



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας

Ερευνητική μονάδα Γεωλογίας

(Τεκτονική-Στρωματογραφία-Γεωλογία Περιβάλλοντος)

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Διερεύνηση κατανομής φθορίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες  
ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης**

Ασπρούδη Μαριαλένα

Εξεταστική επιτροπή

---

Εμμανουήλ Μανούτσογλου Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κοντός Καθηγητής

Νικόλαος Σπανουδάκης Δρ.,Ε.ΔΙ.Π..

Χανιά, Ιούνιος 2019



Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις των εξεταστών.

## **Ευχαριστίες**

Με την περάτωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή και κοσμήτορα της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς και για τις υποδείξεις και συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την συμμετοχή του και την παρουσία του στην εξεταστική επιτροπή της παρουσίασής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Σπανουδάκη Νικόλαο, Δρ., ΕΔΙΠ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την καθοδήγηση και την συνεχή του υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια της συγγραφής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για την στήριξη την συμπαράσταση και όλες τις όμορφες στιγμές που μοιράστηκα μαζί τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την τόσο για την ηθική όσο και την υλική υποστήριξη.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια συστηματική αποτίμηση των δεδομένων γεωλογικής και υδροχημικής έρευνας παραδοσιακά ιαματικών ελαφρώς μεταλλικών και ολιγομεταλλικών πηγών της Δυτικής Κρήτης, με έμφαση στις πηγές που περιέχουν σχετικά αυξημένες τιμές φθορίου. Οι πηγές που μελετήθηκαν φιλοξενούνται και εκφορτίζουν υδροφόρους που βρίσκονται είτε εντός πετρωμάτων του Νεογενούς, είτε εντός μεταμορφωμένων πετρωμάτων του Φυλλιτικού Καλύμματος. Αναλυτικότερα, οι πηγές που μελετήθηκαν εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος είναι η πηγή Αρελιό, η πηγή στο χωριό Μουστάκο και η πηγή στο χωριό Στρόβλες, ενώ οι πηγές που φιλοξενούνται εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς βρίσκονται στο χωριό Καρές (τρεις πηγές, Πλατεία του χωριού, Γεροδρύς, Άγιοι Απόστολοι) καθώς και η πηγή Βουριέρο που βρίσκεται στα περίχωρα του χωριού Ζυμπραγός της Δυτικής Κρήτης. Στην εργασία αυτήν χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα υδροχημικών αναλύσεων δειγμάτων υδάτων από δύο περιόδους (ένα κατά την χειμερινή και ένα κατά την εαρινή περίοδο) με εξαίρεση τα αποτελέσματα των υδροχημικών αναλύσεων των πηγών Άγιοι Απόστολοι και Γεροδρύς που χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα μιας περιόδου.

Πέραν της μέτρησης φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν *in situ* και της γεωχημικής ανάλυσης κύριων και ιχνοστοιχείων πάντα έμφαση στην κατανομή του φθορίου, στην εργασία αυτήν χρησιμοποιήθηκαν και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν με όρια που έχουν τεθεί με διαχρονικά διάφορες οδηγίες και από διάφορους οργανισμούς και θεσμούς (π.χ. της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, WHO κτλ), για τον καθορισμό π.χ. των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων συγκεκριμένων στοιχείων, ή/και των ενδείξεων για την επισήμανση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών κτλ. Γνωρίζοντας ότι το πόσιμο νερό είναι αυτό που συμβάλει στην κατανάλωση μεγαλύτερης ποσότητας φθορίου μέσα στη μέρα λήφθηκαν υπόψη τα όρια και οι όλοι οι περιορισμοί που έχουν τεθεί για την ημερήσια πρόσληψη του στοιχείου αυτού.

Τα ύδατα των πηγών που μελετήθηκαν παρουσιάζουν σαφείς ομοιότητες και διαφορές: Στο σύνολό τους οι πηγές είναι κρύες, τα ύδατα αυτών που φιλοξενούνται εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος είναι τύπου κάλιο-νατριούχο-χλωριούχο με πολύ χαμηλές τιμές ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) που επιτρέπουν τον χαρακτηρισμό ως ολιγομεταλλικά (TDS από 40 έως 70 mg/L), ενώ τα ύδατα που φιλοξενούνται

εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς είναι τύπου ασβέστιο-μαγνησιούχο χλώριο-θεικό με υψηλότερες τιμές ολικών διαλυμένων στερεών, από 380mg/L έως 620mg/L, (ελαφρώς μεταλλικά), ενώ περιέχουν φθόριο σε ποσότητες που κυμαίνονται από 0,04 mg/L έως 0,503 mg/L καθώς και σημαντικές συγκεντρώσεις άλλων ιχνοστοιχείων. Μεταξύ αυτών ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανομή του ψευδαργύρου ( Zn), το οποίο στις πηγές του Νεογενούς κυμαίνεται από 4,2 έως 49,3 μg/L ενώ στις πηγές του Φυλλιτικού Καλύμματος οι τιμές του κυμαίνονται από 5,6 έως 186,6 μg/L.

## **Abstract**

In this thesis there is a systematic evaluation of the geological and hydrochemical data for traditional healing, oligo-metallic springs in Western Crete, the prefecture of Chania and especially springs with increased fluoride concentrations. The springs discharge aquifers that are hosted and, either in the Neogene rocks or in the metamorphosed Phyllite nape. More specifically, the springs hosted within the Phyllite nape are namely the spring of Arelio, the spring in the village of Moustakos and the spring in the village of Strovles, while the springs hosted within the Neogene rocks are located in the village of Kares (three springs, in the village square, Gerodrys, Agii Apostoli) as well as the Vourriero spring, near the village of Zimbragos of western Crete. In this thesis, were utilized hydrochemical of two sampling periods (one in the wet and one in the dry period), except the data of the springs of Kares Agii Apostoli and Gerodrys that were utilized data from one sampling period.

The physicochemical characteristics of the samples were measured in situ by portable instruments and later were analyzed in the lab for the determinations of the concentration of the major ions and trace elements, including fluorine. The results were compared with the standards that are set by E.C., the World Health Organization, e.t.c. on the basis of the upper limits of the concentrations of specific chemical elements contained in mineral waters. Knowing that drinking water is the major daily contributor in the consumption of fluorine, the samples concentrations were compared also with the Recommended Daily Intake and other limitations.

The spring waters studied have similarities but also differences. All waters are cold. The waters from the springs hosted in the Phyllite nape are K-Na-Cl type, have very low TDS (40mg/L-70 mg/L) and are characterized as oligo-metallic, while the fluorine concentration varies from 0.04mg/L-0.1mg/L. The waters from the springs hosted in the Neogene rocks are of Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-Cl-SO<sub>4</sub> type, have higher TDS (380mg/L-620mg/L) and the fluorine concentration varies from to 0.37mg/L-0.59mg/L. Moreover, the waters samples contain Zinc which varies from 5.6µg/L – 186.6µg/L for the springs hosted in the Phyllite nape and 4.2µg/L – 49.3µg/L for the springs hosted in the Neogene rocks.

## Εισαγωγή

Ως θερμομεταλλικά νερά ορίζονται τα νερά των οποίων η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων στερεών είναι μεγαλύτερη από 1000mg/L και η θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη μέση ετήσια του αέρα στην επιφάνεια της Γης της περιοχής τους. Ο νόμος 3498/24 Οκτ.2006 «περί ανάπτυξης ιαματικού τουρισμού» ορίζει ως φυσικούς ιαματικούς πόρους τα φυσικά νερά (ψυχρά ή θερμά ), τους ατμούς, τα φυσικά αέρια και τους πηλούς που έχουν ιαματικές ιδιότητες, αναγνωρισμένες σύμφωνα με τις διατάξεις του ίδιου νόμου. Οι ιαματικές πηγές είναι συνήθως θερμομεταλλικές πηγές, αλλά μπορεί να είναι και ψυχρές. Θεωρείται ότι έχουν ιαματικές ιδιότητες, όταν το νερό τους χρησιμοποιείται για λουτροθεραπεία ή για ποσιμοθεραπεία. Οι ιδιότητες αυτές δεν αποδεικνύεται ότι συνδέονται με κάποιες χημικές ή άλλες παραμέτρους των νερών αυτών, αλλά με την αποδεδειγμένη θεραπευτική τους δράση μέσω της ιατρικής παρατήρησης. Οι θερμομεταλλικές πηγές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία τους σε ψυχρές ή ακρατοπηγές ( $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ), σε υπόθερμες ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), μεσόθερμες ( $34\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 38\text{ }^{\circ}\text{C}$  ) και υπέρθερμες ( $T > 38\text{ }^{\circ}\text{C}$  ). Ανάλογα με την ειδική τους αγωγιμότητα ή τη συνολική τους αλατότητα ή την περιεκτικότητα σε μέταλλα διακρίνονται σε νερά με υπερβολική, μέτρια και χαμηλή αλατότητα νερά σιδηρούχα, αρσενικούχα κ.τ.λ. Έτσι για την διάκριση τους χρησιμοποιούνται συνήθως διαγράμματα και κυρίως η ταξινόμηση Piper σύμφωνα με τα οποία τα θερμομεταλλικά νερά μπορεί να είναι ασβεστούχα όξινα ανθρακικά ( $\text{Ca-HCO}_3$ ) ή νατριούχα χλωριούχα ( $\text{Na-Cl}$ ) ή άλλων κατηγοριών. Τέλος οι θερμομεταλλικές πηγές χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο διαλυμένων αερίων συνήθως είναι  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  κάποια από τα οποία συχνά δίνουν έναν ιαματικό χαρακτήρα στις πηγές, όσο και επιπλέον ιχνοστοιχείων. Η μεταλλικότητά των νερών διαμορφώνεται κατά την πορεία τους στο υπέδαφος. Η θερμοκρασία τους ελαττώνεται καθώς ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, διότι αναμειγνύονται με νερά υδροφόρων χαμηλής θερμοκρασίας. Τα θερμομεταλλικά νερά αποτελούν γεωθερμικά ρευστά με κυρίως μετεωρική προέλευση και με μικρά ποσοστά νεαρών ή συγγενετικών νερών.

Στην παρούσα διπλωματική δόθηκε έμφαση στις πηγές που περιέχουν φθόριο. Το φθόριο είναι ένα από τα πολύ λίγα χημικά που έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του πόσιμου νερού. Σε μικρές συγκεντρώσεις έχει ευεργετικά αποτελέσματα στα δόντια, αλλά υπερβολική



έκθεση σε φθόριο μπορεί να προκαλέσει μια σειρά αρνητικών επιπτώσεων. Σύμφωνα με την οδηγία 2003/40/EK ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003 που εκδόθηκε από την Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα φυσικά μεταλλικά νερά των οποίων η συγκέντρωση σε φθόριο είναι ανώτερη των 1,5 mg/L πρέπει να φέρουν την ένδειξη «περιέχει ποσότητα φθορίου μεγαλύτερη των 1,5 mg/L: δεν είναι κατάλληλο για τακτική κατανάλωση από βρέφη και παιδιά ηλικίας μικρότερης των 7 ετών».

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Γενικά περί υδάτων .....	1
1.1 Το νερό ως συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό .....	1
1.2 Νερό βροχής και υπόγεια ύδατα.....	1
1.3 Ποιότητα Υπόγειων υδάτων .....	2
1.4 Δειγματοληψία υπόγειων υδάτων .....	2
1.5 Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης των συστατικών των μεταλλικών νερών.....	3
Κεφάλαιο 2 : Σχετικά με το φθόριο.....	5
2.1 Ορισμός του φθορίου.....	5
2.2 Ιστορικά στοιχεία για το φθόριο.....	5
2.3 Χημεία Φθορίου.....	6
2.4 Το φθόριο ως στοιχείο στο νερό.....	13
2.4.1 Φθόριο στο πόσιμο νερό .....	14
2.5 Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης για το φθόριο.....	16
2.6 Προέλευση φθορίου (γεωχημεία).....	17
2.6.1 Φθόριο στα ιζηματογενή πετρώματα.....	18
2.6.2 Φθόριο σε ανθρακικά πετρώματα και εβαπορίτες.....	20
2.7 Γεωχημεία φθορίου.....	20
2.8 Ορυκτά του φθορίου.....	25
2.9 Φθόριο στον αέρα.....	28
2.10 Φθόριο στα τρόφιμα.....	28
2.11 Επιπτώσεις φθορίου στον ανθρώπινο οργανισμό .....	29
2.12 Επιδράσεις στα δόντια.....	29
2.12.1 Οδοντιατρικά προϊόντα.....	30
2.13 Σκελετική φθορίωση.....	31
2.14 Φθόριο και καρκινογένεση .....	31
2.15 Φθόριο στον οργανισμό και ο μεταβολισμός του.....	32
2.16 Τρόποι Απομάκρυνσης φθορίου από το νερό .....	32
2.17 Εμπορική σημασία του φθορίου .....	33
2.18 Παραγωγή και χρήση υδροφθορίου .....	34
Κεφάλαιο 3: Γεωλογία περιοχής των δειγμάτων.....	35
3.1 Νεογενείς αποθέσεις.....	35
3.2 Άργιλοι, μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και κροκαλοπαγή:.....	36
3.3 Φυλλίτες-χαλαζίτες.....	36
3.4 Φυλλίτες, χαλαζίτες, σχιστόλιθοι .....	36
Κεφάλαιο 4: Δείγματα και χημικές αναλύσεις .....	38

4.1 Εισαγωγή κεφαλαίου.....	38
4.2 Δείγματα των πηγών Φυλλιτικού Καλύμματος.....	39
4.2.1 Δείγματα από την πηγή Αρελιό.....	39
4.2.2 Δείγματα από την πηγή Μουστάκος.....	40
4.2.3 Δείγματα από την πηγή Στρόβλες.....	41
4.3 Δείγματα των πηγών στα πετρώματα του Νεογενούς.....	46
4.3.2 Δείγμα από την Καρές Άγιοι Απόστολοι.....	47
4.3.3 Δείγμα από την πηγή Καρές Γεροδρύς.....	48
4.3.4 Δείγματα από την πηγή Βουριέρο.....	49
Κεφάλαιο 5.....	53
Συμπεράσματα.....	53

## **Κεφάλαιο 1: Γενικά περί υδάτων**

### **1.1 Το νερό ως συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό**

Το νερό είναι μια πόσιμη ουσία, ένα θρεπτικό συστατικό. Είναι απαραίτητο για όλες τις μορφές ζωής αλλά παράλληλα συνδέεται και με ασθένειες καθώς είναι ενεργός φορέας παθογόνων και τοξικών χημικών ουσιών (Grandjean Bartram 2011). Η έλλειψη νερού μπορεί να προκαλέσει ακόμα και θάνατο. Η διατήρηση της σωστής ενυδάτωσης του σώματος αποτελεί βασικό παράγοντα στη διατήρηση της σωματικής και πνευματικής υγείας καθώς και την πρόληψη πολλών ασθενειών. Το νερό είναι το κύριο συστατικό του ανθρώπινου σώματος και χρησιμεύει ως ένας καθολικός διαλύτης στον οργανισμό, συμβάλει επίσης στην καλή λειτουργία του οργανισμού και βοηθά στη μεταφορά των αποβλήτων του σώματος και στην ρύθμιση της θερμοκρασίας του. Ο οργανισμός ενός ενήλικα αποτελείται από 50-60% νερό και στον οργανισμό νεογνών φτάνει μέχρι 75-80% του σωματικού βάρους τους (Grandjean και Campbell 2004; ESFA 2010). Η ποιότητα του νερού συμπεριλαμβανομένης της περιεκτικότητας του σε διαλυμένα ορυκτά, μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην υγεία ενός οργανισμού (Grandjean και Bartram 2011). Η καθημερινή ανάγκη για ιχνοστοιχεία είναι της τάξης των μg/ημέρα, ενώ τα κύρια ιόντα απαιτούνται σε δόσεις mg/ημέρα. Περίπου 21 ορυκτά στοιχεία θεωρούνται απαραίτητα για τον άνθρωπο: Cl, P, Mo, F, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn, B, Ni, Si, V, I και Cr (WHO 2005).

### **1.2 Νερό βροχής και υπόγεια ύδατα**

Τα όμβρια ύδατα είναι η πηγή των περισσότερων υπογείων υδάτων άρα και ένα λογικό σημείο εκκίνησης της γεωχημικής μελέτης των υπογείων υδάτων. Στις παράκτιες περιοχές το νερό της βροχής διαλύει ωκεάνια αερολύματα και μοιάζει έντονα με αραιωμένο θαλασσινό νερό ενώ στις ηπειρωτικές περιοχές διαλύει σκόνες και ανθρωπογενή αέρια. Πριν το νερό της βροχής εισχωρήσει στα υπόγεια ύδατα, πολλές διεργασίες στο έδαφος μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωση του. Τα σωματίδια σκόνης και τα αέρια διαλύονται και παρασύρονται από το βρόχινο νερό. Η εξατμισοδιαπνοή συμπυκνώνει τις διαλυμένες ουσίες και η βλάστηση επιλέγει τα απαραίτητα στοιχεία για την προσωρινή αποθήκευσή τους στη βιομάζα. Όλες οι

διεργασίες του εδάφους μαζί δημιουργούν μεγάλο μέρος της χημείας των υπογείων υδάτων.

### **1.3 Ποιότητα Υπόγειων υδάτων**

Η γεωχημεία των υπογείων υδάτων είναι η επιστήμη που διερευνά τις διεργασίες που ελέγχουν τη χημική σύνθεση και την ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Η ποιότητα τους επηρεάζει τη χρήση του νερού. Τα υπόγεια ύδατα ενδέχεται να περιέχουν επικίνδυνες ουσίες που επηρεάζουν την υγεία. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης ή μπορεί να επηρεαστεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το κοινωνικό ενδιαφέρον για τη γεωχημεία των υπογείων υδάτων είναι κυρίως να εξασφαλίσει καλής ποιότητας πόσιμο νερό με τιμές εντός προκαθορισμένων ορίων. Το μεγαλύτερο μέρος του πόσιμου νερού προέρχεται από τα επιφανειακά ύδατα, αλλά κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες τα υπόγεια ύδατα προτιμούνται συχνά επειδή χρειάζονται λιγότερη επεξεργασία και έχουν καλύτερη βακτηριολογική ποιότητα η οποία συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της εξάπλωσης των ασθενειών που γεννιούνται στο νερό. (Appelo C.A.J., Postma A.D. 2005)

Ωστόσο, για στοιχεία όπως το  $F^-$  και  $As$  η πρόσληψη τους μέσω του πόσιμου νερού είναι εξαιρετικά σημαντική και η υπερβολική συγκέντρωση αυτών των δύο στοιχείων αποτελεί σοβαρή απειλή για την υγεία.

### **1.4 Δειγματοληψία υπόγειων υδάτων**

Τόσο η δειγματοληψία όσο και η χημική ανάλυση των υπόγειων υδάτων είναι δαπανηρές και ιδιαίτερα το κόστος για την διάνοιξη νέων γεωτρήσεων είναι υψηλό. Επομένως, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί εκ των προτέρων ποια δεδομένα απαιτούνται για την επίλυση ενός συγκεκριμένου προβλήματος. Επιπλέον, στην ερμηνεία των χημικών αναλύσεων, τόσο η κατασκευή της γεώτρησης όσο και οι διαδικασίες δειγματοληψίας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση της αντιπροσωπευτικότητας των δειγμάτων για την σύνθεση των υπογείων υδάτων. Ο πρώτος προβληματισμός στη δειγματοληψία είναι η μόλυνση και η διατάραξη των φυσικών συνθηκών που προκαλούνται από τις εργασίες γεώτρησης. Κατά κύριο λόγο δεν υπάρχει μια τέλεια χημική ανάλυση νερού. Για συγκεκριμένους σκοπούς, τόσο οι διαδικασίες δειγματοληψίας όσο και οι αναλυτικές διαδικασίες πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να έχουν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα για τις κρίσιμες παραμέτρους της δεδομένης μελέτης. (Appelo C.A.J., Postma A.D. 2005)

### 1.5 Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης των συστατικών των μεταλλικών νερών

Για τον καθορισμό των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων και των ενδείξεων για την επισήμανση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών καθώς και των όρων χρήσης του εμπλουτισμένου με όζον αέρα στην κατεργασία ορισμένων φυσικών μεταλλικών νερών και νερών πηγής εκδόθηκε οδηγία από την Ευρωπαϊκή επιτροπή (2003/40/EK ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003 )

Ορισμένα φυσικά μεταλλικά νερά λόγω της υδρογεωλογικής τους προέλευσης μπορεί να περιέχουν συστατικά που μπορούν να παρουσιάζουν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία όταν υπερβαίνουν μία ορισμένη τιμή συγκέντρωσης. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητος ο καθορισμός οριακών τιμών συγκεντρώσεων για τα εν λόγω συστατικά στα φυσικά μεταλλικά νερά. Στο άρθρο 11 της οδηγίας 80/777/ΕΟΚ προβλέπεται «η δυνατότητα καθορισμού εναρμονισμένων οριακών τιμών συγκέντρωσης για τα συστατικά των φυσικών μεταλλικών νερών κατόπιν διαβούλευσης με την επιστημονική επιτροπή τροφίμων, καθώς και ενδείξεων για την επισήμανση, ενδεχομένως, της παρουσίας ορισμένων συστατικών σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης».

Η επιστημονική επιτροπή τροφίμων γνωμοδότησε σχετικά με το αρσενικό, το βάριο, το φθόριο, το βόριο και το μαγγάνιο, και επικύρωσε για τα υπόλοιπα συστατικά των φυσικών μεταλλικών νερών τα όρια που συνιστά ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) για το πόσιμο νερό.

Το πρότυπο του κώδικα «φυσικά μεταλλικά νερά» (4) όπως αναθεωρήθηκε, καταρτίζει για υγειονομικούς σκοπούς ένα κατάλογο συστατικών και ανώτατων ορίων για τα εν λόγω συστατικά (Πίνακας 1.1). Εγκρίθηκε βάσει των τελευταίων διεθνών επιστημονικών δεδομένων και εξασφαλίζει την προστασία της δημόσιας υγείας.

**Πίνακας 1.1:** Συστατικά που είναι παρόντα με φυσικό τρόπο στα μεταλλικά νερά και οι ανώτατες οριακές τιμές των οποίων η υπέρβαση μπορεί να προκαλέσει κίνδυνο στην δημόσια υγεία. (2003/40/EK ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003 )

Συστατικά	Ανώτατες (mg/L)	Οριακές
Αντιμόνιο	0.005	
Αρσενικό	0.01	
Βάριο	1	
Βόριο	Να καθορισθεί(*)	
Κάδμιο	0.03	
Χρώμιο	0.05	
Χαλκός	1	
Κυανιούχα	0.07	
Φθοριούχα	5	
Μόλυβδος	0.01	
Μαγγάνιο	0.5	
Υδράργυρος	0.001	
Νικέλιο	0.02	
Νιτρικά	50	
Νιτρώδη	0.1	
Σελήνιο	0.01	

(\*) Το ανώτατο όριο για το βόριο θα οριστεί εάν είναι αναγκαίο ύστερα από γνωμοδότηση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την ασφάλεια των τροφίμων και βάση πρότασης της επιτροπής πριν από την 1η Ιανουαρίου 2006

## Κεφάλαιο 2 : Σχετικά με το φθόριο

### 2.1 Ορισμός του φθορίου

Το **φθόριο** (fluorine) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 9 και χημικό σύμβολο **F**. Το φθόριο είναι εξαιρετικά δραστικό και δηλητηριώδες χημικό στοιχείο. Το χημικά καθαρό φθόριο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ανοιχτοκίτρινο διατομικό αέριο. Το φθόριο είναι το πιο ελαφρύ από τα αλογόνα και η συμπεριφορά του διαφέρει πολύ από τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας λόγω της ηλεκτραρνητικότητάς του. Στα διαλύματα σχηματίζει μόνο ιόντα  $F^{-1}$ , δηλαδή έχει μόνο μια οξειδωτική κατάσταση στα υδατικά συστήματα. Τα ιόντα του έχουν το ίδιο φορτίο και παρόμοια ακτίνα με τα υδροξύλια ( $OH^{-1}$ ) οπότε τα ιόντα αυτά αντικαθιστούν το ένα το άλλο. Επίσης σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με πολλά κατιόντα και ορυκτά, χαμηλής διαλυτότητας.

Το φθόριο στο περιβάλλον δεν βρίσκεται στην στοιχειακή του κατάσταση αλλά απαντάται ως φθορίδια που καλύπτουν το 0,06-0,09 % του φλοιού της Γης. Αν και η συγκέντρωση του φθορίου στο νερό, σπάνια ξεπερνάει το 1.0 mg/L, το στοιχείο φθόριο συμπεριλαμβάνεται στις χημικές αναλύσεις σα κύριο ιόν.

### 2.2 Ιστορικά στοιχεία για το φθόριο

Οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά φθορίτη για να κατασκευάσουν αγγεία (Murthin) και διακοσμητικές πλάκες, ενώ οι Κινέζοι και διάφορες φυλές στην Αμερική είχαν στολίδια από κρυστάλλους φθορίτη.

Ο φθορίτης (φθοριούχο ασβέστιο,  $CaF_2$ ), περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1529. Η ονομασία του προέρχεται από το λατινικό ρήμα fluo όπου στα ελληνικά μεταφράζεται (ρέω). Για πρώτη φορά προτάθηκε ότι είναι χημικό στοιχείο το 1811, αλλά αποδείχθηκε δύσκολη και ιδιαίτερα επικίνδυνη η προσπάθεια να διαχωριστεί από τις ενώσεις του. Όλες οι προσπάθειες απομόνωσης του φθορίου είτε με χημικές αντιδράσεις είτε με ηλεκτρόλυση απέτυχαν εξαιτίας της μεγάλης αντιδραστικότητας του φθορίου. Το 1886, όμως, ο Γάλλος χημικός Ανρί Μουασάν (Henri Moissan) πέτυχε να απομονώσει στοιχειακό φθόριο, κάνοντας ηλεκτρόλυση σε ένα κρύο διάλυμα  $KHF_2$  σε άνυδρο υγρό HF. Η κυριότερη βιομηχανική εφαρμογή του στοιχειακού φθορίου είναι ο εμπλουτισμός του ουρανίου, ο οποίος άρχισε να



εφαρμόζεται από το Πρόγραμμα Μανχάταν, κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Εξαιτίας του υψηλού κόστους διαχωρισμού του καθαρού χημικού στοιχείου από τις ενώσεις του, σχεδόν σε όλες τις εμπορικές εφαρμογές του το φθόριο παραμένει σε μορφή κάποιας ένωσής του, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Αν και η εξόρυξη φθορίτη ξεκίνησε στο Engesland το 1775 και στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1823, η μεγάλης κλίμακας εμπορικής εκμετάλλευσης άρχισε πραγματικά με την έλευση της χαλυβουργίας κοντά στο τέλος του δέκατου ένατου αιώνα. Η αγορά επεκτάθηκε με την ανάπτυξη αλουμινίου, ψυκτικών, αερολυμάτων και άλλων προϊόντων του εικοστού αιώνα. (Greenwood N.N, Earnshaw A. 1997)

### 2.3 Χημεία Φθορίου

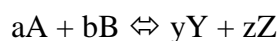
Το φθόριο είναι ιδιαίτερα αντιδραστικό με όλες σχεδόν τις οργανικές και ανόργανες ουσίες. Στο περιβάλλον εμφανίζεται ως ιόν  $F^-$ . Βρίσκεται κυρίως στα πυριτικά άλατα του φλοιού της γης σε συγκέντρωση περίπου 650 mg/kg. Η γεωχημεία του  $F^-$  (ιοντική ακτίνα 136 pm) είναι παρόμοια με εκείνη του  $OH^-$  (ιοντική ακτίνα 140 pm) και μπορεί να υπάρξει εύκολη ανταλλαγή μεταξύ τους. Διεξήχθη εκτεταμένη έρευνα σχετικά με την ανταλλαγή φθορίου-υδροξυλίου σε γεωλογικά υλικά (Gillberg, 1964, Stormer and Carmichael, 1971; Ekstrom, 1972; Munoz and Ludington, 1974).

Η διαλυτότητα ενός ορυκτού περιορίζει τη μέγιστη συγκέντρωση των συστατικών του στο νερό. Για παράδειγμα, το ορυκτό φθορίτης έχει τη σύνθεση  $CaF_2$  και κάνοντας τους υπολογισμούς της διαλυτότητας μπορεί να προβλεφθεί η συγκέντρωση του  $Ca^{2+}$  και  $F^-$  στα υπόγεια ύδατα. Τα ορυκτά που υπάρχουν στους υδροφόρους ορίζοντες συχνά δεν είναι καθαρές φάσεις, αλλά μίγματα ή στερεά διαλύματα διαφορετικών ορυκτών. Μερικά ορυκτά αντιδρούν γρήγορα κατά την επαφή με το νερό. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα περισσότερα ευδιάλυτα ανόργανα άλατα όπως ο γύψος ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), το χλωριούχο νάτριο ( $NaCl$ ), ο φθορίτης καθώς επίσης και τα περισσότερα ανθρακικά ορυκτά. (Apello & Postma 2005)

Σύμφωνα με το νόμο της δράσης μάζας, για αντιδράσεις που συμβαίνουν υπό συνθήκες ισορροπίας όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας,  $K$ , τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό των αντιδρώντων που μετατρέπεται σε προϊόντα, δηλαδή τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Αντίστροφα, όσο μικρότερη είναι η τιμή της  $K$  τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

Για μια αμφίδρομη χημική αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Για τη διάλυση του ορυκτού φθορίτη ( $\text{CaF}_2$ ) μπορεί να γραφεί:



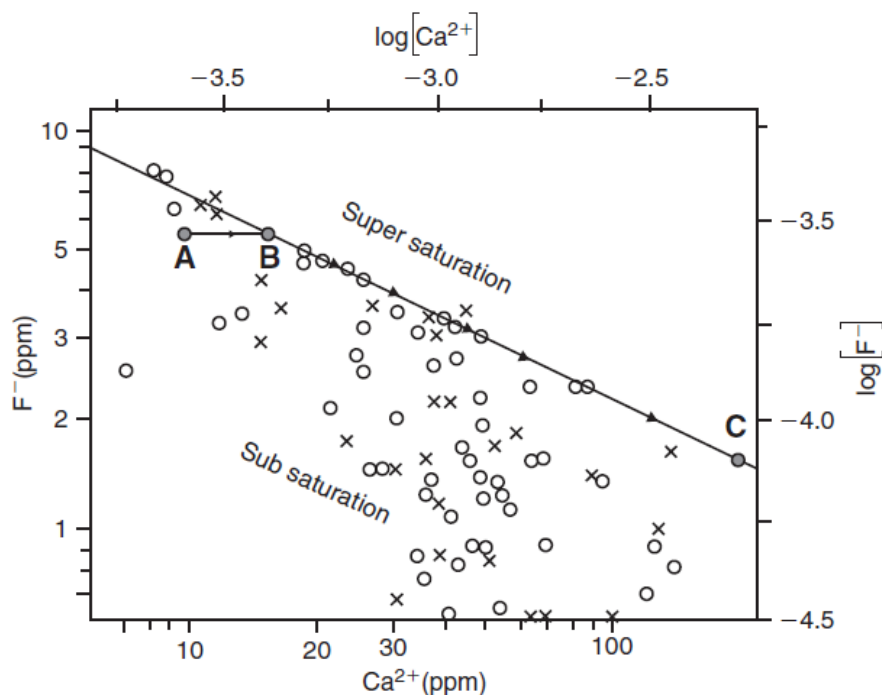
Σε ισορροπία οι υδατικές συγκεντρώσεις υπακούουν στο γινόμενο διαλυτότητας:

$$K_{\text{fluorite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-10.57} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (2.1)$$

Το γινόμενο διαλυτότητας είναι μια άμεση εφαρμογή του νόμου της δράσης μάζας, εκτός του ότι παραλείπεται το  $[\text{CaF}_2]$  στην παραπάνω σχέση, αφού εξ ορισμού η δραστηριότητα ενός καθαρού στερεού είναι ίση με τη μονάδα. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς (Handa, 1975)  $K_{\text{fluorite}} = 10^{-10.57}$ . Η παραπάνω σχέση μπορεί να ξαναγραφεί σε λογαριθμική μορφή ως:

$$\log K_{\text{fluorite}} = \log [\text{Ca}^{2+}] + 2\log [\text{F}^-] = -10.57 \quad (2.2)$$

Σε λογαριθμική κλίμακα η γραφική παράσταση, κατά την ισορροπία (2.2) μεταξύ του φθορίου και του διαλύματος είναι ευθεία όπως φαίνεται στο σχήμα (2.1). Όλοι οι συνδυασμοί  $[\text{Ca}^{2+}]$  και  $[\text{F}^-]$  που προβάλλονται κάτω από τη γραμμή είναι υποκορεσμένα σε σχέση με τον φθορίτη, ενώ εκείνα που σχεδιάζονται πάνω από τη γραμμή είναι υπερκορεσμένα σε φθορίτη.



**Σχήμα 2.1.** Ισορροπία μεταξύ φθορίου και διαλύματος σε λογαριθμική κλίμακα. Η σταθερότητα του φθορίου και ο κορεσμός των υπογείων υδάτων από το Sirohi, W. Rajasthan, Ινδία (τροποποιημένο από την Handa, 1975). Η εξέλιξη της χημείας του ύδατος κατά την προσθήκη γύψου περιγράφεται από την ευθεία Α,Β έως Γ όπως αναφέρεται στο κείμενο.

Η ισορροπία με τον φθορίτη επιβάλλει έναν περιορισμό στη σύσταση των υπογείων υδάτων, το νερό με υψηλή συγκέντρωση σε  $\text{Ca}^{2+}$  θα έχει χαμηλή συγκέντρωση σε  $\text{F}^-$  ενώ τα υπόγεια ύδατα με χαμηλή συγκέντρωση  $\text{Ca}^{2+}$  θα έχουν μεγάλη συγκέντρωση σε  $\text{F}^-$ . Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.1 (Handa, 1975). Αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί για την απομάκρυνση φθορίου με επεξεργασία του νερού. Όταν ένα διάλυμα είναι κορεσμένο σε φθορίτη, μια αύξηση της συγκέντρωσης του  $[\text{Ca}^{2+}]$  σύμφωνα με την Εξίσωση (2.1), ελαττώνει τη συγκέντρωση του  $[\text{F}^-]$ . Για να υπάρξει αύξηση του  $[\text{Ca}^{2+}]$  πρέπει να προστεθεί γύψος (Jacks et all, 2000). Η διάλυση του γύψου περιγράφεται ως:



Με το γινόμενο διαλυτότητας:

$$K_{\text{gypsum}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.60} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

Ο γύψος είναι πολύ πιο διαλυτός από τον φθορίτη. Η ποσότητα του γύψου που πρέπει να προστεθεί σε δείγμα νερού με σύνθεση Α (Σχήμα 2.20.1), προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία με φθορίτη, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με το παρακάτω παράδειγμα.

**Παράδειγμα:** Προσθήκη γύψου σε υπόγεια ύδατα υψηλής περιεκτικότητας φθορίου

Ένα δείγμα υπογείων υδάτων περιέχει 10 ppm  $Ca^{2+}$  και 5,5 ppm F. Είναι αυτό το νερό κορεσμένο σε φθορίτη; και αν όχι, πόσος γύψος πρέπει να προστεθεί για να υπάρξει κορεσμός σε φθορίτη;

Αρχικά, υπολογίζονται εκ νέου οι συγκεντρώσεις από ppm σε μοριακές συγκεντρώσεις, οπότε  $[Ca^{2+}] = 10^{-3.60}$  και  $[F^-] = 10^{-3.54}$  και προβάλλονται στο σχήμα 2.1 (σημείο Α).

Εναλλακτικά, υπολογίζεται το γινόμενο:

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = [10^{-3.60}][10^{-3.54}] = 10^{-10.68}$$

Η τιμή αυτή είναι ελαφρώς χαμηλότερη από το γινόμενο διαλυτότητας του φθορίτη (Εξίσωση 2.20.2) και το δείγμα είναι ακόρεστο σε φθορίτη. Όταν προστίθεται γύψος, η σύνθεση του νερού θα αλλάξει από το σημείο Α (Σχήμα 2. 1) παράλληλα με τον άξονα του ασβεστίου (Ca) μέχρι να συναντήσει τη γραμμή ισορροπίας κορεσμού του φθορίτη στο σημείο Β. Από το γινόμενο διαλυτότητας φθορίτη διαπιστώνεται ότι:

$$[Ca^{2+}]_B = K_{\text{fluorite}} / [F^-]^2 = [10^{-10.57}] / [10^{-3.54}]^2 = 10^{-3.49}$$

Για να επιτευχθεί ισορροπία με τον φθορίτη, η ποσότητα γύψου που πρόκειται να προστεθεί είναι ίση με:

$$[Ca^{2+}]_B - [Ca^{2+}]_A = 10^{-3.49} - 10^{-3.60} = 0.072 \text{ mmol/L}$$

Μόλις επιτευχθεί ισορροπία με τον φθορίτη, η προσθήκη περισσότερου γύψου θα τροποποιήσει τη σύσταση του νερού ακολουθώντας τη γραμμή διαλυτότητας του φθορίου στο Σχήμα 2.1. Η αλλαγή στη χημεία του νερού περιγράφεται ποσοτικά από την εξίσωση (2.20.2) και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση στη συγκέντρωση  $F^-$  λόγω της καθίζησης φθορίτη. Ωστόσο, η διάλυση του γύψου δεν μπορεί να συνεχιστεί επ'αόριστον, δεδομένου ότι σε κάποια στιγμή υπάρχει κορεσμός σε γύψο. Στο Σχήμα 2.1, το σημείο C υποδεικνύει τον ταυτόχρονο κορεσμό σε φθορίτη και σε γύψο και η θέση του μπορεί να υπολογιστεί ως εξής.

Όταν η σύνθεση του διαλύματος αλλάζει από B σε C, η διάλυση του γύψου και η καθίζηση του φθορίου εμφανίζονται ταυτόχρονα. Μπορούμε να ορίσουμε:

$x = \text{mol}$  διαλυμένου γύψου ανά λίτρο νερού

$y = \text{mol}$  φθορίου που καθιζάνουν ανά λίτρο νερού

Χρησιμοποιώντας αυτές τις δύο μεταβλητές γράφουμε τις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας για τις συγκεντρώσεις  $Ca^{2+}$  και  $F^-$  στο σημείο C ως εξής:

$$[Ca^{2+}]_C = [Ca^{2+}]_B + x - y \quad (2.4)$$

$$[F^-]_C = [F^-]_B - 2y \quad (2.5)$$

$$[SO_4^{2-}]_C = [SO_4^{2-}]_B + x \quad (2.6)$$

Λαμβάνοντας υπόψη το γινόμενο διαλυτότητας του φθορίτη (Εξίσωση 2.1) και του γύψου (Εξίσωση 2.3), προκύπτουν πέντε (5) εξισώσεις με πέντε (5) αγνώστους οπότε οι εξισώσεις μπορούν να λυθούν. Ωστόσο, η προκύπτουσα τετραγωνική εξίσωση είναι μάλλον δύσκολο να λυθεί και μια πιο απλή μέθοδος είναι να προσδιοριστεί στις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας μια παράμετρος που μπορεί να προβλεφθεί. Από το Σχήμα 2.1 μπορούμε να υποθέσουμε ότι όταν η σύσταση του νερού μεταβάλλεται από B σε C, η ποσότητα  $Ca^{2+}$  που απελευθερώνεται από τη διάλυση του γύψου θα είναι πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα του  $Ca^{2+}$  που κατακρημνίστηκε ως φθορίτης. Παρουσιάζεται αυτό ως απλουστευμένη μέθοδος και ελέγχεται η εγκυρότητα της:

$$y \ll x$$

η εξίσωση 2.3 γίνεται:

$$[\text{Ca}^{2+}]_C = [\text{Ca}^{2+}]_B + x \quad (2.7)$$

Η αντικατάσταση αυτής της σχέσης, με την Εξίσωση (2.6), στο γινόμενο διαλυτότητας σε γύψο (Εξίσωση 2.2) έχει ως αποτέλεσμα:

$$K_{\text{gypsum}} = ([\text{Ca}^{2+}]_B + x) ([\text{SO}_4^{2-}]_B + x)$$

Αναδιατάσσοντας:

$$x^2 + ([\text{Ca}^{2+}]_B + [\text{SO}_4^{2-}]_B)x + ([\text{Ca}^{2+}]_B [\text{SO}_4^{2-}]_B - K_{\text{gypsum}}) = 0$$

Και από την αντικατάσταση γνωστών τιμών από το παράδειγμα:

$$x^2 + 10^{-3.49}x - 10^{-4.60} = 0$$

Η λύση της εξίσωσης είναι :

$$x = 4.84 \cdot 10^{-3} = 10^{-2.32}$$

Συνεπώς, 4,8 mmol/l γύψου πρέπει να διαλύονται για να φτάσει σε κορεσμό τόσο με γύψο όσο και με φθορίτη.

Η αντικατάσταση του x στην εξίσωση (2.6) δίνει:

$$[\text{Ca}^{2+}]_C = 10^{-2.29}$$

Το οποίο και πάλι αντικαθίσταται στο γινόμενο διαλυτότητας του φθορίου (Εξίσωση 2.2):

$$[\text{F}^-]_C = (K_{\text{fluorite}} / [\text{Ca}^{2+}]_C) 0.5 = 10^{-4.14}$$

Αυτό αντιστοιχεί σε συγκέντρωση φθορίου 1,4 ppm, και ως εκ τούτου η προσθήκη γύψου έχει μειώσει την περιεκτικότητα του φθορίου στο νερό κατά 75%. Μια παρενέργεια της προσθήκης γύψου για την επεξεργασία του νερού είναι η υψηλή συγκέντρωση θεικών ενώσεων και στο παράδειγμά μας ανέρχεται σε 468 ppm, η οποία υπερβαίνει το όριο του πόσιμου νερού και μπορεί να προκαλέσει εντερικά προβλήματα και διάρροια.

Παραμένει να ελεγχθεί η εγκυρότητα της αρχικής παραδοχής με αντικατάσταση στην εξίσωση (2.4):

$$y = \frac{1}{2} ([\text{F}^-] - [\text{F}^-]_C) = 1.08 \cdot 10^{-4}$$

Το  $y$  είναι περίπου πενήντα φορές μικρότερο από το  $x$ , η αρχική μας παραδοχή,  $y \ll x$ , είναι αρκετά λογική. Αυτός ο απλός τύπος είναι συχνά πολύ χρήσιμος σε χημικούς υπολογισμούς. Μπορεί να γίνει οποιαδήποτε λογική υπόθεση αρκεί να δοκιμάζεται αργότερα. Η παραβίαση όρων επιτρέπεται μόνο στις εξισώσεις ισοζυγίου μάζας (που είναι αθροίσματα), ποτέ σε εξισώσεις δράσης μάζας (που είναι πολλαπλασιασμοί ή διαιρέσεις).

Στο σημείο C υπάρχει ταυτόχρονη ισορροπία μεταξύ φθορίου και γύψου και η αντίδραση μπορεί να γραφεί:



Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας παράγεται συνδυάζοντας τα γινόμενα διαλυτότητας του φθορίου και του γύψου:

$$K = \frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{fluorite}}}{K_{\text{gypsum}}} = \frac{10^{-10.57}}{10^{-4.60}} = 10^{-5.97} \quad (2.9)$$

Η εξίσωση (2.9) δείχνει ότι με ταυτόχρονη ισορροπία σε γύψο και φθορίτη, ο λόγος του τετραγώνου  $\text{F}^-$  προς το  $\text{SO}_4^{2-}$  κάνει την συγκέντρωση αμετάβλητη. Αν κάποια άλλη διαδικασία, όπως για παράδειγμα η οξείδωση του πυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ), αυξάνει τη συγκέντρωση  $\text{SO}_4^{2-}$  ενώ η ισορροπία τόσο για τον φθορίτη όσο και για τον το γύψο διατηρείται, τότε η συγκέντρωση του  $\text{F}^-$  αυξάνεται λόγω της μετατροπής του φθορίτη σε γύψο (Εξίσωση 2.8).

Εξετάζοντας ξανά τη διάλυση του φθορίου:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Αυτή η εξίσωση πρέπει να είναι αληθής σε συνθήκες ισορροπίας (δηλ διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με φθορίτη στερεάς φάσης). Αν υπάρχει μόνο φθόριο και διαλύεται σε καθαρό νερό,  $[\text{F}^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$  από στοιχειομετρία. Έτσι η εξίσωση γίνεται

$$K_s = 0.5[\text{F}^-]^3$$

Λαμβάνοντας την τιμή του Krauskopf's (1979) του  $K_s$  ( $\text{p}K_s = -\log_{10} K_s = 10.4$  στους  $25^\circ\text{C}$ ), αυτό σημαίνει ότι η δραστηκότητα φθορίου που προκύπτει από τη διάλυση του φθορίου θα ήταν περίπου  $0,43 \text{ mmol/l}$  ή  $8,2 \text{ mg/L}$  στους  $25^\circ\text{C}$ .

## 2.4 Το φθόριο ως στοιχείο στο νερό

Το φθόριο βρίσκεται σε όλα τα φυσικά νερά σε κάποια συγκέντρωση αλλά το μεγαλύτερο μέρος του απαντάται στους ωκεανούς. Το θαλασσινό νερό τυπικά περιέχει περίπου 1mg/L, ενώ οι ποταμοί και οι λίμνες εμφανίζουν γενικά συγκεντρώσεις λιγότερο από 0.5mg/L. Ωστόσο, στα υπόγεια ύδατα, χαμηλές ή υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου μπορεί να υπάρχουν ανάλογα με τη φύση των πετρωμάτων και την ύπαρξη φθοριούχων ορυκτών (Fawell et.al, 2006). Οι συγκεντρώσεις του φθορίου στο νερό περιορίζονται από τη διαλυτότητα του φθορίτη. Με την παρουσία 40 mg/L ασβεστίου θα πρέπει να περιορίζεται σε 3.1 mg/L (Hem, 1989). Η απουσία ασβεστίου στο διάλυμα επιτρέπει να παραμένουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φθορίου (Edmunds and Smedley, 1996). Επομένως υψηλή συγκέντρωση φθορίου μπορεί να αναμένεται σε υπόγεια ύδατα από φτωχούς σε ασβέστιο υδροφόρους ορίζοντες.

Τα ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου εμφανίζονται σε εκτενείς περιοχές που συνδέονται με α) ηφαιστειακά πετρώματα β) γρανίτες και γνεύσιους και γ) θαλάσσια ιζήματα. Τα θερμά νερά, ειδικά εκείνα με υψηλό pH, είναι επίσης πλούσια σε φθόριο (Edmunds και Smedley, 1996). Η πιο γνωστή περιοχή που σχετίζεται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι το τεκτονικό βύθισμα της ανατολικής Αφρικής από την κοιλάδα του Ιορδάνη, το Σουδάν, την Αιθιοπία, την Ουγκάντα, την Κένυα και την Ηνωμένη Δημοκρατία της Τανζανίας. Πολλές από τις λίμνες του συστήματος της κοιλάδας του ρήγματος, ιδιαίτερα οι λίμνες Soda, έχουν εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου. Στις λίμνες της Κένυας Elmentaita και Nakuru παρατηρούνται συγκεντρώσεις φθορίου 1,640 mg/L και 2,800 mg/l αντίστοιχα, (Nair et al., 1984) και στην Τανζανία η λίμνη Mommella έως και 690 mg/l. Υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου υπογείων υδάτων που συνδέονται με πυριγενή και μεταμορφικά πετρώματα όπως γρανίτες και γνεύσιους έχουν αναφερθεί στην Ινδία, στο Πακιστάν, στη Δυτική Αφρική, στην Ταϊλάνδη, στην Κίνα, στη Σρι Λάνκα και στη Νότια Αφρική.

Η υψηλότερη συγκέντρωση που έχει παρατηρηθεί μέχρι σήμερα στην Ινδία είναι 48 mg/L στο Rewari περιοχή της Haryana (UNICEF, 1999). Οι υψηλές συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα είναι αποτέλεσμα της διάλυσης του φθορίτη, του απατίτη και του τοπάξιου από το τοπικό υπόβαθρο.



Ωστόσο, παρά το μεγάλο ενδιαφέρον για το φθόριο στην Ινδία, δεν είναι εύκολο να έχουμε μια ακριβή ή αξιόπιστη εκτίμηση του αριθμού των ατόμων που κινδυνεύουν. Αυτό οφείλεται στη δυσκολία της δειγματοληψίας υπογείων υδάτων από τα εκατομμύρια των χειροκίνητων αντλιών της Ινδίας. Επιπλέον, εκεί δεν υπήρξαν ολοκληρωμένες έρευνες για την υγεία και την οδοντιατρική φθορίωση από τις οποίες θα μπορούσε να αξιολογηθεί η συνολική έκταση του προβλήματος.

#### **2.4.1 Φθόριο στο πόσιμο νερό**

Το πόσιμο νερό είναι αυτό που συμβάλλει στην κατανάλωση μεγαλύτερης ποσότητας φθορίου μέσα στη μέρα. Για ένα συγκεκριμένο άτομο, η κατανάλωση νερού αυξάνεται με τη θερμοκρασία, την υγρασία, την άσκηση και την κατάσταση της υγείας, και τροποποιείται από άλλους παράγοντες, όπως η διατροφή. Κατά προσέγγιση, όσο πιο κοντά στον Ισημερινό, τόσο μεγαλύτερη είναι η κατανάλωση νερού (Murray, 1986). Τα περισσότερα δεδομένα κατανάλωσης νερού είναι διαθέσιμα για χώρες όπως ο Καναδάς (Διεύθυνση Υγείας Περιβάλλοντος, 1977), τις ΗΠΑ (Ershow and Cantor, 1989) και το Ηνωμένο Βασίλειο (Hopkin and Ellis, 1980). Κατά συνέπεια, είναι δύσκολο να βρεθούν δεδομένα σχετικά με την έκθεση σε φθόριο εκτός από εύκρατες περιοχές. Στις ΗΠΑ, μικρά παιδιά που καταναλώνουν νερό που περιέχει 0,7-1,2 mg/L φθορίου εκτιμάται ότι εκτίθενται σε περίπου 0,5 mg φθορίου ανά ημέρα (USNRC, 1993). Σε άτομα που πίνουν 1 λίτρο νερού η ημερήσια έκθεση μπορεί να φθάσει έως και 1,2 mg φθορίου ανά ημέρα (USEPA, 1994).

Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ότι η συνολική ημερήσια έκθεση σε φθόριο μπορεί να ποικίλει σημαντικά από μία περιοχή σε άλλη. Ωστόσο, από διάφορες μελέτες, προκύπτει ότι η συνολική ημερήσια έκθεση σε φθόριο σε εύκρατο κλίμα είναι κατά προσέγγιση περίπου 0,6 mg ανά ενήλικα την ημέρα σε μια περιοχή στην οποία δεν προστίθεται φθόριο το πόσιμο νερό και 2 mg ανά ενήλικα την ημέρα σε περιοχή που προστίθεται φθόριο (WHO, 1984).

Λόγω της σημαντικής επίδρασης του φθορίου στην ανθρώπινη υγεία και των διαφορετικών συγκεντρώσεων του στο νερό που εξαρτάται από διάφορους χημικούς και γεωλογικούς παράγοντες, αποφασίστηκε να μετρηθεί η περιεκτικότητα σε φθόριο στα εμφιαλωμένα νερά (Szmagara, Krzyszcak 2019). Σε αυτή τη μελέτη, αναλύθηκαν εμπορικά διαθέσιμα μεταλλικά και εμφιαλωμένα νερά, που πωλούνται με διάφορα εμπορικά σήματα. Τελικά από την έρευνα διαπιστώθηκε ότι τα μεταλλικά νερά χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες τιμές pH (pH 6,93) από το pH των νερών

πηγής (pH 7,60). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε φθόριο μπορεί να συσχετιστεί με το pH του νερού. Όπως αναφέρθηκε τα θερμά νερά, ειδικά εκείνα με υψηλό pH, είναι πλούσια σε φθόριο (Edmunds and Smedley, 1996). Οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν τη διαλυτότητα των σχηματισμών που φέρουν φθόριο αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις φθορίου στα υπόγεια ύδατα.

Τα επίπεδα φθορίου στα εμφιαλωμένα νερά που μελετήθηκαν κυμαίνονται από 0 έως περισσότερο από 8 mg/L, συγκεκριμένα από 0,05-4,8 στην Ελλάδα, 0,011-1,25 mg/L στην Ιταλία (Ciotoli και Guerra, 2016) και 0-0,69 mg/L στην Τουρκία (Bertoldi, 2011). Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται στοιχεία της περιεκτικότητας εμφιαλωμένων νερών σε φθόριο από κάποιες χώρες ο οποίος περιέχει τον αριθμό των διαφορετικών εμπορικών εμφιαλωμένων νερών, τις ελάχιστες καθώς και τις μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων φθορίου σε κάθε εμφιαλωμένο νερό, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης καθώς και η βιβλιογραφία από την οποία πάρθηκαν αυτά τα στοιχεία.

Το F δεν θεωρείται απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά είναι ωφέλιμο στην πρόληψη της οδοντικής τερηδόνας σε ποσότητες περίπου 0,05 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα και εφαρμόζεται συνήθως με οδοντιατρικά προϊόντα, για παράδειγμα χρησιμοποιώντας οδοντόκρεμα που περιέχει  $F^-$  είναι λιγότερο πιθανό κάποιο άτομο να αναπτύξει οδοντική τερηδόνα, διότι το φθόριο αυξάνει την αντοχή του σμάλτου έναντι των οξέων που παράγονται από τα μικρόβια. Μελέτες σε ποντίκια έχουν δείξει ότι το F βελτιώνει επίσης την απορρόφηση Fe (Bowman and Russell 2006). Σύμφωνα με τον WHO (1996) η ημερήσια πρόσληψη μπορεί να είναι 0,2-2 mg/ημέρα ή υψηλότερη εάν τα επίπεδα του πόσιμου νερού είναι αυξημένα.

**Πίνακας 2.1:** Συγκεντρώσεις φθορίου (mg/L) σε εμφιαλωμένα νερά σε διαφορετικές χώρες (Szmagara and Krzyszczak 2019).

Χώρα	Αρ. Εμφιαλωμένων Νερών	Min (mg/L)	Max (mg/L)	Μέθοδος	Βιβλιογραφία
Ευρώπη	571	<DL	8.80	ISE	Bertoldi et al 2011
Ελλάδα	22	0.05	4.80	ISE	Ahiropoulos ,2006
Ελλάδα	61	<0.003	0.337	IC	Demetriades,2010
Ουγγαρία	36	0.031	2.71	IC	Fugedi,2010
Ιταλία	186	0.011	1.25	IC	Cicchella et.al 2010
Τουρκία	70	0.00	0.69	*SP	Guler and Alpasian 2009

\*Spectrophotometry

## 2.5 Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης για το φθόριο

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας συνέστησε οριακή τιμή για το φθόριο στο πόσιμο νερό, προκειμένου να προστατευθούν τα βρέφη και τα μικρά παιδιά που αποτελούν τον πιο ευαίσθητο πληθυσμό σε σχέση με τον κίνδυνο της φθορίωσης. Πρέπει επιπλέον να προβλεφθεί ένδειξη με επισήμανση για τα νερά των οποίων η περιεκτικότητα σε φθόριο είναι ανώτερη από την εν λόγω κατευθυντήρια οριακή τιμή, η οποία να είναι ευδιάκριτη από τον καταναλωτή.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η διατροφική αξία χαμηλών ποσοτήτων φθορίου μπορεί να επιδράσει θετικά στην οδοντοστοιχία. Αντίθετα, οι υπερβολικά μεγάλες ποσότητες φθορίου μπορούν να προκαλέσουν βλαβερές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία. Συνεπώς, πρέπει να προβλεφθεί ένα εναρμονισμένο ανώτατο όριο για το φθόριο στα φυσικά μεταλλικά νερά που να επιτρέπει ικανοποιητική προστασία του πληθυσμού στο σύνολό του.

Σύμφωνα με το Άρθρο 4 της Οδηγίας 2003/40/EK (16/05/2003):

1. Τα φυσικά μεταλλικά νερά των οποίων η συγκέντρωση σε φθόριο είναι ανώτερη των 1,5 mg/L πρέπει να φέρουν την ένδειξη «περιέχει ποσότητα φθορίου μεγαλύτερη των 1,5 mg/L: δεν είναι κατάλληλο για τακτική κατανάλωση από βρέφη και παιδιά ηλικίας μικρότερης των 7 ετών».

2. Η ένδειξη που προβλέπεται στην παράγραφο 1 του παρόντος άρθρου πρέπει να βρίσκεται κοντά στην ονομασία πώλησης με ευδιάκριτους χαρακτήρες.
3. Τα φυσικά μεταλλικά νερά, που κατ' εφαρμογή της παραγράφου 1 του παρόντος άρθρου αποτελούν το αντικείμενο επισήμανσης, πρέπει να φέρουν ένδειξη της πραγματικής περιεκτικότητας σε φθόριο στο επίπεδο της φυσικοχημικής σύνθεσης σε χαρακτηριστικά συστατικά, όπως προβλέπεται από το άρθρο 7 παράγραφος 2 στοιχείο α) της οδηγίας 80/777/ΕΟΚ.

## 2.6 Προέλευση φθορίου (γεωχημεία)

Σύμφωνα με τους Aswathanarayana et al. (1985), το φθόριο στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα προέρχονται από:

- (α) Έκπλυση των πετρωμάτων πλούσιων σε φθόριο, π.χ. γρανίτες (750mg/kg), αλκαλικά πετρώματα (950mg/kg), ηφαιστειακή τέφρα και μπεντονίτες (750mg/kg), φωσφορικά λιπάσματα 3,0-3,5%.
- (β) Διάλυση φθορίου που περιέχεται στα ηφαιστειακά αέρια από το νερό της βροχής και τελικά κατείσδυση του φθορίου στα υπόγεια ύδατα κατά μήκος των ρηγμάτων σε μεγάλο βάθος και εκφόρτιση τους μέσω των μεταλλικών πηγών.
- (γ) Βρόχινο νερό το οποίο ενδέχεται να αποκτήσει μικρή ποσότητα φθορίου από θαλάσσια αερολύματα και ηπειρωτική σκόνη.
- (δ) Βιομηχανικές εκπομπές όπως φρέον και σκόνη από εργοστάσια κρυόλιθου.
- (ε) Βιομηχανικά απόβλητα.
- (στ) Εκροές από φωσφορικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται σε αγροτικές εργασίες.

Το φθόριο βρίσκεται σε:

- (α) Ορυκτά πλούσια σε F όπως φθορίτης, απατίτης.
- (β) Αντικατάσταση των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{O}^{2-}$  στον μοσχοβίτη (μέση τιμή 0,1-0,3%), βιοτίτη (μέση τιμή ~ 0,7%), κεροστίλβη (μέση τιμή ~ 0,2%) και τιτανίτη (εύρος από 0,1-1,0%).

(γ) Στερεά και ρευστά εγκλείσματα όπως μαρμαρυγίες και αστρίους, αλλά και σε ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία.

(δ) Υαλώδη ηφαιστειακά πετρώματα όπως οι οψιδιανοί.

Στον πίνακα (2.3) παρουσιάζεται κατάλογος με τα ορυκτά που περιέχουν φθόριο καθώς και ο χημικός τύπος, η περιεκτικότητα σε φθόριο και η κατανομή του σε διάφορα γρανιτικά υλικά. Είναι αξιοσημείωτο ότι από τα 150 ανόργανα άλατα φθορίου που απαριθμούνται από τον Strunz (1970), τα 63 είναι πυριτικά, τα 43 αλογονίδια και τα 24 φωσφορικά. Σε μαγματικά πετρώματα, μόνο το τοπάζι και ο φθορίτης περιέχουν φθόριο ως βασικό στοιχείο της σύνθεσης τους.

### **2.6.1 Φθόριο στα ιζηματογενή πετρώματα**

Εκτός από τους εβαπορίτες, το φθόριο είναι το πιο άφθονο στοιχείο από τα αλογόνα στα ιζηματογενή πετρώματα (πίνακας 2.2) (Wedepohl, 1974). Ο φθορίτης (48% F), ο απατίτης (3,5% F), οι μαρμαρυγίες (0,14 έως 0,22% F), ο ιλλίτης (0,11 έως 0,26% F) και ο μοντμοριλλονίτης (0,03% F) είναι τα κύρια ορυκτά που περιέχουν φθόριο σε ιζηματογενή πετρώματα (Koriting, 1951 και 1953). Επομένως, το είδος και η κατανομή του ορυκτού που περιέχει φθόριο καθορίζει τελικά την περιεκτικότητα του φθορίου των ιζηματογενών πετρωμάτων. Ανάμεσα στα ιζηματογενή πετρώματα τα κλαστικά ηφαιστειακά (volcanoclastics) και τα δευτερογενή παράγωγα τους, ο μπεντονίτης περιέχει την υψηλότερη ποσότητα φθορίου, 5950 ppm και 1000 ppm, αντίστοιχα (Robinson και Edgington, 1946; Kokubu, 1956).

Η αφθονία του φθορίου σε ψαμμίτες ποικίλλει ευρέως και κυμαίνεται από 270 έως 450ppm (Koritnig, 1951, Turekian & Wedepohl, 1961). Από το Λιθανθρακοφόρο (Carboniferous, 360±10 ma) στο Κρητιδικό (130±5 ma), (Ershov et al., 1988), υπάρχει διακριτή και προοδευτική μείωση του μέσου όρου της περιεκτικότητας σε φθόριο στους ψαμμίτες.

Ο μέσος όρος περιεκτικότητας σε φθόριο των ψαμμιτών του Λιθανθρακοφόρου είναι 450 ppm, των ψαμμιτών του Τριαδικού (245 m.y) είναι 320 ppm, ενώ ο μέσος όρος περιεκτικότητας φθορίου των ψαμμιτών του Κρητιδικού είναι 280 ppm.

**Πίνακας 2.2:** Μέση τιμή φθορίου σε διαφορετικά ιζηματογενή πετρώματα (Fleischer and Robinson, 1963).

Πέτρωμα	εύρος (ppm)	μέση τιμή (ppm)
Ασβεστόλιθοι	-1200	220
Δολομίτες	110 - 400	260
Ψαμμίτες και Greywacke	10 - 1100	200
Σχιστόλιθοι	10 - 7600	940
Ηφαιστειακή στάχτη - Μπεντονίτες	100 - 2900	750
Ωκεάνια ιζήματα	100 - 1600	730

Στους σχιστόλιθους, η περιεκτικότητα φθορίου κυμαίνεται από 510 έως 800 ppm. Φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ χωρικής-χρονικής κατανομής και περιεκτικότητας σε φθόριο στους σχιστόλιθους. Το φθόριο που περιέχεται σε ασβεστόλιθους διαφορετικής ηλικίας και περιοχής είναι πολύ διαφορετικό και κυμαίνεται από 90 έως 940 ppm (Seraphim, 1951, Michael and Blume, 1952). Το κατώτερο όριο της περιεκτικότητας σε φθόριο στους δολομίτες (180 ppm) είναι υψηλότερο από εκείνο των ασβεστόλιθων (Koritnig 1951). Διαφορετικοί τύποι ωκεάνιων αργίλων είναι σημαντικά εμπλουτισμένοι σε φθόριο (430 ppm, Shepherd 1940; 730 ppm, Fleischer and Robinson, 1963).

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το φθόριο στα ιζηματογενή πετρώματα οφείλεται στην παρουσία φθοριούχων ορυκτών όπως ο φθορίτης και ο απατίτης ή λόγω παρουσίας αργίλων οι οποίες απορροφούν το φθόριο με αντικατάσταση F σε OH ή με ανάμειξη σκελετικών υπολειμμάτων όπου τα υδροξύλια και αντικαθίστανται από το φθόριο στη δομή υδροξυαπατίτη (Carpenter, 1969).

Πρέπει να σημειωθεί ότι από το σύνολο της περιεκτικότητας φθορίου των αργίλων που σχετίζονται με κλαστικά πετρώματα το 80-90% φιλοξενείται στα ορυκτά της ομάδας του μαμαρυγιών, ενώ το υπόλοιπο απορροφάται από ιοντοανταλλαγή σε αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο ιλλίτης και ο καολινίτης. Η περιεκτικότητα του φθορίου σε ιζηματογενή μαρμαρυγίες και ιλλίτες είναι πάνω από 1,5 φορές μεγαλύτερη από τη μέση περιεκτικότητα σε φθόριο των πυριγενών πετρωμάτων. Ο εμπλουτισμός φθορίου σε σχέση το χλώριο της τάξης των  $10^5$ , κατά

τη διάρκεια της καθίζησης  $\text{CaCO}_3$ , όπως προτείνεται από τον Carpenter (1969), και πιθανότατα οφείλεται στην συν-καθίζηση πολύ μικρών ποσοτήτων  $\text{CaF}_2$ , με  $\text{CaCO}_3$ . Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το συνολικό διαλυμένο φθόριο που προστίθεται από ποτάμια, μόνο το 10 με 20% φθορίου συν-καθιζάνει ως  $\text{CaF}_2$ , μαζί με το  $\text{CaCO}_3$  και το  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$ , στους ωκεανούς (Carpenter, 1969).

### **2.6.2 Φθόριο σε ανθρακικά πετρώματα και εβαπορίτες**

Στα ανθρακικά πετρώματα, το φθόριο συναντάται σε ορυκτά όπως το φθορίτη, τον απατίτη και τις αργίλους σε διαφορετικές αναλογίες. Η διαλυτότητα του φθορίτη στα νερά εξαρτάται από το γινόμενο διαλυτότητας του  $\text{CaF}_2$ , το οποίο με τη σειρά του επηρεάζεται από το σχηματισμό ιοντικών συμπλοκών και τη συνοχή αυτών των συμπλοκών στο νερό (Srivastava et al., 1996). Ως εκ τούτου, σε ασβεστόλιθους χημικής προέλευσης, η συν-καθίζηση του  $\text{CaF}_2$ , και  $\text{CaCO}_3$ , είναι η κύρια διεργασία, η οποία ελέγχει την κατανομή του φθορίου στα πετρώματα. Η ύπαρξη φθορίου εντός του ανυδρίτη θαλάσσιας προέλευσης οφείλεται αποκλειστικά στην καθίζηση του  $\text{CaF}_2$  (Schneider, 1953 & 1954; Kruger, 1962 a, b, c). Επίσης μικρή ποσότητα ισοκίτη ( $\text{CaMgFPO}_4$ ) και βαγνερίτη ( $\text{MgFPO}_4$ ) βρέθηκε σε ανθρακικά πετρώματα (Braitsch 1960 & 1962).

Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι η περιεκτικότητα σε φθόριο σε μη θαλάσσια ιζήματα θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από τα ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης. Μελέτες από τους Bloxam και Thomas (1969/1970) έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε φθόριο των ιζημάτων κοντά στην ξηρά είναι σημαντικά χαμηλότερα από την περιεκτικότητα σε φθόριο σε ηπειρωτικά ιζήματα. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε φθόριο στα ιζήματα επηρεάζεται επίσης από αρκετούς άλλους παράγοντες, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης θαλάσσιας προέλευσης ή μή.

## **2.7 Γεωχημεία φθορίου**

Το φθόριο επηρεάζεται έντονα από διαδικασίες όπως προσρόφηση-εκρόφηση και διάλυση-καθίζηση. Είναι επομένως σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι ο βαθμός διάβρωσης και το πεπερασμένο φθόριο σε ένα έδαφος έχουν την μεγαλύτερη σημασία στη συγκέντρωση φθορίου στο νερό από ότι η περιεκτικότητα των ορυκτών

και των πετρωμάτων σε φθόριο. Μερικά πετρώματα που φέρουν ανθρακικά και μαγνησιούχα ορυκτά απορροφούν πολύ το φθόριο (Christensen & Dharmagunawardena, 1986). Η έκπλυση του φθορίου από τα ανθρακικά άλατα επηρεάζεται (α) το pH των διαλυμάτων αποστράγγισης (β) αλκαλικότητα (γ) και το διαλυμένο CO<sub>2</sub> και pCO<sub>2</sub> στο έδαφος.

Αυτή η σχέση δείχνει ότι η συγκέντρωση φθορίου είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση Ca<sup>2+</sup>. Η απουσία ασβεστίου στο διάλυμα επιτρέπει υψηλότερη συγκέντρωση φθορίου να παραμένει σταθερή στο διάλυμα. Σε περιοχές αλκαλικών ηφαιστειακών πετρωμάτων και σε συνθήκες υψηλής ανταλλαγής κατιόντων, ιδίως με την παρουσία ορυκτών αργίλου, είναι πιθανότερο να επικρατήσει η υψηλή συγκέντρωση φθορίου.

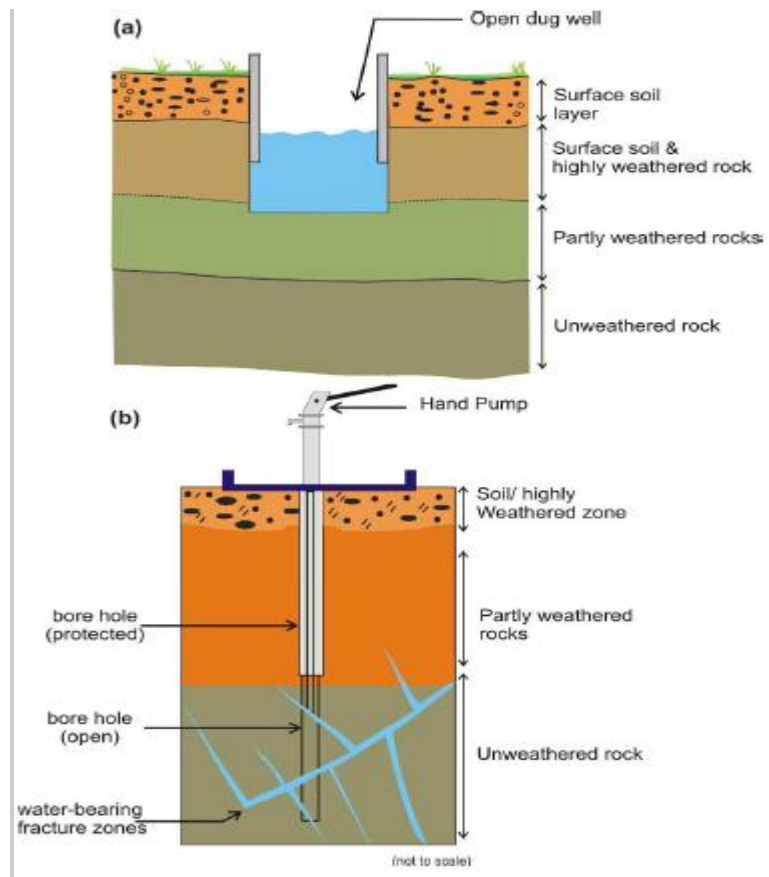
Η αλληλεπίδραση εδάφους-νερού και πετρώματος-νερού και ο χρόνος παραμονής του φθορίου είναι δύο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του φθορίου στο νερό. Οι πιο βαθιές γεωτρήσεις έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση φθορίου από τις πιο επιφανειακές. Στις πιο βαθιές γεωτρήσεις εξαιτίας μεγαλύτερης παραμονής του νερού είναι πιο σύνηθες να παρατηρηθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση φθορίου στο νερό (σχήμα 2.2).

Κλιματολογικές επιδράσεις, όπως εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων λόγω υψηλής θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, επηρεάζουν επίσης τη σχετική συγκέντρωση φθορίου στο νερό. Σε πολλές άνυδρες περιοχές του κόσμου, αυτή η κατάσταση προκύπτει κατά τη διάρκεια που στις περιοχές αυτές υπάρχει έντονη βροχόπτωση, η έκπλυση φθορίου πραγματοποιείται εύκολα με αποτέλεσμα τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



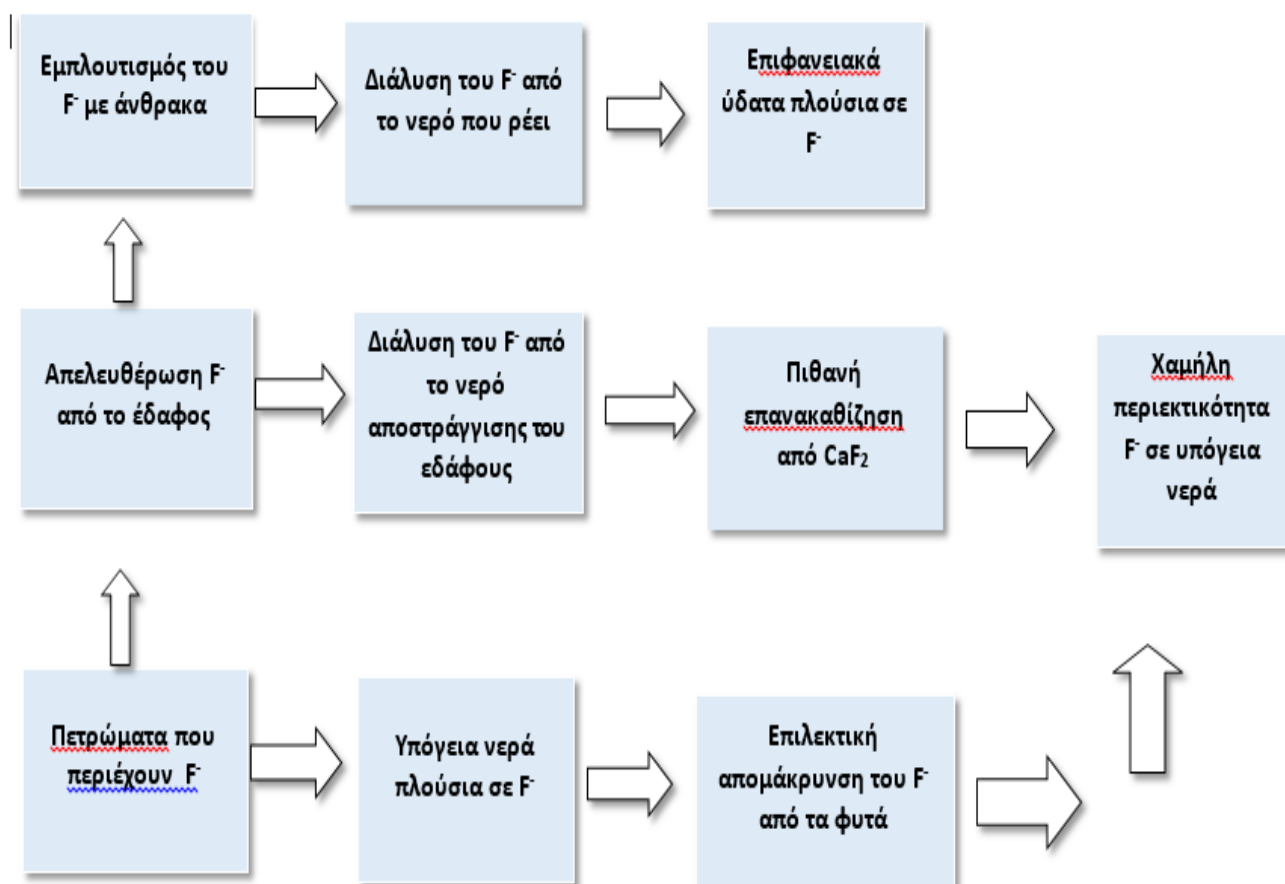
**Πίνακας 2.3** Κατάλογος ορυκτών που περιέχουν F και οι χημικοί τύποι (Bailey 1977)

Name	Formula	F (wt.%)
Fluorite	$\text{CaF}_2$	47.81-48.80
Cryolite	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	53.48-54.37
Fluocerite	$\text{CeF}_3$	19.49-28.71
Yttrifluorite	$(\text{Ca}, \text{Y})(\text{F}, \text{O})_2$	41.64-45.54
Gagarinite	$\text{NaCaYF}_6$	33.0-36.0
Bastnasite	$\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$	6.23-9.94
Synchisite	$\text{CeCa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	5.04-5.82
Parisite	$\text{Ce}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	5.74-7.47
Pyrochlore	$\text{NaCaNb}_2\text{O}_5\text{F}$	2.63-4.31
Microcline	$(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	0.58-8.08
Amblygonite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)$	0.57-11.71
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	1.35-3.77
Herderite	$\text{Ca}(\text{BePO}_4)(\text{F}, \text{OH})$	0.87-11.32
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$	0.02-2.95
Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0.08-3.5
Lepidolite	$\text{KLi}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})$	0.62-9.19
Zinnwaldite	$\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	1.28-9.15
Polyolithionite	$\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	3.00-7.73
Tainiolite	$\text{KLiMg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$	5.36-8.56
Holmquistite	$\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Si}_2\text{O}_{22})(\text{OH}, \text{F})_2$	0.14-2.55
Hornblende	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$	0.01-2.9
Riebeckite	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$	0.30-3.31
Arfvedsonite	$\text{Na}_3\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$	2.05-2.95
Ferrohastingsite	$\text{NaCaFe}_4^{2+}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH}, \text{F})_2$	0.02-1.20
Spodumene	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	0.02-0.55
Astrophyllite	$(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_4(\text{TiSi}_4\text{O}_{14})(\text{OH})_2$	0.70-0.86
Wohlerite	$\text{NaCa}_2(\text{Zr}, \text{Nb})\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}$	2.80-2.98
Tourmaline	$\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$	0.07-1.27
Sphene	$\text{CaTiSiO}_5$	0.28-1.36
Topaz	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$	13.01-20.43
Yttrobrithiolite	$(\text{Ce}, \text{Y})_3\text{C}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	0.50-1.48



**Σχήμα 2.2:** Υπόγεια νερά σε α) ρηχές γεωτρήσεις β) βαθιές γεωτρήσεις (Bailey 1977)

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται εικονικά ο κύκλος που πραγματοποιεί το φθόριο:



**Σχήμα 2.3.** Μηχανισμός απορρόφησης φθορίου σε άγονες ή ημι-άνυδρες περιοχές (τροποποιημένη από τους Ramesam και Rajagopalan, 1985)

Οι συγκεντρώσεις φθορίου σε φυσικό νερό όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με τη γεωχημεία των βροχοπτώσεων, των εδαφών, των πετρωμάτων και των ορυκτών στο άμεσο περιβάλλον. Οι Edmunds και Smedley (2004), εξέτασαν συγκεντρώσεις φθορίου σε φυσικά ύδατα από διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα (Πίνακας 2.4) και παρατηρείται ότι ορισμένες περιοχές όπως η λίμνη Magadi στην Τανζανία έχουν συγκεντρώσεις φθορίου της τάξης των 1980 mg/L ενώ σε ορισμένες άλλες περιοχές (π.χ. περιοχές κιμωλίας του UK) είναι μικρότερη από 0,1 mg / l.

**Πίνακας 2.4:** Εύρος τιμών περιεκτικότητας φθορίου σε διαφορετικούς τύπους νερών (συνοπτικά από Edmunds and Smedley, 2004)

Πηγές	Εύρος τιμών F-(mg/L)
Βροχόπτωση	0.013-0.096
Επιφανειακά ύδατα	0.06-0.18
Επιφανειακά ύδατα σε περιοχές με υψηλό φθόριο	0.6-1281
Εδαφική υγρασία	0.02-0.30
Γεωθερμικές πηγές	0.4-330
Υπόγεια κρυσταλικά πετρώματα	<0.02-20
Υπόγεια ηφαιστειακά πετρώματα	2.1-250
Ιζήματα υπόγειων υδάτων και ιζηματογενείς λεκάνες	<0.1-29

## 2.8 Ορυκτά του φθορίου

Το φθόριο είναι ένα κοινό στοιχείο που δεν εμφανίζεται, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στη στοιχειακή του κατάσταση στη φύση λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του. Υπάρχει όμως υπό μορφή φθοριδίων σε πολλά ορυκτά. Τα πιο κοινά ορυκτά του φθορίου είναι ο φθορίτης, ο κρυόλιθος και ο απατίτης.

### Φθορίτης ή αργυροδάμας

Χημική σύσταση:  $\text{CaF}_2$  (Ca:51.1%, F:48.9%)



Ο φθορίτης εμφανίζει ποικιλία χρωμάτων, συχνά σε ζώνες. Βρίσκεται ως συνοδό ορυκτό σε γρανίτες, γρανιτικούς πηγματίτες και συηνίτες, καθώς και σε φουμαρόλες.

Συνδέεται με το χαλαζία, τα μικτά θειούχα, τον ασβεστίτη, το βαρύτη, το κασσιτερίτη, βολφραμίτη, απατίτη, σεελίτη και τοπάζιο.

**Σχήμα 2.4** Απατίτης ( εικόνα από [www.geo.auth.gr](http://www.geo.auth.gr) )

## Κρυόλιθος

Χημικός τύπος :  $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$



Η σύσταση του περιλαμβάνει φθόριο νάτριο και αργίλιο. Ο κρυόλιθος βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, μόνο στη δυτική ακτή της Γροιλανδίας

**Σχήμα 2.5:** Κρυόλιθος (εικόνα από Wikipedia).

## Απατίτης

Χημική σύσταση  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$



Η μεγαλύτερη ποσότητα φθορίου στο φλοιό της γης είναι υπό μορφή φθοροαπατίτη, ο οποίος περιέχει περίπου 3,5% κατά βάρος φθόριο και ο λόγος για τον οποίο επεξεργάζεται είναι η περιεκτικότητα του σε φωσφορικά άλατα

**Σχήμα 2.6:** Απατίτης (από ορυχείο στο Μείν Η.Π.Α.)

Το φθόριο υπάρχει επίσης στα πρωτογενή μέταλλα, ιδιαίτερα στους βιοτίτες όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.5 και τους αμφίβολου, αντικαθιστώντας τα υδροξύλια. Οι ασβεστόλιθοι πολλές φορές περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις φθοροαπατίτη. Επιπλέον οι ψαμμίτες περιέχουν ελάχιστο φθόριο και έτσι τα υπόγεια ύδατα στις περιοχές αυτές έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις φθορίου.

**Πίνακας 2.5:** Τιμές συγκέντρωσης φθορίου σε πυριγενή πυριγενή πετρώματα (Deshmukht, Wadaskarl and Malpe 1995)

Ορυκτό	Πέτρωμα	εύρος F (Wt%)	Μέση τιμή F (Wt%)
Aerigine			0.3
Απατιτης	Αλλιβαλίτης		0.09
Απατιτης	Γάββρος	1.46-1.86	1.83
Απατιτης	Διορίτης	2.01-2.17	
Απατιτης	Χαλαζιακός διορίτης	2.23-2.50	
Απατιτης	Χαλαζιακός μονζονίτης		2.68
Απατιτης	Γρανοδιορίτης	2.49-3.31	2.81
Απατιτης	Πηγματίτης	2.37-3.36	2.97
Αυγίτης		0.01-0.1	
Βιοτίτης	Γάββρος		0.097
Βιοτίτης	Γαββροδιορίτης		0.1
Βιοτίτης	Χαλαζιακός διορίτης		0.26
Βιοτίτης	Κερσαντίτης		0.42
Βιοτίτης	Συινίτης	0.08-1.04	0.78
Βιοτίτης	Γρανίτης	0.08-0.415	0.24
Βιοτίτης	Πηγματίτης	0.22-3.05	1.4
Βιοτίτης	Hornblende-Γρανίτης		1.67
Βιοτίτης	Τοναλίτης		2.38
Κεροσίλβη (Βασαλτική)	Χαλαζιακός λατίτης		0.35
Κεροσίλβη (Βασαλτική)	Γάββρος		0.23
Κεροσίλβη (Βασαλτική)	Διοριτικός πηγματίτητης		0.53
Κεροσίλβη (Βασαλτική)	Iambrophyric dyke	0.16-1.43	

## 2.9 Φθόριο στον αέρα

Οι φυσικές συγκεντρώσεις του φθορίου είναι της τάξης των  $0.5 \text{ ng/m}^3$ , αν συνυπολογίσουμε σε αυτό και τις εκπομπές από ανθρωπογενείς δραστηριότητες η συγκέντρωση φτάνει στα  $3 \text{ ng/m}^3$ . Λόγω της σκόνης, βιομηχανικής παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, τέφρας άνθρακα από την καύση του άνθρακα και την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τα φθορίδια διανέμονται ευρέως στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, ο αέρας συνήθως είναι υπεύθυνος για μόνο ένα μικρό κλάσμα της συνολικής έκθεσης φθορίου (USNRC, 1993). Σε μη βιομηχανικές περιοχές, η συγκέντρωση του φθορίου στον αέρα είναι συνήθως αρκετά χαμηλή ( $0,05\text{-}1,90 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ) (Murray, 1986). Στις περιοχές όπου καίγεται άνθρακας που περιέχει φθόριο ή παράγονται και χρησιμοποιούνται φωσφορικά λιπάσματα η συγκέντρωση φθορίου στον αέρα αυξάνεται οδηγώντας σε αυξημένη έκθεση μέσω της αναπνευστικής οδού. Υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικού φθορίου εμφανίζονται σε περιοχές του Μαρόκου και της Κίνας (Haikel et al., 1986, 1989). Σε ορισμένες επαρχίες της Κίνας, οι συγκεντρώσεις φθορίου στον εσωτερικό αέρα κυμαίνονταν από 16 έως  $46 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  λόγω της εσωτερικής καύσης άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε φθόριο (WHO, 1996). Πράγματι, περισσότερα από 10 εκατομμύρια άνθρωποι στην Κίνα πάσχουν από φθορίωση, που σχετίζεται εν μέρει με την καύση του άνθρακα με υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο (Gu et al., 1990).

## 2.10 Φθόριο στα τρόφιμα

Το φθόριο κυρίως συναντάται σε λαχανικά που το απορροφούν από το έδαφος και από το νερό. Η περιεκτικότητα σε φθόριο των περισσότερων τροφίμων είναι χαμηλή (λιγότερο από  $0,05 \text{ mg/100g}$ ) και μπορεί να ποικίλει από μέρος σε μέρος επειδή η περιεκτικότητα του εδάφους σε ορυκτά του φθορίου ποικίλλει γεωγραφικά. Τα λαχανικά και τα φρούτα έχουν κανονικά χαμηλά επίπεδα φθορίου (π.χ.  $0,1\text{-}0,4 \text{ mg/kg}$ ). Ωστόσο, υψηλότερα επίπεδα φθορίου έχουν βρεθεί στο κριθάρι και στο ρύζι (π.χ. περίπου  $2 \text{ mg/kg}$ ). Γενικά, τα επίπεδα φθορίου στο κρέας ( $0,2\text{-}1,0 \text{ mg/kg}$ ) και τα ψάρια ( $2\text{-}5 \text{ mg/kg}$ ) είναι σχετικά χαμηλές. Ωστόσο, το φθόριο συσσωρεύεται στα οστά των κονσερβοποιημένων ψαριών που τρώγονται με τα κόκκαλα τους όπως οι σαρδέλες. Με μια σχετικά υψηλή κατανάλωση ψαριών σε μια μεικτή διατροφή, η πρόσληψη φθορίου μόνο τα ψάρια σπανίως υπερβαίνουν τα  $0,2 \text{ mg F}^-$  ανά ημέρα

(Murray, 1986). Το γάλα τυπικά περιέχει χαμηλά επίπεδα φθορίου, π.χ. 0,02 mg/L στο ανθρώπινο μητρικό γάλα και 0,02-0,05 mg/l στο αγελαδινό γάλα (Murray, 1986). Έτσι το γάλα είναι συνήθως υπεύθυνο για ένα μικρό μόνο κλάσμα της συνολικής έκθεσης σε φθόριο. Τα φύλλα τσαγιού περιέχουν υψηλά επίπεδα φθορίου (έως 400 mg/kg ξηρού βάρους). Η έκθεση σε φθόριο λόγω της πόσης του τσαγιού έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται από 0,04 mg έως 2,7 mg ημερησίως (Murray, 1986).

**Πίνακας 2.6:** Κατάλογος συγκέντρωσης φθορίου σε τρόφιμα (Fawell et.al. 2006)

Τρόφιμα	Περιεκτικότητα φθορίου
Λαχανικά	0.01-0.86 mg/kg <sup>-1</sup>
Ψάρια	0.5-1
Τσάι	0.05-0.2
Γάλα αγελάδας	30-60 μg l <sup>-1</sup>

### 2.11 Επιπτώσεις φθορίου στον ανθρώπινο οργανισμό

Το φθόριο είναι ένα από τα πολύ λίγα χημικά που έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του πόσιμου νερού. Έχει ευεργετικά αποτελέσματα στα δόντια σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά υπερβολική έκθεση σε φθόριο μπορεί να προκαλέσει μια σειρά αρνητικών επιπτώσεων. Αυτά κυμαίνονται από την ήπια οδοντιατρική φθορίωση έως την καταστροφική σκελετική φθορίωση όσο το επίπεδο και η περίοδος της έκθεσης αυξάνεται. Τα επίπεδα της καθημερινής έκθεσης σε φθόριο εξαρτώνται κυρίως από τη γεωγραφική περιοχή.

### 2.12 Επιδράσεις στα δόντια

Υψηλά επίπεδα φθορίου με συγκεντρώσεις μέχρι 10mg/L συσχετίστηκαν με οδοντική φθορίωση (κιτρινωπές ή καστανές ραβδώσεις ή στίγματα του σμάλτου) ενώ τα χαμηλά επίπεδα φθορίου, λιγότερο από 0,1 mg/L, συσχετίστηκαν με υψηλά επίπεδα οδοντικής φθοράς (Edmunds και Smedley, 1996), αν και οι διατροφικές συνήθειες συμβάλουν σε αυτό.



Το όριο μεταξύ των ευεργετικών επιδράσεων του φθορίου και της εμφάνισης της οδοντικής φθορίωσης είναι μικρό και τα προγράμματα δημόσιας υγείας επιδιώκουν να διατηρήσουν μια κατάλληλη ισορροπία.(IPCS, 2002).

Οι πρώτες αναφορές για την εμφάνιση οδοντικής φθορίωσης χρονολογούνται από το 1888, όταν μια οικογένεια από το Durango του Μεξικού περιγράφηκε ως έχουσα "μαύρα δόντια". Ακολούθως, η διάβρωση του οδοντικού σμάλτου αναφέρθηκε και σε κατοίκους της Νάπολης το 1891 καθώς και σε Ιταλούς μετανάστες προς τις ΗΠΑ από πόλεις κοντά στη Νάπολη (Eager, 1901, που αναφέρεται από τους Belyakova και Zhavoronkov, 1978). Στην συνέχεια περιστατικά οδοντικής φθορίωσης αναφέρθηκαν στις αρχές του 1900 σε διάφορες τοποθεσίες στις ΗΠΑ (Black and McKay, 1916; Fleischer, 1962) αλλά και σε πολλές άλλες χώρες σε όλο τον κόσμο. Πράγματι, οι Belyakova και Zhavoronkov (1978) πρότειναν ότι η φθορίωση μπορεί να είναι μία από τα πιο διαδεδομένα ενδημικά προβλήματα υγείας που συνδέονται με φυσική γεωχημεία.

Η ενδημική φθορίωση είναι τώρα γνωστή σε παγκόσμια εμβέλεια, η οποία εμφανίζεται σε όλες τις ηπείρους και επηρεάζει πολλά εκατομμύρια ανθρώπων. Αν και δεν υπάρχει ακριβής αριθμός για το πλήθος των ανθρώπων που έχει προσβληθεί από οδοντική φθορίωση υπάρχουν στοιχεία βιβλιογραφίας σε εθνικό επίπεδο. Έτσι, για παράδειγμα, στην Κίνα περίπου 38 εκατομμύρια άνθρωποι αναφέρθηκαν ότι πάσχουν από οδοντική φθορίωση και περίπου 1,7 εκατομμύρια αναφέρθηκαν με σοβαρή σκελετική φθορίωση (WRI, 1990). Στην Ινδία, οι Susheela και Das (1988) πρότειναν ότι περίπου ένα εκατομμύριο άνθρωποι υποφέρουν από σκελετική φθορίωση.

### **2.12.1 Οδοντιατρικά προϊόντα**

Ορισμένα προϊόντα που χορηγούνται ή χρησιμοποιούνται από παιδιά για τη μείωση οδοντικών φθορών περιέχουν φθόριο. Αυτά τα προϊόντα είναι η οδοντόπαστα (1,0-1,5 gr/l φθορίου), τα φθοριούχα διαλύματα (0,25-24,0 gr/l φθορίου) και δισκία φθορίου (0,25, 0,50 ή 1,00 mg φθορίου ανά δισκίο). Αυτά τα προϊόντα συμβάλλουν στη συνολική έκθεση σε φθόριο, αν και σε διαφορετικούς βαθμούς. Εκτιμάται ότι η κατάποση οδοντόπαστας από μερικά παιδιά μπορεί να συμβάλει περίπου 0,50 ή 0,75 mg φθορίου την ημέρα (Murray, 1986).

### **2.13 Σκελετική φθορίωση**

Η ενδημική σκελετική φθορίωση είναι γνωστό ότι εμφανίζεται σε πολλές περιοχές του κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Ινδίας, της Κίνας καθώς και της βόρειας, ανατολικής, κεντρικής και νότιας Αφρικής. Συνδέεται κυρίως με την κατανάλωση πόσιμου νερού που περιέχει αυξημένα επίπεδα φθορίου αλλά και έκθεση σε πρόσθετες πηγές φθορίου, όπως είναι ο άνθρακας με υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο. Η σκελετική φθορίωση μπορεί να οδηγήσει σε οστεοσκλήρυνση και οστική παραμόρφωση. Επίσης, στοιχεία από έρευνες δείχνουν ότι η έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις φθορίου στον αέρα μπορεί επίσης να προκαλέσει σκελετική φθορίωση.

Παρόλο που υπάρχει μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών μελετών, τα δεδομένα είναι τέτοια που είναι δύσκολο να προσδιοριστεί μια σαφής σχέση έκθεσης-απόκρισης. Ένα πιθανό χαρακτηριστικό της φθορίωσης είναι το κάταγμα των οστών, αν και μερικές μελέτες έχουν αναφέρει ότι το φθόριο έχει μια προστατευτική επίδραση. Σε μια επιδημιολογική μελέτη στην Κίνα συσχέτισης της πρόσληψης φθορίου μέσω πόσιμου νερού αναφέρθηκαν υψηλότερα ποσοστά κατάγματος σε πολύ χαμηλές προσλήψεις φθορίου κάτω από 0,34 mg/Lt και σε υψηλές δόσεις πάνω από 4.32 mg/L (συνολική πρόσληψη 14 mg ημερησίως) (Li et al., 2001). Υπάρχουν ενδείξεις ότι υπάρχει αυξημένος κίνδυνος των επιδράσεων στον σκελετό σε συνολική πρόσληψη φθορίου πάνω από περίπου 6 mg ημερησίως (IPCS, 2002).

### **2.14 Φθόριο και καρκινογένεση**

Το 1987, η Διεθνής Υπηρεσία Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) επανεξέτασε το διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την καρκινογένεση λόγω του φθορίου και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το φθόριο ήταν ανεπαρκές στοιχείο καρκινογένεσης σε πειραματόζωα (IARC, 1987). Δύο ξεχωριστές μακροχρόνιες μελέτες καρκινογένεσης φθορίου σε αρουραίους και ποντίκια έχουν δημοσιευθεί στη δεκαετία του 1990 (NTP, 1990, Bucher et al., 1991, Maurer et al., 1990, 1993). Αυτές οι μελέτες έχουν επανεξεταστεί εκτενώς με το γενικό συμπέρασμα να είναι ότι δεν παρέχουν επαρκή αποδεικτικά στοιχεία ώστε να προκύψει το συμπέρασμα ότι το φθόριο είναι καρκινογόνο (USNRC, 1993, WHO, 1996, IPCS, 2002)

## **2.15 Φθόριο στον οργανισμό και ο μεταβολισμός του**

Περίπου 75-90% του φθορίου απορροφάται από τον οργανισμό. Στο όξινο περιβάλλον του στομάχου το φθόριο μετατρέπεται σε υδροφθόριο (HF) και μέχρι περίπου 40% του φθορίου απορροφάται από το στομάχι ως HF. Το pH στο στομάχι μειώνει τη γαστρική απορρόφηση μειώνοντας την απορρόφηση της συγκέντρωσης του HF. Το φθόριο που δεν απορροφάται από το στομάχι απορροφάται στο έντερο που δεν επηρεάζεται από το pH. (Whitford, 1997, IPCS, 2002).

Αφού μπει στο αίμα, το φθόριο διανέμεται εύκολα σε όλο το σώμα, με το 99% περίπου του φθορίου να κατανέμεται σε περιοχές του σώματος πλούσιες σε ασβέστιο όπως οστά και δόντια όπου ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι μελέτες δείχνουν ότι ο μεταβολισμός του φθορίου στο σώμα είναι απλός. Η συσσώρευση του φθορίου γίνεται στα οστά και στα δόντια. Το περισσότερο φθόριο απεκκρίνεται μέσω του ουροποιητικού συστήματος (USNRC, 1993).

## **2.16 Τρόποι Απομάκρυνσης φθορίου από το νερό**

Οι συμβατικές διαδικασίες επεξεργασίας νερού δηλαδή διήθηση, καθίζηση, αποσκλήρυνση και απολύμανση δεν επηρεάζουν την συγκέντρωση του φθορίου στο νερό. Ωστόσο, σημειώθηκε στο Οχάιο τη δεκαετία του 1930 ότι αν το pH αυξηθεί κατά τη διάρκεια των εργασιών αποσκλήρυνσης σε τιμή αρκετά υψηλή ώστε να καθιζάνει το υδροξείδιο του μαγνησίου, επιτυγχάνεται απομάκρυνση του φθορίου (Scott et al, 1937).

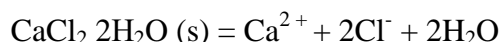
Δύο ειδικές διεργασίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση φθορίου και οι δύο βασίζονται στην προσρόφηση του φθορίου είτε μέσω κοκκώδους μέσου, είτε μέσω ενεργοποιημένης αλουμίνας. Το νερό που περιέχει φθόριο διέρχεται από ένα στρώμα για παράδειγμα ενεργοποιημένης αλουμίνας, (ενεργοποιημένη αλουμίνα είναι προσροφητικό μέσο που παρασκευάζεται με θερμική επεξεργασία αλουμίνας ή βωξίτη), έως η συγκέντρωση εκροής του νερού που βγαίνει τελικά να μην υπερβαίνει μια αποδεκτή τιμή. Το κόστος αυτής της μεθόδου για την απομάκρυνση του φθορίου είναι τέτοιο που λίγες κοινότητες έχουν την δυνατότητα να τη χρησιμοποιήσουν.

Η καθίζηση μέσω επαφής είναι μια τεχνική με την οποία το φθόριο απομακρύνεται από το νερό μέσω της προσθήκης ασβεστίου και φωσφορικών ενώσεων και στη συνέχεια με την διέλευση του νερού μέσω ενεργού άνθρακα. Σε διαλύματα που περιέχουν ασβέστιο, φωσφορικό και φθοριούχο, η καθίζηση του φθοριούχου

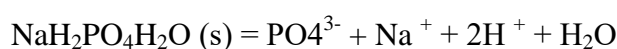
ασβεστίου ή φθοροαπατίτη είναι θεωρητικά εφικτή, αλλά πρακτικά αδύνατη λόγω κινητικά αργής αντίδρασης (Fawell et.al.2006).

Χρησιμοποιώντας χλωριούχο ασβέστιο (CC) και δισόξινο φωσφορικό νάτριο (MSP) ως χημικές ουσίες, οι ακόλουθες εξισώσεις απεικονίζουν την αφαίρεση:

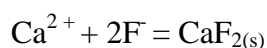
- Διάλυση του χλωριούχου ασβεστίου:



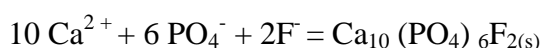
- Διάλυση του MSP:



- Καθίζηση φθορίτη:



- Καθίζηση φθοροαπατίτη:



## 2.17 Εμπορική σημασία του φθορίου

Ανάμεσα στα ορυκτά του φθορίου, ο φθορίτης κυριαρχεί στο σύγχρονο εμπόριο. Θεωρητικά, ο φθορίτης περιέχει 51,1% ασβέστιο και 48,9% φθόριο, αλλά η υποκατάσταση, τα εγκλείσματα και οι προσμείξεις μειώνουν αυτό το ποσοστό. Όπου η ποιότητα και η ποσότητα του φθορίτη θεωρούνται εμπορεύσιμα αναφέρεται ως φθορίτης. Ο φθοροαπατίτης, είναι η σημαντικότερη, εμπορικά, πηγή φθορίου. Η αναλογία  $\text{P}_2\text{O}_5$  προς το F είναι συνήθως περίπου 10:1 και δεδομένου ότι η περιεκτικότητα  $\text{P}_2\text{O}_5$  των εμπορικών φωσφορικών αλάτων είναι κατά μέσο όρο 28 έως 38%, η περιεκτικότητα σε φθόριο μπορεί να είναι μεταξύ 3 και 4% (Shawe, 1976). Δεδομένου ότι ο ετήσιος ρυθμός παραγωγής φωσφορικών αλάτων υπερβαίνει τους 100 εκατομμύρια τόνους, θεωρητικά εξορύσσονται υπάρχουν περίπου 4 εκατομμύρια τόνοι φθορίου. (Harben P.W. Miloš Kužvart 1990)

Ένα άλλο εμπορεύσιμο ορυκτό του φθορίου είναι ο κρυόλιθος. Κατά τη διάρκεια του δέκατου ένατου αιώνα χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή σόδας, θειικού αργιλίου και αργιλίου και στη συνέχεια έπαιξε σημαντικό ρόλο ως ηλεκτρολύτης στην διαδικασία

παραγωγής αλουμινίου. Η ταχεία επέκταση της χρήσης του στην παραγωγή αλουμινίου και η χρήση κρυόλιθου στο σμάλτο και το γυαλί ή ως λειαντικό συστατικό σε επιχρισμένο ηλεκτρόδιο συγκόλλησης καθώς και ένας δραστικός παράγοντας σε μείγματα εντομοκτόνων, αύξησαν τη ζήτηση σε κρυόλιθο. Ουσιαστικά όλος ο κρυόλιθος που χρησιμοποιείται τώρα παράγεται από υδροφθορικό οξύ, ανθρακικό νάτριο και ένυδρο αργίλιο.

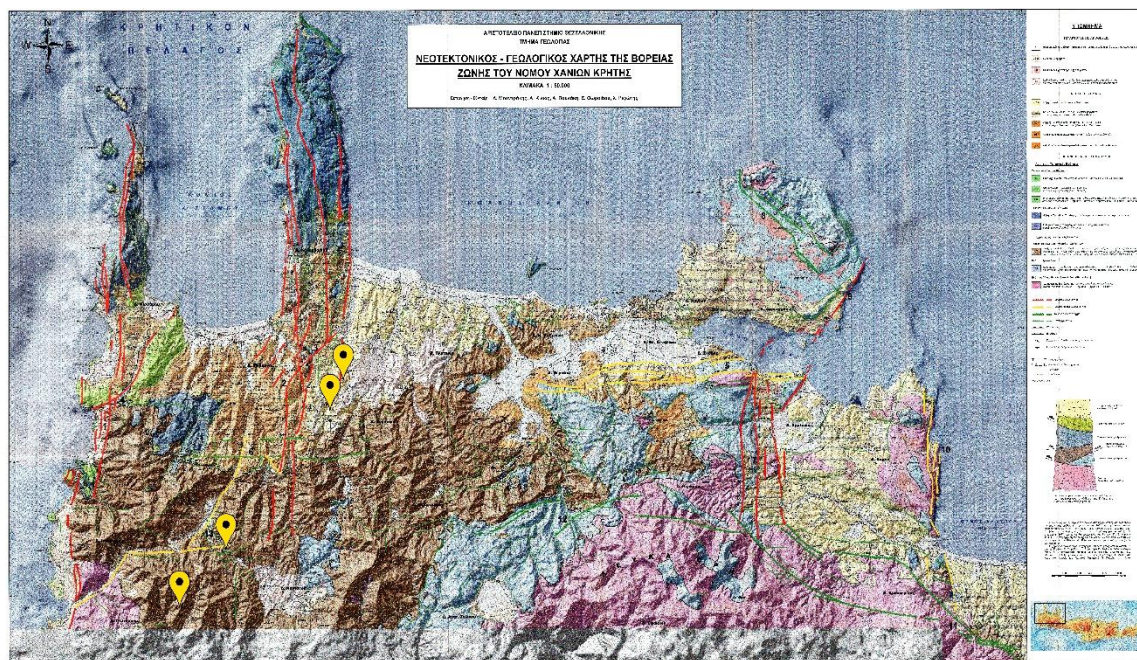
## **2.18 Παραγωγή και χρήση υδροφθορίου**

Το άνυδρο HF παρήχθη για πρώτη φορά εμπορικά στις ΗΠΑ το 1931 και στο Ηνωμένο Βασίλειο από το 1942 περίπου. Από το 1992 δεκαοχτώ χώρες παρήγαγαν η καθεμία τουλάχιστον 3000 τόνους ετησίως και η Βόρεια Αμερική παρήγαγε περίπου 330.000 τόνους της εκτιμώμενης ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής περίπου 875.000 τόνων. Περαιτέρω 205.000 τόνοι χρησιμοποιήθηκαν κατ' αποκλειστικότητα για παραγωγή  $AlF_3$

Η πρώτη ανάγκη για HF ήταν για την παραγωγή χλωροφθορανθράκων για τις μονάδες ψύξης και τα αέρια συμπίεσης. Η μεγάλη αύξηση στην παραγωγή αλουμινίου το 1935-40 έφερε ισοδύναμη απαίτηση για HF (για συνθετικό κρυόλιθο) και οι δύο αυτές χρήσεις εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος του HF που παράγεται στη Βόρεια Αμερική (που περιλαμβάνει την ενιαία αγορά των ΗΠΑ, του Καναδά και του Μεξικού), δηλαδή 53,0% HF για την παραγωγή χλωροφθορανθράκων και 24,3% για παραγωγή αλουμινίου. Άλλες χρήσεις του υδροφθορίου είναι για καταλύτες αλκυλίωσης πετρελαίου και αποσκωρίασης χάλυβα (3,8% η καθεμία) και πυρηνική βιομηχανία (3,0%). Το υπόλοιπο 12,1% κατανέμεται μεταξύ των παραδοσιακών χρήσεων (όπως η χάραξη γυαλιού, η φθορίωση των λαμπτήρων και η παρασκευή αλάτων φθορίου) αλλά και νεότερες εφαρμογές όπως προετοιμασία μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων, πλυντήρια ρούχων και αφαιρετές λεκέδων. (Greenwood N.N. 1997)

### Κεφάλαιο 3: Γεωλογία περιοχής των δειγμάτων

Η πηγές από τις οποίες έγινε η δειγματοληψία βρίσκονται στη νοτιοδυτική Κρήτη. Οι πηγές αυτές απαντούν στα πετρώματα των Νεογενών καθώς και στο Φυλλιτικό Κάλυμμα.



**Εικόνα 3.1:** Γεωλογικός Χάρτης της περιοχής των πηγών από τις οποίες γίνανε οι δειγματοληψίες.

#### 3.1 Νεογενείς αποθέσεις

Αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα κίτρινων– κιτρινόλευκων μαργών με κλαστικούς μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, συχνά βιογενείς– υφαλογενείς, ομοιόμορφα στρωμένους, που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως ένα–δύο μέτρα. Επίσης, εντός των αποθέσεων αυτών συναντώνται και μαργαϊκοί ψαμμίτες, αμμούχες άργιλοι, λατύπες και κροκαλοπαγή. Τα κροκαλοπαγή–λατυποπαγή εμφανίζονται κυρίως στην περιοχή Χοιροσπηλίου νοτιότερα της Αγυιάς και στην περιοχή Τοπολίων. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα η έντονη συνεκτικότητα την οποία παρουσιάζουν, κυρίως ανθρακικής προέλευσης, με ανθρακικό συνδετικό υλικό. Οι λατύπες και κροκάλες που συνιστούν τις παραπάνω αποθέσεις, έχουν προέλθει από τη διάβρωση και απόθεση των προϊόντων, τόσο του τεκτονικού καλύμματος της ζώνης Τρίπολης όσο σε μικρότερο βαθμό και των άλλων ενοτήτων που αποτελούν υπόβαθρο των νεογενών αποθέσεων. Οι ενότητες που επίσης συμμετέχουν στην

παραπάνω διεργασία είναι των Πλακωδών ασβεστόλιθων (Plattenkalk), του Φυλλιτικού Καλύμματος και της Πίνδου.

### **3.2 Αργίλοι, μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και κροκαλοπαγή:**

Πρόκειται για θαλάσσιες αποθέσεις τα κατώτερα μέλη των οποίων αποτελούνται από ανθρακικά κροκαλοπαγή, που εξελίσσονται προς τα πάνω σε φυλλώδεις αργίλους και σε αργιλομαργαϊκούς σχηματισμούς, χρώματος κυανόλευκου έως ερυθρόλευκου. Μέσα σε αυτά απαντούν διαστρώσεις από οργανογενείς ασβεστόλιθους, αμμώδεις φακοί και διάσπαρτες προνεογενείς ανθρακικές κροκάλες. Τα ανώτερα μέλη τους αποτελούνται από μαργαϊκούς παχυστρωματώδεις οργανογείς ασβεστόλιθους, κατά θέσεις λατυποπαγείς.

### **3.3 Φυλλίτες-χαλαζίτες**

Επωθημένη πάνω στην ενότητα Ταλέα όρη και στη σειρά Τρυπαλίου βρίσκεται η φυλλιτική - χαλαζιτική σειρά ηλικίας Περμίου - Τριαδικού, που αποτελείται από φυλλίτες, χαλαζίτες, μετά - κροκαλοπαγή, μετά - ψαμμίτες, φακοειδείς ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μεταβασίτες και μετά - ανδεσίτες. Η μεταμόρφωση της σειράς έγινε σε συνθήκες υψηλής πίεσης (γλαυκοφανιτική). Η γεωτεκτονική θέση της παραμένει άγνωστη. Άλλοι τη θεωρούν υπόβαθρο της ζώνης Γαβρόβου - Τριπόλεως και άλλη ανεξάρτητη μονάδα προερχόμενη με επώθηση από πιο εσωτερικά.

Τέλος, πάνω σ' αυτούς τους αλπικούς σχηματισμούς κάθονται με στρωματογραφική ασυμφωνία ιζήματα του Νεογενούς και Τεταρτογενούς (κυρίως κλαστικά θαλάσσια ιζήματα) τα οποία έχουν μεγάλη εξάπλωση και πάχος στις παραλιακές περιοχές της Κρήτης (Δ. Μ. Μουντράκης, Γεωλογία της Ελλάδας, 1985, σελίδες:186-188).

### **3.4 Φυλλίτες, χαλαζίτες, σχιστόλιθοι**

Μικρές εμφανίσεις κυρίως στο νότιο τμήμα του φύλλου, που είναι επωθημένες επάνω στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου ζώνης ενώ κατά θέσεις καλύπτονται από τα κατώτερα μέλη της ζώνης Τριπόλεως. Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται από πετρώματα πολύ χαμηλού μέχρι χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης (πρασινοςχιστολιθική φάση), όπου επικρατούν φυλλίτες, μεταψαμμίτες, χαλαζίτες και σχιστόλιθοι ποικίλης σύστασης (σερικιτικοί - χλωριτικοί, ανθρακομιγείς με

χλωριτοειδή, μαρμαρυγικοί και μαρμαρυγικοί-χλωριτικοί, χαλαζιακοί με σερικήτη και αιματίτη, ανθρακομιγείς-μαρμαρυγικοί, γραφιτικοί-μαρμαρυγικοί). Μερικές μέσα στο πέτρωμα αυτά παρεμβάλλονται μαύροι λεπτοστρωματώδεις και κατακερματισμένοι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι. Κατά θέσεις οι σχηματισμοί της φυλλιτικής-χαλαζιτικής σειράς διασχίζονται από αδροκρυσταλλικές φλέβες χαλαζία πάχους μέχρι 10 cm.

Μέγιστο πάχος: 80 m περίπου.



## Κεφάλαιο 4: Δείγματα και χημικές αναλύσεις

### 4.1 Εισαγωγή κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά των δεδομένων που μετρήθηκαν στο πεδίο όπως οι φυσικοχημικές παράμετροι (θερμοκρασία, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ολικώς διαλυμένα στερεά TDS) καθώς και οι χημικές αναλύσεις των νερών σε κύρια ιόντα και σε ιχνοστοιχεία. Η θερμοκρασία (T), η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C), και το pH των δειγμάτων του νερού και τα ολικώς διαλυμένα στερεά (TDS) μετρήθηκαν επί τόπου, με φορητά όργανα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) συνδέεται άμεσα με τον αριθμό των διαλυμένων στερεών (TDS).

Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα πορώδους 0.45μm, αποθηκεύτηκαν σε μπουκάλια υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) και συντηρήθηκαν με οξύνιση (HNO<sub>3</sub> 2%). Τα κλάσματα αναλύσεων των κύριων ιόντων και των ιχνοστοιχείων διατηρήθηκαν με οξύνιση HNO<sub>3</sub> (2% τελική συγκέντρωση). Η ανάλυση των κύριων στοιχείων (Ca, Mg, Na, Cl, K, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, F) και των ιχνοστοιχείων (B, Cu, Zn, Cr, Ni) διεξήχθη με φασματοσκοπία επαγωγικώς συζευγμένης μάζας πλάσματος (ICPMS 7500cx με AutosamplerSeries 3000, Agilent Technologies (SantaClara, USA)), ενώ των ανιόντων με φασματοφωτομετρία (Hach DR2800).

Επιπλέον στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των δεδομένων. Σχολιάζονται οι πίνακες με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία και σε ιχνοστοιχεία καθώς και ραβδογράμματα που δείχνουν για κάθε δείγμα την συγκέντρωση των κύριων ιόντων και ιχνοστοιχείων του. Επίσης δημιουργήθηκαν υδροχημικά διαγράμματα τα οποία δίνουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των νερών και τις μεταβολές της σύστασης τους, ως προς τα κύρια ανιόντα και κατιόντα και γίνεται προσπάθεια για την εκτίμηση της σύστασης των πηγών. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκε διάγραμμα Piper καθώς και διάγραμμα Schoeller. Με το διάγραμμα Piper μπορούν να προκύψουν τέσσερα βασικά συμπεράσματα σχετικά με το νερό. Αυτά αφορούν τους τύπους νερών, την διάλυση, την ανάμειξη και την ιοντοανταλλαγή. Το διάγραμμα Schoeller απεικονίζει σε λογαριθμική κλίμακα την περιεκτικότητα των κύριων ιόντων και κατιόντων για κάθε δείγμα νερού. Αυτές οι τιμές ενώνονται με μία γραμμή της οποίας το σχήμα επιτρέπει μία «οπτική» σύγκριση των διάφορων τύπων νερού. Τέλος υπολογίζεται ο και δείκτης κορεσμού για διάφορα

ορυκτά (ανυδρίτη, βαρύτη, γύψο, αραγωνίτη, ασβεστίτη, δολομίτη, γκαιτίτη, αιματίτη).

## **4.2 Δείγματα των πηγών Φυλλιτικού Καλύμματος.**

Τα δείγματα του Φυλλιτικού Καλύμματος είναι τα δείγματα από τις πηγές Αρελιό, Μουστάκος και Στρόβλες. Οι πηγές αυτές βρίσκονται νοτιοδυτικά της Κρήτης.

### **4.2.1 Δείγματα από την πηγή Αρελιό**

Από την πηγή Αρελιό (areliorigi) συλλέχτηκαν δύο δείγματα σε δύο διαφορετικές περιόδους, μια υγρή και μια ξηρή. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στις 28 Απριλίου του 2018 και 10 Ιουλίου του 2018. Ιστορικά σε βιβλίο του Λέκκα (1936) αναφέρεται ότι η πηγή Αρελίου στο χωρίο Μουστάκου έχει μεγάλη ποσότητα σε σιδηρούχα. Επί τουρκοκρατίας το νερό από αυτή την πηγή μεταφερόταν από τους μπέηδες στα Χανιά προς χρήση.

Η θερμοκρασία στις δύο δειγματοληψίες κυμαίνεται από 16.6 έως 17.3 °C, το pH κυμαίνεται από 6.3 έως 6.8, ηλεκτρική αγωγιμότητα από 110 έως 120 (μS/cm), το TDS είναι 50mg/L και στις δυο περιόδους και τέλος Eh έχει τις τιμές 180.5 και 119mV.

Ως προς τα κύρια στοιχεία παρατηρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 2.1 μέχρι 2.37mg/L, Mg από 1.87 έως 2.98 mg/L, Na από 11.26 έως 14.2 mg/L, Cl από 21.4 έως 25.70mg/L, K από 0.29 έως 2.11 mg/L, HCO<sub>3</sub> από 16.9 έως 21.1mg/L, SO<sub>4</sub> από 4 έως 4.1 mg/L και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.08 έως 0.04mg/L.

Από την χειμερινή προς την εαρινή περίοδο έχουμε μικρή αύξηση του Ca και του HCO<sub>3</sub> και μικρή αύξηση του SO<sub>4</sub> και μικρή μείωση όλων των υπόλοιπων κύριων στοιχείων. Επίσης κατά την θερινή περίοδο με την αύξηση των ασβεστούχων έχουμε μείωση του μαγνησίου.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO<sub>2</sub> που κυμαίνεται από 2 έως 3.68μg, το NO<sub>3</sub> από 2.18 έως 1.80mg/L το B με 7.71 έως 7.93μg/L το Ba από 3.87 έως 4.05μg/L, Cu από 313.77 και μειώνεται την εαρινή περίοδο σε 0.28μg/L, ο Fe από 59,24 έως 9.88μg/L, το Mo από 1.88 έως 1.55 μg/L το NH<sub>4</sub> ίσο με 0,15mg/L την

χειμερινή περίοδο, το Pb κυμαίνεται από 0.04 έως 9.96μg/L, το Sb ίσο με 0.83, το Se ίσο με 1.76μg/L, το Sr κυμαίνεται από 0.02 έως 28,21μg/L και το Zn από 9.72 έως 186,59 μg/L.

Παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε Cu (313.77μg/L) κατά την χειμερινή περίοδο και πολύ μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας Cu (0.28μg/L) την θερινή περίοδο. Επίσης παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση και σε Fe (9.88mg/L) και μετά αισθητή μείωση περιεκτικότητας σε Fe κατά την θερινή περίοδο (0.06mg/L).

Από τους δείκτες κορεσμού βρέθηκε ότι το δείγμα από την πηγή Αρελιό της πρώτης δειγματοληψίας είναι κορεσμένο σε μοντμοριλλονίτη, σε σιδηρούχα ορυκτά (γιψιτή, γκαιτίτη, αιματίτη), καλιούχο μαρμαρυγία (K-mica), καολινίτη και χαλαζία.

Τα δείγματα από την πηγή (areliorigi.2) της εαρινής περιόδου βρέθηκε κορεσμός σε αιματίτη και χαλαζία.

#### **4.2.2 Δείγματα από την πηγή Μουστάκος**

Δύο δείγματα συλλέχτηκαν από δύο διαφορετικές περιόδους από την πηγή στο Μουστάκο. Η μια δειγματοληψία έγινε στις 29 Απριλίου του 2018 και η άλλη 10 Οκτωβρίου του 2018.

Στις δυο δειγματοληψίες οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 18.7 έως 22.5°C, το pH μετρήθηκε ίσο με 5.3 και 6, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκε ίση με 120 και 160 mV, το TDS 50 και 70 mg/L και το Eh μετρήθηκε ίσο με 199.3 και 224mV.

Ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 2.8 έως 3.53, το Mg από 2.9 έως 6.31 mg/L, το Na από 11.7 έως 17.8 mg/L, το K από 0.5 έως 1.85 mg/L, το Cl από 23.5 έως 30.70 mg/L, το HCO<sub>3</sub> από 13.5 έως 15.9 mg/L, το SO<sub>4</sub> από 16.5 έως 17 mg/L και τέλος το F κυμαίνεται από 0.05 έως 0.1 mg/L.

Στο δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας κατά την χειμερινή περίοδο παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση σε χλώριο στην επόμενη δειγματοληψία μετά από έξι μήνες έχουμε μικρή μείωση της περιεκτικότητας του χλώριου. Στην θερινή περίοδο παρατηρείται επίσης μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας του μαγνησίου.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε το  $\text{NO}_2$  από 2 έως 4.79  $\mu\text{g/L}$ , το  $\text{NO}_3$  από 0.41 έως 0.53, το B από 0.01 έως 9.05  $\mu\text{g/L}$ , το Ba από 0.3 έως 9.74, το Fe από 31.48 έως 222.86, το Sb από 0.03 έως 0.66  $\mu\text{g/L}$ .

Στη δεύτερη δειγματοληψία παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε Fe (222.86  $\mu\text{g/L}$ ) και σε Mn (1346.9  $\mu\text{g/L}$ )

#### **4.2.3 Δείγματα από την πηγή Στρόβλες**

Πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες σε δύο διαφορετικές περιόδους στην πηγή Στρόβλες. Η μια δειγματοληψία έγινε στις 28 Απριλίου του 2018 και η άλλη 10 Οκτωβρίου του 2018.

Ως προς τις περιεκτικότητες σε κύρια ιόντα παρατηρείτε ότι το Ca κυμαίνεται από 1.7 έως 2.8  $\text{mg/L}$ , το Mg από 1.5 έως 2.49  $\text{mg/L}$ , το Na από 10.01 έως 13.2  $\text{mg/L}$ , το K από 0.9 έως 2.24  $\text{mg/L}$ , το Cl από 20.8 έως 25.1  $\text{mg/L}$ , το  $\text{HCO}_3$  από 5.8 έως 15.4  $\text{mg/L}$ , το  $\text{SO}_4$  από 4.5 έως 6  $\text{mg/L}$ , το F από 0.05 έως 0.08  $\text{mg/L}$ .

Το στοιχείο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι το Cl. Στις δυο δειγματοληψίες δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές μεταξύ των δύο περιόδων στις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Παρατηρούνται μεγαλύτερες περιεκτικότητες των στοιχείων κατά την χειμερινή περίοδο και η μόνη αύξηση είναι στο  $\text{SO}_4$ .

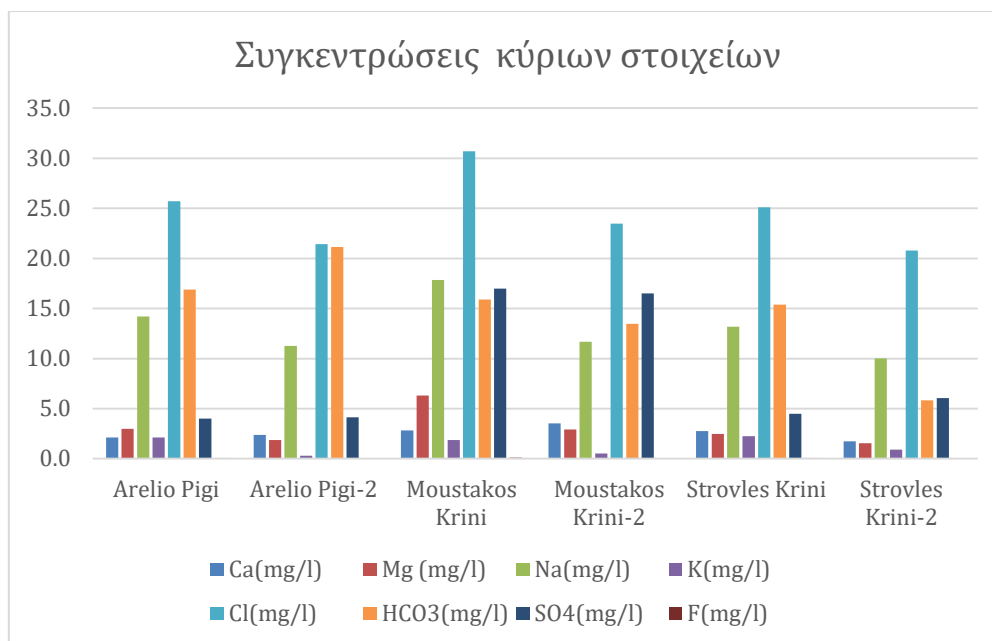
Ως προς τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων το  $\text{NO}_2$  κυμαίνεται από 4.95 έως 5  $\text{mg/L}$ , το  $\text{NO}_3$  από 0.44 έως 0.47  $\mu\text{g/L}$ , το B από 6,23 έως 6,82  $\mu\text{g/L}$ , το Ba από 1,66 έως 1.88  $\mu\text{g/L}$ , το Cu από 1.37 έως 2.43  $\mu\text{g/L}$  και τέλος Zn με μεγάλη αύξηση την εαρινή περίοδο από 5.56 φτάνει τα 149.34  $\mu\text{g/L}$ . Το δείγμα από την πηγή Στρόβλες είναι κορεσμένο σε γκαϊτίτη, αιματίτη και χαλαζία.

**Πίνακας 4.1:** Συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και

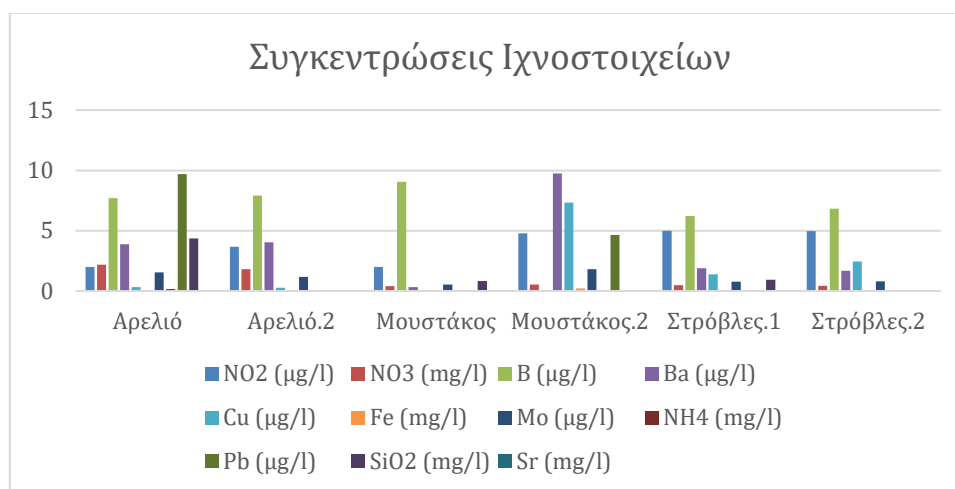
Όνομα	X (m)	Y (m)	Z (m)	Ημ/νία	T °C	pH	Αγωγιμ. (uS/cm)	TDS (mg/l)	Eh (mV)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	F (mg/l)
Αρελιό Πηγή	465598	3907946	556	4/28/2018	16.6	6.8	120	50	119	2.1	2.98	14.2	2.11	25.7	16.9	4	0.08
Αρελιό Πηγή 2	465598	3907946	556	7/10/2018	17.3	6.3	110	50	180.5	2.4	1.87	11.26	0.29	21.4	21.1	4.1	0.04
Μουστακός Κρήνη	465754	3908624	537	4/28/2018	18.7	5.3	160	70	224	2.8	6.31	17.8	1.85	30.7	15.9	17	0.1
Μουστακός Κρήνη 2	465754	3908624	537	7/10/2018	22.5	6	120	50	199.3	3.5	2.92	11.69	0.51	23.5	13.5	16.5	0.05
Στρόβλες	469498	3912924	495	4/28/2018	15.7	5.6	140	60	225	2.8	2.49	13.2	2.24	25.1	15.4	4.5	0.08
Στρόβλες, 2	469498	3912924	495	7/10/2018	16.8	5.3	110	40	228.4	1.7	1.55	10.02	0.92	20.8	5.8	6	0.05

εργαστηριακές μετρήσεις πηγών Φυλλιτικού Καλύμματος.

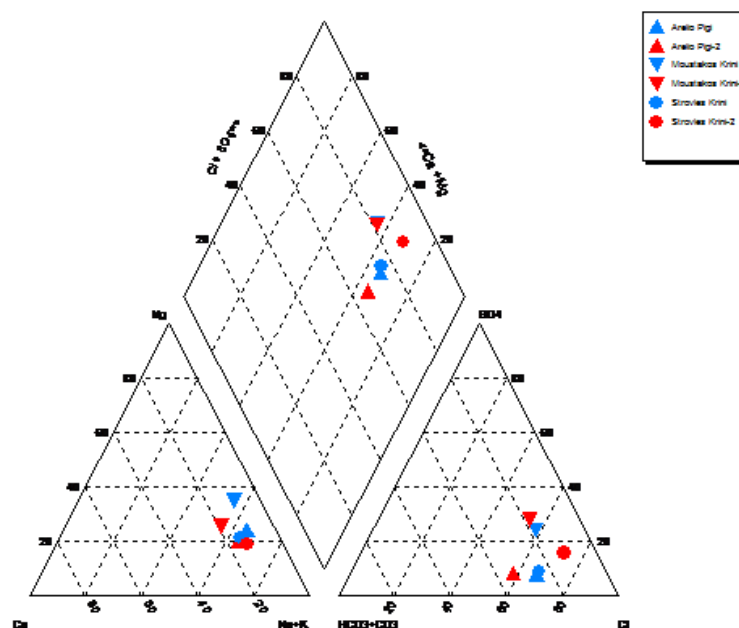
Όνομα	NO <sub>2</sub> (μg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	B (μg/L)	Ba (μg/L)	Cu (μg/L)	Fe (mg/L)	Mo (μg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	Pb (μg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Sr (mg/L)	Li (μg/L)	U (μg/L)	Zn (μg/L)	Sr (mg/L)
Αρελιό Πηγή	2	2.18	7.72	3.88	313.77	0.06	1.55	0.15	9.69	4.36	4.36	<DL		186.59	0.03
Αρελιό Πηγή 2	3.68	1.80	7.93	4.05	0.28	0.01	1.18	<DL	0.04		0.02	0.81	0.09	9.72	0.02
Μουστακός Κρήνη	2	0.41	9.05	0.31	<DL	0.031	0.52	0.06	<DL	0.82	0.82	0.037		27.54	0.04
Μουστακός Κρήνη 2	4.79	0.531	0.011	9.74	7.33	0.22	1.81	<DL	4.66	<DL	<DL	<DL	0.26	46.10	0.03
Στρόβλες	5	0.47	6.23	1.88	1.37	0.03	0.78	0.05	<DL	0.94	0.94	0.013		5.56	0.01
Στρόβλες, 2	4.97	0.439	6.82	1.67	2.44	<DL	0.8	<DL	0.07	<DL	<DL	0.01		149.35	0.01



**Σχήμα 4.1** Οι περιεκτικότητες κύριων στοιχείων από τα δείγματα που απαντούν στο Φυλλιτικό Καλύμματος.

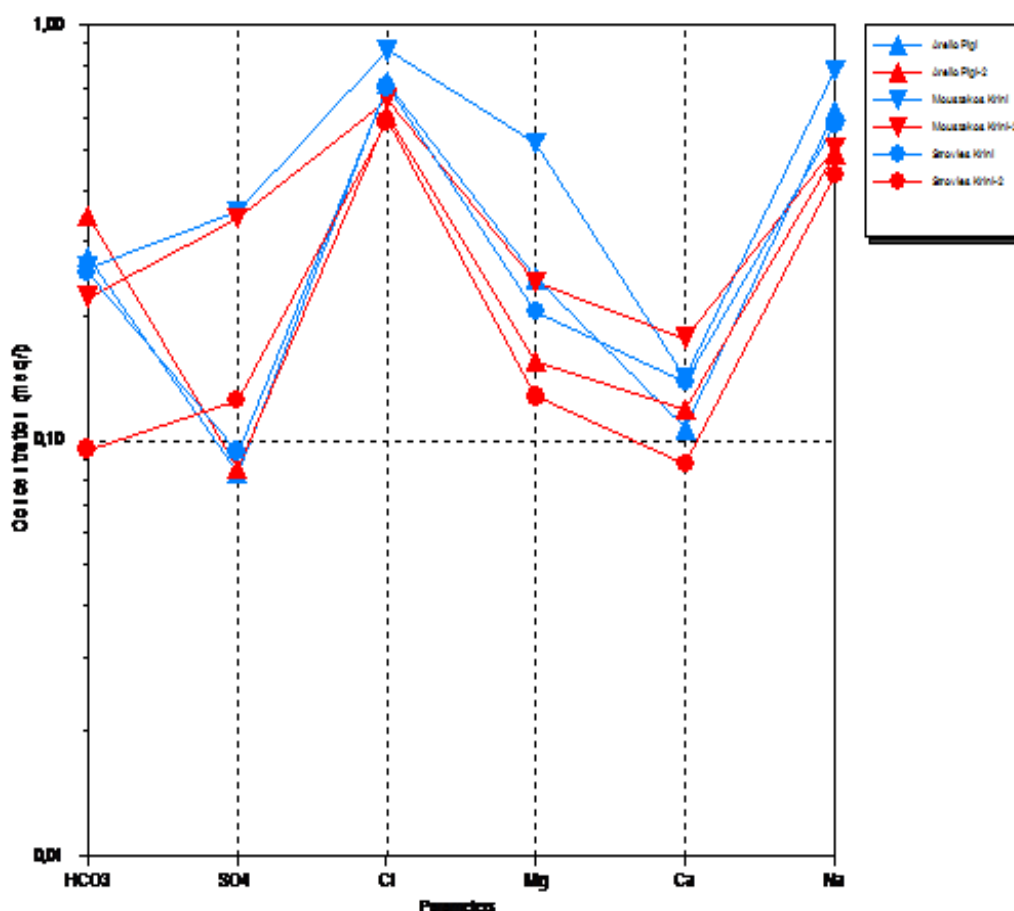


**Σχήμα 4.2:** Οι περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων από τα δείγματα που απαντούν του Φυλλιτικού Καλύμματος.



**Σχήμα 4.3:** Διάγραμμα piper για τα δείγματα του Φυλλιτικού Καλύμματος

Από το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.3) προκύπτει ότι τα δείγματα ως προς τα κατιόντα είναι καλιονατριούχα, ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχα. Ο τύπος του νερού είναι κάλιο-νατριούχο-χλώριο-θειικό.



**Σχήμα 4.4:** Διάγραμμα Schoeller των δειγμάτων του Φυλλιτικού Καλύμματος.

Στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 4.4) γίνονται εμφανής οι διαφορές ανάμεσα στην δειγματοληψία κατά την χειμερινή και κατά την εαρινή περίοδο. Συγκεκριμένα στα δυο δείγματα του Αρελιού δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις δύο περιόδους. Παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{HCO}_3$  κατά την εαρινή περίοδο καθώς και μείωση του Mg κατά την εαρινή περίοδο. Στο δείγμα του Μουστάκου παρατηρούνται πιο έντονες διαφορές ανάμεσα στις δύο περιόδους. Στη συγκέντρωση του Mg παρατηρείται έντονη μείωση κατά την εαρινή περίοδο. Επίσης μείωση της περιεκτικότητας κατά την εαρινή περίοδο παρατηρείται και στα στοιχεία  $\text{HCO}_3$ , Cl και Na.



### 4.3 Δείγματα των πηγών στα πετρώματα του Νεογενούς

Στα πετρώματα του Νεογενούς βρίσκονται οι πηγές Καρές πλατεία, Καρές Γεροδρύς, Καρές Άγιοι Απόστολοι και Βουριέρο.

#### 4.3.1 Δείγματα από τη πηγή Καρές πλατεία

Από την πηγή Καρές πλατεία συλλέχθηκαν δύο δείγματα σε δύο διαφορετικές ημερομηνίες. Η δειγματοληψία έγινε στις 12 Μαρτίου του 2017 και στις 13 Οκτωβρίου του 2018.

Η θερμοκρασία μετρήθηκε 18.5 και 20.1°C, το pH είναι 7, ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι 830 και 820  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , το TDS 380 και 400 mg/L και τέλος το Eh μετρήθηκε ίσο με 228 και 162.1 mV.

Ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία παρατηρείται περιεκτικότητα σε ασβέστιο που κυμαίνεται από 48.2 mg/L έως 53.4 mg/L, το Mg από 17.14 έως 23.50 mg/L, το Na από 22.1 έως 31.1 mg/L, το K από 1.27 έως 1.53 mg/L, το Cl από 78 έως 79 mg/L, το  $\text{HCO}_3$  από 372.8 έως 388.4 mg/L, το  $\text{SO}_4$  από 182 έως 218 mg/L και τέλος το F και στις δύο δειγματοληψίες έδωσε την τιμή 0.37 mg/L.

Πρώτο στοιχείο σε συγκέντρωση είναι το  $\text{HCO}_3$  και στις δυο δειγματοληψίες μετά ακολουθεί το  $\text{SO}_4$  και μετά ακολουθεί το Cl. Εδώ παρατηρούμε και στις δύο περιόδους αυξημένη περιεκτικότητα σε  $\text{HCO}_3$  πιθανή πηγή είναι ο ασβεστόλιθος ή ο δολομίτης. Επίσης αυξημένη περιεκτικότητα παρατηρείται και σε  $\text{SO}_4$  που δείχνει πιθανή ύπαρξη σιδηροπυρίτη ή γύψου.

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται ως εξής το  $\text{NO}_2$  από 3.5 έως 13  $\mu\text{g}/\text{L}$ , το  $\text{NO}_3$  από 5.08 έως 5.95  $\mu\text{g}/\text{L}$ , το B από 29.28 έως 147.04, το Ba από 0.03 έως 36.09  $\mu\text{g}/\text{L}$ , το Fe από 1.22 έως 54.39  $\mu\text{g}/\text{L}$ , το Li από 3.09 έως 4.83  $\mu\text{g}/\text{L}$ , το Mo από 2.54 έως 5.90 mg/L.

Στα ιχνοστοιχεία κατά την πρώτη δειγματοληψία παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε Βόριο ίση με 147.04  $\mu\text{g}/\text{L}$  το οποίο μειώνεται αρκετά την εαρινή

περίοδο και σε σίδηρο 54.39μg/L στο οποίο επίσης παρατηρείται μεγάλη μείωση κατά την εαρινή περίοδο.

Το δείγμα από την πηγή Καρές Πλατεία είναι κορεσμένο σε μοντοριλλονίτη, σε σιδηρούχα ορυκτά (γιψιτή, γκαιτίτη, αιματίτη), μαρμαρυγία(K-mica), καολινίτη, βαρίτη και χαλαζία. Το δείγμα από την πηγή (Kares Plateia-2) είναι κορεσμένο σε χαλαζία, αιματίτη, γκαιτίτη, χαλκιδόνιο και βαρίτη.

#### **4.3.2 Δείγμα από την Καρές Άγιοι Απόστολοι**

Η δειγματοληψία για την πηγή αυτή έγινε στις 12 Μαρτίου του 2017. Από επιτόπιες μετρήσεις η θερμοκρασία μετρήθηκε 19,4 °C το pH 7,1, η αγωγιμότητα 1070 (uS/cm), το TDS 530 mg/L και από εργαστηριακές μετρήσεις το Eh ισούται με 232 mV.

Ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία παρατηρείται συγκέντρωση  $\text{HCO}_3^-$  ίση με 431mg/L, ακολουθεί το  $\text{SO}_4$  με τιμή 271mg/L, το Ca με τιμή 51.1mg/L, το Mg ίση με 27.64, το Cl με 91 mg/L το Na με 24.6 mg/L το K με 0,75 mg/L και τέλος το F με 0,59 mg/L.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση  $\text{NO}_2^-$  ίση με 2μg/L,  $\text{NO}_3^-$  ίση με 7,74mg/L, B ίση με 112,72μg/L, Ba ίση με 39,62μg/L, Fe ίση με 60,8μg/L, Li ίση με 2,88μg/L, Ha ίση με 35mg/L, Mo ίσο με 5.42mg/L, το  $\text{SiO}_4$  ίση με 15.48mg/L, Sr ίση με 4998.83μg/L και τέλος U ίση με 3.54μg/L.

Το νερό της πηγής Καρές Άγιοι Απόστολοι είναι κορεσμένο σε μοντοριλλονίτη, γιψιτή, γκαιτίτη, αιματίτη, μαρμαρυγία(K-mica), καολινίτη, βαρίτη και χαλαζία.

**Πίνακας 4.2:** Συντεταγμένες, ημερομηνίες, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις

Όνομα	X (m)	Y (m)	Z (m)	Ημ/νία	T °C	pH	Αγωγιμ. (uS/cm)	TDS (mg/L)	Eh (mV)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	F (mg/L)
Καρές Πλατεία	478307	3923918	180	3/12/2017	18.5	7	830	380	228	48.2	23.5	31.1	1.53	78	372.8	182	0.37
Καρές Πλατεία 2	478307	3923918	180	10/13/2018	20.1	7	820	400	162	56.28	10.09	22.16	1.17	67.4	271.2	136.6	0.41
Καρές Αγιοι Απόστολοι	478310	3923804	182	5/12/2017	19.4	7.1	107	530	232	51.1	27.64	24.6	0.75	91	431	271	0.59
Γεροδρύς	478218	3723405	212	5/12/2017	16.2	7.4	920	450	226	53.4	17.14	22.1	1.27	79	388.4	218	0.37
Βουιέρο	452440	4216182		2/12/2017	18.1	6.9	1280	620	223	54.2	20.89	21.3	2.45	78	450.4	239	0.41
Βουιέρο2	452440	4216182		10/13/2018	18.1	6.9	1040	510	176	79.86	12.21	19.25	0.99	63.6	418.8	241.4	0.503

των δειγμάτων των πηγών των πετρωμάτων του Νεογενούς.

Όνομα	NO <sub>2</sub> (μg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	B (μg/L)	Ba (μg/L)	Cu (μg/L)	Fe(mg/L)	Mo(μg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	Pb (μg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Sr(mg/L)	Li (μg/L)	U (μg/L)	Zn (μg/L)
Καρές Πλατεία	13	5.95	147.042	36.09	<DL	0.05	2.54	<DL	<DL	11.89	3.18	3.10	<DL	<DL
Καρές Πλατεία 2	3.5	5.08	29.28	34.89	3.306	0.001	5.90	0.05	0.03	<DL	2.30	4.83	2.98	49.34
Καρές Αγιοι Απόστολοι	2	7.74	112.728	39.62	<DL	0.061	5.42	<DL	<DL	15.48	5.00	2.88	3.54	<DL
Γεροδρύς	4	11.4	106.9	66.60	2.13	0.063	2.16	<DL	<DL	22.80	2.05	2.45	3.00	11.14
Βουιέρο	2	5.09	87.15	39.75	<DL	0.07	7.95	<DL	<DL	10.18	2.80	3.08	<DL	4.16
Βουιέρο2	3.68	1.28	19.03	37.07	0.08	<DL	0.25	0.04	<DL	<DL	2.69	6.27	0.15	32.14

#### 4.3.3 Δείγμα από την πηγή Καρές Γεροδρύς

Η δειγματοληψία για την πηγή αυτή έγινε στις 12 Μαρτίου του 2017. Από επιτόπιες μετρήσεις η θερμοκρασία μετρήθηκε 16,2 °C το pH 7,4 η αγωγιμότητα 920uS/cm, το TDS 450 mg/L και από εργαστηριακές μετρήσεις το Eh ισούται με 226 mV. Για αυτή την πηγή αναφέρεται από τον Λέκκα σε σύγγραμμα του 1938 ότι έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε σιδηρούχα.

Ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία παρατηρείται συγκέντρωση σε SO<sub>4</sub> με τιμή 218mg/L ακολουθεί το HCO<sub>3</sub> με 388.4mg/L, το Ca με τιμή 53.4mg/L, το Mg με 17.14mg/L, το Cl με 79 mg/L το Na με 22.1 mg/L το K με 1.27 mg/L και τέλος το F με 0,37 mg/L.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO<sub>2</sub> ίση με 4μg/L, NO<sub>3</sub> ίση με 11,4mg/L, B ίσο με 106,9μg/L, Ba ίσο με 66,59μg/L, Cu ίσος με 2,13μg/L, Fe ίσος με 62,71μg/L, Li ίσο με 2,44μg/L, Mo ίσο με 2,16mg/L, το SiO<sub>2</sub> ίσο με 22,80mg/L, Sr ίσο με 2054,13μg/L, Zn ίσο με 11,14μg/L και τέλος U ίσο με 3μg/L.

Το δείγμα από την πηγή Καρές Γεροδρύζειναι κορεσμένο σε μοντμοριλλονίτη, γιψιτή, γκαιτίτη, αιματίτη, μαρμαρυγία(K-mica), καολινίτη, βαρίτη, χαλαζία και ασβεστίτη.

#### **4.3.4 Δείγματα από την πηγή Βουριέρο**

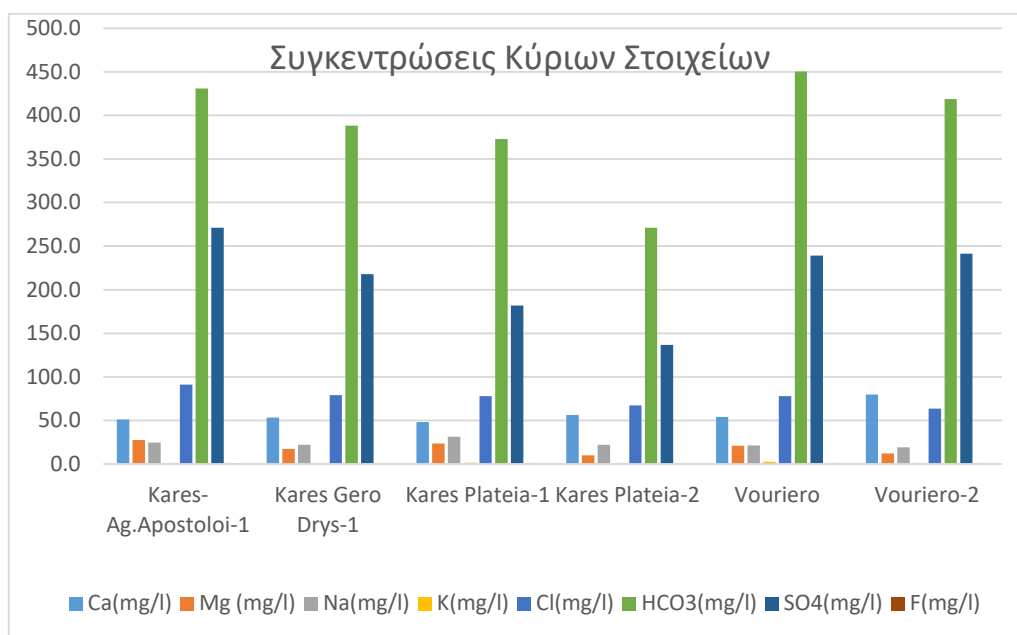
Η δειγματοληψία για την πηγή αυτή έγινε στις 12 Φεβρουαρίου του 2017 και στις 13 Οκτωβρίου του 2018. Στις δύο δειγματοληψίες η θερμοκρασία μετρήθηκε 18.1 °C, το pH 6.9, η ηλεκτρική αγωγιμότητα 1040 και 1280 mV, το TDS 510 και 620 mg/L και το Eh 223 και 175.6mV.

Ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια ιόντα παρατηρείται περιεκτικότητα σε Ca από 54.2 έως 79.86mg/L, το Mg από 12.21 έως 20.89 mg/L, το Na από 19.25 έως 21.3 mg/L, το K από 0.99 έως 2.45mg/L, το Cl από 63.6 έως 78 mg/L, το HCO<sub>3</sub> από 418.8 έως 450.4 mg/L, το SO<sub>4</sub> από 239 έως 241.4 mg/L και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.41 έως 0.503 mg/L.

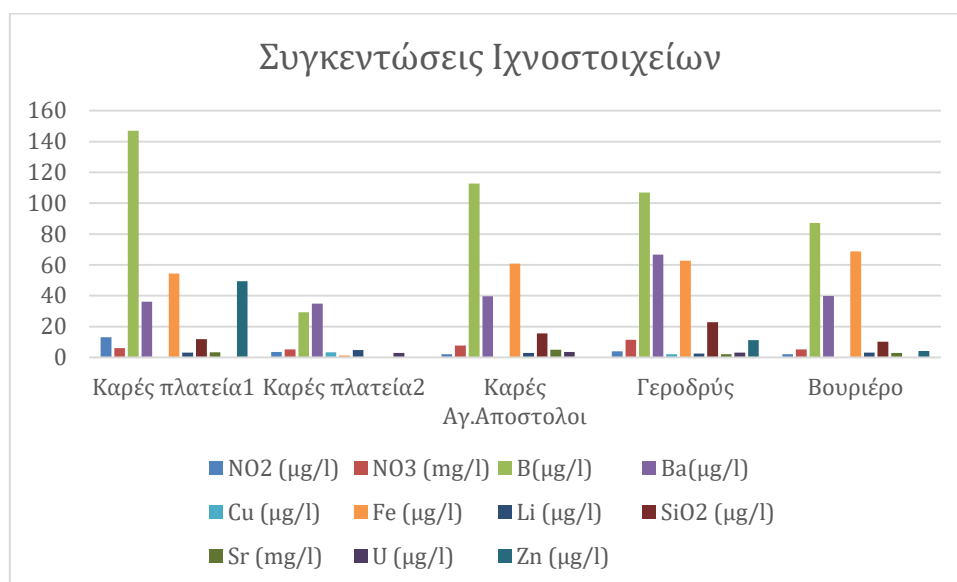
Παρατηρείται αύξηση του ασβεστίου κατά την εαρινή περίοδο. Πρώτο στοιχείο σε περιεκτικότητα είναι το HCO<sub>3</sub> και επόμενο σε περιεκτικότητα είναι το SO<sub>4</sub>. Τέλος μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του φθορίου παρατηρείται κατά την εαρινή περίοδο.

Ως προς τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων έχουμε NO<sub>2</sub> που κυμαίνεται από 2 έως 3.69 μg/L, το NO<sub>3</sub> από 1.28 έως 5.09mg/L, το B από 19.03 έως 87.15 μg/L, το Ba από 37.07 έως 39.75 μg/L, το Li από 6.27 έως 68.73 μg/L, και τέλος το U από 0.15 έως 10.18 μg/L.

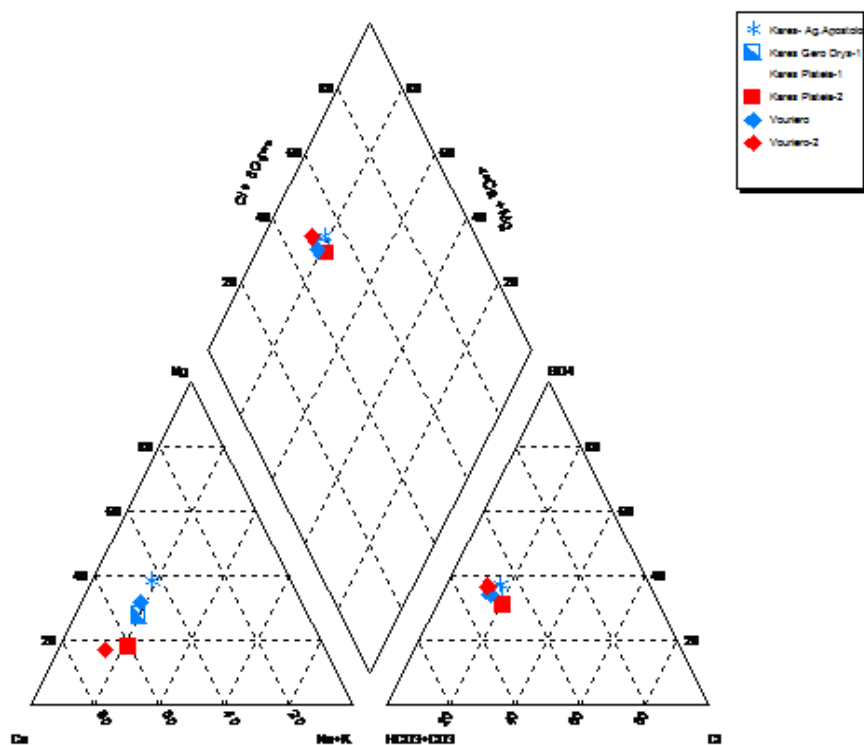
Το δείγμα από την πηγή Βουριέρο είναι κορεσμένο σε μοντμοριλλονίτη, γιψιτή, γκαιτίτη, αιματίτη, μαρμαρυγία(K-mica), καολινίτη, βαρίτη και χαλαζία. Το δείγμα από την πηγή (Vouriero-2) είναι κορεσμένο σε χαλαζία, βαρίτη, χαλκιδόνιο



**Σχήμα 4.5:** Στο διάγραμμα φαίνονται οι περιεκτικότητες κύριων στοιχείων των δειγμάτων που απαντούν εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς.

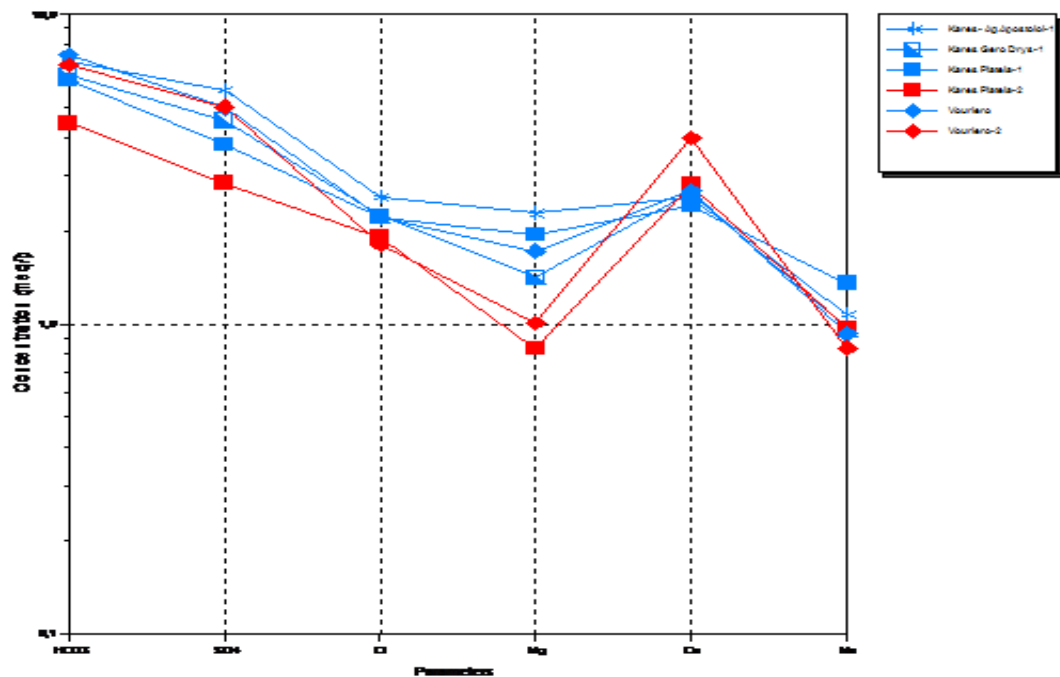


**Σχήμα 4.6:** Στο διάγραμμα φαίνονται οι περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων των δειγμάτων που απαντούν εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς.



**Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα piper από τα δείγματα των πετρωμάτων του Νεογενούς.

Από το διάγραμμα Piper (σχήμα 4.7) προκύπτει ότι τα δείγματα από την ζώνη Νεογενών ως προς τα κατιόντα είναι ασβεστούχα και ως προς τα ανιόντα είναι ανθρακικά. Ο τύπος του νερού είναι ασβέστιο-μαγνησιούχο χλώριο-θειικό.



**Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα Schoeller από τα δείγματα των πετρωμάτων του Νεογενούς.

Από το διάγραμμα Schoeller (σχήμα 4.8) παρατηρούνται οι διαφορές ανάμεσα στην ξηρή και την υγρή περίοδο. Στα δείγματα της πηγής (Καρές πλατεία) υπάρχει αύξηση της περιεκτικότητας κατά την χειμερινή περίοδο στη συγκέντρωση του  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ . Στην πηγή (Βουριέρο) παρατηρούνται αλλαγές στην συγκέντρωση του  $\text{Mg}$  κατά την χειμερινή περίοδο αυξάνεται και το  $\text{Ca}$  μειώνεται κατά την χειμερινή περίοδο.

## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα

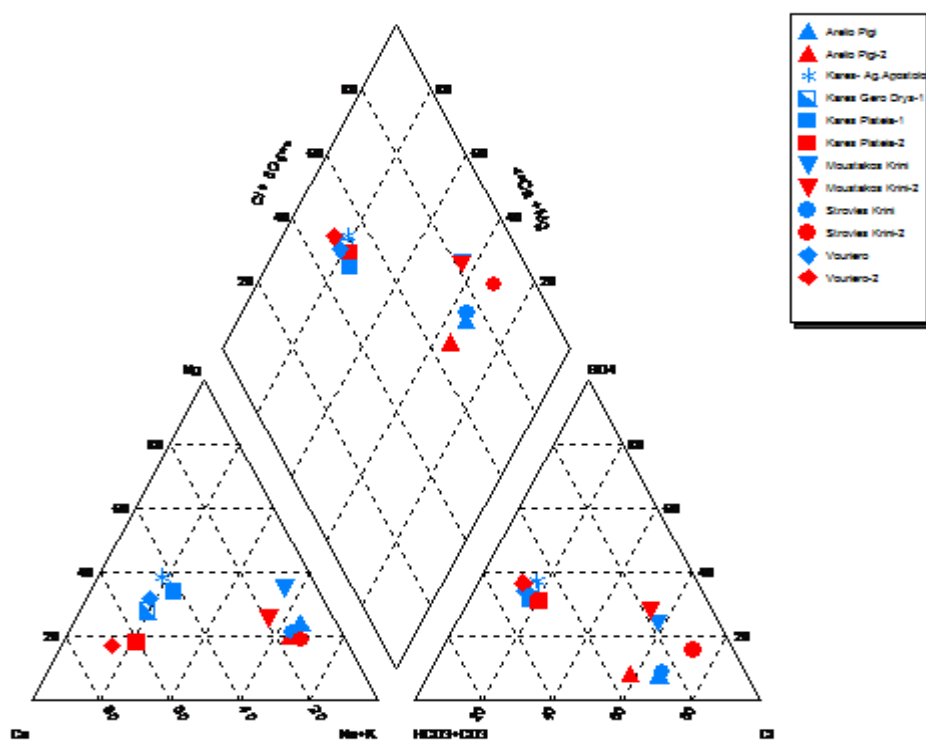
Σύμφωνα με το ιστορικό βιβλίο του Ν. Λέκκα (1938) «750 μεταλλικαί πηγαί τις Ελλάδας», οι 101 βρίσκονται στη Κρήτη και οι 38 από αυτές στο νομό Χανίων. Λόγω διάφορων οικονομικό-πολιτικών γεγονότων, της ανάπτυξης των υποδομών της υπαίθρου, της αύξησης του τουρισμού και διάφορων άλλων παραγόντων η προσοχή της πολιτείας στράφηκε κυρίως στην παροχή νερού για κάθε χωριό του νησιού καθώς και στις τουριστικές υποδομές. Έτσι λοιπόν οι πηγές αυτές και τα οφέλη από τη χρήση του νερού τους, πέρασαν στη λήθη.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν 7 πηγές του νομού Χανίων οι οποίες βρέθηκαν να περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου. Από τις πηγές αυτές τρεις (3) φιλοξενούνται εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς σχηματισμών και τέσσερεις (4) Εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος. Από τη μελέτη και τη σύγκριση των δύο ομάδων πηγών προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα.

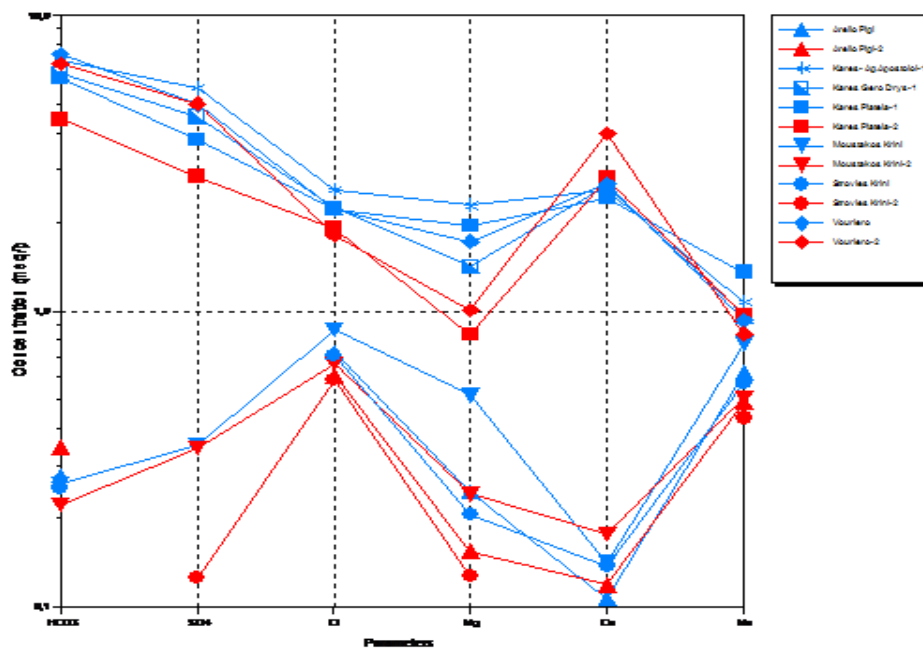
Καταρχάς σύμφωνα με επιτόπιες μετρήσεις βρέθηκε ότι η θερμοκρασία όλων των πηγών κυμαίνεται από 16 έως 22 °C, ανεξάρτητα από την περίοδο δειγματοληψίας (υγρή-ξηρή).

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 5.1) στο οποίο προβάλλονται τα νερά και των δύο ομάδων πηγών προκύπτει ότι είναι διαφορετικού τύπου νερά. Τα δείγματα των πηγών των πετρωμάτων του Νεογενούς ανήκουν στην κατηγορία ασβέστιο-μαγνησιούχο-χλώριο-θεικών ενώ τα δείγματα των πηγών του Φυλλιτικού Καλύμματος ανήκουν στην κατηγορίας κάλιο-νατριούχο-χλωριούχο.





Σχήμα 5.1: Διάγραμμα piper με τις πηγές της ζώνης των πετρωμάτων του Νεογενούς και του Φυλλιτικού Καλύμματος.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Schoeller με τις πηγές των πετρωμάτων του Νεογενούς και του Φυλλιτικού Καλύμματος.

Στο διάγραμμα Schoeller (σχήμα 5.2) είναι εμφανείς οι διαφορές που παρουσιάζουν οι πηγές της ζώνης των Νεογενών με τις πηγές που βρίσκονται εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος. Τα δείγματα των πηγών που φιλοξενούνται εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος έχουν χαμηλότερη τιμή συνολικών διαλυμένων στερεών TDS, της τάξης των 40-70mg/L ενώ τα δείγματα που συλλέχτηκαν από τις πηγές που φιλοξενούνται εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς σχηματισμών έχουν συνολικά διαλυμένα στερεά 380-620 mg/L. Συγκεκριμένα όσο αναφορά στα κύρια στοιχεία οι πηγές έχουν Ca που κυμαίνεται από 1.7-3.5mg/L στο Φυλλιτικό Κάλυμμα και Ca που κυμαίνεται από 48.2-79.86mg/L εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς. Το SO<sub>4</sub> κυμαίνεται από 4-17mg/L στο Φυλλιτικό Κάλυμμα και 182-271mg/L εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς και τέλος το HCO<sub>3</sub> κυμαίνεται από 5.8-21.1mg/L εντός της ζώνης του Φυλλιτικού Καλύμματος και 271.2-450.4mg/L εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πετρώματα των νεογενών είναι πιο ευδιάλυτα σε σχέση με αυτά του Φυλλιτικού Καλύμματος.

Η συγκέντρωση των δειγμάτων σε φθόριο που συλλέχθηκαν από πηγές που φιλοξενούνται εντός Φυλλιτικού Καλύμματος κυμαίνεται από 0,04 mg/L έως 0,1 mg/L (σχήμα 5.3), ενώ των δειγμάτων από πηγές που φιλοξενούνται εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς κυμαίνεται από 0,37 mg/L έως 0,59 mg/L (σχήμα 5.4), δηλαδή έως και 10 φορές περισσότερο.

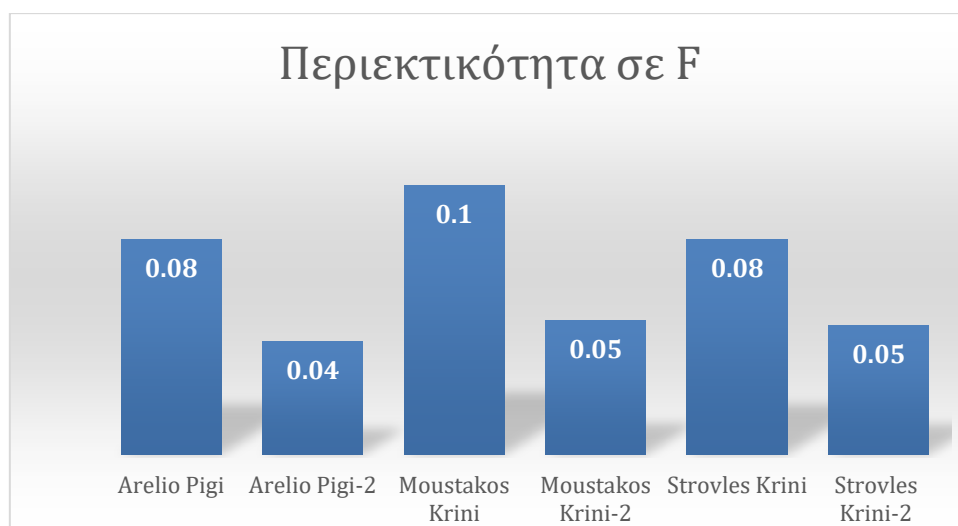
Στα πετρώματα του Νεογενούς τα οποία αποτελούνται από μάργες, μαργαικούς ψαμμίτες, αμμούχες άργιλους και εβαπορίτες η ύπαρξη φθορίου πιθανώς οφείλεται ή στην παρουσία φθοριούχων ορυκτών όπως για παράδειγμα ο φθορίτης ή λόγω παρουσίας αργιλικών ορυκτών από τα οποία το φθόριο περνάει στο διάλυμα λόγω αντικατάστασης του F<sup>-</sup> από OH<sup>-</sup>.

Εντός Φυλλιτικού Καλύμματος απαντώνται κροκαλοπαγή με ασβεστιτική ή χαλαζιακή σύσταση, ψαμμίτες με χαλαζιακή, ασβεστιτική και αργιλική σύσταση, ασβεστόλιθοι, μεταβασίτες και ανδεσίτες. Οπότε η ύπαρξη φθορίου πιθανώς οφείλεται στα ασβεστιτική σύσταση των κροκαλοπαγών που μπορεί να περιέχουν εγκλείσματα ορυκτών του φθορίου ή στους ψαμμίτες κυρίως αργιλικής σύστασης.

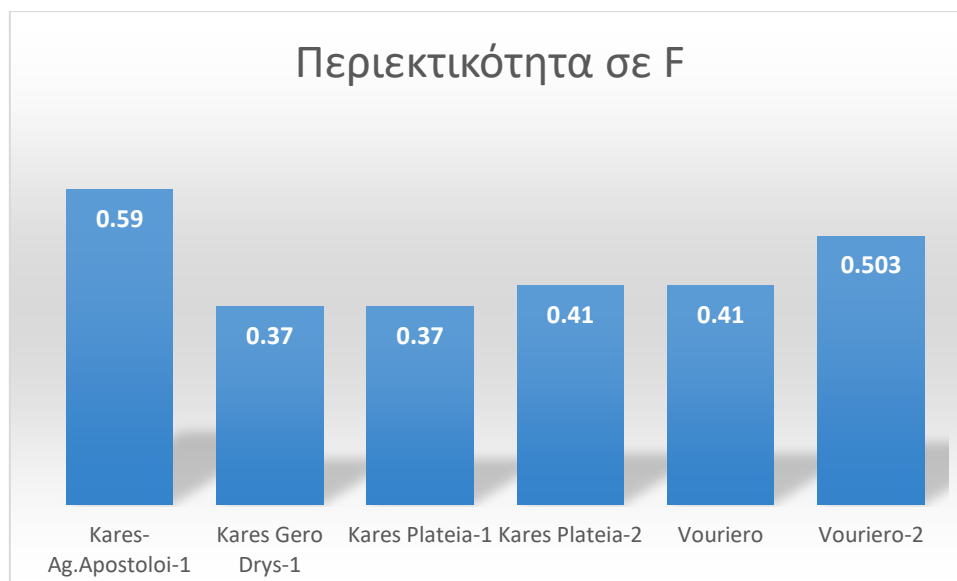
Έντονες διαφορές ανάμεσα σε δείγματα των πηγών του Φυλλιτικού Καλύμματος και των πετρωμάτων του Νεογενούς εμφανίζονται και σε ορισμένα ιχνοστοιχεία όπως το B το οποίο στο Φυλλιτικό Κάλυμμα κυμαίνεται από 0.011 έως 9.05μg/L ενώ στα πετρώματα του Νεογενούς από 19.03 έως 149.042μg/L. Το Ba αντίστοιχα στο Φυλλιτικό Κάλυμμα από 0.31 έως 9.74μg/L και στα πετρώματα του Νεογενούς από 34.89 έως 66.6μg/L. Η τιμή του Cu είναι στο Φυλλιτικό Κάλυμμα από 0.28-313.77μg/L ενώ στα πετρώματα του Νεογενούς από 0.08 έως 3.306μg/L. Τέλος μεγάλη διαφορά στις τιμές του εμφανίζει και το Zn το οποίο στο Φυλλιτικό Κάλυμμα οι τιμές του κυμαίνονται από 5.56 έως 186.59μg/L ενώ στις πηγές των πετρωμάτων του Νεογενούς κυμαίνεται από 4.16 έως 49.34μg/L.

Το βάριο μπορεί να φιλοξενηθεί είτε σε εγκλείσματα ανθρακικών πετρωμάτων ως  $\text{BaCO}_3$  είτε σε εβαποριτικά πετρώματα ως  $\text{BaSO}_4$ . Το σρόντιο στα ιζηματογενή πετρώματα στους εβαπορίτες εμφανίζεται είτε ως στροντιανίτης  $\text{SrCO}_3$  είτε ως σελεστίνης  $\text{SrCO}_4$ .

Το Fe ο Cu και το Zn μπορεί να έχουν προέλθει από μικτά θειούχα που εμφανίζονται στο Φυλλιτικό Κάλυμμα.



**Σχήμα 5.3:** Περιεκτικότητα φθορίου στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις πηγές του Φυλλιτικού Καλύμματος.



**Σχήμα 5.4:** Περιεκτικότητα φθορίου στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις πηγές των πετρωμάτων του Νεογενούς.

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα φθορίου που μπορεί να περιέχει το πόσιμο νερό σύμφωνα με την Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΟΔΗΓΙΑ 2003/40/EK ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16ης Μαΐου 2003) όπου η ανώτατη τιμή ισούται με 5mg/L προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα νερά των πηγών που μελετήθηκαν εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος καθώς και εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς βρίσκονται κάτω των ανώτατων τιμών.

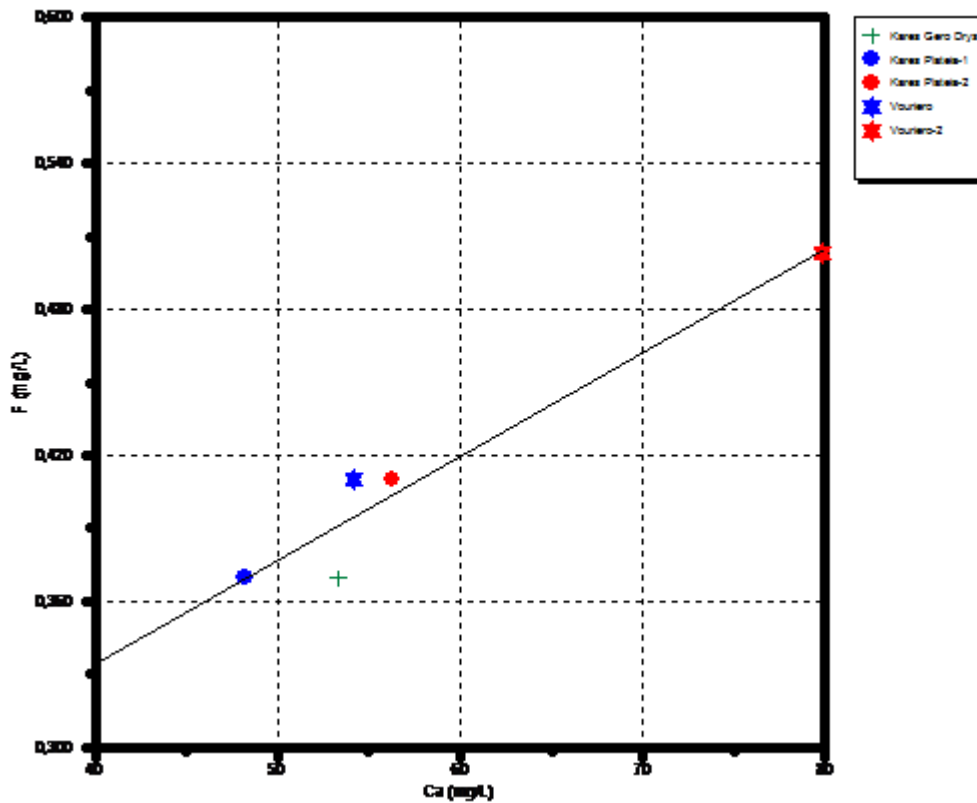
Σύμφωνα με την οδηγία στο άρθρο 4 παράγραφος 1: «Τα φυσικά μεταλλικά νερά των οποίων η συγκέντρωση σε φθόριο είναι ανώτερη των 1,5 mg/L πρέπει να φέρουν την ένδειξη «περιέχει ποσότητα φθορίου μεγαλύτερη των 1,5 mg/L: δεν είναι κατάλληλο για τακτική κατανάλωση από βρέφη και παιδιά ηλικίας μικρότερης των 7 ετών».

Στο Φυλλιτικό Κάλυμμα η ανώτερη τιμή φθορίου που μετρήθηκε είναι στη πηγή Μουστάκος και ισούται με 0.1 mg ενώ εντός των πετρωμάτων του Νεογενούς η ανώτερη τιμή φθορίου που μετρήθηκε είναι στη πηγή Άγιοι Απόστολοι και ισούται με 0.59 mg. Και στις δύο περιπτώσεις αν ληφθεί υπόψιν ότι ο μέσος άνθρωπος καταναλώνει 1.5 λίτρο νερού ημερησίως τότε σε καμία από τις δύο περιπτώσεις δεν ξεπερνάνε τις ανώτατες τιμές διότι στην πρώτη περίπτωση η ημερήσια πρόσληψη φθορίου θα είναι 0.15mg και στην δεύτερη περίπτωση η ημερήσια πρόσληψη θα είναι 0.885mg (πίνακας 5.1). Επίσης η περιεκτικότητα σε φθόριο των πηγών είναι

κατώτερη των ορίων για κατανάλωση από βρέφη όπως προκύπτει από την παραπάνω οδηγία.

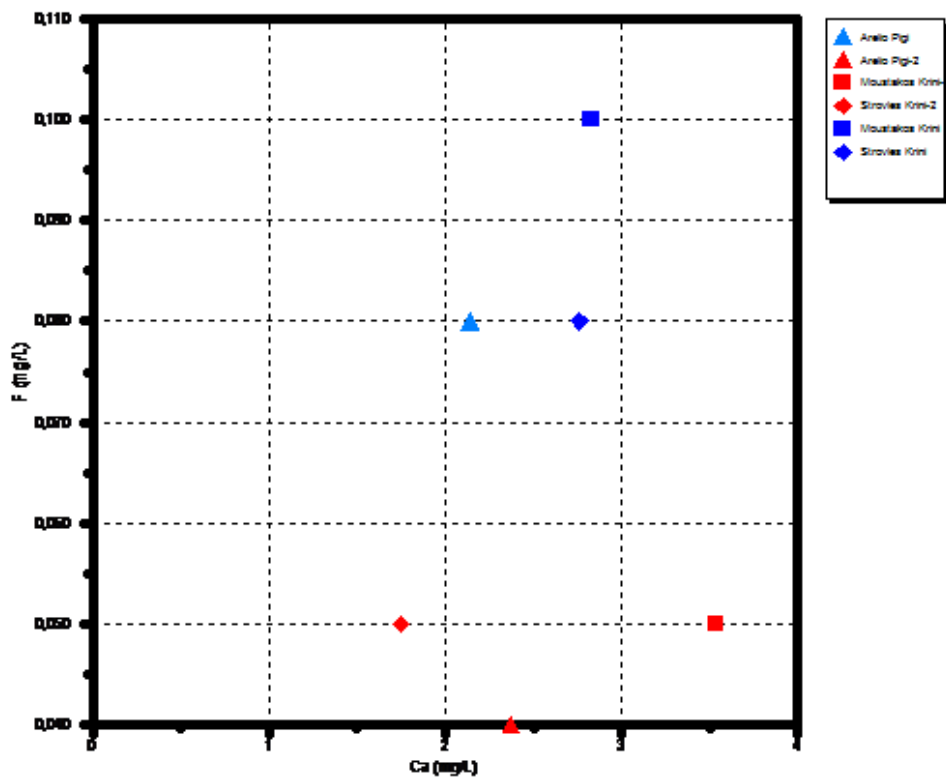
**Πίνακας 5.1:** Συγκεντρώσεις φθορίου από τις πηγές που μελετήσαμε, ανώτατες τιμές καθώς και κατανάλωση φθορίου για 1.5 λίτρα νερού.

<b>Πηγές</b>	<b>F(mg/L)</b>	<b>Ανώτατες τιμές Ε.Ε. (mg/L)</b>	<b>Πρόσληψη F για κατανάλωση 1.5 l νερού</b>
<b>Αρελιό 1</b>	0,08	5	0.12
<b>Αρελιό 2</b>	0,04	5	0.06
<b>Μουστάκος 1</b>	0,1	5	0.15
<b>Μουστάκος 2</b>	0,05	5	0.075
<b>Στρόβλες 1</b>	0,08	5	0.12
<b>Στρόβλες 2</b>	0,05	5	0.075
<b>Άγιοι Απόστολοι</b>	0,59	5	0.885
<b>Γεροδρύς</b>	0,37	5	0.555
<b>Καρες πλατεία 1</b>	0,37	5	0.555
<b>Καρες πλατεία 2</b>	0,41	5	0.615
<b>Βουριέρο 1</b>	0,41	5	0.615
<b>Βουριέρο 2</b>	0,503	5	0.754



**Σχήμα 5.5:** Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) ασβεστίου-φθορίου των πετρωμάτων του Νεογενούς.

Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ ασβεστίου και φθορίου (σχήμα 5.5) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση  $F = 0.00425 \cdot Ca + 0.164$  με συντελεστή συσχέτισης  $r = 0.91$ . Ως εκ τούτου προκύπτει ότι πιθανώς το φθόριο προέρχεται από διάλυση φθορίτη.



**Σχήμα 5.6:** Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) ασβεστίου-φθορίου του Φυλλιτικού Καλύμματος.

Στο διάγραμμα διασποράς του Φυλλιτικού Καλύμματος (σχήμα 5.6) αν και δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ φθορίου και ασβεστίου δεν αποκλείει την προέλευση του φθορίου από τον φθορίτη.

## Βιβλιογραφία

1. Ahiropoulos, V., (2006). Fluoride content of bottled waters available in Northern Greece. *International J. Paediatr. Dent.* 16, 111-116.
2. Albu M., Banks D. and Nash H. (1997.) *Mineral and Thermal Groundwater Resources*, Principal Hydrogeologist War dell Armstrong, UK.
3. Appelo C.A.J. & D. Postma (2005). *Geochemistry, Groundwater And Pollution* second edition Amsterdam, the Netherlands
4. Astel, A. (2016). Mineral Water: Types of Mineral Water. *Encyclopedia of Food and Health*, Academic Press, pp. 763-766.
5. Aswathanarayana U, Lahermo P, Malisa E, Nanyaro JT (1985). High fluoride waters in an endemic fluorosis area in northern Tanzania. In: Thornton I (ed) *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Geochemistry and Health Monograph Series: Environmental Geochemistry and Health*, p 243 -249
6. Bailey J.C. (1977). Fluorine in granitic rocks and melts- a review. *Chem Geol* 19:1-42
7. Belyakova, T.M. and Zhavoronkov, A.A. (1978). A study of endemic fluorosis on the continents of the terrestrial globe. USSR Academy of Sciences. *Proceedings of the Biogeochemical Laboratory*, **15**, 37–53 Russian.
8. Bertoldi, D., Bontempo, L., Larcher, R., Nicolini, G., Voerkelius, S., Lorenz, G. D., Ueckermann, H., Froeschl, H., Baxter, M. J., Hoogewerff, J., Brereton, P., (2011). Survey of the total chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *J. Food Compos. Anal.* 24, 376-385.
9. Black G.V. and McKay F.S. (1916). Mottled teeth: an endemic developmental imperfection of the enamel of the teeth heretofore unknown in the literature of dentistry. *Dent. Cosmos.*, **58**, 129–156.
10. Bogden J.D. & Klevay L.M., (2000) *Clinical Nutrition Of The Essential Trace Elements and Mineral*, New York
11. Bowman B.A., Russell R.M. (2006). *Present Knowledge in Nutrition*, vol 1, 9th edition. ILSI, International Life Sciences Institute, Washington, DC.
12. Christensen H, Dharmagunawardena H.A. (1986). Hydrogeological investigations in hard rock terrains of Sri Lanka with special emphasis on Matale and Polonnaruwa Districts. In: *Proc on groundwater and water quality in Sri Lanka* Institute of Fundamental studies Sri Lanka, 25th Oct



13. Ciotoli, G., Guerra, M., (2016). Distribution and physico-chemical data of Italian bottled natural mineral waters. *J. Maps* 12:5, 917-935.
14. Dissanayake C.B., Rohana Chandrajith (2009). Introduction to Medical Geology, University Erlangen, Germany
15. Edmunds W.M., Smedley P.L. (2004). Fluoride in natural waters. In: O Selinus (ed). *Essentials of Medical Geology*. Elsevier, p 301-329
16. Edmunds, W.M. and Smedley, P.L. (1996). Groundwater geochemistry and health: an overview. In: Appleton, Fuge and McCall [Eds] *Environmental Geochemistry and Health*. Geological Society Special Publication, **113**, 91–105.
17. Ershow, A.G. and Cantor, K.P. (1989). Total Water and Tap water Intake in the United States: Population-Based Estimates of Quantities and Sources, National Cancer Institute Order #263-MD-810264.
18. Deshmukht A.N., Wadaskarl P.M. and Maled D.B.(1995) Fluorine in Environment : A Review. 1.Department of Geology, Nagpur University, Nagpur 2.Department of Geology, Shivaji Science College, Nagpur
19. Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L. & Magara Y. (2006).Fluoride in Drinking-water Published on behalf of the World Health Organization by IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK.
20. Fawell, K.J., Bailey, J. Chilton, E. Dahi,L. Fewtrell and Y. Magara Fluoride in drinking-water (2006) World Health Organization (WHO) Printed by TJ International (Ltd), Padstow, Cornwall, UK
21. Fugedi U., Kuti L., Jordan G., Kerek B. (2010). Investigation of the hydrochemistry of some bottled mineral waters in Hungary. *J. Geochem. Explor.* 107, 305-316.
22. Grandjean A.C., Bartram J.K. (2011). Essential nature of water for health: water as part of the dietary intake for nutrients and the role of water in hygiene. In: Nriagu JO (ed) *Encyclopedia of environmental health*, vol 2. Elsevier, pp 594–604.
23. Grandjean A.C., Campbell S.M. (2004). Hydration: fluids for life. ILSI North America, Washington, DC

24. Gu S.L., Rongli J. and Shouren C. (1990). The physical and chemical characteristics of particles in indoor air where high fluoride coal burning takes place. *Biomedical and Environmental Sciences*, **3**(4), 384–390.
25. Güler C., Alpaslan M., (2009). Mineral content of 70 bottled water brands sold on the Turkish market: Assessment of their compliance with current regulation. *J. Food Compos. Anal.* **22**, 728-737.
26. Haikel Y. et al. (1986) Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). *Archives of Oral Biology*, **31**(5), 279–286.
27. Haikel Y. et al. (1989). The effects of airborne fluorides on oral conditions in Morocco. *Journal of Dental Research*, **68**(8), 1238–1241.
28. Handa B.K., (1975). Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India. *Ground Water* **13**, 275–281. hard rock areas Peninsular India. *J Geol Soc India* **26**: 125-132
29. Harben P. W., Miloš Kužvart *Industrial Minerals* (1997). A Global Geology. Industrial Minerals Information Limited
30. Hem, J.D. (1989) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Water Supply Paper 2254, 3rd edition, US Geological Survey, Washington, D.C., 263 pp.
31. Hopkin S.M. and Ellis J.C. (1980). Drinking Water Consumption in Great Britain, Technical Report TR 137, Water Research Centre, Medmenham, UK.
32. IARC (1987). Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1–42. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 208–210.
33. Ingegerd Rosborg: (2015) Drinking Water Minerals and Mineral Balance, Teknikringen, Stockholm, Sweden
34. IPCS (2002). Fluorides. Environmental Health Criteria 227, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva.
35. Jacks G., Bhattacharya P. and Singh K.P., (2000). High-fluoride groundwaters in India. In P.L. Bjerg, P. Engesgaard and Th.D. Krom (eds), *Groundwater 2000*, 193–194, Balkema, Rotterdam.
36. Li Y., Liang C., Slemenda C.W., Ji R., Sun S., Cao J., Emsley C., Ma F., Wu Y., Ying P., Zhang Y., Gao S., Zhang W., Katz B., Niu S., Cao S. and

- Johnston C. (2001). Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures. *Journal of Bone Mineralisation Research*, **16**(5), 932–939.
37. Maurer J., Chen M., Boyson B., Squire R., Strandberg J., Weisbrode J. and Anderson R. (1993). Confounded carcinogenicity study of sodium fluoride in CD-1 mice. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **18**(2), 154–168.
  38. Maurer J., Chen M., Boyson B. and Anderson R. (1990). Two-year carcinogenicity study of sodium fluoride in rats. *Journal of the National Cancer Institute*, **82**(13), 1118–1126.
  39. Murray J.J. [Ed.] (1986) *Appropriate Use of Fluorides for Human Health*, World Health Organization, Geneva.
  40. Nair K.R, Manji F. and Gitonga J.N. (1984). The occurrence and distribution of fluoride in groundwaters of Kenya. In: *Challenges in African Hydrology and Water Resources*, Proceedings of the Harare Symposium, IAHS Publ. 144, 75–86.
  41. National Academy Of Sciences (1977). *Drinking Water and Health*, Washington, D.C.
  42. Odiyo J. O., Makungo R., (2012). Fluoride concentration in groundwater and impact on human health in Siloam Village, Limpopo Province, South Africa. *Water SA* 38(5), 731-736.
  43. Ramesam V., Rajagopalan K. (1985). Fluoride ingestion into the natural waters
  44. Rosborg, I. (2015). *Drinking Water Minerals and Mineral Balance: Importance, Health Significance, Safety Precautions*. Springer.
  45. Shawe D.R., ed., (1976). *Geology and resources of fluorine in the United States*. US Geol. Survey Prof. Paper 933, 99 pp.
  46. Susheela, A.K. and Das, T.K. (1988). Fluoride toxicity and fluorosis: diagnostic test for early detection and preventive medicines adopted in India. [Abstract], *International Symposium on Environmental Life Elements and Health*, Beijing, 89.
  47. Szmagara A., Krzyszczyk A. (2019) Monitoring of fluoride content in bottled mineral and spring waters by ion chromatography. *Journal of Geochemical Exploration*.

48. UNICEF (1999). State of the art report on the extent of fluoride in drinking water and the resulting endemicity in India. Report by Fluorosis Research & Rural Development Foundation for UNICEF, New Delhi.
49. USEPA (1996). R.E.D. FACTS, Cryolite, EPA-738-F-96-016, United States Environmental Protection Agency.
50. USNRC (1993). Health Effects of Ingested Fluoride. National Research Council, National Academy Press, Washington D.C.
51. Whitford G.M., Pashley D.H. (1984). Fluoride absorption: The influence of gastric acidity. *Calcified Tissues Int* 36: 302-307
52. WHO (1984). Fluorine and Fluorides, Environmental Health Criteria 36. World Health Organization, Geneva.
53. WRI (World Resources Institute) (1996). World Resources, a Guide to the Global Environment:the Urban Environment. WRI/UNEP/UNDP/WB, Oxford University Press.