



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ (ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ,
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

« Μελέτη κατανομής ψευδαργύρου σε θερμομεταλλικά ύδατα
του Ελληνικού Χώρου »

Πέτρος Γεωργίου

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ε. Μανούτσογλου (Επιβλέπων),
Καθ. Ν. Καλλίθρακας-Κόντος
Δρ. Χ. Κανελλόπουλος (Γεωλόγος ΕΑΓΜΕ)

Χανιά, Ιούλιος 2024

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια της λήψης του πτυχίου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιβλέπων της διατριβής ήταν ο Καθηγητής Μανούτσογλου Εμμανουήλ. Τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής ήταν ο Καθηγητής Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος και ο Δρ. Χρήστος Κανελλόπουλος (Γεωλόγος ΕΑΓΜΕ). Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον καθηγητή μου Εμμανουήλ Μανούτσογλου για την ανάθεση του παρόντος θέματος και την υποστήριξή του κατά την διάρκεια της εκπόνησής του. Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Καλλίθρακα-Κόντο και κ. Κανελλόπουλο Χρήστο για την συμμετοχή τους στην επιτροπή. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Σύνδεσμο Δήμων Ιαματικών Πηγών Ελλάδας και τα μέλη του για την παροχή των απαραίτητων πληροφοριών για την συγγραφή της παρούσας εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Σοφία Τσακιρίδου, τους συγγενείς αλλά και τους φίλους μου που με βοηθούσαν όλο αυτό το διάστημα.

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης, δεν σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

Περίληψη

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι ένα μέταλλο με σημαντικό ρόλο στην διατροφή και βασικό ιχνοστοιχείο για κάθε μορφή ζωής. Ο ρόλος του Zn σχετίζεται με την ανάπτυξη, την εξέλιξη, τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό, την ανοσολογική απόκριση, την νευρική και την διαδικασία αναπαραγωγής ενώ μπορεί να χαρακτηριστεί ως βασικό συστατικό για την καλή λειτουργία κάθε μορφής ζωής. Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο πολύ σημαντικό για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς χρησιμοποιείται για την αντιφλεγμονώδη και αντιμικροβιακή του δράση σε πολλά σκευάσματα, αλλά και σε πάρα πολλά καλλυντικά και αντηλιακά με την μορφή του οξειδίου του ψευδαργύρου. Στην βιομηχανία είναι ο κύριο συστατικό για το γαλβάνισμα και την παραγωγή μπρούτζου. Μια αξιοσημείωτη εφαρμογή ψευδαργύρου φαίνεται να είναι η προστασία των ανθρώπων από τη δηλητηρίαση με κάδμιο, μόλυβδο ή χαλκό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του περιβαλλοντικού αποτυπώματος είναι αυτό της επιζήμιας συσσώρευσης Zn στην οποία οφείλεται το φαινόμενο του ευτροφισμού. Ο ψευδάργυρος είναι το 27ο μέταλλο στη σειρά, όσον αφορά την αφθονία, στο φλοιό της γης και το πιο άφθονο ιχνοστοιχείο στο ανθρώπινο σώμα.

Η Ελλάδα, όπως και πολλές άλλες μεσογειακές χώρες είναι πλούσιες σε ιαματικά νερά. Αυτός ο πλούτος οφείλεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος αυτής της χώρας βρίσκεται σε μια περιοχή γεωδυναμικά ενεργή, όπου τόσο τα ψηλά βουνά και τα ενεργά συστήματα ρηγμάτων επιτρέπουν την σε βάθος κυκλοφορία και άνοδο των ρευστών και την ταχεία άνοδο των μετεωρικών υδάτων που προέρχονται από μεγάλα βάθη. Ο ψευδάργυρος εντοπίζεται σε θερμομεταλλικές πηγές που ανήκουν στον ηπειρωτικό αλλά και στον νησιωτικό κορμό της Ελλάδας. Στην εργασία δίνεται ιδιαίτερη σημασία στον ψευδάργυρο και στην κατανομή αυτού στα σημεία του φλοιού της Γης στην Ελληνική επικράτεια στα οποία αναβλύζει θερμό ύδωρ. Θα μελετηθεί η κατανομή του ψευδαργύρου στα θερμομεταλλικά ύδατα της Ελλάδος, τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται καθώς και άλλα χαρακτηριστικά των πηγών. Θα γίνει μια εμπειριστατωμένη αναφορά στα φυσικοχημικά και γεωλογικά δεδομένα των περιοχών μελέτης, με σκοπό την καταγραφή και τον σχολιασμό των χαρακτηριστικών που έχουν οι πηγές με ψευδάργυρο και τις διαφοροποιούν από τις υπόλοιπες.

Abstract

Zinc (Zn) is a metal with an important role in nutrition and an essential trace element for all forms of life. The role of Zn is associated with growth, development, cell proliferation, immune response, nervous and reproductive procedure moreover is an essential component for all forms of life. Zinc is a metal very important for the human body as it is used for its anti-inflammatory and antimicrobial action in many preparations, but also in many cosmetics and sunscreens in the form of zinc oxide. In industry it is the main ingredient for galvanizing and bronze production. One notable application of zinc seems to be to protect people from poisoning with cadmium, lead or copper. A typical example of the environmental footprint is that of the damaging accumulation of Zn to which the phenomenon of eutrophication is due. Zinc is the 27th most abundant metal in the earth's crust and the most abundant trace element in the human body.

Greece, like many other Mediterranean countries, is rich in thermal waters. This wealth is due to the fact that most of this country is located in a geodynamically active region, where both high mountains and active fault systems allow for the deep circulation and rise of fluids and the rapid rise of meteoric waters coming from great depths. Zinc is found in thermometallic springs belonging to the continental and island ridge of Greece. In the paper special attention is given to zinc and its distribution in the parts of the Earth's crust in the Greek territory where hot water springs up. The distribution of zinc in the thermometallic waters of Greece, the rocks in which it is hosted and other characteristics of the sources will be studied. An in-depth review of the physico-chemical and geological data of the study areas will be made, with the aim of recording and commenting on the characteristics of zinc springs that distinguish them from the rest.

Κεφάλαιο 1 Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Περίληψη	4
Abstract	5
Κατάλογος Πινάκων	8
Κατάλογος Εικόνων	9
Κεφάλαιο 1 : Ο ψευδάργυρος	10
1.1 Εισαγωγή - Γενικά στοιχεία για τον ψευδάργυρο	10
1.2 Ιστορικά Στοιχεία	11
1.3 Ιδιότητες του ψευδαργύρου	12
1.4 Γεωχημεία και ορυκτολογία – Ενώσεις ψευδαργύρου	13
1.5 Χρήσεις ψευδαργύρου	16
1.6 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα	17
Κεφάλαιο 2 : Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον	18
2.1 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος και τα πετρώματα	18
2.2 Ο ψευδάργυρος στο νερό	23
2.3 Η σημασία του ψευδαργύρου για τον ανθρώπινο οργανισμό	28
2.3.1 Επιπτώσεις στην υγεία	29
2.4 Τύποι κοιτασμάτων και ορυκτά του ψευδαργύρου	31
2.5 Παγκόσμια Αποθέματα – Οικονομική σημασία	32
Κεφάλαιο 3 : Θερμομεταλλικά και γεωλογικά στοιχεία	35
3.1 Φλοιός και μανδύας της Γης	35
3.2 Γεωθερμική βαθμίδα και κινήσεις υδάτων	36
3.2.1 Προέλευση θερμομεταλλικών πηγών	37
3.2.2 Υδροθερμικές δραστηριότητες ως μέσο μεταφοράς του ψευδαργύρου	38
3.3 Θερμομεταλλικές και ιαματικές πηγές	39
3.3.1. Ποιότητα θερμομεταλλικού ύδατος και μορφές θεραπείας του ανθρώπινου σώματος	45
3.4 Θερμομεταλλικές πηγές με ψευδάργυρο	46
3.4.1 Πηγή Λισσού, Κρήτη	47
3.4.2 Πηγή Λέντα, Κρήτη	47
3.4.3 Πηγή Κρότος, Κρήτη	49

3.4.4 Πηγή Κεφαλοβρύσια, Κρήτη	49
3.4.5 Πηγές Λέσβου	50
3.4.6 Περιοχή Λεκάνης Ανθεμούντα, Κεντρική Μακεδονία	51
3.4.7 Θερμομεταλλικές πηγή Αιδηψού	52
3.4.8 Πηγή λιμνοθάλασσας Ι.Π. Μεσολογγίου	52
3.4.9 Λουτρά Θερμών Ξάνθης	53
3.4.10 Ιαματικά Λουτρά Θερμών Νιγρίτας.....	53
3.4.11 Πηγή Άγιος Φωκάς (Εμπρός Θέρμη) Κως.....	54
3.4.12 Πηγή Νισύρου	55
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του ψευδαργύρου	56
Κεφάλαιο 4 : Συμπεράσματα	57
Βιβλιογραφία	59

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Μετρήσεις σε τραβερτινώδη ασβεστόλιθο από νεογενείς λεκάνες της Αττικής (Κάλαμος), (Καμπούρογλου Ε., 2016).	21
Πίνακας 2: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων των ιχνοστοιχείων στα δείγματα εδάφους της ΒΔ Χίου με την μέθοδο ICP-AES (Εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου Ελληνικός Χρυσός), (Φανουράκη Μ., 2011).	23
Πίνακας 3: Θρεπτικά συστατικά πόσιμου νερού. (Nihlgard, et al., 2015)	26
Πίνακας 4 : Εδαφικές μετρήσεις από τις περιοχές Κάλαμος, Βαρνάβας και Αρτέμιδα (Καμπούρογλου Ε., 2016).....	28
Πίνακας 5: Ποσότητες και βιολογικές λειτουργίες ασικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό. (Ζαχαριάδης, et al., 2015).....	29
Πίνακας 6: Αποδεδειγμένα κοιτάσματα ψευδαργύρου ανά χώρα σε εκατομμύρια τόνους (2022) natural-resources.canada.ca.	33
Πίνακας 7: Παραγωγή ψευδαργύρου ανά χώρα (2022) Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά. (Canada, χ.χ.)	34
Πίνακας 8: Διακύμανση τιμής ψευδαργύρου (Στοιχεία 2021 Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά).	35
Πίνακας 9: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από τα πηγαία ύδατα στον Λέντα και τα Κεφαλοβρύσια (Manoutsoglou Ε., Bei Ε., 2024).	48
Πίνακας 10: Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στην πηγή του Λέντα και Κεφαλοβρύσια (Manoutsoglou Ε., Bei Ε., 2024).	48
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων από την πηγή Κρότος. (Φουταδάκη , 2023) 49	
Πίνακας 12: Μετρήσεις ιχνοστοιχείων από την θερμομεταλλική πηγή Κεφαλοβρύσια. (Φουταδάκη , 2023).	49
Πίνακας 13: Ιχνοστοιχεία από τα θερμομεταλλικά ύδατα πηγών της νήσου Λέσβου (περίοδος δειγματοληψίας 26-27/2/2004) (Lambrakis Ν. J., Stamatis G. Ν. 2006).	50
Πίνακας 14: Αντιπροσωπευτική χημική ανάλυση από τα μεταλλοφόρα ιζήματα της λεκάνης του Ανθεμούντα (Πουσουλίδης, Α., 2020).....	51
Πίνακας 15: Υπολογισμός Περιγραφικών συστατικών (mg/L) από την θερμομεταλλική πηγή της Αιδηψού. (Αθανασούλη, et al., 2016).	52
Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων της θερμομεταλλικής πηγής Θερμών Ξάνθης (mg/L). (Αθανασούλη, et al., 2016).....	53

Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων της θερμομεταλλικής πηγής Θερμών Νιγρίτα (mg/L). (Αθανασούλη , et al., 2009).....	54
Πίνακας 18: Περιγραφικά συστατικά της πηγής Άγιος Φωκάς (mg/L) (Αθανασούλη, et al., 2016).	55
Πίνακας 19: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων σε ξηρά ουσία από την νότια Νίσυρο. (Αθανασούλη , et al., 2009)	55
Πίνακας 20: Παράθεση τιμών pH με την συγκέντρωση Zn στις πηγές Θέρμες Ξάνθης, Αιδηψού και Αγίου Φωκά Κω.	56

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Σφαλερίτης, περιεκτικότητα 60% σε Zn. (Kansas, n.d.).....	16
Εικόνα 2 : Χάρτης εδαφικής περιεκτικότητας ψευδαργύρου για την Ευρώπη. (Noulas, et al., 2018).	20
Εικόνα 3: Παγκόσμια αποδεδειγμένα κοιτάσματα ψευδαργύρου (Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά, 2021).	34
Εικόνα 4: Θερμή πηγή με μετεωρικό νερό α), με μετεωρικό και << νεαρό>> νερό β), και με <<νεαρό>> νερό γ), (κατά Castany G., 1968, (Πουσουλίδης, 2020)	38
Εικόνα 5: Κατανομή των επίσημα χαρακτηρισμένων γεωθερμικών πεδίων στην Ελλάδα. (Αθανασούλη , et al., 2009)	40
Εικόνα 6: Χάρτης των αναγνωρισμένων θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας (Ελληνικό Υπουργείο Τουρισμού).	41
Εικόνα 7: Αποτύπωση σημείων με Zn στην Ελληνική επικράτεια.	42
Εικόνα 8: Γεωτεκτονικός Χάρτης της Ελλάδος. (Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, χ.χ.)	43
Εικόνα 9: Δημιουργία θερμής πηγής από τη δράση ρήγματος. (Πουσουλίδης, 2020).	44
Εικόνα 10: Γεωλογική δομή νήσου Λέσβου με αρίθμηση ανά σχηματισμό. (Lambrakis N. J., Stamatis G. N. 2006).	50

Κεφάλαιο 1 : Ο ψευδάργυρος

1.1 Εισαγωγή - Γενικά στοιχεία για τον ψευδάργυρο

Ο ψευδάργυρος είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο μετά από τον σίδηρο, το αλουμίνιο και τον χαλκό. Είναι ένα σημαντικό μέταλλο που είναι υπεύθυνο για πολλές και σημαντικές λειτουργίες που διέπουν την ζωή στην Γη. Το χημικό στοιχείο ψευδάργυρος (Zincum) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 °C και θερμοκρασία βρασμού 907 °C. Το σύμβολό του είναι Zn. Ο ψευδάργυρος είναι γνωστός από την αρχαιότητα καθώς εντοπίζεται σε πολλά αρχαία νομίσματα κυρίως υπό την μορφή κράματος. Η αξία του αναγνωρίζεται αδιαλείπτως μέχρι και σήμερα καθώς πολλές μεταλλευτικές εταιρίες εξορύσσουν τον ψευδάργυρο για μία πληθώρα εφαρμογών όπως η ιατρική, η αυτοκινητοβιομηχανία και η μεταλλουργία. Η ετήσια παραγωγή του ψευδαργύρου εκτιμάται σε 13-14 εκατομμύρια τόνους. Λόγω των πολύτιμων ιδιοτήτων του ψευδαργύρου για τον ανθρώπινο οργανισμό, ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών τον χαρακτηρίζει ως το μέταλλο που μπορεί να σώσει ζωές. Εκτιμάται ότι 200.000 θάνατοι ανηλίκων μπορούν να αποτραπούν κάθε χρόνο με καλύτερη πρόσβαση στον ψευδάργυρο.

Ο ψευδάργυρος μπορεί να μεταφέρεται στον φλοιό της Γης συνεχώς μέσω του υδρολογικού κύκλου και επομένως μπορεί να εντοπιστεί σε επιφανειακές συγκεντρώσεις ή σε υπόγειες. Ένα από τα σημαντικότερα μέρη που εντοπίζεται ο ψευδάργυρος είναι οι θερμομεταλλικές πηγές. Η στερεοχημική του προσαρμοστικότητα οδηγεί σε πολλαπλά γεωμετρικά σχήματα με τα τετράπλευρα, τα τρίγωνα, τα οκτάεδρα και τις πυραμίδες να είναι τα συχνότερα με τα οποία παρουσιάζεται ο ψευδάργυρος. (Kabata-Pendias, 1992). Η επαφή του ανθρώπου με τις θερμομεταλλικές αναβλύσεις ύδατος πλούσιες σε ψευδάργυρο και άλλα μέταλλα έχει αποδειχθεί ότι έχει ιαματική δράση σε μια σειρά από παθήσεις όπως δερματίτιδες, αρθρίτιδες και εντερικές παθήσεις. Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου φτάνουν το 1 μg/m³ στην ατμόσφαιρα, 300 mg/kg στο έδαφος, 20 μg/L στο γλυκό νερό και 5 μg/L στους ωκεανούς. (Noulas, et al., 2018)

Το στοιχείο στα μεταλλεύματα απαντάται μαζί με μέταλλα όπως ο Cu και ο Pb. Σημαντικός είναι ο ρόλος που διαδραματίζει στην καλλιέργεια των φυτών καθώς εμπλέκεται σε πολλές

βασικές λειτουργίες όπως στην δομή της μεμβράνης, την φωτοσύνθεση, την πρωτεϊνική σύνθεση και την αντοχή στην ξηρασία αλλά και τις ασθένειες. Απαιτείται σε μικρές αλλά απαραίτητες ποσότητες. Αρκετές καλλιέργειες τροφίμων υψηλών εσόδων όπως τα φασόλια, τα εσπεριδοειδή, το καλαμπόκι και το ρύζι είναι πολύ ευαίσθητα στην έλλειψη Zn. *Αξίζει να σημειωθεί ότι η παγκόσμια αγορά οξειδίου του ψευδαργύρου για χρήση σε καλλυντικά ανέρχεται στα USD 4,15 δισεκατομμύρια μόνο για το έτος 2023.* (Forecast, n.d.)

1.2 Ιστορικά Στοιχεία

Από τα αρχαία χρόνια καταγράφονται στοιχεία για τα ηφαίστεια και τις θερμές εκδηλώσεις του γήινου φλοιού. Ξεκινώντας από την Ελληνική μυθολογία και τον Ηρακλή που συνδέθηκε με τα θερμά λουτρά από όπου και λάμβανε την εντυπωσιακή σωματική του δύναμη. Πολλές ιαματικές εγκαταστάσεις κοντά σε θερμές πηγές έχουν πάρει αντίστοιχα το όνομά του, «Θέρμες του Ηρακλή». Ο πρώτος μελετητής των ιαματικών πηγών ήταν ο ιστορικός Ηρόδοτος (484-410π.Χ.) που συνιστά την λουτροθεραπεία ενώ ο Ιπποκράτης από την Κω (460-375π.Χ.) καθόρισε τις παθήσεις για τις οποίες ενδείκνυται η χρήση των ιαματικών υδάτων. Μία άλλη αρχαία αναφορά, είναι οι Ανιγρίδες Νύμφες οι οποίες ζούσαν στη σπηλιά των σημερινών θερμών λουτρών Καϊάφα στην δυτική Πελοπόννησο. Οι θερμές πηγές θεωρούνταν από την αρχαιότητα ότι είχαν θεραπευτικές ιδιότητες, για αυτό το λόγο και τα Ασκληπιεία και λοιποί ιεροί χώροι βρίσκονται κοντά σε θερμές πηγές. Ο ψευδάργυρος έχει βρεθεί σε μπρούτζινα σκεύη που χρονολογούνται 5000 χρόνια πριν. Ενώ φαρμακευτικές ιδιότητες του ψευδαργύρου με τη μορφή καλαμίνης είναι γνωστές για από περισσότερα από 3000 χρόνια. Σχετικά αποδεικτικά στοιχεία έχουν βρεθεί στον πάπυρο Ebers και σε αρχαία αγιουρβεδικά χειρόγραφα στις αρχές της Ινδικής ιατρικής. Η παλαιότερη εκμετάλλευση ψευδαργύρου χρονολογείται περίπου στο 50 π.Χ. και διεξήχθη στη περιοχή του Ρατζαστάν η οποία αποτελεί κομμάτι του κράτους που ονομάζεται σήμερα Ινδία. Η τήξη μεταλλικού ψευδαργύρου καταγράφεται τον 9^ο αιώνα π.Χ. στην Ινδία, ενώ σχεδόν 300 χρόνια αργότερα η Κίνα ακολουθεί. Αργότερα κατά τα μεσαιωνικά χρόνια περίπου στο 900 μ.Χ. ξεκίνησε και η παραγωγή καθαρού ψευδαργύρου, ενώ η τήξη του σε Ευρωπαϊκό επίπεδο καταγράφεται το 1738 μ.Χ. από τον Άγγλο έμπορο μετάλλων William Champion.

Κατά το τέλος του 18^{ου} αιώνα μεγάλης κλίμακας χυτήρια ψευδαργύρου, εφαρμόζοντας την Βέλγικη μέθοδο, εντοπίζονται στην Ευρώπη. Η Βέλγικη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τα επόμενα 100 χρόνια καθώς εργάτες που την γνώριζαν μετανάστευσαν στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής για να ικανοποιήσουν τις ανάγκες της βιομηχανίας παραγωγής ψευδαργύρου. Το 1835 ξεκίνησε και επίσημα η παραγωγή στις Η.Π.Α. (Ουάσιγκτον) με την τεχνογνωσία των Βέλγων που ήρθαν από την Ευρώπη. Το 1850 η μεταλλευτική δραστηριότητα του ψευδαργύρου επεκτάθηκε και άλλες περιοχές όπως το Νιου Τζέρσεϋ, το Ιλλινόι, το Κάνσας, το Μιζούρι και η Πενσυλβάνια. Με την έλευση του 21^{ου} αιώνα οι Η.Π.Α. βρίσκονται στην πρώτη θέση της ετήσιας παραγωγής, μια θέση που θα κρατήσουν για τα επόμενα 70 χρόνια. (Jolly, 1992)

Μετά την λήξη του ψυχρού πολέμου και την πτώση της Ε.Σ.Σ.Δ. η ανάγκη για ψευδάργυρο γίνεται πιο έντονη με αποτέλεσμα και άλλες χώρες να ξεκινήσουν να εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματά τους. Με στοιχεία του 2021 η Κίνα είναι η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο με 4200000 τόνους ετησίως. Άλλες χώρες με σημαντική παραγωγή είναι το Περού, η Αυστραλία και η Ινδία όπου μαζί με την Κίνα συγκεντρώνουν το 60–65% της παγκόσμιας παραγωγής. (Canada, n.d.)

1.3 Ιδιότητες του ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλος, που σημαίνει ότι το στοιχείο είναι πιο πιθανό να βρεθεί σε ορυκτά μαζί με θείο και χαλκογόνα, ενώ λιγότερο συχνά με οξυγόνο ελαφρώς χαλκογόνο ή με αλογόνα. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο, ενώ αντιδρά με το θείο σχηματίζοντας σουλφίδια που εμφανίζουν δυσκολία στην διαλυτοποίηση, τα οποία εντοπίστηκαν κατά την στερεοποίηση του φλοιού της Γης. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή θειούχου ψευδαργύρου, είναι το μέταλλευμα το οποίο περιέχει ψευδάργυρο με την μεγαλύτερη εξόρυξη, καθώς το συμπύκνωμά του περιέχει ψευδάργυρο σε περίπου 60%. (Lansdown, et al., 2006)

Στο ανθρώπινο σώμα εκτιμάται ότι ο ολικός ψευδάργυρος είναι 0,8-3 g. Τα βασικά συμπτώματα και τα σημεία ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν αταξία, κατάθλιψη, μειωμένη γεύση, ανορεξία, διάρροια, εκζεματώδης δερματίτιδα, αλωπεκία, στοματικά έλκη και καθυστερημένη επούλωση πληγών. Πραγματικές καταστάσεις έλλειψης ψευδαργύρου

έχουν άμεση σχέση με την δρεπανοκυτταρική αναιμία. Άλλη ιδιότητα του ψευδαργύρου είναι η αντιμικροβιακή και η αντιφλεγμονώδης δράση του. Για παράδειγμα, μικρές συγκεντρώσεις (MICs) Zn²⁺ σε αερόβια βακτήρια, που απομονώθηκαν από ανθρώπινο τραύμα με λοίμωξη, αποδείχτηκε ότι τα αδρανοποιούν. Τέσσερις βαθμοί ευαισθησίας προέκυψαν από τη μελέτη:

A) *Στρεπτόκοκκος A, C και G* (MIC 0,5 – 2 mmol/L)

B) *Staphylococcus aureus, Streptococcus group B* (2–4 mmol/L)

Γ) *Escherichia coli, Klebsiella sp., Enterobacter sp.* (4–8 mmol/L)

Δ) *Proteus sp., Pseudomonas aeruginosa, Enterococcus sp.* (8–32 mmol/L).

Ο Ζν χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αλγινικών ινών με σκοπό την αποκατάσταση πληγών μέσω των κατάλληλων επιδέσμων. Διάφορα κλινικά πορίσματα δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος μέσω της τοπικής επάλειψης καθαρίζει την πληγή και αναστέλλει στους μικροοργανισμούς της περιοχής ενώ ταυτοχρόνως βοηθάει στην ανάπλαση των ιστών. (Lansdown, et al., 2006).

1.4 Γεωχημεία και ορυκτολογία – Ενώσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος έχει χρώμα με στοιχεία από γαλάζιο και άσπρο, είναι λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο αλλά οι περισσότερες μορφές του έχουν μια θαμπή όψη. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου, με μια παραμορφωμένη μορφή εξαγωνικής κλειστής συσκευασίας, στην οποία κάθε άτομο έχει έξι πλησιέστερους γείτονες (στα 265,9 pm) στο δικό του επίπεδο και έξι άλλους σε μεγαλύτερη απόσταση (290,6 pm). (Golia, et al., 2008).

Το μέταλλο είναι σκληρό και εύθραυστο στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατό μεταξύ 100 - 150°C. Άνω των 210°C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να θραυσθεί εύκολα. Ο ψευδάργυρος θεωρείται καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος. Σε σχέση με άλλα μέταλλα, έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (420°C) και βρασμού (900°C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο μετά από το κάδμιο και τον υδράργυρο. Ο ψευδάργυρος εντοπίζεται σε διάφορα κράματα, όπως στον ορείχαλκο που είναι ένα κράμα χαλκού και ψευδαργύρου. Άλλα μέταλλα που σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αντιμόνιο, το αργίλιο, το κοβάλτιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το νικέλιο και το τελλούριο. Κατά (Kabata-Pendias, 1992) από (Φουταδάκη, 2023).

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο μετάπτωσης της ομάδας IIB των στοιχείων του περιοδικού πίνακα, το 27ο μέταλλο στη σειρά, όσον αφορά την αφθονία, στο φλοιό της γης καθώς αποτελεί το 0,004% αυτού και το πιο άφθονο ιχνοστοιχείο στο ανθρώπινο σώμα. Πραγματοποιεί σταθερούς δεσμούς με τα μόρια και ταυτόχρονα η στερεοχημική ευελιξία του τον κάνει ευπροσάρμοστο στις ανάγκες των πρωτεϊνών και των ένζυμων. Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες δεν υφίσταται αναγωγή ή οξείδωση και αυτό τον καθιστά ιδιαίτερα σταθερό σε βιολογικά περιβάλλοντα. Η στερεοχημική του προσαρμοστικότητα οδηγεί σε πολλαπλά γεωμετρικά σχήματα, τα οποία είναι τετράπλευρα, τριγωνικά, οκτάεδρα, πυραμίδες. Μέχρι σήμερα έχουν περιγραφεί 13 ισότοπα του ψευδαργύρου. Δέκα από αυτά τα ισότοπα δεν είναι, σταθερά. Ο ψευδάργυρος ήταν γνωστός όχι στην καθαρή του μορφή αλλά με τη μορφή των κραμάτων του με χαλκό και κασσίτερο, ενώ ελεύθερος ψευδάργυρος δεν υπάρχει στη φύση. (Φουταδάκη, 2023)

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι επαμφοτερίζον στοιχείο και διαλύεται δύσκολα στα οξέα και στις ισχυρές βάσεις. Σε διαλύματα υφίσταται μόνο υπό την οξειδωμένη του μορφή. Στα ευδιάλυτα άλατα του ψευδαργύρου περιλαμβάνονται τα βρωμιούχα, τα χλωριούχα, τα ιωδιούχα, τα θειικά, τα νιτρικά, καθώς και τα άλατα με κετόνες. Αδιάλυτα άλατα είναι τα ανθρακικά, τα θειούχα, τα αμμωνιακά, τα φωσφορικά, τα οξαλικά και το άλας με φυτικό οξύ.

Οι πιο γνωστές ενώσεις του ψευδαργύρου:

- Ο ανθρακικός ψευδάργυρος είναι ανόργανη χημική ένωση με τύπο ZnCO_3 . Είναι ένα κρυσταλλικό στοιχείο άσπρου χρώματος στερεό και δυσδιάλυτο στο νερό. Βρίσκεται συνήθως στο ορυκτό σμιθσονίτη (καλαμίνας). Ο ανθρακικός ψευδάργυρος, που παρουσιάζει την ίδια κρυσταλλική δομή με το ανθρακικό ασβέστιο, όταν θερμανθεί αλλάζει μοριακό τύπο και λαμβάνει έναν νέο μοριακό τύπο $(\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6)$.
- Ο θειικός ψευδάργυρος είναι μια ανόργανη χημική ένωση και αποτελεί άλας του ψευδαργύρου. Ο χημικός τύπος του είναι ZnSO_4 στην άνυδρη μορφή του. Αποτελεί και βασική πηγή ιόντων ψευδαργύρου. Ο θειικός ψευδάργυρος αναγνωρίζεται και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ως βασικό συστατικό για την σωστή λειτουργία ενός υγιούς οργανισμού.

- Το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO). Μια ένωση που δύσκολα διαλύεται στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι θερμοχρωμικό. Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνο περίπου στους $1975\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το οξείδιο του ψευδαργύρου απαντάται στην φύση ως το ορυκτό ψευδαργυρίτης (zincite).
- Ο πυροφωσφορικός ψευδάργυρος ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Διαλύεται εύκολα στο νερό και σε αραιό οξύ. Έχει πυκνότητα $3,75\text{ g/cm}^3$ και η μοριακή μάζα του είναι $304,72\text{ g/mol}$.
- Ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl_2). Είναι ένα άχρωμο ή λευκό, κρυσταλλικό στερεό με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και επομένως απαιτείται μεγάλη προσοχή προκειμένου να μην έρθει σε επαφή με νερό ή περιβάλλον με υψηλή υγρασία. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται στη κλωστοϋφαντουργική και στα μεταλλουργικά συλλιπάσματα. Είναι βλαβερός για τον άνθρωπο στην εισπνοή και την επαφή.

Η γεωχημεία του ψευδαργύρου επηρεάζει τη διαλυτότητα των ορυκτών του και φυσικά την κινητικότητά του. Από το συνδυασμό πειραματικών, αριθμητικών μοντέλων και μελετών πεδίου για τη μελέτη της γεωχημείας και της κινητικότητας του ψευδαργύρου προέκυψε ότι η κινητικότητα του ψευδαργύρου ενισχύεται από το χαμηλό pH, τις συνθήκες οξείδωσης (φτωχές σε θειούχα) και την υψηλή αλατότητα (ανάλογα με τη σημασία της προσρόφησης). (McPhail, et al., 2003).



Εικόνα 1: Σφαλερίτης, περιεκτικότητα 60% σε Zn. (Kansas, n.d.)

1.5 Χρήσεις ψευδαργύρου

Η κύρια σύγχρονη χρήση του ψευδαργύρου είναι για την επίστρωση σε σίδηρο και χάλυβα προκειμένου να αποτραπεί η διάβρωση, η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως γαλβανισμός. Το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής ψευδαργύρου να κατευθύνεται προς αυτόν τον σκοπό. Περίπου το 20% του παγκόσμιου ψευδαργύρου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδαργύρου και χαλκού με 20-40% περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο.

Από το υπόλοιπο 30% της παγκόσμιας παραγωγής ψευδαργύρου, το μισό χρησιμοποιείται για την παραγωγή κραμάτων ψευδαργύρου, όπου ο ψευδάργυρος συνδυάζεται με ποικίλες ποσότητες αλουμινίου και μαγνησίου. Σημαντικό μέρος της ετήσιας παραγωγής του χρησιμοποιείται σε καλούπια για την κατασκευή κάθε είδους μεταλλικών εξαρτημάτων. Ο χλωριούχος ψευδάργυρος εφαρμόζεται για την παραγωγή περγαμινής, το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι συστατικό αλοιφών, χρωμάτων και καταλυτών. Το βιτριόλι ψευδαργύρου εφαρμόζεται ως λίπασμα και η βακιτρακίνη του ψευδαργύρου ως διεγερτικό ανάπτυξης στην κτηνοτροφία. Υπό μορφή φύλλων ο ψευδάργυρος συναντάται ακόμη σε οροφές κτηρίων και σε ηλεκτρικές συσκευές.

Όταν ο ψευδάργυρος συνδυαστεί με χαλκό παράγεται ο μπρούτζος που έχει αμέτρητες εφαρμογές όπως η αργυροχρυσοχοΐα. Παράλληλα, ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε μια σειρά ενεργειακών εφαρμογών όπως στις φωτοβολταϊκές κυψέλες, στις στέγες κτηρίων αλλά και σε συσσωρευτές (μπαταρίες) για την κατασκευή ανοδιών. Επίσης μπορεί και αντικαθιστά

σπάνια ορυκτά τα οποία είναι δυσεύρετα. Άλλες σημαντικές εφαρμογές καταγράφονται στην γεωργία με τον ψευδάργυρο να αποτελεί ένα ενισχυτικό πρόσθετο που συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης και της ποιότητας των καλλιεργειών.

Επιπρόσθετα προϊόντα που περιέχουν ψευδάργυρο χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές όπως στην διαδικασία επούλωσης τραυμάτων. Τέτοια υλικά είναι επίδεσμοι πάστας, κάλτσες και αυτοκόλλητοι επίδεσμοι καθώς και επίδεσμοι ψευδαργύρου-αλατόνερου. Οι επίδεσμοι πάστας ψευδαργύρου αποτελούνται από βαμβακερή γάζα ανοιχτής ύφανσης εμποτισμένη με πάστα οξειδίου ψευδαργύρου και αποτελούν βασική θεραπεία για ασθενείς που πάσχουν από έλκη ποδιών. (Lansdown, et al., 2006)

Άλλες λιγότερο διαδεδομένες χρήσεις του είναι η ενίσχυση του ατσαλιού, στην κατασκευή μουσικών οργάνων στα αντηλιακά και στα προϊόντα προσώπου, ενώ ο καρβαμικός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως παρασιτοκτόνο. (Kania & Saternus, 2023)

1.6 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Στον ψευδάργυρο δεν αποδόθηκε κατηγορία κινδύνου για το νερό, επειδή δεν θεωρείται επικίνδυνος. Αυτό όμως αφορά μόνο τον στοιχειώδη ψευδάργυρο. Ενώσεις ψευδαργύρου όπως ο αρσενικός ψευδάργυρος και ο κυανιούχος ψευδάργυρος, μπορεί να είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Υπερβαίνοντας τις οριακές συγκεντρώσεις ο ψευδάργυρος μπορεί να είναι ακόμη και τοξικός. Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου δεν πρέπει επομένως να υπερβαίνουν τα όρια των 3 g/kg. Τοξικολογικές δοκιμές απέδωσαν τιμή PNEC 50 µg/L στον διαλυμένο ψευδάργυρο τιμή η οποία περιορίζει τις περιβαλλοντικές επιδράσεις. Αυτό σημαίνει συνολικές συγκεντρώσεις 150-200 µg/L ψευδαργύρου στο νερό.

Οι βιομηχανικές εκπομπές ψευδαργύρου μειώθηκαν έντονα τις τελευταίες δεκαετίες με τις τρέχουσες τιμές ψευδαργύρου να μην αποτελούν μείζονα περιβαλλοντικό κίνδυνο. Συνολικά πέντε σταθερά ισότοπα ψευδαργύρου εμφανίζονται φυσικά, μεταξύ των οποίων είναι ^{64}Zn , ^{66}Zn και ^{68}Zn . Ο ^{65}Zn έχει διάφορες σημαντικές χρήσεις μεταξύ των οποίων η χρήση στο νερό ψύξης των πυρηνικών αντιδραστήρων. Σε κάποια θαλάσσια οικοσυστήματα έχουν καταγραφεί φαινόμενα συσσώρευσης κυρίως σε μεγάλους θηρευτές όπως ο τόνος και ο σολομός, ψάρια τα οποία χρειάζονται μεγάλες ποσότητες τροφής καθημερινά δικαιολογώντας τις υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου.

Αυξημένες τιμές του ψευδαργύρου καταγράφονται επίσης κοντά σε μεταλλεία όπου το υπό μελέτη μέταλλο εξορύσσεται σε σημαντικές ποσότητες. Ειδικά σε περιοχές με έντονη υδρολογική δραστηριότητα τείνουν να καταγράφονται αυξημένες ποσότητες ψευδαργύρου από την εγγύς μεταλλευτική δραστηριότητα. Ο ψευδάργυρος μπορεί να εντοπιστεί και στα βιομηχανικά λύματα που προέρχονται από γαλβανικές βιομηχανίες όπως τα εργοστάσια παραγωγής μπαταριών. Μεταξύ των περιβαλλοντικών ρύπων, τα μέταλλα είναι το αντικείμενο ιδιαίτερης προσοχής λόγω της μακροχρόνιας τοξικότητάς τους όταν υπερβαίνουν συγκεκριμένα όρια.

Η περιβαλλοντική ρύπανση των εδαφών επηρεάζει άμεσα την υγεία, δεδομένου ότι τα μέταλλα έχουν εξαιρετική οικολογική μεταφορά. Είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο αλλά και τα ζώα και τείνουν να βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα. Τα μέταλλα στα εδάφη μπορεί να σχετίζονται με διάφορα αντιδραστικά υλικά και μπορεί να υπάρχουν σε διάφορες μορφές που αντικατοπτρίζουν τη διαλυτότητά τους και τη διαθεσιμότητά τους στα φυτά (Kabata-Pendias, 1992).

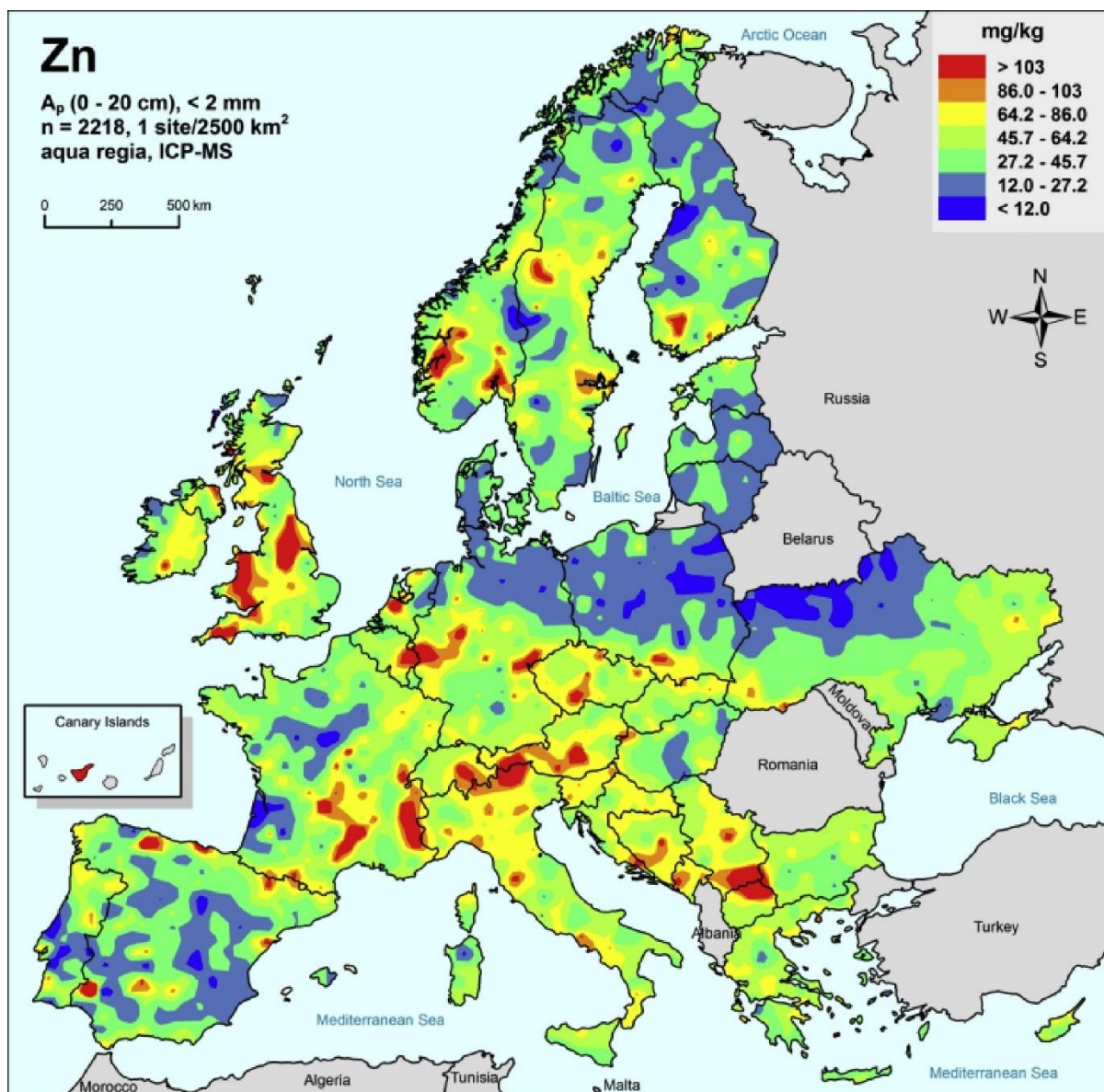
Κεφάλαιο 2 : Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον

2.1 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος και τα πετρώματα

Η γνώση της δυναμικής του ψευδαργύρου (Zn) στα εδάφη, το νερό και τα φυτά είναι ένα σημαντικό βήμα για την επίτευξη βιώσιμων λύσεων στο πρόβλημα της ανεπάρκειας ψευδαργύρου στους ανθρώπους και στις καλλιέργειες. Τα εδάφη που είναι ευάλωτα στην ανεπάρκεια Zn, είναι αμμώδη, ασβεστολιθικά, αλατούχα και εδάφη με υψηλά ποσοστά υγρασίας, συμπιεσμένα και πλούσια σε οργανική ύλη με υψηλά επίπεδα αζώτου και φωσφορικών αλάτων. Σε μη γονιμοποιημένο και μη μολυσμένο έδαφος η περιεκτικότητα σε Zn κυμαίνεται από 10 έως 300 mg/kg (συνολικός μέσος όρος περίπου 50–55 mg/kg).

Η περιεκτικότητα σε Zn σε φυσικό έδαφος σχετίζεται με τη χημική σύσταση του μητρικού πετρώματος και την έκταση των καιρικών συνθηκών. Στα μαγματικά πετρώματα κυμαίνεται από 40-120 mg/kg ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα η περιεκτικότητά του ποικίλλει από 80-120 mg/kg, σε αργιλώδη ιζήματα και σχιστόλιθους 15-30 mg/kg στους ψαμμίτες και 10-25 mg/kg σε ασβεστόλιθους και δολομίτες. Στα γεωργικά εδάφη ο Zn κατανέμεται ως επί το πλείστον άνισα και η περιεκτικότητά του κυμαίνεται μεταξύ 10 και 300 mg/kg. Το εύρος του συνολικού Zn που αναφέρεται στη βιβλιογραφία δείχνει μια συνολική μέση τιμή περίπου 50-55 mg/kg.

Άλλοι ερευνητές δείχνουν ότι η συνολική περιεκτικότητα σε Zn σε μη μολυσμένα εδάφη ποικίλλει ευρέως και μπορεί να κυμαίνεται από 10 έως 100 mg/kg. Οι χαμηλότερες τιμές Zn βρέθηκαν σε αμμώδη εδάφη και τα υψηλότερα σε ασβεστώδη και οργανικά εδάφη. Ορισμένοι ερευνητές υποδεικνύουν μέση περιεκτικότητα εδαφικού ψευδαργύρου σε παγκόσμιο επίπεδο 64 mg/kg. Στην Ευρώπη υψηλές τιμές Zn εμφανίζονται στα Κανάρια Νησιά (βασάλτης), στη δυτικοκεντρική Ισπανία, στα Πυρηναία, στην περιοχή Πουατού στη Γαλλία, στη βόρεια Ιταλία, στην Σλοβενία, στην Σαρδηνία, στην Καλαβρία και στο Λαύριο στην Ελλάδα. Αναφέρθηκε η μέση περιεκτικότητα σε Zn στα εδάφη για αρκετές Ευρωπαϊκές χώρες να κυμαίνεται από 7-89 mg/kg. (Noulas, et al., 2018)



Εικόνα 2 : Χάρτης εδαφικής περιεκτικότητας ψευδαργύρου για την Ευρώπη. (Noulas, et al., 2018).

Πολυάριθμες μελέτες στην Ελλάδα με έμφαση στα μικροθρεπτικά συστατικά και τα ιχνοστοιχεία κατέδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε φυτικό διαθέσιμο Zn (DTPA) σε 52 καλλιεργούμενα οργανικά εδάφη στην Ελλάδα (με την οργανική ουσία του εδάφους 35,5%) ήταν 6,4 mg/kg, ενώ ο αντίστοιχος μέσος όρος σε ολικό Zn σε αυτά τα εδάφη ήταν 44,2 mg/kg. Έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε επιφανειακά εδάφη της αποξηραμένης λίμνης Ασκουρίδας που βρίσκεται νότια του Ολύμπου, έδειξε ότι βρέθηκε μόνο το 5,95% του Zn ως διαθέσιμο στα φυτά. Στους ελαιώνες η μέση περιεκτικότητα σε Zn 263 δειγμάτων εδάφους ήταν 0,7 mg/kg και μπορεί να θεωρηθεί ότι το 82,9% των δειγμάτων ήταν σε επίπεδα ανεπάρκειας Zn. Σε αμμώδη εδάφη της Στερεάς Ελλάδας που καλλιεργούνται σπαράγγια, με μέση περιεκτικότητα Zn(DTPA), λόγω έκπλυσης, σε 13 τοποθεσίες να κυμαίνεται από 4,7 mg/kg έως 5,2 mg/kg για

τα δείγματα επιφανειακού εδάφους. Οι υψηλότερες μέσες τιμές Zn ήταν για ορισμένα αλουβιακά κοιτάσματα, ρηχά εδάφη πάνω από ασβεστόλιθους και Solonchaks. (Noulas, et al., 2018)

Από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή της Αττικής και πιο συγκεκριμένα στις περιοχές του Καλάμου σε εδάφη που αποτελούνται κυρίως από ασβεστόλιθο καταγράφηκαν τα παρακάτω στοιχεία. Τα δείγματα του τραβερτινώδη ασβεστόλιθου από τις Νεογενείς λεκάνες της Αττικής εμφανίζουν υψηλές μέσες τιμές περιεκτικότητας σε As(70 mg/kg), Cu(19 mg/kg), Zn(169 mg/kg), Ni(79 mg/kg), Co(10 mg/kg), Sb(3 mg/kg), Cr(50 mg/kg). Χαρακτηριστικό της δειγματοληψίας είναι ότι ο Zn έχει αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις σε περιοχές με μεγάλες τιμές Μαγγανίου (Mn) (Καμπούρογλου, 2016).

Πίνακας 1: Μετρήσεις σε τραβερτινώδη ασβεστόλιθο από νεογενείς λεκάνες της Αττικής (Κάλαμος), (Καμπούρογλου Ε., 2016).

Location	Sample	mg/kg													(wt%)							
		As	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Sr	Sb	V	Cr	Ba	Sc	Fe	Ca	Mg	Al	Na	K	P	organic matter
Kalamos	KAL-R1	16	0,4	1,9	11	0,3	2,0	96	65	0,05	1	6	10	0,05	0,1	34	0,09	0,005	0,02	0,005	0,002	n.d.
	KAL-R2	21	1,1	2,2	2	3,3	3,0	52	32	0,05	1	6	7	0,05	0,2	34	0,1	0,005	0,20	0,005	0,002	n.d.
	KAL-R3	11	9,9	4,3	10	38	5,8	300	100	0,4	5	87	30	1,3	0,4	32	0,5	0,3	0,02	0,06	0,01	0,09
	KAL-R4	23	4,5	1,5	3	13	3,5	870	98	0,5	4	20	91	0,3	0,2	33	0,3	0,09	0,01	0,02	0,005	0,18
	KAL-R5	31	1,1	1,1	30	3,7	1,8	4	53	0,05	1	6	13	0,2	0,1	32	0,1	0,005	0,009	0,005	0,003	0,10
	KAL-R6	33	1,9	4,2	40	7,4	2,3	20	45	0,2	1	9	12	0,3	0,2	35	0,2	0,05	0,01	0,01	0,004	0,12
	KAL-R7	29	0,8	0,7	7	2,3	2,1	23	48	0,05	1	4	11	0,1	0,2	34	0,1	0,01	0,009	0,005	0,002	0,05
	KAL-R8	32	1,0	0,8	13	3,9	1,8	6	87	0,1	1	17	11	0,3	0,2	34	0,1	0,02	0,009	0,005	0,004	0,06
	KAL-R9	29	0,7	0,6	19	4,0	2,6	7	39	0,05	1	6	7	0,3	0,1	35	0,07	0,01	0,01	0,005	0,005	0,25
	KAL-R10	36	1,6	5,7	39	3,1	1,7	20	52	0,4	1	6	13	0,2	0,1	35	0,1	0,02	0,009	0,005	0,004	0,09
	KAL-R11	32	0,7	0,7	3	4,2	3,1	20	51	0,05	1	3	11	0,05	0,1	34	0,09	0,01	0,01	0,005	0,003	0,08
	KAL-R12	32	0,6	1,8	12	2,9	3,2	3	36	0,05	1	5	8	0,1	0,1	34	0,07	0,01	0,01	0,005	0,004	0,17
	KAL-R13	63	2,4	0,5	31	7,6	2,6	58	170	0,1	1	7	34	0,05	0,1	34	0,2	0,01	0,02	0,005	0,003	0,06
	KAL-R14	9	0,6	1,0	0,5	2,0	2,8	130	88	0,6	1	6	22	0,05	0,1	35	0,09	0,01	0,008	0,005	0,002	0,12
	KAL-R15	12	0,5	7,1	2	7,4	1,6	82	33	0,3	1	7	12	0,05	0,1	29	0,06	0,005	0,008	0,005	0,002	0,18
	KAL-R16	24	4,6	2,5	6	22	4,7	120	130	2,3	3	20	33	0,5	0,3	33	0,3	0,1	0,007	0,03	0,009	0,20
	KAL-R17	28	4,8	71	7	18	5,7	240	140	1,8	3	16	20	0,4	0,2	34	0,3	0,1	0,006	0,03	0,008	0,18
	KAL-R18	48	4,0	4,8	9	25	4,4	170	82	0,7	5	22	18	0,5	0,4	33	0,3	0,1	0,007	0,03	0,006	0,15
	KAL-R19	22	3,2	1,5	5	13	3,4	43	85	0,9	2	13	10	0,3	0,2	34	0,3	0,09	0,007	0,02	0,003	0,11
	KAL-R20	29	2,7	34	3	7,8	3,2	96	49	1,5	1	7	22	0,1	0,1	35	0,1	0,03	0,01	0,005	0,004	0,38
	KAL-R21	38	0,7	2,6	19	4,3	2,2	11	78	0,05	1	2	12	0,05	0,1	35	0,09	0,005	0,01	0,005	0,002	0,34
	KAL-R22	32	0,8	1,9	15	3,0	2,1	17	93	0,05	1	0,5	15	0,2	0,1	36	0,09	0,005	0,009	0,005	0,002	0,44

Οι εδαφικές συνθήκες που σηματοδοτούν την έλλειψη Zn αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο για την καταγραφή και την ρύθμιση της ποσότητας ψευδαργύρου σε επιθυμητά όρια. Η ανεπάρκεια Zn στα γεωργικά εδάφη θεωρείται ότι είναι η μεγαλύτερη γεωγραφικά. Δεδομένης της ανεπάρκειας μικροθρεπτικών συστατικών της φυτικής παραγωγής, οι απώλειες απόδοσης μπορεί να ξεπεράσουν το 40% ενώ η περίσσεια στο έδαφος μπορεί να είναι είτε γεωλογικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι ανεπάρκειες Zn τείνουν να εμφανίζονται σε ασβεστόχα εδάφη, υψηλού pH, που έχουν ισοπεδωθεί με μηχανικά μέσα με σκοπό την ομοιόμορφη εφαρμογή συστήματος άρδευσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η ισοπέδωση των χωραφιών, ειδικά σε ασβεστόχα εδάφη απομακρύνει το φυτικό έδαφος και πολλές οργανικές ουσίες αλλά και

μικροθρεπτικά συστατικά, τα οποία εμφανίζουν εξαιρετική χρησιμότητα στην παραγωγή. (Golia, et al., 2008)

Επιπλέον, οι ελλείψεις εμφανίζονται σε εδάφη με χαμηλή ολική περιεκτικότητα σε Zn. Δηλαδή αμμώδη εδάφη ή εδάφη που έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε διαθέσιμο φώσφορο. Ωστόσο, η συνολική περιεκτικότητα σε Zn δεν είναι αξιόπιστος δείκτης για να αντικατοπτρίζει την χωρητικότητα του εδάφους σε Zn. Οι ελλείψεις μπορούν επίσης να παρατηρηθούν σε δροσερά και υγρά εδάφη κατά τη διάρκεια των πρώιμων καλλιεργητικών περιόδων, όταν η μέση θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι χαμηλή. Η έλλειψη Zn δημιουργεί προβλήματα που είναι συχνά σοβαρά και εντοπίζονται σε περιοχές δροσερές με υγρές πηγές και εξαφανίζονται κατά τη διάρκεια του θέρους. Οι χαμηλές θερμοκρασίες προκαλούν μειωμένη μικροβιακή αποσύνθεση της οργανικής ύλης που θα απελευθέρωνε τον Zn στην καλλιέργεια. Αυτό συμβαίνει λόγω των ανεπαρκώς ανεπτυγμένων ριζικών συστημάτων κατά τις περιόδους με χαμηλές θερμοκρασίες.

Από την άλλη με την αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους αυξάνεται η παροχή Zn και ο ρυθμός διάχυσης στις ρίζες των φυτών γεγονός το οποίο αυξάνει τα ποσοστά των ορυκτών συστατικών από οργανική ύλη. Οι ελλείψεις μπορεί να σχετίζονται με την κληρονομικότητα του μητρικού υλικού του εδάφους, όπως βρέθηκε στη Βόρεια Ελλάδα. Πιο συγκεκριμένα, ανεπάρκεια Zn καταγράφηκε στο 92,8% των όξινων εδαφών που μελετήθηκαν. Ο διαθέσιμος Zn στην Κρήτη (n=80), κυμάνθηκε μεταξύ 0,2 και 12,3 mg/kg λόγω διαφορών στα μητρικά υλικά του εδάφους και στις γεωργικές πρακτικές που εφαρμόζονται στο νησί. Καταγράφηκε ότι ο αραβόσιτος είναι η πιο ευπαθής καλλιέργεια δημητριακών χωρίς όμως να παραλείπεται το σιτάρι που καλλιεργείται σε ασβεστούχα εδάφη και το ρύζι που καλλιεργείται σε πλημμυρισμένα εδάφη το οποίο εμφανίζει ευαισθησία στην ανεπάρκεια Zn. Ο Zn υπάρχει σε πέντε διακριτές μορφές σε εδάφη όπως υδατοδιαλυτός, μεταγενέστερος, προσροφημένος, χηλικός ή σε σύμπλοκα Zn. Αυτές οι μορφές διαφέρουν στη δύναμη και επομένως στην ευαισθησία τους στην πρόσληψη από τα φυτά και την έκπλυση. Η ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μορφών επηρεάζεται από το pH, την συγκέντρωση Zn και άλλων μετάλλων ιδιαίτερα του σιδήρου και του μαγγανίου. (Noulas, et al., 2018)

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι αναλύσεις από την νήσο Χίο που παρουσιάζουν τον ψευδάργυρο και άλλα μέταλλα που έχουν ανταγωνιστική σχέση με αυτόν όπως το Mn και ο Fe. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα ο Zn έχει πολύ μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με τον Fe. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και με το στοιχείο Mn το οποίο

έχει συγκεντρώσεις έως 6 φορές μεγαλύτερες από αυτές του υπό μελέτη στοιχείου. Αυτό το γεγονός αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην την έρευνα κατανομής του ψευδαργύρου, καθώς επιβεβαιώνει την ανταγωνιστική σχέση του Zn με τον Fe και το Mn.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων των ιχνοστοιχείων στα δείγματα εδάφους της ΒΔ Χίου με την μέθοδο ICP-AES (Εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου Ελληνικός Χρυσός), (Φανουράκη Μ., 2011).

A/A	Δείγμα	Cu μg g ⁻¹	Ni μg g ⁻¹	Cr μg g ⁻¹	Zn μg g ⁻¹	Fe μg g ⁻¹	Co μg g ⁻¹	Mn μg g ⁻¹
1	E1	56	40	20	230	52064	23	1148
2	E2(α)	55	46	25	237	49654	21	1217
3	E2(β)	54	46	28	219	48270	21	1236
4	E4	38	45	18	169	48095	17	853
5	E9	44	57	13	146	43845	16	953
6	E37	51	40	29	223	44313	21	1284
7	E75	47	39	12	200	44934	25	1105
8	E76	52	50	26	180	55525	27	1046
9	E77	42	47	33	185	45787	25	978
10	E78	44	52	20	152	44709	18	830
11	E79	48	60	23	208	53270	24	962
12	SRM2711(α)	124	17	24	378	25248	12	562
13	SRM2711(β)	120	16	21	380	23650	10	539

2.2 Ο ψευδάργυρος στο νερό

Ο ψευδάργυρος είναι ένα διαλυτό στοιχείο που υπάρχει τόσο διαλυμένος όσο και σε σωματιδιακή μορφή στα επιφανειακά νερά. Ο κύκλος του νερού καθορίζει σημαντικές βιολογικές παραμέτρους σε υδρόβια και επίγεια οικοσυστήματα. Οι κυριότερες πηγές ιχνοστοιχείων στις λεκάνες των ωκεανών και της θάλασσας είναι οι ποτάμιες ροές. Εκτιμάται ότι ο παγκόσμιος μέσος όρος των ποτάμιων ροών του Zn προς τους ωκεανούς και τις θάλασσες κυμαίνεται από 20-200 kt/έτος. Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο νερό και στο έδαφος ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών αλλά και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. (Ajurppa, et al., 2000)

Τα ύδατα πλούσια σε χλωρίοντα είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος υδάτων που συναντάται, με συγκεντρώσεις που αγγίζουν τα 10000 mg/L. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις δεν οφείλονται μόνο στην απόπλυση των πετρωμάτων αλλά και από τη συνεισφορά μικρών ποσοτήτων

μαγματικού νερού υψηλής αλατότητας. Ύδατα υψηλής αλατότητας και ενθαλπίας έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως Fe, Zn, Mn, Pb, Cu. (Ajurppa, et al., 2000). Ο περισσότερος ψευδάργυρος εισάγεται στο νερό με τεχνητά μονοπάτια και μπορεί να εισέλθει από πολλές πηγές, όπως απορροή ορυχείων, βιομηχανικά, δημοτικά απόβλητα και μέσω της αστικής απορροής, με το μεγαλύτερο μέρος να προέρχεται από καύση άνθρακα και απορριμμάτων. Κύρια οδός για το υπέδαφος αποτελεί η διάβρωση του εδάφους. Στην ΕΕ η μεγαλύτερη απόρριψη ψευδαργύρου (28%) στο υδάτινο περιβάλλον προέρχεται από την ανθρώπινη παραγωγή βασικών βιομηχανικών χημικών ουσιών. Ο ψευδάργυρος μπορεί επίσης να εκπλυθεί από υπόγεια ύδατα αποσπώμενος από ορισμένα ορυκτά, λιπάσματα και παλιούς γαλβανισμένους μεταλλικούς σωλήνες ή μεταλλικές κατασκευές παρουσία όξινων υδάτων. Εκτιμώμενη προβλεπόμενη περιεκτικότητα σε Zn για εννέα λεκάνες απορροής ποταμών της ΕΕ στη Γερμανία, τη Γαλλία και το Βέλγιο κυμαίνονταν μεταξύ 1,3-14,6 µg/L. Αυτές οι τιμές δημιουργήθηκαν με βάση την παρακολούθηση δεδομένων και χρησιμοποιώντας προηγμένες μεθοδολογίες σύμφωνα με τις συστάσεις της Επιστημονικής Επιτροπής της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον άνθρωπο και την αποφυγή περιβαλλοντικών κινδύνων. Από την άλλη πλευρά, οι προβλεπόμενες τιμές συγκεντρώσεων χωρίς επίδραση κυμαίνονταν από 22,1 έως 46,1 µg/L.

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η βαθμίδα κινδύνου ήταν κάτω από 1 σε όλους τους ποταμούς και τις λεκάνες απορροής. Επομένως είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει περιφερειακός κίνδυνος που να σχετίζεται με την ροή ψευδαργύρου σε αυτές τις λεκάνες απορροής ποταμών. Ο Zn βρίσκεται επίσης στο πόσιμο νερό με τη μορφή αλάτων ή οργανικών συγκροτημάτων. Κανονικά επίπεδα ψευδαργύρου στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα δεν υπερβαίνουν τα 0,01-0,05 mg/L. Η κοινή επιτροπή FAO/World Health Organisation για τα πρόσθετα τροφίμων πρότεινε μια ημερήσια διατροφική απαίτηση σε Zn 0,3 mg/kg σωματικού βάρους και ένα προσωρινό μέγιστο ανεκτό όριο ημερησίως τα 1mg/kg σωματικού βάρους. (European Food Safety Authority (EFSA), 2017)

Ωστόσο, η ημερήσια ανάγκη για ψευδάργυρο ενός ενήλικου είναι 15-22 mg Zn/ημέρα. Ανωψωμένα επίπεδα του Zn στο νερό μπορεί να του δώσουν μια πικρή μεταλλική γεύση. Νερό με Zn περιεχόμενο άνω των 5 mg/L, δίνει στο υδροδοχείο μία γαλακτώδη εμφάνιση. Είναι γνωστό ότι το νερό που προορίζεται για πόση που περιέχει Zn μεγαλύτερα των 3 mg/L τείνει να είναι αδιαφανές και να δημιουργεί μία λιπαρή επίστρωση όταν βράζεται διατηρώντας μία ανεπιθύμητη στυφή γεύση. Η οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου για την Ποιότητα των Υδάτων που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση έδειξε ότι περιεκτικότητα σε Zn μεγαλύτερη από 20 mg/L μπορεί να προκαλέσει ναυτία και έμετο σε παιδιά ηλικίας κάτω των 2 ετών ή σε

άτομα που λαμβάνουν χημειοθεραπεία και σε άτομα που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού. Αν και το πόσιμο νερό περιέχει 0,1 mg/L, τα επίπεδα στο νερό της βρύσης μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερα λόγω του γεγονότος ότι ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε παλαιότερα γαλβανισμένα υδραυλικά υλικά. (European Food Safety Authority (EFSA), 2017)

Το συνιστώμενο μέγιστο περιεχόμενο του Zn στο νερό άρδευσης είναι 2 mg/L, καθώς πάνω από αυτό το όριο ο Zn είναι τοξικός για πολλά είδη φυτών. Η τοξικότητά του μπορεί να μειωθεί σε $\text{pH} > 6$ ή οργανικά εδάφη. Έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Κρήτη (περιοχή Πεζών) έδειξε μέγιστη περιεκτικότητα σε Zn στα υπόγεια ύδατα που προορίζονται για άρδευση σε θερμοκήπια περίπου 0,34 mg/L ενώ η αντίστοιχη τιμή στην περιοχή της Πύλου (Δ. Πελοπόννησος, Νότια Ελλάδα), ήταν 0,56 mg/L. Όταν μια πηγή νερού έχει περιεκτικότητα σε Zn περίπου 0,015 mg/L, είναι ένδειξη ότι η πηγή νερού είναι φρέσκια και αμόλυντη, ωστόσο, είναι δύσκολο να παρουσιαστεί μια φυσική συγκέντρωση υποβάθρου για το σύνολο της Ευρώπης.

Ο Zn βρίσκεται επίσης στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και εισέρχεται στο περιβάλλον από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της αποστράγγισης ορυχείων, των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, της αστικής απορροής και κυρίως από τη διάβρωση των σωματιδίων του εδάφους που περιέχουν Zn. Τα πιο σημαντικά μεταλλεύματα ψευδαργύρου περιλαμβάνουν τον σφαλερίτη (ZnS) και τον σμιθσονίτη (ZnCO_3). Αυτές οι ενώσεις καταλήγουν στο νερό σε τοποθεσίες όπου βρίσκονται μεταλλεύματα ψευδαργύρου. Το μεγαλύτερο μέρος του ψευδαργύρου στα λύματα προέρχεται από επιφανειακά νερά που περιέχουν το στοιχείο. Διαρροές ψευδαργύρου παρατηρούνται και από σωλήνες ψευδαργύρου, ως συνέπεια της κυκλοφορίας νερού πλούσιου σε άνθρακα. (European Food Safety Authority (EFSA), 2017)

Τα ελαστικά αυτοκινήτων που περιέχουν ψευδάργυρο και το λάδι κινητήρα απελευθερώνουν ενώσεις ψευδαργύρου στους δρόμους. Οι ενώσεις ψευδαργύρου υπάρχουν σε μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα, και κατά συνέπεια καταλήγουν στα ρέοντα ύδατα. Ενώσεις ψευδαργύρου όπως ο αρσενικός ψευδάργυρος και ο κυανιούχος ψευδάργυρος, μπορεί να είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Η τοξικότητα είναι χαμηλή για τους ανθρώπους και τα ζώα, αλλά η φυτοτοξικότητα δεν μπορεί να υποτιμηθεί. Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου δεν μπορούν να υπερβαίνουν τα φυσιολογικά όρια των 3 g/kg.

Με εκθέσεις του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ), πόσιμο νερό που περιέχει $\text{Zn} > 3 \text{ mg/L}$ τείνει να είναι ιριδίζον, να αναπτύσσει λιπαρή μεμβράνη όταν βράζει και να έχει ανεπιθύμητη στυπτική γεύση. Η

συνιστώμενη μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό άρδευσης ορίστηκε στα 2 mg/L, καθώς οι υψηλότερες περιεκτικότητες μπορεί να είναι τοξικές για πολλά φυτά και μπορούν να μολύνουν τους υδροφόρους ορίζοντες του νερού. Το ανθρώπινο σώμα έχει μετρηθεί ότι περιέχει περίπου 2,3 g ψευδάργυρου, ενώ η ελάχιστη ημερήσια πρόσληψη για την αποφυγή των συμπτωμάτων έλλειψης είναι 2-3 g. Το ανθρώπινο σώμα απορροφά μόνο το 20-40% του ψευδάργυρου που υπάρχει στα τρόφιμα επομένως η ποσότητα αυτή συμπληρώνεται από μεταλλικό νερό πλούσιο σε ψευδάργυρο. Με στοιχεία της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων τα επιτρεπτά όρια σε ποσότητα ψευδαργύρου μπορούν να υπολογιστούν με τον τύπο (2.1). (European Food Safety Authority (EFSA), 2017)

$$x = 1,2 \text{ y (2.1)}$$

Όπου x το επιτρεπτό όριο και y η ελάχιστη απαίτηση.

Η σημαντικότερη εφαρμογή ψευδαργύρου φαίνεται να είναι η προστασία των ανθρώπων από τη δηλητηρίαση με κάδμιο και μόλυβδο. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι ο ψευδάργυρος ανήκει στην ίδια στοιχειακή ομάδα στον περιοδικό χάρτη με το κάδμιο και τον υδράργυρο, που είναι και τα δύο τοξικά. (European Food Safety Authority (EFSA), 2017)

Πίνακας 3: Θρεπτικά συστατικά πόσιμου νερού. (Nihlgard, et al., 2015)

<i>Χημικό Στοιχείο</i>	<i>Όρια Ημερήσιας Πρόσληψης</i>	<i>Μονάδες</i>	<i>Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (mg/ημέρα)</i>
<i>Ca</i>	<i>20-80</i>	<i>mg/L</i>	<i>800-1000</i>
<i>Mg</i>	<i>10-50</i>	<i>mg/L</i>	<i>300-420</i>
<i>Na</i>	<i>20-100</i>	<i>mg/L</i>	<i>2000-3000</i>
<i>K</i>	<i>5-10</i>	<i>mg/L</i>	<i>3500</i>
<i>Cl</i>	<i>20-100</i>	<i>mg/L</i>	<i><300</i>
<i>HCO₃</i>	<i>100-300</i>	<i>mg/L</i>	<i>-</i>
<i>SO₄</i>	<i>50-250</i>	<i>mg/L</i>	<i>≈ 500</i>

<i>F</i>	<i>0.8-1.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>3-4</i>
<i>Si</i>	<i>2-10</i>	<i>mg/L</i>	<i>25-30</i>
<i>NO₂</i>	<i><0.5</i>	<i>mg/L</i>	<i>-</i>
<i>NO₃</i>	<i><50</i>	<i>mg/L</i>	<i>20</i>
<i>B</i>	<i>0.1-1</i>	<i>mg/L</i>	<i>1-1.3</i>
<i>Ba</i>	<i>0.07-0.7</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.3</i>
<i>Fe</i>	<i>0.02-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>1.5</i>
<i>Mo</i>	<i>0.005-0.02</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.045</i>
<i>NH₄</i>	<i><0.5</i>	<i>mg/L</i>	<i>15-20</i>
<i>Sb</i>	<i><0.005</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.0002-0.023</i>
<i>Sr</i>	<i>0.02-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>-</i>
<i>V</i>	<i>0.01-0.1</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.006-0.018</i>
<i>Cr</i>	<i>0.01-0.05</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.05-0.2</i>
<i>Cu</i>	<i>0.02-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.9</i>
<i>Li</i>	<i>0.05-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.2-0.6</i>
<i>Mn</i>	<i>0.02-0.05</i>	<i>mg/L</i>	<i>2-5</i>
<i>Se</i>	<i>0.005-0.05</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.05-0.2</i>
<i>Zn</i>	<i>0.02-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>1.2-20</i>
<i>Al</i>	<i><0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>3-14</i>
<i>As</i>	<i>0.001-0.01</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.03</i>
<i>Pb</i>	<i><0.01</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.02-0.05</i>
<i>Hg</i>	<i>0.001</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.002-0.02</i>
<i>Ni</i>	<i>0.01-0.05</i>	<i>mg/L</i>	<i><0.15</i>
<i>Ti</i>	<i>-</i>	<i>mg/L</i>	<i>0.8</i>
<i>U</i>	<i><0.015</i>	<i>mg/L</i>	<i>-</i>
<i>Sr</i>	<i>0.02-0.2</i>	<i>mg/L</i>	<i>2</i>

Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή της Αττικής (Κάλαμος, Βαρνάβας, Αρτέμιδα), περιοχές που ο τραβερτινώδης ασβεστόλιθος αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του υπεδάφους, παρατηρούνται τα παρακάτω. Είναι εμφανές ότι ο ψευδάργυρος έχει μεγάλες συγκεντρώσεις σε σχέση με τον Ευρωπαϊκό μέσο όρο καθώς αγγίζει μέχρι και τα 1300 µg/L στον Κάλαμο, ενώ στην ίδια περιοχή καταγράφεται και συγκέντρωση κάτω του ορίου ανίχνευσης. Στον Βαρνάβα εντοπίζεται μέγιστη συγκέντρωση 500 µg/L και στην Αρτέμιδα ο ψευδάργυρος είναι λιγότερος από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα. Κύρια αιτία για το φαινόμενο αυτό είναι ο διαφορετικός βαθμός διάβρωσης σε κάθε περιοχή.

Το pH των μετρήσεων χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο καθώς όλες οι μετρήσεις βρίσκονται στο φάσμα 6,6-7,8, ένα ακόμα χαρακτηριστικό των περιοχών με Ζη που επαναλαμβάνεται και στην Αττική. (Καμπούρογλου, 2016)

Πίνακας 4 : Εδαφικές μετρήσεις από τις περιοχές Κάλαμος, Βαρνάβας και Αρτέμιδα (Καμπούρογλου Ε., 2016).

		µg/l							mg/l												mV	µS/cm
Location	Samples	As	B	Cr	Zn	Li	Se	U	Si	Ca	Cl	K	Mg	Na	S	HCO ₃	SO ₄	TDS	pH	Eh	EC	sal
Kalamos	KAL W1 ^{*1}	6,4	31	19	1,8	9,8	1,4	0,4	12	120	77	1,5	14	29	6	366	18	350	7,2	-1	654	0,3
	KAL G01 ^{*2}	6,2	16	6,5	1300	17	1,1	0,4	8,3	93	50	1,4	18	24	3	283	9	312	6,6	23	582	0,3
	KAL G02 ^{*2}	1,6	12	8,6	2,7	1,8	0,0	0,4	5,6	96	17	0,7	18	10	2	293	6	251	7,1	5	469	0,2
	KAL W10 ^{*1}	6,3	31	12	<0,5	9,2	1,4	0,4	7,4	73	60	1,3	15	39	16	223	48	343	7,8	-83	640	0,3
Varnavas	VAR R100 ^{*1}	1,3	105	6,0	1,4	2,4	1,3	0,3	10	110	70	3,2	11	37	16	336	48	350	7,3	-13	648	0,3
	VAR R101 ^{*1}	1,2	89	6,2	0,7	3,0	0,7	0,3	11	130	78	2,5	12	39	17	397	51	375	7,4	-16	704	0,3
	VAR R102 ^{*1}	1,5	29	5,1	<0,5	6,1	1,3	0,2	11	130	82	0,8	15	40	24	397	72	413	7,5	-19	776	0,4
	KAPA F1 ^{*3}	2,6	12	7,0	500	2,5	1,3	0,5	7,5	140	46	0,8	8	24	12	427	36	368	7,2	-4	686	0,3
	KAPA F2 ^{*3}	3,2	15	6,0	400	1,6	0,5	0,6	6,5	140	42	0,8	7	23	15	427	45	344	7,2	-7	644	0,3
	KAPA F3 ^{*3}	2,3	17	6,9	80	2,3	0,9	0,4	7,8	140	41	1,3	8	25	17	427	51	370	7,1	2	692	0,3
	KPW 100 ^{*1}	3,6	25	7,3	0,7	3,5	1,0	0,4	8,3	120	48	0,9	10	28	9	366	27	327	7	6	605	0,3
	KPW 101 ^{*1}	2,2	18	6,1	0,5	3,3	1,2	0,4	9,4	130	59	0,8	10	33	14	397	42	261	6,9	11	489	0,2
	KAPR2000 ^{*1}	3,7	23	6,1	<0,5	4,5	0,9	0,3	9,7	100	48	0,8	11	31	8	305	24	319	7,3	-11	594	0,3
	KAP G1 ^{*2}	0,3	15	5,6	<0,5	3,2	0,8	0,5	7,8	120	45	0,7	6	25	8	366	24	340	7,2	-3	638	0,3
	MET_W1 ^{*4}	2,0	24	15	<0,5	14	1,5	1,0	13	71	46	1,4	30	42	12	216	36	480	7,6	-72	900	0,4
	MET_W2 ^{*4}	2,2	15	13	380	6,7	0,7	0,2	7,4	97	26	1,6	5,7	16	11	295	33	268	7,7	-78	502	0,2
Artemida	AR_W1 ^{*3}	9,2	130	17	<0,5	12	5,0	3,3	12	140	310	5,6	64	120	34	427	102	900	7,4	-64	1670	0,8
	AR_W2 ^{*3}	5,3	96	17	<0,5	14	6,6	1,8	12	160	370	2,7	47	130	26	488	78	950	7,2	-53	1770	0,9
	AR_W3 ^{*3}	4,7	120	14	<0,5	12	5,5	3,2	11	120	300	5,4	62	120	34	366	102	880	7,5	-71	1650	0,8
Kaisariani	W.UN.CAM ^{*2}	2,5	62	8,3	<0,5	7,8	1,8	2,6	8,5	85	71	1,9	45	42	9	259	27					
Evoikos Gulf	sea water	80	4200	60	<50	160	360	<2	2	390		490	1200	6400	1200	1190	3600					
Reference values ^a		10	1000	50	-	-	10	-	-	-	250	-	-	200	-	-	250					2500
^a Reference values according to Directive 98/83/EC																						
Symbols: ^{*1} : spring; ^{*2} : borehole; ^{*3} : agricultural well; ^{*4} : domestic well																						

2.3 Η σημασία του ψευδάργυρου για τον ανθρώπινο οργανισμό

Τα μέταλλα είναι εξαιρετικά διαδεδομένα χημικά στοιχεία στη φύση και είναι προφανές ότι πολλά από αυτά βρίσκονται και στον ανθρώπινο οργανισμό. Από τα μεταλλικά στοιχεία, άλλα είναι κύρια και

βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις όπως το Ca, P, Cl, K, Na, Mg και άλλα είναι δευτερεύοντα ή ιχνοστοιχεία όπως ο Fe, Zn, Cu, Co. Λαμβάνοντας υπ' όψη τις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεών τους ανάλογα με το φύλο και τη διατροφή και την ηλικία είναι ήδη γνωστές οι μέσες ποσότητες των απαραίτητων μετάλλων στον άνθρωπο. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται πληροφορίες για την περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στο ανθρώπινο σώμα και τις βασικές λειτουργίες τους. Κατά (Ζαχαριάδης, et al., 2015) από (Φουταδάκη, 2023)

Πίνακας 5: Ποσότητες και βιολογικές λειτουργίες ασικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό. (Ζαχαριάδης, et al., 2015)

Χημικό Στοιχείο	Ποσότητα ανά 70 kg	Βιολογική λειτουργία
Fe	4,2 g	Μεταφορά/αποθήκευση οξυγόνου, αντιοξειδωτικό
Si	1,4 g	Άγνωστη χρησιμότητα
Zn	2,3 g	Πολυμεράσες νουκλεϊκών οξέων, συμπαραγόντων ενζύμων
Cu	80 mg	Μεταφορά οξυγόνου, Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις
Mn	15 mg	Συμπαράγων δισμουτάσης κινάσης

2.3.1 Επιπτώσεις στην υγεία

Διάφορα χημικά στοιχεία, τα οποία επιλέγονται βάση των ιδιοτήτων που μπορούν να προσδώσουν στο υλικό (π.χ. αντιμικροβιακή δράση, ανάπλαση ιστών). Τα πιο γνωστά από αυτά που βρίσκουν συχνότερη εφαρμογή από την αρχαιότητα είναι το ασβέστιο, ο σίδηρος, ο άργυρος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και ο άργυρος ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε φαρμακευτικές εφαρμογές είχαν περιορισμένη χρήση, λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων που απαιτούνται για την επαρκή επαφή με βακτηριακά κύτταρα καθώς και λόγω της αντιδραστικότητάς τους με ανιόντα (κυρίως ιόντα χλωρίου) σε υδατικά περιβάλλοντα με μειωμένες αντιμικροβιακές επιδράσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η κύρια χρήση τους να γίνεται με σκευάσματα όπως τα γαλακτώματα.

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς έχουν αποδειχθεί οι αντιμικροβιακές ιδιότητές του, όταν είναι σε σύνθετα αργιλικά υλικά και είναι απαραίτητος για αποτελεσματική επούλωση πληγών. Η αντιφλεγμονώδης δράση του ψευδαργύρου είναι ο λόγος της χρήσης του σε πολλές κοινές φλεγμονώδεις

παθήσεις του δέρματος, όπως ακμή, ροδόχρου ακμή, εκζέματα, έλκη και τραύματα. Είναι το τρίτο ενεργό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία αλγινικών ινών και συγκρίθηκε με αυτές του ασβεστίου και του χαλκού. (Lansdown, et al., 2006)

Ο ψευδάργυρος έχει αντιμικροβιακή και αντιφλεγμονώδη δράση. Έτσι, τα συμπληρώματα ψευδαργύρου διαθέτουν ήπια αντιμικροβιακή δράση και ιδιότητες κατά της μικροχλωρίδας του τραύματος και βοηθούν τον ξενιστικό ανοσοποιητικό σύστημα στην καταπολέμηση των λοιμώξεων. Τα αποτελέσματα της αντιμικροβιακής του δράσης ήταν πολύ ικανοποιητικά με ποσοστό 92,2% έναντι 68,6% του χαλκού και 49,1% του ασβεστίου.

Υπολογίζεται ότι το 17,3% των ανθρώπων παγκοσμίως διατρέχουν κίνδυνο ανεπάρκειας Zn γεγονός που οδηγεί σε εκτιμώμενους ετήσιους θανάτους 433000 παιδιών κάτω των 5 ετών. Η έλλειψη Zn στους ανθρώπους μπορεί να προκαλέσει μειωμένη όρεξη, αναιμία, καθυστέρηση ανάπτυξης, υπογοναδισμός με εξασθενημένη αναπαραγωγική ικανότητα, καταθλιπτική νοητική λειτουργία και σε ορισμένες περιπτώσεις τερατογόνες επιδράσεις. Αυξημένες ποσότητες Zn μπορούν επίσης να αναστείλουν την απορρόφηση Cu και να οδηγήσουν σε συμπτώματα ανεπάρκειας Cu.

Μέσω της τροφικής αλυσίδας ο Zn βιοσυσσωρεύεται με αποτέλεσμα υψηλότερη περιεκτικότητα στο κρέας σε σύγκριση με τα λαχανικά και τα φρούτα. Τέλος, οι υπερβολικά μεγάλες δόσεις ψευδαργύρου οδηγούν σε μία σειρά από συμπτώματα. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν ναυτία, έμετο, ζάλη, κολικούς, πυρετό και διάρροια και εμφανίζονται κυρίως μετά από λήψη 4-8 g ψευδαργύρου. Η λήψη μεγάλων ποσοτήτων Zn μέσω τροφών για μικρό χρονικό διάστημα προκαλούν στομαχικό πόνο, ναυτία και εμετό, ενώ για μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλούν αναιμία και καταστροφές στο πάγκρεας. Αναπνέοντας μεγάλα ποσά ψευδαργύρου (σκόνης ή καπνού) προκαλείται η νόσος «πυρετός ατμού μετάλλου» η οποία επηρεάζει τα πνευμόνια και τη θερμοκρασία του σώματος. (ATSDR, 2015)

Όσον αφορά τον ουσιαστικό ρόλο του ψευδαργύρου στη γονιδιακή έκφραση, στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και στη μεταγωγή σήματος, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι υπάρχει πολύ μεγάλη ποσότητα ψευδαργύρου στην ταχέως αναπαραγόμενη επιδερμίδα. Μία εφαρμογή του ψευδαργύρου, αρκετά διαδεδομένη, είναι η χρήση σαμπουάν πυριθειόνης του ψευδαργύρου για την καταπολέμηση της πιτυρίδας ή της σημσηματορροϊκής δερματίτιδας του τριχωτού της κεφαλής, δερματικές παθήσεις που οδηγούν σε απολέπιση του τριχωτού της κεφαλής με ή χωρίς ερυθθμα. Αυτές οι διαταραχές φαίνεται να σχετίζονται με την παρουσία ζυμομυκήτων του γένους Malassezia. Αρκετές κλινικές μελέτες θα μπορούσαν να δείξουν ότι η πυριθειόνη του ψευδαργύρου μπορεί να επηρεάσει θετικά την πιτυρίδα με την καταστολή της σύνθεσης του DNA και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. (Lansdown, et al., 2006).

Η χρήση του ψευδαργύρου σχετικά με την πρόληψη των δερματικών παθήσεων που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), καθώς ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό πολλών αντηλιακών προϊόντων. Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως φυσικό αντηλιακό που προστατεύει την επιδερμίδα από την ακτινοβολία UVA και UVB, αντανakλώντας, διασκορπίζοντας και απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι λοιπόν σαφές ότι ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την παρασκευή αντηλιακών προϊόντων. Εκτός από τη λειτουργία σαν φυσικό αντηλιακό, τα πειράματα σε ζώα δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος μπορεί να έχει ένα επιπλέον μη φυσικό αποτέλεσμα. Για παράδειγμα η τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου εμπόδισε την ανάπτυξη κυττάρων λόγω ηλιακού εγκαύματος στην επιδερμίδα του ποντικιού, ακόμα και όταν εφαρμόστηκε μετά την ακτινοβολία UVA και UVB στο δοκιμαστικό σωλήνα. Επιπλέον στους ανθρώπινους ινοβλάστες, ο ψευδάργυρος μείωσε τα σπασίματα της αλυσίδας DNA καθώς και την απόπτωση που προκαλείται από την ακτινοβολία UVA1. Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι η ορμόνη ινσουλίνη περιέχει ψευδάργυρο. (Lansdown, et al., 2006).

2.4 Τύποι κοιτασμάτων και ορυκτά του ψευδαργύρου

Τα ορυκτά του μολύβδου και του ψευδαργύρου συνδέονται φυσικά μεταξύ τους. Τα κοιτάσματα ψευδαργύρου βρίσκονται συνήθως σε περιοχές με μεικτά θειούχα κοιτάσματα. Τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες χρυσό, άργυρο, ψευδάργυρο, μαγγάνιο, νικέλιο και κοβάλτιο. Τα βασικά ορυκτά των κοιτασμάτων αυτών είναι ο χαλκοπυρίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο σφαλερίτης. Τα βασικότερα ορυκτά με ψευδάργυρο είναι : Ο Αδαμίτης $Zn_2(AsO_4)(OH)$, ο Αουριχαλκίτης $(Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$, Ο Σμιθσονίτη $ZnCO_3$, ο Σφαλερίτης (ZnS) και ο Ψευδαργυρίτης $((Zn, Mn^{+2})O)$. Κατά (Gilg et al., 2006) από (Moradi & Monhemius, 2011).

Τα κοιτάσματα ψευδαργύρου είναι κοιτάσματα που συνδέονται γενετικά με μαγματικά πετρώματα. Η διαδικασία σχηματισμού των κοιτασμάτων αυτών συνδέεται με την κλασματική κρυστάλλωση και διαφοροποίηση του μάγματος (δηλαδή του τήγματος που βρίσκεται ή προέρχεται από το εσωτερικό της γης και αποτελείται από μοριακές συγκεντρώσεις, μεταλλικά συστατικά, υδρατμούς και άλλα αέρια). Μέσα στο λιωμένο μάγμα μπορεί να αποχωριστεί κάποια μεταλλοφόρα φάση και να δώσει ένα μαγματικό κοιτάσμα. Για παράδειγμα αναφέρεται ο σχηματισμός χρωμίτη από υπερβασικά μάγματα. Με την πρόοδο της κρυστάλλωσης του μάγματος τα πτητικά συστατικά που περιέχονται σ' αυτό συμπυκνώνονται προοδευτικά στο κατάλοιπο που παραμένει, κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης, είτε εκφεύγουν στην

επιφάνεια, οπότε σχηματίζουν ατμιδικά κοιτάσματα (π.χ. θειάφι), είτε οδεύουν αργά μέσα από τις διόδους της μαγματικής μάζας που ήδη στερεοποιήθηκε και σχηματίζουν τα πνευματολυτικά κοιτάσματα ή τα κοιτάσματα πυρομετασώματωσης. Σημαντικά κοιτάσματα σιδήρου, τιτανίου, θειούχων ενώσεων του μολύβδου, ψευδαργύρου και χαλκού σχηματίστηκαν με αυτό τον τρόπο. (Chen, et al., 2013)

Σε πολλές περιπτώσεις, φορείς συγκέντρωσης και αποκομιδής των περιεχόμενων στο μάγμα χρήσιμων μεταλλικών στοιχείων και ενώσεων είναι τα υγρά θερμά διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά διεισδύουν μέσα από τις διάφορες ασυνέχειες του στερεοποιημένου τμήματος του πλουτωνίτη και κάτω από ειδικές φυσικοχημικές συνθήκες αποθέτουν το φορτίο τους σχηματίζοντας τα λεγόμενα υδροθερμικά κοιτάσματα, στα οποία ανήκουν τα κυριότερα μεταλλοφόρα κοιτάσματα μολύβδου, ψευδαργύρου, χαλκού, χρυσού, αργύρου, μολυβδαινίου, αντιμονίου, ουρανίου, βισμούθιου, καδμίου και ινδίου.

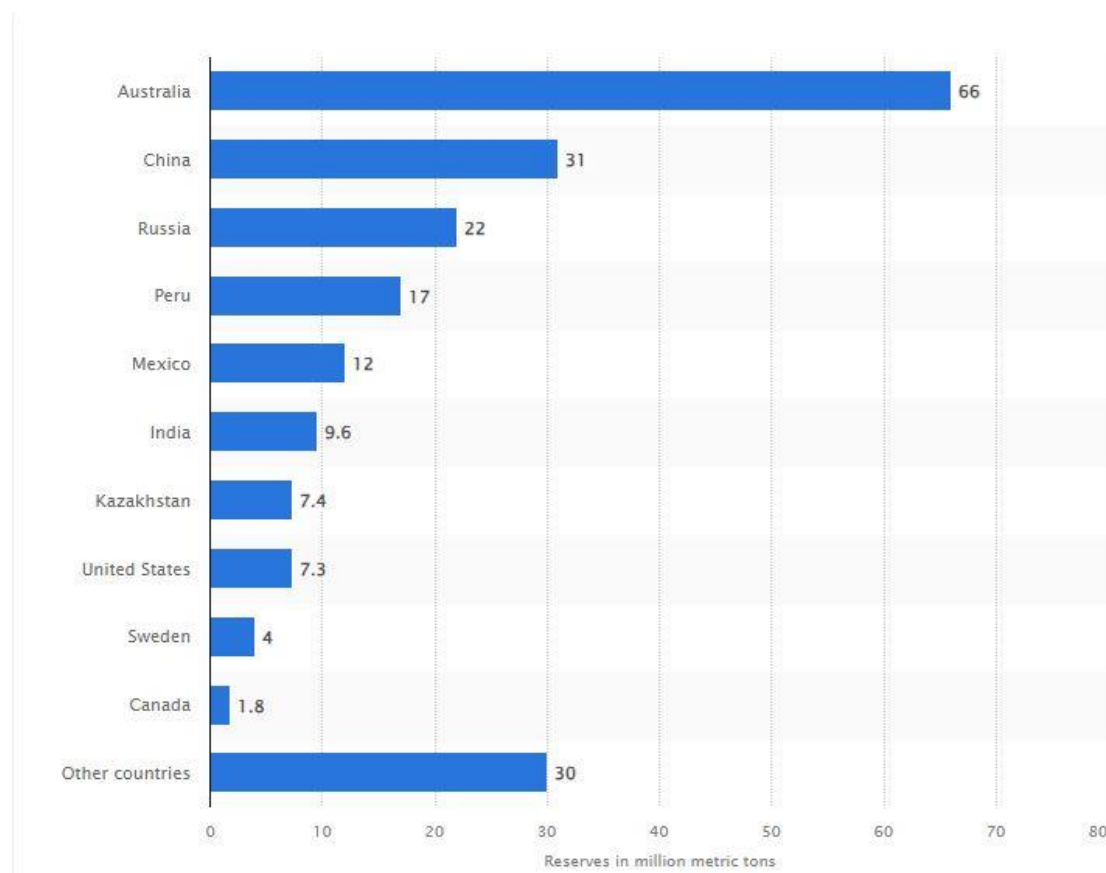
Μια άλλη κατηγορία κοιτασμάτων είναι τα μεταμορφωσιγενή και μεταμορφωμένα κοιτάσματα. Σε αυτόν τον τύπο κοιτασμάτων τα ορυκτολογικά συστατικά των πετρωμάτων, όταν βρίσκονται κάτω από ιδιαίτερες (συνήθως υψηλές) συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και με τη βοήθεια πολλές φορές μικρής ποσότητας νερού και διοξειδίου του άνθρακα, αποκρυσταλλώνονται και μπορούν να δώσουν χρήσιμες συγκεντρώσεις ορυκτών πρώτων υλών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλά σημαντικά κοιτάσματα όπως πχ. μαρμάρων, σμύριδας, μολύβδου, ψευδαργύρου, γραφίτη, αμιάντου και τάλκη. (Kabata-Pendias, 1992)

2.5 Παγκόσμια Αποθέματα – Οικονομική σημασία

Βάση των πολλών εφαρμογών του ψευδαργύρου αναδεικνύεται η σημαντική οικονομική απόδοση που προκύπτει από την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων του σε παγκόσμιο επίπεδο. Ο ψευδάργυρος αποτελεί βασικό εξαγωγικό μέταλλο πολλών ανεπτυγμένων οικονομιών όπως η Κίνα, οι Η.Π.Α. και ο Καναδάς. Συμβάλλει θετικά στο ετήσιο ακαθάριστο εγχώριο προϊόν καθώς τα παράγωγα και οι εφαρμογές του είναι ευρέως διαδεδομένα σε βιομηχανικό, ιατρικό και αγροκτηνοτροφικό επίπεδο. Η παγκόσμια συνεισφορά στην οικονομία εκτιμάται ότι ξεπερνά τα 40 δις €. Αρκετές μεταλλευτικές εταιρίες επεκτείνονται στην εξόρυξη ψευδαργύρου σε παγκόσμιο επίπεδο καθώς το μέταλλο είναι άφθονο στο περιβάλλον. Μία

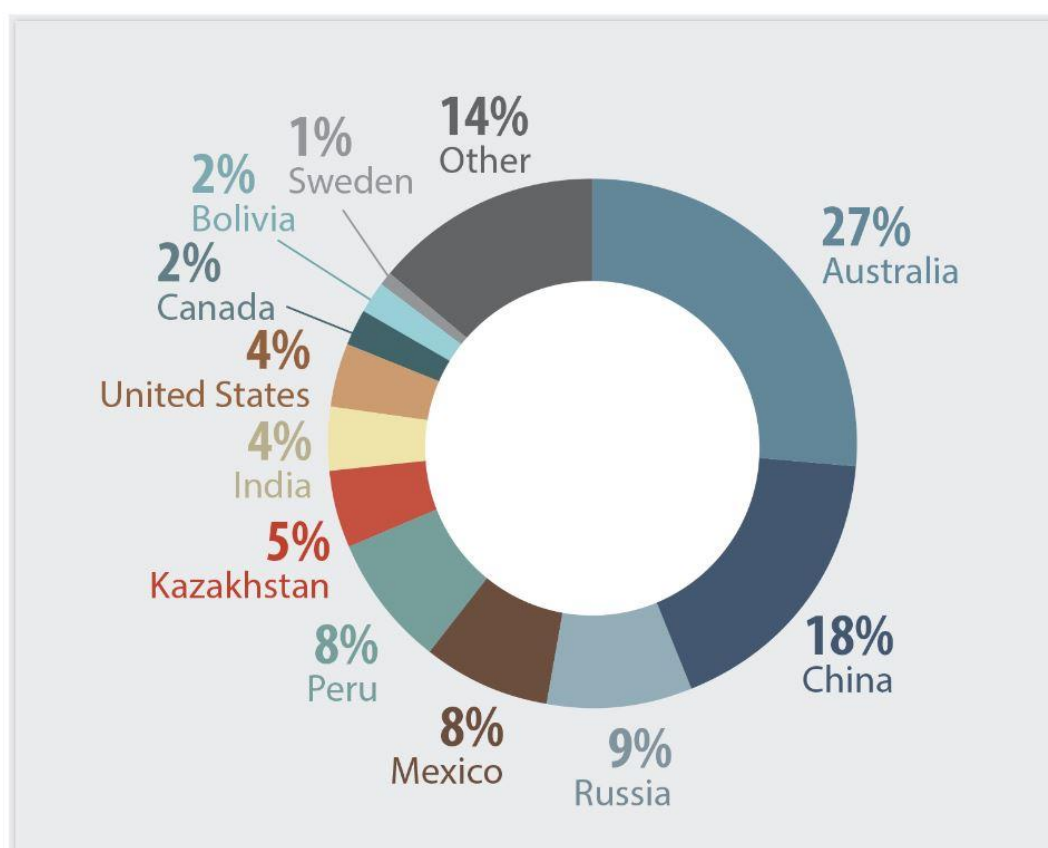
τέτοια παραγωγική διαδικασία σε Ελλαδικό επίπεδο είναι τα μεταλλεία της Βορειοανατολικής Χαλκιδικής που παράγουν 20000 τόνους ετησίως (2023). Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο που απαντάται σχεδόν σε όλες τις Ηπείρους του πλανήτη. Τα βασικότερα κοιτάσματα καταγράφονται στην Αυστραλία, την Κίνα και την Ρωσία. Μαζί με το Περού και την Ινδία αυτή η πεντάδα χωρών παράγει το 65% του εξορυγμένου ψευδαργύρου παγκοσμίως. Είναι εμφανές ότι οι χώρες με τα μεγαλύτερα κοιτάσματα είναι και αυτές με την μεγαλύτερη παραγωγή ψευδαργύρου γεγονός που δεν παρατηρείται σε όλα τα μέταλλα και της περιοχές της Γης. (Canada, χ.χ.)

Πίνακας 6: Αποδεδειγμένα κοιτάσματα ψευδαργύρου ανά χώρα σε εκατομμύρια τόνους (2022) natural-resources.canada.ca.



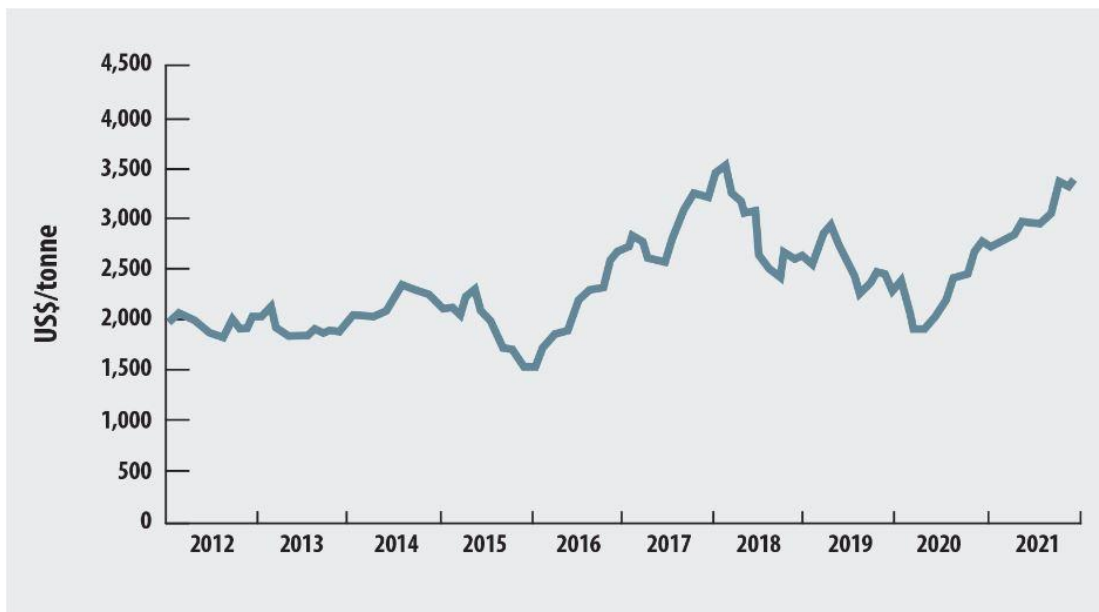
Πίνακας 7: Παραγωγή ψευδαργύρου ανά χώρα (2022) Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά. (Canada, χ.χ.)

Ranking	Country	Thousand tonnes	Percentage of total
1	China	4,200	32.6%
2	Peru	1,600	12.4%
3	Australia	1,300	10.1%
4	India	810	6.3%
5	United States	740	5.7%
6	Mexico	720	5.6%
7	Bolivia	490	3.8%
8	Canada	310	2.4%
9	Russia	280	2.2%
10	Sweden	230	1.8%
11	Kazakhstan	220	1.7%
-	Other countries	2,000	15.5%
Total		12,900	100.0%



Εικόνα 3: Παγκόσμια αποδεδειγμένα κοιτάσματα ψευδαργύρου (Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά, 2021).

Πίνακας 8: Διακύμανση τιμής ψευδαργύρου (Στοιχεία 2021 Υπουργείο Ανάπτυξης του Καναδά).



Κεφάλαιο 3 : Θερμομεταλλικά και γεωλογικά στοιχεία

3.1 Φλοιός και μανδύας της Γης

Η Γη δομείται από τρεις στοιβάδες που ονομάστηκαν φλοιός (crust), μανδύας (mantle) και πυρήνας (core). Οι τρεις αυτές στοιβάδες ορίστηκαν από την ύπαρξη δύο ασυνεχειών. Η πρώτη από τις δύο ασυνέχειες η οποία χωρίζει το στερεό φλοιό από τον μανδύα της Γης ονομάστηκε ασυνέχεια Mohorovicic. Το μέσο βάθος στο οποίο έχει παρατηρηθεί κάτω από τις ηπείρους η ύπαρξη αυτής της ασυνέχειας είναι 35 km. Η δεύτερη σημαντικότερη ασυνέχεια το γεωφυσικό όριο του μανδύα και του πυρήνα της Γης και ονομάζεται ασυνέχεια Gutenberg. Το βάθος στο οποίο παρατηρήθηκε η ασυνέχεια Gutenberg είναι 2900 km. Το ανώτερο τμήμα του φλοιού αποτελείται από ιζημάτα και ιζηματογενή πετρώματα, στη συνέχεια βρίσκεται ένα στρώμα γρανιτοειδούς σύστασης (όξινης σύστασης πετρώματα) και το κατώτερο μέρος του φλοιού αποτελείται από βασαλτικά πετρώματα (βασικής σύστασης πετρώματα).

3.2 Γεωθερμική βαθμίδα και κινήσεις υδάτων

Η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης είναι γύρω στους 20°C. Μέχρι το βάθος των 20-25 μέτρων η θερμοκρασία των γεωλογικών στρωμάτων παρουσιάζει μεταβολές διότι επηρεάζεται από την ηλιακή ακτινοβολία και από τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της Γης. Στο βάθος όπου η θερμοκρασία επηρεάζεται από την θερμότητα της ηλιακής ακτινοβολίας ορίστηκε σαν το όριο των θερμομεταλλικών αλλοιώσεων. Το όριο αυτό καθορίζει μία νοητή επιφάνεια της οποίας όλα τα σημεία έχουν σε όλη τη διάρκεια του έτους σταθερή και αμετάβλητη θερμοκρασία ίση με την μέση ετήσια θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης. Κάτω από το όριο αυτό η θερμοκρασία αυξάνει σε συνάρτηση με το βάθος. Το βάθος το απαιτούμενο για να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 1°C καλείται γεωθερμική βαθμίδα.

Η γεωθερμική βαθμίδα εξαρτάται και επηρεάζεται :

1. Από την διάταξη των γεωλογικών στρωμάτων
2. Από τη φύση και τον τεκτονισμό των πετρωμάτων
3. Από την παρουσία ραδιενεργών ορυκτών
4. Από την θερμική αγωγιμότητα
5. Από χημικές (για παράδειγμα οξειδωτικές αντιδράσεις)
6. Από το βάθος μιας θερμικής πηγής για παράδειγμα από το βάθος μέσα στον στερεό φλοιό ενός μαγματικού θύλακα.

Η θερμοκρασία ανέρχεται κατά 1°C κάθε 33 μέτρα βάθος. Η τιμή της γεωθερμικής βαθμίδας είναι αισθητά μικρότερη δηλαδή 5-10 μέτρα σε ηφαιστειογενείς, σε λιθανθρακοφόρες και πετρελαιοφόρες περιοχές καθώς επίσης σε περιοχές μεταλλικών συγκεντρώσεων. Αντίθετα σε περιοχές στις οποίες κυριαρχούν γρανιτικές μάζες, γνεύσιοι, μάρμαρα και μεταμορφωμένα πετρώματα η γεωθερμική βαθμίδα παίρνει τιμές 60-80 μέτρα ή μεγαλύτερες. Η γεωθερμική βαθμίδα δεν γίνεται να ακολουθεί τον γενικό κανόνα των 33m/°C καθώς τότε η Γη θα είχε πυρήνα με θερμοκρασία 200000°C. Η πραγματικότητα είναι ότι η γεωθερμική βαθμίδα συνεχώς μεγαλώνει και τελικά στο κέντρο της Γης θεωρείται ότι η θερμοκρασία είναι 5000°C. Να σημειωθεί ότι οι νοητές επιφάνειες στις οποίες η θερμοκρασία έχει την ίδια τιμή καλούνται γεωισόθερμες επιφάνειες.

Η θερμότητα των θερμομεταλλικών υδάτων, οφείλεται σε μια ή περισσότερες από τις παρακάτω αιτίες.

1. *Γηγενή θερμότητα.* Το νερό ζεσταίνεται λόγω γεωθερμικής βαθμίδας που επικρατεί στο εσωτερικό της γης.
2. *Χημικές αντιδράσεις.* Οι εξώθερμες αντιδράσεις, όπως οι αντιδράσεις οξείδωσης, εκλύουν θερμότητα στο περιβάλλον το οποίο λαμβάνουν χώρα, δηλαδή τα πετρώματα ή το νερό.
3. *Παρουσία ατμών.* Η ανάμιξη νερού που φτάνει σε μεγάλο βάθος με ζεστούς ή υπέρθερμους υδρατμούς, σπανιότερα με CO₂ που προέρχεται από μεγάλο βάθος, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού.
4. *Ραδιενέργεια.* Η διάσπαση ραδιενεργών ισοτόπων Ουρανίου, Θωρίου και Καλίου προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, οπότε και του περιεχόμενου νερού.
5. *Παρουσία νεαρού νερού.* Το νεαρό νερό επειδή προέρχεται από μεγάλα βάθη έχει αυξημένη θερμοκρασία. Όταν αναμιγνύεται με μετεωρικό νερό, τότε αυξάνεται και η θερμοκρασία του τελευταίου.
6. *Προέλευση του νερού.* Όταν το νερό έχει μαγματική προέλευση έχει πρωτογενώς υψηλή θερμοκρασία.

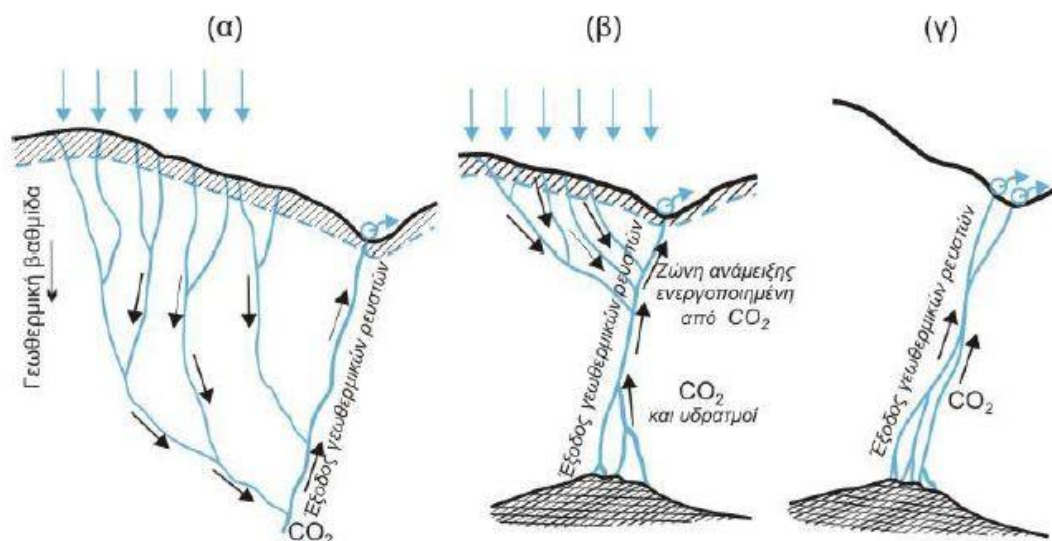
3.2.1 Προέλευση θερμομεταλλικών πηγών

Τα θερμομεταλλικά νερά ανάλογα την προέλευση τους διακρίνονται σε:

1. *Γεωθερμικά νερά*
Πρόκειται για γεωθερμικά νερά, τα οποία φτάνουν στην επιφάνεια με το μηχανισμό των γεωθερμικών ρευστών. Έχουν κυρίως μετεωρική προέλευση, κατά την πορεία τους προς το βάθος είναι δυνατόν να αναμιγνύονται με μαγματικό ή νεαρό νερό. Η μεταλλικότητα τους εξαρτάται από τα πετρώματα που διαπερνούν κατά τη πορεία τους στο υπέδαφος. Η θερμοκρασία τους ελαττώνεται καθώς ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, διότι αναμιγνύονται με νερά υδροφόρων χαμηλής θερμοκρασίας. Τα γεωθερμικά νερά ανάλογα το βάθος διακρίνονται σε φρεάτια ή αρτεσιανά μικρού βάθους, σε αρτεσιανά μεγάλου βάθους και αρτεσιανά ενδιάμεσου βάθους. Τα φρεάτια ή αρτεσιανά μικρού βάθους παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία, ανάλογα τις επιτόπου συνθήκες. Επίσης ο κύκλος τους είναι παρόμοιος με τον κύκλο των νερών των υδροφόρων συστημάτων. Τα αρτεσιανά νερά μεγάλου βάθους έχουν υψηλή θερμοκρασία και προέρχονται από βάθος ίσο ή μεγαλύτερο από 1000m. Τα αρτεσιανά νερά ενδιάμεσου βάθους είναι νερά με ενδιάμεσο χαρακτήρα ανάμεσα στα κρύα και θερμομεταλλικά νερά.
2. *Ενδογενή ή νεαρά νερά*
Είναι νερά μαγματικής προέλευσης, που προέρχονται από το μανδύα. Χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη περιεκτικότητα σε CO₂.
3. *Συγγενετικά ή απολιθωμένα νερά*
Τα νερά αυτά είναι πολύ υψηλής μεταλλικότητας. Πρόκειται για θαλασσινό νερό που εγκλωβίστηκε στα ιζήματα, κατά την περίοδο της δημιουργίας τους και παρασύρθηκε μεταγενέστερα σε ένα σύστημα κυκλοφορίας μετεωρικών νερών.

4. Νερά ανάμικτα

Τα ανάμικτα θερμομεταλλικά νερά προέρχονται από ανάμιξη νερών των προηγούμενων κατηγοριών. Τα θερμομεταλλικά αποτελούν γεωθερμικά ρευστά με κυρίως μετεωρική προέλευση, με μικρά ποσοστά νεαρών ή συγγενετικών νερών. Κατά (Ζαχαριάδης, et al., 2015) από (Πουσουλίδης, 2020).



Εικόνα 4: Θερμή πηγή με μετεωρικό νερό α), με μετεωρικό και << νεαρό >> νερό β), και με <<νεαρό >> νερό γ), (κατά Castany G., 1968, (Πουσουλίδης, 2020))

3.2.2 Υδροθερμικές δραστηριότητες ως μέσο μεταφοράς του ψευδαργύρου

Οι έντονες υδροθερμικές δραστηριότητες των ενεργών ηφαιστειών είναι ορατές στην επιφάνεια της Γης με τη μορφή φουμαρόλων, θερμών πηγών και εμφανίσεις ορυκτών. Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ιαματικές πηγές κοντά σε ενεργά ηφαίστεια καθώς δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την γεωθερμία της περιοχής. Οι αλλαγές στη χημική σύσταση των θερμικών πηγών μπορεί να είναι ένα ακριβές εργαλείο για την πρόβλεψη ηφαιστειακών δραστηριοτήτων. Επιπλέον, τα ιαματικά νερά διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην παγκόσμια ανακύκλωση των χημικών στοιχείων. Τα μετεωρικά νερά, τα θαλάσσια ύδατα, οι ατμοί και τα μαγματικά ρευστά σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ευνοούν την αποδέσμευση μετάλλων και κατιόντων. Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν σε μια μεγάλη ροή στοιχείων προς τον ωκεανό (Chen, et al., 2013). Η μελέτη της υδροθερμίας σε ηφαιστειακές περιοχές είναι σημαντική για την αξιολόγηση των θερμομεταλλικών πηγών.

Τα ισότοπα ψευδαργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες. Ο Zn είναι ένα μεταβατικό μέταλλο που είναι πτητικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό

εμπλουτίζεται σε αέρια, αερολύματα και συμπυκνώματα κοντά σε ηφαιστειακά συστήματα (Cloquet, et al., 2008). Η ετήσια παγκόσμια ηφαιστειακή ροή του Zn είναι περίπου 6500 τόνοι/έτος. Ωστόσο, η συμπεριφορά του Zn σε υδροθερμικά συστήματα είναι διαφορετική καθώς σε κάποιες περιπτώσεις έχει μεγάλη κινητικότητα όπως το Na ενώ σε άλλες περιπτώσεις εμφανίζει μικρή κινητικότητα όπως το Al. Για την μέτρηση του ψευδαργύρου απαιτούνται μεγάλοι όγκοι νερού για να ανακτηθούν επαρκείς ποσότητες λόγω της μικρής περιεκτικότητάς του στο υδροθερμικό νερό. (Brombach, et al., 2000)

3.3 Θερμομεταλλικές και ιαματικές πηγές

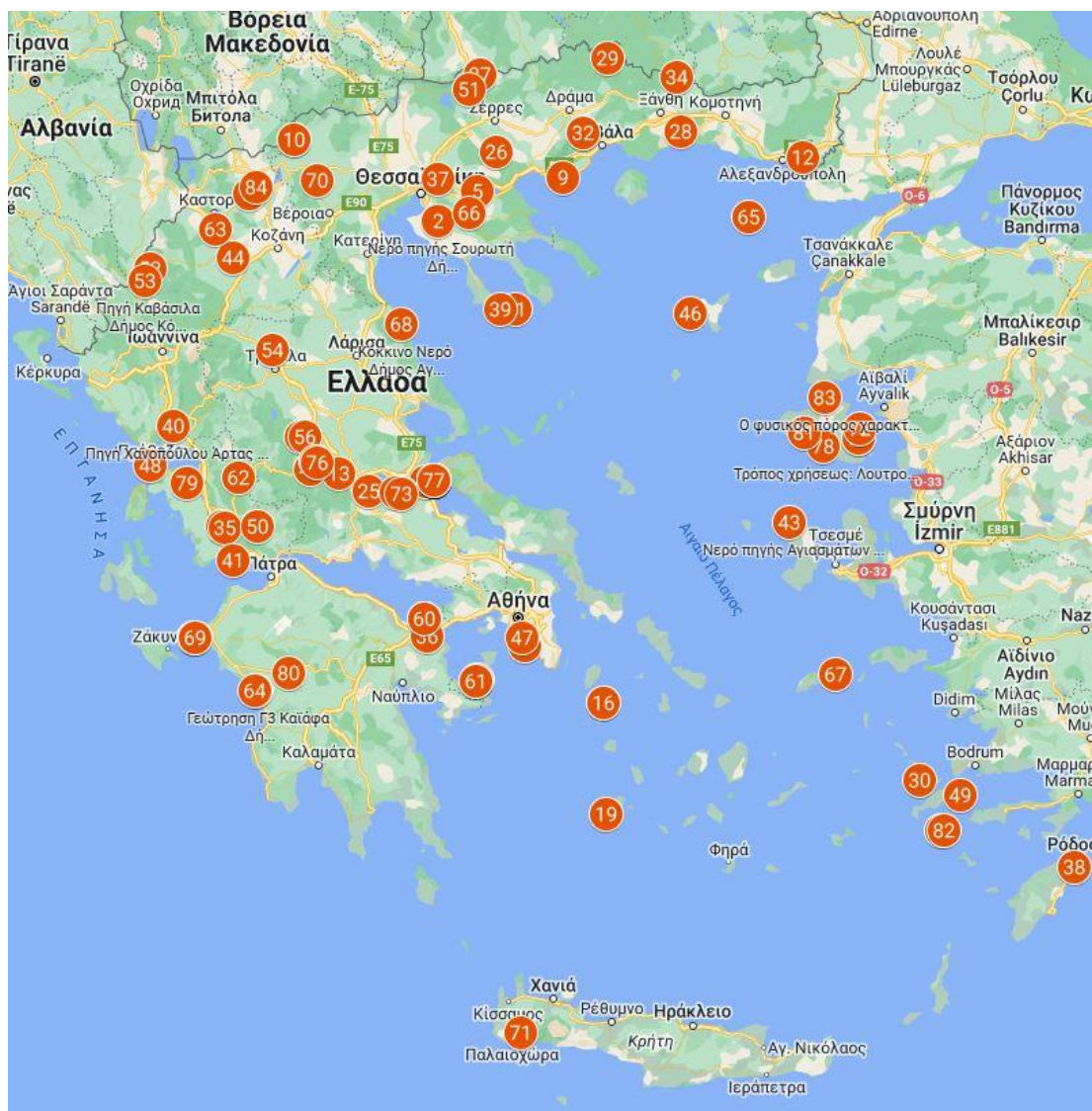
Η Ελλάδα, όπως και πολλές άλλες μεσογειακές χώρες είναι πλούσιες σε ιαματικά νερά. Αυτός ο πλούτος οφείλεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος αυτής της χώρας βρίσκεται σε μια περιοχή γεωδυναμικά ενεργή. Οι οροσειρές και τα ενεργά συστήματα ρηγμάτων επιτρέπουν την κατακρήμνιση, την κυκλοφορία και την ταχεία άνοδο των μετεωρικών υδάτων που προέρχονται από το υπέδαφος. Οι τεκτονικές κινήσεις στην ανατολική μεσόγειο είναι βασικό στοιχείο για την δημιουργία γεωθερμικών πεδίων. Για την ακρίβεια χρειάζεται να υπάρχουν θετικές ανωμαλίες θερμότητας σε συνδυασμό με την κίνηση του φλοιού που προκαλείται από τις μεταβολές της αφρικανικής πλάκας προς τα βόρεια δηλαδή προς την Ευρασιατική πλάκα. Αυτές οι διεργασίες που χρονολογούνται από τα τέλη του Μεσοζωικού, έχουν δημιουργήσει πολλά ρήγματα τα οποία λειτουργούν ως οδοί των θερμομεταλλικών ρευστών προς την επιφάνεια για την τροφοδοσία των θερμομεταλλικών πεδίων. Το πιο σύνηθες γεωθερμικό πεδίο ή γεωθερμική πηγή αποτελείται από τρία κύρια μέρη: μία πηγή θερμότητας, έναν ταμιευτήρα και τα γεωθερμικά ρευστά.

Οι θερμομεταλλικές πηγές εντοπίζονται είτε σε αναγνωρισμένα γεωθερμικά πεδία είτε σε περιοχές έξω από αυτά. Είναι εμφανές ότι οι περιοχές που εμφανίζουν αξιόλογο θερμομεταλλικό και ιαματικό ενδιαφέρον μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις γεωγραφικές περιφέρειες. Αυτές είναι η Στερεά Ελλάδα η Μακεδονία με ένα τμήμα της παράλιας Θράκης και η Κρήτη με κάποια νησιά του ανατολικού Αιγαίου. Ο όρος γεωθερμικό πεδίο είναι ο ενιαίος μεταλλευτικός χώρος μέσα στον οποίο εντοπίζεται αυτοτελές γεωθερμικό δυναμικό. Ενώ Γεωθερμικό δυναμικό είναι το σύνολο των γηγενών φυσικών θερμών ρευστών,

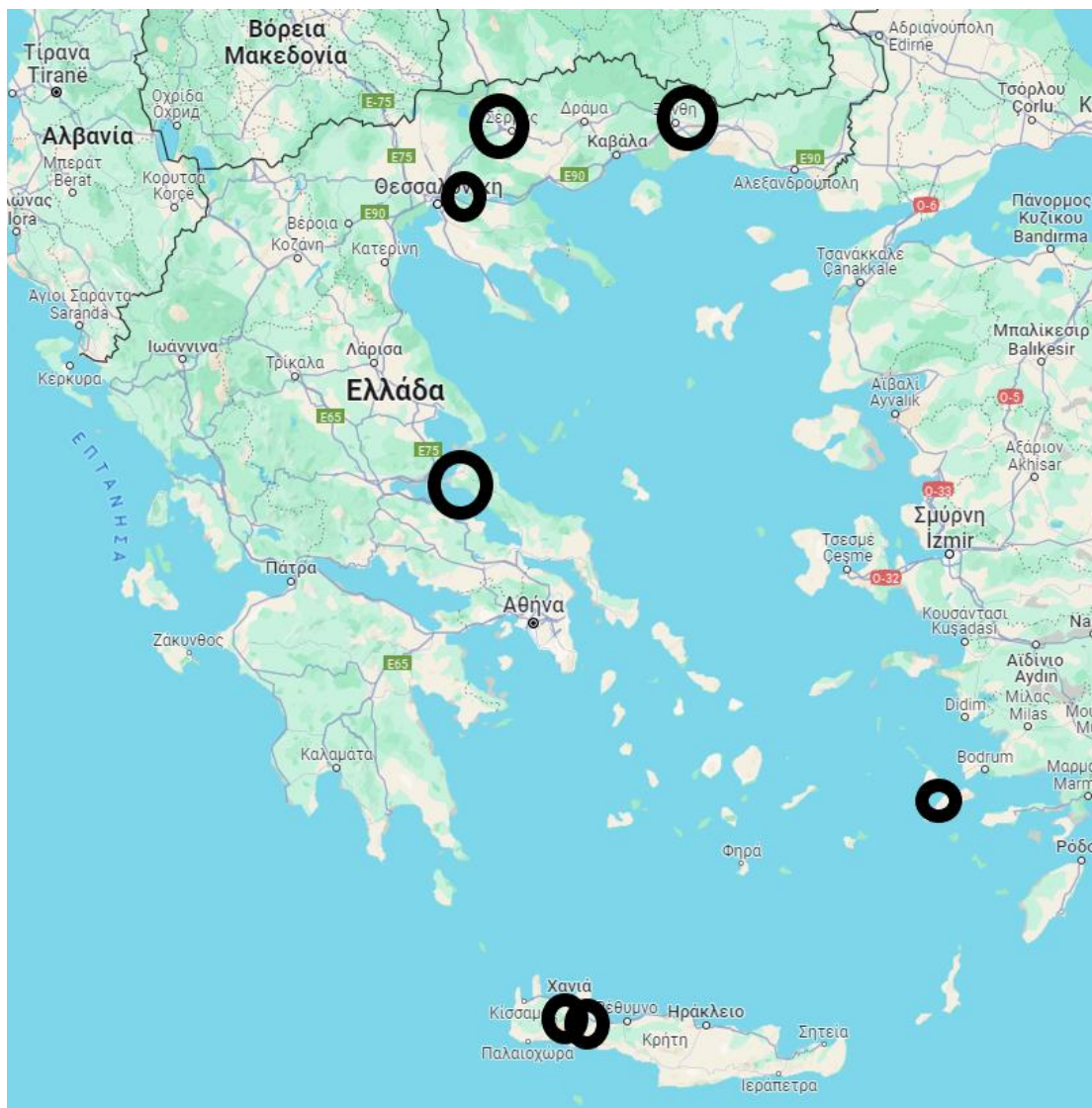
ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- 1η φάση χαρακτηρισμού (2005)
- Αναθεωρημένα της 1ης φάσης
- ◆ 2η φάση χαρακτηρισμού (μετά το 2005)

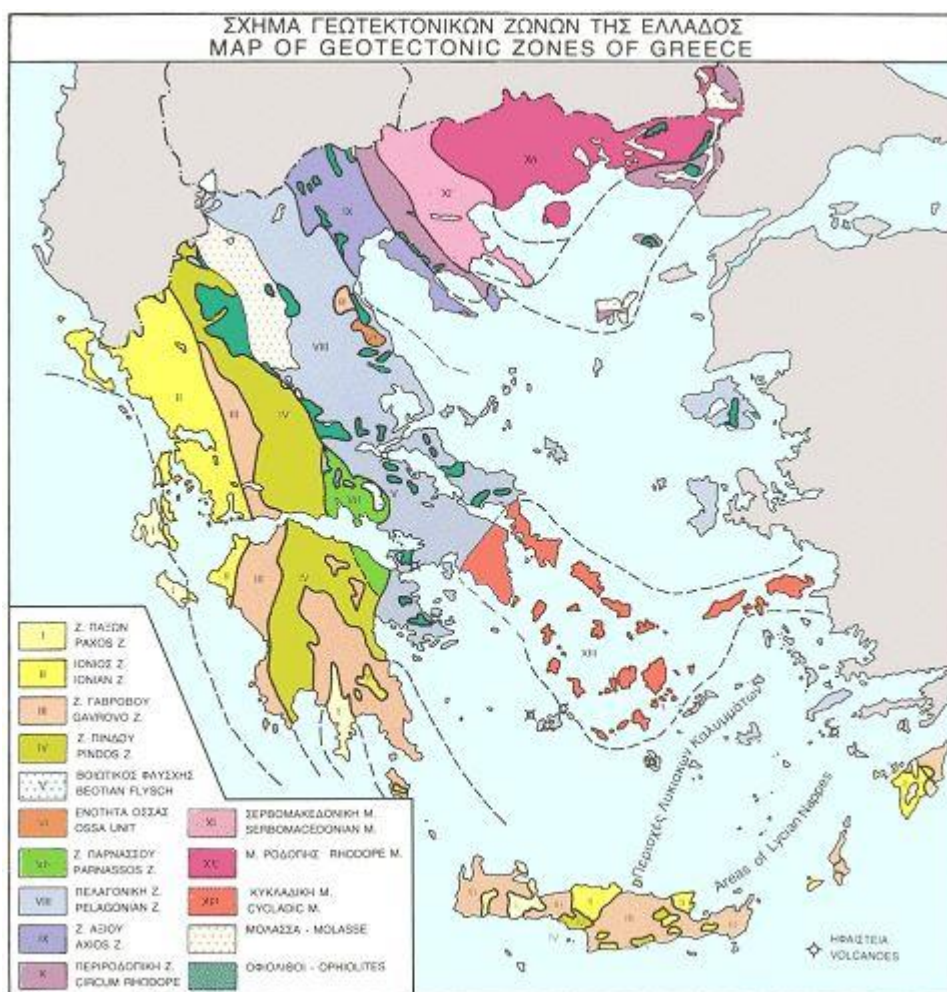
{ 40 }



Εικόνα 6: Χάρτης των αναγνωρισμένων θερμομεταλλικών πηγών της Ελλάδας (Ελληνικό Υπουργείο Τουρισμού).



Εικόνα 7: Αποτύπωση σημείων με Zn στην Ελληνική επικράτεια.



Εικόνα 8: Γεωτεκτονικός Χάρτης της Ελλάδος. (Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, χ.χ.)

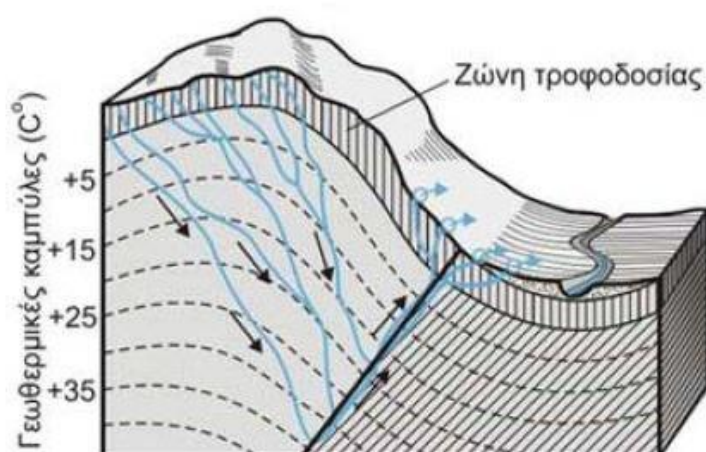
Ως θερμομεταλλικές πηγές αναγνωρίζονται τα σημεία εκείνα του φλοιού της Γης τα οποία σε όλη την διάρκεια του έτους έχουν μια μετρήσιμη παροχή υδροθερμικού ύδατος που έχει τουλάχιστον ένα από τα παρακάτω κριτήρια.

1. Τα θερμομεταλλικά ύδατα χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία έχουν συγκέντρωση συνολικών διαλυμένων αλάτων (TDS) μεγαλύτερη από 1000 mg/L
2. Η θερμοκρασία μεγαλύτερη από την μέση ετήσια του αέρα στην επιφάνεια της Γης στην υπό μελέτη περιοχή.
3. Τα ύδατα πρέπει να περιέχουν πάνω από 1 g/L διττανθρακικού νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου, χλωριούχα και άλλα θειικά άλατα ή ιοντικά συστατικά με σημαντικές επιδράσεις στην υγεία.
4. Ο σίδηρος θα πρέπει να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από ($Fe > 10 \text{ mg/L}$).
5. Το ιώδιο να βρίσκεται σε ελάχιστη περιεκτικότητα 1 mg/L.
6. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) να βρίσκεται σε τιμή μεγαλύτερη από 1 g/L.

7. Το υδρόθειο (H_2S) να εντοπίζεται σε ποσότητα μεγαλύτερη των 1 mg/L . (Γαραντζιώτη, 2020).

Μία υποκατηγορία των θερμομεταλλικών πηγών που είναι ευρέως γνωστή στο κοινό είναι οι ιαματικές πηγές. Οι ιαματικές ιδιότητες των πηγών αποδεδειγμένα έχουν θεραπευτική ικανότητα σε μία σειρά από παθήσεις, γεγονός που έχει τεκμηριωθεί από την ιατρική κοινότητα σε παγκόσμιο επίπεδο. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ιαματική ιδιότητα των πηγών αναγνωρίζεται και από την αρχαιότητα.

Οι θερμομεταλλικές πηγές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία τους σε ψυχρές ή ακρατοπηγές ($T < 20^\circ\text{C}$), σε υπόθερμες ($20^\circ\text{C} < T < 34^\circ\text{C}$), μεσόθερμες ($34^\circ\text{C} < T < 38^\circ\text{C}$) και υπέρθερμες ($T > 38^\circ\text{C}$). Συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των πηγών όπως ειδική αγωγιμότητα, η αλατότητα και η περιεκτικότητα σε μέταλλα κατηγοριοποιούν τις πηγές ακόμα περισσότερο σε σχέση με την ίαση των ανάλογων παθήσεων. Οι θερμομεταλλικές πηγές συνήθως έχουν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων αερίων με συνηθέστερα τα CO_2 , CH_4 , H_2S όπου σε συνδυασμό με επιπλέον ιχνοστοιχεία δίνουν έναν ιαματικό χαρακτήρα στις πηγές. Όλα τα νερά των πηγών είναι ελαφρώς όξινα και έχουν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. (Ασπρούδη, 2019)



Εικόνα 9: Δημιουργία θερμής πηγής από τη δράση ρήγματος. (Πουσουλίδης, 2020).

Διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες θερμομεταλλικών πηγών σε σχέση με τη θέση της πηγής και τις ρηξιγενείς δομές. Οι κατηγορίες είναι:

1. Παράκτιες θερμές πηγές.

2. Πηγές που εμφανίζονται απευθείας στο ρήγμα σε διασταυρούμενα ρήγματα, χωρίς τη μεσολάβηση χαλαρών ιζημάτων.
3. Πηγές που εμφανίζονται στη διασταύρωση ρηγμάτων διαμέσου τριτογενών και τεταρτογενών αποθέσεων.
4. Πηγές που εμφανίζονται σε διαδοχικές θέσεις ρηγμάτων σε τριτογενείς και τεταρτογενείς αποθέσεις, με χρονικές μεταβολές του υδραυλικού φορτίου του θερμομεταλλικού νερού. (Πουσουλίδης, 2020)

3.3.1. Ποιότητα θερμομεταλλικού ύδατος και μορφές θεραπείας του ανθρώπινου σώματος

Η θεραπευτική αξία των ιαματικών πηγών είναι ευρέως αποδεκτή από την επιστημονική κοινότητα. Πολλές και διαφορετικές παθήσεις του ανθρώπινου σώματος μπορούν να αντιμετωπιστούν ή να περιοριστεί η εξάπλωσή τους με συστηματική λουτροθεραπεία ή ποσιθεραπεία. Τα μεταλλικά στοιχεία, τα χλωριόντα και τα υπόλοιπα χρήσιμα συστατικά που περιέχουν τα θερμομεταλλικά ύδατα εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα:

A) Από ασυνέχειες του δέρματος όπως για παράδειγμα πόροι, μύτη, αυτιά ή ακόμα και πληγές.

B) Μέσω της κατάποσης

Οι ιαματικές πηγές είναι φυσικές αναβλύσεις υδάτων που ανάλογα με τους φυσικούς και χημικούς παράγοντες προσφέρουν την δυνατότητα ίασης διαφόρων παθήσεων. Πιο συγκεκριμένα για τις πηγές που περιέχουν ψευδάργυρο, έχει αποδειχθεί ότι βοηθού στην καταπολέμηση των συμπτωμάτων διαφόρων δερματικών παθήσεων. Ανάλογα με την πάθηση και την καταλληλότητα των υδάτων συστήνεται χρήση εξωτερική μέσω της εμβάπτισης ή εσωτερική μέσω της κατάποσης. (*Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 19 Ιουλίου 2017. Issue 2459)

Σημαντική επίδραση παρουσιάζει η θερμοκρασία που δημιουργεί καλύτερη αιμάτωση αλλά και η υδροστατική πίεση των πηγών. Τα ύδατα εμπλουτίζονται σύμφωνα με τον κύκλο του

νερού, κατά την πορεία τους στο υπέδαφος, και μεταφέρουν όλα τα σημαντικά συστατικά ανάλογα με την πορεία τους.

Τα ύδατα που θα μελετηθούν αποτελούν γεωθερμικά ρευστά κυρίως μετεωρικής ή μαγματικής προέλευσης χωρίς όμως να αποκλείεται η εμφάνιση νεαρών και συγγενετικών υδάτων. Στη μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Γεωλογικά - υδροχημικά χαρακτηριστικά του νερού και κατασκευές που σχετίζονται με τη χρήση του σε Ασκληπιεία του Ελλαδικού χώρου» (Γαραντζιώτη Παρασκευή, 2020) αναφέρεται ότι η ποιότητα των θερμομεταλλικών υδάτων για θεραπευτική χρήση καθορίζεται από τις παρακάτω φυσικοχημικές ιδιότητες:

- 1) Θερμοκρασία: $23-26^{\circ}\text{C}$ = υπόθερμα, $36-42^{\circ}\text{C}$ = μεσόθερμα και $T > 42^{\circ}\text{C}$ = υπέρθερμα νερά.
- 2) Αλατότητα: ή πιο συγκεκριμένα σε ιατρικό πλαίσιο, τονικότητα ή οσμωτικότητα. ($< 320 \text{ mOsm}$) υποτονική, ($320-330 \text{ mOsm}$) ισοτονική και ($> 330 \text{ mOsm}$) υπερτονικά νερά (Dyson, 1978).
- 3) Αλκαλικότητα: ($\text{pH} = 7-8$) αδύναμα βασικά ύδατα, ($\text{pH} = 8-11$) βασικά ύδατα και ($\text{pH} > 11$) έντονα βασικά ύδατα.
- 4) Οξύτητα: ($\text{pH} = 6-6,9$) αδύναμα όξινα νερά, ($\text{pH} = 3-6$) όξινα νερά και ($\text{pH} < 3$) ισχυρά όξινα νερά. Κατά (Γαραντζιώτη, 2020) από (Φουταδάκη, 2023).

Είναι εμφανές ότι δεν είναι όλες οι θερμομεταλλικές πηγές κατάλληλες για ποσιθεραπεία ή λουτροθεραπεία, αυτό συμβαίνει διότι ένας ή το σύνολο των φυσικοχημικών παραγόντων είναι μη συμβατοί με την αντοχή του ανθρώπινου σώματος. Για παράδειγμα, υπέρθερμα ύδατα ή απαγορευτικές συγκεντρώσεις μετάλλων είναι δύο βασικοί παράγοντες που δεν επιτρέπουν την λουτροθεραπεία και την ποσιθεραπεία. (Μπαλή, 2016)

3.4 Θερμομεταλλικές πηγές με ψευδάργυρο

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα γίνει μια αναφορά πηγών από τον Ελλαδικό χώρο οι οποίες περιέχουν μετρήσιμες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου. Από τις αναγνωρισμένες θερμομεταλλικές πηγές ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνόλου έχει ψευδάργυρο. Με την καταγραφή των πηγών που περιέχουν ψευδάργυρο θα γίνει μια προσπάθεια ταξινόμησης και εντοπισμού των κοινών χαρακτηριστικών που εμφανίζονται σε κάθε περιοχή. Αυτό έχει ως

σκοπό την ταυτοποίηση εκείνων των γεωλογικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που επαναλαμβάνονται σε πηγές που το υπό μελέτη στοιχείο. Θα αναζητηθούν χαρακτηριστικά όπως το Ph, η θερμοκρασία, η τοποθεσία, οι συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων αλλά και το γεωλογικό ύψος της ευρύτερης περιοχής. Για την διαδικασία αυτή θα είναι αναγκαίο να ληφθεί υπ' όψη το γεγονός ότι κάθε θερμομεταλλική πηγή μπορεί να έχει πεπερασμένη διάρκεια ζωής. Αυτό συμβαίνει διότι οι γεωλογικές διεργασίες δεν σταματούν ποτέ και μπορούν έτσι να επηρεάσουν και τα χαρακτηριστικά των πηγών. Οι πηγές που αναλύονται παρακάτω συγκεντρώνουν επιστημονικό και τουριστικό ενδιαφέρον. Το γεγονός αυτό θέτει τις κατάλληλες βάσεις και για την οικονομική ευημερία των ευρύτερων περιοχών των θερμομεταλλικών πηγών με την έλξη τουριστών με ιαματικό και όχι ενδιαφέρον. Έτσι μπορούν να διαμορφωθούν οι σωστές βάσεις για την αειφόρο ανάπτυξη του τόπου από την ορθή εκμετάλλευση του γεωλογικού πλούτου της Ελλάδας.

3.4.1 Πηγή Λισσού, Κρήτη

Η πηγή φιλοξενείται σε νεογενείς σχηματισμούς και είναι γνωστή από τα αρχαία χρόνια, καθώς βρίσκεται στο Ασκληπιείο της ομώνυμης αρχαίας πόλης. Το νερό της πηγής είναι υπόθερμο (20-22°C), με pH από 7,1 έως 7,4 και χαμηλές ποσότητες διαλυμένων στερεών (TDS 200-400mg/L). Περιοδικά περιέχει Zn 200μg/L. (Φουταδάκη , 2023).

3.4.2 Πηγή Λέντα, Κρήτη

Η περιοδικά σχετικά αυξημένη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων Zn, Cu και Se παρουσιάζει ενδιαφέρον. Παρ' όλα αυτά, αποδεικνύεται ότι η ιαματική πηγή, δηλαδή η ιστορικά ιερή πηγή του Ασκληπιείου, είναι πλούσια και σε άλλα ανόργανα και ωφέλιμα ιχνοστοιχεία, όπως συγκεντρώσεις φθορίου σε mg/L και ψευδαργύρου σε μg/L. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το νερό τόσο της πηγής όσο και της γεώτρησης του Λέντα έχει διαχρονικό, σταθερό και υποθερμικό χαρακτήρα. Εκτός από τη σταθερή φύση της υποθερμικής πηγής και τις σχετικά αυξημένες τιμές TDS, παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις στις τιμές του ψευδαργύρου. (Φουταδάκη , 2023).

Πίνακας 9: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από τα πηγαία ύδατα στον Λέντα και τα Κεφαλοβρύσια (Manoutsoglou E., Bei E., 2024).

Sample Number	Sampling ID	Date dd/mm/yyyy	Period Wet/Dry	Water Type	Temperature °C	pH In Situ	pH Labour	Eh mV	TOC mg/L	EC µS/cm	TDS mg/L
1	Lentas Bh-1	24 March 2018	Wet	Na-Cl	22	6.9	7.56	191.7	0.18	1190	580
2	Lentas Bh-2	24 September 2018	Dry	Na-Cl	24.6	7.3	7.55	146.5	0.73	1160	570
3	Lentas Bh-3	31 March 2019	Wet	Na-Cl	19.7	7.7	7.1	245	2.09	1000	480
4	Lentas Bh-4	31 August 2019	Dry	Na-Cl	26	7.5	7.56	134	2.84	900	440
5	Lentas Bh-5	11 July 2020	Dry	Na-Cl	24.6	7.3	7.7	163	3.07	1060	520
6	Lentas Bh-6	23 May 2021	Wet	Na-Cl	24	7.2	7.01	230	3.33		
7	Kefalovrysa Spring-1	31 March 2019	Wet	Mg-HCO ₃	23.1	8.4	7.66	232	1.46	550	270
8	Kefalovrysa Spring-2	31 August 2019	Dry	Mg-HCO ₃	21.4	8.3	8.26	117	8.63	560	270
9	Kefalovrysa Spring-3	11 July 2020	Dry	Mg-HCO ₃	21.7	7.6	8.1	141	2.53	660	330
10	Lentas Spring 1915	20 May 1915	Wet	Na-HCO ₃ -Cl							
11	Lentas Spring 1949	2 October 1949	Dry	Na-Cl	23.5	7.8					537
12	Lentas Spring 1955	26 February 1955	Wet	Na-Cl	22.5						594
13	Lentas Spring 1957	22 June 1957	Dry	Na-Cl	22	7.35					530

* Physicochemical characteristics of the spring/borehole waters obtained: (a) from in situ measurements, (b) from laboratory analyses and (c) from the citation of historically recorded data. Abbreviation: Bh, Borehole. "blank" represent no data.

Πίνακας 10: Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στην πηγή του Λέντα και Κεφαλοβρύσια (Manoutsoglou E., Bei E., 2024).

Sample Number	Sampling ID	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn	Cu	Cr
No.		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1	Lentas Bh-1			8.5	1.5	4.1		7.7	199.7	62.5	1.9
2	Lentas Bh-2	0.7	1.2	0.1		0.7	0.6	4.4	3.2	0.7	1.4
3	Lentas Bh-3	2.9				116.9					
4	Lentas Bh-4	7.3		0.5		83.3	8.9		191.0		
5	Lentas Bh-5	10.6	3.1	1.0	0.2		0.5	3.1	10.1	15.2	23.9
6	Lentas Bh-6	19.1			21.1				59.2	25.3	12.7
7	Kefalovrysa Spring-1	2.6				7.8					
8	Kefalovrysa Spring-2	2.0		0.1		35.8	2.7		11.6		
9	Kefalovrysa Spring-3	10.5	4.2	1.1	0.6		0.4	2.6	11.0	11.9	27.8
10	Lentas Spring 1915										
11	Lentas Spring 1949										
12	Lentas Spring 1955										
13	Lentas Spring 1957										

Abbreviation: Bh, Borehole. "blank" represent no data.

3.4.3 Πηγή Κρότος, Κρήτη

Στην συγκεκριμένη πηγή μετρήθηκαν τα εξής: NO_3 1,86-1,88 mg/L, NH_4 <0,04 mg/L, B 0,02 mg/L, Cu <0,73 μg/l, Fe 0,01 mg/L, Pb <0,26 μg/L, του Se <1,34 μg/L, του Sr από 0,04-0,05 mg/L και του Zn από μη ανιχνεύσιμο έως 4,16 μg/L. (Φουταδάκη , 2023).

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων από την πηγή Κρότος. (Φουταδάκη , 2023)

Δείγμα	NO2 mg/L	NO3 mg/L	NH4 mg/L	Al μg/L	B mg/L	Ba mg/L	Cu μg/L	Fe mg/L	Li mg/L	Mn mg/L	Mo μg/L	Ni μg/L	Pb μg/L	Sb μg/L	Se μg/L	Sr mg/L	U μg/L	V μg/L	Zn μg/L
Κρότος 1	0,002	1,88	<DL	<DL	0,02	0,00	0,7	0,01	<DL	0,00	<DL	<DL	0,3	1,6	1,3	0,05	<DL	<DL	4,2
Κρότος 2	0,008	1,86	0,04	<DL	0,02	<DL	<DL	0,01	<DL	<DL	2,00	<DL	<DL	<DL	<DL	0,04	<DL	<DL	<DL

3.4.4 Πηγή Κεφαλοβρύσια, Κρήτη

Η πηγή Κεφαλοβρύσια από την οποία και λήφθηκαν δείγματα για μελέτη, βρίσκεται αρκετά κοντά στην πηγή του Λέντα. Από τις μετρήσεις προέκυψαν τα εξής στοιχεία. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 21,4 έως 23° C, το pH από 7,6 έως 8,4, το Eh από 117 έως 232 mV, η αγωγιμότητα από 550 έως 660 μS/cm, η σκληρότητα από 16,1 έως 19,1 mg/l και το TDS από 270 έως 330 mg/l.

Τα κύρια στοιχεία καταγράφονται στην πηγή με συγκεντρώσεις: Ca (2,6-12,5 mg/L), Mg (83,6-87,0 mg/L), Na (46,0-66,4 mg/L), K (2,7-6,5 mg/L), Cl (56,2-78,5 mg/L), HCO_3 (197,5-234 mg/L), SO_4 (20,9-42,5 mg/L), F (0,05-0,17 mg/L) και SiO_2 (4,49-27,38 mg/L). (Φουταδάκη , 2023).

Πίνακας 12: Μετρήσεις ιχνοστοιχείων από την θερμομεταλλική πηγή Κεφαλοβρύσια. (Φουταδάκη , 2023).

Δείγμα	NO2 mg/L	NO3 mg/L	NH4 mg/L	Al μg/L	B mg/L	Ba mg/L	Cu μg/L	Fe mg/L	Li mg/L	Mn mg/L	Mo μg/L	Ni μg/L	Pb μg/L	Sb μg/L	Se μg/L	Sr mg/L	U μg/L	V μg/L	Zn μg/L
Κεφαλοβρύσια 1	0,014	2,91	0,03	<DL	0,02	<DL	<DL	0,01	<DL	<DL	2,6	<DL	<DL	<DL	7,8	0,06	<DL	<DL	<DL
Κεφαλοβρύσια 2	0,003	3,20	0,02	<DL	0,05	0,01	<DL	<DL	<DL	<DL	2,0	<DL	0,1	<DL	35,8	0,05	2,7		11,6
Κεφαλοβρύσια 3	<DL	4,20	0,03	<DL	0,08	0,02	11,9	0,09	0,02	18,05	10,5	4,2	1,1	0,60	<DL	0,12	0,4	2,55	11,0

3.4.5 Πηγές Λέσβου

Η νήσος Λέσβος βρίσκεται στο βορειοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος και παρουσιάζει θερμομεταλλικό και ιαματικό ενδιαφέρον καθώς σε αυτήν αναγνωρίζεται η ύπαρξη μιας ομάδας θερμομεταλλικών πηγών αναγνωρισμένων από το Ελληνικό κράτος. Οι πιο γνωστές πηγές είναι η πηγή Ιπποκράτης Πολιχνίτου στην Δυτική Λέσβο, τα Θερμιά της Άρτεμις (Λίντζα), στο Λισβόρι, στον Γέρα και στον Αργενό. Οι παραπάνω πηγές είναι υπέρθερμες με δείκτη pH που προσεγγίζει το 7 και ύδατα χλωρονατριούχα, αλατούχα και ασθενώς σιδηρούχα. Στο συγκεκριμένο νησί απαντώνται αλλουβιακές αποθέσεις, οφιολίθοι, φυλλίτες-σχίστες καθώς και ανώτερη λάβα του πλειοκαίνου, μαζί με άλλες λιγότερο διαδεδομένες γεωλογικές μορφές που αναφέρονται στην παρακάτω εικόνα.

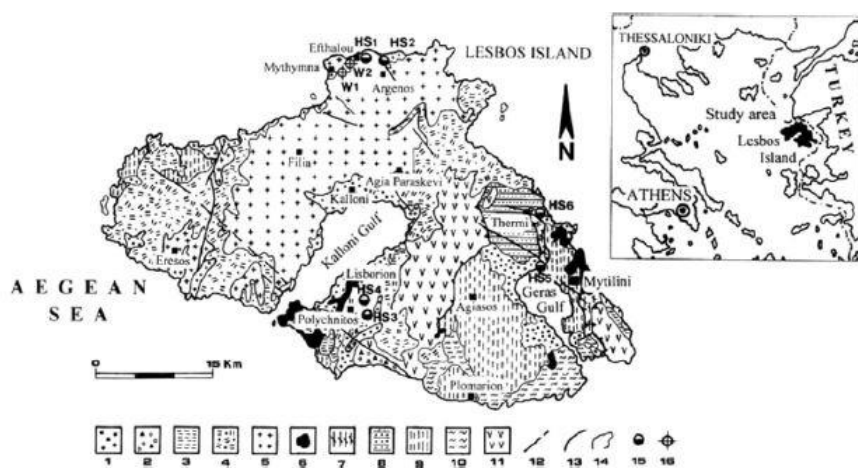


Figure 1. A simplified geological map of the study area (Bornovas *et al.*, 1983, modified). 1, alluvial deposits; 2, fluvial sand, clays and conglomerates—Pleistocene; 3, marls and tuffites—Pliocene; 4, upper lava unit—Pliocene; 5, lower lava unit—Pliocene; 6, basalt—Pliocene; 7, schist—chert formation—Jurassic; 8, marbles, schists, phyllites—Permo-Triassic; 9, greenschists, phyllites, schists, greywackes with conglomerate, limestone or dolomite intercalations—Upper Palaeozoic; 10, schists, phyllites, greywackes, marbles—Carboniferous; 11, ophiolites; 12, fault; 13, overthrust; 14, geological boundary; 15, hot spring; 16, borehole

Εικόνα 10: Γεωλογική δομή νήσου Λέσβου με αρίθμηση ανά σχηματισμό. (Lambrakis N. J., Stamatis G. N. 2006).

Πίνακας 13: Ιχνοστοιχεία από τα θερμομεταλλικά ύδατα πηγών της νήσου Λέσβου (περίοδος δειγματοληψίας 26-27/2/2004) (Lambrakis N. J., Stamatis G. N. 2006).

Samples	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ga ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)	B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Se ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tl ($\mu\text{g L}^{-1}$)	U ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ag ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)
HS1: Eftalou spring	38	59	<3	3	46	2	2396	2996	23	20342	322	2	0	704	21	2	<2	29	21	<2	3	<2	38
HS2: spa Argentos	277	239	<3	2	29	8	3601	4939	359	31643	807	4	0	2141	55	9	<2	40	27	<2	5	<2	5
HS3: thermal spring Polychnitos	119	293	<3	3	79	10	5150	3714	50	23818	34	28	0	928	20	12	<2	45	179	<2	3	<2	8
HS4: Lisvori	78	244	<3	3	46	8	4949	3506	73	22867	84	4	0	56	6	<2	<2	4	6	<2	<2	<2	<2
HS5: spa Geras	6	68	<3	3	3	2	982	1079	13	3435	<3	<2	0	849	18	7	<2	41	23	<2	<2	<2	4
HS6: Theria Mytilini	104	77	<3	3	243	3	5223	4654	96	38458	827	11	0	1973	122	45	<2	88	71	3	3	<2	<2
W1	3-5	297	<3	<3	1	9	2	41	11	8344	11	<2	0	8	4	<2	<2	5	1380	<2	<2	<2	<2
W2	17	107	<3	<3	11	4	1040	880	17	29333	220	<2	0	7	13	<2	<2	11	134	<2	3	<2	<2

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην συγκεκριμένη περιοχή παρατηρείται μία σχετική ισορροπία των συγκεντρώσεων Zn και Fe, μέταλλα τα οποία εμφανίζουν ανταγωνιστικό ρόλο όταν βρίσκονται στην ίδια γεωλογική περιφέρεια. (Lambrakis & Stamatis, 2006)

3.4.6 Περιοχή Λεκάνης Ανθεμούντα, Κεντρική Μακεδονία

Κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου, η περιεκτικότητα σε Na, Cl, F, As, Mn και NO₂ αυξάνεται σε μέγιστα επίπεδα στα νερά των πηγών (Πίνακας 14), προκαλώντας έτσι περαιτέρω υποβάθμιση της ποιότητάς τους και περιβαλλοντική ρύπανση στο περιβάλλον οικοσύστημα. Αυτό δείχνει ότι μπορεί να υπάρχει σημαντική εισροή ρηχών μετεωρικών υδάτων στις πηγές κατά την υγρή περίοδο μέσω μιας διαδικασίας ανάμιξης νερού στις ζώνες ρηγμάτων κοντά στην επιφάνεια και αραίωσης του νερού των πηγών. Για να μελετηθεί αυτό λεπτομερέστερα, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν δείγματα νερού από γεωθερμική γεώτρηση (>500 m). Έχουν χαμηλότερο pH (6,02-7,29), και περιεκτικότητα σε Fe (3-12 ppb), Mn (10-15 ppb), Cu (9-14 ppb), Zn (έως 21 ppb), Al (<5 ppb), SO₄ (<0,1 ppm), F (0,22-0,60 ppm) και NO₃ (<0,1-3,0 ppm), αλλά υψηλότερη T (32°C), E.C. (10,5-11,0 mS.cm⁻¹), TDS (0,6 έως 1. 17 wt%), και Ca (161-533 ppm), Mg (85-135 ppm), Na (2930-3320 ppm), K (175-200 ppm), HCO₃ (1635-3315 ppm), Cl (4201-4963 ppm), Br (250-300 ppb), NO₂ (24. 5-28 ppm), NH₄ (0,36-16,00 ppm), As (60-85 ppb), Li (4,2-8,5 ppm) και SiO₂ (95-110 ppm). (Πουσουλίδης, 2020).

Πίνακας 14: Αντιπροσωπευτική χημική ανάλυση από τα μεταλλοφόρα ιζήματα της λεκάνης του Ανθεμούντα (Πουσουλίδης, Α., 2020).

TABLE 1. REPRESENTATIVE CHEMICAL ANALYSES OF THE METALLIFEROUS SEDIMENT

Major elements (wt%)												
n=5	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	LOI
mean	49.19	11.87	13.36	1.18	3.94	1.76	1.61	0.61	0.91	0.05	0.72	13.83
min	48.93	10.50	11.80	1.22	3.74	1.62	1.44	0.49	0.83	0.04	0.11	11.64
max	49.71	13.02	14.29	1.31	4.19	1.83	1.72	0.67	0.98	0.05	1.05	15.65

Trace elements (ppm)																	
n=5	As	Ba	Sr	Zr	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Rb	Ce	Nd	La	Sc	Cs	Th	V
mean	147	916	329	168	82	53	35	17	46	51	56	30	28	17	20	10	25
min	140	358	274	162	35	24	17	13	20	7	45	20	22	10	3	8	3
max	160	998	384	174	135	99	68	24	76	78	66	40	35	25	37	15	66

Note: Also found Au (=195 ppb), Co (mean 13 ppm), Li (mean 12 ppm), Y (=31 ppm), Hf (=4 ppm), U (=2 ppm), W (=5 ppm), Sm (=7 ppm) and Be (=3 ppm).

Det. limits: major elements=0.01 wt%; trace elements=0.1-1 ppm, Pb-Rb=2 ppm

3.4.7 Θερμομεταλλικές πηγή Αιδηψού

Η θερμομεταλλική πηγή της Αιδηψού είναι μία από τις διασημότερες περιοχές ιαματικού τουρισμού στην Ελληνική επικράτεια και συγκεντρώνει πλήθος κόσμου από την Ελλάδα αλλά και τα Βαλκάνια. Γεωλογικά η πηγή βρίσκεται στο σύνορο νεογενών στρωμάτων τεταρτογενούς και μιας ζώνης ημιμεταμορφωμένων πετρωμάτων κυρίως γρανιτών και γνευσιακών γρανιτών. Σε αυτή την πηγή εντοπίζεται μία μικρή ποσότητα ψευδαργύρου έως 0.06 mg/L. (Αθανασούλη, et al., 2016).

Οι θερμές πηγές στο βορειοδυτικό τμήμα της Εύβοιας εμφανίζονται στα Λουτρά Αιδηψού, στα Λουτρά Γιάλτρων και στην Ηλεία. Αποτελούν την έκφραση ενός ενεργού υδροθερμικού πεδίου στην ευρύτερη περιοχή που εκτείνεται και στο γειτονικό τμήμα της ηπειρωτικής Ελλάδας. Το νερό των θερμών πηγών έχει θερμοκρασίες 43-82 °C και pH 5,6-7,5. Γύρω από τις πηγές στα Λουτρά Αιδηψού και στην Ηλεία παρατηρούνται συχνά θερμογενείς αποθέσεις τραβερτίνη, οι οποίες παρεμποδίζουν την εκροή και προκαλούν την εμφάνιση νέων πηγών σε κοντινή απόσταση. (Kanellopoulos & Argyraki, 2013).

Πίνακας 15: Υπολογισμός Περιγραφικών συστατικών (mg/L) από την θερμομεταλλική πηγή της Αιδηψού. (Αθανασούλη, et al., 2016).

	Mn	Fe	NH ₄	Ba	Zn	Cu	Ni	Hg	F	Cl
Ελάχιστο (Min)	0.01	0.01	0.05	0.06	0.01	0.04	0.01	0.0002	1.59	16435.11
Μέγιστο (Max)	0.15	7.50	1.10	2.00	0.06	0.54	0.11	0.0015	2747.00	20420.93
Εύρος (Range)	0.15	7.49	1.05	1.94	0.05	0.51	0.10	0.0013	2745.41	3985.82
Μέση τιμή (Median)	0.04	0.58	0.26	0.23	0.01	0.18	0.05	0.0010	3.00	19002.81
Μέσος όρος (Mean)	0.05	1.06	0.36	0.40	0.02	0.22	0.05	0.0008	198.86	18941.30
Τυπική απόκλιση (Stand. Dev.)	0.04	1.40	0.27	0.52	0.01	0.15	0.03	0.0003	733.41	734.46
Πλήθος (Population)	18	32	23	25	17	19	17	17	14	37

3.4.8 Πηγή λιμνοθάλασσας Ι.Π. Μεσολογγίου

Πρόκειται για μία πηγή με ιλυοαργιλούχο λάσπη στην περιοχή της Αγίας Τριάδας του Δήμου της Ιερής Πόλεως του Μεσολογγίου της οποίας τα ύδατα έχουν ενεργό οξύτητα (pH) 7,3-10 Ραδόνιο 0,29Bq/L. Ενώ καταγράφονται και μέταλλα όπως Zn, Fe, Mn, Ni, Sr, P, Y, Sc, Rb, U, V, Zr, Ce. Η συγκεκριμένη τοποθεσία επιτρέπει την ανάμειξη των υδάτων που προέρχονται από τα γύρω όρη και αναμιγνύεται με μικροοργανισμούς της θάλασσας δημιουργώντας έναν

μαύρο πηλό με υψηλές περιεκτικότητες σε θρεπτικά συστατικά, ο οποίος ενδείκνυται για επάλειψη στο δέρμα. (Αθανασούλη, et al., 2009)

3.4.9 Λουτρά Θερμών Ξάνθης

Τα λουτρά βρίσκονται 50 km βόρεια της Ξάνθης και 20 km βόρεια του Εχίνου, στο χωριό Θέρμες κοντά στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα. Η περιοχή ανήκει στην Κεντρική Ροδόπη και ειδικά στο νότιο τμήμα του αντικλίνου Madan. Είναι γνωστή από την αρχαιότητα για το κοίτασμα μεικτών θειούχων μετάλλων (Pb, Zn, Cu) και τα ιαματικά της νερά. Στην περιοχή κυριαρχούν τα μεταμορφωμένα πετρώματα που χαρακτηρίζονται κυρίως από γρανιτωμένους βιοτιτικούς γνευσίους και εναλλαγές γνευσίων, μαρμάρων και αμφιβολιτών. Στην περιοχή αναβλύζουν 29 θερμές πηγές από τις οποίες 25 αναβλύζουν στην περιοχή των Λουτρών Θερμών και 4 αναβλύζουν στην περιοχή των Κάτω Θερμών. Η συνολική παροχή των πηγών στην περιοχή των Λουτρών εκτιμάται ότι υπερβαίνει τα 100 m³/h. Η θερμοκρασία της θερμομεταλλικής πηγής κυμαίνεται στους 29-53°C ενώ η ενεργός οξύτητα (pH) είναι 6,54. Η μέση τιμή του ψευδαργύρου σε αυτή την πηγή μετρήθηκε στα 0,055 mg/L. Η τιμή Fe, Mn και Zn και σε αυτή την πηγή εμφανίζει μία ισορροπία. (Αθανασούλη, et al., 2016)

Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων της θερμομεταλλικής πηγής Θερμών Ξάνθης (mg/L). (Αθανασούλη, et al., 2016).

	Fe	Sr	Al	As	Cu	B	F	Mn	Ba	Zn	Ni	Cr	V
Ελάχιστο (Min)	0.00	0.5	0.005	0.005	0.005	0.3	3.24	0.01	0.064	0.005	0.005	0.005	0.005
Μέγιστο (Max)	0.12	0.6	0.010	0.006	0.062	0.8	3.24	0.29	0.086	0.150	0.005	0.005	0.005
Μέσος όρος (Mean)	0.07	0.5	0.007	0.006	0.017	0.4	3.24	0.14	0.072	0.055	0.005	0.005	0.005
Μέση τιμή (Median)	0.10	0.5	0.005	0.006	0.005	0.3	3.24	0.13	0.070	0.009	0.005	0.005	0.005
Τυπική απόκλιση (Stand. Dev.)	0.05	0.1	0.003	0.001	0.025	0.2		0.14	0.008	0.083	0.000	0.000	
Εύρος (Range)	0.12	0.2	0.005	0.001	0.057	0.5	0.00	0.28	0.022	0.145	0.000	0.000	0.000
Πλήθος (Population)	7	5	5	2	5	5	1	3	5	3	3	3	1

3.4.10 Ιαματικά Λουτρά Θερμών Νιγρίτας

Η πηγή κατά μέσο όρο έχει θερμοκρασία 45,6°C και ενεργό οξύτητα (pH) 6,31, ραδόνιο (Rn) 7,6 Bq/L, ράδιο (Ra) 0,07 Bq/L, ουράνιο (U) < 5 µg/L. Η παροχή σε κυβικά μέτρα είναι περίπου 10 m³/h. Ο φυσικός πόρος χαρακτηρίζεται ως: μετρίως ανθρακούχο, υπέρθερμο, οξυανθρακικό, νατριούχο, ασβεστούχο,

μαγνησιούχο, χαλαζιακό, καλιούχο, φθοριούχο ιαματικό νερό. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι μετρήσεις από την χημική ανάλυση των θερμομεταλλικών υδάτων. (Αθανασούλη, et al., 2009).

Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων της θερμομεταλλικής πηγής Θερμών Νιγρίτα (mg/L). (Αθανασούλη, et al., 2009)

	Mn	Fe	NH ₄	Ba	Zn	Cu	Ni	Hg	F	Cl
Ελάχιστο (Min)	0.01	0.10	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0005	0.60	19.50
Μέγιστο (Max)	1.50	1.67	1.00	0.12	0.25	0.04	0.03	0.0010	2.26	168.43
Εύρος (Range)	1.50	1.57	0.95	0.11	0.25	0.03	0.03	0.0005	1.66	148.93
Μέση τιμή (Median)	0.06	0.10	0.26	0.04	0.01	0.01	0.02	0.0010	1.36	70.27
Μέσος όρος (Mean)	0.20	0.74	0.26	0.05	0.04	0.01	0.02	0.0009	1.39	76.95
Τυπική απόκλιση (Stand. Dev.)	0.41	0.72	0.21	0.04	0.07	0.01	0.01	0.0002	0.65	45.34
Πλήθος (Population)	14	15	23	14	11	14	11	12	6	24

3.4.11 Πηγή Άγιος Φωκάς (Εμπρός Θέρμη) Κως

Η Κως είναι γνωστή σαν η πατρίδα του Ιπποκράτη, πατέρα της ιατρικής επιστήμης, ο οποίος έζησε κατά τον 4ον π.Χ. αιώνα και είναι ο πρώτος που μίλησε για τις ευεργετικές ιδιότητες της υδροθεραπείας. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που δομούν την ευρύτερη περιοχή της πηγής του Αγ. Φωκά – Εμπρός Θέρμης, από τους κατώτερους προς τους νεότερους, είναι: Ενότητα ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών (Παλαιοζωϊκό – Μεσοζωϊκό). Αυτή αναπτύσσεται με τη μορφή φυλλιτών, πηλιτών και ψαμμιτών, με συχνές παρεμβολές μεταδιαβασών διαφόρων διαστάσεων και με ενστρώσεις μικριτικών ασβεστόλιθων.

Επάνω σε αυτήν την ενότητα βρίσκεται επωθημένο το τεκτονικό κάλυμμα γαβρόβου με ασβεστολίθους του Λιασίου, που αποτελούν την ανώτερη τεκτονική ενότητα. Στην πηγή μετρήθηκε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά τους 40°C ενώ ο Zn είχε μία μέση τιμή 0,033 mg/L, μέτρηση πολύ κοντά και σε αυτές των Mn και Fe.

Πίνακας 18: Περιγραφικά συστατικά της πηγής Άγιος Φωκάς (mg/L) (Αθανασούλη, et al., 2016).

	Fe	Sr	Al	As	Cu	B	F	Mn	Ba	Zn	Ni	Cr	V
Ελάχιστο (Min)	0.01	5.0	0.005	0.069	0.015	1.0	1.25	0.02	0.010	0.009	0.005	0.005	0.032
Μέγιστο (Max)	1.25	12.3	0.675	0.130	2.700	5.5	4.58	0.80	0.057	0.670	0.135	0.065	0.160
Μέσος όρος (Mean)	0.28	8.3	0.108	0.097	0.488	3.0	3.40	0.18	0.034	0.141	0.061	0.020	0.088
Μέση τιμή (Median)	0.17	7.9	0.010	0.095	0.140	2.7	3.88	0.07	0.032	0.033	0.051	0.009	0.080
Τυπική απόκλιση (Stand. Dev.)	0.40	3.0	0.250	0.032	0.980	1.5	1.52	0.30	0.014	0.261	0.050	0.023	0.059
Εύρος (Range)	1.24	7.3	0.670	0.061	2.685	4.5	3.33	0.78	0.047	0.661	0.130	0.060	0.128
Πλήθος (Population)	8	8	7	4	7	8	4	6	8	6	6	6	4

3.4.12 Πηγή Νισύρου

Τα θερμομεταλλικά ύδατα στο νότιο τμήμα του νησιού έχουν θερμοκρασία η οποία αγγίζει τους 55°C. Η θερμή πηγή είναι αυτή στον όρμο του Αυλακιού. Τα νερά της είχαν χρησιμοποιηθεί για λουτροθεραπείες πριν εγκαταλειφθεί ο οικισμός. Το ζεστό νερό αναβλύζει σήμερα μέσα στη θάλασσα. Σε ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην νότια περιοχή του νησιού σε εδαφικά δείγματα πριν και μετά την επεξεργασία στο εργαστήριο βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 19: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων σε ξηρά ουσία από την νότια Νίσυρο. (Αθανασούλη, et al., 2009)

Α/Α	Α. Π. '15	Στοιχεία Δείγματος	mg/Kg σε ξηρά ουσία										
			V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd
1	916	ΝΙΣΥΡΟΣ Α-1	4	17	3	29	<1	8	<1	<1	155	<1	<1
2	917	ST-1-R(A) ΔΙΗΘΗΜΕΝΟ	86	60	1	16	44	29	22	18	275	5	<1
3	918	ST-1-R(A) ΜΗ-ΔΙΗΘΗΜΕΝΟ	92	56	1	14	72	35	37	12	300	5	<1

Από το σύνολο των χημικών αναλύσεων για τις θερμομεταλλικές πηγές του Ελλαδικού χώρου είναι εμφανές ότι οι περισσότερες πηγές έχουν ύδατα με θερμοκρασία που ξεκινάει από τους 20°C όπως στην πηγή του Λισσού και φτάνει τους 71°C στην περίπτωση της Αιδηψού. Οι μετρήσεις παρουσιάζουν έναν υπόθερμο – μεσόθερμο χαρακτήρα. Η συσχέτιση του ψευδαργύρου με μεταλλοφορία Fe και Mn δεν επαληθεύεται σε όλες τις πηγές διότι στην περιοχή της Αιδηψού αλλά και στην γεώτρηση στην λεκάνη του Ανθεμούντα οι συγκεντρώσεις των τριών μετάλλων ήταν σχεδόν ίδιες. Αυτή η διαπίστωση είναι καθοριστικής σημασίας για την μελλοντική αναζήτηση του ψευδαργύρου. Ένα άλλο στοιχείο που επαληθεύεται και από

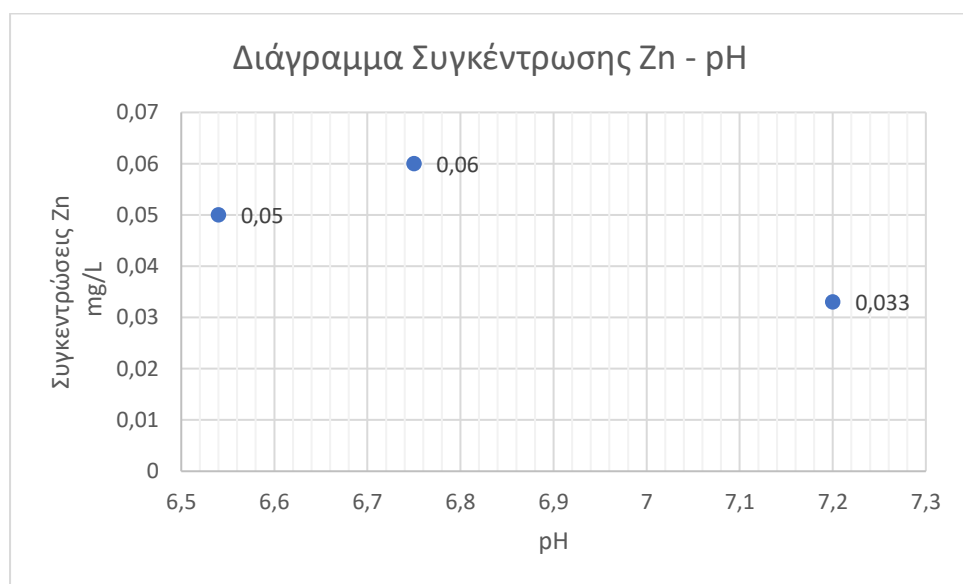
την θεωρία είναι η ουδετερότητα των υδάτων, καθώς στο σύνολο των μετρήσεων για τα θερμομεταλλικά ύδατα είχε pH κοντά στο 7.

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του ψευδαργύρου

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του ψευδαργύρου είναι (Alloway, 1990):

1. Η διαλυτότητα του Zn είναι συνάρτηση του pH. Αύξηση pH συνεπάγεται μείωση της κινητικότητας του Zn λόγω σχηματισμού αδιάλυτου $ZnOH$. Επομένως σε περιοχές ανθρακικών πετρωμάτων ο Zn θα είναι δυσκίνητος.

Πίνακας 20: Παράθεση τιμών pH με την συγκέντρωση Zn στις πηγές Θέρμες Ξάνθης, Αιδηψού και Αγίου Φωκά Κω.



2. Οργανική ύλη. Ο ψευδαργύρος αντιδρά με την οργανική ύλη και σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα. Οι διαλυτές μορφές του Zn με οργανική ουσία συνδέονται κυρίως με τα φουλβικά οξέα ενώ οι αδιάλυτες με τα χονμικά οξέα. Σε πλούσια οργανικά εδάφη η κινητικότητα του Zn είναι μικρή.
3. Προσρόφηση από αργιλικά ορυκτά. Σε δισθενές κατιόν προσροφάται ισχυρά από την άργιλο. Η ισχύς συγκράτησής του σε σχέση με άλλα στοιχεία δίνεται κατά σειρά $H > Zn > Ca > Mg > K$.
4. Δέσμευση στο πλέγμα ορυκτών. Προσροφάται ισχυρά στα ανθρακικά άλατα Ca^{2+} και Mg^{2+} . Στα μαγνησιούχα άλατα ο Zn καταλαμβάνει τη θέση του Mg στο πλέγμα. Επίσης σχηματίζει δυσδιάλυτα φωσφορικά άλατα και υδροξείδια.

5. Προσρόφηση από τα οξείδια του Fe και του Mn. Η προσρόφηση του Zn από τα οξείδια του Fe και του Mn προκαλεί μείωση της κινητικότητάς του. (Alloway, 1990)

Κεφάλαιο 4 : Συμπεράσματα

Σε περιοχές με εκτενή υδρολογικά δίκτυα τείνουν να καταγράφονται αυξημένες ποσότητες ψευδαργύρου. Το γεγονός αυτό ενισχύεται εάν στην περιοχή υπάρχει μεταλλευτική δραστηριότητα που επηρεάζει τον υδροφορέα. Τα εδάφη που συνήθως παρατηρείται χαμηλή συγκέντρωση Zn είναι αμμώδη, ασβεστολιθικά, αλατούχα με υψηλή υγρασία. Στα μαγματικά, τα ιζηματογενή και οργανικά εδάφη μετράται μεγαλύτερη περιεκτικότητα Zn σε σχέση με τα αργιλώδη, τα σχιστολιθικά, τα δολομιτικά και τα ασβεστολιθικά με υψηλό pH. Οι ελλείψεις μπορούν επίσης να παρατηρηθούν σε εδάφη με υψηλή υγρασία και χαμηλή θερμοκρασία, κατά τους πρώτους καλλιεργητικούς μήνες. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συμπεριφορά του ψευδαργύρου σε εδάφη που καταγράφονται σημαντικές συγκεντρώσεις Mn, καθώς αυτά τα μέταλλα έχουν μια ανταγωνιστική συμπεριφορά.

Οι περιοχές που εμφανίζουν αξιόλογο θερμομεταλλικό και ιαματικό ενδιαφέρον μπορούν να ομαδοποιηθούν σε γεωγραφικές περιφέρειες. Αυτές είναι η Στερεά Ελλάδα, η Μακεδονία με ένα τμήμα της παράλιας Θράκης και η Κρήτη με κάποια νησιά του ανατολικού Αιγαίου και οι περιοχές του ηφαιστειακού τόξου. Συνολικά μελετήθηκαν 12 θερμομεταλλικές πηγές με ευρεία γεωγραφική διασπορά στον Ελλαδικό χώρο. Ο ψευδάργυρος, στον Ελλαδικό χώρο, γεωγραφικά μπορεί να βρεθεί σε θερμομεταλλικές πηγές κοντά στην θάλασσα είτε μακριά από αυτήν, σε διάφορα υψόμετρα που σε κάποιες περιπτώσεις προσεγγίζουν τα 500 μέτρα στις Θέρμες της Ξάνθης. Συνοψίζοντας την παρούσα μελέτη για την κατανομή του Zn, εντοπίζονται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των εδαφών και των θερμομεταλλικών πηγών που επαναλαμβάνονται και βάση αυτών μπορεί να εξαχθεί ένα τεκμηριωμένο συμπέρασμα. Από το συνδυασμό των χημικών αναλύσεων είναι εμφανές πως η κινητικότητα του Zn ενισχύεται από όξινα περιβάλλοντα, συνθήκες οξείδωσης (φτωχές σε θειούχα) αλλά και τις υψηλές συγκεντρώσεις συνολικών διαλυμένων αλάτων.

Οι τιμές του Zn στις θερμομεταλλικές πηγές μελετήθηκαν κυμαίνονταν από 0,06 mg/L στην Αιδηψό, με την χαμηλότερη να εντοπίζεται στην πηγή του Κρότου στην Κρήτη με 0,0042 mg/L. Επίσης υψηλές τιμές Zn καταγράφηκαν στην πηγή των Θερμών Ξάνθης με 0,05 mg/L

αλλά και στην πηγή Θερμών Νιγρίτας στις Σέρρες με 0,04 mg/L. Με την μελέτη όλων των πηγών είναι εμφανές ότι ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε θερμομεταλλικές πηγές με ουδέτερο pH και πιο συγκεκριμένα με τιμές που κυμαίνονται από 6,31-8. Το στοιχείο αυτό μπορεί να επαληθευτεί και από την θεωρία καθώς η κινητικότητα του ψευδαργύρου μειώνεται σε βασικά περιβάλλοντα. Επιβεβαιώνεται έτσι μία ταύτιση με την θεωρία σχετικά με την ουδετερότητα των υδάτων με ψευδάργυρο. Ένα ακόμα στοιχείο που διαφαίνεται είναι ότι τα πετρώματα των περιοχών γύρω από τις πηγές με συγκεντρώσει Zn είναι μεταμορφωμένα ή ημιμεταμορφωμένα συνήθως γρανίτες και γνεύσιοι. Η θερμοκρασία των πηγών ποικίλει με τιμές που ξεκινούν από τους 20° C, στην περιοχή της Κρήτης, ενώ υψηλές θερμοκρασίες δηλαδή υπέρθερμες πηγές με θερμοκρασίες μέχρι και τους 74°C καταγράφονται στην περιοχή του Πολιχνίτου στην Λέσβο. Από τα δεδομένα για το νησί της Λέσβου αλλά και τις περιοχές Νιγρίτα και της λεκάνης του Ανθεμούντα παρατηρείται ότι υπάρχει μια σχετική ισορροπία των συγκεντρώσεων Zn και Fe και Mn, μέταλλα τα οποία εμφανίζουν ανταγωνιστικό ρόλο όταν βρίσκονται στο ίδιο υδατικό περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

Ajuppa, A. και συν., 2000. *Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily)*, Yvette: Pergamon.

Alloway, B. J., 1990. *Heavy Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Third Edition επιμ. Whiteknights, Reading, UK: Springer.

ATSDR, 2015. Atlanta, Georgia: United States Department of Health and Human Services.

Brombach, T., Martini, L. & Hunziker, J., 2000. *Geochemistry of the thermal springs and fumaroles of Basse-Terre Island*, Lausanne: Universite de Lausanne.

Canada, G. o., χ.χ. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/mining-data-statistics-and-analysis/minerals-metals-facts/zinc-facts/20534> [Πρόσβαση 2024 7 24].

Chen, J.-B. και συν., 2013. *Zn isotope compositions of the thermal spring waters of La Soufriere volcano, Guadeloupe Island*, Guiyang: Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science.

Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. F. & Vanhaecke, F., 2008. *Variation in the isotopic composition of inc isotopes in biogeosciences: a review*, s.l.: Springer-Verlag.

European Food Safety Authority (EFSA), 2017. Scientific opinion on the potential reduction of the currently authorised maximum zinc content in complete feed. *EFSA Journal*, Issue 3368, p. 77.

Forecast, Z. o. g., χ.χ. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.sphericalinsights.com/reports/zinc-oxide-market> [Πρόσβαση 24 7 2024].

Golia, E., Floras, S. & Dimirkou, A., 2008. *Monitoring the Variability of Zinc and Copper in Surface Soils from Central Greece*, Volos: Department of Agriculture, Laboratory of Soil Science, University of Thessaly.

Jolly, J. H., 1992. *Materials Flow Of Zinc In The United States 1850-1990*, United States Department of The Interior: Bureau of Mines.

Kabata-Pendias, A., 1992. *Behavioural properties of trace metals in soils*, Pulawy: Pergamon Press Ltd.

Kanellopoulos, C. & Argyraki, A., 2013. *Soil baseline geochemistry and plant response in areas of complex geology. Application to NW Euboea, Greece*, Athens: University of Athens.

Kania, H. & Saturnus, M., 2023. *Evaluation and current state of primary and secondary production - A review*, Katowice: Silesian University of Technology.

Kansas, U. ο., χ.χ. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://geokansas.ku.edu/sphalerite>
[Πρόσβαση 24 7 2024].

Lambrakis, N. & Stamatis, G., 2006. Contribution to the study of thermal waters in Greece: chemical patterns and origin of thermal water in the thermal springs of Lesvos. 19 December, p. 180.

Lansdown, A. B. G. και συν., 2006. Zinc in wound healing: Theoretical, experimental and clinical aspects. 19 October, p. 16.

McPhail, D. C., Summerhayes, E., Welch, S. & Brugger, J., 2003. *The geochemistry and mobility of zinc in the regolith*, Canberra: Australian National University.

Moradi, S. & Monhemius, A. J., 2011. *Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores : Problems and solutions*, London: Royal School of Mines.

Nihlgard, B., Rosborg, I. & Ferrante, M., 2015. *Mineral Composition of Drinking Water and Daily Uptake*, Stockholm: Royal Institute of Technology.

Nonell, A. και συν., 2005. *First coupled Sr and Pb isotopic measurements in volcanic gas condensates and ground waters of Vulcano Island, Italy*: Copyright 2005 by the American Geophysical Union..

Noulas, C., Tziouvelekas, M. & Karyotis, T., 2018. *Zinc in soils, water and food crops*, Larissa: Hellenic Agricultural Organisation 'DEMETER', Agricultural Research General Directorate, Institute of Industrial and Forage Crops, Department of Soil and Water Resources.

Αθανασούλη, Κ. και συν., 2009. *Περιοδική παρακολούθηση ιαματικών πηγών Ελλάδας*, Αθήνα: Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών Δ/ση Γεωθερμίας & Θερμομεταλλικών Υδάτων.

Αθανασούλη, Κ. και συν., 2016. *Διαχρονική Παρακολούθηση Ιαματικών Πηγών & Γεωθερμικών Πεδίων Της Χώρας*, Αθήνα: Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών.

Ασπρούδη, Μ., 2019. *Διερεύνηση κατανομής φθορίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης*, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γαραντζιώτη, Π., 2020. *Γεωλογικά-υδροχημικά χαρακτηριστικά του νερού και κατασκευές που σχετίζονται με τη χρήση του σε Ασκληπιεία του Ελλαδικού χώρου*, s.l.: s.n.

Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, χ.χ. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.orykta.gr/geologia-oryktologia/geologia-elladas>
[Πρόσβαση 26 7 2024].

Ζαχαριάδης, Γ. και συν., 2015. *Τα μεταλλικά στοιχεία στον οργανισμό*, s.l.: s.n.

Καμπούρογλου, Ε., 2016. *Διερεύνηση της έκτασης, έντασης και πηγών ρύπανσης συνδεδεμένης με τους τραβερτινώδεις ασβεστόλιθους στις νεογενείς λεκάνες της Αττικής*, Αθήνα: Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας-Γεωχημείας.

Μπαλή, Ε., 2016. *Ταξινόμηση ιαματικών πηγών Δυτικής και Κεντρικής Μακεδονίας με υδρολογικά, υδροχημικά και γεωθερμικά κριτήρια*, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Σχολή Θετικών Επιστημών τμήμα Γεωλογίας.

Πουσουλίδης, Α., 2020. *Θερμομεταλλικές πηγές λεκανών Λαγκαδά και Ανθεμούντα, Ν. Θεσσαλονίκης. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την αξιοποίησή τους*, Θεσσαλονίκη: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο Σχολή Θετικών Επιστημών Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών <<Περιβαλλοντικός Σχεδιασμός Έργων Υποδομής>>.

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, χ.χ. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://ypen.gov.gr/energeia/oryktes-protos-yles/geothermia/>
[Πρόσβαση 25 7 2024].

Φανουράκη, Μ., 2011. *Μελέτη ρύπανσης υπόγειων υδάτων και εδαφών από αρσενικό και αντιμόνιο σε περιοχές εμφάνισης θειούχου μεταλλοφορίας του ΒΔ τμήματος της νήσου Χίου*, Αθήνα: Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών σχολή θετικών επιστημών Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας-Γεωχημείας.

Φουταδάκη, Α., 2023. *Διερεύνηση κατανομής ψευδαργύρου σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Κεντρικής Κρήτης*, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Ελληνική Κυβέρνηση, 2021. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 28 Ιανουαρίου. Issue 314

Ελληνική Κυβέρνηση, 2020. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 1 Αυγούστου. Issue 3201

Ελληνική Κυβέρνηση, 2021. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 2 Απριλίου. Issue 1291

Ελληνική Κυβέρνηση, 2017. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 19 Ιουλίου. Issue 2459

Ελληνική Κυβέρνηση, 2017. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 30 Αυγούστου. Issue 2973

Ελληνική Κυβέρνηση, 2022. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 23 Νοεμβρίου. Issue 5970

Ελληνική Κυβέρνηση, 2023. *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 5 Απριλίου. Issue 2199