κυανά – τεφρά στρώματα συναντούμε μαύρους ορίζοντες που αποτελούν ενδείξεις παρουσίας οργανικής ύλης.

Αυτά αποτελούν ένα παράδειγμα μακροσκοπικής παρατήρησης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα εδάφη. Η οξειδοαναγωγή μεταξύ δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου μαζί με τη διαλυτότητα των οξειδίων τους δείχνουν καθαρά τη σχέση των παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό των εδαφών με τις διαδικασίες εδαφοποίησης.

6.1.3 Βιολογική δραστηριότητα

Η βιολογική δραστηριότητα επιδρά έντονα στην εξέλιξη των εδαφών και γίνεται με διάφορους τρόπους. Τέτοιες δραστηριότητες είναι η αλληλεπίδραση των εντόμων πάνω στην επιφάνεια των ορυκτών, η επίδραση των ριζών των φυτών στα ανώτερα στρώματα του εδάφους και η

καλλιέργεια τους από των άνθρωπο με πολύ ισχυρά εργαλεία. Όλα αυτά έχουν αποτελέσματα, άλλα επιθυμητά και άλλα ανεπιθύμητα, που μπορούν να θεωρηθούν πολύ σημαντικοί παράγοντες διαμόρφωσης του εδάφους. Η επίδραση από τα φυτά γίνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος, με την απόθεση χόρτου, φύλλων κ.λπ. στην επιφάνεια του εδάφους και ο δεύτερος στη ζώνη που οι ρίζες αναπνέουν και εκκρίνουν οργανικά υλικά με αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών και τη δημιουργία μιας ζώνης έντονης μικροβιολογικής δραστηριότητας.

6.1.4 Η επίδραση του ανθρώπου

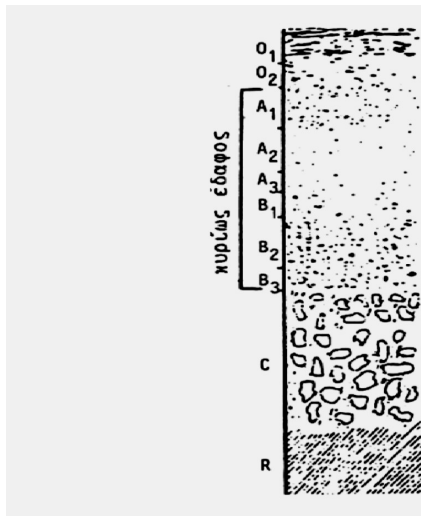
Ο άνθρωπος εκούσια και ακούσια έχει επηρεάσει και επηρεάζει πολύ τις διεργασίες κάτω από τις οποίες σχηματίζεται το έδαφος. Η εκούσια επιρροή αφορά τις χημικές και φυσικές βελτιώσεις στα εδάφη, για να αυξήσει και να βελτιώσει τις καλλιέργειες, ενώ η ακούσια αφορά τους διάφορους ρύπους στα εδάφη, που επηρεάζουν σημαντικά τη χημική σύσταση τους.

Για όλες τις διεργασίες που προαναφέραμε σημαντικό είναι να τονίσουμε ότι γίνονται αθροιστικά, με αργό ρυθμό σε βάθος χρόνου. Τα αποτελέσματα δεν είναι ορατά άμεσα και γι' αυτό πρέπει να υπάρχει συνεχής έλεγχος για την πορεία της κατάστασης των εδαφών.

6.2 Διάπλαση του εδάφους και ταξινόμηση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη

Τα εδάφη κατά το σχηματισμό τους δημιουργούν ορίζοντες, εξαιτίας της διαφορετικής προέλευσης των υλικών που τα αποτελούν, που ξεχωρίζουν από το διαφορετικό χρώμα και/ή τη διαφορετική δομή τους. Με βάση το χρώμα και τη δομή γίνεται η ταξινόμηση των εδαφών. Σε ένα απλό εδαφικό προφίλ διακρίνονται συνήθως 5 ορίζοντες (Τσιραμπίδης, 1993) (Σχ. 16):

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



Σχ. 16. Τυπική τομή εδάφους
(Τσιραμπίδης 1993)

Οι ορίζοντες κατατάσσονται:

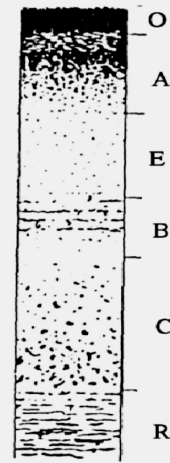
O= οργανικός ορίζοντας

A= επιφανειακό στρώμα

B= 2^{ος} ορίζοντας

C= 3^{ος} ορίζοντας

R= μητρικό πέτρωμα



Σχ. 17. Η περιγραφόμενη τομή είναι
ταξινομημένη κατά FAO/UNESCO

Οι ορίζοντες κατατάσσονται:

O= οργανικός ορίζοντας

A= όργανο – μεταλλικές ενώσεις

E= ορίζοντας αλλουβιακών
αποθέσεων

B= ορίζοντας ελλουβιακών
αποθέσεων

C=υλικό που εξέρχεται

R=μητρικό πέτρωμα

Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των εδαφών και ιδιαίτερα των διάφορων οριζόντων τους παίζουν το κλίμα, οι μικροοργανισμοί, το μητρικό πέτρωμα, η τοπογραφία και ο χρόνος. Οι ορίζοντες που σχηματίζονται είναι: ο οργανικός ορίζοντας (O), το επιφανειακό στρώμα (A), ο 2^{ος} ορίζοντας (B), ο 3^{ος} ορίζοντας (C) και το μητρικό πέτρωμα (R). Τα χαρακτηριστικά και η σύσταση αυτών των οριζόντων διαφέρουν ανάλογα με την περίπτωση. Στον οργανικό ορίζοντα εντοπίζονται εύκολα ζωικά και φυτικά υπολείμματα ενώ το επιφανειακό στρώμα αποτελεί τη ζώνη έκπλυσης. Στον 2^ο ορίζοντα συσσωρεύονται τα υλικά έκπλυσης του επιφανειακού στρώματος, τα υλικά που προέρχονται από βαθύτερα στρώματα και τα υλικά που σχηματίστηκαν στον ίδιο τον ορίζοντα. Μετακίνηση από τον ορίζοντα A στον B αφορά κυρίως οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, αργίλους και οργανική ύλη. Τα περισσότερα ευδιάλυτα υλικά (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κ.λπ.) μετακινούνται ακόμη βαθύτερα στον ορίζοντα C.

Συνεπώς, οι 2 πρώτοι ορίζοντες (A, B) αποτελούν το κυρίως έδαφος, το τμήμα δηλαδή του εδαφικού προφίλ που σχηματίστηκε από βιολογικές και ατμοσφαιρικές επιδράσεις. Ο 3^{ος} ορίζοντας (C) εμφανίζεται ελαφρά εξαλλοιωμένος και ο ορίζοντας (R) αποτελεί το αναλλοίωτο μητρικό πέτρωμα (Τσιραμπίδης 1993).

Σύμφωνα με την ταξινόμηση του FAO/UNESCO (Σχ. 17) οι ορίζοντες εδαφών διακρίνονται: είναι ο O, ο A, ο B, ο E, ο C και ο R. Ο πρώτος (O) αποτελεί τον οργανικό ορίζοντα ενώ, ο (A) που ακολουθεί είναι ο ορίζοντας των οργανομεταλλικών ενώσεων. Ο επόμενος ορίζοντας (B) είναι το στρώμα των αλλουβιακών αποθέσεων, ενώ στη συνέχεια ο ορίζοντας (E) είναι το στρώμα των ελλουβιακών αποθέσεων. Ο ορίζοντας (C) που ακολουθεί σχηματίζεται από τα εξερχόμενα υλικά και ο τελευταίος (R) είναι το μητρικό πέτρωμα. Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση τα μεταλλικά στοιχεία του εδάφους εξαρτώνται από τους ορίζοντες O και A, που αποτελούν το στρώμα άροσης. Σε αυτούς τους ορίζοντες τα φυτά επηρεάζουν την παρουσία και τη συγκέντρωση πολλών μετάλλων. Είναι συνηθισμένο φαινόμενο οι 2 ανώτεροι ορίζοντες να επηρεάζονται από τους υποκείμενους ορίζοντες E και B, αλλά και από το μητρικό πέτρωμα (Alloway 1999). Σε εδάφη τα οποία έχουν υποστεί κάποιας μορφής επεξεργασία, αυτοί οι ορίζοντες με το πέρασμα του χρόνου χάνονται. Τα λιπάσματα και η πρόσθετη υγρασία, που χρησιμεύουν ως βελτιωτικά εδαφών, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και μαζί με τα επιφανειακά ιζήματα μπορεί να προκαλέσουν μόλυνση.

Σε μία τομή εδάφους το ανώτερο στρώμα επιβαρύνεται κυρίως με τα στοιχεία Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb και Zn εξαιτίας της κυκλοφορίας διαλυμάτων, της φυτοκάλυψης, των επιφανειακών ιζημάτων και της προσρόφησης οργανικού υλικού από το έδαφος. Σε κατώτερα στρώματα συγκεντρώνονται κυρίως τα στοιχεία Al, Fe, Ga, Mg, Ni, Se, Ti, V και Zr που βρίσκονται με τη μορφή των αργιλικών ορυκτών και των υδροξειδίων τους. Σε νεότερα εδάφη είναι δυνατόν οι συγκεντρώσεις να είναι υψηλότερες των κανονικών, επειδή οι διεργασίες δεν έχουν ολοκληρωθεί (Alloway 1999).

6.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία σχηματισμού του εδάφους

Κατά τη δημιουργία του το έδαφος επηρεάζεται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, τη βιολογική δραστηριότητα στην επιφάνεια και από τα υπάρχοντα πετρώματα. Μια σχέση που δείχνει τους παράγοντες επηρεασμού είναι η ακόλουθη:

$$\text{Διάπλαση εδάφους} = f(\text{Cl, O, R, P, T})$$

όπου Cl είναι το κλίμα, O οι μικροοργανισμοί, R η τοπογραφία, O το υλικό αποσάθρωσης από τα περιβάλλοντα πετρώματα και T ο χρόνος (Alloway 1999).

6.3 Βαρέα μέταλλα στα εδάφη

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στο μητρικό υλικό μεταφέρονται και αποθέτονται ελεύθερα κατά τη διαδικασία της εδαφοποίησης και εξαρτώνται από τον ρυθμό αποσάθρωσης. Στη συνέχεια η τύχη τους εξαρτάται και από άλλους παράγοντες εδαφολογικούς (pH, περιεχόμενο σε οργανικό υλικό που προέρχεται από την αποσάθρωση των φυτών, δυναμικό οξειδοαναγωγής), καθώς και εξωτερικούς παράγοντες (θερμοκρασία, καλλιέργειες και άλλες χρήσεις της γης, διάβρωση, καθίζηση κ.ά.). Επομένως, άλλα στοιχεία συσσωρεύονται στα ανώτερα εδάφη, ενώ άλλα διηθούνται.

Τα μέταλλα εμφανίζονται στα εδάφη κυρίως ως:

- μέρος του μητρικού υλικού ή δευτερογενή ορυκτά του εδάφους,
- διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα είτε σε υγρή μορφή είτε σε ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα,
- ενσωματωμένα σε μικροοργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς)
- υλικά καθίζησης μαζί με άλλα συστατικά του εδάφους,
- υλικά απορρόφησης σε σημεία ανταλλαγής, όπου το ρόλο των μέσων ανταλλαγής παίζουν τα οξείδια των μετάλλων, τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη.

Οι σημαντικότερες απόψεις για την συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων κατά τη διάπλαση των εδαφών είναι (Alloway 1999):

-η απελευθέρωση των μετάλλων από το εξερχόμενο υλικό, εξαιτίας αποσάθρωσης, και

-η αναταξινόμηση και συσσώρευση των προσροφηθέντων μετάλλων από στοιχεία των εδαφών όπως το αργιλικό μέρος, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό.

Το έδαφος υιοθετεί κυρίως τις ιδιότητες του από το υποκείμενο μητρικό πέτρωμα και τα περιβάλλοντα πετρώματα μέσω της φυσικής και χημικής αποσάθρωσης και της αποσύνθεσης των ορυκτών.

Κατά την αποσύνθεση των ορυκτών, που προέρχονται από τα υλικά αποσάθρωσης των πετρωμάτων, οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα είναι: υδρόλυση, ενυδάτωση, διάλυση, οξείδωση, αναγωγή, ιοντική ανταλλαγή και ανθρακοποίηση (Alloway 1999). Το νερό είναι απαραίτητο σε μερικές

περιπτώσεις για την εξέλιξη μιας αντίδρασης και σε άλλες περιπτώσεις για τον καθορισμό των προϊόντων της αντίδρασης. Η ταχύτητα της εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία. Σε θερμά και υγρά κλίματα αυτή είναι μεγαλύτερη, ενώ σε ξηρά και κρύα κατά κανόνα μικρότερη. Επίσης, εξαρτάται και από την ευαισθησία των ορυκτών και το μέγεθος των κόκκων τους, που επηρεάζει άμεσα την ταχύτητα αποσύνθεσης και συνεπώς και την ταχύτητα της αντίδρασης. Οι αντιδράσεις αυτές που συντελούνται κατά την αποσύνθεση των ορυκτών αλληλοεπηρεάζονται από τα οργανικά υλικά, ανεξάρτητα από την προέλευση τους, αλλά και από τις ανόργανες χημικές αντιδράσεις. Είναι δυνατόν και άλλες διεργασίες να λάβουν χώρα στο έδαφος κατά τη δημιουργία του. Αυτές βέβαια καθορίζονται ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες και ανάλογα με την περίπτωση (Alloway 1999).

6.4 Περιβαλλοντικές συνέπειες

Η αποσάθρωση μεταλλοφόρων σχηματισμών εμπλουτισμένων σε τοξικά μέταλλα οδηγεί στην επιβάρυνση του εδάφους και των ιζημάτων, με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη γεωχημεία τέτοιων περιοχών. Τα κοιτάσματα σουλφιδίων και κυρίως ο σιδηροπυρίτης αποτελούν τον πιο συχνό κίνδυνο για το περιβάλλον. Επίσης, επικίνδυνα θεωρούνται όλα τα κοιτάσματα στων οποίων τη σύσταση συμμετέχουν οξείδια του σιδήρου.

Από το ΒΔ Κεμπέκ (Καναδάς) είναι γνωστή μια τέτοια χαρακτηριστική περίπτωση. Οι Blowes and Jambor (1990) περιγράφουν ότι μετά από εκμετάλλευση συμπαγούς κοιτάσματος σουλφιδίων τα υπολείμματα της εκμετάλλευσης αποτέθηκαν σε περιοχή έκτασης 40 εκταρίων. Τα υπολείμματα αυτά υπέστησαν αποσάθρωση για 40 έτη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σχηματισμού που αποτελούνταν από πάνω προς τα κάτω: από μία ζώνη πάχους αρκετών εκατοστών πλήρους οξείδωσης, μία ενδιάμεση ζώνη, όπου εξελίσσεται η οξείδωση και μία κατώτερη αναλλοίωτη ζώνη. Το νερό στους πόρους του σχηματισμού αυτού παρουσίασε τιμές pH μέχρι και 2.5, με συγκεντρώσεις χαλκού μέχρι 60 ppm, ψευδαργύρου μέχρι 200 ppm και αρκετά ppm χρωμίου και κοβαλτίου. Αν και καθυστερημένα, λήφθηκαν μέτρα για την αποκατάσταση της περιοχής. Επειδή όμως η επιβάρυνση είχε λάβει ήδη μεγάλες διαστάσεις η αποκατάσταση ήταν πιο δύσκολη, χρειάστηκε περισσότερο χρόνο και κοστίσε πολύ ακριβότερα.

Παρόμοια περίπτωση μόλυνσης του εδάφους είναι γνωστή στον Ελληνικό χώρο από την περιοχή του Λαυρίου. Τα κοιτάσματα σουλφιδίων στο Λαύριο αποτέλεσαν κέντρο συστηματικής εκμετάλλευσης από πολύ

παλιά με αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλου όγκου προϊόντων εξόρυξης και εκμετάλλευσης. Γεωχημική έρευνα στα εδάφη της ευρύτερης περιοχής του Λαυρίου έδειξαν συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα όπως As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn πολύ μεγαλύτερες των συνηθισμένων (Πιν. 5):

Πιν. 5. Επιβάρυνση σε τοξικά μέταλλα στο έδαφος του Λαυρίου (σε ppm) (Demetriades et al. 1996).

Στοιχείο	Εδάφη Λαυρίου	Μέση τιμή εδαφών *
As	222,2	6
Cd	11,9	0,06
Cr	368,4	100
Cu	88,7	20
Mn	2092	850
Ni	188,9	40
Pb	2882,7	10
Zn	1957,5	50

* κατά Siegel (1974)

Η επιβάρυνση οφείλεται σε φαινόμενα αποσάθρωσης και όξινης απορροής από τα πετρώματα, τις μεταλλοφόρες εμφανίσεις και τα συσσωρευμένα κατάλοιπα (Demetriades et al. 1996). Η μόλυνση έχει επηρεάσει και τον ανθρώπινο πληθυσμό της περιοχής στον οποίο παρατηρήθηκαν αυξημένα ποσοστά μολύβδου στο αίμα και αρσενικού στα ούρα (Demetriades et al. 1996).

7. Γενικά για την τοξικότητα των μετάλλων.

Ανάμεσα στα στοιχεία που συναντούμε στα εδάφη ιδιαίτερη σημασία έχουν τα τοξικά μέταλλα. Επίσης πρέπει να μελετηθούν και τα μέταλλα που είναι τοξικά σε ορισμένες περιπτώσεις, ανάλογα δηλαδή με τις συνθήκες που βρίσκονται. Η παρουσία τους μπορεί να οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές όπως π.χ. οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης ή σε φυσικές πηγές όπως π.χ. η υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο των εδαφών που βρίσκονται σε περιοχές με σερπεντινίτες (Wilson & Berrow 1978). Πολλοί σύγχρονοι ερευνητές αναφέρουν ότι στον ανεπτυγμένο κόσμο δεν υπάρχουν πλέον μη μολυσμένα εδάφη (Haygarth & Jones 1992).

Πολλά από τα τοξικά μέταλλα είναι απαραίτητα σε μικροποσότητες για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο αλλά γίνονται επικίνδυνα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η κατανομή και η συγκέντρωση αυτών των στοιχείων με το βάθος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως βιοχημικούς και εδαφογενετικούς. Η σχέση όμως του εδάφους με το μητρικό πέτρωμα αποτελεί σαφή ένδειξη και οδηγό για τη πιθανή περιεκτικότητα σε επιβλαβή ιχνοστοιχεία (Reaves & Berrow 1984). Πρόβλημα αποτελεί ακόμη το γεγονός ότι πολλοί βιοχημικοί κύκλοι έχουν επηρεαστεί από την ανθρώπινη δραστηριότητα (Kabata – Pendias 1993).

Λόγω των αντιδράσεων με συγκεκριμένα στοιχεία του εδάφους και των μηχανισμών που εισέρχονται στο εδαφικό περιβάλλον, τα τοξικά μέταλλα τείνουν, κάτω από κανονικές συνθήκες, να έχουν μεγάλη διάρκεια παραμονής και έτσι να κληρονομούνται στο έδαφος (Alloway 1990). Είναι όμως δυνατό κάτω από ορισμένες συνθήκες (π.χ. οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες) τα τοξικά μέταλλα να γίνουν ιδιαιτέρως ευκίνητα με αποτέλεσμα να χαρακτηρισθούν τα μολυσμένα εδάφη σαν «χημικές ωρολογιακές βόμβες» (Stigliani et al. 1991, Salomons 1993). Ακόμη έχει αποδειχθεί ότι συγκεκριμένα μέταλλα μπορούν να διακόψουν τις δραστικές διεργασίες στο έδαφος λόγω της αλληλεπίδρασης τους με μικροοργανισμούς (Brookes & McGrath 1984).

7.1 Αλληλεπιδράσεις τοξικών μετάλλων στα εδάφη.

Καθώς τα μέταλλα εισέρχονται στο έδαφος είναι δυνατό να ξεκινήσουν διεργασίες και χημικές αντιδράσεις με τα ήδη υπάρχοντα στοιχεία στο έδαφος. Αυτές οι αντιδράσεις είναι σημαντικές γιατί μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση των μετάλλων πολύ και συνεπώς να μειώσουν και την επίδραση τους στα βιολογικά συστήματα αλλά και την κινητικότητα τους στα υπόγεια και επιφανειακά νερά (McBride 1991). Όμως ο διαχωρισμός

των διαλυμένων μετάλλων σε ρευστή και στερεή φάση είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως χημικές αντιδράσεις, συστατικά του εδάφους και φυσικοχημικές ιδιότητες.

Υπάρχουν συγκεκριμένες διεργασίες που οδηγούν στην αύξηση και διατήρηση των τοξικών μετάλλων στα εδάφη. Αυτές οφείλονται σε συστατικά του εδάφους, όπως είναι τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, που έχουν την ικανότητα να προσροφούν τοξικά μέταλλα (Jenne 1968). Παράδειγμα αποτελεί η μεγάλη διακύμανση στην απορρόφηση του κοβαλτίου που παρουσιάζουν διάφορα ορυκτά. Τη μικρότερη ικανότητα απορρόφησης παρουσιάζει ο καολινίτης με 5 g*cm^{-3} και τη μεγαλύτερη οι σιδηρομαγγανιούχες ενώσεις με 43460 g*cm^{-3} (Πιν. 6). Επιπλέον η παρουσία συγκεκριμένων ιόντων (π.χ. Ca^{++}) επηρεάζει αυτές τις διεργασίες. Για τη συγκέντρωση τοξικών μετάλλων στα εδάφη σημαντικό ρόλο παίζουν η παρουσία αργιλικών ορυκτών, όπως ιλλίτης, σμεκτίτης και καολινίτης, τα πρόσθετα οξείδια του αργιλίου και του μαγνησίου και η σύσταση της οργανικής ύλης που περιέχεται στο έδαφος.

Πιν. 6. Σύγκριση των ισόθερμων απορρόφησης του κοβαλτίου από μεμονωμένα συστατικά του εδάφους.

Απορροφητικό υλικό	Απορρόφηση (g*cm^{-3})
Καολινίτης	5
Ιλλίτης	60
Μοντμοριλλονίτης	592 – 758
Φουλβικό οξύ	981
Οργανικό οξύ	2117
Εδαφικό birnessite	1090 – 22422
Οξείδια (σιδηρομαγγανιούχες ενώσεις)	5733 - 43460

Το pH του εδάφους είναι επίσης καθοριστικός παράγοντας για την κινητικότητα των μετάλλων και έτσι μπορεί να βοηθήσει στη συγκέντρωση κάποιων στοιχείων. Συγκεκριμένα σε συνθήκες PH 4.2 – 6 τα στοιχεία Cd, Ni, Zn είναι σχετικά ευκίνητα, τα στοιχεία As και Cr είναι μέτρια ευκίνητα και τα στοιχεία Cu και Pb λίγο ευκίνητα ενώ σε συνθήκες PH 6.7 – 8.8 σχετικά ευκίνητα είναι τα στοιχεία As και Cr, μέτρια ευκίνητα τα Cd και Zn και λίγο ευκίνητα τα Cu, Pb και Ni.

Η περιεκτικότητα των εδαφών και των ιζημάτων σε τοξικά και βαρέα μέταλλα είναι δυνατόν να επηρεάσει καλλιέργειες, ζώα και άμεσα ή έμμεσα τον ίδιο τον άνθρωπο. Ο φόβος αυτός έχει οδηγήσει τα κράτη σε όλο τον

κόσμο καθώς και οργανισμούς παγκόσμιας αποδοχής να θεσπίσουν όρια για τη συγκέντρωση τέτοιων μετάλλων ανάλογα με τη χρήση των ιζημάτων και των εδαφών (Πιν. 7, 8, 9,10).

Πιν. 7. Συγκεντρώσεις και όρια ανοχής μετάλλων σε καλλιεργήσιμα εδάφη (Kloke 1980).

Στοιχείο	Συνήθης συγκέντρωση	Μέγιστο επιτρεπτό όριο
As	2-20	20
Cd	0,1-1	3
Cr	2-50	100
Co	1-10	50
Cu	1-20	100
Ga	<0,5-10	10
Pb	0,1-20	100
Ni	2-50	50
U	<0,1-1	5
V	10-100	50
Zn	3-50	300
Zr	<10-300	300

Πιν. 8. Οδηγία προστασίας του περιβάλλοντος σύμφωνα με τον Ελβετικό νόμο για την προστασία του περιβάλλοντος, που καθορίζει τα ανώτερα όρια περιεκτικότητας για εδάφη (1983).

Στοιχείο	Σύνολο
Cd	0,8
Cr	75
Co	25
Cu	50
Pb	50
Hg	0,8
Mo	5
Ni	50
Zn	200

Η Ολλανδική κυβέρνηση έχει καθορίσει τρία επίπεδα αναφοράς για την συγκέντρωση τοξικών στοιχείων στα εδάφη, σύμφωνα με τα όρια αυτά τα εδάφη που ανήκουν στην ομάδα Α δε παρουσιάζουν πρόβλημα, αυτά που

ανήκουν στην ομάδα Β πρέπει να ερευνηθούν περαιτέρω για να διαπιστωθεί αν για τις συγκεκριμένες συνθήκες απαιτείται να ληφθούν επιπλέον μέτρα και τέλος για όσα ανήκουν στην ομάδα Γ πρέπει να ληφθούν αμέσως περιβαλλοντικά μέτρα (Πιν. 9) (Ewers 1988).

Πιν. 9. Επίπεδα αναφοράς για τη συγκέντρωση τοξικών στοιχείων στα εδάφη. Α: εδάφη μη μολυσμένα Β: εδάφη στα οποία απαιτείται έρευνα ανά περίπτωση Γ: εδάφη στα οποία απαιτείται άμεση λήψη περιβαλλοντικών μέτρων. l = ποσοστό ιλύος, h = ποσοστό οργανικής ύλης στο έδαφος

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

Πίν. 10. Όρια που προτείνει η Ε.Ε. για τη χρήση λάσπης σε αγροτικές καλλιέργειες.

Cd	5 ppm
Cu	300 ppm
Ni	50 ppm
Pb	750 ppm
Zn	1000 ppm
Cr	150 ppm

Μέσα στα εδάφη ζουν πολλοί και διάφοροι μικροοργανισμοί. Ανάλογα με το βαθμό επιβάρυνσης του εδάφους είναι δυνατό ορισμένοι από αυτούς να μη μπορούν να επιβιώσουν. Η έρευνα, τα αποτελέσματα της οποίας

αναφέρονται στον πίνακα 10, αφορά την χώρα των Βάσκων (Ισπανία) και στόχο έχει την μελέτη της επίδρασης της επιβάρυνσης των εδαφών στους μικροοργανισμούς που ζουν σε αυτά. Από την έρευνα μπορούμε να δούμε τις συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων που καθιστούν το έδαφος επικίνδυνο για το 10% (IVA-B) και το 50% (IVA-C) των διάφορων μικροοργανισμών που ζουν σε αυτό.

Πίν. 11. Επικινδυνότητα σε επιβαρημένα με βαρέα μέταλλα εδάφη για μικροοργανισμούς που ζουν σε αυτά (Urzelai 2000)

	IVA-C	IVA-B
As (ppm)	35	23
Cd	18	0,8
Co	30	20
Cu	250	24
Cr	75	53
Ni	280	40
Zn	840	106
Pb	330	44

7.2 Συγκεντρώσεις τοξικών και βαρέων μετάλλων

Χρόμιο

Το Cr είναι σχετικά διαδεδομένο στοιχείο με μέση συγκέντρωση 100 ppm. Βρίσκεται στην 21^η θέση του πίνακα με τη μέση περιεκτικότητα των στοιχείων στο γήινο φλοιό (CRC Handbook of Chemistry and Physics 1979-1980, Hamilton & Wetterhahn 1988). Συνήθως το Cr στα εδάφη βρίσκεται σε περιεκτικότητες 10-90 ppm και στο νερό (ποταμών) 1-10 mg/l. (Gauglhofer & Bianchi 1991). Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη έχει προταθεί το όριο των 100 ppm (Furrer et al. 1980). Ο Wedepohl (1991) προτείνει για τους σχιστόλιθους μέση περιεκτικότητα 90 ppm, για τους γνεύσιους 76 ppm και για τον ηπειρωτικό φλοιό 88 ppm. Η μέση περιεκτικότητα στη γη υπολογίζεται στα 100 ppm και στα πετρώματα/ιζήματα 70-90 ppm (Bowen 1979, Gauglhofer & Bianchi 1991). Στη περιοχή μελέτης ο Voudouris (1993) αναφέρει περιεκτικότητες 13-135ppm σε αναλλοίωτους ανδρείτες ενώ σε όλη την περιοχή Σαπών-Κασσιτερών η περιεκτικότητα του ανέρχεται στα 120 ppm. Ο Μέλλος (1995) αναφέρει για τον πορφυριτικό μικρογρανίτη της Μαρώνειας περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 1 μέχρι και 120 ppm.

Για την βιολογική δράση του Cr είναι σημαντικό να αναφέρουμε τι ρόλο που παίζει ο βαθμός οξείδωσης του. Επηρεάζεται επίσης πολύ και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος που βρίσκεται. Βασικά εδάφη μειώνουν την κινητικότητα του τρισθενούς Cr ενώ αυξάνεται αυτή του εξασθενούς. Για την Ελβετία το όριο του Cr στα εδάφη είναι τα 75 ppm (Der Schwebische Bundesrat 1986) και για τη Γερμανία τα 100 ppm με επιπλέον επιβάρυνση 4-6 ppm το χρόνο ανά εκτάριο (Hoffmann 1980) (Πιν. 7, 8, 9,10).

Κοβάλτιο

Τις Co βρίσκονται σε όλα σχεδόν τα πετρώματα, ορυκτά και εδάφη. Η μέση τιμή για το γήινο φλοιό είναι 18 ppm. Το Co μπορεί να συνυπάρχει με σίδηρο (Schrauzer 1991). Η μέση τιμή για πυριγενή πετρώματα είναι 25 ppm, για σχιστόλιθους 19 ppm, ασβεστόλιθους και ψαμμίτες 0,1 και 0,3 ppm αντίστοιχα και για εδάφη 8 ppm (Bowen 1966, Schrauzer 1991). Αντίστοιχα οι τιμές που δίνει ο Wedepohl (1991) για τους σχιστόλιθους είναι 19 ppm, για τους ασβεστόλιθους 2 ppm, για τους γνευσίους και τους μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους 13 ppm, για τον ηπειρωτικό φλοιό 19 ppm και τα ποτάμια 0,2 ppm. Η συγκέντρωση του Co σε πετρώματα και εδάφη δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη βιομηχανική χρήση του και τις μεταλλευτικές δραστηριότητες για την εξόρυξη του (Πιν. 7, 8, 9).

Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης και συγκεκριμένα στον πορφυριτικό μικρογρανίτη της Μαρώνειας ο Μέλφος (1995) αναφέρει περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 7 μέχρι και 335 ppm.

Χαλκός

Σύμφωνα με τους Jenkins (1981), Bowen (1979) και Mart et al (1982) η μέση περιεκτικότητα του Cu στο γήινο φλοιό είναι: στα πυριγενή πετρώματα 50-90 ppm και τα ξηρά εδάφη 20-30 ppm. Ο Wedepohl (1991) προτείνει για τον ηπειρωτικό φλοιό μέση περιεκτικότητα 31ppm και ο Scheinberg (1991) για τα πυριγενή πετρώματα μέση περιεκτικότητα από 50 μέχρι 90 ppm και για τα ξηρά εδάφη μεταξύ 20 και 30 ppm.

Στην περιοχή μελέτης οι περιεκτικότητες σε Cu δε ξεπερνούν τα 40ppm (Tesch 1991, Voudouris 1993) ενώ κατά τόπους έχουμε υψηλές τιμές, όπως 107 ppm σε μαζώδη χαλαζία, που αφορούν όμως μεμονωμένες περιπτώσεις.

Σε καθαρούς από μόλυνση ποταμούς η περιεκτικότητα Cu στο νερό φτάνει στα 0,8 ppm και 0,07 σε αιωρούμενα σωματίδια (Huynh Ngoc et al. 1988).

Σε περιοχές με υψηλή περιεκτικότητα σε Cu η μετακίνηση του από το φλοιό στα εδάφη εξαρτάται από την διάβρωση, το σχηματισμό του εδάφους, την οξειδοαναγωγή, τη διήθηση, την ποσότητα της οργανικής ύλης στο έδαφος και κυρίως το pH. Ο Cu είναι συγκεντρωμένος στα ορυκτά της αργίλου και οι περιεκτικότητες του είναι υψηλότερες σε αργίλους πλούσιες σε οργανικό άνθρακα. Οι οξειδωτικές συνθήκες ευνοούν τη διαλυτότητα των κοιτασμάτων ή και των ορυκτών του χαλκού. Το όριο για τα καλλιεργήσιμα εδάφη είναι 100 ppm (Hoffmann 1980) (Πιν.7, 8, 9,10).

Γάλλιο

Το Ga αποτελεί το $5 \cdot 10^{-4}$ % του γήινου φλοιού και βρίσκεται κυρίως στο ορυκτό γερμάνιο καθώς και σε ενώσεις του ψευδαργύρου, σε βωξίτες, σε αργίλους πλούσιες σε αλουμίνιο και σε κοιτάσματα μαγγανίου, χρωμίου και σιδήρου (Merck Index 1983). Είναι το 32^ο στοιχείο στο γήινο φλοιό. Σε υπερβασικά πετρώματα η συνηθισμένη περιεκτικότητα είναι 6 ppm, στα βασικά κυμαίνεται μεταξύ 6 και 37 ppm στους γρανίτες και τα ενδιάμεσης σύστασης πετρώματα η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 20 μέχρι 30 ppm, στους συηνίτες από 13 μέχρι 40 ppm, στους ανδεσίτες μεταξύ 20 και 25 ppm. Το Ga είναι υψηλό στα προϊόντα αποσάθρωσης και κατά κανόνα τείνει να συγκεντρώνεται στα υπολειμματικά υλικά της αποσάθρωσης. Στα εδάφη η μέση περιεκτικότητα του είναι μεταξύ 20 και 40 ppm. Στα ιζηματογενή πετρώματα η περιεκτικότητα σε Ga δεν ξεπερνάει τα 40 ppm αν και κατά κανόνα είναι κάτω από 25 ppm. Στα ίδια πλαίσια τιμών κυμαίνεται και η συγκέντρωση του Ga στα μεταμορφωμένα πετρώματα.

Για τα πετρώματα της περιοχής μελέτης ο Voudouris (1993) αναφέρει τιμές μέχρι 25 ppm. Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα Ga στους ανδεσίτες κυμαίνεται μεταξύ 13 με 24 ppm, στους δακτιτικούς ανδεσίτες μεταξύ 10 και 25ppm και στους ρυόλιθους από 13 μέχρι 18 ppm.

Το Ga μπορεί να προκαλέσει πολλές ασθένειες μέχρι και να γίνει θανατηφόρο όταν έρθει σε απευθείας επαφή με τον οργανισμό (Rakieten et al. 1973, Briggs & Owens 1980, Roscina 1983) (Πιν.7).

Μόλυβδος

Αποτελεί το 36^ο πιο διαδεδομένο στοιχείο στον γήινο φλοιό. Η περιεκτικότητά του στα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 5 και 40 ppm σε απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές, μεταξύ 10 και 50 ppm σε αστικές περιοχές (50 με 300 ppm στο ανώτερο στρώμα) και μεταξύ 20 και 2000 ppm σε περιοχές κοντά σε χυτήρια (300 με 20000 ppm στο ανώτερο στρώμα). Η

περιεκτικότητα του Pb στον ηπειρωτικό φλοιό είναι 15 ppm, στον ανώτερο φλοιό 12,5 ppm και στα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 2 και 60 ppm (Wedepohl 1991). Οι περιεκτικότητες που παρουσιάζουν τα πιο κοινά πετρώματα είναι: οι σχιστόλιθοι 22 ppm, οι παρασινοσχιστόλιθοι 17 ppm, οι άμμοι τα κροκαλοπαγή και οι αργιλικοί σχιστόλιθοι από 5 μέχρι 25 ppm και τέλος οι γνεύσιοι και οι μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι 16 ppm (Wedepohl 1991). Ο Maynard (1983) υπολόγισε τη μέση περιεκτικότητα του Pb στους γρανίτες ότι είναι 24 ppm. Οι Ewers και Schlipkoter (1991) αναφέρουν ότι η μέση περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε Pb κυμαίνεται μεταξύ 10 και 20 ppm.

Οι δακίτες της περιοχής μελέτης εμφανίζουν περιεκτικότητα σε Pb μέχρι και 177 ppm ενώ οι δακιτικοί ανδεσίτες μέχρι και 546 ppm (Voudouris 1993).

Τα εδάφη κατά κανόνα αντανakλούν τη συγκέντρωση των μητρικών πετρωμάτων. Λόγω της ατμοσφαιρικής απόθεσης, τα ανώτερα στρώματα περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά Pb από τα κατώτερα. Για τα καλλιεργήσιμα εδάφη έχουν προταθεί ως όριο ασφαλείας τα 100 ppm (Kloke 1980) (Πιν. 7, 8, 9,10).

Μαγγάνιο

Σαν στοιχείο το Mn δεν απαντάται στην φύση, όμως είναι γνωστά περισσότερα από 100 ορυκτά του (πχ. Πυρολουσίτης). Το διοξείδιο του Mn ελέγχει την παρουσία των ιχνοστοιχείων μετάλλων στα επιφανειακά νερά των ποταμών, ανάλογα με τις ιδιότητες του επιφανειακού MnO_2 (Balikungeri & Haerdi 1985). Στην ανόργανη μορφή του είναι ένα ευρέως διαδεδομένο, βασικό στοιχείο και στις συγκεντρώσεις που βρίσκεται σχεδόν καθόλου τοξικό. Εκτιμάται ότι η κύρια συγκέντρωση του στο γήινο φλοιό αποτελεί περίπου το 0,01%. Στη γη η μέση συγκέντρωση του είναι 500 ppm, με διακύμανση από <1 ppm μέχρι και 7000 ppm (Shacklette et al. 1971). Ο Schiele (1991) προτείνει μέση περιεκτικότητα 500 ppm ενώ ο Wedepohl (1991) δίνει μέση τιμή για τον ηπειρωτικό φλοιό 800ppm, για τους σχιστολίθους και γνευσίους και τους μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους αντίστοιχα 850 ppm και 600 ppm.

Στους πορφυριτικούς διορίτες της περιοχής μελέτης η περιεκτικότητα του Mn κυμαίνεται μεταξύ 526 και 1509 ppm (Voudouris 1993).

Προβλήματα τοξικότητας υπάρχουν μόνο σε άτομα που εργάζονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας Mn, σε εργοστάσια μπαταριών κ.α.. Μέχρι τώρα δεν έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις ασθένειας με αίτιο την υψηλή περιεκτικότητα του Mn στο περιβάλλον.

Νικέλιο

Αποτελεί το 24^ο στοιχείο στον γήινο φλοιό. Κύρια πηγή εκμετάλλευσης του αποτελούν τα κοιτάσματα σουλφιδίων (πετλανδίτης, μαγνητοπυρίτης) και οξειδίων (λατερίτες). Η μέση περιεκτικότητα του φλοιού της γής είναι 45 ppm, των σχιστολίθων 68 ppm και των γνευσίων 26 ppm (Wedepohl 1991).

Η διακύμανσή του στους δακτιτικούς ανδεσίτες της περιοχής μελέτης είναι μεταξύ 5 και 39 ppm (Voudouris 1993).

Ο ανθρώπινος οργανισμός επιβαρύνεται με Ni κυρίως από την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων, σε μικρότερο βαθμό από το μολυσμένο νερό και την εισπνοή μολυσμένου αέρα. Εισέρχεται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά μέσω των πετρωμάτων και των εδαφών, από το βιολογικό κύκλο, από την ατμόσφαιρα αλλά κυρίως από τις βιομηχανικές διεργασίες και τα κατάλοιπα τους (Πιν. 7,8,9,10). Σε μολυσμένους ποταμούς η μέγιστη συγκέντρωση Ni εμφανίζεται στα ανώτερα στρώματα της ιλύος (Sunderman & Oskarson 1991).

Βανάδιο

Αποτελεί ένα κοινό στοιχείο. Έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις βαναδίου σε υπόγεια και επιφανειακά νερά από 0,3 μέχρι και 200 mg/l (Πιν. 7).

Ψευδάργυρος

Εμφανίζεται σχεδόν σε όλα τα ορυκτά στο φλοιό με μια μέση τιμή περίπου 70 ppm. Τα κύρια κοιτάσματα παραγωγής αποτελούν τα σουλφίδια σφαλερίτης (ZnS) και βουρτσιτής καθώς και τα προϊόντα οξείδωσης τους, ο σμισθωνίτης και ο ημιμορφίτης. Μικρότερης σημασίας είναι ο ζινκίτης (ZnO). Τα πιο κοινά ανεπιθύμητα στοιχεία που εμφανίζονται μαζί με τον Zn είναι ο Fe, το Cd και ο Pb. Σύμφωνα με τον Saager (1984) με τη παραγωγή ενός τόνου Zn, παράγονται περίπου 3 κιλά Cd.

Η περιεκτικότητα σε μη μολυσμένα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 10 και 300 ppm και σε εδάφη γειτονικά με τα μητρικά πετρώματα κατά μέσο όρο 20 ppm (NRC 1979, Machelett et al. 1984). Η περιεκτικότητα μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερη κοντά στα κοιτάσματα και τους χώρους επεξεργασίας (Burkitt et al. 1972). Η μέση περιεκτικότητα για γρανίτες – γρανοδιορίτες – περιδοτίτες κυμαίνεται από 48 μέχρι 56 ppm και για τους σχιστολίθους είναι 100 ppm (Maynard 1983). Στον ηπειρωτικό φλοιό η

πειρεκτικότητα σε Zn κατά μέσο όρο είναι 69 ppm, στον ανώτερο φλοιό 70 ppm και στους γνευσίους και τους μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους 65 ppm (Wedepohl 1991).

Στην ευρύτερη περιοχή μελέτης η περιεκτικότητα στους ανδεσίτες είναι 81ppm στην περιοχή των Πετρωτών (Tesch 1991) και 124 ppm στις περιοχές των Κασσιτερών και του Περάματος (Voudouris 1993).

Όπως και πολλά άλλα μέταλλα, λόγω της απόθεσης από την ατμόσφαιρα, η συγκέντρωση του σε επιφανειακά εδάφη έχει αυξηθεί πολύ από τον 19^ο αιώνα μέχρι και τις μέρες μας (Πιν. 6, 7, 8, 9). Για τη Γερμανία το επιτρεπτό όριο στα εδάφη είναι 300 ppm.

Αρσενικό

Το As αποτελεί πολύ σημαντικό στοιχείο για τη μελέτη επιβαρυμένων εδαφών γιατί είναι ιδιαίτερα τοξικό και η παρουσία του, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, έχει συνδεθεί με κρούσματα καρκίνου για τα οποία θεωρήθηκε ως η κύρια αιτία.

Το As είναι τοξικό σε πολλές ενώσεις του (AsH_3 , Na_3As_2 , Zn_3As_2 , AlAs). Στον γήινο φλοιό η μέση περιεκτικότητα σε As είναι 3 ppm. Όπως προκύπτει από βιβλιογραφικές αναφορές οι περιεκτικότητες του As σε πυριγενή πετρώματα κυμαίνονται από 0,2 ppm μέχρι και 9 ppm για τα βασικά μέλη, μεταξύ 0,5 και 5,8 ppm για τα ενδιάμεσα, σε γρανιτικά μέχρι και 14 ppm και σε πυριτικά ηφαιστειακά από 0,5 μέχρι και 12,2 ppm. Οι σχιστόλιθοι περιέχουν από 0,5 ppm μέχρι και 60 ppm, οι ψαμμίτες από 0,5 μέχρι και 10 ppm και τα ανθρακικά πετρώματα από 0,5 ως και 23 ppm. Τέλος, για τα μεταμορφωμένα πετρώματα γενικά η συγκέντρωση του As κυμαίνεται από 0,5 μέχρι και 70 ppm. Το πιο συνηθισμένο κοίτασμα As αποτελεί ο αρσеноπυρίτης.

Το As είναι ιδιαίτερος ευκίνητο και μπορεί να κυκλοφορήσει πολλές φορές και σε διάφορες μορφές μέσω της ατμόσφαιρας, του νερού και εδάφους πριν καταλήξει στον τελικό αποδέκτη: τα ιζήματα. Η κανονική του συγκέντρωση στα εδάφη είναι 7 ppm αλλά μπορεί να φτάσει μέχρι και 1000 ppm σε πολύ επιβαρημένα εδάφη (Peterson et al. 1981, Merian 1984). Το As τείνει να δημιουργεί αδιάλυτα σύμπλοκα με τα εδάφη και τα ιζήματα (Fishbein 1988). Από έρευνες παγκοσμίως σε εδάφη προκύπτει ότι το 30% των εδαφών περιέχει <5% As, το 50% των εδαφών περιέχει από 5% μέχρι 10% As, το 20% των εδαφών περιέχει >10% As. Η Ευρωπαϊκή κοινότητα προτείνει η συγκέντρωση του στα εδάφη να μην ξεπερνά τα 20 ppm (Πιν. 7,9).

Κάδμιο

Το Cd είναι σχετικά πτητικό στοιχείο και απ' όσο γνωρίζουμε δεν είναι σημαντικό για ανθρώπους, ζώα και φυτά. Υψηλότερες δόσεις Cd μπορούν να έχουν τοξικά αποτελέσματα. Από το 1950 και μετά άρχισαν να αναφέρονται τα πρώτα προβλήματα ρύπανσης λόγω Cd. Στον ανθρώπινο οργανισμό εισέρχεται μέσω εισπνοής ή με απορρόφηση.

Αποτελεί το 67^ο στοιχείο στο γήινο φλοιό. Κατά κανόνα βρίσκεται μαζί με τον Zn (π.χ. στον σφαλερίτη ZnS). Η μέση περιεκτικότητα του γήινου φλοιού είναι περίπου 0,1 ppm. Η αποσάθρωση των ορυκτών κατά τις διάφορες γεωλογικές περιόδους οδήγησε στον εμπλουτισμό των εδαφών σε κάδμιο, αυξάνοντας την περιεκτικότητα του 2–3 φορές. Σε ιζήματα μη μολυσμένων ποταμών η συγκέντρωση του καδμίου κυμαίνεται μεταξύ 0,04 και 0,08 ppm, σε μολυσμένα ιζήματα 30 έως 400 ppm και σε υπερβολικά μολυσμένα ιζήματα ξεπαρνάει τα 800 ppm (Πιν. 7,8,10).

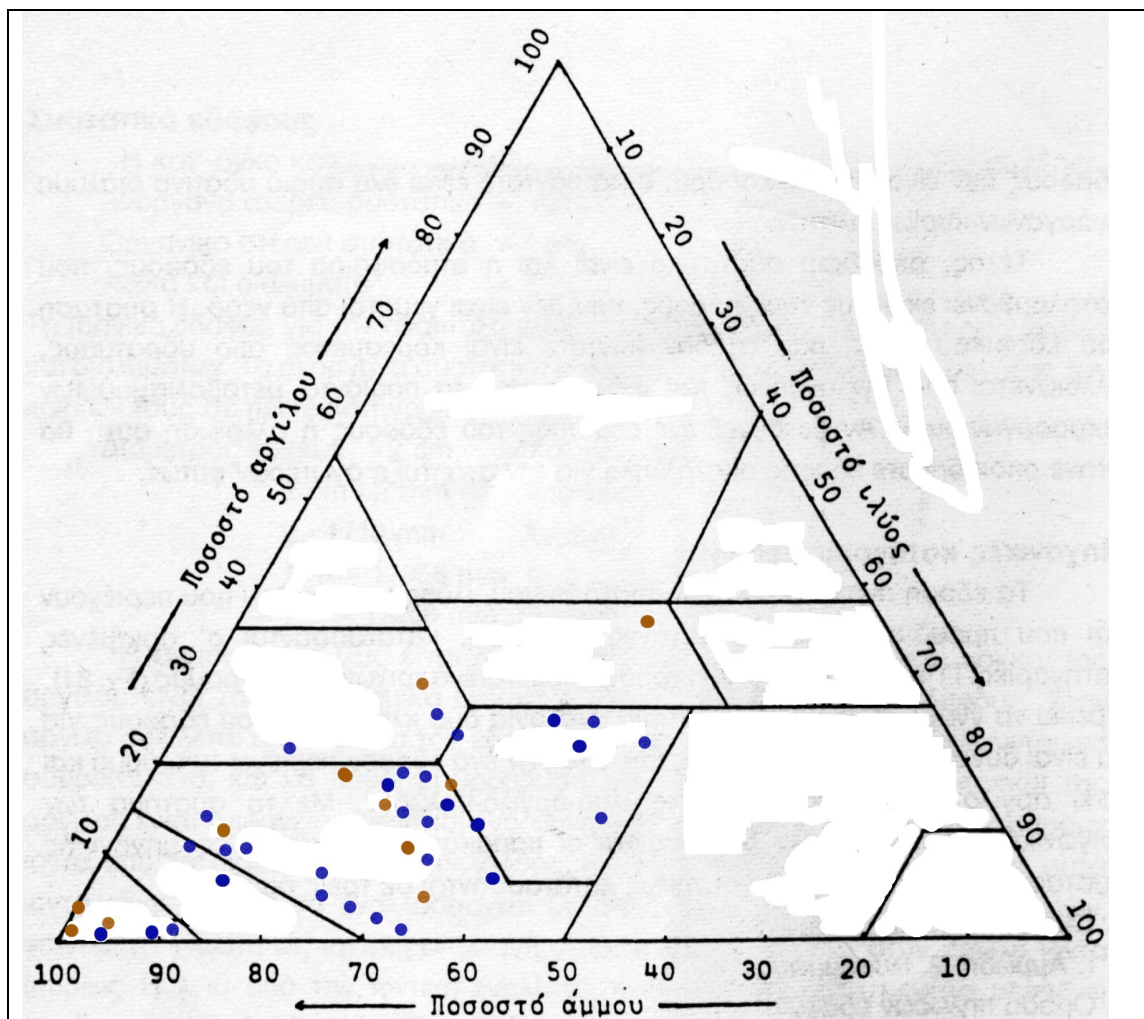
8. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

8.1 Ταξινόμηση των ιζημάτων

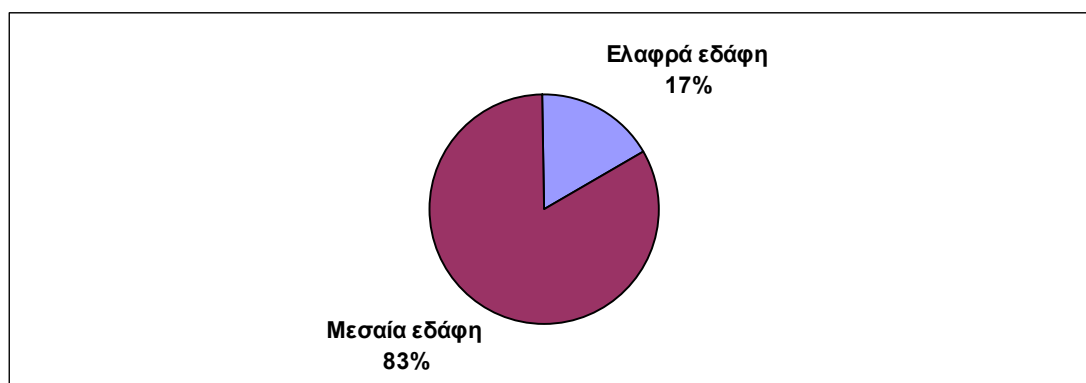
Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με στόχο την ταξινόμηση τους σε κατηγορίες εδαφών. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ιδιότητες κάθε τύπου εδάφους στον οποίο ανήκουν τα δείγματα. Από την προβολή των δειγμάτων στο σύστημα τριγωνικών συντεταγμένων για την κατάταξη των εδαφών σε ιστολογικές τάξεις (S.S.D.S., 1993) προκύπτει ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων που συλλέχθηκαν ανήκουν στην τάξη των αμμοπηλωδών εδαφών (Σχ. 17) με μικρή διασπορά σε γειτονικές τάξεις εδαφών. Συγκεκριμένα τα δείγματα 24, 25, 32, 33, 40 και 41 είναι αμμώδη, το δείγμα 5 είναι ιλυοαμμώδες, το 30 αργιλοπηλώδες, τα δείγματα 18 και 23 είναι αμμοαργιλοπηλώδη, τα δείγματα 11, 21, 26, 27, 28 και 29 είναι πηλώδη, ενώ όλα τα υπόλοιπα (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 22, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 39) είναι αμμοπηλώδη. Τα εδάφη κατατάσσονται επομένως σε τρεις κύριες ομάδες με βάση τις ιδιότητες τους:

- ομάδα ελαφρών ή αμμωδών εδαφών
- ομάδα μεσαίων ή πηλωδών εδαφών, και η
- ομάδα βαρέων ή αργιλωδών εδαφών.

Σε αυτές τις ομάδες εντάσσονται όλες οι τάξεις που αναφέραμε. Συγκεκριμένα η τάξη των αμμωδών και ιλυοαμμωδών εδαφών ανήκει στην ομάδα των ελαφρών εδαφών, ενώ η τάξη των αργιλοπηλωδών, των αμμοαργιλοπηλωδών, των πηλωδών και των αμμοπηλωδών ανήκουν στην ομάδα των μεσαίων εδαφών. Άρα η πλειοψηφία των δειγμάτων μας (83%) ανήκει στην τάξη των μεσαίων εδαφών (Σχ. 18). Τα ελαφρά εδάφη είναι πολύ χαλαρά, έχουν πολύ μικρή ικανότητα συγκράτησης υγρασίας και θρεπτικών ουσιών για τα φυτά και ο όγκος τους επηρεάζεται ελάχιστα από τις μεταβολές της υγρασίας. Η κίνηση του νερού και του αέρα είναι γρήγορη μέσα τους, δεν εμφανίζουν συνεκτικότητα, πλαστικότητα, δεν έχουν ρυθμιστική ικανότητα και έχουν μικρή θερμοχωρητικότητα. Αντίθετα το χαρακτηριστικό των μεσαίων εδαφών είναι ότι τα τρία κλάσματα, της άμμου, της ιλύος και της αργίλου, βρίσκονται σε περίπου ίδιες αναλογίες. Τα μεσαία εδάφη παρουσιάζουν σε ίδιο βαθμό τις ιδιότητες τόσο της άμμου όσο και της αργίλου. Σε σχέση με τα ελαφρά εδάφη έχουν μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης της υγρασίας και των θρεπτικών συστατικών, έχουν μεγαλύτερη πλαστικότητα, συνεκτικότητα, ρυθμιστική ικανότητα και χημική ενεργότητα. Επίσης η κίνηση του νερού είναι πιο αργή στα μεσαία εδάφη.

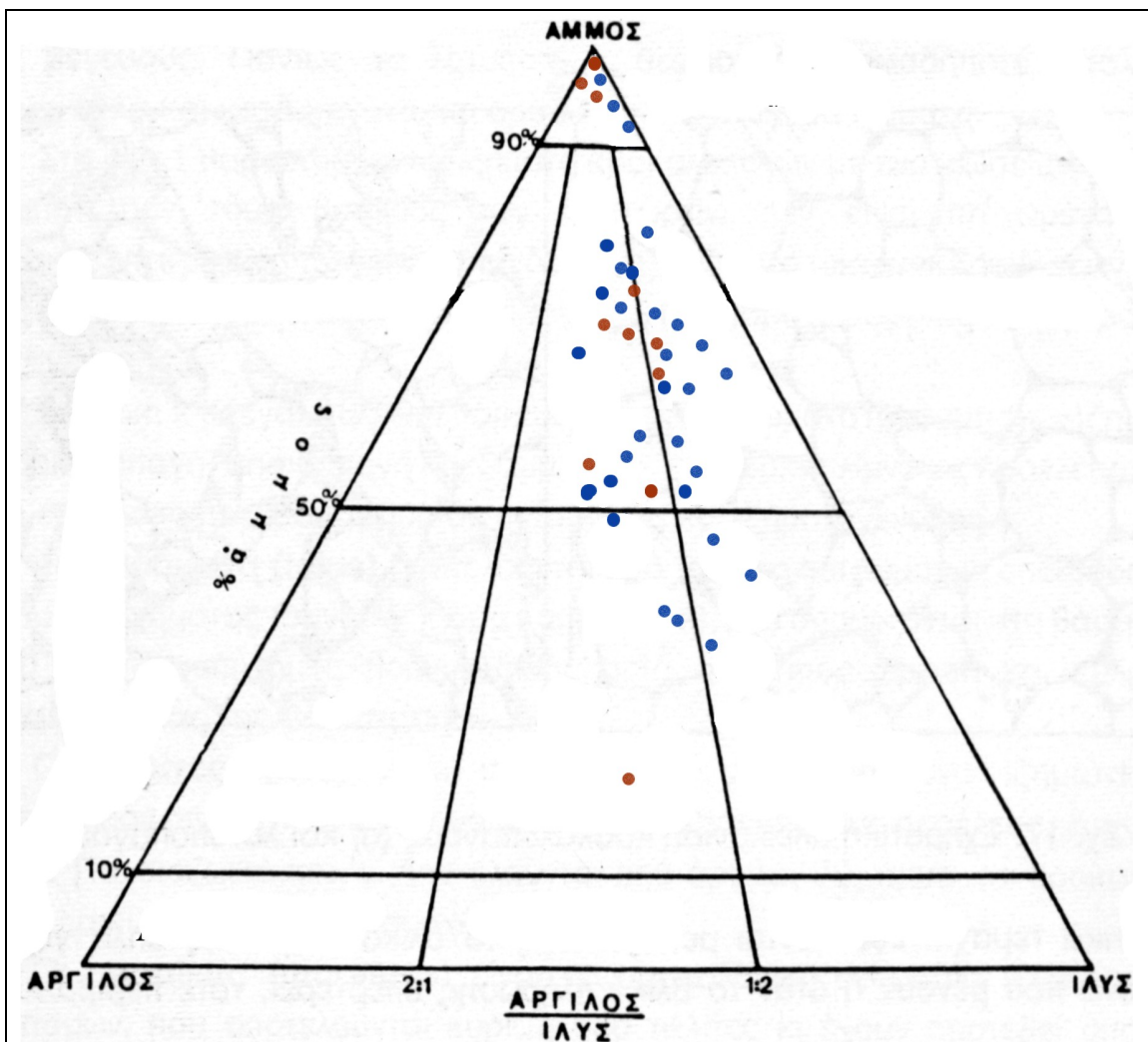


Σχ. 17. Ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής έρευνας σε ιστολογικές τάξεις κατά S.S.D.S. (1993). Με κυανό σημειώνονται τα δείγματα με προέλευση από τα πρνή και με καστανό από την κοίτη ή τις αναβαθμίδες.



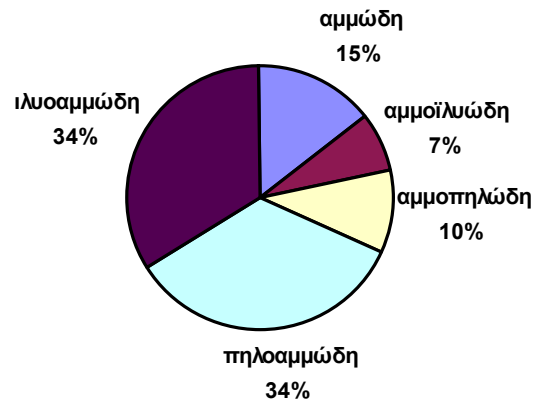
Σχ. 18. Ποσοστιαία κατανομή κατηγοριών εδαφών της περιοχής μελέτης.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση των ιζημάτων κατά Folk et. al. (1970) και από την προβολή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στο διάγραμμα (Σχ. 19) προκύπτει ότι: 6 δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμώδη (24, 25, 32, 33, 40, 41), 3 δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοίλυδα (21, 27, 28), 4 δείγματα χαρακτηρίζονται ως αμμοπηλώδη (11, 26, 29, 30), 14 δείγματα χαρακτηρίζονται ως πηλοαμμώδη (1, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 31, 36) και 14 δείγματα χαρακτηρίζονται ως ιλοαμμώδη (2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 19, 34, 35, 37, 38, 39) (Σχ. 20).



Σχ. 19. Ταξινόμηση των ιζημάτων της περιοχής έρευνας κατά Folk et. al. (1970). Με κυανό σημειώνονται τα δείγματα με προέλευση από τα πρηνή και με καστανό από την κοίτη ή τις αναβαθμίδες.

Συνεπώς με βάση την ταξινόμηση κατά Folk και το ποσοστό εμφάνισης κάθε κατηγορίας τα δείγματα χαρακτηρίζονται από αμμώδη ως πηλοαμμώδη ή ιλυοαμμώδη. Μερικά είναι αμμοπηλώδη ή αμμοίλυδα.



Σχ. 20. Ποσοστιαία κατανομή σε κατηγορίες εδαφών κατά Folk et al. (1970) των δειγμάτων που εξετάζονται.

Στον πίνακα που ακολουθεί μπορούμε να δούμε την προέλευση και τη θέση δειγματοληψίας κάθε δείγματος καθώς και τη κατηγορία εδάφους ή ιζήματος που ανήκει.

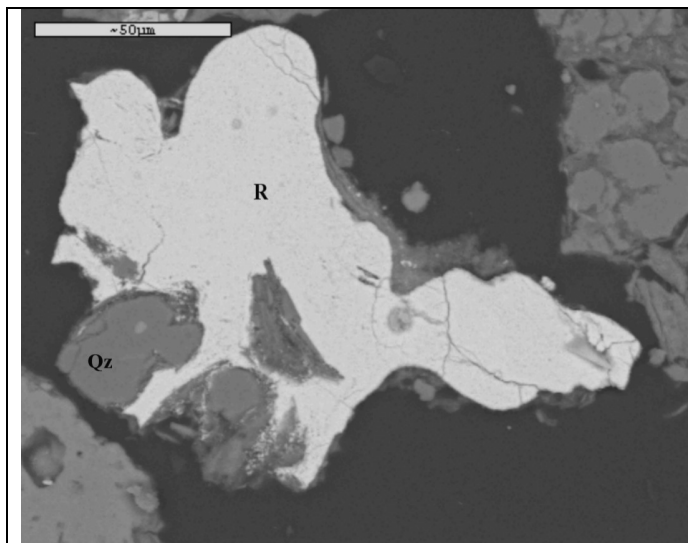
Πιν. 12. Προέλευση και ταξινόμηση των δειγμάτων της περιοχής μελέτης.

Δείγμα	Προέλευση	Θέση δειγματοληψίας	Ταξινόμηση	
			S.S.D.S	Folk et. al.
1	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
2	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
3	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
4	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
5	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
6	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
7	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
8	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
9	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
10	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
11	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοπηλώδες
12	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
13	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
14	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
15	Σαπόρεμα	Πρανές	Αργιλώδες	Πηλοαμμώδες
16	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
17	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
18	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
19	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
20	Σαπόρεμα	Κοίτη	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
21	Σαπόρεμα	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοίλυδες
22	Σαπόρεμα	Κοίτη	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
23	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
24	Φιλιούρης	Πρανές	Αμμώδες	Αμμώδες
25	Φιλιούρης	Πρανές	Αμμώδες	Αμμώδες
26	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοπηλώδες
27	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοίλυδες
28	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοίλυδες
29	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Αμμοπηλώδες
30	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Αμμοπηλώδες
31	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
32	Φιλιούρης	Κοίτη	Αμμώδες	Αμμώδες
33	Φιλιούρης	Κοίτη	Αμμώδες	Αμμώδες
34	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
35	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
36	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Πηλοαμμώδες
37	Φιλιούρης	Κοίτη	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
38	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
39	Φιλιούρης	Πρανές	Πηλώδες	Ιλυοαμμώδες
40	Φιλιούρης	Πρανές	Αμμώδες	Αμμώδες
41	Φιλιούρης	Κοίτη	Αμμώδες	Αμμώδες

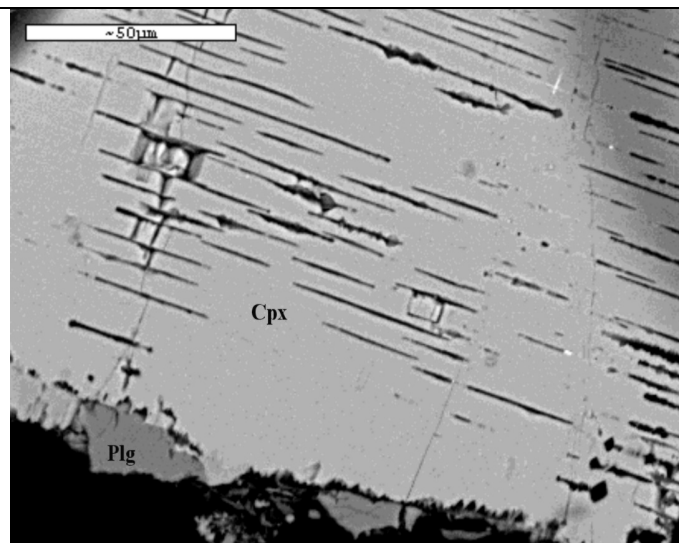
8.2 Ορυκτολογική μελέτη

Όπως προαναφέραμε για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι. Από τη μελέτη τους προέκυψε ότι η ορυκτολογική σύσταση στα δείγματα είναι παρόμοια. Τα δείγματα από την περιοχή μελέτης έχουν στη σύσταση τους αδιαφανή και διαφανή ορυκτά. Τα διαφανή ορυκτά που εντοπίζονται σε όλα τα δείγματα είναι ο χαλαζίας, οι καλιούχοι άστριοι, τα πλαγιόκλαστα, οι πυρόξενοι, ο μοσχοβίτης ή ο βιοτίτης, η κεροστίλβη, ο χλωρίτης, ο καολινίτης, το ρουτίλιο και ο μοντμοριλονίτης. Στα σχήματα 21, 22 και 23 παρατίθενται τρία αντιπροσωπευτικά περιθλασιογράμματα κόνεως. Σε ορισμένα δείγματα εντοπίζονται και τα ορυκτά τάλκης και επίδοτο (Φωτ. 13, 14, 15, 16).

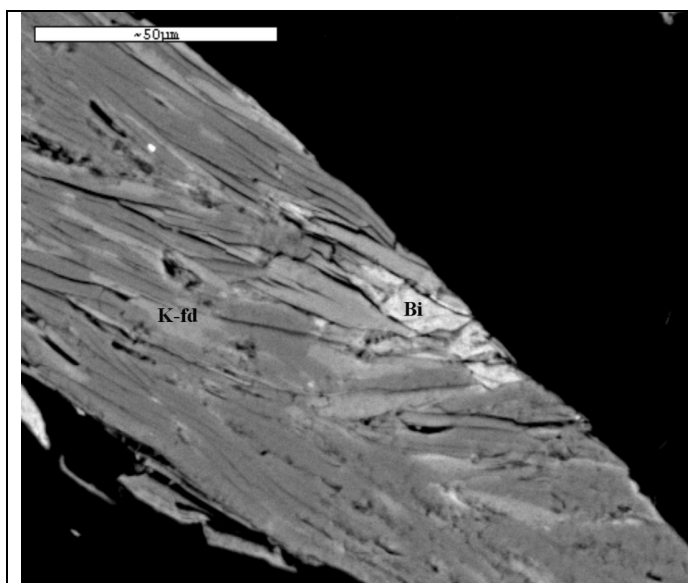
Για τον προσδιορισμό των αργιλικών ορυκτών που συμμετέχουν στη σύσταση των δειγμάτων της περιοχής έρευνας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ακτινογράφησης λεπτομερούς και προσανατολισμένου κλάσματος μετά από κατεργασία με αιθυλική γλυκόλη και θέρμανση στους 550°C. Αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός των ορυκτών καολινίτη και μοντμοριλονίτη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παρατίθενται στα σχήματα 18 και 19.



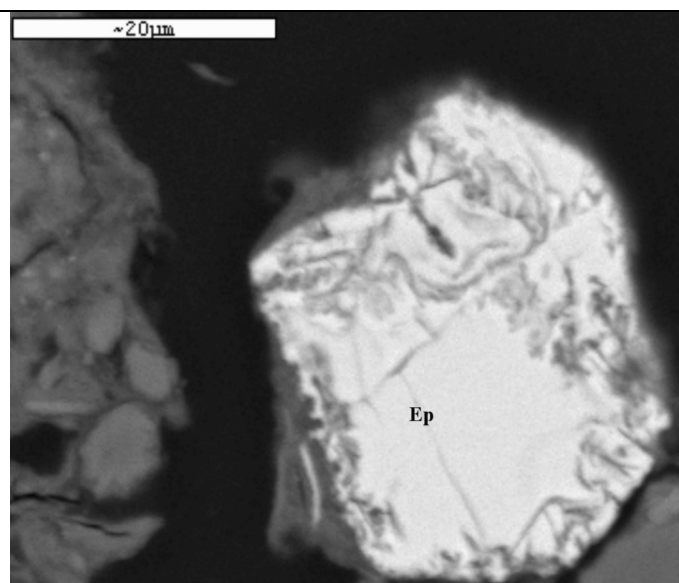
Φωτ. 13. Ρουτίλιο (R) σε σύμφυση με χαλαζία (Qz).



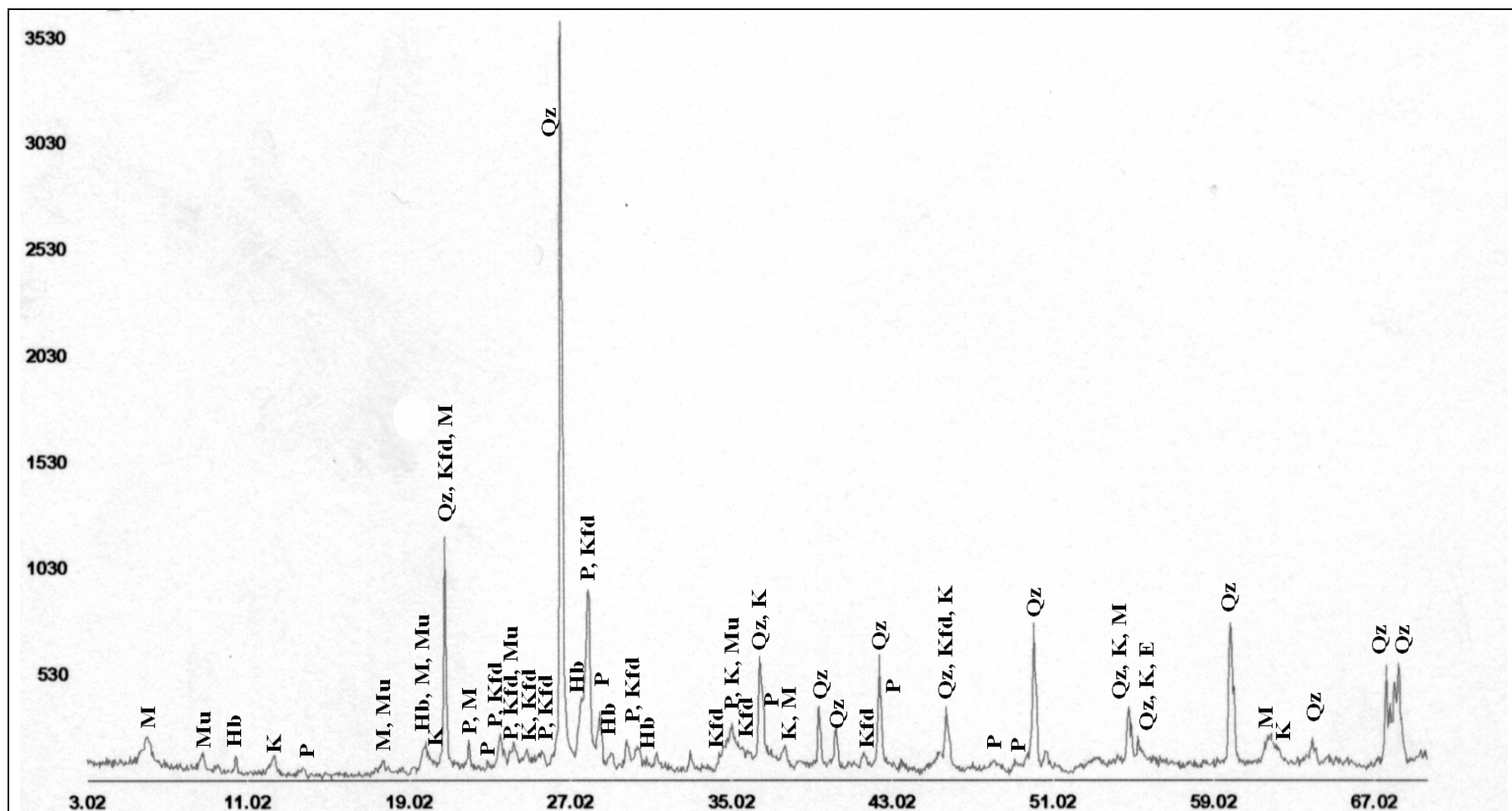
Φωτ. 14. Κλινοπυρόξενος (Cpx) σε σύμφυση με πλαγιόκλαστο (Plg).



Φωτ. 15. Καλιούχος άστριος (K-fd) σε σύμφυση με βιοτίτη (Bi).

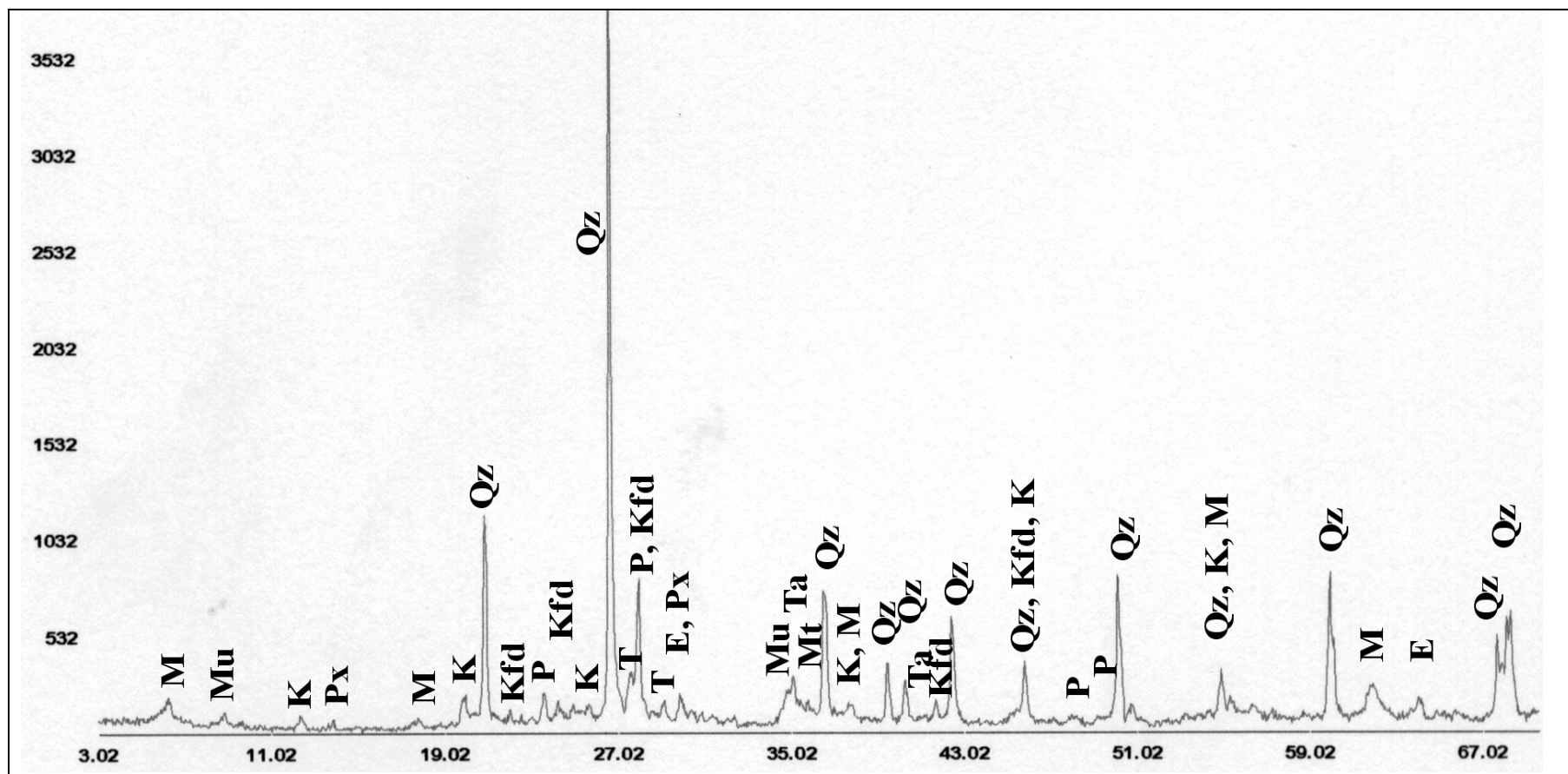


Φωτ. 16. Επίδοτο (Ep).



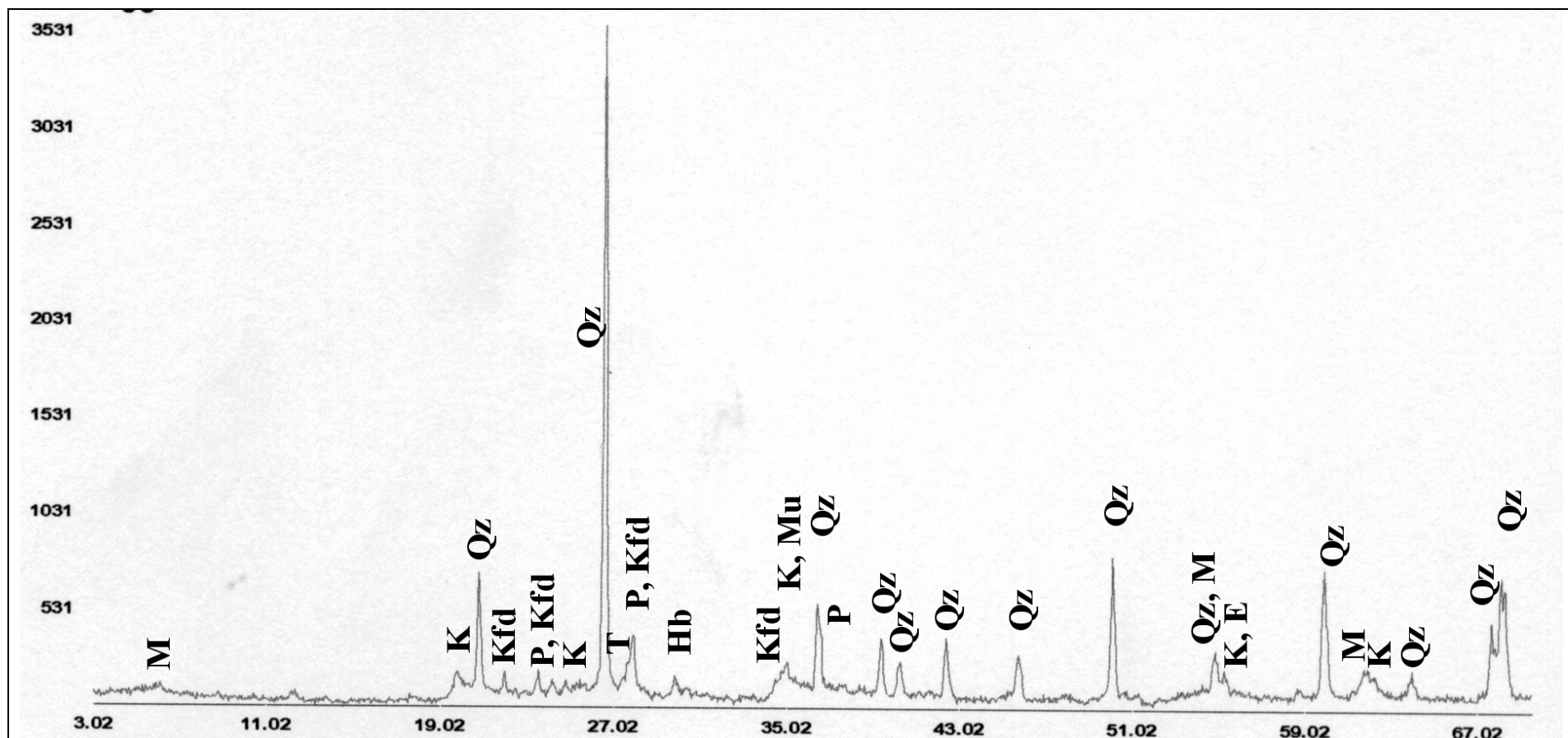
Σχ. 21. Περιθλασιόγραμμα κόνεως δείγματος 2

M=μοντμοριλλονίτης, Mu=μοσχοβίτης, K=καολινίτης, Px=πυρόξενοι, Qz=χαλαζιάς, K-fd=καλιούχοι άστριοι, P=πλαγιόκλαστο, T=τιτανίτης, E=επίδοτο, Ta=τάλκης, Hb=κεροσίτλη



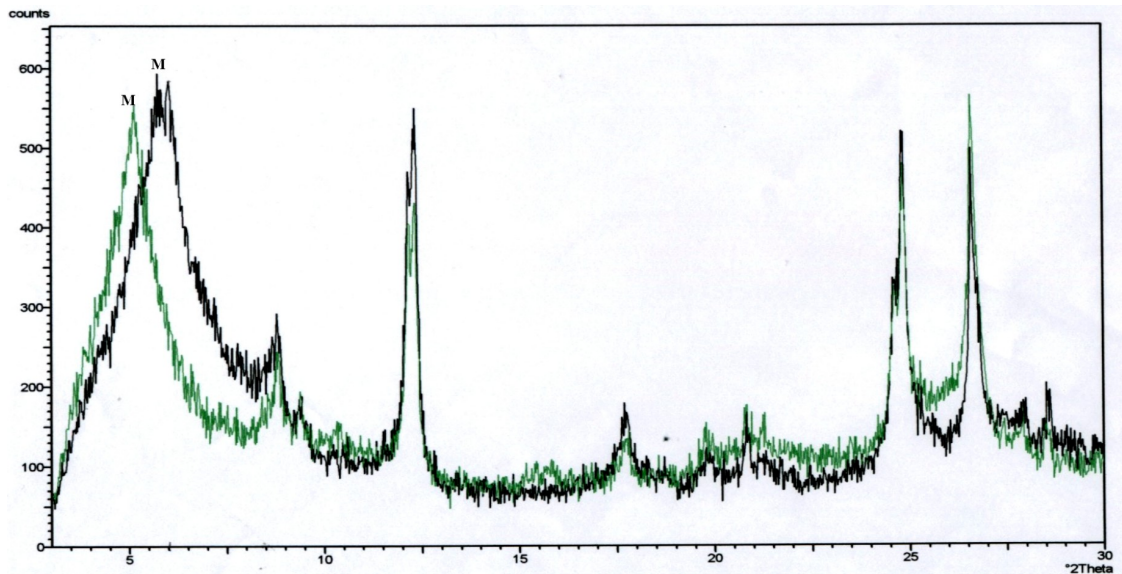
Σχ. 22. Περιθλασιόγραμμα κόνεως δείγματος 7

M=μοντμοριλλονίτης, Mu=μοσχοβίτης, K=καολινίτης, Px=πυρόξενοι, Qz=χαλαζίας, K-fd=καλιούχοι άστριοι, P=πλαγιόκλαστο, T=τιτανίτης, E=επίδοτο, Ta=τάλκης, Hb=κεροσίλβη

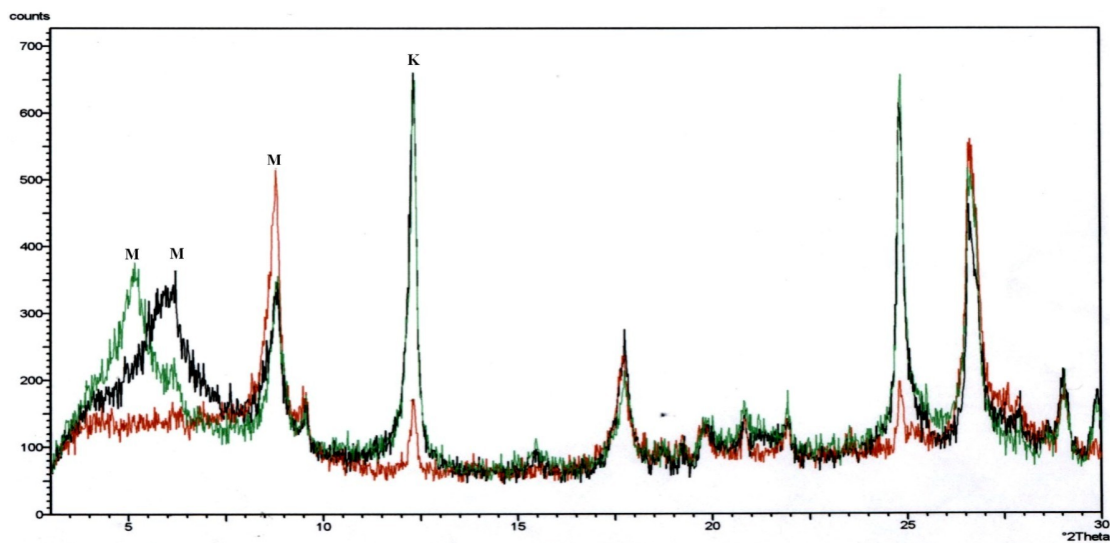


Σχ. 23. Περιθλασιόγραμμα κόνεως δείγματος 15

M=μοντμοριλλονίτης, Mu=μοσχοβίτης, K=καολινίτης, Px=πυρόξενοι, Qz=χαλαζίας, K-fd=καλιούχοι άστριοι, P=πλαγιόκλαστο, T=τιτανίτης, E=επίδοτο, Ta=τάλκης, Hb=κεροσίλβη

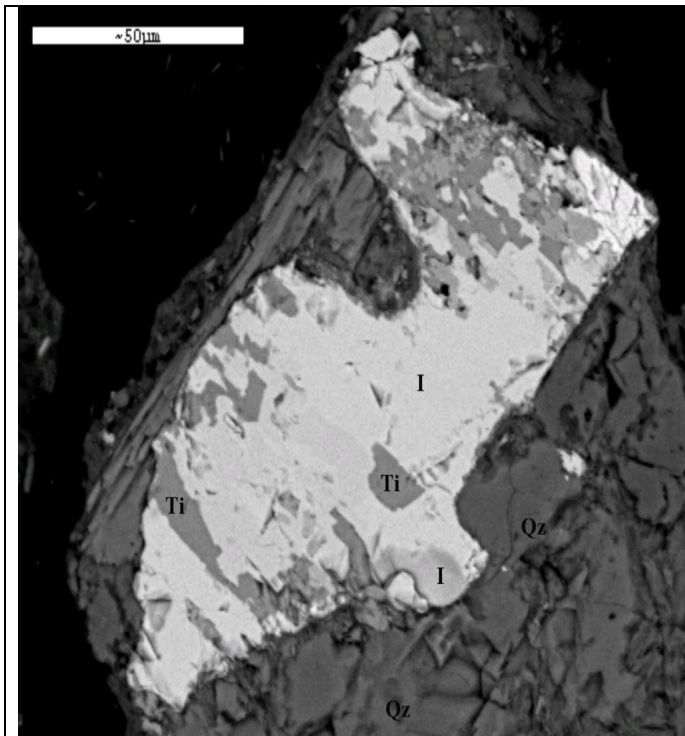


Σχ. 18. Περιθλασιόγραμμα δείγματος 17 : παρατηρείται η μετατόπιση της κορυφής των 14 Å του μοντμοριλλονίτη (μαύρη καμπύλη), προς τα αριστερά μετά τη διεργασία με αιθυλική γλυκόλη (πράσινη καμπύλη).

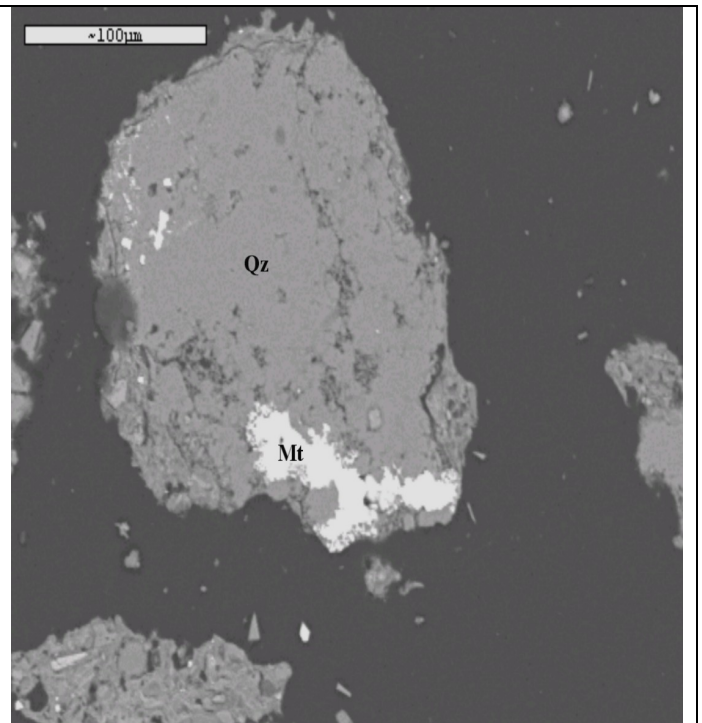


Σχ. 19. Περιθλασιόγραμμα δείγματος 11: Φαίνεται η εξαφάνιση της κορυφής των 14 Å του μοντμοριλλονίτη, μετά από θέρμανση στους 550°C και ξεχωρίζει ο καολινίτης από το χλωρίτη, $2\theta \sim 12^\circ$, αφού με τη θέρμανση χάνει ο καολινίτης τη κρυσταλλική δομή του και εξαφανίζονται οι κύριες κορυφές του που συμπίπτουν με του χλωρίτη.

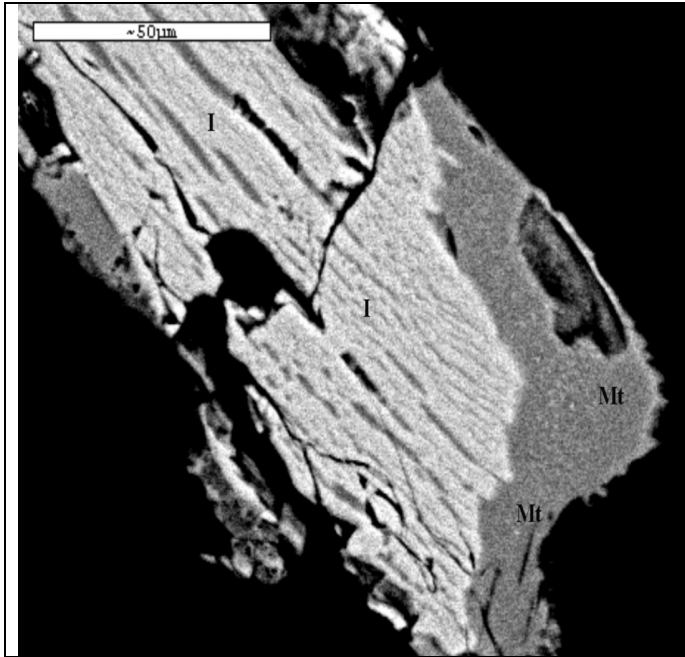
Τα αδιαφανή ορυκτά που συμμετέχουν στη ορυκτολογική σύσταση είναι ο λειμωνίτης, ο μαγνητίτης, ο τιτανίτης, και ο αιματίτης. Σε μερικές περιπτώσεις στη σύσταση των δειγμάτων υπάρχει και ιλμενίτης (Φωτ.17 - 22).



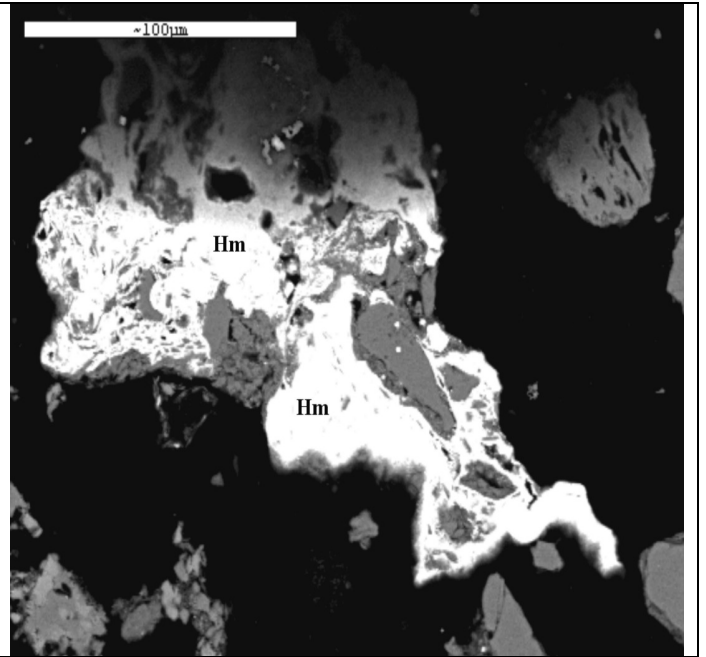
Φωτ. 17. Ιλμενίτης (I) σε σύμφυση με τιτανίτη (Ti) και χαλαζία (Qz).



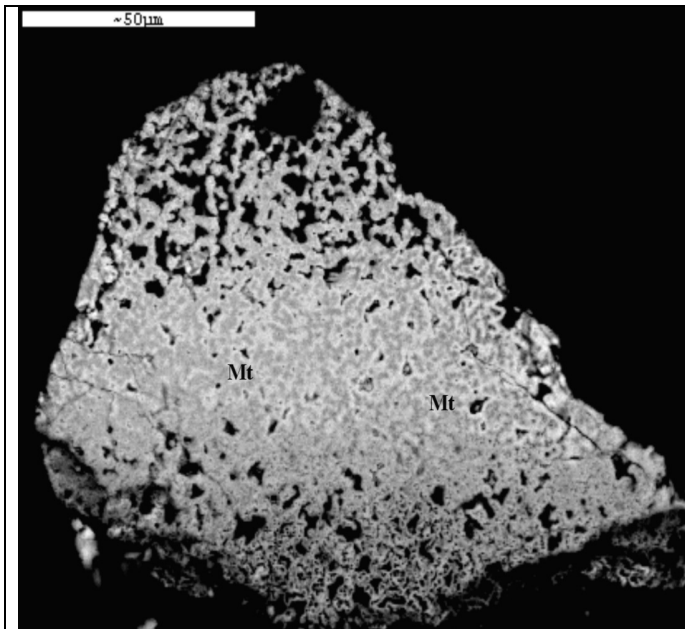
Φωτ. 18. Μαγνητίτης (Mt) σε σύμφυση με χαλαζία (Qz)



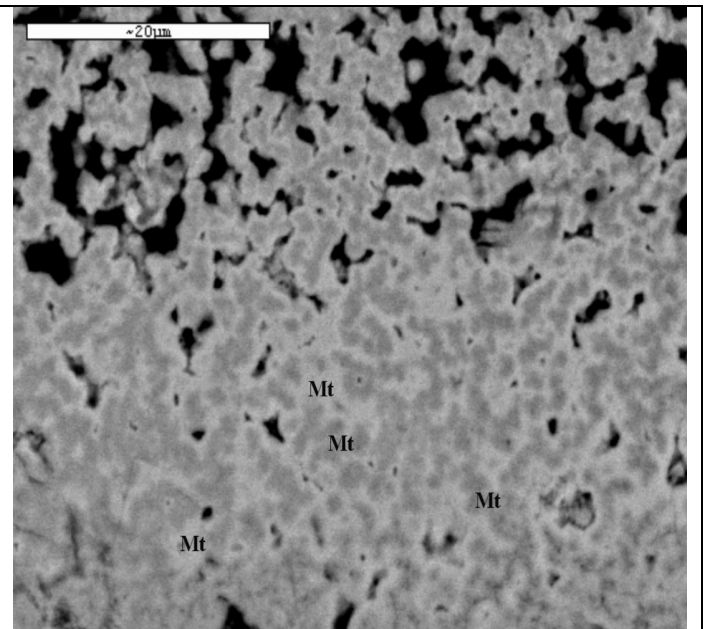
Φωτ. 19. Ιλμενίτης (I) σε σύμφυση με μαγνητίτη (Mt).



Φωτ. 20. Αιματίτης (Hm).



Φωτ. 21. Μαγνητίτης (Mt).



Φωτ. 22. Μαγνητίτης (Mt). Μεγέθυνση της προηγούμενης εικόνας. Και οι δύο φάσεις που διακρίνονται είναι το ορυκτό μαγνητίτης.

8.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Με τι μεθόδους XRF, ICP και AAS αναλύθηκαν όλα τα δείγματα της περιοχής μελέτης, από κάθε θέση δειγματοληψίας, για όλα τα κύρια στοιχεία και για εικοσιτρία ιχνοστοιχεία. Με αυτό τον τρόπο κατέστη δυνατό να υπολογισθεί η μέση περιεκτικότητα, για κάθε θέση δειγματοληψίας, σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων μπορούμε να πούμε τα παρακάτω (Πιν. 13, 14, 15):

Πίν. 13. Χημικές αναλύσεις των ιζημάτων της περιοχής μελέτης για κύρια στοιχεία με τη μέθοδο XRF.

Κύρια στοιχεία	Διακύμανση (κ.β.%)	Μέσος όρος (κ.β.%)	Τυπική Απόκλιση
SiO ₂	47,88 – 69,02	61,07	4,69
Al ₂ O ₃	11,88 – 17,62	14,93	1,19
Fe ₂ O ₃	4,02 – 8,97	5,63	1,07
MnO	0,02 – 0,2	0,10	0,04
MgO	0,68 – 4,52	2,45	1,15
CaO	0,43 – 5,43	2,11	1,28
Na ₂ O	0,65 – 2,38	1,49	0,50
K ₂ O	1,07 – 2,96	2,12	0,37
TiO ₂	0,54 – 1,00	0,76	0,09
P ₂ O ₅	0,05 – 0,22	0,12	0,02
LOI	3,90-17,37	8,88	2,33

Πίν. 14. Χημικές αναλύσεις των ιζημάτων της περιοχής μελέτης για ιχνοστοιχεία με τις μεθόδους XRF και ICP.

Ιχνοστοιχεία	Διακύμανση (ppm)	Μέσος όρος (ppm)	Τυπική Απόκλιση
Ga	13– 25	17,68	2,70
Nb	7– 14	10,58	1,53
Zr	114– 222	180,49	25
Y	20– 36	26,00	4,90
Th	0– 11	5,61	3,10
U	0– 7	2,71	2,36
La	9– 38	21,63	7,33
Ce	9– 73	42,46	15,61
Nd	2– 36	18,73	7,66
Co	4– 34	18,24	7,80
V	85– 198	135,71	28,8
S	0– 0	0,03	0,04
Rb	49– 114	88,95	12,6
Sr	76– 209	139,88	24,61
Ba	210– 998	526,61	153,21
Cr	29– 352	169,08	102,57
Cu	17– 53	33,53	10,05
Mn	259– 1800	916,46	416,54
Ni	8– 316	105,94	87,11
Pb	19– 417	63,78	70,12
Zn	56– 146	101,99	23,01

Πίν. 15. Χημικές αναλύσεις των ιζημάτων της περιοχής μελέτης στα ιχνοστοιχεία As και Cd με τη μέθοδο AAS.

Ιχνοστοιχεία	Διακύμανση (ppm)	Μέσος όρος (ppm)	Τυπική Απόκλιση
As	0 – 11	3,4	2,63
Cd	0 - 0,05	0,035	0,01

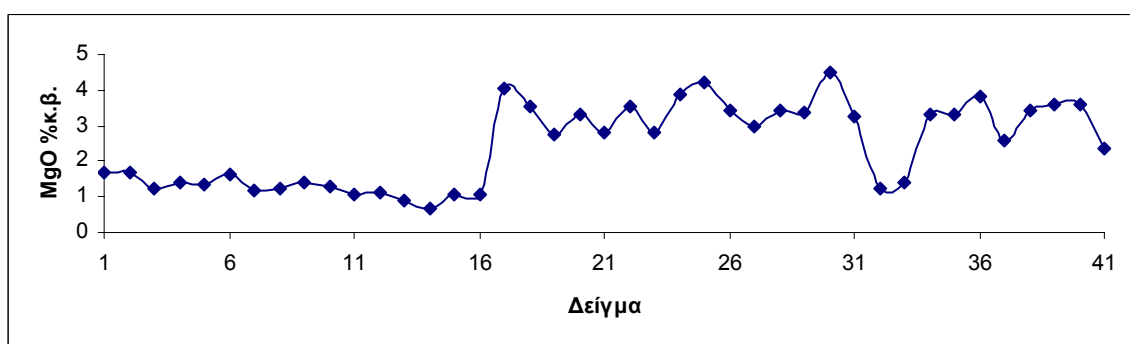
Γενικά το SiO_2 εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή με μέσο όρο 61 % και διακύμανση από 47,9 μέχρι 69 %. Ακολουθεί το Al_2O_3 με μέση περιεκτικότητα περίπου 15 %, μέγιστη τιμή 17,5 και ελάχιστη 11,8 %. Το Fe_2O_3 παρουσιάζει μέγιστη περιεκτικότητα 9 % και ελάχιστη 4 % με μέσο όρο 5,5 %. Το MnO εμφανίζεται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες στην περιοχή, κατά μέσο όρο 0,1 % και με μέγιστη τιμή 0,2 %. Σε χαμηλές περιεκτικότητες εμφανίζεται και το MgO με ελάχιστη τιμή 0,7 % και μέγιστη 4,5 %. Το CaO εμφανίζει αρκετά μεγάλη διακύμανση στη περιεκτικότητα με ελάχιστη τιμή 0.4 % και μέγιστη 5.5 %. Ο μέσος όρος είναι περίπου 2,1 %. Η περιεκτικότητα του στα δείγματα παρουσιάζει αυξητική τάση. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα σε Na_2O των δειγμάτων της περιοχής μελέτης είναι 1,5 %. Η ελάχιστη περιεκτικότητα είναι 0,65 % και η μέγιστη 2,4 %. Χαμηλές είναι και οι περιεκτικότητες σε K_2O , με την μέγιστη να φτάνει 3 % και την ελάχιστη 1 %, με μέσο όρο 2,1 %. Πολύ χαμηλές εμφανίζονται και οι περιεκτικότητες σε P_2O_5 και TiO_2 . Κατά μέσο όρο το P_2O_5 κινείται σε περιεκτικότητες γύρω στα 0,1 % και το TiO_2 γύρω στα 0,75 %. Τέλος, η μέγιστη απώλεια πύρωσης είναι 17,3 % και η ελάχιστη 4 %.

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων στην περιοχή μελέτης παρουσιάζουν φυσιολογικές τιμές. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα του Ga είναι 17 ppm ενώ η μέγιστη τιμή δε ξεπερνάει τα 25 ppm. Το Nb εμφανίζεται με ελάχιστη περιεκτικότητα τα 7 και μεγιστη τα 14 ppm. Το Zr εμφανίζεται με μέση περιεκτικότητα 180 ppm. Η μέγιστη τιμή είναι τα 222 και η ελάχιστη τα 114 ppm. Το Y εμφανίζεται σε κανονικές περιεκτικότητες με μέσο όρο τα 26 ppm. Τα δείγματα από την περιοχή μελέτης περιέχουν πολύ λίγο ή καθόλου U και Th. Η μέγιστη περιεκτικότητα που παρουσιάζει είναι το Th είναι τα 5,5 ppm και το U τα 2,8 ppm. Τα ιχνοστοιχεία La και Ce έχουν περιεκτικότητες που κυμαίνονται αντίστοιχα από 9 μέχρι 38 ppm και από 9 μέχρι 73 ppm. Η διακύμανση της περιεκτικότητας σε Nd κυμαίνεται από 2 ppm και φτάνει μέχρι και 36 ppm. Για το στοιχείο Co παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη στα δείγματα από το Φιλιούρη ποταμό συγκριτικά με τα δείγματα από το Σαπόρεμα. Η χαμηλότερη τιμή για το Co είναι τα 4 ppm και η μέγιστη τα 34 ppm. Το V παρουσιάζει σχετικά μεγάλη διακύμανση, από 85 μέχρι και 198 ppm. S περιέχουν μόνο τα δείγματα από το Σαπόρεμα και αυτά μόνο σε ίχνη. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε S που σημειώνεται είναι μόλις 0,14 ppm. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε Rb κυμαίνεται από 39 μέχρι και 114 ppm αλλά κατά κανόνα οι τιμές είναι πάνω από τα 70 ppm. Οι περιεκτικότητες σε Cr που προκύπτουν από τις αναλύσεις μας είναι από

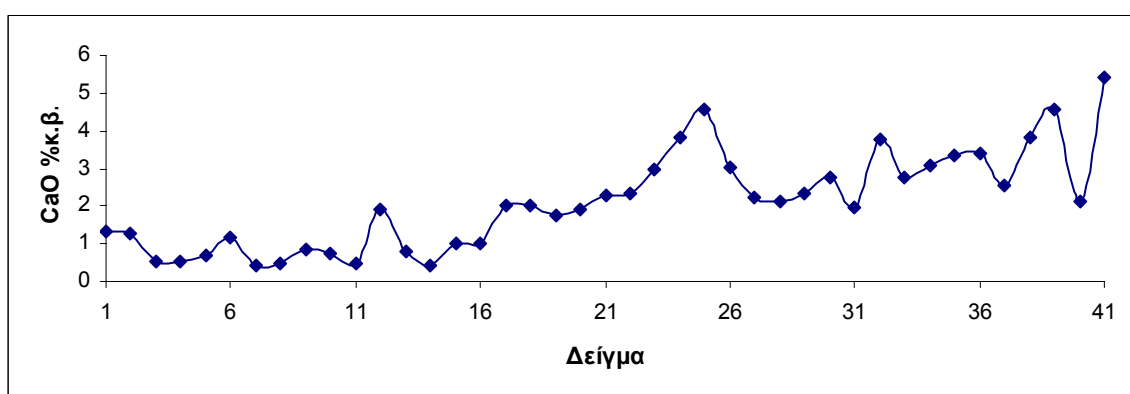
29 μέχρι και 352 ppm, κατά μέσο όρο 169 ppm. Η περιεκτικότητα σε Cu κυμαίνεται μεταξύ 18 και 55 ppm , κατά μέσο όρο 33 ppm. Στα δείγματα της περιοχής μελέτης το Mn εμφανίζεται κατά μέσο όρο με 900 ppm, με ελάχιστη περιεκτικότητα τα 260 ppm και ανώτερη τα 1800 ppm. Η περιεκτικότητα σε Ni παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση μεταξύ 10 και 300 ppm, με μέσο όρο τα 105 ppm. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Pb παρουσιάζει επίσης διακυμάνσεις, από 20 μέχρι 417 ppm. Ο μέσος όρος της περιεκτικότητας σε Pb είναι 64 ppm. Οι περιεκτικότητες του Zn είναι απολύτως φυσιολογικές. Κυμαίνονται μεταξύ 74 ppm και 146 ppm. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Sr παρουσιάζει διακύμανση, από 76 μέχρι 209 ppm και κατά μέσο όρο είναι 140 ppm. Η περιεκτικότητα σε Ba κυμαίνεται από 210 ppm μέχρι και 1000 ppm και μέσο όρο τα 525 ppm. Το As, ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο εμφανίζεται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες από 0 μέχρι και 11 ppm. Τέλος, και το Cd εμφανίζεται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες, μέχρι και 0,05 ppm που κυμαίνονται στο όριο ανιχνευσιμότητας του για τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

9. Συζήτηση

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις χημικές αναλύσεις είναι δυνατό να μας δώσουν μερικά χρήσιμα συμπεράσματα. Όλα τα κύρια στοιχεία εμφανίζονται σε φυσιολογικές περιεκτικότητες. Το MgO παρουσιάζει ψηλότερες περιεκτικότητες για τα δείγματα που αφορούν τον Φιλιούρη ποταμό και χαμηλότερες στο Σαπόρεμα (Σχ. 20). Και οι περιεκτικότητες σε CaO είναι υψηλότερες στον Φιλιούρη ποταμό από αυτές στο Σαπόρεμα (Σχ. 21).



Σχ. 20. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε MgO



Σχ. 21. Περιεκτικότητα των δειγμάτων της περιοχής μελέτης σε CaO

Συγκρίνοντας τις περιεκτικότητες των κυρίων στοιχείων από τα δείγματα της περιοχής μελέτης με τις περιεκτικότητες των πετρωμάτων της περιοχής (Πιν. 16) παρατηρούνται παρόμοιες τιμές. Δηλαδή τα ιζήματα του Σαπορέματος και του Φιλιούρη ποταμού παρουσιάζουν όμοια χημική σύσταση με τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής μελέτης (Σχ. 22).

Πιν. 16. Περιεκτικότητες σε κύρια στοιχεία των δειγμάτων της περιοχής μελέτης και ορισμένων πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής.

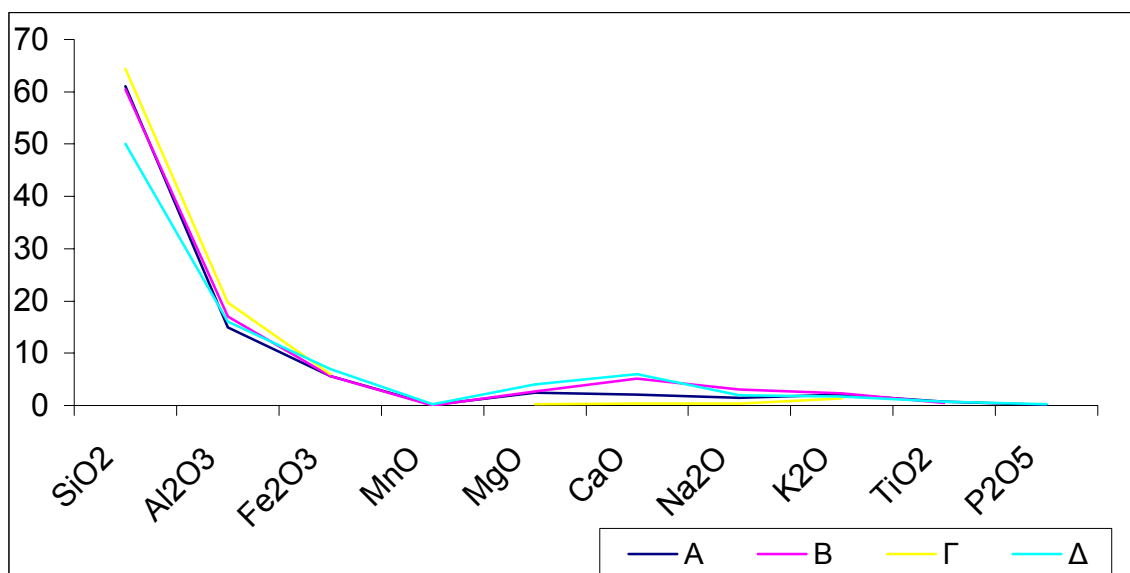
	A	B	Γ	Δ
SiO ₂	61,07 %	60,5 %	64,4 %	50 %
Al ₂ O ₃	14,93 %	17,06 %	19,76 %	16 %
Fe ₂ O ₃	5,63 %	5,66 %	6 %	7 %
MnO	0,10 %			0,3 %
MgO	2,45 %	2,68 %	0,25 %	4 %
CaO	2,11 %	5,12 %	0,39 %	6 %
Na ₂ O	1,49 %	3,03 %	0,42 %	2,01 %
K ₂ O	2,12 %	2,32 %	1,32 %	1,77 %
TiO ₂	0,76 %	0,52 %		0,7 %
P ₂ O ₅	0,12 %			0,2 %

A = Δείγματα της περιοχής μελέτης

B = Υγή / προφυλιτωμένα πετρώματα περιοχής Κώνου

Γ= Πετρώματα σερικιτικής – αργιλικής ζώνης, περιοχής Κώνου
(Μιχαήλ κ. α. 1989)

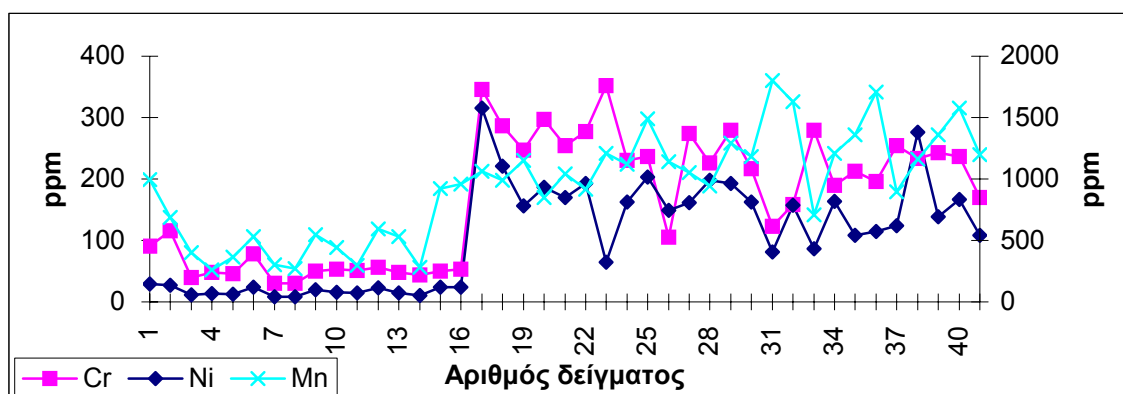
Δ= Προφυλιτωμένοι ανδεσίτες περιοχής μελέτης
(Voudouris 1993)



Σχ. 22. Σύγκριση της περιεκτικότητας κύριων στοιχείων των δειγμάτων της περιοχής μελέτης με ορισμένα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής.

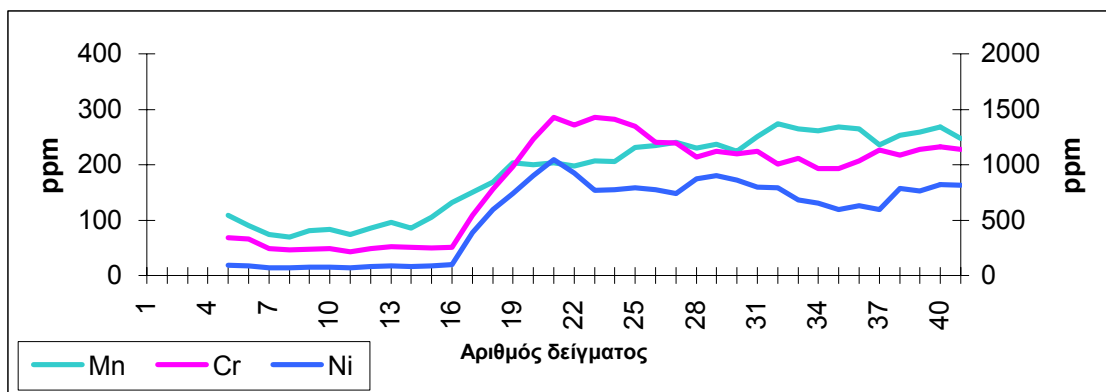
Η πλειοψηφία των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε ιχνοστοιχεία παρουσιάζει περιεκτικότητες σε φυσιολογικές τιμές. Για μερικά όμως ιχνοστοιχεία παρατηρήθηκαν ψηλές περιεκτικότητες. Επίσης, παρατηρήθηκαν ομάδες ιχνοστοιχείων που παρουσιάζουν διαφορές στην περιεκτικότητα στον Φιλιούρη και το Σαπόρεμα.

Για τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni και Mn παρατηρείται απότομη αύξηση της περιεκτικότητας τους μετά τη θέση δειγματοληψίας 16, δηλαδή μετά το χωριό Αρσάκειο και γύρω από το χωριό Λοφάριο, όπου ουσιαστικά ενώνεται ο Φιλιούρης με το Σαπόρεμα (Σχ. 23).



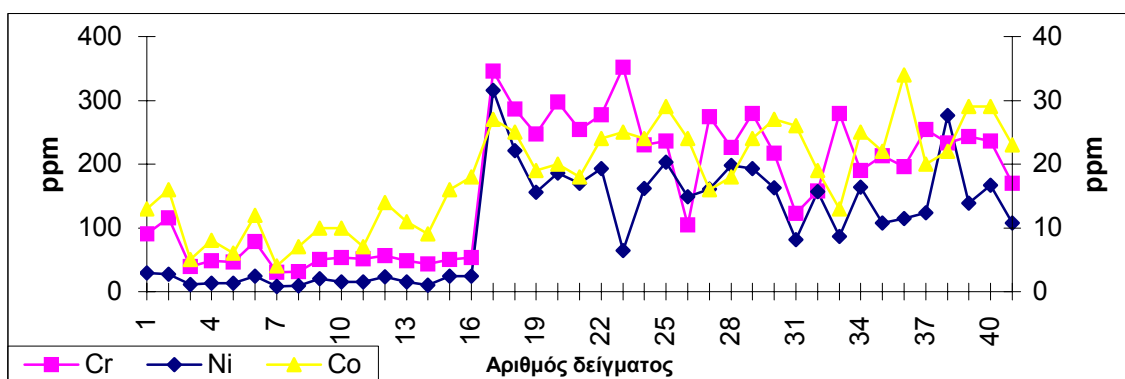
Σχ. 23. Ακριβείς περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni και Mn ανά θέση δειγματοληψίας.

Πιθανοί λόγοι για την αύξηση της περιεκτικότητας που παρατηρείται είναι τρεις. Καταρχήν, το ποτάμιο σύστημα της μελέτης εισέρχεται σε περιοχή που επηρεάζεται από οικισμούς και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες που ίσως να το επιβαρύνουν σε αυτά τα ιχνοστοιχεία. Επιπλέον το σημείο που παρατηρούνται οι ψηλές περιεκτικότητες είναι η ένωση του Φιλιούρη με το Σαπόρεμα (Σχ. 3). Είναι πολύ πιθανό ακόμη ο Φιλιούρης να είναι ήδη επιβαρυνμένος σε αυτά τα ιχνοστοιχεία. Δείγματα συλλέχθηκαν και από το Φιλιούρη, πριν την ένωση με το Σαπόρεμα, και έχουν και αυτά υψηλές περιεκτικότητες σε Cr, Ni και Mn. Επιπλέον ο Φιλιούρης στην πορεία του διασχίζει περιοχές με βασικά και υπερβασικά πετρώματα πλούσια σε αυτά τα ιχνοστοιχεία. Τρίτος λόγος αυτής της αύξησης μπορεί να αποτελεί και η αλλαγή της γεωμορφολογίας αφού πλέον το αναγλυφο γίνεται πιο ομαλό, άρα η ταχύτητα ροής του νερού είναι μικρότερη και υπάρχει περισσότερος χρόνος για να καθιζάνουν τα μέταλλα. Η τρίτη αιτία όμως θεωρείται λιγότερο πιθανή γιατί θα έπρεπε το φαινόμενο να ήταν τοπικό και όχι να παρατηρείται σε όλο το μήκος του Φιλιούρη ποταμού. Στο σχήμα 24 παρατίθενται οι μέσες περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων Cr, Ni, Mn και φαίνεται καθαρά η κοινή συμπεριφορά που παρουσιάζουν.

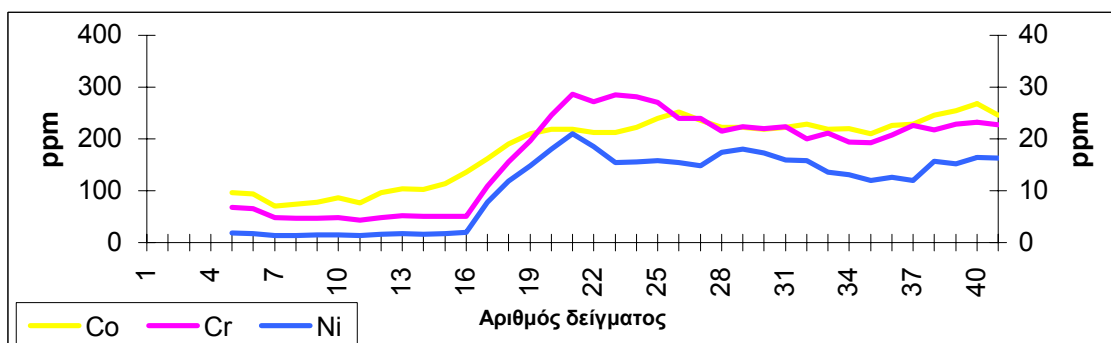


Σχ. 24. Μέσες περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni και Mn του ποτάμιου συστήματος μελέτης.

Το Co παρουσιάζει επίσης ψηλότερες περιεκτικότητες στο Φιλιούρη ποταμό από το Σαπόρεμα. Η διακύμανση όμως είναι μικρότερη (Σχ. 25) αλλά η συμπεριφορά είναι παρόμοια (Σχ. 26).

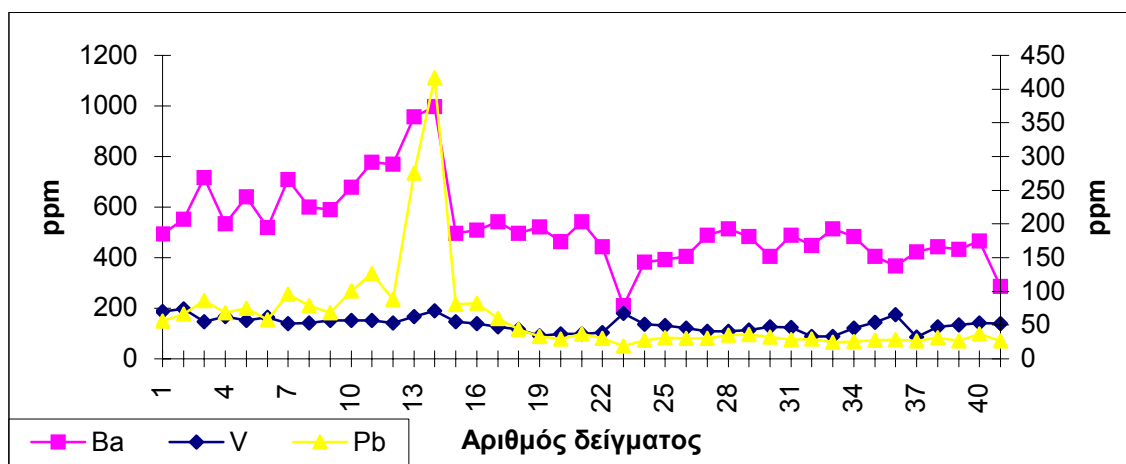


Σχ. 25. Ακριβείς περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni και Co ανά θέση δειγματοληψίας.



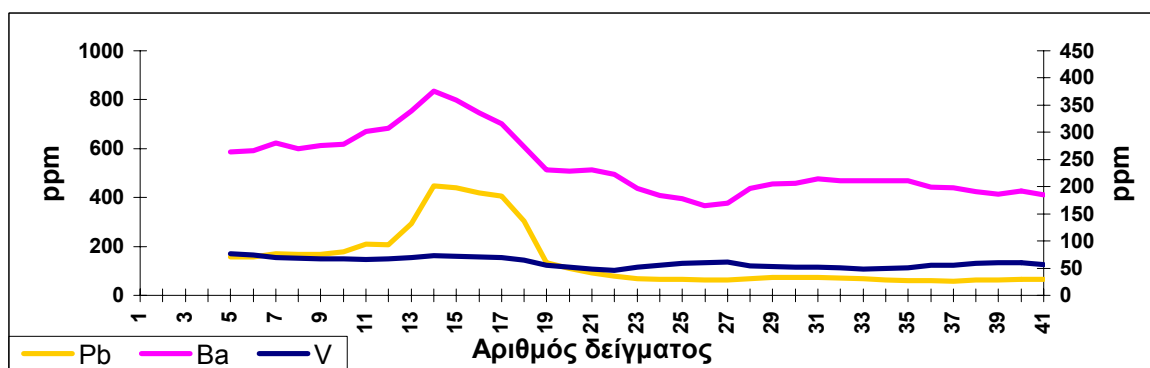
Σχ. 26. Μέσες περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni και Co του ποτάμιου συστήματος μελέτης.

Για τα ιχνοστοιχεία Pb και Ba παρατηρείται τοπικά ανωμαλία στην περιοχή έξω από το χωριό Αρσάκειο. Συγκεκριμένα σε 2 δείγματα βρέθηκαν περιεκτικότητες σε Pb μέχρι 417 ppm και Ba μέχρι 998 ppm (Σχ. 27). Οι ψηλές περιεκτικότητες πιθανόν να οφείλονται σε μόλυνση από τον παρακείμενο οικισμό. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το V.



Σχ. 27. Ακριβείς περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Pb, V και Ba ανά θέση δειγματοληψίας.

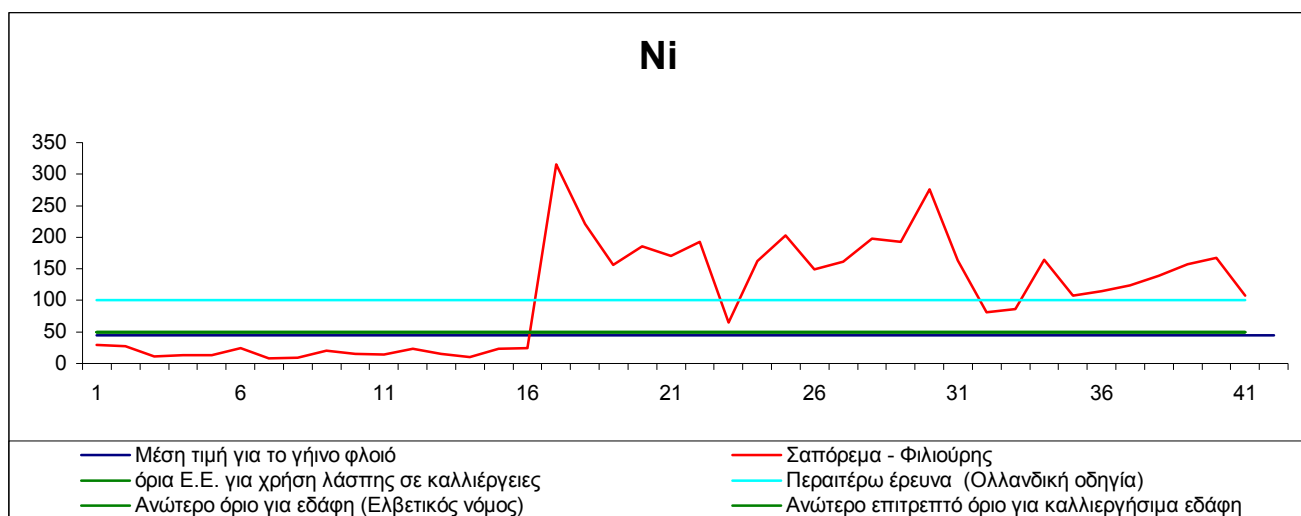
Παρατηρώντας την καμπυλη κατανομής των τάσεων για τις μέσες τιμές της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε Ba, Pb και V φαίνεται καλύτερα η κοινή συμπεριφορά των στοιχείων (Σχ. 28).



Σχ. 28. Μέσες περιεκτικότητες των δειγμάτων για τα ιχνοστοιχεία Pb, V και Ba του ποτάμιου συστήματος μελέτης.

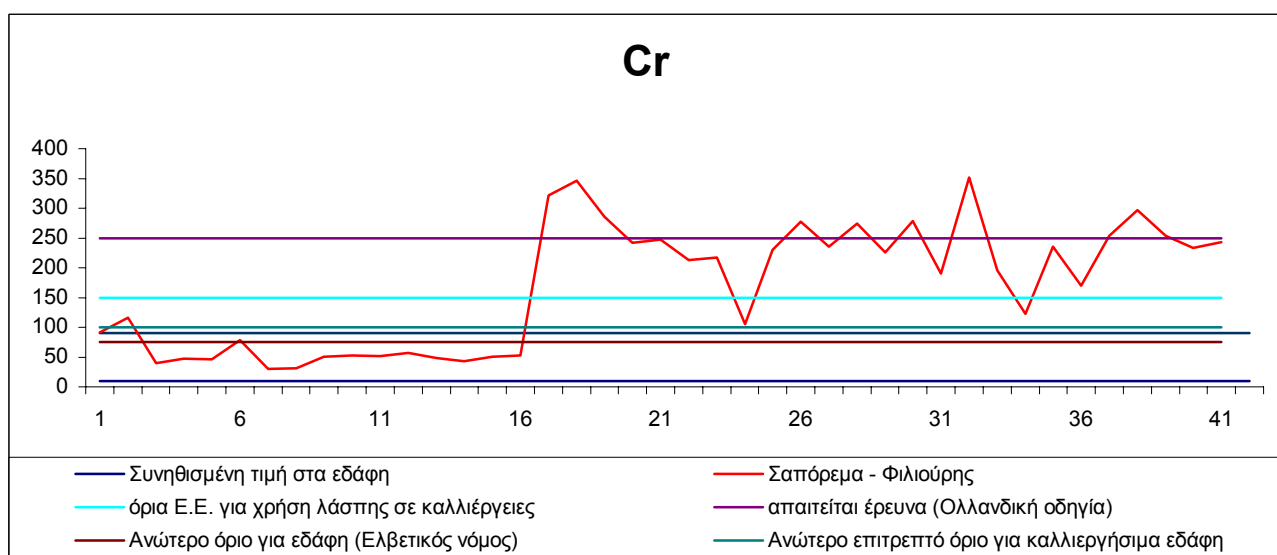
Ορισμένα από τα ιχνοστοιχεία (ακολουθεί αναλυτική παρουσίαση) παρουσιάζουν υψηλότερες περιεκτικότητες ακόμη και από τα όρια ασφαλείας όπως προβλέπονται αυτά από διεθνείς οργανισμούς και περιβαλλοντικούς νόμους σε διάφορα κράτη.

Η περιεκτικότητα σε Ni είναι σε φυσιολογικές τιμές στο Σαπόρεμα, ενώ στο Φιλιούρη είναι ψηλότερη ακόμα και από τα όρια ασφαλείας (Σχ. 29).



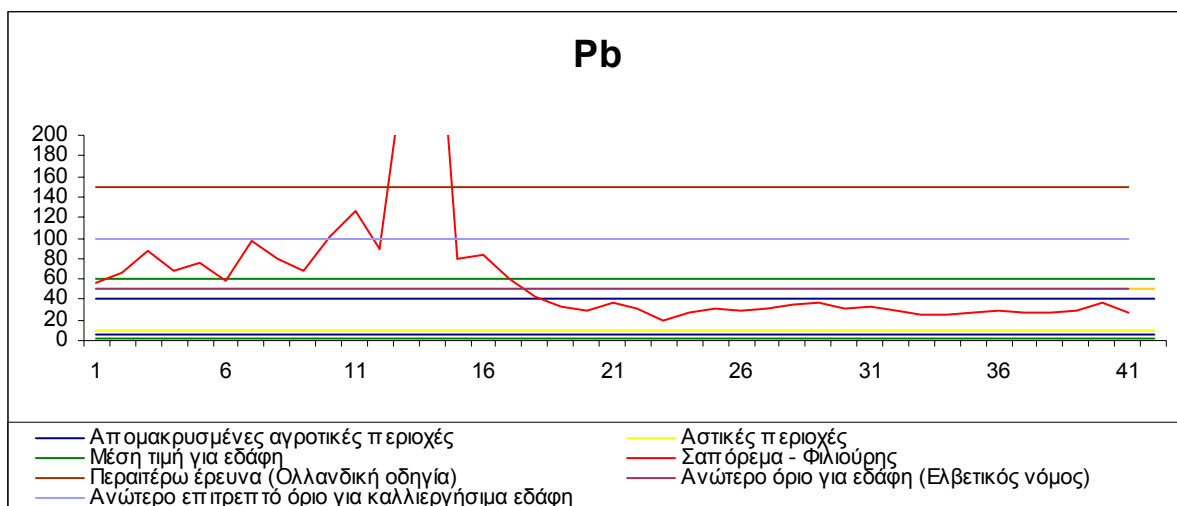
Σχ. 29. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Ni στην περιοχή μελέτης, στο γήινο φλοιό και τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας.

Την ίδια εικόνα με το Ni παρουσιάζει και το Cr. Στο Σαπόρεμα οι περιεκτικότητες του κυμαίνονται σε φυσιολογικά όρια ενώ στο Φιλιούρη είναι ψηλές και στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνούν τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας (Σχ. 30).



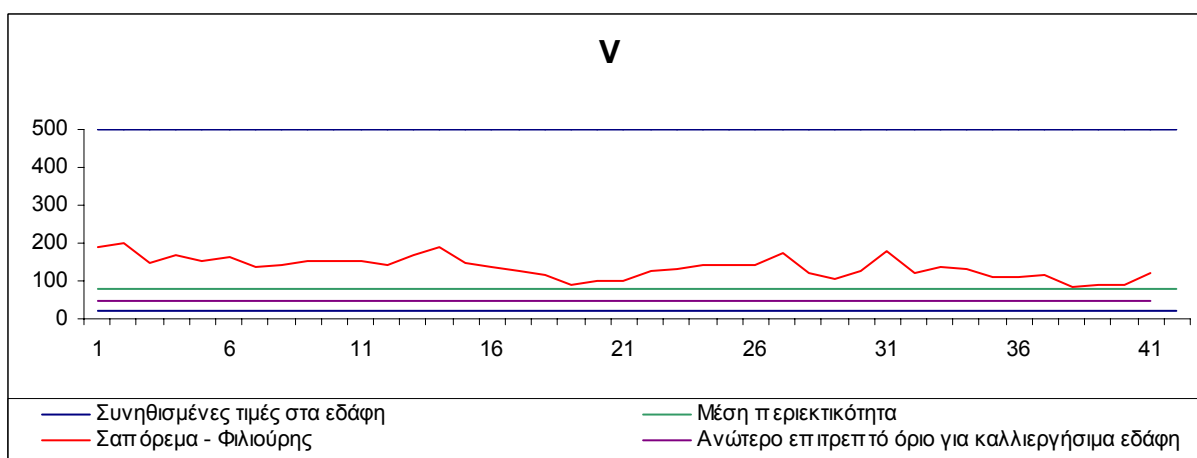
Σχ. 30. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Cr στην περιοχή μελέτης, συνηθισμένες τιμές στα εδάφη και τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας.

Ο Pb στο Σαπόρεμα παρουσιάζει ψηλότερες περιεκτικότητες από ότι στο Φιλιούρη. Στο Σαπόρεμα οι τιμές είναι ψηλότερες από τις συνηθισμένες αλλά δε ξεπερνάει τα όρια ασφαλείας. Στο Φιλιούρη κυμαίνεται στις συνηθισμένες τιμές για εδάφη. Στην περιορισμένη περιοχή γύρω από το χωριό Αρσάκειο που παρατηρείται η ανωμαλία η περιεκτικότητα είναι ψηλότερη από κάθε όριο ασφαλείας (Σχ. 31).



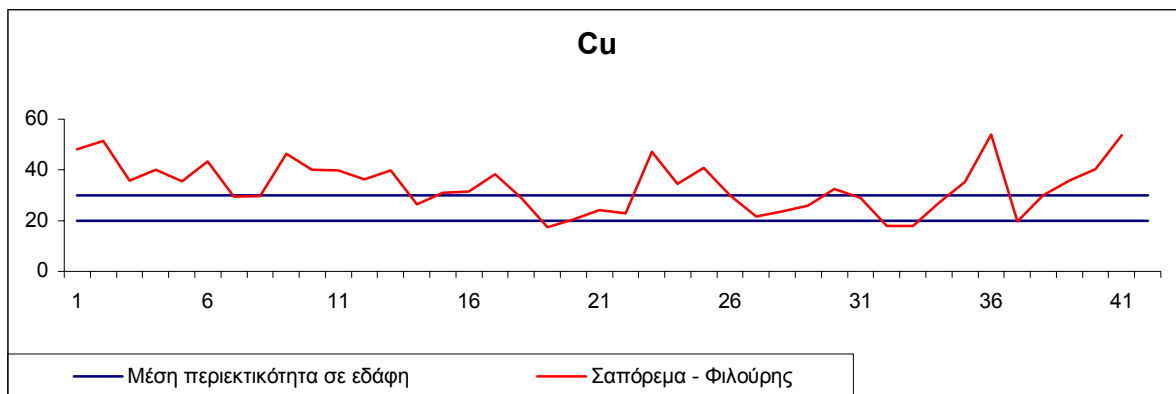
Σχ. 31. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Pb στην περιοχή μελέτης, συνηθισμένες τιμές στα εδάφη και τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας.

Η περιεκτικότητα σε V είναι σχετικά ψηλή, ψηλότερη από το μέσο όρο για εδάφη, μέσα όμως στα όρια που παρατηρείται με κανονικές συνθήκες. Η περιεκτικότητα του όμως είναι ψηλότερη από το όριο σύμφωνα με το οποίο επιτρέπεται η χρήση εδαφών σε καλλιέργειες (Σχ. 32).

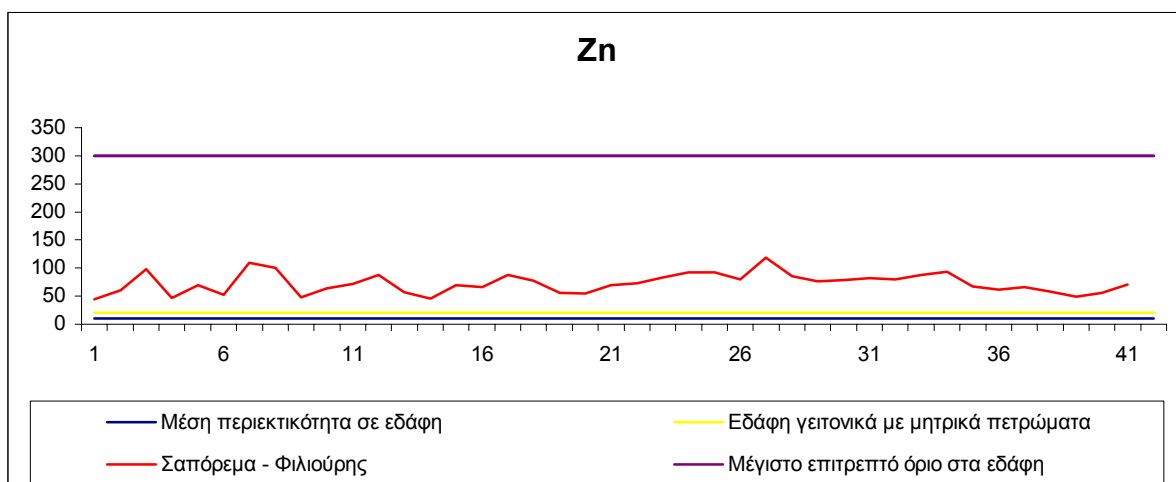


Σχ. 31. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε V στην περιοχή μελέτης, συνηθισμένες τιμές στα εδάφη και τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας.

Ο Cu και ο Zn έχουν επίσης περιεκτικότητες λίγο ψηλότερες από τις φυσιολογικές για εδάφη. Όμως είναι πολύ χαμηλότερες από τα όρια σύμφωνα με τα οποία τα εδάφη μπορούν να θεωρηθούν μολυσμένα (Σχ. 32, 33).

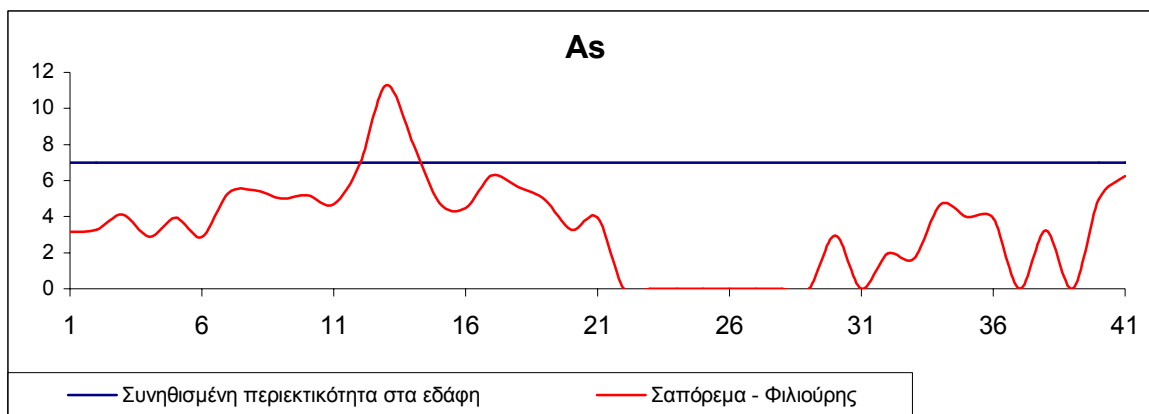


Σχ. 32. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Cu στην περιοχή μελέτης και τις συνηθισμένες τιμές στα εδάφη.



Σχ. 33. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Zn στην περιοχή μελέτης, συνηθισμένες τιμές στα εδάφη και τα προτεινόμενα όρια ασφαλείας.

Το As ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο και έχει στα μελετηθέντα ιζήματα περιεκτικότητες, μέχρι και 11.3 ppm. Η μέγιστη τιμή βρέθηκε στο δείγμα 13 που είναι στην περιοχή που εντοπίζεται και η ανωμαλία σε Pb και Ba. Οι περιεκτικότητες όμως αυτές είναι απολύτως φυσιολογικές σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και χαμηλότερες από το όριο ασφαλείας των 20 ppm που προτείνει η Ε.Ε. (Σχ. 34).



Σχ. 34. Καμπύλες με την περιεκτικότητα σε Cu στην περιοχή μελέτης και τις συνηθισμένες τιμές στα εδάφη.

Οι χαμηλές περιεκτικότητες σε S στα δείγματα από το Σαπόρεμα μάλλον προέρχονται από ίχνη θειούχων μεταλλικών ορυκτών ή και του ορυκτού αλουνίτη που αφθονεί στην περιοχή (Voudouris 1993).

Η περιεκτικότητα σε U και Th που παρατηρείται στα δείγματα μας είναι πολύ χαμηλή αλλά επειδή είναι δύο στοιχεία πολύ τοξικά πρέπει και μόνο η εμφάνισή τους να ανφέρεται.

Το Cd εμφανίζεται σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες κοντά στα όρια ανίχνευσης του.

Πρόσφατες μελέτες που έχουν γίνει στον τομέα της εδαφολογίας μπορούν να βοηθήσουν στην ερμηνεία μερικών αποτελεσμάτων μας. Έχει αποδειχθεί ότι η διαλυτότητα του Pb, του Zn και του Cu αυξάνει σε όξινο περιβάλλον και εξαρτάται άμεσα από αυτό (Martinez 2000). Επειδή λοιπόν το ρέμα που πραγματεύεται η εργασία μας παρουσιάζει Ph όξινο (3.23 τιμή μέσα στο Σαπόρεμα) ίσως να αποτελεί ένα επιπλέον λόγο για την συσσώρευση των συγκεκριμένων στοιχείων. Επίσης, η παρουσία αργιλικής φάσης στα δείγματα μας αυξάνει τις πιθανότητες κατακράτησης των βαρέων μετάλλων Pb, Cd, Cu, Ni, και Zn (Rybicka 1995). Επιπλέον, η οξύτητα των εδαφών αυξάνει αντίστοιχα την απελευθέρωση και την διήθηση πολλών στοιχείων (συμπεριλαμβανομένων και των τοξικών) στο ίδιο το έδαφος (Norton 1977, Matzner & Uhrlich 1981, Bergkvist et al. 1989, Loberli 1991). Ακόμη πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν και τα αιωρούμενα σωματίδια για τη μεταφορά και το γεωχημικό κύκλο των ιχνοστοιχείων σε υδάτινα συστήματα. Οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες επηρεάζουν τη δεσμευτική ικανότητα τους και την ικανότητα του ποταμού για αυτοκαθαρισμό (Hunt & Fitzegerald 1983, Laxen 1983). Όσο αυξάνει η ποσότητα των αργιλικών ορυκτών (ανάλογα βέβαια και με τη σύσταση τους), των οξειδίων Fe – Mn και της οργανικής ύλης μεταξύ των

αιωρούμενων σωματιδίων, αυξάνει και η προσροφητική τους ικανότητα σε Cd και Cu.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AG BODENKUNDE (1982). Bodenkundliche Kartieranleitung, 3. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 331s.
- Alloway, B. J. (1990). Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: Alloway, B. J. (ed): heavy metals in soils, Glasgow, Academic Press, 7-28.
- Alloway, B. J. (1999). Schwermetalle in Boden – Analytik, Konzentration, Wedkelwirkungen, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg.
- Ανδρονόπουλος, Β. (1977). Γεωλογική μελέτη της περιοχής Διδυμοτείχου – Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεστιάδος). Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα – Γεωλ. και Γεωφ. Μελ. XVII (2).
- Arikas, K. (1979). Ein porphyrisches Mo-Cu-Vorkommen bei Kirki (Thrakien, Nordgriechenland). N. Jb. Miner. Abh., 137, 74-82.
- Arikas, K. (1980). Geologische und Petrographische Untersuchungen in der Umgebung von Kirki (Thrazien, Griechenland). Mitt. Geol. Palaont. Inst. Univ. Hamburg, Heft 49, Hamburg, 1-49.
- Arikas, K. (1981). Subvulkanisch - hydrothermale Mo-Cu-Zn-Pb-Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und Geochemie. Tscherns Min. Petr. Mitt., 28, 189-205.
- Αρίκας, Κ. (1991). Η πορφυρική εμφάνιση μολυβδαινίτη στη θέση «Παγώνη Ράχη» (ΒΑ Κίρκης) και η ορυκτολογική ταξινόμηση των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων υποθαλάσσιων περιοχής Κίρκης – Αισύμης (Ν. Έβρου). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXV/2, 259-274.
- Arikas, K. und Voudouris, P. (1998). Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southeastern Rhodope Massif. Unveroffentliches Manuskript, Hamburg, 27s.
- Arvanitidis, N. and Constantinides, D. (1989). Base and precious metal sulphide mineralization of the Greek Rhodope massif. Geol. Rhodopica, 1, 298-305.
- Arvanitidis, N., Perdikatsis, V., Katirtzoglou, C. and Michael, C. (1989). Mineralogy of a sediment-hosted submarine polymetallic Pb-Zn-Cu-Ag deposit in the Essimi area, NE Greece. Geol. Rhodopica, 1, 403-419.
- Βαβελίδης, Μ. (1999). Αρχαιομετρικές έρευνες για την προέλευση χρυσού αρχαιολογικών ευρημάτων της Μακεδονίας που χρονολογούνται από τη Νεολιθική έως την ύστερη Ελληνιστική περίοδο. Αδημοσίευτη έκθεση του ερευνητικού έργου ΠΕΝΕΔ 96-Α/Α 1163 της ΓΓΕΤ, Θεσσαλονίκη 1999, 100σ.
- Βαβελίδης, Μ. (2001). Μελέτη χρυσών, αργυρών και λίθινων αρχαιολογικών ευρημάτων απ' τις ανασκαφές της αρχαίας Μεσήμβριας-Ζώνης. Αδημοσίευτη έκθεση, Θεσσαλονίκη 2001, 95σ.
- Bailey J. C. (1981). Geochemical criteria for a refined tectonic discrimination of orogenic andesites: Chem. Geology, 32, 139 – 154.
- Balikungeri, A. and Haerdi, W. (1985). Surface properties of Manganese Dioxide: The Impact of Sample Preparation and Treatment on the Maximum Exchange Capacity. Chimia, 39, 145 – 147.
- Bergvist, B., Folkenson, L. and Berggren, D. (1989). Water, Air and Soil Pollution, 47, 217 – 286.
- Bitzios, D. (1973). La géologie et la métallogénie de la région de Kirki (Thrace Occidentale Grece). PhD Thesis. University Paris VI, 115p.

- Blowes, D. W. and Jambor, J. L. (1990). "The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada", *Applied Geochemistry*, 5, 327-346.
- Bockheim, J. G. and Gennadiyev, A. N. (2000). The role of soil – forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma*, 95, 53-72.
- Boncev, E. (1946) On the tectonic lineaments of the Balkan peninsula, Sofia, *Geology of the Balkan peninsula*, 4, I, 13-27.
- Boncev, E. (1978). Geotectonic position of the Balkanides. *Geol. Balc.*, 8, 1 23 – 40.
- Boumans, P.W.J.M and Vrakking, J.J.A.M. (1987^b). Detection Limits of about 350 Prominent Lines of 65 Elements Observed in 50 and 27 MHz Inductively Coupled Plasma (ICP): Effects of Source Characteristics, Noise and Spectral Bandwidth "Standard" Values for the 50 MHz ICP. *Spectrochim. Acta* 42B, 553-579.
- Bowen, H. J. M. (1966). Trace elements in Biochemistry. Academic Press, New York - London
- Bowen, H. J. M. (1979). Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London-New York-Toronto-Sydney-San Francisco.
- Boyanov, I. and Budurov, K. (1979). Triassic conodonts in carbonate breccias within the low - grade metamorphic rocks of the East Rhodopes. *Geol. Balc.*, 9.2, 97-104.
- Boyanov, I. and Trifonova, E. (1978). New data on the age of the Phyllitoid complex from the Eastern Rhodopes. *Geol. Balc.*, 8.1, 3-21.
- Boyanov, I., Mavrochiev, B., and Vaptsarov, I. (1963). On the structural formations of the part of the eastern Rhodope. *Bull. Of the Geol. Inst. Of the Bulgarian Academy of Sciences*, 12, 125-178.
- Briggs, T. M. and Owens, T. W. (1980). NIOSH Technical Report No 80-112. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio.
- Brookes, P. C. and McGrath, S. P. (1984). The effects of metal-toxicity on the size of the soil microbial biomass. *J. Soil Sci.*, 35, 341-346.
- Brunn, J. (1956). Contribution a l' etude geologique du Pinde serpentrional et d' une partie de la Mcedoine occidentale. *Ann. Geol. Pays. Hellen.*, 358p.
- Burkitt, A., Lester, P. and Nickles, G. (1972). *Nature* 238, 327 – 328.
- Cotter-Howells, J. D. and Paterson, E. (2000). Minerals and soil development. In: Vaughan, D. J. and Wogelius, R. A. (eds.): *Environmental Mineralogy / EMU Notes in Mineralogy*, Budapest – EOTVOS Univ. Press, 2, 91-124.
- Cheliotis, I. (1986). Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanic-sedimentary formation in the Xylagani Maronia area, NE Greece. M.Sc., University of Leicester, U.K., 90p.
- Christofides, G. (1990). Evolution of the Xanthi Pluton (NE Greece). XIV Congress CarpathoBalkan Geological Association, Sofia, 198-199.
- Christofides, G., Eleftheriadis, G. and Esson, J. (1990). Preliminary results on the magmatic evolution on the island of Samothraki granite (Thrace, Northeastern Greece). *Geol. Rhodopica*, 2, 213-226.
- Christofides, G., Soldaros, T., Eleftheriadis, G. and Koroneos, A. (1998). Chemical and isotopic evidence for source contamination and crystal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica*, 10 (2), 305-318.

- CRC Handbook of Chemistry and Physics (1979-1980). West, R. C. and Astle, M. J. (eds) 60th Ed., F-200. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Cruickshank, J. G. (1997). Soil and Environment: Northern Ireland. Belfast: Department of Agriculture and Queen's University.
- Δαβή, Ε. (1963). Γεωλογική κατασκευή της νήσου Σαμοθράκης. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 14, 133-212.
- Del Moro, A., Innocenti, F., Kyriakopoulos, C., Manetti, P. and Papadopoulos, P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Min. Abh.*, 159, 113-135.
- Demetriades, A., Stavrakis, P. and Vergou – Vichou, K. (1996). Contamination of surface soil of the Lavreotiki peninsula (Attiki, Greece) by mining and smelting activities. *Mineral Wealth*, 98, 7-16.
- Der Schweizerische Bundesrat (1986). Verordnung über Schadstoffe im Boden vom. 9. Juni 1986. Systematische Sammlung des Bundesrechts N. 814.12
- Dewey, J. and Bird, J. (1970). Mountain belts and the new global tectonics. *J. Geophys. Res.*, 75, 2625-2647.
- Dewey, J., Pitman, W., Ryan, W. and Bonnin, J. (1973). Plate tectonics and the evolution of the Alpine system. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, 3137-3180.
- Δορυφόρου, Κ. (1990). Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της Φυλλιτικής σειράς. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 167p.
- Durr, S., Altherr, R., Keller, J., Okrusch, M. and Seidel, E. (1978). The Median Aegean Crystalline Belt: Stratigraphy, structure, metamorphism, magmatism. In: Closs, H., Roeder, D. and Schmidt, K., (eds) *Alps. Apennines. Hellenides*. I.U.G.S. Rep. No 38, 455-477.
- Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (EMY). Μετεωρολογικά χαρακτηριστικά του σταθμού Αλεξανδρουπόλεως για τα έτη 1951 – 1994.
- Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (EMY). Μετεωρολογικά χαρακτηριστικά του σταθμού Αλεξανδρουπόλεως για το έτος 1999.
- Eleftheriadis, G. (1987). Preliminary results on the REE distribution in Oligocene volcanic rocks from Central Rhodope, north of Xanthi, Greece. *Geol. Rhodopica*, 1, 250-256.
- Eleftheriadis, G. (1990). Petrology and geochemistry of the Oligocene volcanic rocks from the Central Rhodope massif (N. Greece). *Geol. Rhodopica*, 2, 180-196.
- Eleftheriadis, G., Christofides, G. and Papadopoulos, P. (1987a). petrology and geochemistry of Leptokarya-Kirki plutonic intrusions in NE Rhodope massif (Thrace, Greece). *Geol. Rhodopica*, 1, 280-289.
- Eleftheriadis, G., Christofides, G., Mavroudchiev, B., Nedyalkov, R., Andreev, A. and Hristov, L. (1987b). Tertiary volcanics from the East Rhodopes in Greece and Bulgaria. *Geol. Rhodopica*, 1, 202-217.
- Ewers, U. (1988). WHO – Guidelines for Air Quality in Europe. *Off. Gedundheitswes.* 50, 626 – 629.
- Ewers, U. and Schlipkötter, H. (1991). Lead. In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, Merian, E. (Ed), Verlag Chemie, Weinheim, 971-1014.
- Filippidis, A. (1992). Trace elements contents of pyrites from Tertiary sulphide deposits of the Kirki-Essimi basin, Northeastern Greece. *Miner. Wealth*, 78, 45-52.

- Filippidis, A., Chatzikirkou, A., Katirtzoglou, C., Skounakis, S., Michailidis, K. and Kassoli-Fournaraki, A. (1993). Trace elements contents of pyrites from Tertiary and Pre-Mesozoic sulphide deposits of the Kirki-Leptokaria-Essimi area, Thrace, Greece. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. Eds: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J. and Gervilla, F. La Guiocond, Grenada. 97-100.
- Filippidis, A., Vavelidis, M., Michailidis, K. and Evangelou, E. (1986). Re-rich and Re-poor molybdenite in the Melitena porphyritic intrusion, Rhodope massive (Greece). *Fortschr. Miner.* 64(1), 47.
- Φλόκας, Α. (1997). Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Folk, R.L., Andrews, P.B. and Lewis, D.W. (1970). Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in N. Zealand. *N.Z.J. Geol. Geophys.*, 13, 937 – 968.
- Foosse, R.M. and Manheim, F. (1975). Geology of Bulgaria: a review. *Amer. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 59, 2, 303-335.
- Förstner, U. und Müller, G. (1974). Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung, Springer Verlag, Berlin, 225s.
- Frass, A., Hegewald, S., Kloos, R.M., Tesch, C. and Arikas, K. (1990). The geology of graben of Petrota (Thrace, NE Greece). *Geol. Rhodopica*, 2, 50-63.
- Furrer, O. J., Keller, P., Hani, H. and Gupta, S. K. (1980). Schadstoffgrenzwerte – Entstehung und Notwendigkeit, EAS – Seminar Landwirtschaftliche Verwertung von Abwasserschlammen, Basel, 24-28, Sept. Eidgenossische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld – Bern, Switzerland.
- Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Peccerillo, A. and Villari, L. (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: The geological evolution of the Eastern Mediterranean. Dixon, J.E. and Robertson, A.H.F. (Eds). *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 17, 687-699.
- Gaughhofer J. and Bianchi V. (1991). Chromium. In: Metals and Their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 853-878.
- Goering P. L. and Fowler B. A (1991). Gallium. In: Metals and Their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 909-920.
- Hamilton, J.W. and Wetterham, K.E. (1988). Chromium. In: Seiler, H.G. and Sigel, A. (eds): Handbook on toxicity of inorganic compounds, 239 – 250.
- Haygarth, P. M. and Jones, K. C. (1992). Atmospheric deposition of metals to agricultural surfaces. In: Biogeochemistry of trace metals, Boca Raton (Fla.) Adriano, D. C. (ed), Lewis Publishers, 249-276.
- Hoffmann, C. (1980). Proceedings; Verwendung von Mull – und Mullklarschlammkomposten in der Landwirtschaft, 12-28. Gottlieb Duttweiler – Institut, Ruschlikon / Zürich.
- Huebers H. (1991). Iron. In: Metals and Their Compounds in the Environment. Merian, E. (Ed), Verlag Chemie, Weinheim, 945-958.
- Hunt, C. and Fitzgerald, W. (1983). Marine Chemistry, 12, 255 – 280.
- Huyngh – Ngoc, L., Whitehead, N. E. and Oregioni, B. (1988). Low Levels of Copper and Lead in a Highly Industrialized River. *Toxicol. Environ. Chem.* 17, 223-236.

- Innocenti, F., Kollios, N., Manetti, P., Mazzuoli, R., Peccerillo, G., Rita, F. and Villari, L. (1984). Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in Northeastern Greece. *Bull. Volcan.*, 47, 25-37.
- Innocenti, F., Manetti, P., Peccerillo, A. and Poli, G. (1979). Inner Arc Volcanism in NW Aegean Arc: Geochemical and geochronological data. *N. Jr. Miner. Mh.*, 4, 145-158.
- Ivanov, R. (1981). The deep-seated Central Rhodope Nappe and the interference tectonics of the Rhodope crystalline basement. *Geol. Balc.*, 11, 3, 47-66.
- Jacobshagen, V., Durr, S., Kockel, F., Kopp, K.O. and Kowalczyk, G. (1978). Structure and geodynamic evolution of the Aegean region. In: *Alps, Apennines, Hellenides*. Closs, H., Roeder, D. and Schmidt, K. (Eds) *IUGG Sci. Rep.*, 38, 537-564.
- Jankovic, S. (1977). The copper deposits and geotectonic setting of the Tethyan Eurasian Metallogenic Belt. *Mineral. Deposita*, 12, 37 – 47.
- Jankovic, S. (1997). The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineral. Deposita*, 32, 426-433.
- Jaranov, D. (1938). La géologie du massif des Rhodopes et son importance a propos de la tectonique de la péninsule Balkanique. *Revue de geogr. phys. et de geol. dynamique*, 11, 2, Paris.
- Jenkins, D. W. (1981). EPA-600/53-80-090. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Jenne, E. A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and waters: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.*, 73, 337-387.
- Kabata – Pendias, A. (1993). Behavioral properties of trace metals. *Appl. Geochem. Suppl. Issue*, 2, 3-9.
- Kalogeropoulou, S. and Katirtzoglou, C. (1989). On the geochemical environment of sulphide deposition in the Esimi-Kirki basin. *Geol. Rhodopica*, 1, 330-339.
- Karistineos, N. and Sotiriades, L. (1987). Contribution to the East Mediterranean – Tethys evolution. The Rhodope – Servomacedonian massifs boundary. *Abstract. Terra Cognita*, 7, 2-3, 107.
- Κατιρτζόγλου, Κ.Γ. (1986). Μεταλλογένεση της Τριτογενούς Θειούχου μεταλλοφορίας περιοχής Αισύμης, Νομού Έβρου. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 179σ.
- Kauffmann, G., Kockel, F. and Mollat H. (1976). Notes on the stratigraphic and paleographic position of the Svoyla Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). *Bull. Soc. Geol. France*, 18, 2, 225-230.
- Kloke, A. (1980). Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente Kulturboden (Richtwerte 1980). *Mitt. VDLUFA*, Heft 1 – 3.
- Kockel, F. and Walter, H. W. (1965). Die Strymon-linie als Grenze zwischen Servo-Macedonischen und Rila-Rodope Massiv in Ost Mazedonien. *Geol. Jb.*, 83, 575-602.
- Kockel, F., Mollat, H. and Walther, H.W. (1971). Geologie des Servomazedonischen Massivs und seines Mesozoischen Rahmens. *Geol. Jahrb.*, 83, 7, 575-602.
- Kondopoulou, D.P. and Pavlides, S.B. (1990). Tertiary geodynamic pattern of Rhodope and surrounding area based on paleomagnetic and neotectonic data. *Geol. Rhodopica*, 2, 36 – 49.

- Kopp, K.O. (1965). Geologie Thrakiens III: Das Tertiär zwischen Rhodope und Evros. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 16, 315-362.
- Kopp, K.O. (1969). Geologie Thrakiens VI: Der Coban Dag (Frenk Bunar) westlich Alexandroupolis, *Geotekt. Forsch.*, 31, 97-116.
- Koukoulas, C. (1972). Le chevanchemeh de Strymon dans la région de la frontière Greco-Bulgare. *Deuts. Z. Geol. Ges.*, 2, 123, 343-347.
- Κουρής, Χ. (1980). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μέση-Ξυλαγανή, κλίμακα 1:50000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Krauskopf, K. B. and Bird D. K. (1995). *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill New York.
- Κυριακόπουλος, Κ. (1987). Γεωχρονολογική – Γεωχημική – Ορυκτολογική μελέτη τριτογενών πλουτώνιων πετρωμάτων της μάζας της Ροδόπης και ισοτοπικοί χαρακτήρες αυτών. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 343σ.
- Κωνσταντινίδης, Δ., Κατιρτζόγλου, Κ., Μιχαήλ, Κ., Δημητριάδης Α., Αγγελόπουλος, Α. και Κωνσταντινίδου, Ε. (1983). Μεταλλογενετικός χάρτης Νομού Έβρου. Αδημ. έκθεση, ΙΓΜΕ, 136σ.
- Laxen, D.P.H. (1983). *The Science of the Total Environment*, 30, 129 – 146.
- Leonard, A. (1991). Arsenic. In: *Metals and their Compounds in the Environment*, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 751-774.
- Liati, A. (1986). Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone near Xanthi (N. Greece). Ph. D. Thesis, Tech. Univ. Braunschweig.
- Lobersli, E. (1991). Soil acidification and metal uptake in plants. Thesis in preparation, Dept. of Botany, Univ. of Trondheim, Norway.
- Machelett, B., Staiger, K. and Podlesak, W. (1984). In: Anke, M., Brückner, C., Gürtler, H. and Grün, M. (eds): *Mengen- und Spurenelemente*, 231 – 235.
- Magganas, A., Sideris, C. and Kokkinakis, A. (1991). Marginal basin-volcanic arc origin of metabasic rocks of the Circum-Rhodope Belt, Thrace, Greece. *Min. and Petr.*, 44, 235-252.
- Μαγκανάς, Α. (1988). Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιοδοπικής Ζώνης στην περιοχή της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Maltezou, F. and Brooks, M. (1989). A geophysical investigation of post-Alpine granites and Tertiary sedimentary basins in northern Greece. *Jour. Geol. Soc.*, 146, 53-59.
- Μαράκης, Γ. (1969). Γεωχρονολογήσεις επί γρανιτών της Μακεδονίας. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 21, 151-152.
- Μαράτος, Γ. και Ανδρονόπουλος, Β. (1965α). συμβολή εις τον προσδιορισμόν της ηλικίας ορίζοντος του κρυσταλλοσχιστώδους της Ροδόπης. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 6, 1, 25-35.
- Μαράτος, Γ. και Ανδρονόπουλος, Β. (1965β). Νεώτερα δεδομένα επί της ηλικίας των φυλλιτών της Ροδόπης. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 6, 1, 113-131.
- Μαράτος, Γ. και Ανδρονόπουλος, Β. (1965γ). Στρώματα Μελίας –Αλεξανδρουπόλεως. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, 6, 1, 132-146.
- Μαράτος, Γ. και Ανδρονόπουλος, Β. (1966). Ορυκτός πλούτος Θράκης – Μακεδονίας, ΙΓΕΥ, Αθήνα.

- Mart, L., Rutzel, H., Klahre, P., Sipos, L., Platzke, U., Valenta, P. and Nurberg, H. W. (1982). In: Wong, C. S. (ed): Trace Metal in Sea Water. Plenum Press, New York.
- Martinez, C.E. and Motto, H.L. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107, 153 – 158.
- Matzner, E. and Uhlrich B. (1981). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 144, 660 – 681.
- Maynard J. B., *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*, 1983(4), Springer – Verlag New York Heidelberg Berlin.
- McBride, M. B. (1991). Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G. H. (eds): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Amsterdam, Kluwer, 149-175.
- Melfos, V., Vavelidis, M., Christofides, G. and Seidel, E. (2002). Origin and evolution of the Tertiary Porphyry Copper – Molybdenum deposit, Thrace, Greece. *Min. Deposita* (in press).
- Μέλφορ, Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιοδοπική Ζώνη της Θράκης. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 1995, 289 σ.
- Μέλφορ, Β., Βουδούρης, Π., Αρίκας, Κ. και Βαβελίδης, Μ. (2001). Υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (RE) σε μολυβδαινίτες από μεταλλοφορίες πορφυριτικού Mo±Cu στη Θράκη (BA – Ελλάδα). *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXIV/3, 1015 – 1022, 2001
- Mercier, J. L. (1968). I – Etude géologique des zones internes des Hellenides en Macédoine centrale (Grèce). II – Contribution a l'étude du métamorphisme et de l'évolution magmatique des zones internes des Hellenides. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 20, 792p.
- Merian, E. (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment*. Verlag Chemie, Weinheim 1991
- METALLΕΥΤΙΚΗ ΘΡΑΚΗΣ ABEE, αποτελείται από την Βρετανική εταιρεία GREENWICH RESOURCES και άλλες Αυστραλιανές εταιρείες.
- Michael, C., Constantinides, D., Ashworth, K., Perdikatsis, V. and Demetriades, A. (1989). The Kirki vein polymetallic mineralization, NE Greece. *Geol. Rhodopica*, 1, 366-373.
- Michailidis, K., Filippidis, A., Vavelidis, M. and Evangelou, E. (1989). Chemical composition of some ore minerals from the St. Philippos (Kirki) polymetallic deposit.
- Merck Index, (1983). 10th Ed., 621-622. Merck & Co, Rahway, New Jersey.
- Μιχαηλίδης, Κ., Βαβελίδης, Μ. και Φιλιππίδης, Α. (1991). Σημειώσεις κοιτασματολογίας I. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Mitzopoulos, M. and Trikkalinos, J. (1937). *Geologische Voruntersuchungen in West-Thrazien*. Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών, 12, 89-93.
- Mountrakis, D., Sapountzis, E., Killias, A., Eleftheriadis, G. and Christofides, G. (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Can. Jour. Earth Sci.*, 20, 1673-1681.
- Μουντράκης, Δ. (1986). Γεωλογία Ελλάδος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μπορνόβας, Ι. και Ροντογιάννη – Τσιάμπαου, Θ. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), τομέας

- Γεωλογικών και Κοιτασματολογικών ερευνών σε συνεργασία με γεωλόγους των Δ/σεων Γεν. Γεωλ. & Χαρτ/σεων Κοιτ/κων ερευνών και Υδρογ/κων ερευνών.
- Mposkos, E. (1987). Polymetamorphism in Central and East Rhodope Massif. *Geol. Rhodopica*, 1.
- Mposkos, E. (1988). The chloritoid-staurolite schists of the lower tectonic unit in East Rhodope. *Bull. Geol. Soc. Greece*.
- Mposkos, E. (1989). High-pressure metamorphism in gneisses and pelitic schists in the East Rhodope Zone (N. Greece). *Mineralogy and Petrology*, 41, 25-39.
- Μπόσκος, Ε., Παπαδόπουλος, Π. και Περδικάτσης, Β. (1986). Το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Ροδόπης ανατολικά της Κομοτηνής. 3^ο Επιστημονικό συνέδριο της Ελ. Γεωλ. Ετ., Αθήνα, Περιλήψεις, 28-29.
- Mposkos, E. and Perdikatsis, V. (1987). Eclogite-amphibolites in East Rhodope massif. *Geol. Rhodopica*, 1.
- Norton, S.A. (1977). Water, Air and Soil Pollution, 389 – 400.
- NRC (National Research Council) (1979). Subcommittee on Zinc. Zinc. Univ. Park Press, Baltimore, Maryland.
- Ohnesorge, F.,K. and Wilhelm, K. (1991). Zinc In: Metals and Their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1309-1341.
- Papadakis, J. (1969). Soils of the World. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 208p.
- Παπαδόπουλος, Π. (1980). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Φέρες-Πέπλος-Αίνο, κλίμακα 1:50000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Παπαδόπουλος, Π. (1982). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνεια, κλίμακα 1:50000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Papadopoulos, P., Arvanitidis, N.D. and Zanas, I. (1989). Some preliminary geological aspects on the Makri unit (phyllite series), Peri-Rhodope zone. *Geol. Rhodopica*, 1, 34-42.
- Παπανικολάου, Δ., Sassi, F.P. και Σκαρπέλης, Ν. (1982). Επί των προ-αλπικών μεταμορφώσεων στην Ελλάδα. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 31, 16-31.
- Papanikolaou, D. and Panagopoulos, A. (1981). On the structural style of the Southern Rhodope, Greece. *Geol. Balc.*, 11, part 3, 13-22.
- Πομόνη – Παπαϊωάννου, Φ. και Παπαδόπουλος, Π. (1988) ιζηματολογική μελέτη των ανθρακικών πετρωμάτων της Μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (ΝΑ Ροδόπη). *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, XX, 2, 429-447.
- Rakieten, N., Cooney, D. A., Homan, E. R. and Davis, R. D. (1973). South Shore Analytical Research Laboratories, Inc., Islip, New York, US National Technical Information Service.
- Reaves, G. A. and Berrow, M. L. (1984). Total Copper contents of Scottish soils. *J. Soil. Sci.*, 35, 583-592.
- Roscina, T. A. (1983). Gallium and Compounds.). In: Parmeggiani, L. (ed.): *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*, vol. I, 938-939, International Labour Office, Geneva.
- Ρεντζεπέρης, Π. (1956). Οι τριτογενείς ηφαιστίται του νομού Έβρου. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 82σ.
- Rybicka, E.H., Calmano, W. and Breeger, A. (1995). Heavy metals sorption / desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, 9, 369 – 381.

- Saager, A. (1984). *Metallic Raw Materials Dictionary* (in German), 78 – 82.
- Salomons, W. (1993). Non-linear responses of toxic chemicals in the environment: a challenge for sustainable management. In: Ter-Meulen, G. R., Stigliani, W. M., Salomons, W., Bridges, E. M. and Imeson, A. C. (eds): *Chemical time bombs – Proc. of the European state – of – the – art Conf. on delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments*. Veldhoven, The Netherlands, 2-5 Sept. 1992. Hoofddorp: Foundation for Ecodevelopment “Mondial Alternatief”.
- Scheinberg I. H. (1991). Copper. In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 893-908.
- Schiele R. (1991). Manganese. In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1035-1044.
- Schrauzer G. N. (1991). Cobalt. In: *Metals and Their Compounds in the Environment*, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 879-892.
- Sengor, A.M.C., Yilmaz, Y. and Sungurlu, O. (1984). Tectonics of the Mediterranean Cimmerides: nature and evolution of the western termination of Paleo-Tethys. In: *The geological evolution of the Eastern Mediterranean* Dixon, J.E. and Robertson, A.H.F. (Eds). *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 17, 77-112.
- Shacklette, H.T., Hamilton, J.C., Boerngen, J.G. and Bowles, J.M. (1971). *Elemental Composition of Surficial Materials in the Conterminus United States*. U.S. Geological Survey Paper, 574 – D. Government Printing Office, Washington D.C.
- Sideris, K. (1973). Petrochemistry of some volcanics rocks from West Thrace. Tectonic and petrochemical relationship with volcanics of Greece. *Chem. Erde.*, 32, 174-195.
- Siegel, F. R. (1974). *Applied Geochemistry*. J. Willey & Sons, New York, 353.
- Singer, B. and Marchev, P. (2000). Temporal evolution of arc magmatism and hydrothermal activity, including epithermal gold veins, Borovitsa caldera, Southern Bulgaria. *Econ. Geol.*, 95, 1155-1164
- Skarpelis, N. and Voudouris, P. (2000). Epithermal deposits in Northern Greece and the Aegean. In: Heinrich C. and Neubauer F. (eds) *Geodynamics and ore deposits evolution of the Alpine–Balkan–Carpathian-Dinaride province Workshop*, pp 78
- Skarpelis, N., Voudouris, P. and Arikas, K. (1999). Exploration for epithermal gold in SW Thrace, Greece: New target areas. In: Stanley et al. (eds) *Mineral deposits: Processes to Processing*, pp 589-592
- Sklavounos, S. and Kassoli-Fournaraki, A. (1989). Acid volcanoclastic appearances in Paraneesti west part of the Rhodope massif in North Greece. *Geol. Rhodopica*, 1, 257-267.
- Slavin, W., Manning, D.C. and Carnrick, G.R. (1988). Graphite Furnace Technology, where are we? *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 13-19.
- Soil Survey Division Staff (S.S.D.S.) (1993). *Soil Survey manual*. U.S. Dept. Agri. Handbook. No 18, 437p
- Soldatos, T. and Christofides, G. (1986). Rb-Sr geochronology and origin of the Elatia Pluton, central Rhodope, North Greece. *Geologica Balcanica*, 16 (1), 15-23.
- Stigliani, W. M., Doelman, P., Salomons, W., Schulin, R., Schmidt, G. R. B. and van der Zee, S. E. A. T. M. (1991). Chemical time bombs – predicting the unpredictable, *Environment*, 33, 4-30.

- Stoeppler, M und Nürnberg, H. W. (1984). Analytik von Metallen und ihren Verbindungen. In :Merian, E., Eds: Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim, 45-104.
- Stoeppler, M. (1991). Analytical Chemistry of Metals and Metal Compounds. In: Metals and their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 105-206.
- Stoeppler, M. (1991). Cadmium. In: Metals and their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 803-852.
- Sunderman Jr F. W. and Oskarson A. (1991). Nickel. In: Metals and Their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1101-1126.
- Tchoumatchenco, P.V. (1985). First find of ichnofossils in the low-grade rocks of East Rhodopes, Bulgaria. Geol. Balc., 15.1, 57-61.
- Tesch, C. (1991). Geologische und petrographisch – geochemische Untersuchungen an tertiären Vulkaniten im südöstlichen Teil des Grabens von Petrota / Maronia, Thrakien, Nordostgriechenland: Unveröffent. Diplomarbeit, Geol.-Paläontol. Inst. Univ. Hamburg, 123 S.
- Thornwaite, C. W. (1931). The climates of North America according to a new classification. Geogr. Rev., 21, 633-656.
- Τρικκαλινός, Ι. (1954). Περί της ηλικίας των προτριτογενών στρωμάτων της περιοχής Αλεξανδρουπόλεως – Διδυμοτείχου της Δυτικής Θράκης. Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών, 29, 284-288.
- Τσιραμπίδης, Α.Ε. (1993). Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων. ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη. 234σ.
- Urban, R. (1990). Petrographie und Geochemie tertiärer Vulkanite südöstlich Kizari, West – Thrakien (Griechenland): Unveröffent. Diplomarbeit, Mineral.-petrogr. Inst. Univ. Hamburg, 86 S.
- Urzelai, A., Vega, M. and Angulo, E. (2000). Deriving ecological risk – based soil quality values in the Basque Country. The Science of the Total Environment, 247, 279 – 284.
- Vavelidis, M., Filippidis, A., Michailidis, K. and Evangelou, E. (1989). The polymetallic ore mineralization of the Kirki area. Geol. Rhodopica, 1, 350-365.
- Voudouris P., (1993). Mineralogische, Mikrothermometrische und Geochemische Untersuchungen an epithermalen Au – Ag – Gangmineralisationen bei Kassiteres / Sape (Nordostgriechenland).
- Voudouris P. (1997). Epithermal and porphyry type mineralizations in Kassiteres area, Thrace (Greece). In: Mineral Deposits, ed. Papunen. 683-686.
- Watzl, V. (1998). Untersuchung der von Bergbau und Erzaufbereitung verursachten Schwermetallbelastungen entlang des Flusses Erini (Thrakien, Griechenland). Diplomarbeit im Studienfach Mineralogie. Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg.
- Wedepohl, K.H. (1969). Handbook of Geochemistry. Springer –Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, various paging.
- Wedepohl, K.H. (1971a). Geochemistry, Holt, Rinehart and Winston, New York, 231pp.
- Wedepohl, K.H. (1978). Handbook of Geochemistry. Bd –24, Loseblatt-Sammlung, Springer Verlag, Berlin.

- Wedepohl, K.H. (1991). The composition of the Upper Earth's crust and the Natural Cycles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources. In: Metals and their Compounds in the Environment, Merian, E. (Ed), Verlag Chemie, Weinheim, 3-18.
- White, R.E. (1997). Principles and practice of soil science. 3rd ed. Oxford: Blackwell Science.
- Whitehead J. (1991). Titanium. In: Metals and Their Compounds in the Environment, Eds: Merian, E., Verlag Chemie, Weinheim, 1261-1268.
- Wilson, M. J. and Berrow, M. L. (1978). The mineralogy and heavy metal content of some serpentinite soils in North – East Scotland. Chem. Erde, 37, 181-205.
- Wirth, E. (1940). Das Erboel – Hoffnungsgebiet Westthrazien (Griechenland). Oel und Kohle, Berlin, 40, 443-456.
- Χατζηδημητριάδης, Ε. Α. και Κελεπερτζής Α. Ε. (1984), Συμβολή στη γνώση της Γεωλογίας της Ελλάδος. Εσωτερικές Ελληνίδες Ζώνες και εφαρμογή της θεωρίας των λιθοσφαιρικών πλακών. Ορυκτός πλούτος, 33, 41-58.
- Χριστοφίδης, Γ.Θ. (1977). Συμβολή εις την μελέτη των πλουτωνίων πετρωμάτων της περιοχής Ξάνθης. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 249σ.
- ΧΡΥΣΩΡΥΧΕΙΑ ΘΡΑΚΗΣ ΑΜΒΕ, αποτελείται από την Αυστραλιανή εταιρεία NORMANDY MINING (80%) και την Ελληνική Α.Ε.Ε ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΥΤΙΝΗΣ (20%).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Αναλύσεις σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

Μέτρηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ορυκτό	ilm	Ti	ilm	Ti	Ru	Amph	Amph	Amph	Mt	Mt	Mt
Al ₂ O ₃				2,61		3,39	12,04	1,91	1,25		2,74
CaO		28,32	0,22	27,7		0,85		11,51			
FeO	48,53	1,37	47,76	0,59		10,67	16,97	6,88	86,62	90,55	81,53
K ₂ O						0,27	6,51	0,18			
MgO						23,55	13,69	20,43			3,17
MnO	6,67		5,84								
Na ₂ O								0,61			
SiO ₂		28,14		28,2		56,69	39,71	55,79	5,93		
SO ₃									0,82		
TiO ₂	44,59	38,29	42,71	40,51	99,05		5,75				7,11
V ₂ O ₅	0,88	1,06		1,52							

Μέτρηση	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ορυκτό	Kfd	Ep	ilm	Ru	Mt	Mt	Mt	ilm	Ru	Amph	Ru
Al ₂ O ₃	19,22	25,41			7,94	6,02				20,76	
CaO		24,94								25,4	
FeO		10,12	48,81		79,85	81,85	78,16	44,64		16,88	
K ₂ O	14,23										
MgO					0,53	0,58					
MnO			2,43			0,42	0,67	4,99		0,76	
Na ₂ O											
SiO ₂	66,61	38,02		0,3	4	4,2				37,12	
SO ₃											
TiO ₂			45,68	97,42	0,37		14,56	48,48	98,72		99,16
V ₂ O ₅				1,42					1,3		3,27

Μέτρηση	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Ορυκτό		Ep	Mt	Mt	Px	Amph	Cpx	Cpx	Plg	Ru	Ru
Al ₂ O ₃	3,84	21,05	0,63	0,79	1,66	17,57	1,74	1,9	28,83	0,66	0,35
CaO		22,5		0,27		0,27	19,03	21,11	12,01		0,46
FeO	78,08	12,28	80,56	84,49	9,15	19,31	10,62	9,17	0,66	86,63	
K ₂ O						0,42			0,18		
MgO	1,9				25,39	19,28	15,13	14,3			
MnO	0,58					0,76	0,4	0,4			
Na ₂ O	0,94	0,36			0,38	0,46	0,37		5,21		
SiO ₂		32,93	2,18	1,68	62,03	32,89	49,48	49,27	53,21	4,3	1,08
NiO								0,63			
TiO ₂	11,77						0,68	0,97			94,71
V ₂ O ₅	1,31										1,58

όλες οι τιμές αναφέρονται σε επί τοις εκατό (%) αναλογία

Αναλύσεις σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (συνέχεια)

Μέτρηση	34	35	36	37	38
Ορυκτό	Ru	Hm	Hm	Mt	Mt
Al ₂ O ₃		3,61	5,39		2,63
CaO	0,24				
FeO	0,79	75,26	76,74	92,91	81,1
K ₂ O					
MgO				0,37	
MnO					
Na ₂ O					
SiO ₂	0,84	8,53	11,47		2,47
SO ₃		1,13	1,09		1,58
TiO ₂	96,04		0,35		
V ₂ O ₅	1,35				

όλες οι τιμές αναφέρονται σε επί τοις εκατό (%) αναλογία

Οι αναλύσεις αφορούν εξέταση σε σαρωτικό μικροσκόπιο (SEM).

Μέτρηση	Δείγμα
1 - 9	2
10 - 12	23
13 - 19	28
20 - 26	15
21 - 38	7

Ru = Ρουτίλιο

Hm = Αιματίτης

Mt = Μαγνητίτης

Kfd = Καλιούχος Άστριος

ilm = Ιλμενίτης

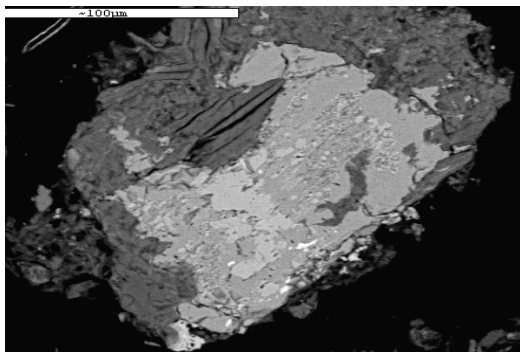
Er = ορυκτά της ομάδας του επιδότου

Cpx = Κλινοπυρόξενος

Plg = Πλαγιόκλαστο

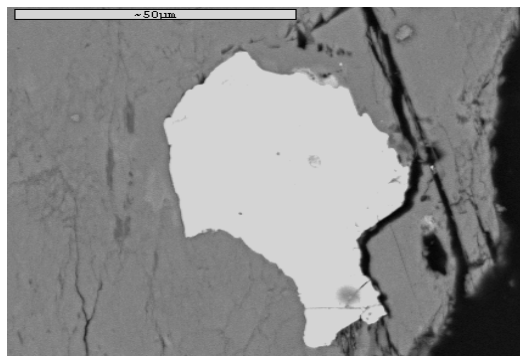
Amph = ορυκτά της ομάδας των αμφιβόλων

Ti = Τιτανίτης

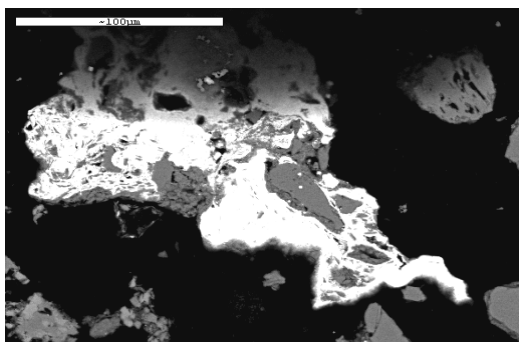


Δείγμα	Χρώμα : ορυκτό	Μέτρηση
--------	----------------	---------

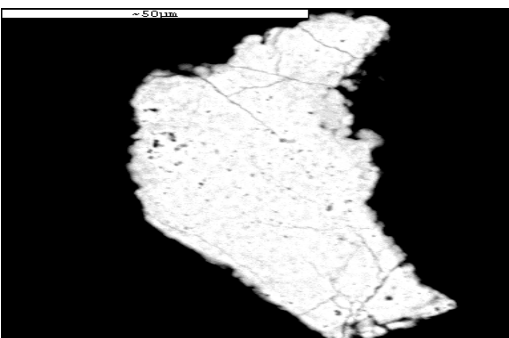
2	Σκούρο Τεφρό : σύνδρομο	
	Τεφρό : τιτανίτης	4
	Ανοιχτό Τεφρό : ρουτίλιο	5



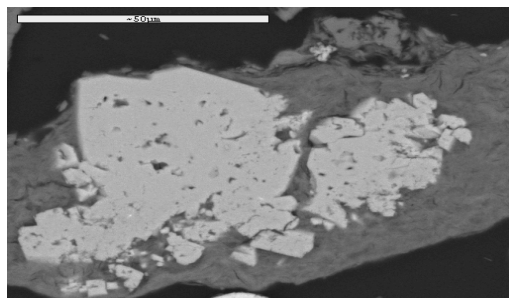
7	Λευκό : μαγνητίτης	37
---	--------------------	----



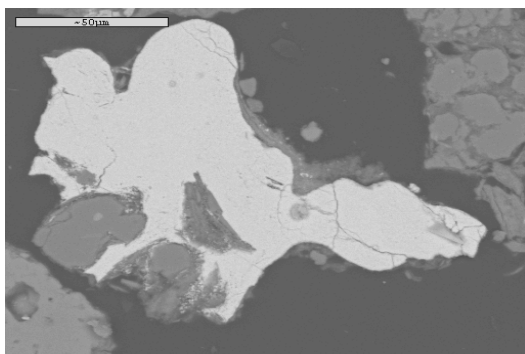
7	Λευκό : αιματίτης	35, 36
---	-------------------	--------



7	Λευκό : μαγνητίτης	38
---	--------------------	----

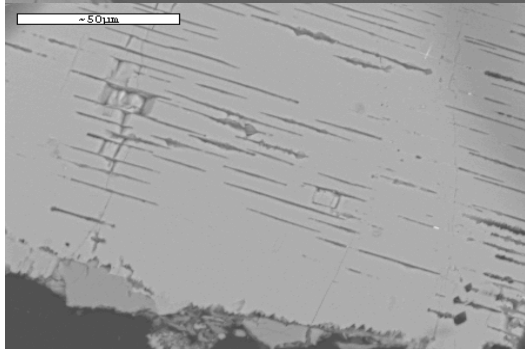


7	Ανοιχτό Τεφρό : ρουτίλιο	33, 34
---	--------------------------	--------

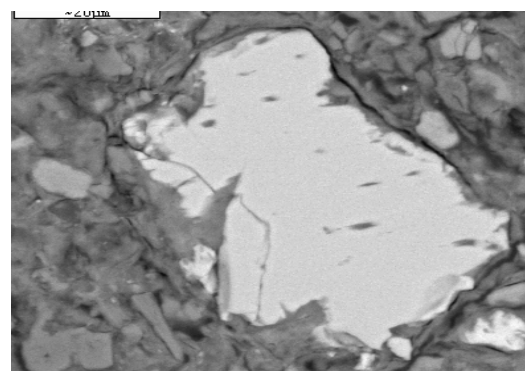


Δείγμα	Χρώμα : ορυκτό	Μέτρηση
--------	----------------	---------

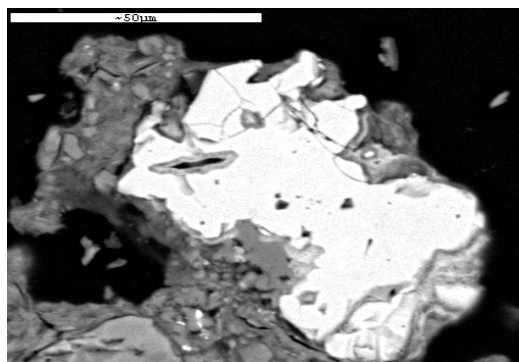
7	Λευκό : ρουτίλιο	32
---	------------------	----



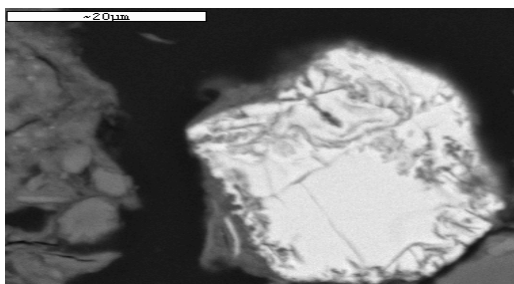
7	Ανοιχτό Τεφρό : κλινοπυρόξενο	29, 30
	Σκούρο Τεφρό : πλαγιόκλαστο	31



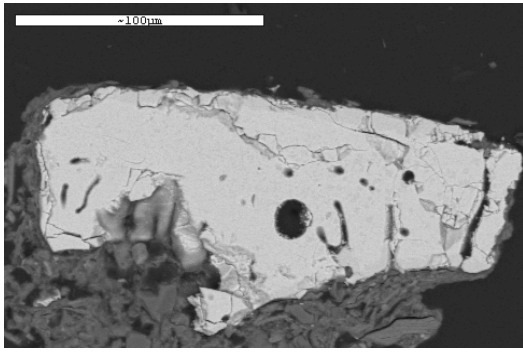
15	Λευκό : ρουτίλιο	20
----	------------------	----



15	Λευκό : ρουτίλιο	22
----	------------------	----

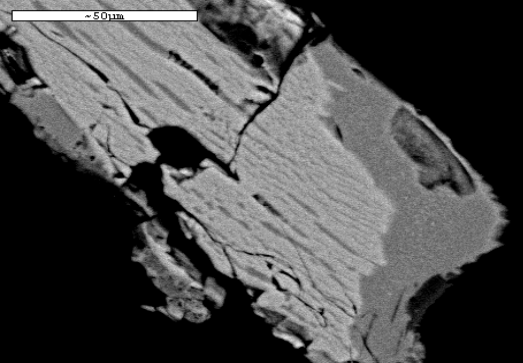


15	Λευκό : ομάδα επιδότου	24
----	------------------------	----

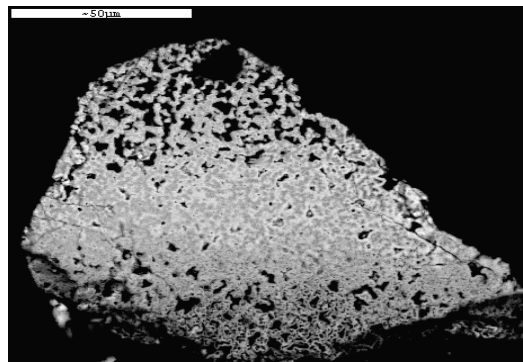


Δείγμα	Χρώμα : ορυκτό	Μέτρηση
--------	----------------	---------

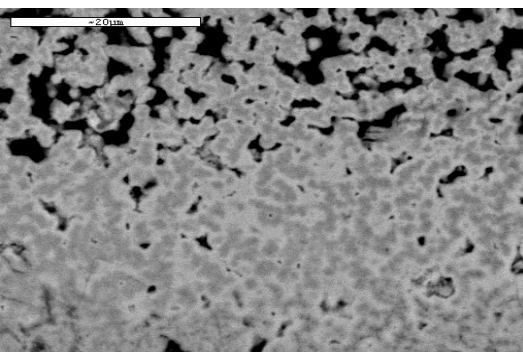
23	Λευκό : μαγνητίτης	10
----	--------------------	----



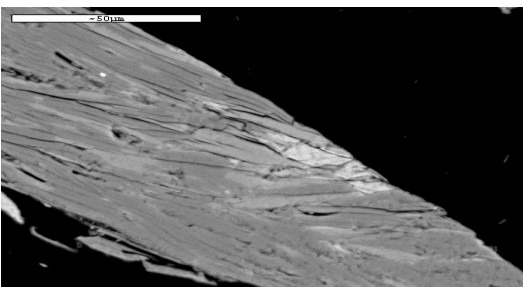
28	Σκούρο Τεφρό : μαγνητίτης	18
	Ανοικτό Τεφρό : ιλμενίτης	19



28	Τεφρό : μαγνητίτης	16, 17
----	--------------------	--------



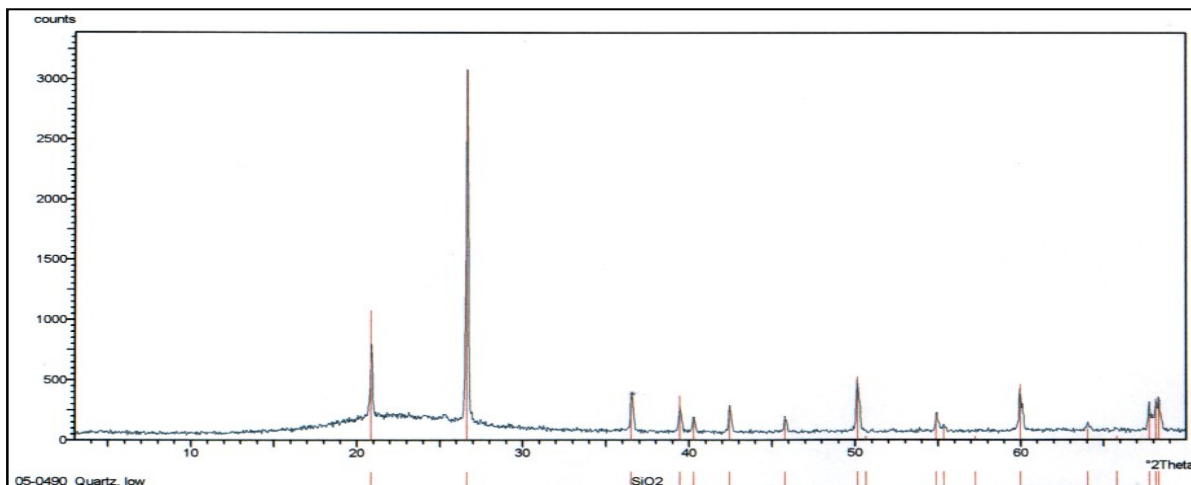
28	Μεγέθυνση της προηγούμενης φωτογραφίας για εξακρίβωση των δύο φάσεων (και οι δύο είναι το ορυκτό μαγνητίτης)	16, 17
----	--	--------



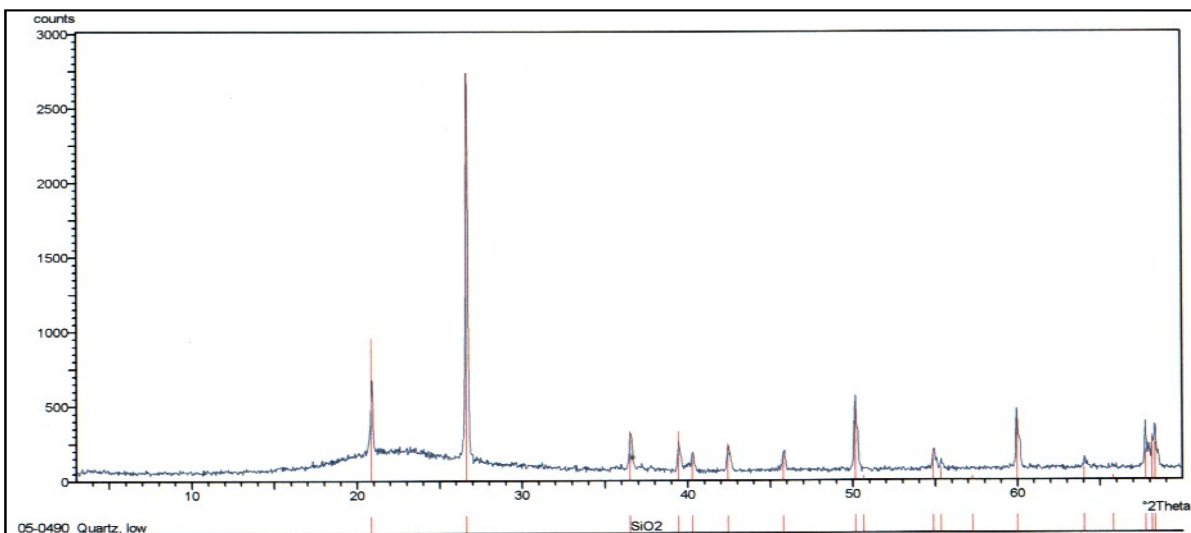
28	Λευκό : βιοτίτης	6
	Τεφρό : καλιούχος άστριος	

γ) Περιθλασιογράμματα κόνεως υπολοίπων διήθησης κατά την επεξεργασία των δειγμάτων για ανάλυση με τη μέθοδο ICP.

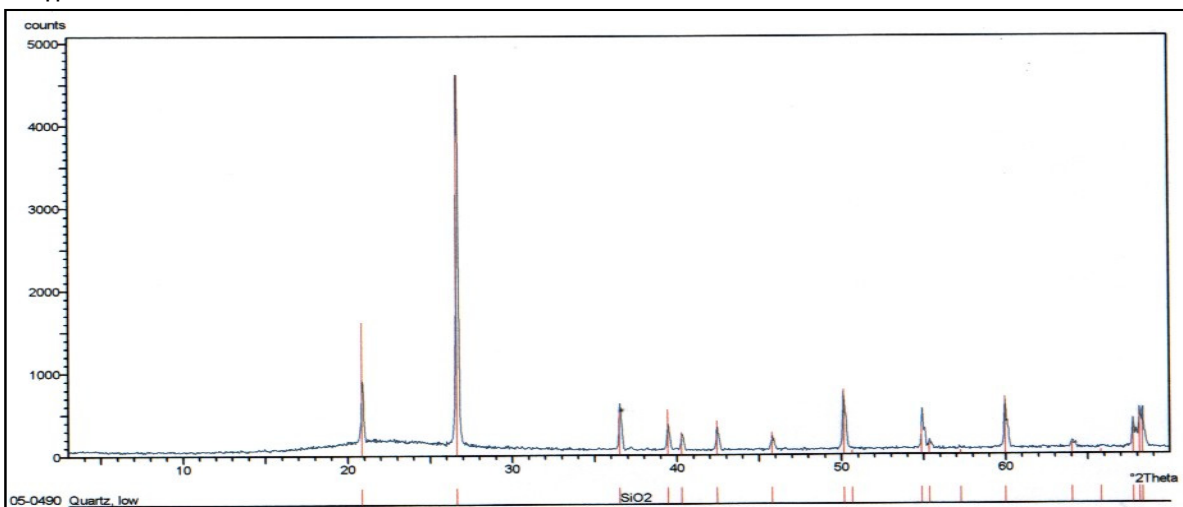
Οι κορυφές αντιστοιχούν στο ορυκτό χαλαζίας και η κάμπυλη που παρατηρείται δηλώνει το άμορφο κρυσταλλικό μέρος



Δείγμα 35



Δείγμα : 27



Δείγμα : 36

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr, Ba (σε ppm) (ICP)

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Sr	Ba
1	90,9	48,2	993	29,2	55,9	78,4	174	494
2	116	51,5	685	27,6	66,8	80,3	159	552
3	39,3	35,8	401	11,5	86,5	146	135	716
4	47,8	40	259	13,2	68,7	74,4	135	534
5	46	35,5	366	13	75	106	132	641
6	78,5	43,4	532	24,2	58,2	77,5	146	519
7	29,7	29,6	302	8,34	96,3	146	123	710
8	30,7	29,7	272	8,82	78,9	129	106	599
9	50,3	46,3	545	20,2	68,8	77,4	156	589
10	53,1	40	442	15,2	101	85,8	161	678
11	51,3	39,9	296	14,7	126	106	209	777
12	56,6	36,4	595	23,4	88,6	121	159	769
13	48,3	39,8	533	14,9	275	79,5	183	956
14	43,4	26,5	279	9,97	417	56,4	184	998
15	50,5	31,1	924	23,8	80,3	91,9	131	497
16	52,8	31,4	960	24,4	82,6	90,7	134	509
17	321	38,4	1060	316	60	133	124	542
18	346	28,9	989	221	43,6	114	120	497
19	286	17,4	1150	156	33,7	83,3	130	522
20	242	20,3	850	186	29,2	76	114	463
21	247	24,2	1040	170	37,5	99,9	161	543
22	213	22,9	916	193	30,7	91,2	124	444
23	217	47,2	1210	64,8	19,2	114	76,3	210
24	105	34,6	1120	162	27,9	114	136	382
25	230	40,9	1490	203	31,5	132	138	393
26	277	30,1	1140	149	30	113	138	406
27	236	21,7	1050	161	30,6	89,5	132	488
28	274	23,6	942	198	35,1	93,7	134	514
29	226	26	1290	193	36,5	97,8	133	483
30	279	32,5	1160	276	31,5	121	123	444
31	190	29,1	1180	163	32,4	105	110	406
32	352	17,9	1800	81,2	28,2	75,6	124	488
33	196	18	708	86,1	24,6	74,1	117	514
34	123	27,1	1210	164	26	100	158	483
35	236	35,3	1360	108	27,3	115	153	404
36	170	53,9	1710	115	28,2	138	120	368
37	254	19,6	896	124	26,3	76,1	148	424
38	297	30	1360	139	26,4	110	173	433
39	254	35,8	1630	157	29,6	110	173	449
40	233	40,4	1580	167	36,9	133	132	467
41	243	53,7	1200	108	26,5	126	117	286
M.O.	169,08	33,53	937,20	105,94	63,78	101,99	139,89	526,61

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ba, Ga, Nb, Zr, Y, Th, U, La, Ce, Nd, Co, V, S, Rb (σε ppm)(XRF)

ΔΕΙΓΜΑ	Sr	Ga	Nb	Zr	Y	Th	U	La
1	189	14	10	169	21	5	0	12
2	184	18	14	192	22	2	0	24
3	163	15	11	179	20	11	3	14
4	167	17	9	174	25	11	7	22
5	164	15	9	143	20	8	5	16
6	185	19	11	171	22	8	4	14
7	164	16	10	193	20	3	2	25
8	163	17	10	158	21	6	0	22
9	174	15	10	156	23	2	3	9
10	200	18	8	174	21	9	7	17
11	241	19	9	188	22	8	2	22
12	198	17	10	195	23	9	7	22
13	236	18	10	189	20	6	5	18
14	249	20	8	162	21	0	0	16
15	182	15	13	184	26	5	0	34
16	180	20	12	198	27	7	3	23
17	154	20	12	172	30	8	3	27
18	151	15	12	183	36	5	1	31
19	158	16	10	157	20	6	6	17
20	146	15	11	191	23	5	2	19
21	179	21	11	203	26	1	0	19
22	199	17	11	219	31	9	7	26
23	196	21	9	210	31	7	3	27
24	158	19	11	180	33	7	1	34
25	149	19	9	126	29	0	0	15
26	191	20	10	183	32	10	7	20
27	165	25	10	189	36	6	2	34
28	152	18	12	169	30	7	4	25
29	162	22	11	195	24	6	1	20
30	151	18	12	212	29	9	5	36
31	102	15	7	122	28	3	0	12
32	173	18	9	200	30	4	4	20
33	183	20	12	208	33	10	6	21
34	173	24	11	189	33	7	3	24
35	166	13	10	189	23	3	1	28
36	167	14	12	204	26	4	1	13
37	164	18	11	179	28	0	1	29
38	176	16	8	149	22	0	0	18
39	136	15	13	222	29	3	1	38
40	141	16	9	114	20	6	2	12
41	184	17	12	210	30	4	2	12
M.O.	173,54	17,68	10,46	180,49	26,00	5,61	2,71	21,63

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ba, Ga, Nb, Zr, Y, Th, U, La, Ce, Nd, Co, V, S, Rb (σε ppm)(XRF)(συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Ni	Co	V	Cu	Pb	Zn	S
1	74	22	13	187	31	43	44	0,02
2	91	24	16	198	45	52	60	0,03
3	35	13	5	148	19	72	98	0,04
4	43	12	8	167	40	64	47	0,06
5	41	12	6	151	24	64	70	0,04
6	69	25	12	164	40	47	53	0,04
7	31	10	4	138	28	79	109	0,05
8	33	10	7	141	38	72	100	0,07
9	44	17	10	152	35	54	48	0,05
10	55	17	10	153	38	87	64	0,09
11	47	14	7	153	34	91	72	0,14
12	56	22	14	142	32	75	88	0,05
13	47	16	11	168	39	228	57	0,12
14	43	11	9	189	27	352	46	0,12
15	57	30	16	146	45	75	70	0,04
16	61	23	18	138	35	82	66	0,04
17	315	255	27	127	38	51	88	0,03
18	282	180	25	116	22	35	78	0,01
19	253	112	19	91	22	31	56	0
20	338	144	20	98	19	23	55	0
21	234	139	18	99	38	33	70	0,01
22	219	108	22	126	25	20	73	0
23	238	125	29	134	28	29	83	0
24	221	139	29	141	36	31	92	0
25	185	108	23	140	45	29	92	0,02
26	181	97	22	144	22	28	80	0
27	220	123	34	175	63	33	119	0,01
28	232	151	26	123	31	34	86	0,01
29	298	177	24	105	39	32	76	0
30	330	220	27	127	28	30	79	0
31	119	58	25	180	38	24	82	0,01
32	236	129	24	121	25	28	80	0
33	234	146	24	136	32	32	88	0
34	265	174	29	132	37	30	93	0
35	237	124	16	108	16	34	67	0
36	264	161	18	108	27	28	62	0
37	243	150	24	114	26	27	66	0
38	210	93	20	85	21	21	58	0
39	151	66	19	88	15	30	49	0
40	163	72	13	89	16	19	56	0
41	269	134	25	122	32	25	71	0
M.O.	164,98	89,34	18,24	135,71	31,49	55,46	72,95	0,03

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ba, Ga, Nb, Zr, Y, Th, U, La, Ce, Nd, Co, V, S, Rb (σε ppm)(XRF)(συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	Ce	Nd	Rb	Ba
1	20	13	73	448
2	46	15	81	491
3	29	14	105	623
4	42	15	88	480
5	45	21	97	568
6	29	15	84	493
7	42	14	104	643
8	30	7	105	624
9	26	17	83	485
10	33	16	91	624
11	49	25	91	702
12	41	17	91	756
13	34	13	81	930
14	42	25	66	1087
15	71	30	86	536
16	48	24	87	543
17	53	24	106	522
18	63	25	102	496
19	38	17	92	496
20	51	25	91	465
21	41	18	94	511
22	69	36	79	403
23	50	26	80	433
24	73	33	102	472
25	9	2	84	302
26	39	23	87	406
27	48	17	91	426
28	50	21	114	481
29	47	21	97	463
30	69	25	103	434
31	13	2	49	230
32	34	16	85	428
33	58	32	94	423
34	37	16	98	398
35	38	6	92	498
36	37	18	101	487
37	46	16	96	497
38	33	14	73	419
39	72	24	72	474
40	15	9	78	421
41	31	21	74	372
M.O.	42,46	18,73	88,95	511,95

Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης για As και Cd (σε ppm) (AAS)

ΔΕΙΓΜΑ	As	Cd
1	3,17	0,03
2	3,27	0,03
3	4,13	0,02
4	2,89	0,02
5	3,95	0,02
6	2,86	0,03
7	5,28	0
8	5,45	0,03
9	5,00	0,04
10	5,18	0,02
11	4,70	0
12	6,94	0,06
13	11,30	0,04
14	8,07	0
15	4,77	0,06
16	4,48	0,04
17	6,28	0,03
18	5,66	0,04
19	4,92	0,03
20	3,25	0
21	3,96	0,03
22	0	0,03
23	0	0,03
24	0	0,03
25	0	0,04
26	0	0,03
27	0	0,03
28	0	0,02
29	0	0,03
30	2,94	0,03
31	0	0,04
32	1,96	0,02
33	1,66	0
34	4,70	0,05
35	3,98	0,04
36	3,92	0,06
37	0	0,03
38	3,25	0,05
39	0	0,03
40	4,97	0,05
41	6,25	0,04
M.O.	3,39	0,031

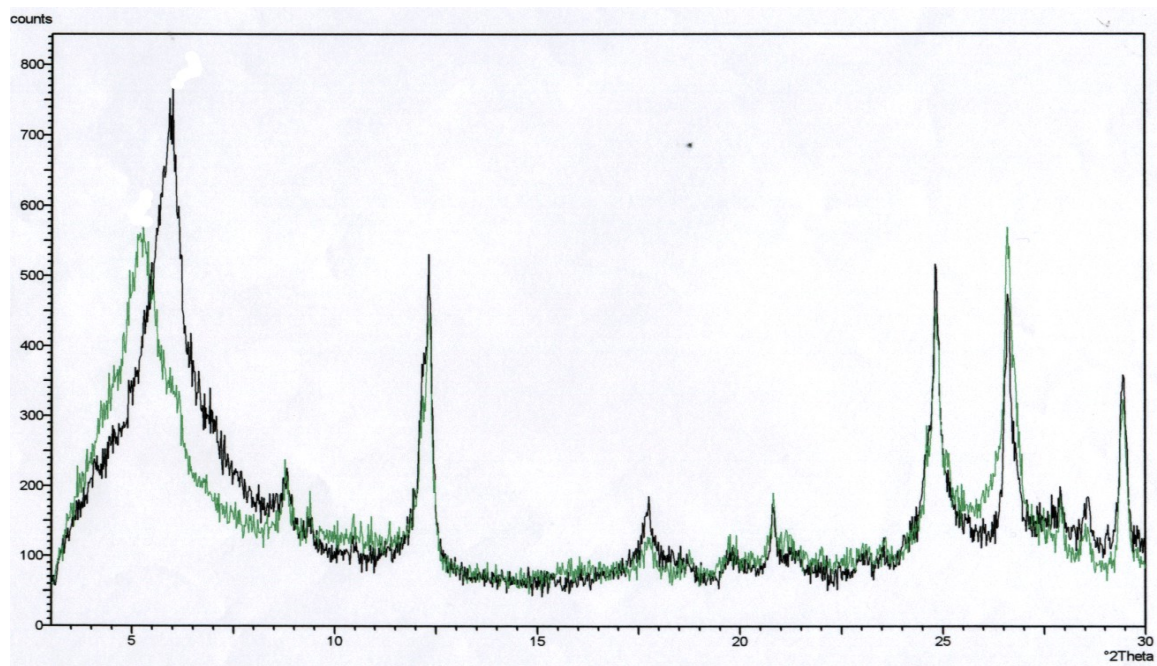
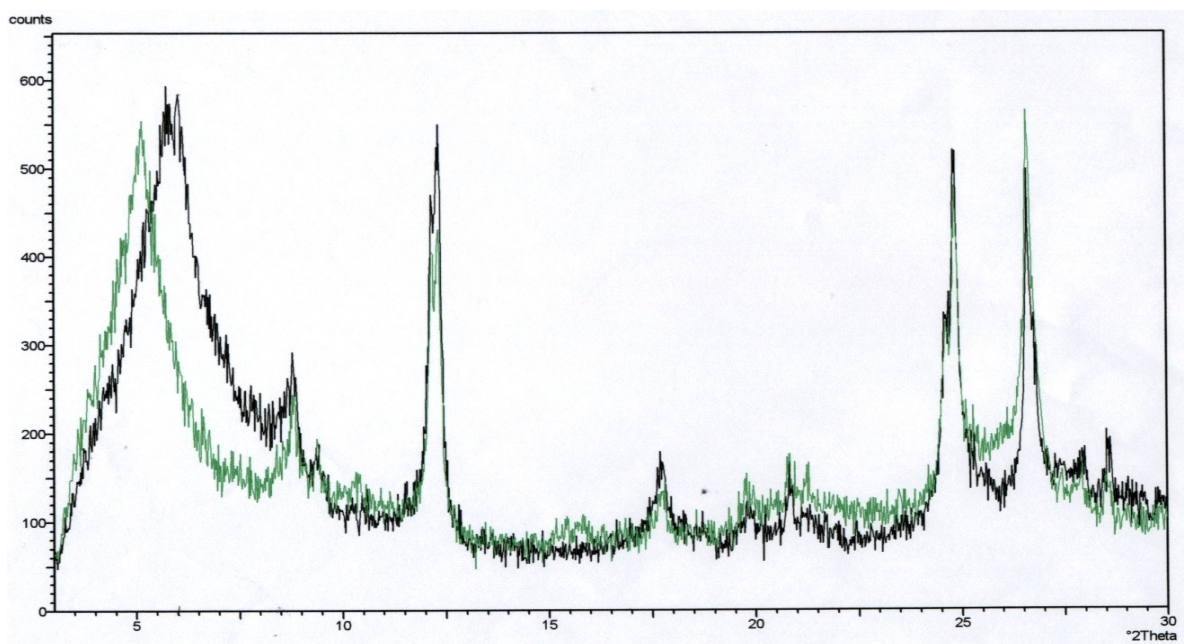
2. Χημικές αναλύσεις (XRF, ICP, AAS)

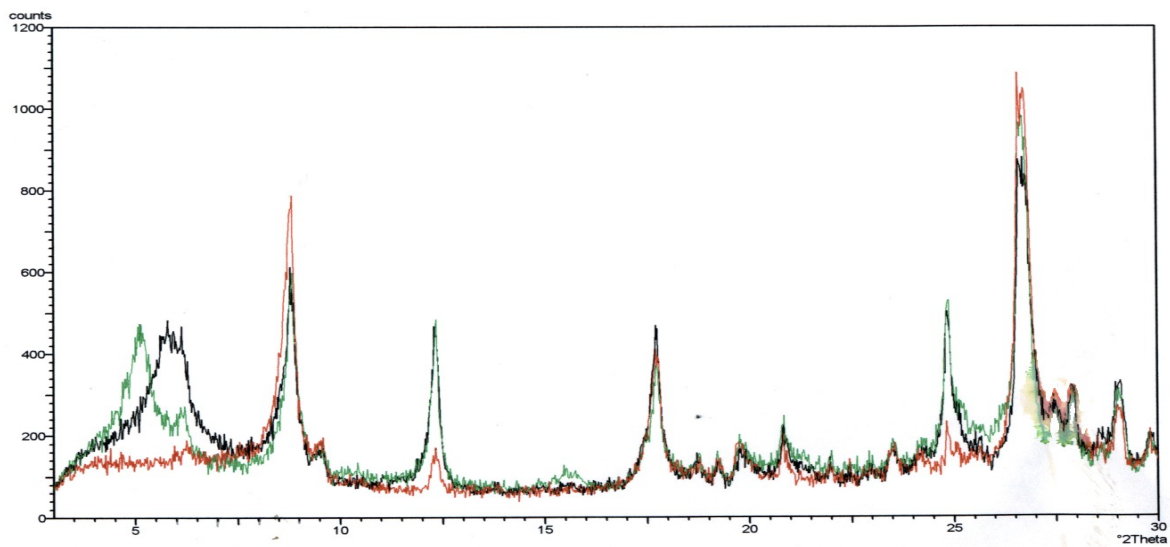
Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα κύρια στοιχεία Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 (σε αναλογία %)(XRF)

ΔΕΙΓΜΑ	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5
1	14,91	1,35	5,67	2	1,66	0,09	1,79	0,11
2	14,91	1,3	6,22	2,3	1,68	0,07	1,67	0,11
3	14,94	0,53	4,86	2,95	1,23	0,04	1,19	0,12
4	16,37	0,52	5,03	2,38	1,39	0,02	1,02	0,11
5	14,87	0,68	5,32	2,78	1,34	0,04	1,16	0,12
6	14,68	1,17	5,32	2,27	1,63	0,05	1,32	0,12
7	14,68	0,44	4,54	2,96	1,18	0,03	1,11	0,12
8	14,96	0,48	4,41	2,93	1,21	0,03	1,17	0,11
9	14,82	0,86	4,97	2,38	1,4	0,05	1,12	0,12
10	15,5	0,72	5,21	2,4	1,31	0,05	0,99	0,12
11	16,53	0,48	5,1	2,45	1,06	0,03	0,78	0,14
12	14,53	1,9	5,43	2,08	1,12	0,06	0,65	0,14
13	14,88	0,78	4,56	2,14	0,92	0,05	0,88	0,22
14	16,92	0,43	4,02	2,04	0,68	0,04	0,69	0,16
15	14,28	1,01	4,91	1,82	1,05	0,11	0,95	0,12
16	14,21	1,01	4,8	1,84	1,05	0,11	0,97	0,12
17	15,75	2,04	6,52	1,98	4,07	0,12	0,98	0,13
18	14,52	2,01	5,61	2,24	3,56	0,11	1,44	0,14
19	13,71	1,75	4,29	2,33	2,73	0,08	2,18	0,09
20	14,07	1,91	4,95	2,18	3,3	0,09	1,73	0,1
21	13,71	2,28	4,87	2,24	2,79	0,1	1,91	0,11
22	14,07	2,36	5,35	2,22	3,54	0,1	1,81	0,1
23	15,2	2,99	7,47	1,07	2,82	0,15	2,34	0,08
24	15,75	3,8	6,88	2,05	3,85	0,13	1,72	0,11
25	16,11	4,54	7,13	2,04	4,22	0,16	1,39	0,12
26	15,2	3,05	6,14	2	3,41	0,12	1,87	0,14
27	14,22	2,24	5,13	2,18	2,95	0,11	1,95	0,11
28	14,66	2,12	5,28	2,33	3,4	0,1	2,06	0,11
29	14,72	2,35	5,57	2,15	3,37	0,13	1,8	0,11
30	15,65	2,74	6,42	2,05	4,52	0,12	1,63	0,11
31	15,37	1,95	6,3	2,22	3,28	0,14	1,54	0,1
32	11,88	3,76	4,32	1,33	1,22	0,17	0,9	0,05
33	13,01	2,77	4,62	1,66	1,43	0,08	1,47	0,05
34	14,27	3,07	6,16	1,85	3,34	0,12	2,09	0,13
35	16,14	3,34	7,06	1,9	3,3	0,15	1,98	0,12
36	17,62	3,42	8,97	1,88	3,82	0,2	1,44	0,15
37	12,66	2,55	4,44	1,95	2,59	0,09	2,23	0,09
38	14,73	3,81	6,17	1,89	3,4	0,14	2,38	0,13
39	14,93	4,54	6,57	1,88	3,6	0,16	2,3	0,13
40	16,46	2,11	7,14	2,08	3,57	0,17	1,57	0,12
41	15,95	5,43	7,21	1,71	2,37	0,13	0,86	0,17
M.O.	14,94	2,11	5,63	2,13	2,45	0,10	1,49	0,12

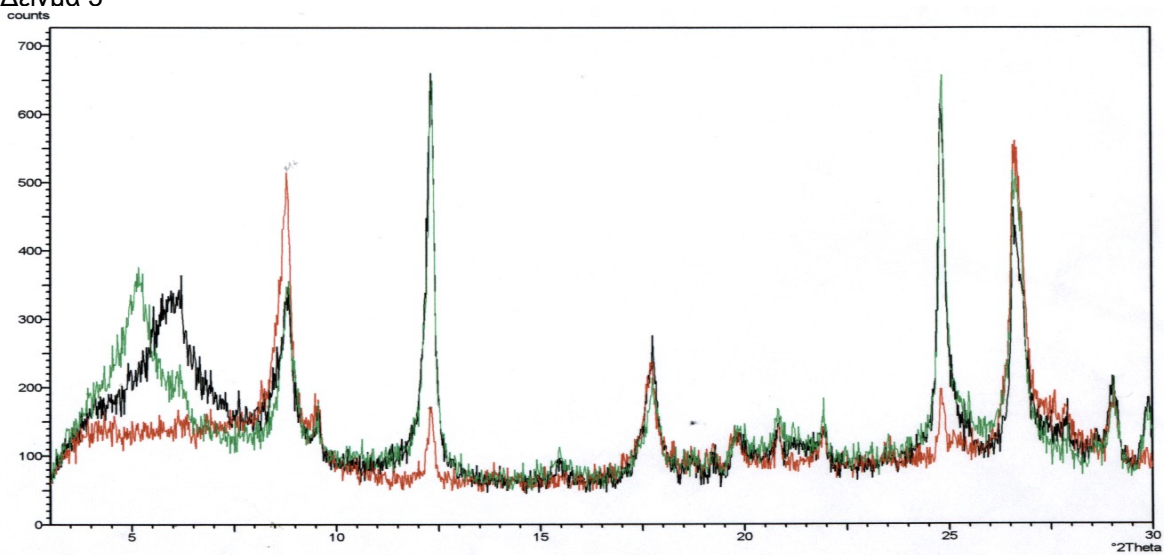
Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής μελέτης στα κύρια στοιχεία Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, TiO₂ (σε αναλογία %)(XRF)(συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	TiO ₂
1	62,85	0,91
2	63,68	0,94
3	65,25	0,8
4	61,62	0,85
5	64,29	0,72
6	62,65	0,86
7	64,88	0,8
8	64,59	0,77
9	62,54	0,76
10	61,71	0,81
11	58,34	0,84
12	61,78	0,73
13	64,71	0,82
14	64,82	0,75
15	64,35	0,8
16	64,27	0,81
17	53,62	0,68
18	58	0,66
19	69,02	0,59
20	66,3	0,64
21	63,41	0,64
22	62,07	0,68
23	57,99	0,7
24	56,16	0,81
25	52,63	0,8
26	59,85	0,77
27	64,23	0,67
28	63,16	0,68
29	61,97	0,68
30	56,81	0,72
31	59,42	0,72
32	65,9	0,69
33	66,97	0,54
34	60,52	0,86
35	57,17	0,83
36	50,36	1
37	66,96	0,62
38	59,4	0,82
39	56,2	0,82
40	55,72	0,83
41	47,88	0,67
M.O.	61,07	0,76

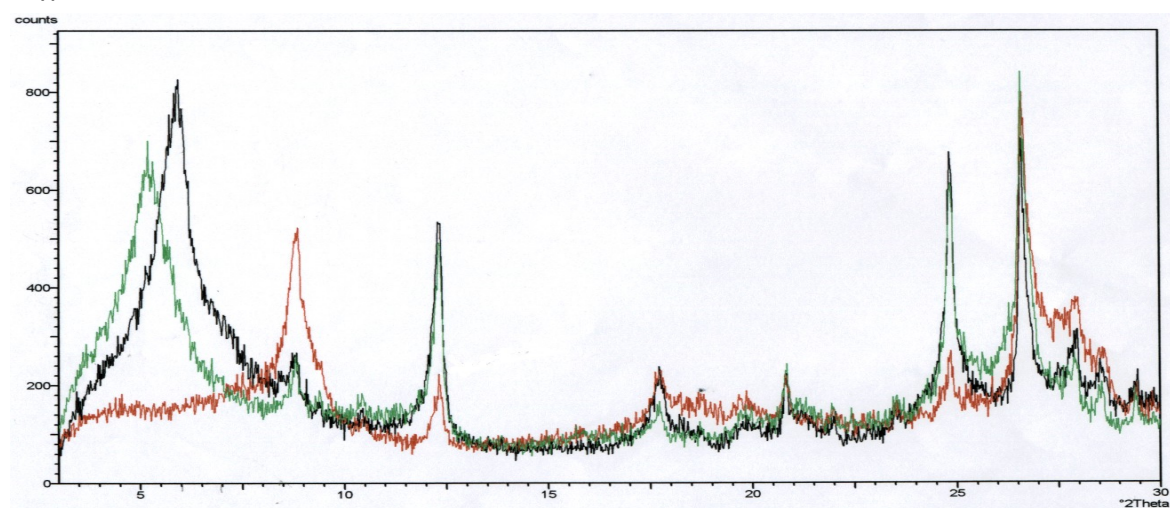




Δείγμα 3



Δείγμα 11



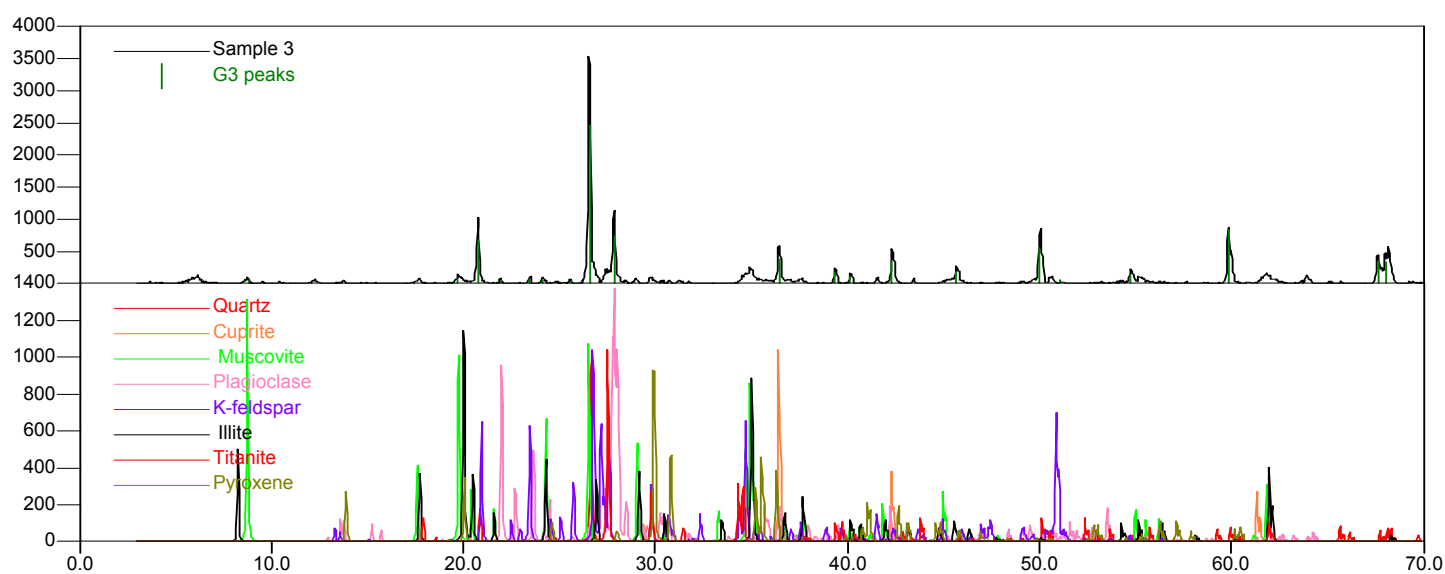
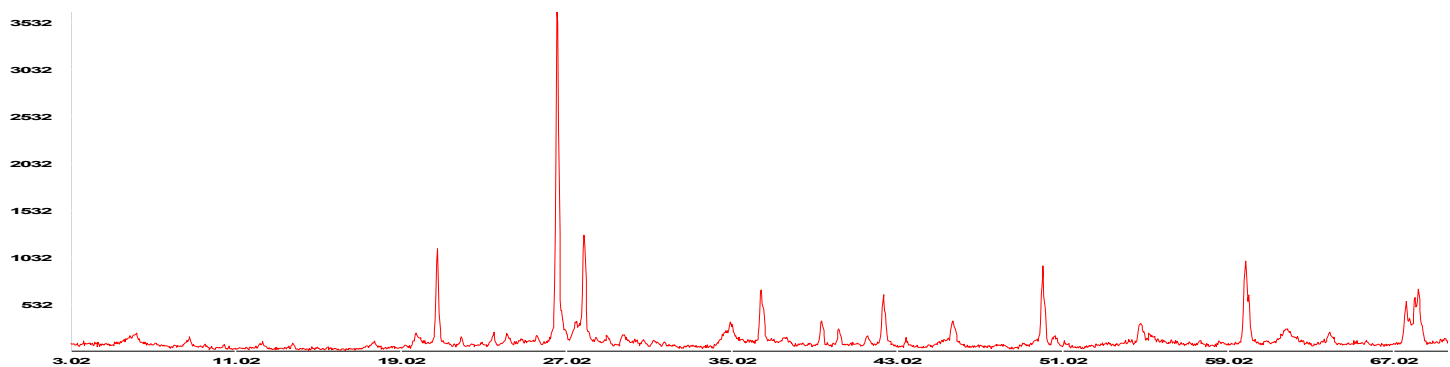
Δείγμα 34

Μαύρη καμπύλη: δείγμα ως έχει
 Πράσινη καμπύλη: κατεργασία με Athylen - Glycol
 Κόκκινη - καφέ καμπύλη: μετά από θέρμανση στους 550 C

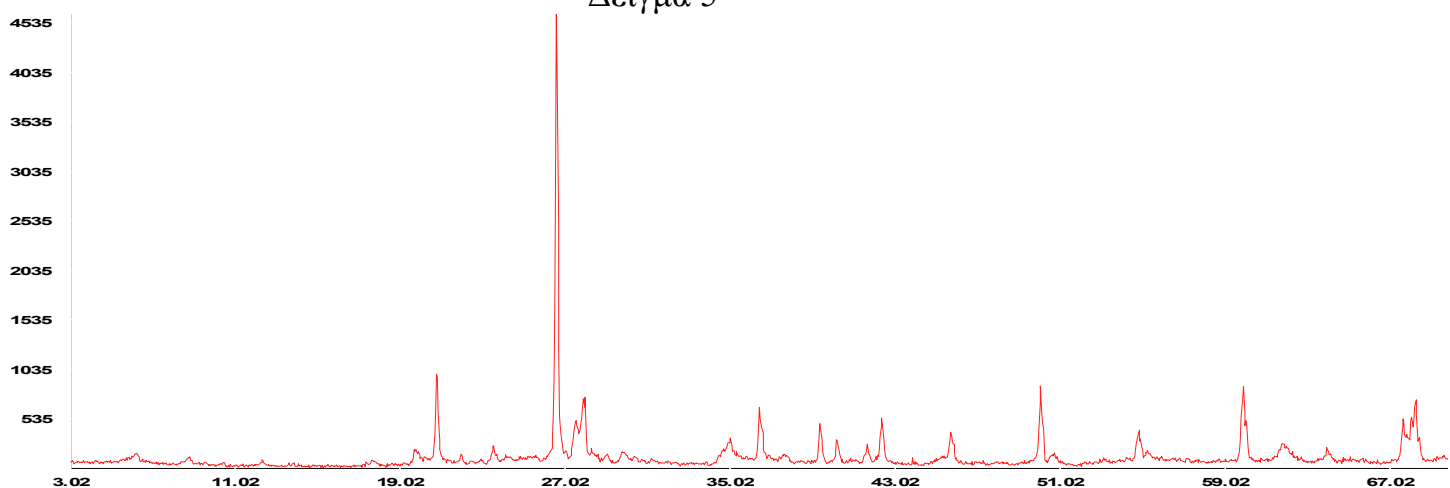
3. Περιθλασιογράμματα κόνεως

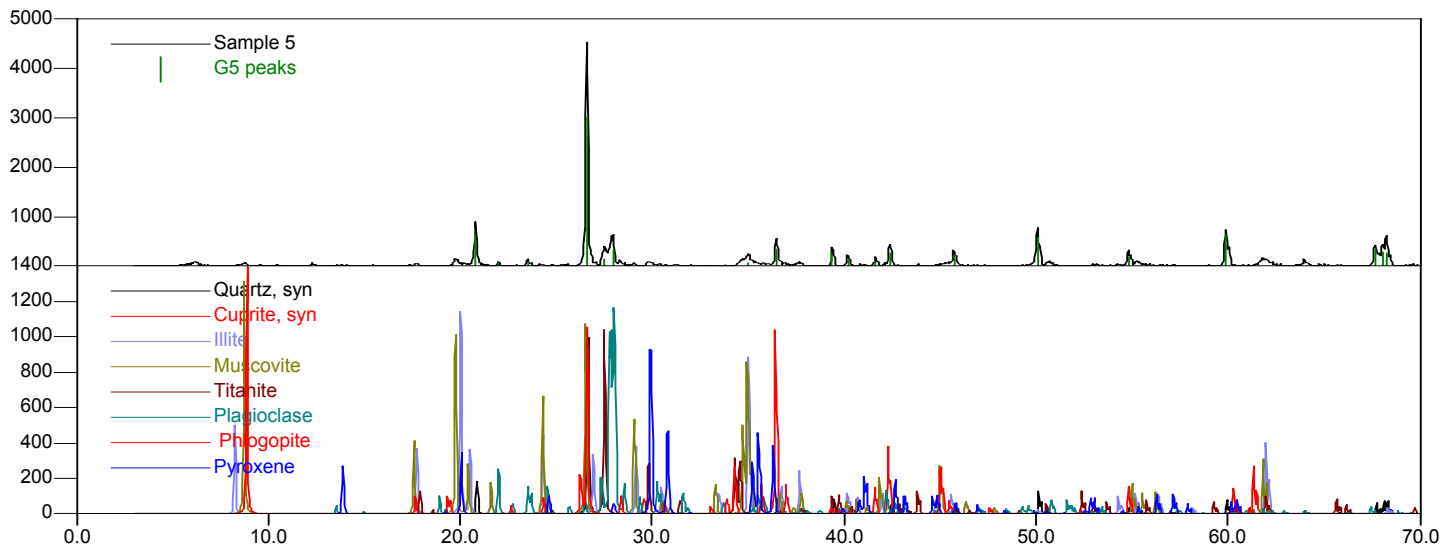
α) Περιθλασιογράμματα κόνεως δειγμάτων από την περιοχή μελέτης για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής τους σύστασης. Παρουσιάζονται τα πρωτότυπα περιθλασιογράμματα καθώς και τα ορυκτά που προκύπτουν σε κάθε δείγμα

Δείγμα 3

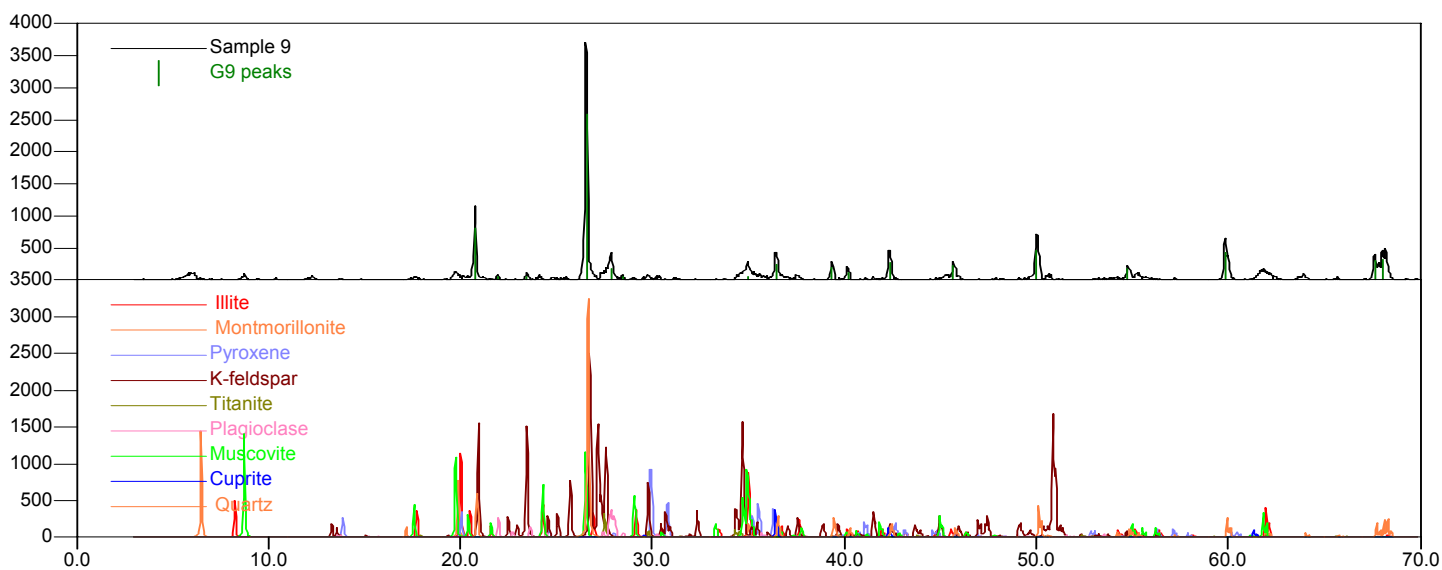
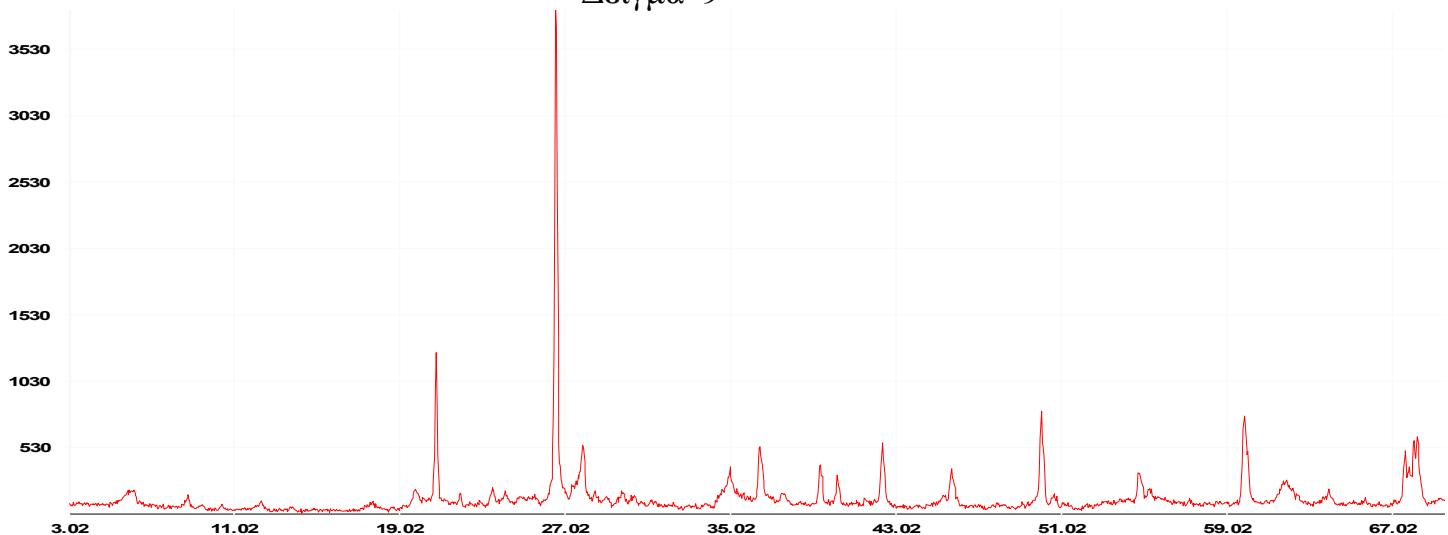


Δείγμα 5

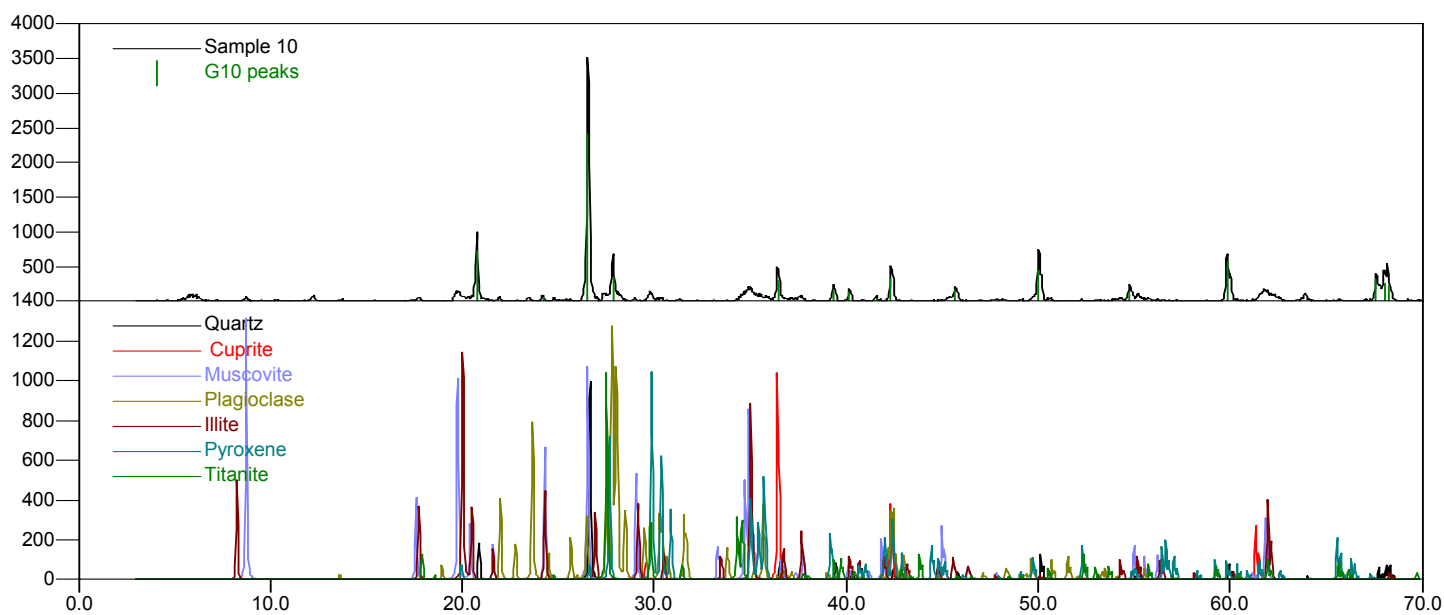
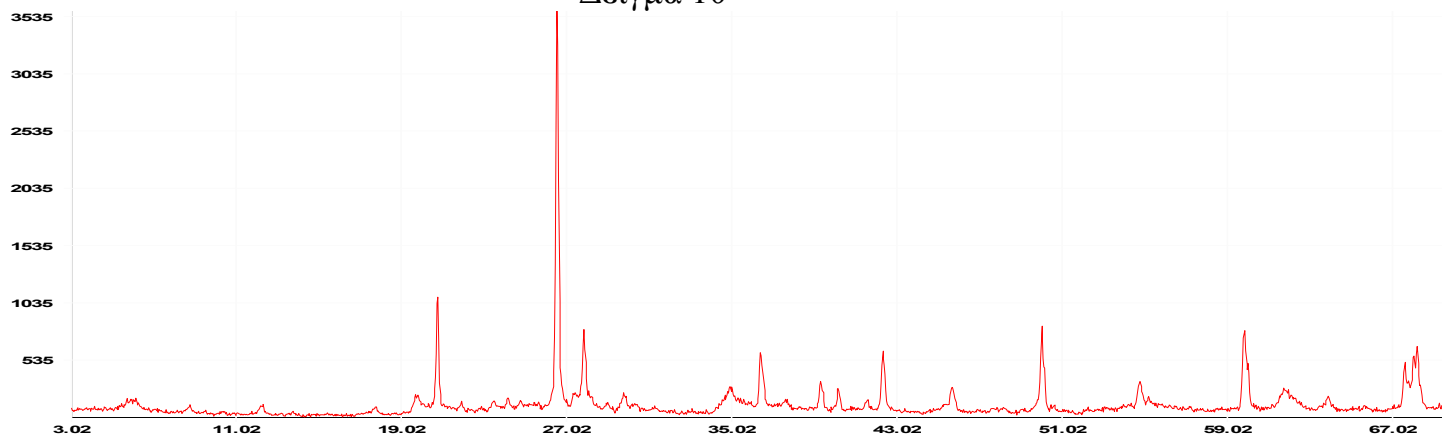




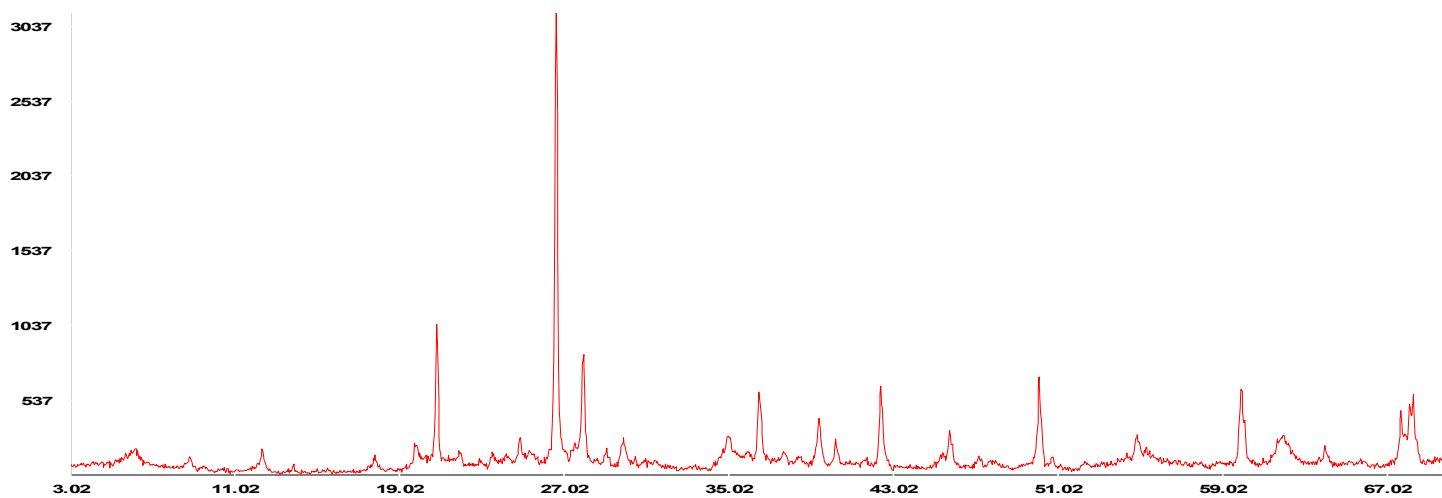
Δείγμα 9

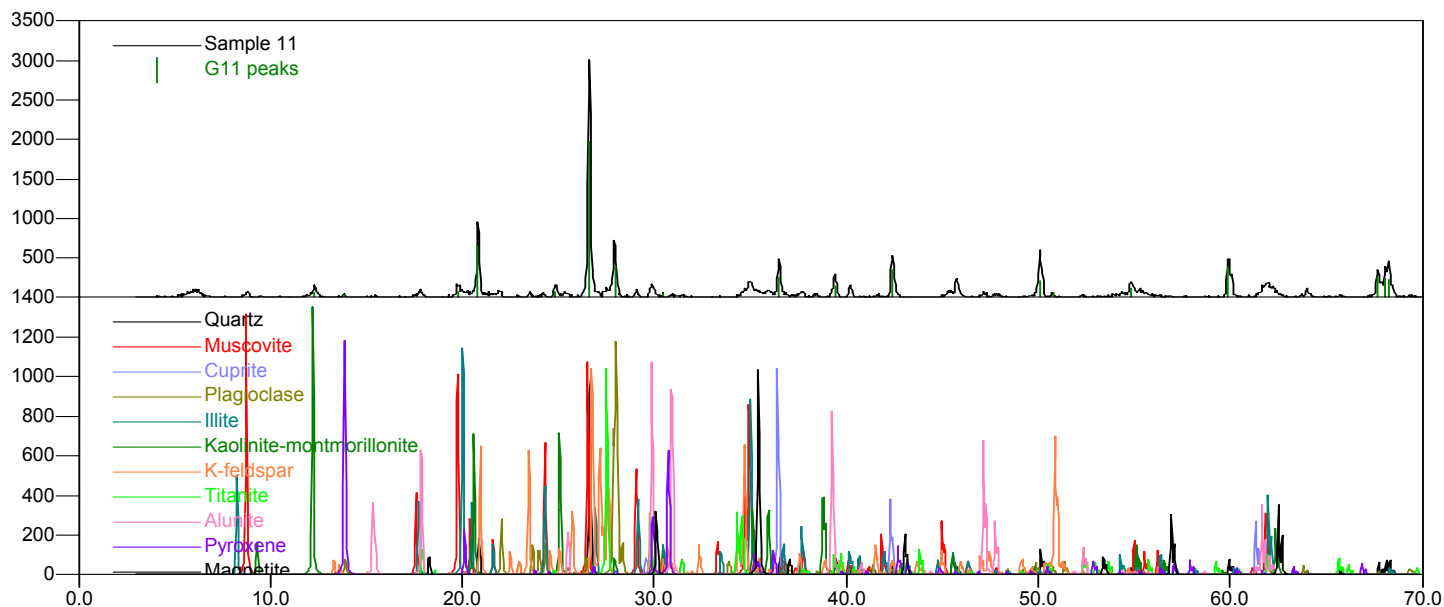


Δείγμα 10

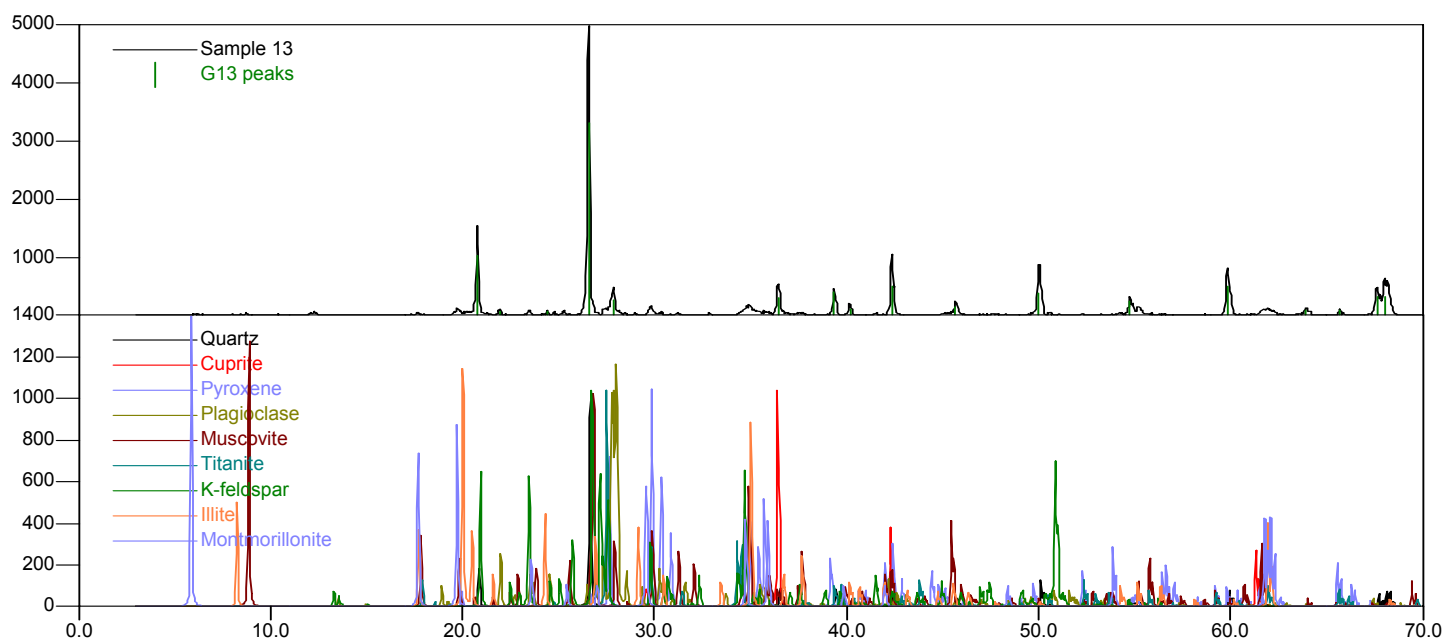
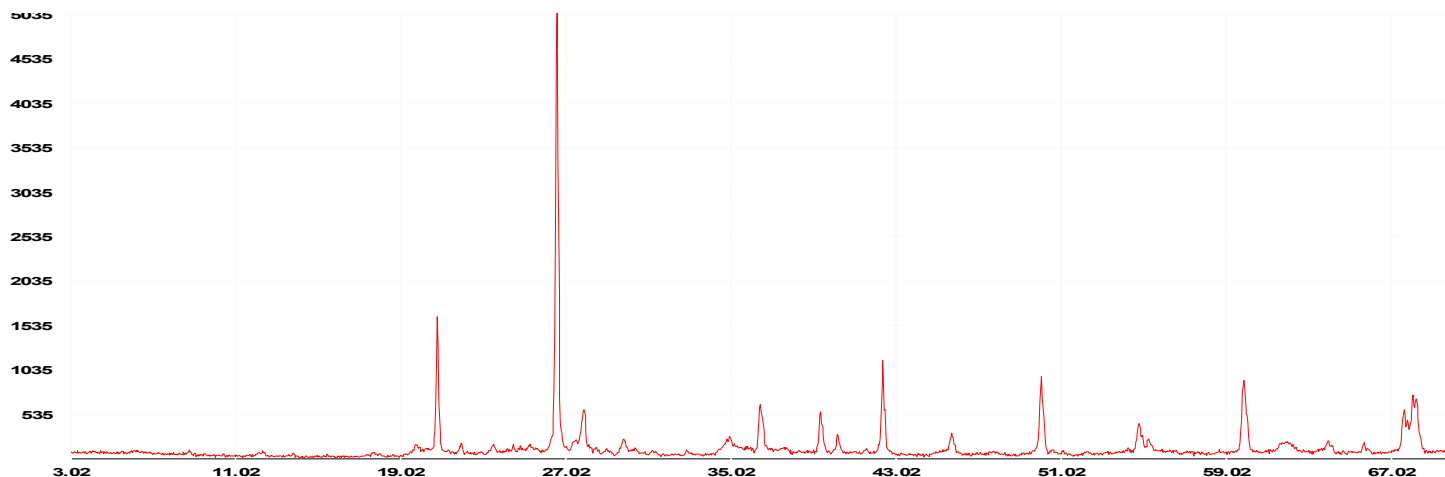


Δείγμα 11

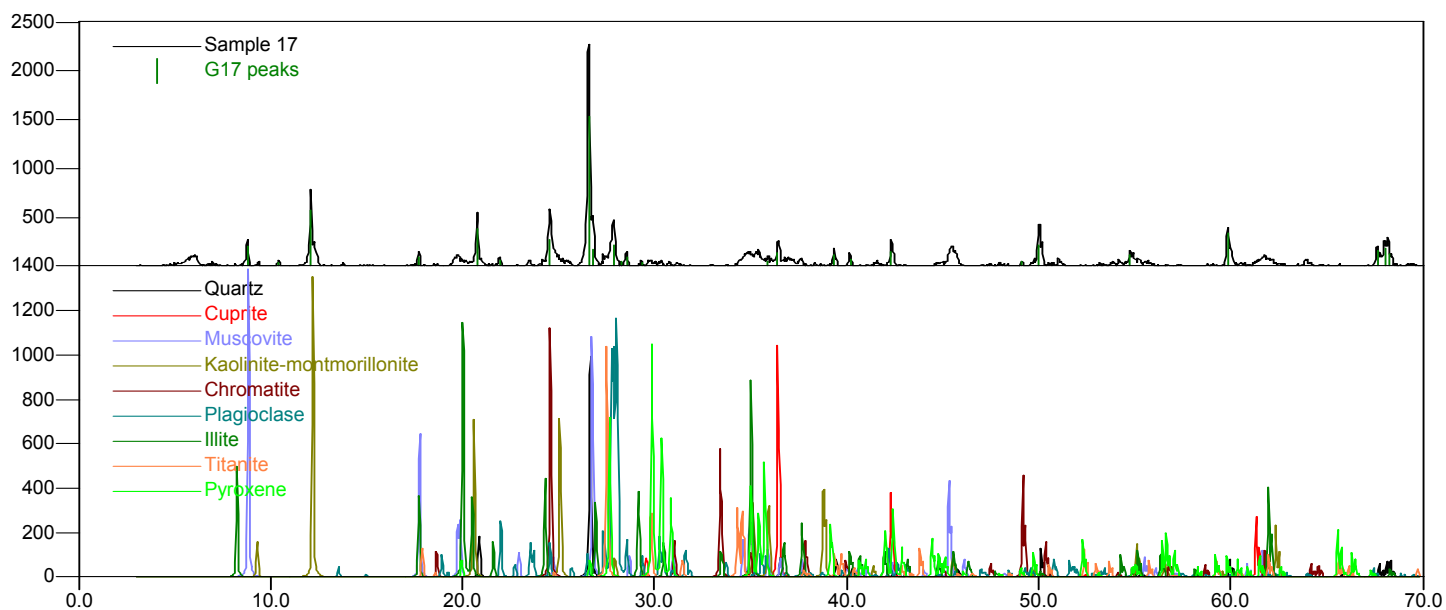
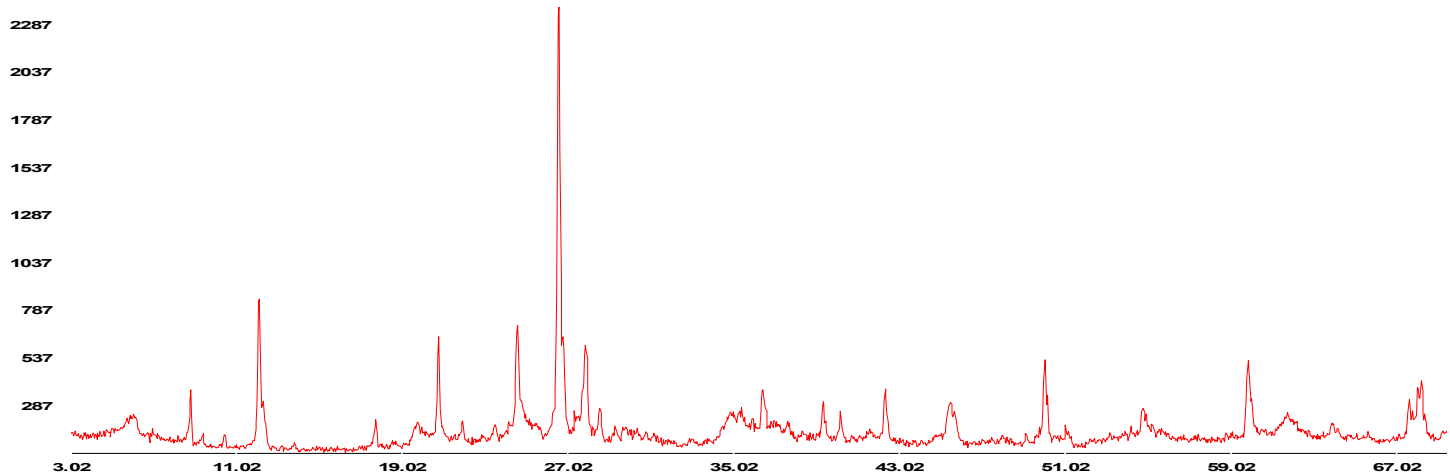




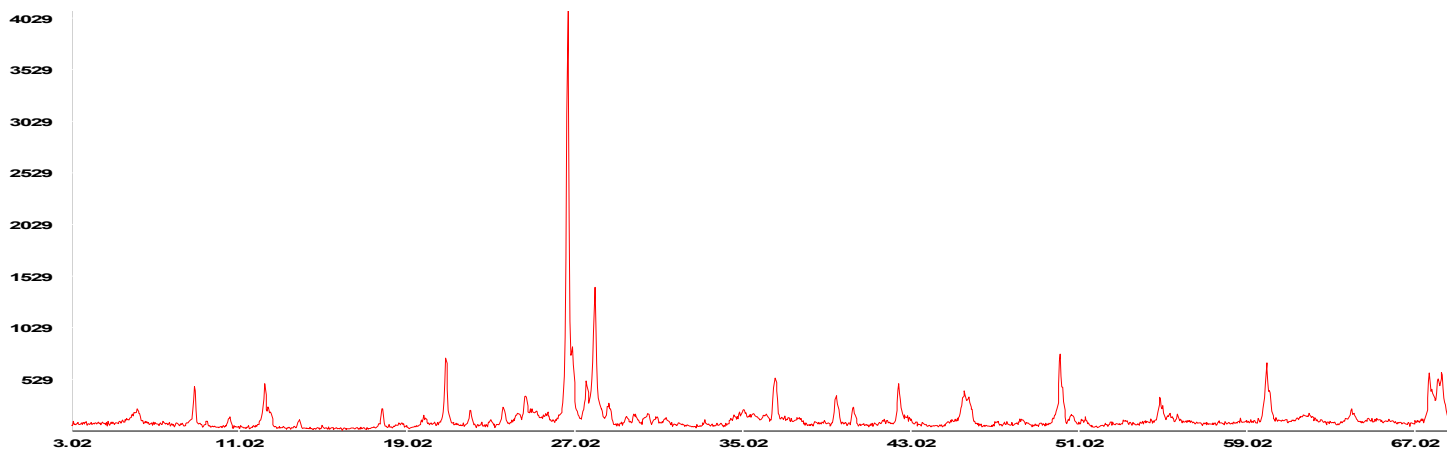
Δείγμα 13

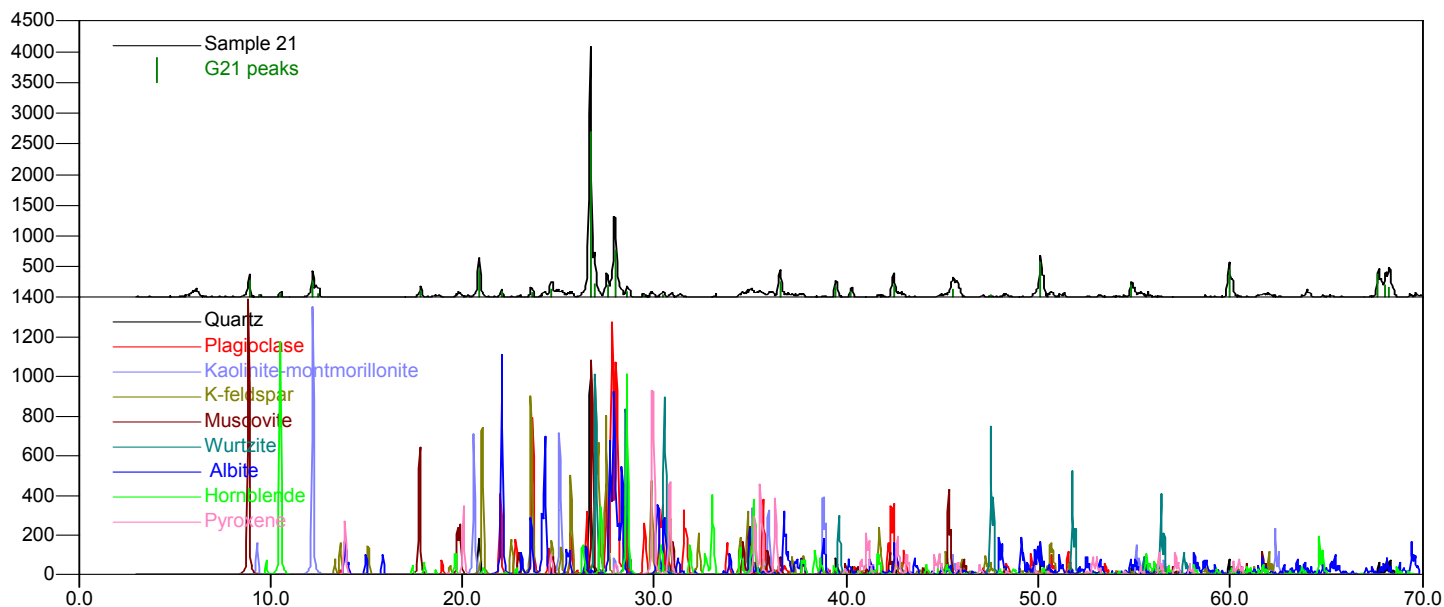


Δείγμα 17

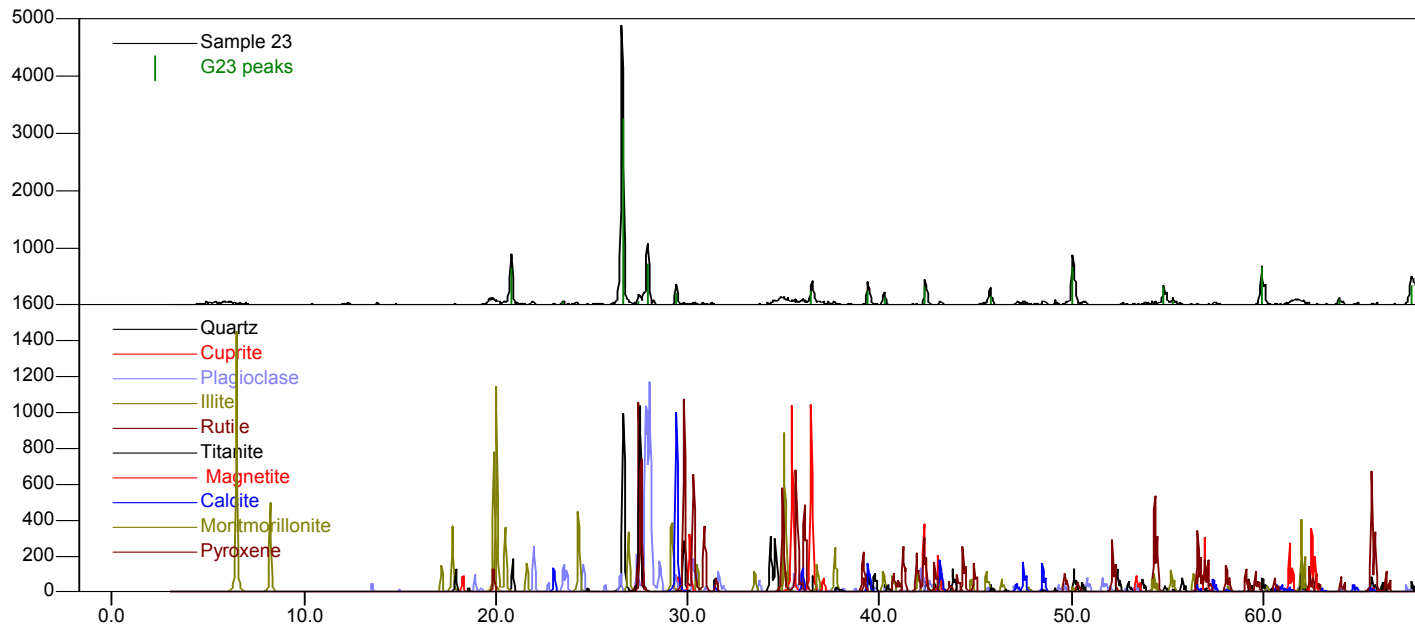
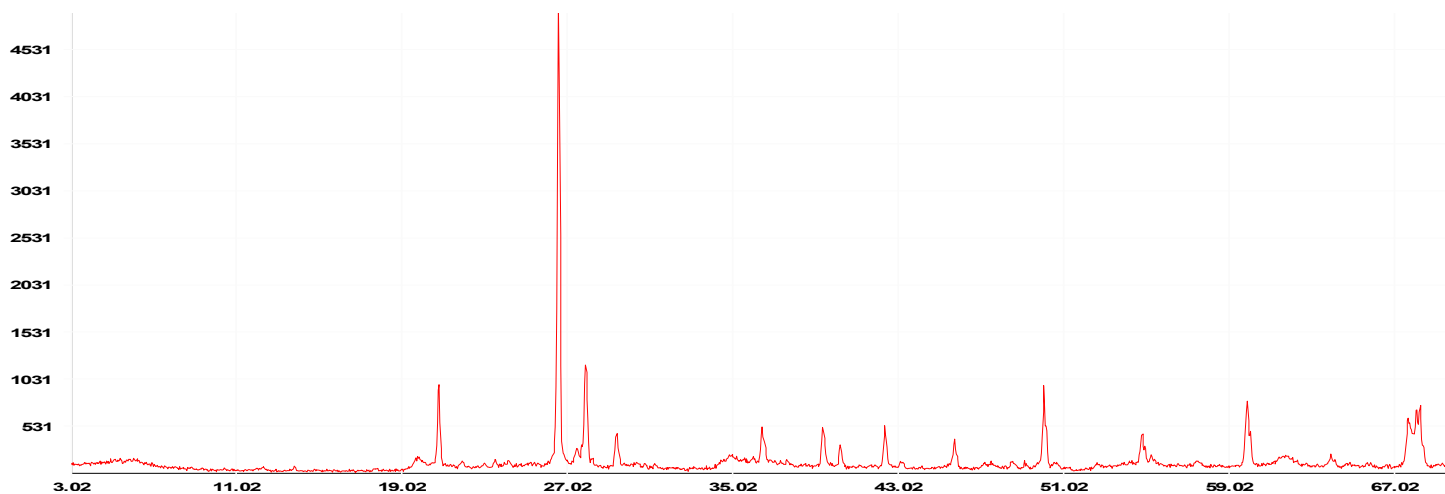


Δείγμα 21

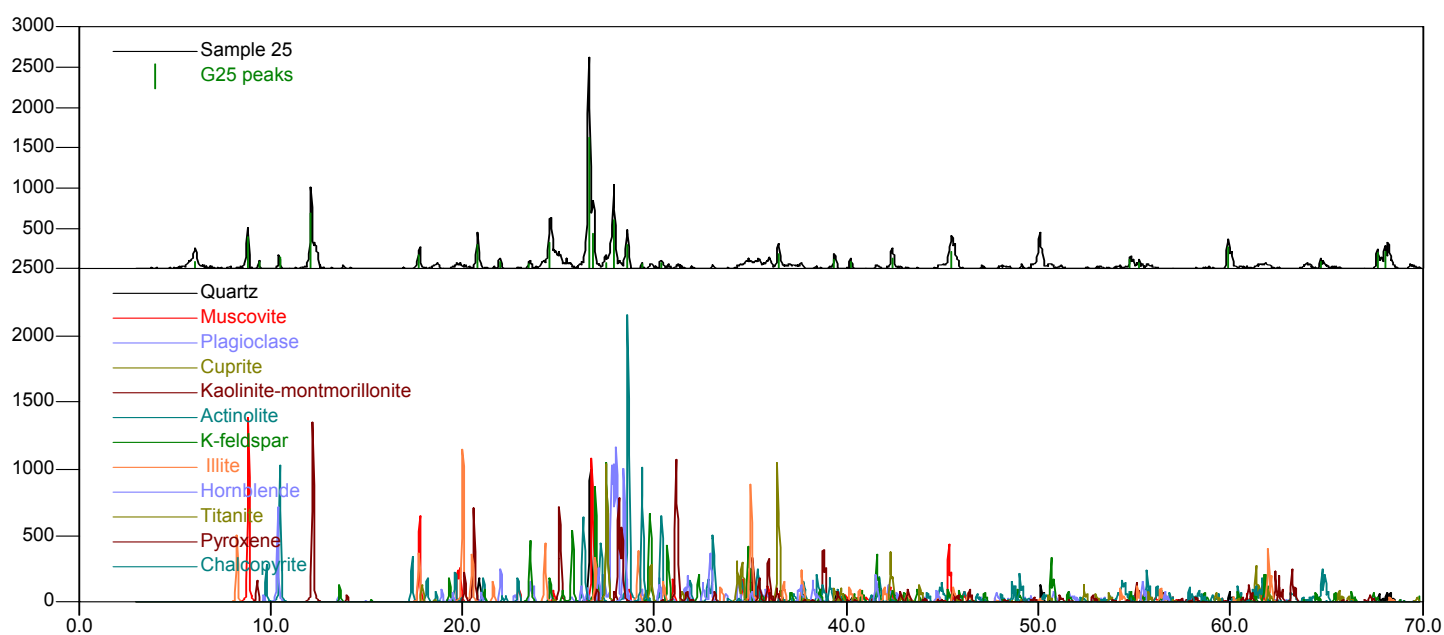
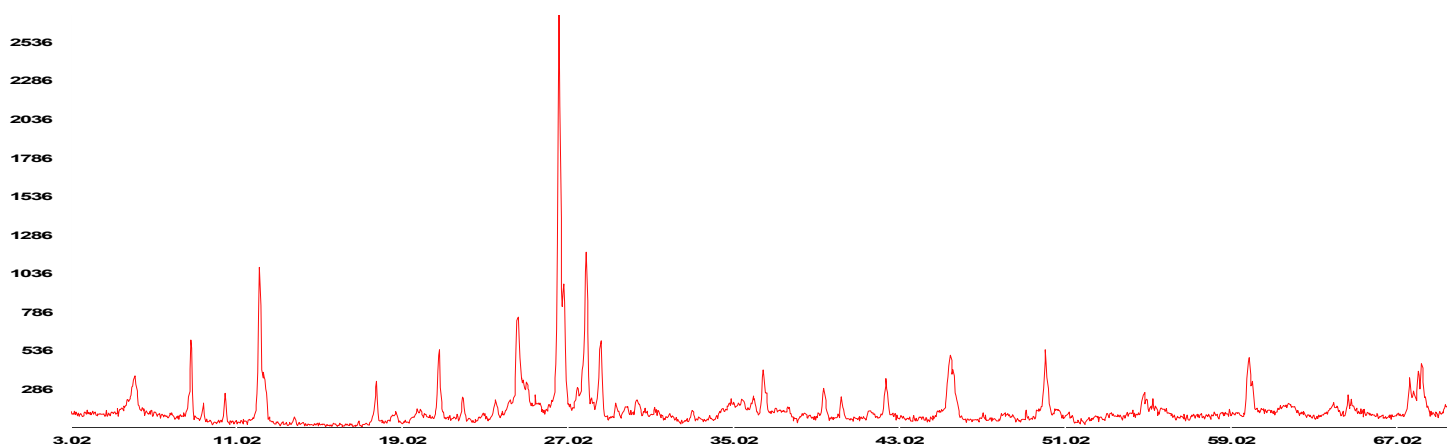




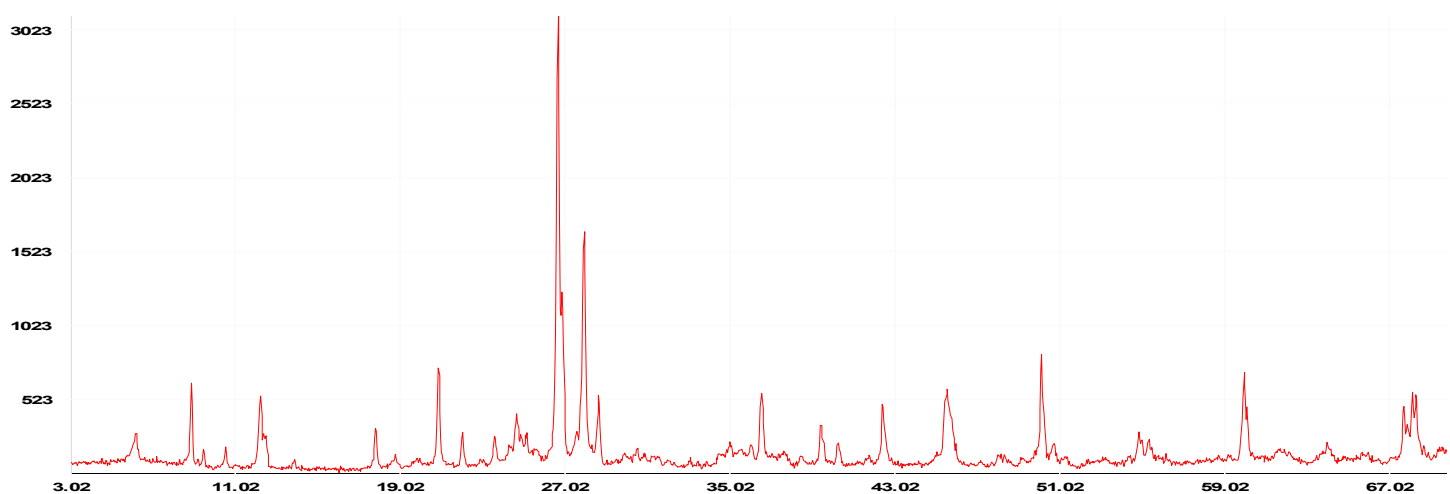
Δείγμα 23

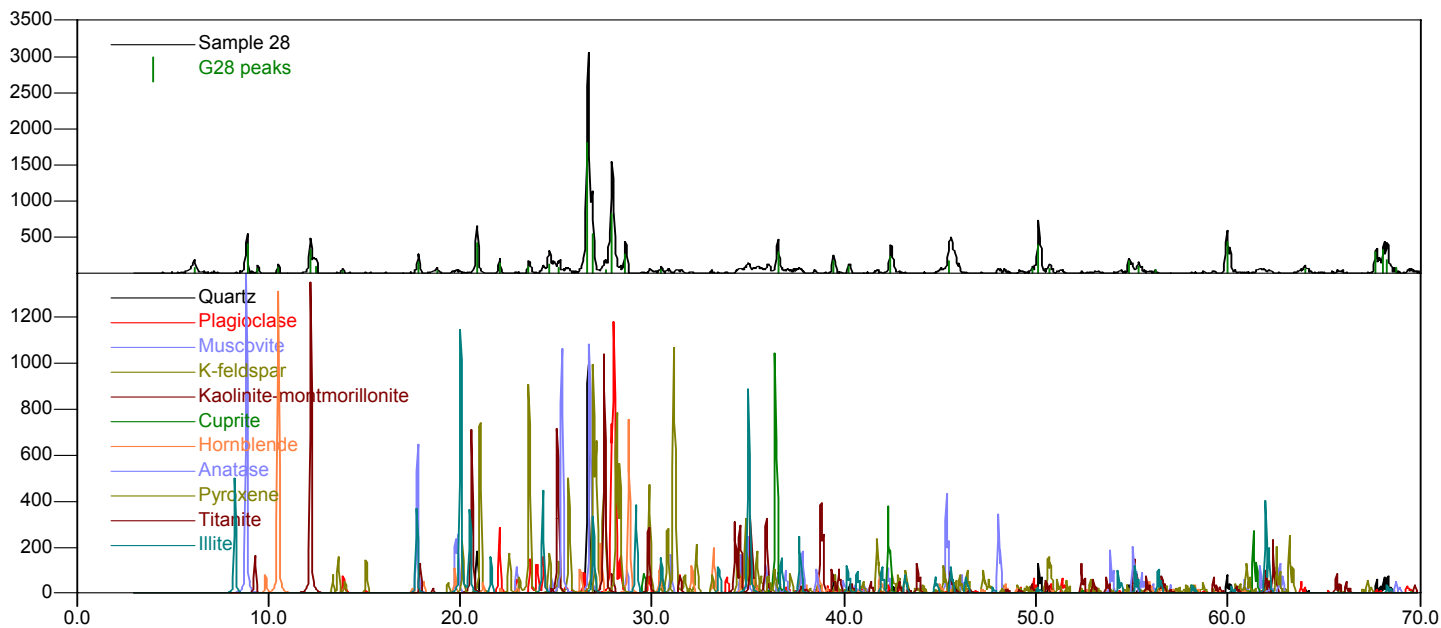


Δείγμα 25

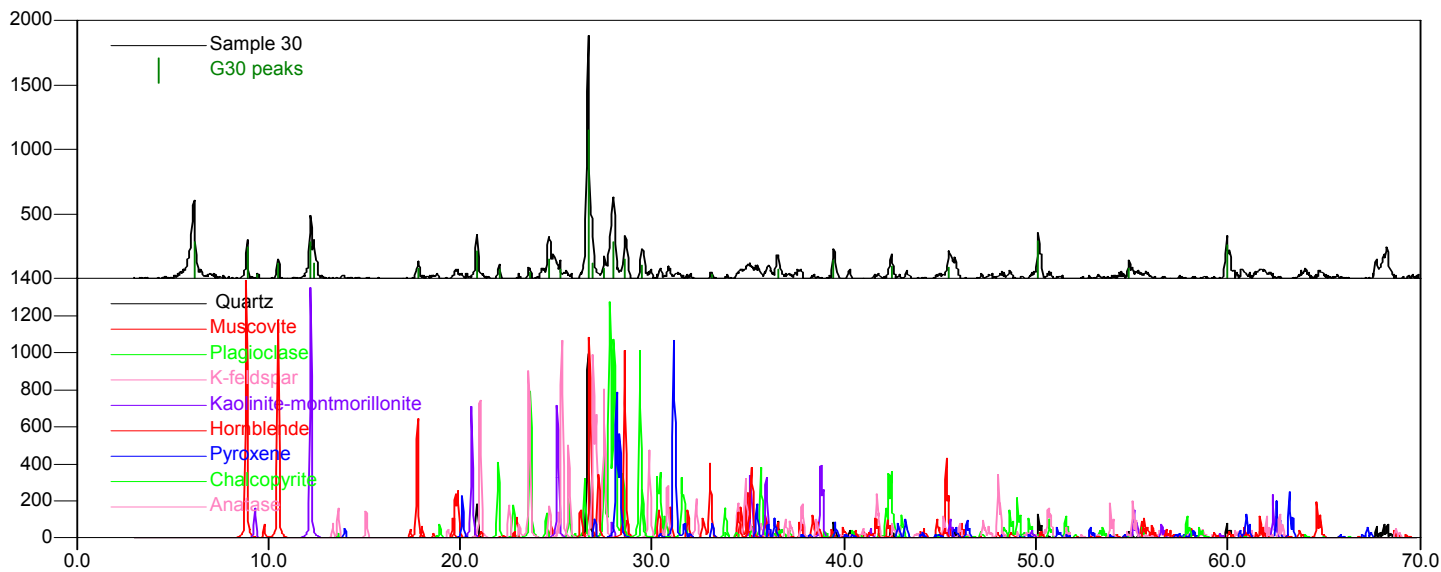
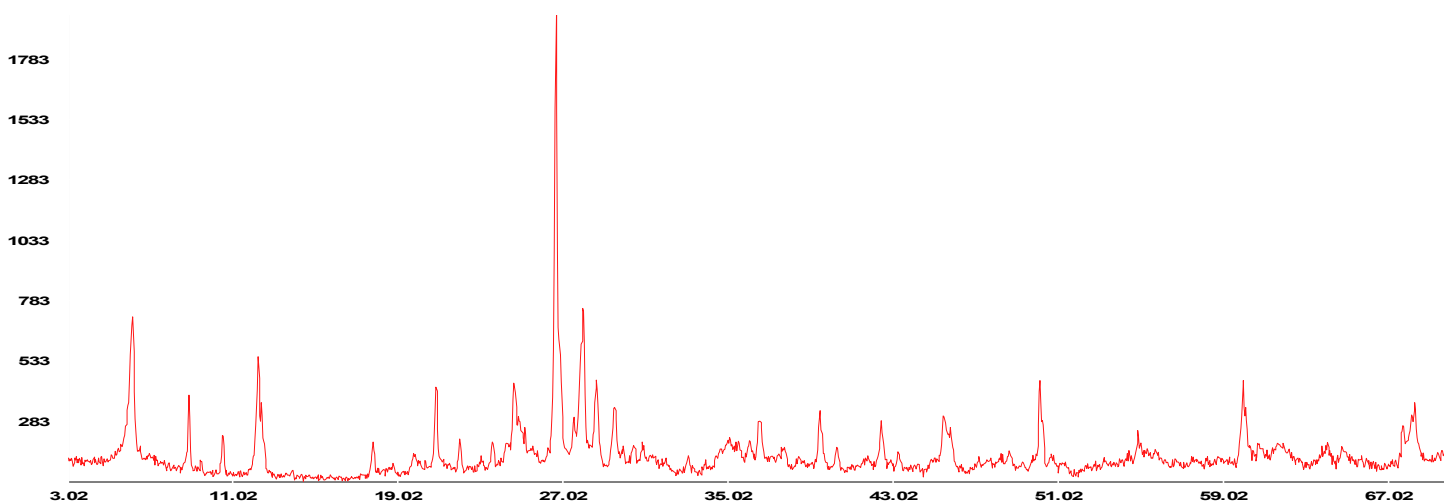


Δείγμα 28

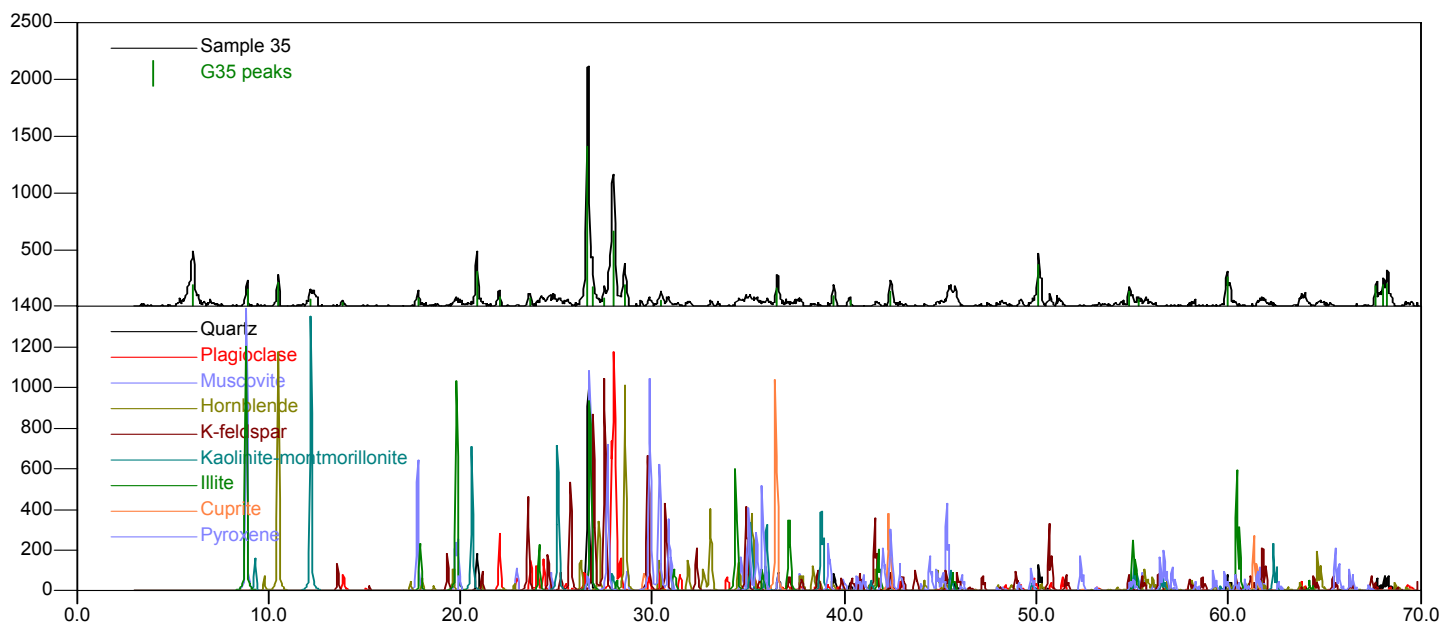
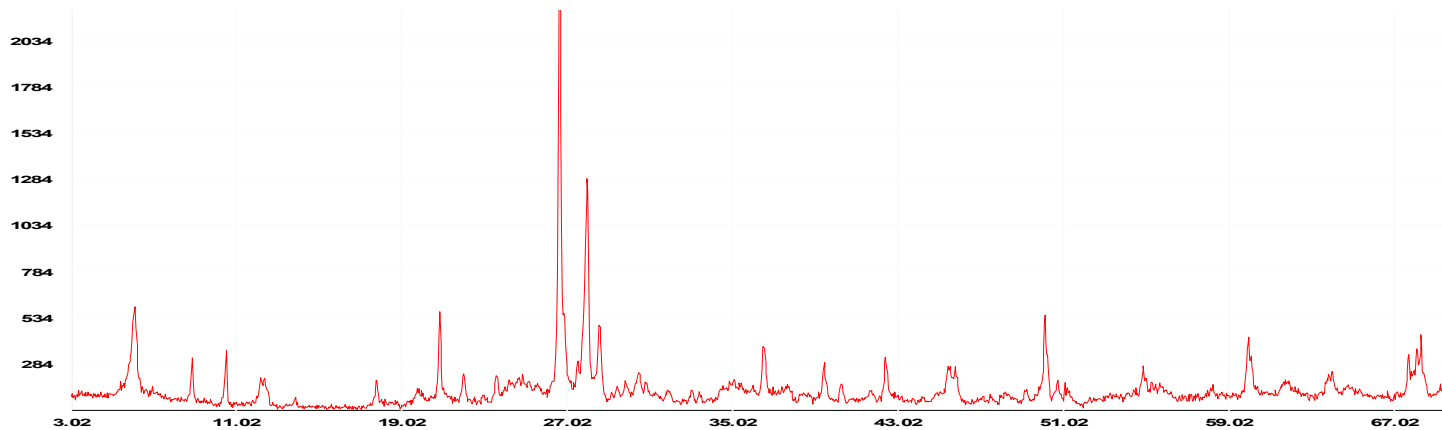




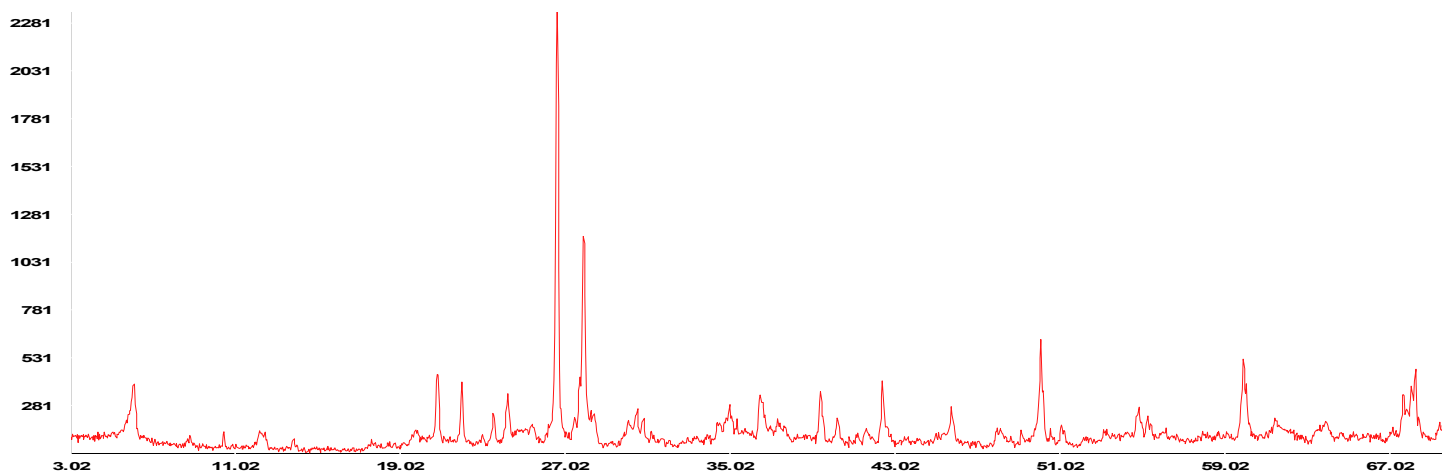
Δείγμα 30

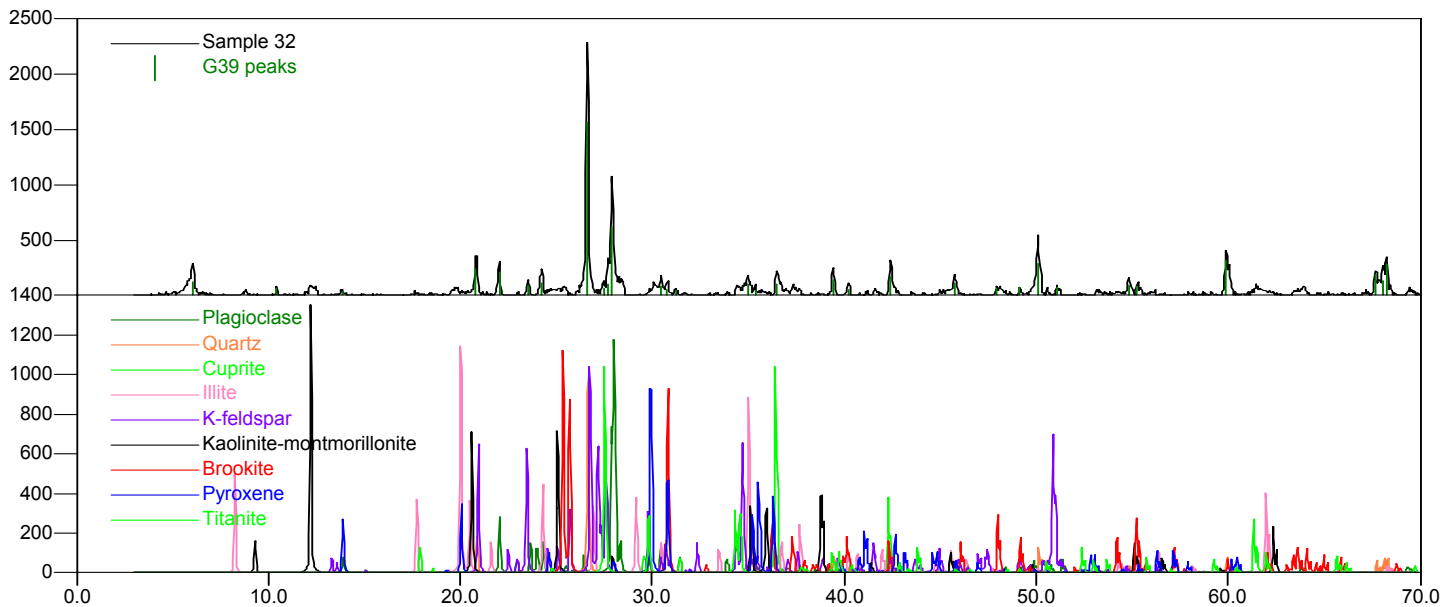


Δείγμα 35



Δείγμα 32





Δείγμα 40

