



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ (ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ,
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Διερεύνηση κατανομής λιθίου σε ιστορικά
καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης»

Τσαβδάρης Αθανάσιος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής (επιβλέπων)
Στειακάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής
Σπανουδάκης Νικόλαος, Ε.ΔΙ.Π.

Χανιά, 2020

Περιεχόμενα

Contents

Περίληψη.....	7
Κεφάλαιο 1: Το λίθιο.....	9
1.1 Γενικά στοιχεία του λιθίου	9
1.2 Ιστορικά στοιχεία	9
1.3 Ιδιότητες του λιθίου.....	10
Το οξείδιο του λιθίου (Li_2O)	13
Ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3)	13
Το χλωριούχο λίθιο (LiCl).....	13
Μέταλλο λιθίου (Li)	14
1.5 Χρήσεις λιθίου.....	15
Μπαταρίες λιθίου	15
Κεραμικά και γυαλί.....	17
Λιπαντικό γράσο	17
Επεξεργασία αέρα	18
Μεταλλουργία	18
Πολυμερή	18
Φαρμακευτικά προϊόντα.....	18
Πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου	19
Άλλες χρήσεις.....	19
1.6 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα	19
Το λίθιο ως στρατηγικό μέταλλο.....	19
Αποτύπωμα άνθρακα.....	20
1.7 Γεωχημεία και ορυκτολογία	20
1.8 Το λίθιο στο έδαφος.....	22
1.9 Το λίθιο στο νερό.....	23
Γεωθερμόμετρα	24
Το λίθιο στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα και η επίδραση του στη δημόσια υγεία	28
1.10 Ορυκτά που φέρουν λίθιο.....	29
Λεπιδόλιθος, $\text{K}(\text{LiAl})_{2-3}[(\text{OH},\text{F})_2/\text{SiAlO}_{10}]$	30
Αμβλυγωνίτης, $\text{LiAl}[\text{F}/\text{PO}_4]$	32
Σποδουμένης, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	33
Πεταλίτης $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	34

1.11 Εκμετάλλευση λιθίου	35
Τύποι κοιτασμάτων	36
Άλμες.....	37
Πηγματίτες - Lithium-cesium-tantalum (LCT)	40
Η ραγδαία αύξηση της ζήτησης λιθίου.....	41
Προβλήματα και μελλοντική έρευνα.	42
1.12 Παγκόσμια αποθέματα	43
1.13 Λίθιο και υγεία.....	44
Κεφάλαιο 2: Γεωλογία	46
Το Ελληνικό Ορογενές	46
Η Γεωλογική δομή της Κρήτης.....	46
Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά.....	47
Νεογενείς σχηματισμοί.....	48
Κεφάλαιο 3: Δείγματα και χημικές αναλύσεις	50
3.1 Εισαγωγή κεφαλαίου	50
3.2 Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν	50
3.3 Πηγές που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς.....	56
Πηγή Τεμενίων 1	56
Πηγή Τεμενίων 2	58
Πηγή Αρελιό.....	59
Πηγή Μουστάκος Κρήνη-2	59
Πηγή Στρόβλες Κρήνη-2.....	60
3.4 Πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.	60
Πηγή Κυραλί	60
Πηγή Sunrise	63
3.5 Πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.	64
Πηγή Καρές- Άγιοι Απόστολοι.....	65
Πηγή Βουριέρο 1	67
Πηγή Βουριέρο 2.....	68
3.6 Πηγές που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.	69
Πηγή Άγιος Αντώνιος 1	70
Πηγή Άγιος Αντώνιος 2	71
Πηγή Βλυχάδα.....	72
Θαλάσσιο δείγμα νερού Λισσός.....	72
3.7 Συσχετίσεις μεταξύ λιθίου και άλλων στοιχείων	74
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα	82

Βιβλιογραφία	85
--------------------	----

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή και κοσμήτορα της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

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

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Σπανουδάκη Νικόλαο, Δρ., ΕΔΙΠ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την αμέριστη προσοχή που μου έδειξε σε όλη την διάρκεια της συγγραφής, επιλύοντας απορίες, δίνοντας συμβουλές και βοηθώντας με να καταφέρω να ολοκληρώσω την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου τόσο για την υλική όσο και για την συναισθηματική στήριξη που μου παρείχαν σε κάθε στάδιο της ζωής μου και σε κάθε μου επιλογή.

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση κατανομής κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε δείγματα νερού από ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης, με έμφαση στο ιχνοστοιχείο λίθιο. Μελετώνται 4 ομάδες δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται δείγματα νερού από πηγές που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς, δείγματα νερού από πηγές που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών, δείγματα νερού από πηγές που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων και τέλος δείγματα νερού από πηγές που το νερό τους αναμειγνύεται με θαλασσίνο νερό. Συγκρίνοντας την περιεκτικότητα του νερού σε λίθιο αλλά και τα υπόλοιπα στοιχεία για κάθε ομάδα δειγμάτων, διαπιστώθηκαν εμφανείς διαφορές. Ειδικότερα, όσον αφορά στη συγκέντρωση του λιθίου, στα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς, κυμαίνεται από 0,81 $\mu\text{g/L}$ έως 1,52 $\mu\text{g/L}$, στα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών, κυμαίνεται από 0,2 $\mu\text{g/L}$ έως 2,12 $\mu\text{g/L}$, ενώ στα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων κυμαίνεται από 2,45 $\mu\text{g/L}$ έως 6,27 $\mu\text{g/L}$. Στα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό το εύρος της συγκέντρωσης λιθίου είναι από 11,54 $\mu\text{g/L}$ έως 27,29 $\mu\text{g/L}$ το οποίο οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση του λιθίου στο θαλασσίνο νερό (90 $\mu\text{g/L}$, σε δείγμα από τη θάλασσα από το παραλιακό μέτωπο της Λισσού).

Για την οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων και το χαρακτηρισμό των δειγμάτων νερού κατασκευάστηκαν διαγράμματα Piper και διαγράμματα Schoeller, με τη χρήση του προγράμματος προγράμματος Aquachem (Waterloo Hydrogeologic).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα Piper, τα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς χαρακτηρίζονται ως καλιονατριούχα-χλωριοθειϊκά, τα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών χαρακτηρίζονται ως ασβεστομαγνησιούχα-διττανθρακικά, τα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός Νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων έχουν μικτή σύσταση και τέλος τα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό χαρακτηρίζονται ως χλωριονατριούχα.

Για λόγους πληρότητας, στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του λιθίου, οι χρήσεις του καθώς και τα οφέλη των ενώσεων του λιθίου σε συγκεκριμένες ψυχιατρικές διαταραχές. Ακόμη γίνεται αναφορά στην προέλευση του λιθίου καθώς και των μέσων συγκεντρώσεων σε

ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό και στα υπόγεια ύδατα. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται συνοπτικά τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου, τα ορυκτά που φέρουν λίθιο καθώς και οι τρόποι εκμετάλλευσής του. Τέλος, λόγω της χρήσης του σε μπαταρίες ιόντων λιθίου για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα τα οποία θα αντικαταστήσουν τα συμβατικά, συμβάλλει στην μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Κεφάλαιο 1: Το λίθιο

1.1 Γενικά στοιχεία του λιθίου

Το λίθιο (Li) είναι το ελαφρύτερο αλκαλικό μέταλλο, έχει ατομικό αριθμό 3 και ατομικό βάρος 6,94, ενώ έχει αριθμό οξείδωσης μηδέν και ένα. Ωστόσο, το λίθιο και οι ενώσεις του λιθίου δεν συμπεριφέρονται πάντα ως τυπικά αλκαλικά μέταλλα. Η υψηλή πυκνότητα του ιοντικού φορτίου και η έντονη τάση του λιθίου να σχηματίζει ένα θετικό μονοατομικό ιόν επηρεάζουν έντονα τη σταθερότητα των ενώσεων λιθίου και τον τύπο του δεσμού που σχηματίζει το στοιχείο με άλλα άτομα, ιόντα και ρίζες. Η ασυνήθιστα υψηλή πυκνότητα του ιοντικού φορτίου του λιθίου είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τη διαφοροποίηση του, καθώς και των ενώσεών του από τα άλλα αλκαλικά μέταλλα και τις ενώσεις τους (Hart, Beumel & Whaley, 1973).

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Τα ορυκτά που περιέχουν λίθιο, ο πεταλίτης και ο σποδουμένης, ανακαλύφθηκαν από τον Jose de Andrada μεταξύ του 1790 και του 1800 στο νησί Uto στη Σουηδία. Το 1817, ο J.A. Arfvedson ανακάλυψε το νέο αλκαλικό μέταλλο, το λίθιο, σε πεταλίτη. Σημείωσε ότι το ανθρακικό λίθιο είναι ελάχιστα διαλυτό, ότι το υδροξείδιο του λιθίου είναι πολύ λιγότερο διαλυτό από τα υδροξείδια των άλλων αλκαλικών μετάλλων και ότι οι ενώσεις λιθίου είναι παρόμοιες με εκείνες των αλκαλικών γαιών (Ομάδα ΙΙΑ του περιοδικού πίνακα). Ο Arfvedson αργότερα βρήκε λίθιο τόσο σε σποδουμένη όσο και σε λεπιδόλιθο. Το όνομα λίθιο δόθηκε στο νέο στοιχείο (από την ελληνική λέξη «λίθος» ή την λατινική lithium), διότι το στοιχείο αρχικά ανακτήθηκε από ορυκτό. Το 1818 ο Brande και ο Davy απομόνωσαν μικρές ποσότητες του μετάλλου λιθίου με ηλεκτρόλυση οξειδίου του λιθίου. Ο Bunsen και ο Mattiessen (1855) παρασκεύασαν αρκετό μέταλλο με ηλεκτρόλυση χλωριούχου λιθίου, ώστε να μελετήσουν τις ιδιότητές του (Hart, Beumel & Whaley, 1973).

Το 1869, ο Dmitiri Mendeleev τοποθέτησε το στοιχείο του λιθίου σωστά δίπλα στο νάτριο, στην ομάδα των αλκαλίων, στον τότε επαναστατικό περιοδικό πίνακα στοιχείων. Η πρώτη σημαντική εξόρυξη λιθίου ξεκίνησε το 1898 σε πηγματίτες στην Etta της Νότια Ντακότα. Στις αρχές του 1900, άλλα ορυχεία πηγματίτη στην

Καλιφόρνια, στη Νότια Ντακότα και στο Νέο Μεξικό ξεκίνησαν επίσης την παραγωγή λιθίου και οι Ηνωμένες Πολιτείες κυριάρχησαν στην παγκόσμια παραγωγή. Η διαδικασία εξαγωγής λιθίου από άλμες αναπτύχθηκε επίσης για πρώτη φορά στις Ηνωμένες Πολιτείες. Από τότε, η παγκόσμια ζήτηση λιθίου έχει παρουσιάσει σημαντική αύξηση. Επιπλέον, έχουν αναγνωρισθεί δύο νέες κατηγορίες αποθεμάτων του μεταλλεύματος του λιθίου – άργιλοι λιθίου και ζεόλιθοι λιθίου. Μεταξύ του 1975 και του 2005, η παγκόσμια παραγωγή λιθίου πενταπλασιάστηκε, ενώ αναμένεται περισσότερη ζήτηση και ανάλογη εξόρυξη (Bradley et al., 2017).

1.3 Ιδιότητες του λιθίου

Οι ιδιότητες του λιθίου δίνονται στον Πίνακα 1.1. Το μέταλλο του λιθίου είναι εξαιρετικά δραστικό. Με εξαίρεση τα αδρανή αέρια, αντιδρά με τα μεταλλικά στοιχεία, τα περισσότερα από τα μεταλλοειδή, και πολλά από τα μέταλλα υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Ακόμα, το λίθιο αντιδρά με τα αλογόνα για να σχηματίσει αλογονίδια λιθίου, αν και τα άλλα αλκαλικά μέταλλα αντιδρούν πιο εύκολα από αυτό. Επιπλέον, το καθαρό λίθιο δεν αντιδρά εύκολα με ξηρό οξυγόνο σε θερμοκρασία δωματίου. Όμως στους 100 °C ή και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα στοιχεία αντιδρούν και σχηματίζουν το κανονικό οξείδιο του λιθίου, Li_2O . Υπό παρόμοιες συνθήκες, το νάτριο σχηματίζει το υπεροξείδιο. Επίσης, οι συγγενείς ενώσεις του οξυγόνου σχηματίζουν ενώσεις με το λίθιο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το ξηρό άζωτο αντιδρά με λίθιο μόνο βραδέως, αν όχι καθόλου, σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, αν υπάρχει ίχνος νερού στο άζωτο, σχηματίζεται νιτρίδιο του λιθίου, Li_3N , ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την έναρξη της αντίδρασης, αυτή προχωρά εύκολα χωρίς την παρουσία νερού.

Τα άλλα στοιχεία της ομάδας VB αντιδρούν με το λίθιο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το λίθιο αντιδρά με άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες για να σχηματίσει καρβίδιο του λιθίου, Li_2C_2 , ένα ακετυλίδιο (acetylide). Η αντίδραση του λιθίου με υδρογόνο συμβαίνει εύκολα κοντά στο σημείο τήξης του λιθίου για να δώσει υδρίδιο του λιθίου, LiH . Η ένωση του LiH είναι θερμοδυναμικά περισσότερο σταθερή από τα υδρίδια της ομάδας IA μετάλλων. Όταν η επιφάνεια του μετάλλου λιθίου εκτεθεί σε υγρό αέρα, από λαμπερή γίνεται θαμπή. Αρχικά, η επιφάνεια καθίσταται μαύρη και ύστερα από μεγαλύτερη έκθεση, λευκή. Οι ενώσεις που

σχηματίζονται στην επιφάνεια είναι νιτρίδιο λιθίου, υδροξείδιο και μονοένυδρο υδροξείδιο του λιθίου, και ενδεχομένως ανθρακικό λίθιο.

Το λίθιο στον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες, αναφλέγεται. Η αντίδραση είναι εξαιρετικά έντονη, επικίνδυνη και δύσκολα σταματάει αν ξεκινήσει η ανάφλεξη. Η αντίδραση απελευθερώνει σύννεφα πυκνού λευκού καπνού, που πιθανώς να περιέχουν οξείδιο του λιθίου. Μεγάλα τεμάχια λιθίου αντιδρούν γρήγορα με νερό και σχηματίζουν ένα διάλυμα υδροξειδίου του λιθίου. Η αντίδραση δεν είναι τόσο έντονη όσο η αντίδραση μεταξύ νατρίου και νερού, ίσως εν μέρει επειδή το λίθιο δεν τήκεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης όπως το νάτριο. Όπως και με τα άλλα αλκαλικά μέταλλα, το κονιοποιημένο λίθιο αντιδρά με το νερό βίαια και πιθανώς να προκληθεί έκρηξη (Hart, Beumel & Whaley, 1973). Ωστόσο, το λίθιο δεν βρίσκεται στη φύση ως αυτοφύες μέταλλο και οι ενώσεις του δεν είναι εύφλεκτες (BGS, 2016). Μία ακόμα ενδιαφέρουσα ιδιότητα του λιθίου είναι η εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητά του, $0,534 \text{ g/cm}^3$. Σε κανονικές συνθήκες το λίθιο έχει τη χαμηλότερη πυκνότητα μεταξύ όλων των μη αερίων στοιχείων (Hart, Beumel & Whaley, 1973). Ακόμα, είναι εξαιρετικά μαλακό, με σκληρότητα 0,6 στην κλίμακα Mohs. Είναι πιο μαλακό από τον τάλκη ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), το πιο μαλακό ορυκτό στην κλίμακα Mohs (σκληρότητα τάλκη = 1), αλλά είναι σκληρότερο από τον άνθρακα = 0,5, το καίσιο = 0,5, και το νάτριο = 0,5 αλλά πιο μαλακό από το μόλυβδο = 1,5 (Kavanagh L. et al., 2018). Επίσης, το μέταλλο του λιθίου έχει υψηλότερο σημείο τήξης από τα άλλα αλκαλικά μέταλλα. Σε θερμοκρασία πάνω από -117°C , το μέταλλο του λιθίου έχει επικεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή, χαρακτηριστική δομή των αλκαλικών μετάλλων. Η σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος είναι $3,50 \text{ \AA}$ στους 20°C . Το λίθιο σχηματίζει μία ανάμειξη ισορροπίας μονοατομικών και διατομικών μορίων κατά την εξάτμιση. Η θερμότητα διάστασης του διμερούς είναι $25,76 + 0,10 \text{ kcal/mole}$ στους 0°K (Hart, Beumel & Whaley, 1973). Επιπλέον, μία αξιοσημείωτη ιδιότητα του λιθίου είναι η εξαιρετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά του, καθώς και το γεγονός ότι είναι το πιο ηλεκτραρνητικό μέταλλο, το οποίο το καθιστά ιδανικό για χρήση σε μπαταρίες. Ακόμα, η προσθήκη λιθίου σε κεραμικά και γυαλί, αυξάνει τη μηχανική αντοχή και αντοχή σε βίαιες θερμικές μεταβολές (BGS, 2016).

Πίνακας 1.1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του λιθίου (Hart, Beumel & Whaley, 1973).

Ατομικός Αριθμός	3
Ατομικό Βάρος	6.94
Ατομικός Όγκος	13.1 ml
Ηλεκτρονική δομή	1s ² 2s
Δυναμικό ιονισμού	
Πρώτο	124 kcal g/atom
Δεύτερο	1743 kcal g/atom
Τρίτο	2822 kcal g/atom
Ηλεκτροσυγγένεια	12.5 kcal g/atom
Κρυσταλλική δομή	b.b.c
Σταθερά πλέγματος	3.50 Å
Ακτίνα	1.225 Å
Πυκνότητα	0.534 g/cm ³
Συμπιεστότητα	8.8 x 10 ⁻⁶ /bar
Θερμική αγωγιμότητα	0.17
Ηλεκτρική αντίσταση	8.6
Θερμοχωρητικότητα (298°K)	5.887 cal/mole x deg
Εντροπία (298°K)	6.954 cal/mole x deg
Σημείο τήξης	180.54 °C
Θερμότητα τήξης	0.7171 ± 0.0037 kcal/mole
Θερμότητα εξάχνωσης, Δ H _{sub} (298°K)	
Μονοατομικό αέριο	38.41 ± 0.40 kcal/mole
Διατομικό αέριο	50.41 ± 0.90 kcal/mole
Σημείο βρασμού, b.p.	
Ολικό μείγμα αερίων 1atm	1347 °C
Μονοατομικό αέριο 1atm	1365 °C
Θερμότητα εξάτμισης	35.16 kcal/mole
Θερμότητα διάστασης	25.76 ± 0.10 kcal/mole

1.4 Ενώσεις λιθίου

Το λίθιο δεν εμφανίζεται ως αυτοφύες μέταλλο, επειδή είναι πολύ δραστικό αλλά το χημικά καθαρό μέταλλο λιθίου μπορεί να παραχθεί από κάποιες χημικές ενώσεις του λιθίου. Επιπλέον, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων που περιέχουν λίθιο, μερικές από τις οποίες εμφανίζονται στην φύση ενώ άλλα παράγονται με επεξεργασία. Σύμφωνα με το British Geological Survey-BGS (2016), οι πιο σημαντικές από αυτές είναι:

Το οξείδιο του λιθίου (Li_2O)

Το οξείδιο του λιθίου, επίσης γνωστό ως λιθία, είναι μια ανόργανη χημική ένωση που σχηματίζεται από την αντίδραση των ατόμων λιθίου με το οξυγόνο στον αέρα. Είναι ένα λευκό στερεό που έχει πυκνότητα 2013 kg/m^3 και σημείο τήξης 1438°C . Αντιδρά με το νερό και τον ατμό για το σχηματισμό υδροξειδίου του λιθίου.

Ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3)

Το ανθρακικό λίθιο είναι μια ανόργανη χημική ένωση, η οποία έχει πυκνότητα 2110 kg/m^3 και σημείο τήξεως 723°C . Έχει σχετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και αυτή η ιδιότητα του αξιοποιείται προκειμένου να εξαχθεί λίθιο από ορυκτά και άλμες. Το ανθρακικό λίθιο παράγεται από διάλυμα χλωριούχου λιθίου με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου. Για να απομακρυνθεί το χλωριούχο νάτριο που σχηματίζεται ακολουθεί έκπλυση με νερό. Το ανθρακικό λίθιο συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή άλλων ενώσεων και προϊόντων λιθίου. Η εμπορική του αξία ποικίλει ανάλογα με τη καθαρότητα και τη κοκκομετρική κατανομή του (Evans, 2014).

Το χλωριούχο λίθιο (LiCl)

Το χλωριούχο λίθιο είναι η πιο κοινή ένωση λιθίου που συναντάται στις άλμες. Είναι ένα λευκό στερεό που έχει πυκνότητα 2068 kg/m^3 και σημείο τήξης 605°C . Μπορεί να παραχθεί από ανθρακικό λίθιο μετά από επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ. Το χλωριούχο λίθιο συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή στοιχειακού λιθίου.

Το βρωμιούχο λίθιο (LiBr)

Το βρωμιούχο λίθιο παράγεται μέσω της επεξεργασίας ανθρακικού λιθίου με υδροβρωμικό οξύ. Είναι ένα λευκό στερεό με πυκνότητα 3464 kg/m^3 και σημείο τήξης 552°C . Είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό, που σημαίνει ότι προσελκύει και συγκρατεί μόρια νερού, καθιστώντας το πολύ χρήσιμο ως ξηραντικό στα συστήματα κλιματισμού.

Το υδροξείδιο του λιθίου (LiOH)

Το υδροξείδιο του λιθίου είναι μια ανόργανη ένωση που συναντάται με δύο μορφές, την άνυδρη και τη μονοϋδρική (με χημικό τύπο $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Παράγεται από μια χημική αντίδραση μεταξύ ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του ασβεστίου. Η άνυδρη μορφή έχει πυκνότητα 1460 kg/m^3 και η μονοϋδρική μορφή έχει πυκνότητα 1510 kg/m^3 . Και οι δύο μορφές έχουν σημείο τήξεως 462°C .

Μέταλλο λιθίου (Li)

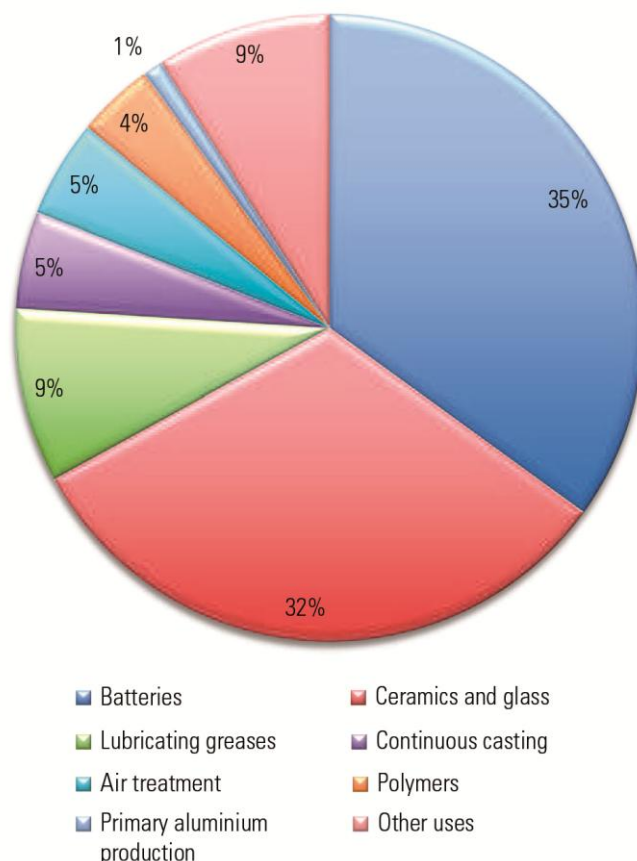
Το μέταλλο του λιθίου παράγεται με ηλεκτρόλυση από ένα μείγμα χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου κάλιου (BGS, 2016). Στο σχήμα 1.1 απεικονίζεται ένα κομμάτι μετάλλου λιθίου που επιπλέει σε πετρέλαιο.



Σχήμα 1.1: Μέταλλο λιθίου που επιπλέει σε πετρέλαιο (εικόνα από Wikipedia).

1.5 Χρήσεις λιθίου

Το λίθιο χρησιμοποιείται ευρέως στις μπαταρίες ιόντων λιθίου των κινητών τηλεφώνων και άλλων φορητών ηλεκτρονικών συσκευών, στη βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού και σε άλλους τομείς. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι κύριες χρήσεις του λιθίου. Αν και οι σχετικές αναλογίες αυτών των κατηγοριών αλλάζουν με το χρόνο και ποικίλουν σε διάφορες περιοχές του κόσμου, το σχήμα 1.2 δείχνει δημοσιευμένα στοιχεία του 2013 σε παγκόσμια κλίμακα.



Σχήμα 1.2: Παγκόσμιες χρήσεις λιθίου (U.S. Geological Survey, 2013).

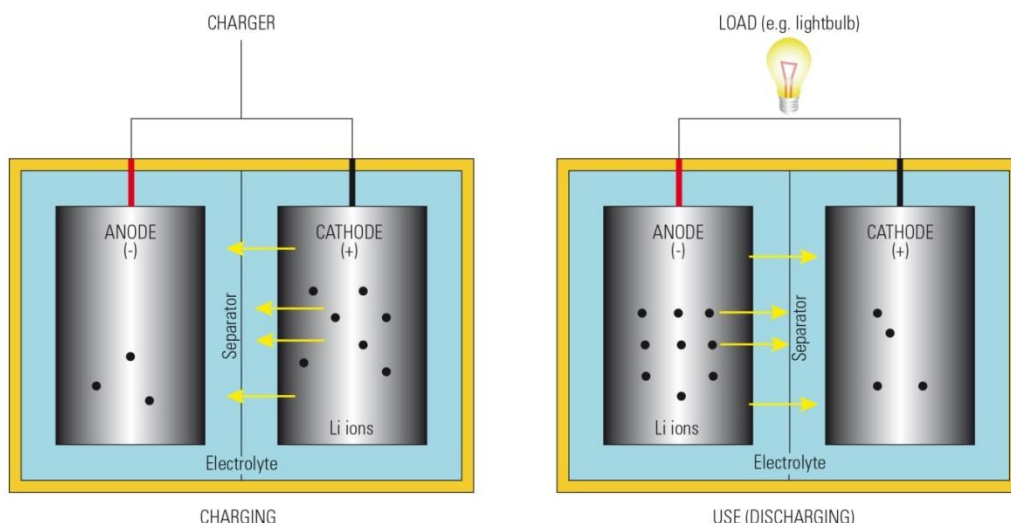
Μπαταρίες λιθίου

Σύμφωνα με στοιχεία του 2015 το 35% της συνολική κατανάλωσης λιθίου, χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή μπαταριών. Το λίθιο χρησιμοποιείται σε διάφορους τύπους μπαταριών, τόσο σε μη επαναφορτιζόμενες όσο και σε επαναφορτιζόμενες.

Στις μη επαναφορτιζόμενες μορφές (γνωστές ως μπαταρίες μίας χρήσης) το λίθιο ή οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται για την άνοδο της μπαταρίας (BGS, 2016). Αυτές οι μπαταρίες έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τους περισσότερους άλλους

τύπους μπαταριών μίας χρήσης, αλλά κοστίζουν περισσότερο. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές όπου η μεγάλη διάρκεια ζωής είναι σημαντική, για παράδειγμα σε ιατρικά εμφυτεύματα όπως οι βηματοδότες. Χρησιμοποιούνται επίσης συχνά σε ρολόγια και κάμερες, λόγω του μικρού μεγέθους σε σύγκριση με άλλους τύπους μπαταριών.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες είναι συχνά τύπου «ιόντων λιθίου». Σε αυτές τις μπαταρίες το λίθιο χρησιμοποιείται στον ηλεκτρολύτη και μερικές φορές ως θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Τα ιόντα λιθίου κινούνται από το αρνητικό ηλεκτρόδιο, μέσω του ηλεκτρολύτη στο θετικό ηλεκτρόδιο κατά τη χρήση ή την αποφόρτιση ενώ κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση κατά τη διάρκεια της φόρτισης (βλ. Σχήμα 1.3). Το αρνητικό ηλεκτρόδιο (ή άνοδος) τυπικά κατασκευάζεται από άνθρακα με τη μορφή γραφίτη. Το θετικό ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι οξείδιο λιθίου κοβαλτίου (lithium cobalt oxide), φωσφορικό άλας λιθίου σιδήρου (lithium iron phosphate), οξείδιο λιθίου μαγγανίου (lithium manganese oxide) ή άλλες ενώσεις που δεν περιέχουν λίθιο. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν πλεονεκτήματα έναντι άλλων τύπων επαναφορτιζόμενων μπαταριών, επειδή είναι γενικά ελαφρύτερες, έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (density) (δηλ. παράγουν περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα βάρους), διατηρούν καλύτερα το φορτίο τους και δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο "μνήμης", πράγμα που σημαίνει ότι δεν χρειάζεται να αποφορτιστούν πλήρως πριν από την επαναφόρτιση. Ωστόσο, τα μειονεκτήματά τους είναι το ότι είναι πιο ευαίσθητες στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και ότι καταστρέφονται εάν αποφορτιστούν πλήρως. Η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος σε πολλές περιπτώσεις γίνεται με την προσθήκη ενός μικροσκοπικού υπολογιστή για την διαχείριση ενέργειας της μπαταρίας, αν και αυτό τις καθιστά πιο ακριβές από τις άλλες. Έχουν επίσης προκύψει ανησυχίες για την ασφάλειά τους, επειδή υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς στην περίπτωση υπερθέρμανσης των μπαταριών αυτών. Ωστόσο, ο κίνδυνος του βραχυκυκλώματος ή της υπερθέρμανσης μπορεί να αποτρέπεται με προσεκτική διαχείριση (BGS, 2016).



Σχήμα 1.3: Απλοποιημένο διάγραμμα μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας ιόντων λιθίου (BGS, 2016).

Κεραμικά και γυαλί

Σύμφωνα με στοιχεία του 2015, το 32% της συνολικής κατανάλωσης λιθίου ήταν στους τομείς της κεραμικής και του γυαλιού. Το οξείδιο του λιθίου χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες κεραμικών και γυαλιού επειδή μειώνει το σημείο τήξης και το ιξώδες των ενώσεων που έχουν ως βάση την πυριτία (silica-based compounds), οπότε συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση του κόστους παραγωγής. Καθώς το λίθιο έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (δηλαδή ο όγκος του αυξάνεται ελάχιστα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία), το γυαλί που περιέχει λίθιο ή τα υαλώματα στα κεραμικά είναι πιο ανθεκτικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ενισχύει την αντοχή των προϊόντων στις ξαφνικές μεταβολές της θερμοκρασίας. Το γυαλί που περιέχει λίθιο είναι επίσης πιο ανθεκτικό στη χημική διάβρωση και έχει μεγαλύτερη σκληρότητα και πιο έντονη λάμψη (SQM, 2012). Το λίθιο σε συνδυασμό με το χαλκό δημιουργεί μπλε υαλώματα και όταν συνδυάζεται με κοβάλτιο παράγει ροζ υαλώματα για κεραμικά.

Λιπαντικό γράσο

Το γράσο λίπανσης είναι ένας τύπος λιπαντικού σε παχύρευστη μορφή, το οποίο εξασφαλίζει ότι το λιπαντικό συγκρατείται ευκολότερα όπου εφαρμόζεται. Το υδροξείδιο του λιθίου, όταν θερμανθεί με μια λιπαρή ουσία, παράγει λιπαντικό

γράσο λιθίου, το οποίο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο λιπαντικό, λόγω της καλής απόδοσης και του χαμηλού κόστους παραγωγής τους (Verdura, Brunnette & Shah, 2003). Περίπου το 9% της κατανάλωσης λιθίου προορίστηκε για το σκοπό αυτό το 2015.

Επεξεργασία αέρα

Το βρωμιούχο λίθιο και το χλωριούχο λίθιο είναι υγροσκοπικά και χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά μέσα, για παράδειγμα στα συστήματα κλιματισμού. Το υδροξείδιο του λιθίου και το υπεροξείδιο του λιθίου χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα σε κλειστούς χώρους όπως τα υποβρύχια και τα διαστημόπλοια μετατρέποντάς το σε ανθρακικό λίθιο. Το υπεροξείδιο του λιθίου είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε αυτές τις εφαρμογές επειδή απελευθερώνει οξυγόνο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

Μεταλλουργία

Το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιείται σε συγκολλήσεις επειδή προάγει τη σύντηξη άλλων μετάλλων και συγχρόνως απορροφά τυχόν ακαθαρσίες. Το λίθιο χρησιμοποιείται στη δημιουργία κραμάτων μαζί με αργίλιο, κάδμιο, χαλκό ή μαγγάνιο για την κατασκευή εξειδικευμένων εξαρτημάτων αεροσκαφών.

Πολυμερή

Οι ενώσεις οργανικού λιθίου, συμπεριλαμβανομένου του butyllithium, χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολυμερών και για άλλες παρόμοιες χημικές χρήσεις. Σε αυτές τις χρήσεις οι ενώσεις λιθίου είναι συνήθως αντιδραστήρια, καταλύτες ή εκκινητές των αντιδράσεων. Αυτές οι χημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή συνθετικού καουτσούκ και πλαστικών.

Φαρμακευτικά προϊόντα

Κάποιες ενώσεις του λιθίου, συμπεριλαμβανομένου του ανθρακικού λιθίου, χρησιμοποιούνται στην ιατρική ως φάρμακα για την σταθεροποίηση της διάθεσης ή για τη θεραπεία της διπολικής διαταραχής. Το λίθιο χρησιμοποιείται μερικές φορές, σε συνδυασμό με άλλες ουσίες, για άλλες ψυχιατρικές διαταραχές και έχει

χρησιμοποιηθεί επίσης για μια σειρά μη ψυχιατρικών ασθενειών. Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες ότι η χρήση λιθίου για ορισμένες μη ψυχιατρικές καταστάσεις μπορεί να είναι αναποτελεσματική ή και επιβλαβής (Mohandas and Rajmohan, 2007).

Πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου

Το πρωτογενές αλουμίνιο παράγεται με ηλεκτρολυτική αναγωγή αλουμίνας που διαλύεται σε λουτρό κρυόλιθου. Η προσθήκη ανθρακικού λιθίου σε αυτό το λουτρό μειώνει το σημείο τήξης του, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια και κόστος.

Άλλες χρήσεις

Οι τεχνητοί κρύσταλλοι του φθοριούχου λίθιου είναι διαυγείς, διαφανείς και έχουν χαμηλό δείκτη διάθλασης, πράγμα που σημαίνει ότι είναι κατάλληλοι για χρήση σε υπέρυθρα ή υπεριώδη οπτικά. Το φθοριούχο λίθιο χρησιμοποιείται μερικές φορές και στους εστιακούς φακούς των τηλεσκοπίων. Το νιοβικό λίθιο χρησιμοποιείται στην οπτική και στις τηλεπικοινωνίες. Το μέταλλο του λιθίου και η υδρίδια λιθίου χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην πρόωση των πυραύλων, λόγω της υψηλής ενέργειας που διαθέτουν. Ορισμένα ισότοπα λιθίου χρησιμοποιούνται επίσης σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και σε πυρηνικά όπλα (BGS, 2016).

1.6 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Το λίθιο ως στρατηγικό μέταλλο

Η ανάγκη για πράσινες τεχνολογίες, ώθησαν το λίθιο να συμπεριληφθεί στα στρατηγικά μέταλλα, όπως παρατηρείται σε διάφορες πρόσφατες μελέτες. Ήταν ένα από τα 15 ορυκτά προϊόντα που μελετήθηκαν από τις συμμετέχουσες χώρες στη Διεθνή Καταγραφή Στρατηγικών Ορυκτών (ISMI) τη δεκαετία του 1980 και του 1990 (Anstett et al, 1990). Ακόμα, το 2008 το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των ΗΠΑ αξιολογώντας το λίθιο κατέληξε στο συμπέρασμα ότι θα μπορούσε να καταστεί στρατηγικό μέταλλο, λόγω των νέων αναπτυσσόμενων χρήσεων του, όπως οι υβριδικές μπαταρίες οχημάτων. Στη στρατηγική κρίσιμων υλικών του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ (2010), το λίθιο συμπεριλαμβάνεται ως ένα από τα 16 στρατηγικά στοιχεία. Επίσης, η κοινή έκθεση του 2011 της Αμερικανικής Επιτροπής Φυσικής για τις Δημόσιες Υποθέσεις και του οργανισμού Έρευνας Υλικών για τα

ενεργειακά κρίσιμα ορυκτά περιέλαβε το λίθιο ως 1 από τα 29 βασικά στοιχεία για την πράσινη τεχνολογία (Bradley et al., 2017).

Αποτύπωμα άνθρακα

Η δυνητική σημασία του λιθίου, για τον παγκόσμιο προϋπολογισμό άνθρακα, απορρέει από τη χρήση του σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αυτοκινήτων. Το σημερινό μέσο βενζινοκίνητο αυτοκίνητο με υποθετική διάρκεια ζωής 240.000 χλμ., θα παράξει περίπου 63.450 χιλιόγραμμα διοξειδίου του άνθρακα βάσει των τιμών που δίνονται από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, Υπουργείο Μεταφορών και Ποιότητας Ατμοσφαιρικού Αέρα (2011). Αυτό το προστιθέμενο διοξείδιο του άνθρακα θα συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ένα μέρος του διοξειδίου του άνθρακα θα καταλήξει να διαλυτοποιηθεί στους ωκεανούς με αποτέλεσμα την περαιτέρω όξυνση τους, καταστρέφοντας τη θαλάσσια πανίδα. Το ποσό διοξειδίου του άνθρακα που παράγει ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευση της ηλεκτρικής ενέργειας για την φόρτιση της μπαταρίας του, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις - ακόμη και αν η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων - η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με ένα βενζινοκίνητο αυτοκίνητο (Notter et al, 2010). Στο βέλτιστο σενάριο, όπου η μπαταρία επαναφορτίζεται από ανανεώσιμη ενέργεια, υδροηλεκτρική, αιολική, παλιρροιακή ή ηλιακή ενέργεια, η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (πέραν του κόστους υποδομής) είναι αμελητέα (Bradley et al., 2017).

1.7 Γεωχημεία και ορυκτολογία

Στους περισσότερους γεωλογικούς σχηματισμούς, το λίθιο βρίσκεται μόνο ως ιχνοστοιχείο, μετρούμενο σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Ο μανδύας της Γης περιέχει 1,6 ppm λιθίου, ενώ ο ωκεάνιος φλοιός περιέχει 4,3 ppm (Sun and McDonough, 1989). Ο ανώτερος ηπειρωτικός φλοιός (δηλαδή, πετρώματα στην επιφάνεια της γης ή κοντά σε αυτή) περιέχει κατά μέσο όρο 20 ppm λιθίου (McLennan, 2001). Σε αυτή την συγκέντρωση, το λίθιο κατατάσσεται περίπου ως 30ο στοιχείο σε αφθονία, με μικρότερη συγκέντρωση από το χαλκό, αλλά μεγαλύτερη από τον μόλυβδο, τον κασσίτερο και το ασήμι. Ακόμα, το λίθιο

χαρακτηρίζεται ως λιθόφιλο στοιχείο μεγάλου ιόντος (Bradley et al., 2017). Οι εναποθέσεις έχουν σχηματιστεί λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας του λιθίου, σε σχέση με τα περισσότερα κατίοντα. Λόγω αυτού, μερικές φορές συγκεντρώνεται σε ρέον μάγμα και σε μάγμα που ψύχεται ή / και σε συνοδευτικά υδροθερμικά ρευστά, καθώς και σε άλμες. Έτσι, τα ορυκτά του λιθίου απαντώνται γενικά στα τελευταία στάδια της ροής, της διείσδυσης και της κρυστάλλωσης αλκαλικού μάγματος, όπως συμβαίνει στους σχηματισμούς πηγματίτη (Garrett, 2004). Όταν το μάγμα ψύχεται, αρχίζουν να κρυσταλλώνονται τα ορυκτά, το λίθιο όμως παραμένει στο υπολοιπούμενο τήγμα σχεδόν μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης. Η ενεργή τεκτονική των πλακών κατά το γεωλογικό χρόνο της Γης, μέσω της μερικής τήξης του μανδύα, έχουν συγκεντρώσει το λίθιο στον ηπειρωτικό φλοιό, σε ωκεάνιες ράχες και σε ηφαιστειακά τόξα. Το τήγμα, ή το μάγμα, ρέει προς την επιφάνεια και στη συνέχεια ψύχεται, σχηματίζοντας νέα πετρώματα στο φλοιό της Γης, φέρνοντας μεγάλο μέρος από το διαθέσιμο λίθιο μαζί του. Μεταξύ των κοινών τύπων πετρωμάτων ή ιζημάτων, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις λιθίου συναντώνται σε σχιστόλιθους (μέσος όρος 66 ppm), σε άργιλους βαθέων υδάτων (μέσος όρος 57 ppm) και σε γρανίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (μέσος όρος 40 ppm). Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι ανεπαρκείς για την εναπόθεση και δημιουργία ορυκτών λιθίου. Όταν υπάρχουν συγκεντρώσεις όπως αυτές, τα άτομα λιθίου υποκαθιστούν άλλα μέταλλα (συνήθως το μαγνήσιο) σε κάποια πετρογενετικά ορυκτά. Τα ορυκτά λιθίου σχηματίζονται μόνο όταν λαμβάνουν χώρα σπάνιοι συνδυασμοί ευνοϊκών παραγόντων. Τα περισσότερα γνωστά ορυκτά λιθίου βρίσκονται σε κρυσταλλικούς γρανίτες γνωστούς ως πηγματίτες λιθίου-καισίου-ταντάλιου (LCT). Όσον αφορά τα κοιτάσματα λιθίου, τα σημαντικότερα ορυκτά είναι ο σποδομένης και ο πεταλίτης (και τα δύο πυριτικά ορυκτά αλουμινίου-λιθίου) και ο ροζ λεπιδόλιθος (μαρμαρυγίας, πυριτικό ορυκτό λιθίου-αλουμινίου-καλίου). Το κύριο ορυκτό λιθίου στα ιζηματογενή πετρώματα είναι ο αργιλικός εκτορίτης. Επίσης, το λίθιο είναι εξαιρετικά διαλυτό. Κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων, τείνει να εκπλύνεται στο διάλυμα και να μεταφέρεται στη θάλασσα μέσω των ποταμών. Έτσι, το λίθιο αναμένεται να έχει παρόμοιους μηχανισμούς συσσώρευσης με το νάτριο στους ωκεανούς. Ωστόσο, αξιοσημείωτο είναι ότι το θαλασσινό νερό περιέχει λιγότερο από 1 ppm λιθίου. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι προσροφάται από αργιλικά ορυκτά και συσσωρεύεται στην ιλύ της θάλασσας (Bradley et al., 2017). Αυτό συμβαίνει διότι, είναι πολύ δύσκολο να γίνει έκπλυση

λιθίου από τη δομή κρυσταλλικού πλέγματος των πετρωμάτων και ορυκτών, άρα λίγα από αυτά διαλυτοποιούνται εκτός αν το νερό είναι πολύ ζεστό. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος μόνο 55-170 ppb διαλυτοποιούνται από εκτεταμένη επαφή με γρανιτικά πετρώματα, αλλά στους 275-600 °C διαλυτοποιούνται 0.25-2.4 ppm λιθίου. Άρα σε υψηλές θερμοκρασίες το Li μπορεί να εκχυλιστεί σε μεγαλύτερα ποσοστά, ειδικά όταν ο χρόνος επαφής τους είναι μεγάλος.

Συγκεκριμένα, αναλύσεις πυρήνων γεωτρήσεων σε περιοχές μεσωκεανίων ράχων και σε ζώνες υποβύθισης έδειξαν ότι το λίθιο προσροφάται αντί να εκπλύεται από πετρώματα κοντά στον πυθμένα (περίπου 1,8 χιλιόμετρα βάθος) και μόνο σε πετρώματα σε μεγαλύτερα βάθη και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300-350 °C λαμβάνει χώρα σημαντική έκπλυση. Με βάση τις ισοτοπικές αναλύσεις του λιθίου στα ανώτερα πετρώματα του φλοιού, υπάρχει κάποια ανταλλαγή με προσρόφηση και ταυτόχρονη έκπλυση στην περιοχή θερμοκρασιών 50-350 °C, αλλά η τελική μεταβολή δεν είναι αξιοσημείωτη (Garrett, 2004).

1.8 Το λίθιο στο έδαφος

Το λίθιο συναντάται ως ιχνοστοιχείο σε όλα τα εδάφη. Ο μέσος όρος λιθίου που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι της τάξεως των 20 mg / kg. Το λίθιο έχει ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση στον φλοιό της Γης από το Cu, το Cr, το Ni και τον Zn και μικρότερη από το Al, το Mg, το Mn και το Ti. Σε ορισμένες περιοχές, το λίθιο βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπως για παράδειγμα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, σε μερικές εξειδικευμένες αργίλους και σε λιμναίους εβαπορίτες. Τα αργιλικά ορυκτά περιλαμβάνουν μια ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών, τα οποία έχουν παρόμοια χημική και δομική σύνθεση με τα πρωτογενή ορυκτά που προέρχονται από τον φλοιό της Γης. Η συγκέντρωση λιθίου στο έδαφος κυμαίνεται από 10 έως 40 mg / kg, με μέση τιμή στα εδάφη 20 mg / kg και στους γρανίτες 30 mg / kg. Σύμφωνα με ορισμένους συγγραφείς, η περιεκτικότητα λιθίου στα εδάφη καθορίζεται περισσότερο από τις δευτερογενείς συνθήκες σχηματισμού των εδαφών και όχι από την αρχική τους περιεκτικότητα στο μητρικό πέτρωμα. Έχει αναφερθεί ότι υπάρχει έντονη συσχέτιση μεταξύ λιθίου και αργίλου στα αργιλικά εδάφη. Ενώ το λίθιο στα εδάφη αποδεδειγμένα συσχετίζεται θετικά με το ασβέστιο και το μαγνήσιο, σχετίζεται αρνητικά με το νάτριο. Ο

Yalamanchali (2012) ανέφερε επίσης συσχετισμούς μεταξύ λιθίου και Al, B, Fe, K, Mg, Mn και Zn στα εδάφη της Νέας Ζηλανδίας (Kavanagh et al., 2018).

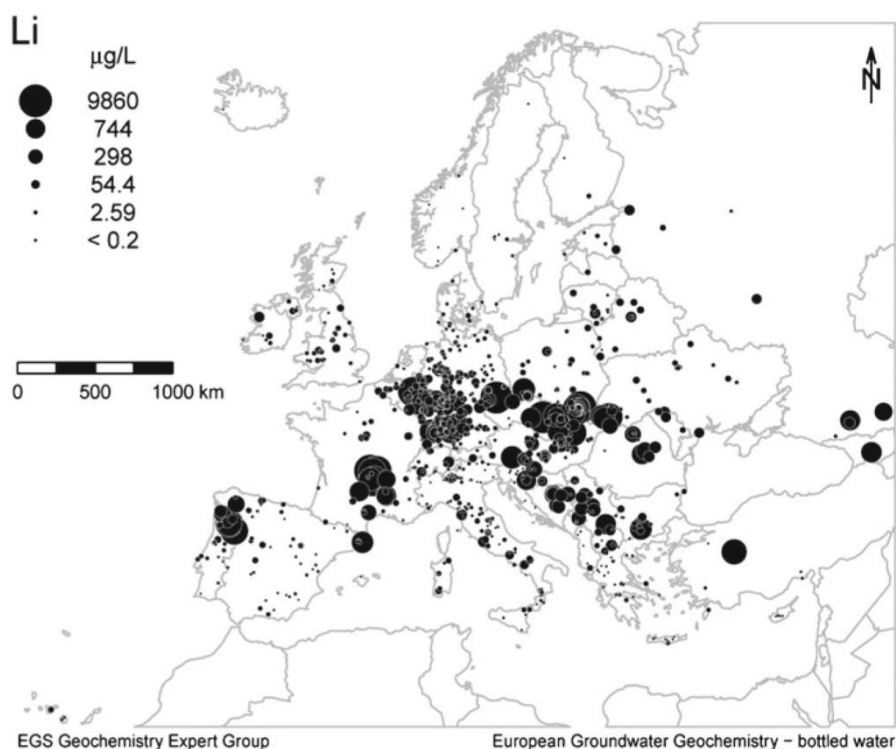
1.9 Το λίθιο στο νερό

Το λίθιο εμφανίζεται ως ιχνοστοιχείο στο γλυκό νερό (ποτάμια, λίμνες και επιφανειακά νερά). Η συγκέντρωση του στο γλυκό νερό εξαρτάται από πολλές μεταβλητές όπως η τοπική γεωλογία και η τοπογραφία. Το εύρος της συγκέντρωσης είναι από 0,001 έως 0,020 mg /L λιθίου. Τα υπόγεια ύδατα έχουν πολύ μεγαλύτερες διακυμάνσεις, κυρίως λόγω γεωλογικών παραγόντων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις του λιθίου μπορούν να φθάσουν πάνω από 500 mg / L. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι στα υπόγεια ύδατα μια τυπική συγκέντρωση λιθίου είναι από 0,5 έως 19 mg / L. Όμως υπάρχουν εξαιρέσεις, παραδείγματος χάριν στη Βόρεια Χιλή (όπου το λίθιο εξορύσσεται ενεργά από άλμες) οι συγκεντρώσεις λιθίου στο νερό είναι εξαιρετικά υψηλές (Kavanagh et al., 2018).

Το λίθιο στο εμφιαλωμένο νερό κυμαίνεται από 0,2 έως 9860 $\mu\text{g} / \text{L}$ ($n = 884$), με μέση συγκέντρωση 10,0 $\mu\text{g} / \text{L}$ (Σχήμα 1.4), ενώ στην Ευρώπη, στα επιφανειακά ύδατα, το Li κυμαίνεται από 0,005 έως 356 $\mu\text{g} / \text{L}$ και η μέση συγκέντρωση του είναι 2,10 $\mu\text{g} / \text{L}$. Η υψηλότερη τιμή Li (9860 $\mu\text{g} / \text{L}$) παρατηρήθηκε σε εμφιαλωμένο νερό από τη Σλοβακία. Το λίθιο είναι ένα από τα στοιχεία, μαζί με τα B, Br, Cs, K, Ge και Rb, όπου οι υψηλές συγκεντρώσεις είναι χαρακτηριστικές του «μεταλλικού νερού» (βλ. σχήμα 1.4), (Demetriades et al., 2012).

Όσον αφορά το θαλασσινό νερό, το λίθιο είναι το 14ο στοιχείο σε αφθονία. Η συγκέντρωσή του ποικίλλει μεταξύ των διαφόρων ωκεανών και είναι ευρέως αποδεκτό να εμφανίζεται στο θαλασσινό νερό με συγκέντρωση μεταξύ 0,14 και 0,20 mg / L, ενώ η μέση συγκέντρωση λιθίου σε αυτό ισούται με 0,17 mg / L. Ακόμα, ενώ είναι γνωστό ότι τεράστιες ποσότητες λιθίου (μεταξύ 230.000 και 250.000 μεγατόνων (Mt)) περιέχονται στο θαλασσινό νερό, όμως λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του καθίσταται δύσκολη η αποδοτική εκμετάλλευσή του. Παρόλα αυτά, έγιναν αρκετές προσπάθειες για την εκμετάλλευσή του λιθίου από το θαλασσινό νερό, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές, όπως η ηλεκτροδιάλυση και η διήθηση μεμβράνης. Επίσης, τα αργιλικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως για να καθιζάνουν το λίθιο από το θαλασσινό νερό. Μια άλλη κοινή μέθοδος εξαγωγής του λιθίου από το θαλασσινό νερό περιλαμβάνει τη χρήση μαγγανίου (το οποίο έχει

υψηλή επιλεκτικότητα για το ιόν του λιθίου), ακολουθούμενη από μια διαδικασία καθίζησης. Επιπρόσθετα, ο αντιμονικός κασσίτερος $\text{Sn}_3(\text{SbO}_4)_4$ έχει χρησιμοποιηθεί ως απορροφητής ιόντων λιθίου. Με όλες τις ανωτέρω μεθόδους θα πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία μια τεράστια ποσότητα θαλασσινού νερού για την εξαγωγή οικονομικών ποσοτήτων λιθίου και αυτή η προσέγγιση δεν μπορεί ποτέ να καταστεί οικονομικά βιώσιμη. Συμπερασματικά, η διαδικασία εξόρυξης λιθίου από το θαλασσινό νερό δεν είναι σήμερα οικονομικά βιώσιμη και έτσι η τρέχουσα εξόρυξη γίνεται από ορυκτά και άλμες (Kavanagh et al., 2018).



Σχήμα 1.4: Η κατανομή λιθίου σε εμφιαλωμένα νερά στην Ευρώπη (Demetriades et al., 2012).

Γεωθερμόμετρα

Γεωθερμόμετρο Na/Li

Έρευνες έχουν δείξει ότι οι χαμηλότερες τιμές του λόγου Na/Li αντιστοιχούν στα πιο θερμά τμήματα του γεωθερμικού πεδίου. Τα περισσότερα θερμά ύδατα εμφανίζουν αυξημένες ποσότητες λιθίου (White, 1957). Συγκεκριμένα, οι Ellis και Wilson (1960), σε μια σχολαστική χημική μελέτη των παροχών γεωτρήσεων Wairakei

(N.Z.), διαπίστωσαν ότι ο χαμηλός λόγος Na / Li φαίνεται να σχετίζεται με τις πιο θερμές ζώνες του πεδίου. Επιπρόσθετες μελέτες συμφωνούν με τα ανωτέρω όπως του Koga (1970) για τα Hatchōbaru και Otake στην Ιαπωνία, του Fouillac et al. (1976) στο Massif Central της Γαλλίας και του Boulegue et al. (1977) στα Ανατολικά Πυρηναία και στην Κορσική. Οι τελευταίες δύο περιοχές περιλαμβάνουν πεδία με εκτιμώμενες θερμοκρασίες ταμιευτήρα κάτω των 60 °C. Με αυτόν τον τρόπο διευρύνεται το φάσμα θερμοκρασιών των υδροθερμικών συστημάτων που είναι διαθέσιμα για τη δοκιμή γεωθερμομέτρων. Αναζητώντας πιθανές θερμομετρικές σχέσεις, το νάτριο και το λίθιο φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενα στοιχεία. Έτσι, πραγματοποιήθηκε ευρεία αναζήτηση δεδομένων λιθίου στα γεωθερμικά νερά. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις ομάδες συστημάτων νερού για τη δημιουργία μιας θερμομετρικής σχέσης:

1. Εξερευνημένα γεωθερμικά συστήματα: με μετρούμενες θερμοκρασίες στο βάθος του ταμιευτήρα.
2. Φυσικές θερμές πηγές: η θερμοκρασία εκτίμαται με γεωθερμόμετρα Na / K και γεωθερμόμετρα πυριτίου.
3. Αναλύσεις επιφανειακών νερών: εδώ είναι διαθέσιμες οι μετρηθείσες θερμοκρασίες. Για τα πολύ αραιά δείγματα, η μέθοδος προσδιορισμού λιθίου ήταν η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S) χωρίς φλόγα. Μονάχα δύο φορές το λίθιο ήταν εντός του ορίου ανίχνευσης και συνεπώς αυτά τα δείγματα δεν εξετάστηκαν περαιτέρω.
4. Πειράματα αλληλεπίδρασης νερού-πετρώματος των Ellis και Mahon (1967): για κάθε τύπο πετρώματος που επιλέχθηκε οι μελέτες έλαβαν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να προσεγγίσουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις φυσικές συνθήκες.

Μετάπειτα, οι Fouillac και Michard (1981) εξέτασαν τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων Na και Li και της θερμοκρασίας σε γνωστά γεωθερμικά συστήματα, επιφανειακά νερά και σε πειράματα αντιδράσεων πετρώματος-νερού. Βάση των αποτελεσμάτων τους, κατέληξαν σε μια εμπειρική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου Na/Li και της θερμοκρασίας για χαμηλής αλατότητας [$Cl < 0.2m$ (~7,000mg/kg)] και για υψηλής αλατότητας [$Cl > 0.3m$ (>10,000 mg/kg)]. Φαίνεται να υπάρχουν ξεχωριστές ανεξάρτητες σχέσεις μεταξύ συγκέντρωσης Li και Na και θερμοκρασίας, στις οποίες παρατηρήθηκε ότι το Li ήταν περισσότερο εξαρτώμενο από τη

θερμοκρασία σε σχέση με το Na. Ενώ αυτές οι τελευταίες σχέσεις θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν επίσης ως γεωθερμόμετρα, (σε περιπτώσεις) που θα επηρεάζονταν από διαδικασίες αραίωσης / ανάμιξης και βρασμού (καθώς χρησιμοποιούν απόλυτες συγκεντρώσεις, όχι αναλογίες) θα ήταν πιθανώς περιττές.

Η θεωρητική βάση για το γεωθερμόμετρο Na/Li δεν έχει ακόμη οριστεί πλήρως, καθώς τα ορυκτά λιθίου είναι σπάνια. Λόγω της σπανιότητας αυτής, είναι απίθανο το Li να εισέρχεται στην υδατική φάση μέσω της αντίδρασης ισορροπίας με ορυκτά λιθίου. Πιθανόν, να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής. Παρόλα αυτά, το γεωθερμόμετρο Na/Li φαίνεται να είναι αποτελεσματικό σε συστήματα χαμηλής έως υψηλής θερμοκρασίας και όταν εφαρμόζεται τόσο σε ιζηματογενείς όσο και σε ηφαιστειογενείς ταμιευτήρες. Μετά την εφαρμογή σε ένα ταμιευτήρα ανθρακικών αλάτων της κεντρικής Ιταλίας, το γεωθερμόμετρο Na/Li θεωρήθηκε από τους Minissale και Duchi (1988) ως το πιο αξιόπιστο. Αυτό πιθανόν να δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα αρχικά δεδομένα από τα οποία προέκυψε η σχέση περιελάμβαναν νερά ποικίλης προέλευσης και θερμοκρασίας. Οι εξισώσεις είναι οι παρακάτω:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1000}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{Li}}\right) + 0,389} - 273$$

για Cl<0.3m, Fouillac & Michard (1981)

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1195}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{Li}}\right) + 0,130} - 273$$

για Cl>0.3m, Fouillac & Michard (1981)

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1590}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{Li}}\right) + 0,779} - 273$$

(Kharaka et al., 1982).

όπου Na, Li = οι συγκεντρώσεις νατρίου και λιθίου σε mol/L (εξισώσεις Fouillac & Michard) ή σε mg/kg (εξίσωση Kharaka et al.)

Η αναλογία Na/Li του γεωθερμικού ρευστού θεωρείται ότι διατηρείται σταθερή κατά την άνοδο του ρευστού στην επιφάνεια. Ωστόσο, εάν η πλευρική ροή είναι σημαντική, τότε οι υπόγειες αντιδράσεις νερού-πετρώματος χαμηλής θερμοκρασίας που λαμβάνουν χώρα, θα μπορούσαν να αλλάξουν αυτή την αναλογία, αφού υπάρχει πιθανή προσρόφηση του U σε αργιλικά ή εξαλλοιωμένα πετρώματα (Nicholson, 1993).

Γεωθερμόμετρο Mg/Li

Μερικά από τα ορυκτά που φέρουν λίθιο είναι οι πυρόξενοι και οι μαρμαρυγίες όπου το λίθιο μπορεί να αντικαταστήσει το μαγνήσιο. Αυτά είναι σχετικά σπάνια πηγματικά ορυκτά. Το λίθιο εμφανίζεται σε μερικές άλμες και εβαπορίτες. Στα υπόγεια ύδατα η περιεκτικότητα σε λίθιο μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Υπό τις ίδιες συνθήκες, το μαγνήσιο τείνει να μειώνεται. Έτσι, οι αναλογίες Li/Mg έχουν χρησιμοποιηθεί ως χημικό γεωθερμόμετρο (Kharaka & Mariner, 1987). Μεταγενέστερες μελέτες έχουν δείξει ότι το λίθιο απορροφάται από τον ιλλίτη και άλλες αργίλους (Shaw & Sturchio, 1992). Σε πετρελαϊκές άλμες οι τυπικές συγκεντρώσεις κυμαίνονται συνήθως από 5-50 mg/l Li αν και έχουν αναφερθεί και συγκεντρώσεις της τάξεως των 400mg/l. (Collins, 1975). Το θαλασσινό νερό περιέχει κατά μέσο όρο 0.17 mg / l Li.

Το γεωθερμόμετρο Mg-Li είναι ένα άλλο γεωθερμόμετρο, το οποίο βασίζεται σε αναλογίες. Η συγκέντρωση Mg είναι συνήθως αρκετά μικρότερη σε υπόγεια ύδατα από ότι στο θαλασσινό νερό, και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την άλλη, η συγκέντρωση του Li αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι αντικαταστάσεις Mg-Li λαμβάνουν χώρα σε αμφίβολους, πυρόξενους, μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά (Hounslow, 1995).

Το γεωθερμόμετρο Mg-Li μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση θερμοκρασιών έως 350 °C, για νερά από ιζηματογενείς λεκάνες και από γεωθερμικά συστήματα κάτω από την επιφάνεια. Η εξίσωση είναι η παρακάτω:

$$t = \frac{2200}{\log\left(\frac{\sqrt{Mg}}{Li}\right) + 5.47} - 273$$

όπου t είναι θερμοκρασία (°C) και οι συγκεντρώσεις Mg και Li είναι σε mg / L (Kharaka & Mariner, 1989).

Το λίθιο στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα και η επίδραση του στη δημόσια υγεία

Έρευνες έχουν διερευνήσει τη συσχέτιση των επιπέδων λιθίου στο δημόσιο δίκτυο ύδρευσης και των ποσοστών αυτοκτονιών. Συγκεκριμένα η μελέτη του Giotakos et al. (2013) αξιολόγησε τη συσχέτιση αυτή παίρνοντας στοιχεία από διάφορους νομούς της Ελλάδας. Αναλύσεις διεξήχθησαν λαμβάνοντας υπόψιν τα επίπεδα λιθίου για 149 δείγματα σε 34 νομούς της Ελλάδας. Το μέσο επίπεδο λιθίου ήταν 11,10 μg / l (εύρος 0,1 έως 121 μg / l). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει τάση χαμηλότερων ποσοστών αυτοκτονίας στους νομούς με υψηλά επίπεδα λιθίου στο πόσιμο νερό. Οι περιβαλλοντολογικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί έχουν αποκαλύψει στατιστικά ότι η αυξημένη ποσότητα λιθίου στο πόσιμο νερό είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης των αυτοκτονιών, των ανθρωποκτονιών, των βιασμών, της κατοχής ναρκωτικών ουσιών και των εφήβων που εγκαταλείπουν την οικογενειακή τους εστία. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα αντιστρόφως ανάλογης σχέσης δεν αποδείχθηκε, πιθανόν γιατί στα δείγματα δεν υπήρχαν μεγάλες διαφορές στις συγκεντρώσεις λιθίου. Έτσι, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων λιθίου στο πόσιμο νερό θα μπορούσε να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό μέσο για τη μείωση της επίπτωσης αυτών των καταστάσεων στον γενικό πληθυσμό. Επιπλέον, το λίθιο με τη μορφή ανθρακικού λιθίου (Li₂CO₃) θεωρείται πολύ σημαντικό στοιχείο στη φαρμακολογία. Ακόμα, η μελέτη από τους AlChalabi et al. δηλώνουν ότι αξίζει να διερευνηθεί η θεραπευτική δράση του λιθίου στην αμυοτροφική πλευρική σκλήρυνση ή αλλιώς νόσος του κινητικού νευρώνα (ALS). Οποιοδήποτε φάρμακο που μπορεί να

αποδειχθεί ότι επιβραδύνει την πορεία της ALS με κλινικά σημαντικό τρόπο και ταυτόχρονα ότι είναι ασφαλές αποτελεί μια σημαντική πρόοδο στην αντιμετώπιση της ασθένειας.

Συνολικά 149 δείγματα πόσιμου νερού συλλέχθηκαν το τελευταίο τρίμηνο του 2012 σε 34 από τους 52 νομούς της Ελλάδας τόσο από αγροτικές όσο και από αστικές περιοχές. Τα επίπεδα λιθίου αναλύθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) στο Κέντρο Βιολογικής Έρευνας των Ενόπλων Δυνάμεων. Η ελληνική στατιστική αρχή παρείχε βάση δεδομένων για αυτοκτονίες ανά φύλο για την περίοδο 1999 έως 2010 σε κάθε νομό (η Ελλάδα διαιρείται σε 52 νομούς). Ο ρυθμός των αυτοκτονιών υπολογίστηκε από τους αναλυτές (αριθμός αυτοκτονιών ανά 100.000 κατοίκους) για κάθε νομό για την περίοδο 1999-2010. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πακέτο IBMSPSS 20. Τα υψηλότερα επίπεδα λιθίου βρίσκονται στον νομό της Σάμου (121 $\mu\text{g} / \text{l}$) και οι χαμηλότερες τιμές του στον νομό της Χίου (0,1 $\mu\text{g} / \text{l}$). Η μέση τιμή του λιθίου, όπως αποδεικνύεται από τις μελέτες για τους 34 νομούς της Ελλάδας, ήταν 11,10 $\mu\text{g} / \text{l}$. Παράλληλα, η ανάλυση 21 δειγμάτων διαφορετικών τύπων εμφιαλωμένων νερών της Ελλάδας έδειξε μέση τιμή λιθίου 6,21 $\mu\text{g/L}$ (Giotakos et al., 2013).

Σύμφωνα με την έρευνα των Giotakos et al. (2013), υπάρχει μια άμεση συσχέτιση μεταξύ υψηλών ποσοστών λιθίου στο πόσιμο νερό και των μειωμένων ποσοστών αυτοκτονιών, καθώς και των βίαιων συμπεριφορών γενικότερα. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν στην Ιαπωνία, στην Αυστρία και στο Τέξας, αλλά όχι στην Ανατολική Αγγλία. Συνεπώς, ενθαρρύνεται περαιτέρω έρευνα και συνεργασία μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών κλάδων όπως, της βιολογίας, της χημείας, της γεωλογίας αλλά και της εγκληματολογίας, ώστε να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βάθος η σχέση μεταξύ ψυχικής υγείας και συγκέντρωσης λιθίου στο νερό.

1.10 Ορυκτά που φέρουν λίθιο

Υπάρχουν περίπου 145 ορυκτά που περιέχουν λίθιο ως κύριο συστατικό (>200 με >0.002% Li_2O) και περίπου 25 που περιέχουν πάνω από 2% Li_2O (Deberitz, 1993). Σαράντα τρία από τα πιο γνωστά ορυκτά λιθίου παρατίθενται στον Σχήμα 1.5 (Garrett, 2004).

Formula and Group of Some of the Lithium Minerals (Vine, 1980)

Name and formula	Mineral group or series
Amblygonite $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$	Amblygonite
Bertossaite $(\text{Li}, \text{Na})_2(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH}, \text{F})_4$	—
Bikitaite $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zeolite (?)
Bityite $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Li})_2[(\text{Al}, \text{Be})_2\text{Si}_2(\text{O}, \text{OH})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Margarite
Brannockite $\text{KLi}_3\text{Sn}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	—
Cookeite $(\text{Li}, \text{Al}_4)\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$	Chlorite
Cryolithionite $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	—
Eckermannite $\text{Na}_3(\text{Mg}, \text{Li})_4(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$	Amphibole (asbestos)
Elbaite $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$	Tourmaline
Ephesite $\text{Na}(\text{LiAl}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Margarite
Eucryptite LiAlSiO_4	—
Ferghanite $\text{LiH}(\text{UO}_2/\text{OH})_4(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
Ferri-sicklerite $(\text{Li}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$	Sicklerite
Gerstleyite $(\text{Na}, \text{Li})_4\text{As}_2\text{Sb}_8\text{Si}_{17}\text{O}_{62}\text{H}_2\text{O}$	—
Hectorite $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	Smectite
Holmquistite $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Amphibole
Hsianghualite $\text{Ca}_3\text{Li}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$	—
Lepidolite $\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	Mica
Liberite $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$	—
Lithiophilite $\text{Li}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{PO}_4$	Lithiophilite–triphyllite
Lithiophorite $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	—
Lithiophosphate Li_3PO_4	—
Manandonite ^a $\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_3$	Chlorite
Montebrasite $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})$	Amblygonite
Nambulite $\text{LiNaMn}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$	—
Natromontebrasite $(\text{Na}, \text{Li})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})$	Amblygonite
Palermoite $(\text{Li}, \text{Na})_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$	—
Petalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	—
Polyolithionite $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	Mica
Rankamite $(\text{Na}, \text{K}, \text{Pb}, \text{Li})_3(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Al})_{11}(\text{O}, \text{OH})_{30}$	—
Regularly interstratified montmorillonite-chlorite	—
Sicklerite $\text{Li}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{PO}_4$	—
Sogdianite $(\text{K}, \text{Na})_2\text{Li}_2(\text{Li}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_2\text{Zr}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_6$	—
Spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	Pyroxene
Swinefordite	Smectite
Taeniolite $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$	Mica
Tavorite $\text{LiFe}^{3+}\text{PO}_4\text{OH}$	—
Tosudite	—
Triphyllite $\text{Li}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$	Triphyllite–lithiophilite
Virgilite	—
Zinnwaldite $\text{K}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	Mica
<i>More recently determined lithium minerals^b</i>	
Diomignite $\text{Li}_2(\text{B}_4\text{O}_6)\text{O}_7?$	—
Liddicoatite (end member of the group) $\text{CaLi}_2\text{Al}_7\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	Tourmaline
Chlorite, boron-bearing (end member) $\text{Li}_2\text{Al}_5\text{BSi}_2\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Chlorite

^a Manandonite is listed by some as the same formula with $2\text{H}_2\text{O}$.^b Garrett (1998).**Σχήμα 1.5:** Τα 43 πιο γνωστά ορυκτά του λιθίου (Vine, 1980).**Λεπιδόλιθος, $\text{K}(\text{LiAl})_{2-3}[(\text{OH}, \text{F})_2/\text{SiAlO}_{10}]$**

Εμφανίζεται σε εξαγωνικά φύλλα και συχνά σε λεπτά πετάλια. Το χρώμα του οφείλεται σε ίχνη Mn^{2+} στο πλέγμα. Οι Φυσικές ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα 1.3 και στο σχήμα 1.6 δίνεται το ορυκτό.

Φυσικές ιδιότητες

Πίνακας 1.3: Φυσικές ιδιότητες λεπιδόλιθου (Σαββίδης, 2007).

Σχισμός:	Τέλειος κατά (001)
Θραυσμός:	Ανώμαλος
Σκληρότητα:	2,5 (Mohs)
Πυκνότητα:	Πυκνότητα: 2,8-2,9 g/cm ³
Γραμμή σκόνης:	Λευκή
Χρώμα:	Βιολετί, ροζ, μερικές φορές άχρωμο ή γκρι
Λάμψη:	Υαλώδης έως μαργαριταρώδης
Κρυσταλλική μορφή:	Μονοκλινές σύστημα
Άλλες ιδιότητες:	Τήκεται γρήγορα και χρωματίζει τη φλόγα κόκκινη (λίθιο) δίνοντας αδιαφανές λευκό γυαλί. Δεν διαλύεται στα οξέα.

Γεωχημεία

Η αναλογία Li/Al κυμαίνεται έντονα. Ο Fe-ούχος μαρμαρυγίας του Li είναι συνήθως καστανωπός και ονομάζεται τσινβαλδίτης $\text{KAlLiAlFe}^{2+}[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$.

Κοιτάσματα

Απαντά σε πηγματίτες μαζί με άλλα λιθιούχα ορυκτά, π.χ. σποδομένη. Ο τσινβαλδίτης απαντά μέσα σε πετρώματα τύπου greisen σε παραγένεση με κασσιτερίτη, τοπάζι, φθόριτη και χαλαζία.

Αξιοσημείωτες εμφανίσεις υπάρχουν στη Βραζιλία, στην Αυστραλία, στα Ουράλια, στις ΗΠΑ, στον Καναδά, στη Μαδαγασκάρη, στην Ιταλία, στην Ιαπωνία και στην Σουηδία.

Οικονομική σημασία

Αποτελεί πρώτη ύλη παραγωγής Li για ειδικά κράματα. Επίσης, αποτελεί σημαντικό μέταλλευμα εξαγωγής των σπάνιων αλκαλίων ρουβίδιο και καίσιο. Τέλος, χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλάτων Li, την πυροτεχνική και την κατασκευή ειδικών γυαλιών.



Σχήμα 1.6: Λεπιδόλιθος (από geo.auth.gr).

Αμβλυγωνίτης, $\text{LiAl}[\text{F}/\text{PO}_4]$

Ο αμβλυγωνίτης μοιάζει ιδιαίτερα με το χαλαζία και τον αλβίτη και διακρίνεται απ' αυτά με το τεστ της φλόγας, διότι καίγεται σε ροζ φλόγα. Το όνομα του ορυκτού σχετίζεται με τον τετραπλό σε αμβλεία γωνία, σχισμό του. Εμφανίζεται συνήθως σε σχιστά κομμάτια ή πινακοειδή συσσωματώματα, σπανιότερα σε μεγάλους ατελώς αναπτυγμένους κρυστάλλους. Εμφανίζεται στην πηγματική φάση. Σημαντικό ορυκτό για την παραγωγή Li. Οι φυσικές ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα 1.4 και στο σχήμα 1.7 δίνεται το ορυκτό.

Φυσικές ιδιότητες

Πίνακας 1.4: Φυσικές ιδιότητες αμβλυγωνίτη (Σαββίδης, 2007).

Σχισμός:	Τέλειος
Θραυσμός:	Ανώμαλος
Σκληρότητα:	5,5-6 (Mohs)
Πυκνότητα:	3,0-3,1 g/cm ³
Γραμμή σκόνης:	Λευκή
Χρώμα:	Λευκό, ανοικτό κίτρινο, ροζ, πρασινωπό, γκρί, μπλε
Λάμψη:	Υαλώδης έως λιπώδης
Κρυσταλλική μορφή:	Τρικλινές σύστημα
Άλλες ιδιότητες:	Διαλύεται σε οξύ και τήκεται εύκολα



Σχήμα 1.7: Αμβλυγωνίτης (από geo.auth.gr).

Σποδουμένης, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Ο σποδουμένης εμφανίζεται συνήθως σε κοντούς πρισματικούς κρυστάλλους. Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί και κρύσταλλοι μήκους 6 μέτρων με επιμήκη γράμμωση των επιφανειών τους. Απαντά επίσης σε πινακοειδή ή ακτινωτά συσσωματώματα. Παρατηρούνται τρεις κατηγορίες ευγενών σποδουμένων. Ο κουνζίτης σε βιολετί ή ροζ και ελαφρύ πλεοχρωισμό, ο ιδενίτης σε πράσινο και ο τριφανής σε κίτρινο χρώμα. Οι Φυσικές ιδιότητες δίνονται στον Πίνακα 1.5 και στο σχήμα 1.8 δίνεται το ορυκτό.

Φυσικές ιδιότητες

Πίνακας 1.5: Φυσικές ιδιότητες σποδουμένη (Σαββίδης, 2007).

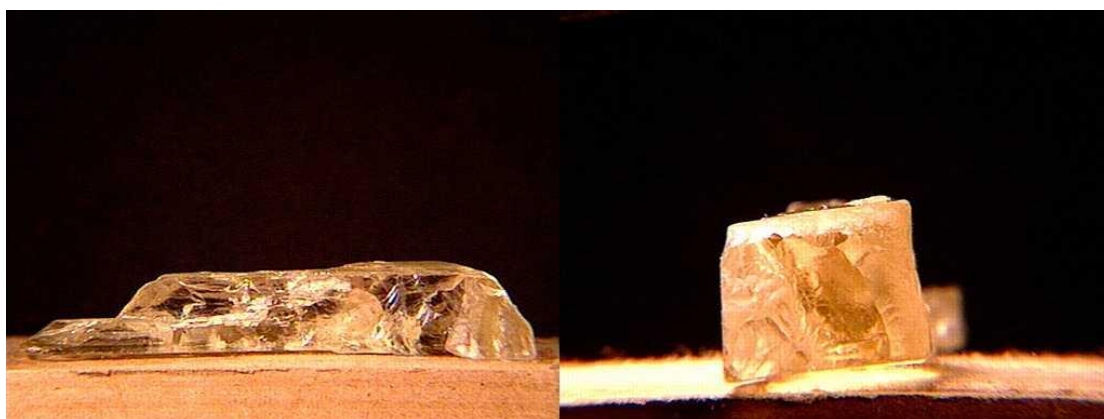
Σχισμός:	Καλός
Θραυσμός:	Οστρακώδης έως ανώμαλος, άκαμπτο ορυκτό
Σκληρότητα:	6,5-7,5 (Mohs)
Πυκνότητα:	3,2g/cm ³
Γραμμή σκόνης:	Λευκή
Χρώμα:	Λευκό, κιτρινωπό, πράσινο ροζ, γκρί, βιολετί

Λάμψη:	Υαλώδης έως ματ
Κρυσταλλική μορφή:	Μονοκλινές σύστημα
Άλλες ιδιότητες:	Τήκεται πολύ εύκολα και χρωματίζει την κόκκινη φλόγα

Κοιτάσματα

Είναι από τα σημαντικότερα μεταλλεύματα του λιθίου. Σχηματίζεται μαγματογενώς ή υδροθερμικά σε πηγματίτες πλούσιους σε λίθιο. Κοιτάσματα απαντούν στο Αφγανιστάν, στη Βραζιλία, στις ΗΠΑ, στον Καναδά, στα Ουράλια, στο Μεξικό, στη Σκοτία, στην Αυστρία και στη Σουηδία.

Χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλάτων Li, ειδικών κεραμικών, γυαλιών, υαλοβάμβακα, και ως πολύτιμος λίθος (Σαββίδης, 2007).



Σχήμα 1.8: Σποδουμένης (από geo.auth.gr).

Πεταλίτης $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$

Ο πεταλίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Ο σχισμός είναι τέλειος κατά (001) και καλός κατά (201). Η σκληρότητά του είναι από 6 έως 6,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του $2,412 \text{ g/cm}^3$ έως $2,422 \text{ g/cm}^3$. Το χρώμα του είναι λευκό, τεφρό και άχρωμο.

Η χημική σύσταση του καθαρού πεταλίτη είναι 78,4% SiO_2 , 16,7% Al_2O_3 και 4,9% Li_2O . Ο πεταλίτης βρέθηκε σε πηγματίτες μαζί με άλλα λιθιούχα ορυκτά, όπως ο

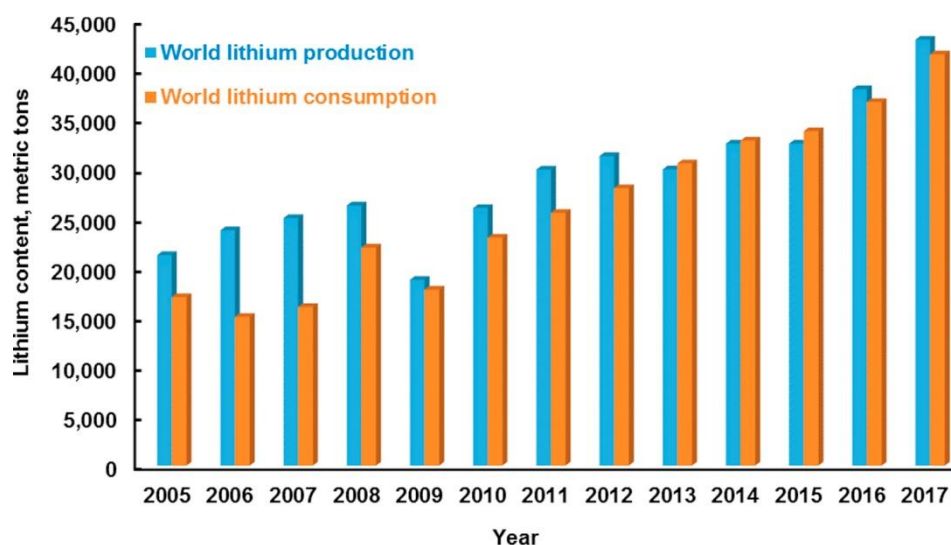
τουρμαλίνης, ο σποδουμένης και ο λεπιδόλιθος. Το όνομά του ο πεταλίτης έλαβε από την Ελληνική λέξη «πέταλα» των φυτών (Θεοδωρίκας, 2010). βλέπε σχήμα 1.9



Σχήμα 1.9: Πεταλίτης (από geo.auth.gr).

1.11 Εκμετάλλευση λιθίου

Ιχνοστοιχεία λιθίου βρίσκονται σε φυσικά νερά, εδάφη και πετρώματα σε ολόκληρο τον κόσμο. Αν και οι τιμές των συγκεντρώσεων του λιθίου είναι μικρές, υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός εμφανίσεων τόσο άλμεων όσο και συγκεντρώσεων του ορυκτού λιθίου αλλά λίγα από αυτά έχουν πραγματική ή δυνητικά εμπορική αξία. Πολλά είναι πολύ μικρά, άλλα έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ή βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές, ή είναι πολύ δαπανηρή η ανάκτηση και η επεξεργασία τους (Garrett, 2004). Οι πηγματίτες λιθίου είναι ευρέως διαδεδομένοι σε όλη την Ευρώπη, την Ασία, την Αφρική και την Αμερική. Τέσσερα εμπορικά σημαντικά ορυκτά του λιθίου είναι ο σποδουμένης, ο λεπιδόλιθος, ο πεταλίτης και ο αμβλυγωνίτης. Ακόμα, υπάρχουν φυσικές άλμες που είναι γνωστό ότι περιέχουν λίθιο σε εμπορικά σημαντικές συγκεντρώσεις, έως και αρκετές εκατοντάδες ppm. Στο σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση λιθίου την περίοδο 2005-2017.



Σχήμα 1.10: Η παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση λιθίου (εξαιρουμένης της παραγωγής των ΗΠΑ) (Tadesse et al., 2019).

Τύποι κοιτασμάτων

Οι σημερινές και οι δυνητικές πηγές λιθίου παγκοσμίως αναλύονται κατά τύπο αποθέματος, ως εξής:

Ηπειρωτικές άλμες: 58%

Πηγματίτες (συμπεριλαμβανομένων των εμπλουτισμένων γρανιτών σε λίθιο): 26%

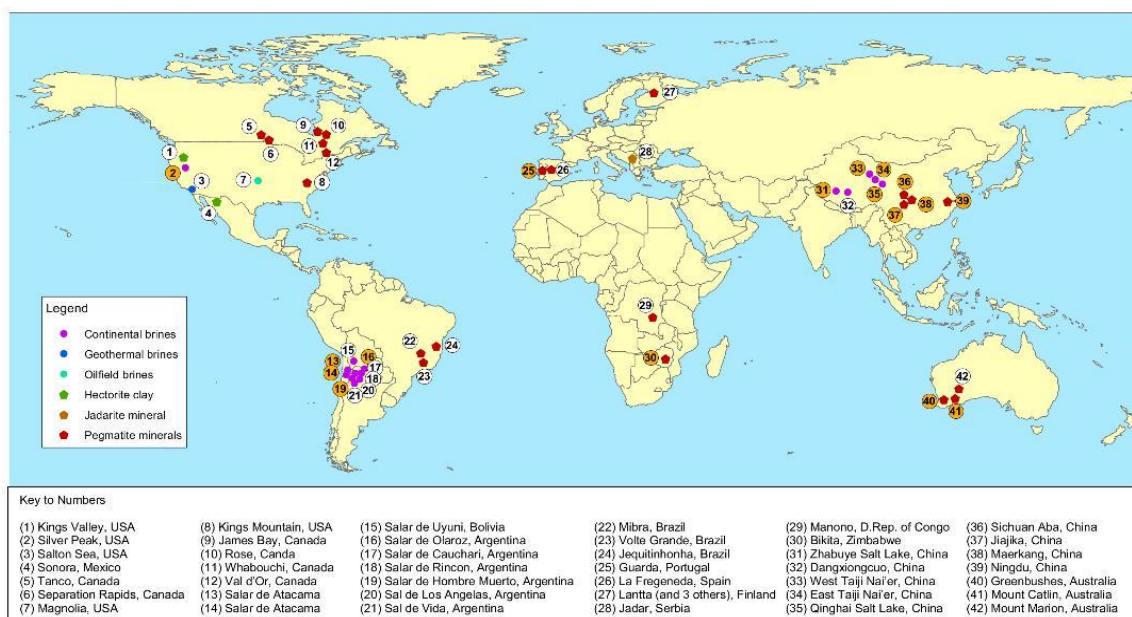
Άργιλοι λιθίου (εκτορίτης): 7%

Πετρελαϊκές άλμες: 3%

Γεωθερμικές άλμες: 3%

Ζεόλιθοι λιθίου (jadarite): 3%

(Bradley et al., 2017).



Σχήμα 1.11: Επιλεγμένες τοποθεσίες αποθεμάτων λιθίου. Οι ετικέτες με πορτοκαλί χρώμα είναι οι περιοχές όπου είναι γνωστό ή θεωρείται ότι εξορύσσεται λίθιο, τον Μάιο του 2016 (BGS, 2016).

Άλμες

Ο όρος «άλμη» αναφέρεται σε οποιοδήποτε ρευστό που περιέχει υψηλό επίπεδο διαλυμένων στερεών. Συνήθως αυτά τα στερεά αποτελούνται από νάτριο (Na) και χλωρίδιο (Cl⁻), αλλά επίσης περιέχουν συχνά ασβέστιο (Ca), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg) και ανθρακικό (CO₃). Όταν τα γεωθερμικά ρευστά εναποτίθενται και εξατμίζονται σε ξηρό κλίμα και σε κλειστές αδιαπέρατες λεκάνες τότε δημιουργούνται άλμες, πιθανόν πλούσιες σε λίθιο και σε μερικές περιπτώσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων αποθέσεων σε λίμνες τύπου playa. Ακόμα, πολλές άλμες που περιέχουν άλατα λιθίου με μεγάλες και μεσαίες συγκεντρώσεις έχουν σχηματιστεί και σχετίζονται με διάφορα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι άλμες με υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο συνήθως έχουν πάρει το μεγαλύτερο μέρος του λιθίου τους από γεωθερμικά νερά, και πιθανώς το λίθιο να προήλθε από την επιφάνεια με έκπλυση ηφαιστειακής τέφρας, αργιλικών ή άλλων πετρωμάτων (Garrett, 2004).

Το λίθιο είναι γνωστό ότι απαντάται σε πολλές άλμες ή σε νερά, αλλά συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα, το θαλασσινό νερό περιέχει κατά μέσο όρο 0,17 ppm Li (από τα συνολικά διαλυμένα στερεά περίπου 35.000 ppm). Ωστόσο, η

περιεκτικότητα σε λίθιο μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, ιδιαίτερα σε γεωθερμικά ύδατα υψηλής θερμοκρασίας, καθώς το στοιχείο εκπλύεται ή περισυλλέγεται από τα γύρω πετρώματα. Για να γίνουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες οι άλμες που περιέχουν λίθιο πρέπει να συμπυκνωθούν μέσω εξάτμισης. Οι τρεις τύποι άλμεων είναι οι ηπειρωτικές άλμες, οι γεωθερμικές άλμες και οι πετρελαϊκές άλμες.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 ξεκίνησαν εξορύξεις ανθρακικού λιθίου από άλμες, οι οποίες άλλαξαν δραματικά την παραγωγή λιθίου σε όλο τον κόσμο, λόγω του χαμηλού κόστους εξόρυξης. Αυτό οδήγησε στο κλείσιμο πολλών ορυχείων πηγατίτη συμπεριλαμβανομένων των επιχειρήσεων Kings Mountain στις ΗΠΑ, που κάποτε ήταν ο κύριος παραγωγός λιθίου (BGS, 2016). Ωστόσο, οι διεργασίες ανάκτησης λιθίου από άλμες έχουν τα δικά τους μειονεκτήματα, καθώς η διαδικασία εξάτμισης τυπικά απαιτεί μεταξύ ενός και δύο ετών προτού το τελικό προϊόν είναι έτοιμο προς χρήση. Τα μεγάλα χρονοδιαγράμματα που απαιτούνται για την παραγωγή λιθίου μπορούν να καταστήσουν τις αποθέσεις άλμεων ακατάλληλες για την αντιμετώπιση ξαφνικών μεταβολών στη ζήτηση (Tadesse et al., 2019). Στο σχήμα 1.12 απεικονίζεται μια αεροφωτογραφία από εξορύξεις λιθίου από άλμες στην περιοχή Salar de Atacama στη Χιλή.

Ηπειρωτικές άλμες

Οι αποθέσεις των ηπειρωτικών άλμεων εμφανίζονται σε λεκάνες, όπου εισρέουν επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (endorheic), τα οποία είναι ελαφρώς εμπλουτισμένα σε λίθιο. Οι οικονομικές καταθέσεις αυτού του τύπου λαμβάνουν χώρα συνήθως σε περιοχές με έντονη ηλιακή ακτινοβολία, διότι η εξάτμιση έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του λιθίου. Συνήθως σε αυτές τις λεκάνες υπάρχουν αλμυρές λίμνες και το λίθιο συχνά βρίσκεται σε αφθονία μαζί με άλλα στοιχεία όπως το κάλιο ή το βόριο (BGS, 2016).

Γεωθερμικές άλμες

Αυξημένα επίπεδα λιθίου της τάξεως των 12 έως 350 ppm Li, έχουν αναφερθεί σε αρκετές γεωθερμικές περιοχές, όπως: Reykjanes στην Ισλανδία, Wairakei στη Νέα Ζηλανδία, Cesano στην Ιταλία, Alsace στη Γαλλία, Kyushu στην Ιαπωνία και ειδικότερα, στην Salton Sea στην Καλιφόρνια, ΗΠΑ. Έχουν επίσης παρατηρηθεί αυξημένες τιμές λιθίου σε ωκεάνιους πίδακες (με αυξημένη θερμοκρασία) όπως αυτούς που υπάρχουν κατά μήκος της μεσοωκεάνειας ράχης του ανατολικού

Ειρηνικού ωκεανού και στη Βόρεια λεκάνη των Φίτζι (Garrett, 2004). Πολλές από τις ηπειρωτικές άλμες που εξάγονται από αλμυρές λίμνες, είναι πιθανό να είναι εμπλουτισμένες σε λίθιο ως αποτέλεσμα της γεωθερμικής δραστηριότητας. Για αυτό το λόγο, οι γεωθερμικές περιοχές θα μπορούσαν να είναι μια μελλοντική πηγή λιθίου παράλληλα με την αξιοποίηση της ανανεώσιμης ενέργειας τους.



Σχήμα 1.12: Αεροφωτογραφία από εξορύξεις λιθίου από άλμες στην περιοχή Salar de Atacama στη Χιλή (BGS, 2016).

Πετρελαϊκές άλμες

Η διαδικασία εξαγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου από γεωτρήσεις αναπόφευκτα εξάγει νερό ή άλμη από τους υπόγειους σχηματισμούς. Σε ορισμένα κοιτάσματα πετρελαίου, τα νερά ή οι άλμες έχουν μέτρια έως υψηλή συγκέντρωση λιθίου και άλλων στοιχείων, όπως το βρώμιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το νερό ή η άλμη που παράγεται σε πετρελαιοπηγές θεωρείται απόβλητο και συνήθως

επανεγχύεται υπόγεια για να αποφευχθούν επακόλουθοι κίνδυνοι ρύπανσης (BGS, 2016).

Πηγματίτες - Lithium-cesium-tantalum (LCT)

Οι γρανιτικοί πηγματίτες είναι πυριγενή πετρώματα που χαρακτηρίζονται από ένα υλικό ποικίλου μεγέθους κόκκων αλλά εξαιρετικά αδρόκκοκους φαινοκρυστάλλους και χαρακτηριστικούς ιστούς και υφές που είναι γνωστές ως συμφύσεις γραφής (*graphic intergrowth*).

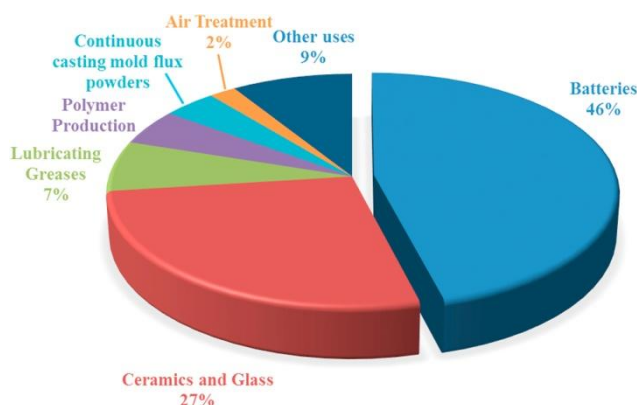
Οι πηγματίτες αποτελούνται κυρίως από τα κύρια ορυκτά των γρανιτών, δηλαδή χαλαζία, αλβίτη (νατριούχος άστριος), καλιούχο άστριο και μοσχοβίτη, καθώς επίσης και μικρότερες ποσότητες γρανάτη, τουρμαλίνη, βιοτίτη και απατίτη. Εκτός από τα λιθιούχα ορυκτά, τον πεταλίτη, τον λεπιδόλιθο και τον σποδουμένη, οι πηγματίτες LCT ενδέχεται να περιέχουν τα ορυκτά που σχηματίζουν μεταλλεύματα πολουσίτη (pollucite) που περιέχει καίσιο, το columbite/tantalite που περιέχουν ταντάλιο, βήρυλλο που περιέχει βηρύλλιο και κασσιτερίτη που περιέχει κασσίτερο. Οι πηγματίτες LCT μπορούν επίσης να εμπεριέχουν πολύτιμους λίθους και σπάνια ορυκτά υψηλής αξίας που εκτίθενται σε μουσεία. Οι πηγματίτες LCT εξορύσσονται επίσης για τους αστρίους, τους μοσχοβίτες και τον χαλαζία υψηλής καθαρότητας. Οι πηγματίτες LCT φημίζονται ανάμεσα σε γεωλόγους και συλλέκτες ορυκτών για τους τεράστιους κρυστάλλους τους.

Οι Bradley και McCauley (2013) και Bradley et al (2017) συνοψίζουν τους τεκτονικούς παράγοντες για τη γένεση των πηγματιτών. Οι πηγματίτες LCT απαντώνται στα μεταμορφωμένα-πυριγενή πετρώματα στην ενδοχώρα των ορογενετικών αλυσίδων (hinterlands of orogenic belts) και προέκυψαν ως συνέπεια της σύγκλισης τεκτονικών πλακών. Οι περισσότεροι πηγματίτες LCT σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια σύγκρουσης ηπειρωτικών ή μικροηπειρωτικών πλακών και σχετίζονται με γρανίτες πλούσιους σε αργίλιο που προήλθαν από τήξη μεταμορφωμένων ιζηματογενών πετρωμάτων.

Σε τοπική κλίμακα, οι πηγματίτες LCT τείνουν να εμφανίζονται σε περιοχές, δίπλα σε γρανίτες με την υψηλότερη συγκέντρωση λιθίου. Οι μεμονωμένοι πηγματίτες έχουν διάφορα σχήματα, που κυμαίνονται από πεπλατυσμένες φλέβες (tabular dikes) και κοίτες (sills) έως ακανόνιστα σώματα (Bradley et al., 2017).

Η ραγδαία αύξηση της ζήτησης λιθίου

Η παγκόσμια παραγωγή λιθίου έχει υποστεί ραγδαία ανάπτυξη το τελευταίο διάστημα, με εκτιμώμενη αύξηση του όγκου παραγωγής κατά 70% την τελευταία πενταετία (Martin et al., 2017). Ο όγκος παραγωγής λιθίου αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω λόγω της συνεχούς ζήτησης του μετάλλου σε νέες ενεργειακές τεχνολογίες. Για παράδειγμα, ένας κορυφαίος κατασκευαστής ηλεκτρικών αυτοκινήτων κατασκευάζει εργοστάσιο παραγωγής μπαταριών ιόντων λιθίου στη Νεβάδα ικανό να παράγει έως και 500.000 μπαταρίες ετησίως προορισμένες για ηλεκτρικά οχήματα (Bradley et al., 2017). Συγκρίνοντας τα σχήματα 1.2 και 1.13 παρατηρείται ότι η κατανάλωση του λιθίου για μπαταρίες από 35% το 2016, αυξήθηκε στο 46% το 2018, επιβεβαιώνοντας την παγκόσμια τάση για «πράσινες» τεχνολογίες, όπως υποστηρίζεται και από τους Bradley et al. (2017) και τους Notter et al. (2010). Η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση του λιθίου παγκοσμίως, ανάγκασε τις τεχνολογικές εταιρίες σε όλο τον κόσμο να αναζητήσουν νέα κοιτάσματα και νέους τρόπους εξόρυξης του, προκειμένου να υπάρχει ασφάλεια αποθεμάτων για τις απαιτήσεις των κατασκευαστών μπαταριών και αυτοκινήτων στο μέλλον. Αν και τα σκληρά πετρώματα πηγματιτών ήταν η πρωταρχική πηγή λιθίου για πολλές δεκαετίες, οι ηπειρωτικές άλμες στην Αργεντινή, στη Βολιβία, στη Χιλή και στην Κίνα έχουν πάρει σημαντικό μερίδιο στην παραγωγή λιθίου τα τελευταία χρόνια. Επιπρόσθετα, αρκετές εξορυκτικές δραστηριότητες με πηγματιτές και ταυτόχρονα άλλα ορυκτά, έχουν αναπτυχθεί ή βρίσκονται σε προχωρημένα στάδια ανάπτυξης στην Αυστραλία, στον Καναδά, στην Κίνα, στη Φινλανδία, στη Σερβία και στο Μεξικό (Tadesse et al., 2019).



Σχήμα 1.13: Παγκόσμιες χρήσεις λιθίου (Tadesse et al., 2019).

Προβλήματα και μελλοντική έρευνα.

Όπως συμβαίνει με τα περισσότερα κρίσιμα στοιχεία, τα αποθέματα του λιθίου δεν έχουν μελετηθεί εξίσου εκτενώς με τα συμβατικά μέταλλα, όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος. Η βασική έρευνα σχετικά με τους πιο γνωστούς τύπους αποθεμάτων λιθίου (πηγματίτες και άλμες) καθώς και τους νεότερους τύπους αποθέσεων (αργίλους και ζεόλιθους), θα βοηθούσε στον εντοπισμό νέων κοιτασμάτων λιθίου. Αποτέλεσμα αυτού, θα ήταν η διασφάλιση της ομαλούς μετάβασης από ορυκτά καύσιμα σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, χωρίς περιορισμούς λόγω της έλλειψης λιθίου.

Όσον αφορά τους πηγματίτες LCT (Lithium-cesium-tantalum), το κυρίαρχο ερώτημα είναι γιατί μερικές ορογενείς ζώνες έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε αυτά τα στοιχεία, ενώ άλλες φαινομενικά παρόμοιες ζώνες δεν έχουν. Οι συνδέσεις μεταξύ των πηγματιτών LCT και της τεκτονικής δεν έχουν μελετηθεί λεπτομερώς, πράγμα που θα βοηθούσε στην εύρεση νέων κοιτασμάτων. Παρόλο που οι περισσότεροι πηγματίτες LCT βρίσκονται σε ορογενείς ζώνες που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της ηπειρωτικής σύγκρουσης, δεν υπάρχει καμία προφανής εξήγηση για το πού και πότε σχηματίστηκαν. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος θα απαιτούνταν αυστηρή γεωχρονολόγηση στους πηγματίτες, στις ορογενείς ζώνες στις οποίες εμφανίζεται και σε κάθε σχετική ιζηματογενή λεκάνη. Μια τέτοια προσπάθεια είναι τώρα τεχνολογικά εφικτή.

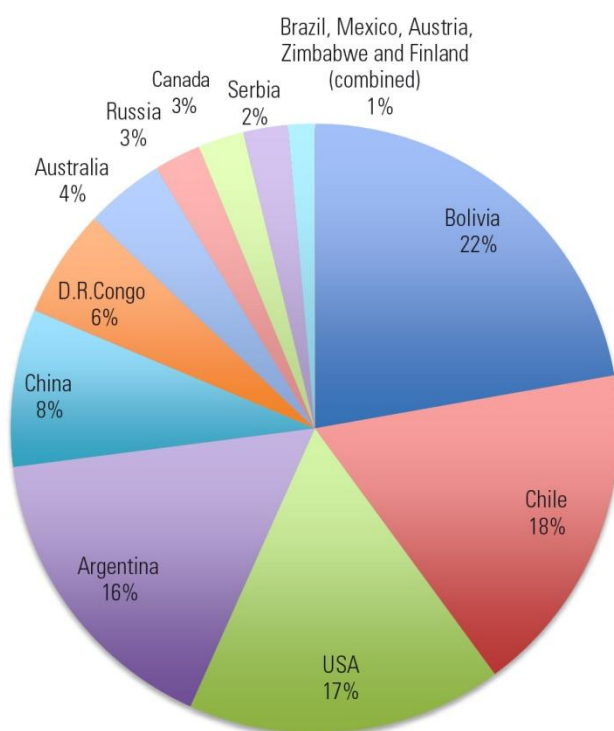
Ένα παρόμοιο ερώτημα αφορά τις λιθιούχες άλμες -Γιατί αυτές οι αποθέσεις σχηματίζονται μόνο σε ένα μικρό υποσύνολο των κλειστών λεκανών σε ξηρές περιοχές; Στις ΗΠΑ στην περιοχή Basin and Range Province, υπάρχουν περίπου 150 λεκάνες που έχουν τα ίδια βασικά χαρακτηριστικά, αλλά μόνο λίγες έχουν άλμες λιθίου. Ένα βασικό ερώτημα αφορά το χρονοδιάγραμμα της γένεσης των άλμεων λιθίου, και συγκεκριμένα αν δημιουργούνται βραδέως, όπως τα ορυκτά καύσιμα, ή αν είναι ανανεώσιμα σε σύντομες χρονικές κλίμακες.

Επίσης, οι αποθέσεις λιθιούχων αργίλων (εκτορίτης) και λιθιούχων ζεολίθων (jadarite) δεν έχουν μελετηθεί συστηματικά. Οι συγκεντρώσεις αργίλων που περιέχουν λίθιο, οι οποίες μπορούν να μελετηθούν στην επιφάνεια, παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον ως πιθανά παραδείγματα συστημάτων παραγωγής άλμεων λιθίου που κάποτε λειτουργούσαν σε βάθος.

Σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος το λίθιο δεν απειλεί ούτε το οικοσύστημα ούτε την ανθρώπινη υγεία. Καθώς όμως η παγκόσμια κατανάλωση λιθίου αυξάνεται, περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την παραγωγή, την καθημερινή χρήση και τη διάθεση προϊόντων λιθίου, θα δικαιολογήσουν την πρόσθετη έρευνα τις επόμενες δεκαετίες (Bradley et al., 2017).

1.12 Παγκόσμια αποθέματα

Επιλεγμένες τοποθεσίες αποθεμάτων λιθίου βρίσκονται στο σχήμα 1.11 και τα ποσοστά παγκόσμιων αποθεμάτων ανά χώρα στο σχήμα 1.14. Τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου εκτιμώνται από το USGS ότι ανέρχονται σε περίπου 41 εκατομμύρια τόνους, με τα κύρια αποθέματα λιθίου να βρίσκονται στη Βολιβία, στη Χιλή, στην Αργεντινή, στις ΗΠΑ, στην Κίνα και στην Αυστραλία. Το USGS εκτιμά επίσης ότι τα παγκόσμια εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιθίου είναι περίπου 14 εκατομμύρια τόνοι. Τα σημαντικότερα αποθέματα είναι αυτά της Χιλής, της Κίνας, της Αργεντινής και της Αυστραλίας (U.S. Geological Survey, 2013).



Σχήμα 1.14: Ποσοστό παγκόσμιων αποθεμάτων ανά χώρα (Evans, 2014).

1.13 Λίθιο και υγεία

Οι συγκεντρώσεις του λιθίου στους ιστούς των ανθρώπων και των ζώων είναι πολύ χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις στα φυτά και στο έδαφος. Στον άνθρωπο έχουν αναφερθεί τιμές των 2-200 ng / g υγρού βάρους. Η μέση ημερήσια πρόσληψη στις ΗΠΑ έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου 60-70 μg . Η αντίστοιχη ημερήσια πρόσληψη λιθίου στην Τουρκία ήταν 102 μg και στην Φινλανδία ήταν 35 (WHO, 1996).

Ενώ το λίθιο είναι κάπως πιο τοξικό από τα υπόλοιπα αλκαλικά μέταλλα, η λήψη μικρών ποσοτήτων ιόντων λιθίου γενικά δε θεωρείται επιβλαβής όταν το άτομο δε βρίσκεται σε κάποια δίαιτα που περιορίζει την πρόσληψη ιόντων νατρίου. Τα χορηγούμενα (μέσω στόματος) άλατα λιθίου προλαμβάνουν ή μειώνουν τη μανιοκαταθλιπτική διαταραχή στους ανθρώπους. Στον ασθενή χορηγούνται καθημερινά 600 έως 1800 mg ανθρακικού λιθίου. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλα άλατα λιθίου. Στην αρχή της θεραπείας με λίθιο, μερικοί ασθενείς υποφέρουν από μυϊκή αδυναμία, γαστρεντερικό ερεθισμό και ζαλάδα, αλλά αυτά τα συμπτώματα υποχωρούν μετά από περίπου μια εβδομάδα. Η συνεχιζόμενη θεραπεία μπορεί να οδηγήσει σε τρέμουλο των χεριών. Ακόμη μια άλλη παρενέργεια είναι η βρογχοκήλη (ανώμαλη διόγκωση του θυρεοειδούς), η οποία μειώνεται ή εξαφανίζεται με την προσωρινή διακοπή της θεραπείας. Το ιόν του λιθίου δε μεταβολίζεται στο σώμα και δε δεσμεύεται στις πρωτεΐνες ή στο πλάσμα, αλλά δημιουργεί μια δυναμική ισορροπία με άλλα άλατα. Επίσης, αποβάλλεται κυρίως μέσω των νεφρών. Επιπλέον, η λήψη μεγαλύτερων ποσοτήτων αλάτων λιθίου μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση. Τα προειδοποιητικά σημάδια επικείμενης δηλητηρίασης είναι η νωθρότητα, η λιποθυμία, η υπνηλία, ο έντονος τρόμος, οι μυϊκές συσπάσεις, η ασυνάρτητη ομιλία, η απώλεια όρεξης, ο έμετος και η διάρροια. Η δηλητηρίαση από λίθιο, η οποία μπορεί να επιβεβαιωθεί με τον προσδιορισμό του επιπέδου λιθίου στο αίμα, επηρεάζει κυρίως το κεντρικό νευρικό σύστημα (Hart, Beumel & Whaley, 1973).

Όσον αφορά τα επίπεδα λιθίου στο πόσιμο νερό και την επίδραση του στην ανθρώπινη υγεία, επιδημιολογικές μελέτες στις ΗΠΑ δεν έχουν δείξει κάποια συσχέτιση μεταξύ του λιθίου στο πόσιμο νερό και της θνησιμότητας από καρδιακά επεισόδια, καθώς επίσης και του ποσοστού εισαγωγών στα ψυχιατρεία (WHO, 1996). Όμως έρευνα που έλαβε χώρα στην Ελλάδα, απέδειξε μια συσχέτιση μεταξύ των ποσοστών αυτοκτονιών και των επιπέδων λιθίου στο δημόσιο δίκτυο ύδρευσης,

ενώ παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν στην Ιαπωνία, στην Αυστρία και στο Τέξας, αλλά όχι στην Ανατολική Αγγλία (Giotakos et al., 2013). Ακόμα, υπάρχουν ευρήματα που αποδεικνύουν ότι η συχνότητα εμφάνισης των βίαιων εγκλημάτων είναι υψηλότερη σε περιοχές με πόσιμο νερό που έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε λίθιο (Bogden & Klevay, 2000). Επιπλέον, η τοξικότητα του διατροφικού λιθίου είναι άγνωστη, ωστόσο η πρόσληψη από διατροφικές πηγές είναι περίπου 100 μg / ημέρα ή λιγότερο, μικρότερη δηλαδή από το 0,1% των θεραπευτικών ή δυνητικά τοξικών δόσεων (WHO, 1996). Πλούσιες πηγές λιθίου είναι τα αυγά, το επεξεργασμένο κρέας, το ψάρι, το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα, οι πατάτες και τα λαχανικά (Bogden & Klevay, 2000). Τέλος, το λίθιο μπορεί να είναι αναγκαίο για ουσιώδεις λειτουργίες σε πειραματόζωα, αλλά δεν είναι γνωστό κατά πόσον είναι αναγκαίο στον ανθρώπινο οργανισμό (WHO, 1996).

Κεφάλαιο 2: Γεωλογία

Το Ελληνικό Ορογενές

Το Ελληνικό Ορογενές τμήμα το μεγάλου Αλπικού Ορογενούς όπως αυτό αναφέρεται ιστορικά από την εποχή του Αλπικού γεωσυγκλίνου και αποτελούμενο από τις γνωστές Γεωλογικές ζώνες, σήμερα έχει αποδειχθεί και γίνεται γενικά αποδεκτό ότι αποτελεί ένα σύνθετο ορογενετικό οικοδόμημα που δημιουργήθηκε κατά την εξέλιξη σε διάφορες γεωλογικές περιόδους και η οριστική του συγκρότηση ολοκληρώθηκε με αλληπάλληλες τεκτονικές διεργασίες στις περιόδους αυτές.

Σήμερα γίνεται γενικότερα αποδεκτό ότι το Ελληνικό Ορογενές συγκροτείται από την Κιμμερική Ορογενετική Λωρίδα στα εσωτερικά του τόξου, την Αλπική Ορογενετική Λωρίδα και την πιο εξωτερική Μεσογειακή Ορογενετική Λωρίδα.

Η Αλπική ορογένεση Κρητιδικού-Παλαιογενούς εκτός από την Αλπική λωρίδα επέδρασε σχεδόν καθολικά και σε ολόκληρη την περιοχή της Κιμμερικής Ελλάδας που είχε σχηματισθεί προηγουμένως (πριν το Ανω Ιουρασικό) προκαλώντας έντονες Αλπικές παραμορφώσεις. Επίσης η νεότερη Μεσογειακή ορογένεση δεν επέδρασε μόνο στο εξωτερικό μέρος της Αλπικής Ορογενετικής λωρίδας αλλά σε ολόκληρη την έκταση αυτής. (Μπελιβάνη 2015)

Η Γεωλογική δομή της Κρήτης

Η γεωλογική δομή της Κρήτης χαρακτηρίζεται από τα αλληπάλληλα επωθημένα τεκτονικά καλύμματα των γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων οροσειρών, τα οποία συνωθούνται στο μικρό σχετικά γεωγραφικό χώρο του νησιού, με γενική κατεύθυνση από Βορρά προς Νότο.

Γενικά, η Κρήτη συγκροτείται από ένα αυτόχθονο (ή σχετικά αυτόχθονο) σύστημα που είναι η ενότητα Ταλέα Όρη ή Πλακωδών Ασβεστόλιθων (Plattenkalk) πάνω στο οποίο τοποθετούνται με λεπιοειδή τεκτονική διάταξη οι σειρές των πετρωμάτων των άλλων ζωνών και ενοτήτων

Η ενότητα Ταλέα Όρη - Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι (plattenkalk) περιλαμβάνει κυρίως τυπικούς πλακώδεις ασβεστόλιθους με πυριτικές ενστρώσεις και κερατολιθικούς κονδύλους, αλλά επίσης και άστρωτους ασβεστόλιθους, δολομίτες, ασβεστολιθικά κροκαλοπαγή και φυλλιτικές - χαλαζιτικές παρεμβολές. Η σειρά αυτή έχει ηλικία από το Πέρμιο μέχρι το Ηώκαινο, είναι ημιμεταμορφωμένη και ανήκει πιθανότατα

στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη. Αποτελεί το σχετικά αυτόχθονο υπόβαθρο της Κρήτης και αποκαλύπτεται σε πολλές περιοχές του νησιού υπό μορφή πολλαπλού τεκτονικού παράθυρου κάτω από τα αλληπάλληλα επωθημένα καλύμματα. Μεγάλες μάζες των ορεινών όγκων των Λευκών ορέων και της Ίδης, δομούνται από τη σειρά των πλακωδών ασβεστόλιθων.

Πάνω στη σειρά των πλακωδών ασβεστόλιθων βρίσκεται μια σειρά κροκαλοπαγών - λατυποπαγών ασβεστόλιθων που ονομάζεται σειρά Τρυπαλίου. Η ηλικία της θεωρήθηκε Άνω Τριαδική - Κάτω Ιουρασική αν και δεν αποκλείεται και πολύ νεώτερη ηλικία. Από γεωτεκτονική άποψη η σειρά Τρυπαλίου θεωρείται από άλλους μεν ως ο υποκείμενος ορίζοντας της αμέσως ανώτερης φυλλιτική σειράς, ενώ από άλλους θεωρείται ως επικλυσιογενής σειρά πάνω στους πλακώδεις ασβεστόλιθους και επομένως αποτελεί λιθοφασική πλευρική διαφοροποίηση της ίδιας της ενότητας Ταλέα Όρη -Πλακώδεις ασβεστόλιθοι.

Επωθημένη πάνω στην ενότητα Ταλέα όρη και στη σειρά Τρυπαλίου βρίσκεται μια φυλλιτική - χαλαζιτική σειρά ηλικίας Περμίου – Τριαδικού.

Πάνω στη φυλλιτική σειρά τοποθετείται η ζώνη Γαβρόβου - Τριπόλεως με τους γνωστούς νηριτικούς ασβεστόλιθους, και σε ανώτερη τεκτονική θέση βρίσκεται επωθημένο το τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Πίνδου.

Εκτός από τα παραπάνω τεκτονικά καλύμματα των εξωτερικών Ελληνίδων, στον χώρο της Κρήτης βρίσκονται σε ακόμη ανώτερη τεκτονική θέση και αλλόχθονα τεκτονικά λέπια των εσωτερικών ζωνών. Τέτοια είναι η ενότητα Άρβης με οφιολιθικά πετρώματα καθώς και άλλες διάσπαρτες οφιολιθικές εμφανίσεις που θεωρούνται ότι έχουν επωθηθεί από τον χώρο της Υποπελαγονικής, όπως επίσης και κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα (γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και αμφιβολίτες της ενότητας Αστερούσια) με προέλευση την Πελαγονική.

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 (Μουντράκης, 1985).

Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά

Η φυλλιτική - χαλαζιτική σειρά αποτελείται από φυλλίτες, χαλαζίτες, μετά - κροκαλοπαγή, μετά - ψαμμίτες, φακοειδείς ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μεταβασίτες και μετά - ανδεσίτες. Στα κατώτερα τμήματα της σειράς αυτής

παρουσιάζονται εντός δολομιτών και ραουβάκων εμφανίσεις γύψου και ανυδρίτου και στα ανώτερα εναλλαγές φυλλιτών με στρώσεις χαλαζιτών και στρώσεις μεταηφαιστίτων. Η μεταμόρφωση της σειράς έγινε σε συνθήκες υψηλής πίεσης-χαμηλής θερμοκρασίας(γλαυκοφανιτική). Όταν συναντάται κόκκινο χρώμα στη φυλλιτική-χαλαζιακή σειρά συνήθως οφείλεται στην ισχυρή επίδραση της λατεριτικής αποσάθρωσης, κυρίως στα μετακλαστικά πετρώματα του σχηματισμού αυτού. Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός αυτός θεωρείται πρακτικά αδιαπέρατος. Ακόμη, συχνά συναντώνται εμφανή ρήγματα κυρίως εντός των φυλλιτών-χαλαζιτών που οι μεταπτώσεις τους είναι της τάξης των μερικών μέτρων. Τέλος, η γεωτεκτονική θέση της παραμένει άγνωστη. Άλλοι τη θεωρούν υπόβαθρο της Γαβρόβου - Τριπόλεως και άλλοι ανεξάρτητη μονάδα προερχόμενη με επώθηση από πιο εσωτερικά.

Νεογενείς σχηματισμοί

Οι εφελκυστικές τάσεις που έλαβαν χώρα στην περιοχή της Κρήτης είχαν ως συνέπεια την δημιουργία μεγάλων βυθισμάτων, ως αποτέλεσμα της δράσης μεγάλων ρηγμάτων με κύριες διευθύνσεις B-N και A-Δ. Οι κυριότερες λεκάνες που πληρώθηκαν με ιζήματα Νεογενούς είναι οι λεκάνες Ηρακλείου, Μεσσαράς, Ιεράπετρας και του βόρειου τμήματος των νομών Ρεθύμνου και Χανίων. Τα νεογενή αυτά ιζήματα επικάθονται ασύμφωνα στους αλπικούς σχηματισμούς και είναι χερσαίας, ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας προέλευσης. Παρουσιάζουν ανομοιομορφία ως προς την ηλικία τους και ως προς τη λιθολογία τους. Σύμφωνα με τον Meulenkamp, 1979 οι Νεογενείς αυτοί σχηματισμοί χωρίζονται στις εξής λιθοφασικές ομάδες

• **Η Ομάδα Πρίνα** αποτελείται από ασβεστολιθικά μαύρα χονδρόκοκκα λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή με ασβεστιτικό υλικό συγκόλησης ενώ εμπεριέχει ολισθόλιθους προνεογενών ασβεστόλιθων. Αποτελεί την βάση των Νεογενών ιζημάτων στις περιοχές της ανατολικής και δυτικής Κρήτης ή μεταβαίνει πλευρικά ως προς την αμέσως νεότερη. Η ηλικία της ομάδας Πρίνα προσδιορίζεται στο Μέσο Μειόκαινο και το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίζεται με θαλάσσιο ως υφάλμυρο ή ρηχό θαλάσσιο.

• **Η Ομάδα Τεφελίου** τοποθετείται ασύμφωνα είτε πάνω στην ομάδα Πρίνα, είτε απευθείας πάνω στο προνεογενές υπόβαθρο. Αποτελείται από χαλαρά θαλάσσια και ποταμολιμναία κροκαλοπαγή, άμμους, αργίλους και ιλύ. Η ηλικία τους τοποθετείται

από το Σερραβάλλιο έως το Άνω Τορτόνιο. Η ομάδα Τεφελίου αποτελείται από τους σχηματισμούς Βιάννου, Σκινιά και Αμπλελούζου.

- **Η Ομάδα Βρυσών** συντίθεται από το σχηματισμό της Αγίας Βαρβάρας και τοποθετείται υπερκείμενη είτε της ομάδας Τεφελίου είτε του αλπικού υποβάθρου. Αποτελείται από θαλάσσιους βιοκλαστικούς ή υφαλογενής ασβεστόλιθους εναλλαγές φυλλωδών και ομογενών μαργών, οι οποίες κατά τόπους εμπεριέχουν παρεμβολές γύψων. Η ηλικία της ομάδας Βρυσών τοποθετείται στο Άνω Τορτόνιο έως το Κάτω Μεσσήνιο.

- **Η Ομάδα Ελληνικού** παρουσιάζεται τοποθετημένη ασύμφωνα σε παλαιότερους Νεογενής σχηματισμούς ή κατά θέσεις, απευθείας επάνω στο υπόβαθρο ή επάνω στην ομάδα Βρυσών στην οποία όμως κατά τόπους παρεμβάλετε. Περιλαμβάνει ερυθρωπά χερσαίας προέλευσης κροκαλοπαγή, ποταμολιμναίες σχετικώς λεπτόκοκκες αποθέσεις και ενίοτε υφάλμυρες και λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις με εμπεριεχόμενα λεπτά στρώματα γύψου. Η ομάδα Ελληνικού, αποτέθηκε κατά την διάρκεια της κρίσης αλατότητας του Μεσσήνιου με την ηλικία της να προσδιορίζεται στο Άνω Μεσσήνιο. Στις περιοχές της κεντρικής και ανατολικής Κρήτης δεν υπάρχουν εμφανίσεις της ομάδας Ελληνικού.

- **Η Ομάδα Φοινικιάς** συντίθεται από το σχηματισμό της Φοινικιάς και τοποθετείται επί των στρωμάτων της ομάδας του Ελληνικού, Βρυσών ή του προνεογενούς υποβάθρου. Αποτελείται από ανοιχτής θάλασσας αργίλους και μάργες οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν πυριτικές ενστρώσεις ενώ τμήμα της βάσης της ομάδας Φοινικιάς, περιέχει ένα λατυποπαγές αποτελούμενο από ιζήματα του Μειοκαίνου και του Κατώτερου Πλειοκαίνου. Η ηλικία της ομάδας Φοινικιάς είναι Πλειοκαινική.

- **Η Ομάδα Αγίας Γαλήνης** συντίθεται από το σχηματισμό της Αγίας Γαλήνης και βρίσκεται υπερκείμενη της ομάδας της Φοινικιάς και κατά ένα μέρος αποτελεί πλευρική αντιστοιχία της. Εμπεριέχει χονδροκλαστικά υλικά, χερσαία ερυθρά κροκαλοπαγή καθώς και αργίλους. Αποτελεί την τελευταία ενότητα του Νεογενούς στην Κρήτη, η οποία ανήκει στο Άνω Πλειόκαινο ή πιθανά στο Άνω Πλειστόκαινο. Επάνω στους σχηματισμούς του Νεογενούς ή απευθείας στο προνεογενές υπόβαθρο υπέρκεινται ασύμφωνα τα ιζήματα του Τεταρτογενούς (Μπελιβάνη, 2015).

Κεφάλαιο 3: Δείγματα και χημικές αναλύσεις

3.1 Εισαγωγή κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διαδικασίες των επιτόπιων μετρήσεων και συλλογής δειγμάτων, τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία). Ακόμα, παρουσιάζονται διαγράμματα Piper, Scatter, Schoeller που προέκυψαν με τη χρήση του προγράμματος Aquachem (Waterloo Hydrogeologic). Τέλος, παρουσιάζονται οι γραμμικές συσχετίσεις του λιθίου με άλλα στοιχεία.

3.2 Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από την υφιστάμενη βάση δεδομένων του εργαστηρίου Γεωλογίας της Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Παραχωρήθηκαν συνολικά 21 δείγματα νερού εκ των οποίων: α) τα 5 προέρχονται από πηγές που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς (Τεμενία 1, Τεμενία 2, Αρελιό, Μουστάκος Κρήνη-2, Στρόβλες Κρήνη-2), β) 4 δείγματα προέρχονται από πηγές που φιλοξενούνται εντός των σχηματισμών του Νεογενούς (Κυραλί, Sunrise, Λισσός), γ) 6 δείγματα προέρχονται από πηγές που φιλοξενούνται εντός των σχηματισμών του Νεογενούς με παρουσία γύψων (Καρές- Άγιοι Απόστολοι, Καρές- Γέρο Δρυς, Καρές Πλατεία, Βουριέρο 1, Βουριέρο 2) και δ) τα υπόλοιπα 5 δείγματα προέρχονται από πηγές των οποίων τα ύδατα αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό (Άγιος Αντώνιος 1, Άγιος Αντώνιος 2, Βλυχάδα) ενώ χρησιμοποιήθηκε και το δείγμα θαλασσινού νερού από τον κόλπο στην περιοχή της Λισσού.

Η θερμοκρασία (T), η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C), το pH των δειγμάτων του νερού και τα Ολικώς Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids, TDS) μετρήθηκαν επί τόπου, με φορητό όργανο. Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα πορώδους 0.45μm, αποθηκεύτηκαν σε μπουκάλια υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) και συντηρήθηκαν με οξύνιση (HNO₃ 2%).

Στο εργαστήριο η ανάλυση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων διεξήχθη με φασματοσκοπία επαγωγικώς συζευγμένης μάζας πλάσματος, ICPMS 7500cx, ενώ

των ανιόντων με φασματοφωτομετρία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στους παραπάνω πίνακες 3.1 και 3.2 και στα διαγράμματα Piper (σχήμα 3.1) και Schoeller (σχήμα 3.2) που προέκυψαν με τη χρήση του προγράμματος Aquachem (Waterloo Hydrogeologic).

Στο διάγραμμα Piper (σχήμα 3.1) παρατηρείται ότι τα δείγματα νερού τοποθετούνται σε διαφορετικές περιοχές ανάλογα με το σχηματισμό εντός του οποίου φιλοξενούνται οι πηγές.

Τα δείγματα νερού της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς (μαύρα σύμβολα) στο τρίγωνο των κατιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή των καλιο-νατριούχων νερών, στο τρίγωνο των ανιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή των χλωριούχων νερών και ως προς το σύνολο (ρόμβος) είναι τοποθετημένα στην περιοχή των καλιο-νατριούχων χλωριο-θειϊκών νερών.

Τα δείγματα νερού που των πηγών φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών (πράσινα σύμβολα) στο τρίγωνο των κατιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή μικτής σύστασης νερών, στο τρίγωνο των ανιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή των ανθρακικών νερών και ως προς το σύνολο (ρόμβος) είναι τοποθετημένα στην περιοχή των ασβεστο-μαγνησιούχων ανθρακικών νερών.

Τα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων (κόκκινα σύμβολα) στο τρίγωνο των κατιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή μικτής σύστασης νερών, στο τρίγωνο των ανιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή μικτής σύστασης νερών, και ως προς το σύνολο (ρόμβος) είναι τοποθετημένα στην περιοχή μικτής σύστασης νερών.

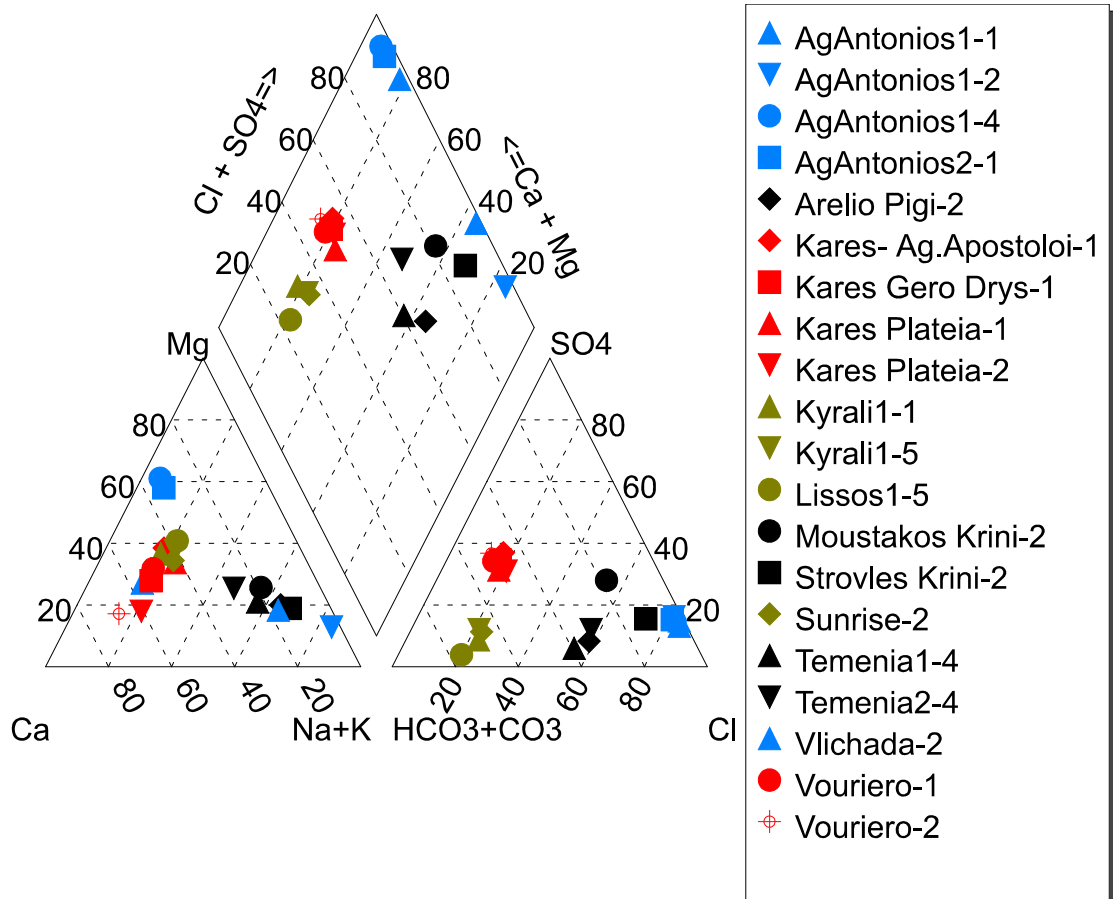
Τα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό (μπλε σύμβολα) στο τρίγωνο των ανιόντων είναι τοποθετημένα στην περιοχή χλωριούχων νερών.

Πίνακας 3.1: Επιτόπιες μετρήσεις και συγκεντρώσεις κύριων ιόντων Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , K^{+1} , Cl^{-1} , HCO_3^{-1} , SO_4^{-2} , F^{-1} , SiO_2 .

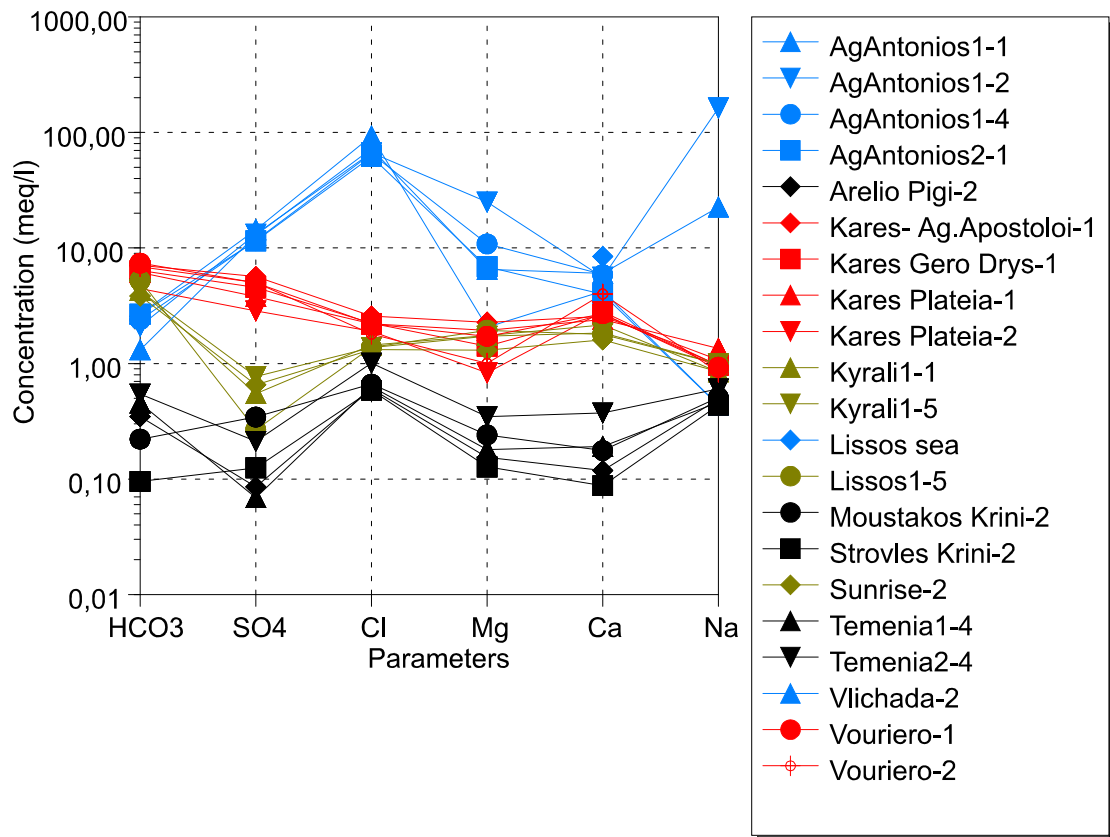
Δείγμα	Ημερομηνία	T	pH	Αγωγιμ.	TDS	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^{+1}	K^{+1}	Cl^{-1}	HCO_3^{-1}	SO_4^{-2}	F^{-1}	SiO_2
		°C		μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Temenia1-4	10/7/2018	17,5	5,8	80	40	3,83	2,19	10,61	1,02	22,4	27,7	3,3	0,03	9,03
Temenia2-4	10/7/2018	17,4	5,7	180	80	7,49	4,2	13,82	1,53	35,7	33,2	10,2	0,02	8,34
Arelia Pigi-2	10/7/2018	17,3	6,3	110	50	2,37	1,87	11,26	0,29	21,4	21,1	4,1	0,04	8,47
Moustakos Krini-2	10/7/2018	22,5	6	120	50	3,53	2,92	11,69	0,51	23,5	13,5	16,5	0,05	8,79
Strovles Krini-2	10/7/2018	16,8	5,3	110	40	1,75	1,55	10,02	0,92	20,8	5,8	6	0,05	8,39
Kyralli1-1	18/9/2016	24,7	7,3	570	280	43,11	21,18	19,41	1,02	51,1	261,6	26,3	0,24	6,72
Kyralli1-5	9/9/2018	27	8,3	681	332	36,68	20,95	22,93	1,01	48,8	258,7	36,9	0,15	14,65
Sunrise-2	9/9/2018	27,9	Δ.Μ.	653	318	32,13	15,88	19,54	1,41	46,7	234	31,4	0,16	12,13
Lissos1-5	20/9/2019	21,4	7,44	697	Δ.Μ.	35,89	23,54	22,77	1,05	48,9	319,6	12,8	0,11	12,43
Kares- Ag.Apostoloi-1	3/12/2017	19,4	7,1	1070	530	51,14	27,64	24,61	0,75	91	431	271	0,59	20
Kares Gero Drys-1	3/12/2017	16,2	7,4	920	450	53,36	17,14	22,14	1,27	79	388,4	218	0,37	13,9
Kares Plateia-1	3/12/2017	18,5	7	830	380	48,21	23,5	31,09	1,53	78	372,8	182	0,37	15,75
Kares Plateia-2	13/10/2018	20,1	7	820	400	56,28	10,09	22,16	1,17	67,4	271,2	136,6	0,41	18,18
Vouriero-1	2/12/2017	18,1	6,9	1280	620	54,16	20,89	21,31	2,45	78	450,4	239	0,41	18,02
Vouriero-2	13/10/2019	18,1	6,9	1040	510	79,86	12,21	19,25	0,99	63,6	418,8	241,4	0,5	25,69
AgAntonios1-1	19/9/2016	15,2	7,45	11327	Δ.Μ.	84,82	25	Δ.Μ.	34	3294,4	163,5	690,8	1,14	2,52
AgAntonios1-2	18/9/2017	14,3	7,6	7520	3750	111,7	303,6	3748	53,74	2360	128,5	633	0,91	3,42
AgAntonios1-4	20/9/2018	14,2	8,17	7670	Δ.Μ.	117,9	131,88	Δ.Μ.	40,62	2324,4	146,1	558,3	1	9,84
AgAntonios2-1	19/9/2016	14,3	7,4	7591	244	79,67	83,61	Δ.Μ.	22,78	2184,3	163,5	552,8	0,99	2,72
Vlichada-2	3/9/2019	16,7	6,8	5140	2550	120,9	79,5	519,5	16,41	2570	80	618	0,7	2,05
Lissos sea	20/9/2019	Δ.Μ.	Δ.Μ.	58300	31466	169,1	Δ.Μ.	Δ.Μ.	233,95	Δ.Μ.	Δ.Μ.	Δ.Μ.	Δ.Μ.	<D.L

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων NO_3^{-1} , B^{+3} , Ba^{+2} , Fe^{+2} , Li^{+1} , Sr^{+2} .

Δείγμα	Ημερομηνία	NO_3^{-1}	B^{+3}	Ba^{+2}	Fe^{+2}	Li^{+1}	Sr^{+2}
		mg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
Temenia1-4	10/7/2018	0,39	6,39	1,87	67,62	1,52	40,4
Temenia2-4	10/7/2018	1,72	6,86	5,64	12,66	1,16	47,26
Arelio pigi-2	10/7/2018	1,8	7,93	4,05	9,88	0,81	22,69
Moustakos Krini-2	10/7/2018	0,53	10,69	9,74	222,86	0,98	28,63
Strovles Krini-2	10/7/2018	0,44	6,82	1,67	Δ.Μ.	1,09	11,56
Kyrali1-1	18/9/2016	8,34	24,87	20,86	15,19	0,2	148,5
Kyrali1-5	9/9/2018	7,33	37,08	27,08	77,02	2,12	146,86
Sunrise-2	9/9/2018	8,52	25,65	25,67	80,24	1,82	126,44
Lissos1-5	20/9/2019	1,08	21,71	12,66	51,62	1,88	115,52
Kares- Ag.Apostoloi-1	3/12/2017	7,74	112,73	39,62	60,8	2,88	4998,83
Kares Gero Drys-1	3/12/2017	11,4	106,9	66,6	62,71	2,45	2054,14
Kares Plateia-1	3/12/2017	5,95	147,04	36,09	54,39	3,1	2301,82
Kares Plateia-2	13/10/2018	5,08	29,28	34,89	1,22	4,83	3183,77
Vouriero-1	2/12/2017	5,09	87,15	39,75	68,74	3,08	2796,63
Vouriero-2	13/10/2019	1,28	19,03	37,07	Δ.Μ.	6,27	2688,7
AgAntonios1-1	19/9/2016	2,27	143,8	9,19	8,77	21,76	2430
AgAntonios1-2	18/9/2017	0,09	86,16	12,18	54,58	13,16	3035
AgAntonios1-4	20/9/2018	0,3	390,2	12,56	Δ.Μ.	27,29	2465
AgAntonios2-1	19/9/2016	2,59	106,9	10,05	6,04	13,23	2465
Vlichada-2	3/9/2019	1,47	193,8	26,79	22,94	11,54	834,4
Lissos sea	20/9/2019	Δ.Μ.	1716	Δ.Μ.	Δ.Μ.	90	4457,76



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα Piper.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρίστανται οι συστάσεις του νερού των μελετηθέντων δειγμάτων ως προς τα Ca, Na, Cl, Mg, SO₄, HCO₃.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις προκύπτουν από το σχήμα Schoeller (σχήμα 3.2). Στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς οι συγκεντρώσεις του Mg^{+2} , του Ca^{+2} και του HCO_3^{-1} φαίνεται ότι είναι μιας τάξης μικρότερες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων στοιχείων των δειγμάτων νερού φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών. Στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς, η συγκέντρωση του SO_4^{-2} είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση των δειγμάτων νερού φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του Cl^{-1} και Na^{+1} στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς έχουν ελάχιστα μικρότερες συγκεντρώσεις από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δειγμάτων νερού φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.

Στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών οι συγκεντρώσεις του HCO_3^{-1} , του Cl^{-1} , του Mg^{+2} , του Ca^{+2} , και του Na^{+1} φαίνεται να έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις, σε κάποια δείγματα ίσως λίγο χαμηλότερες, από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός νεογενών

σχηματισμών με παρουσία γύψων. Ενώ η συγκέντρωση του SO_4^{-2} των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών είναι μία τάξη μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις του Na^{+1} και του Cl^{-1} στα δείγματα που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό είναι 2 τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων. Ακόμη, τα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων Ca^{+2} , SO_4^{-2} , ενώ η συγκέντρωση του Mg^{+2} είναι μία τάξη μεγαλύτερη από ότι τα αντίστοιχα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων. Μονάχα το HCO_3^{-1} στα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσινό έχει μικρότερη συγκέντρωση, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.

Συμπερασματικά, οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων είναι χαμηλές στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς, υψηλότερες στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών, ακόμη υψηλότερες στα δείγματα νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων, και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκονται στα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσινό.

3.3 Πηγές που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς.

Πηγή Τεμενίων 1

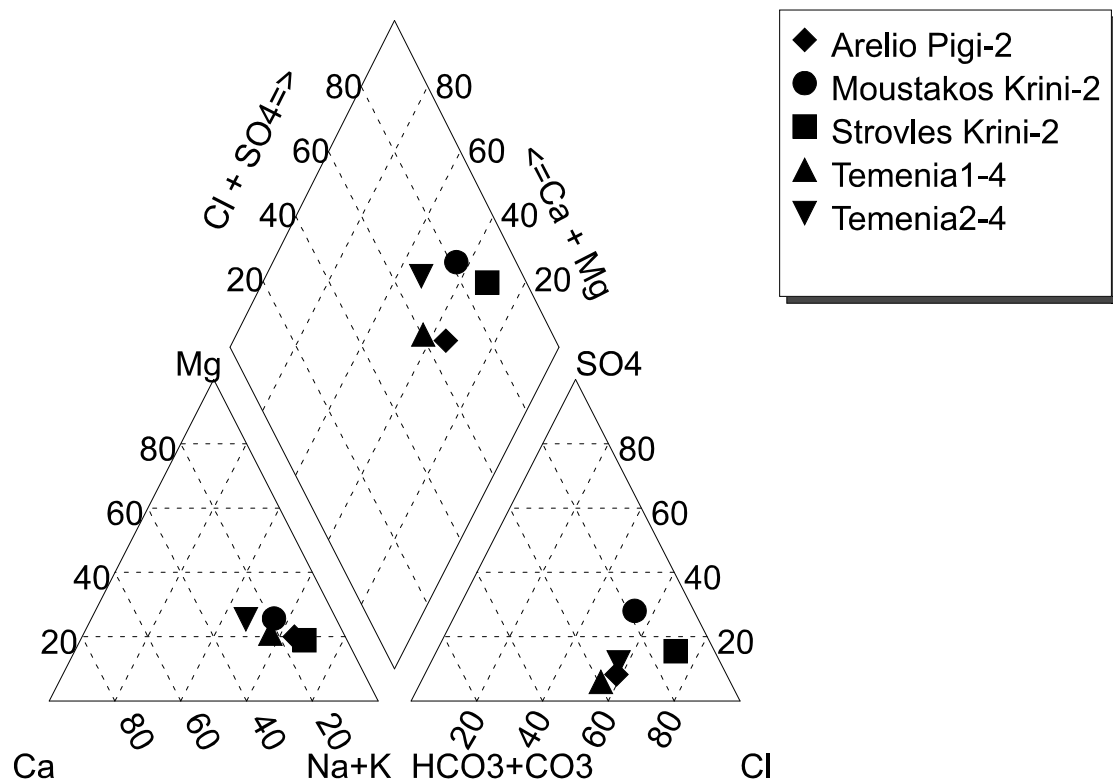
Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Τεμένια1 (Temenia1-4) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (10/7/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 17,5 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 5,8, τα TDS ήταν ίσα με 40 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.3), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο και ως προς το σύνολο καλιο-νατρίουχο χλωριο-θειϊκό.

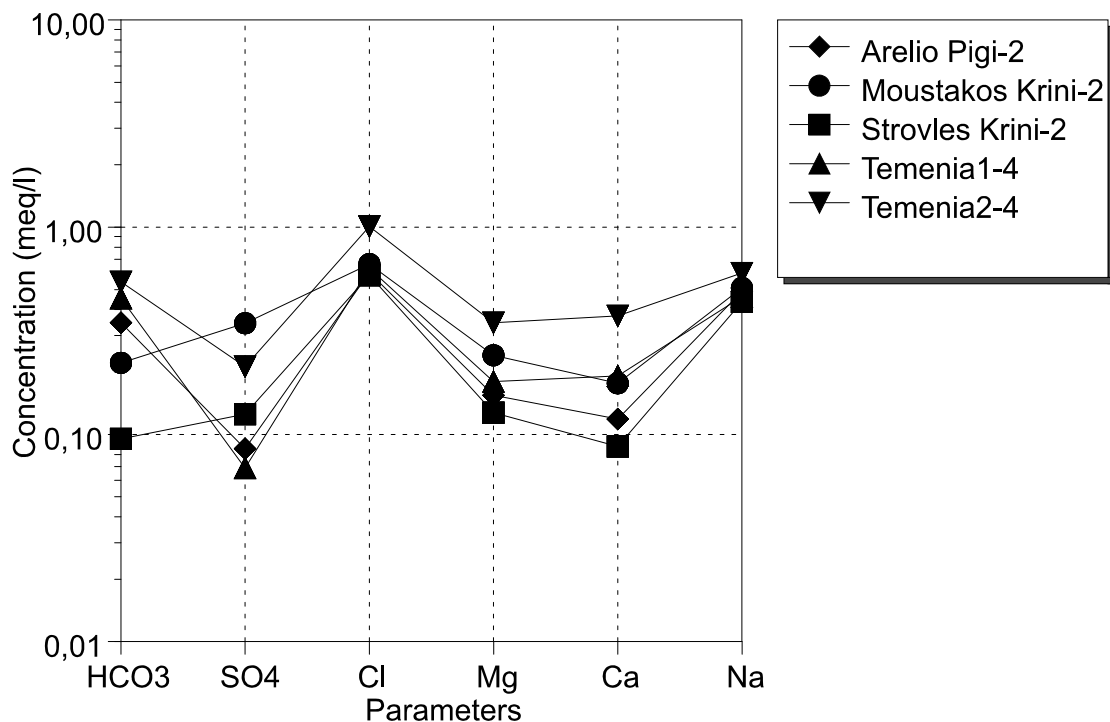
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 3,83 mg/L, το Mg^{+2} είχε 2,19 mg/L, το

Na^{+1} είχε 10,61 mg/L, το K^{+1} είχε 1,02 mg/L, το Cl^{-1} είχε 22,4 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 27,7 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 3,3 mg/L, το F^{-1} είχε 0,03 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 9,03 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 0,39 mg/L, το B^{+3} είχε 6,39 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 1,87 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 67,62 $\mu\text{g/L}$, το Li^{+1} είχε **1,52 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 40,4 $\mu\text{g/L}$.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα Piper, παρίσταται η σύσταση του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρίστανται οι συστάσεις του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς ως προς τα Ca, Na, Cl, Mg, SO₄, HCO₃.

Πηγή Τεμενίων 2

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Τεμένια2 (Temenia2-4) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (10/7/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 17,4 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 5,7, τα TDS ήταν ίσα με 80 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 180 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.3), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι καλιο-νατριούχο, ως προς τα ανιόντα είναι Χλωριούχο και ως προς το σύνολο καλιο-νατριούχο χλωριο-θειϊκό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca⁺² είχε 7,49 mg/L, το Mg⁺² είχε 4,2 mg/L, το Na⁺¹ είχε 13,82 mg/L, το K⁺¹ είχε 1,53 mg/L, το Cl⁻¹ είχε 35,7 mg/L, το HCO₃⁻¹ είχε 33,2 mg/L, το SO₄⁻² είχε 10,2 mg/L, το F⁻¹ είχε 0,02 mg/L και τέλος το SiO₂ είχε περιεκτικότητα 8,34 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 1,72 mg/L, το B^{+3} είχε 6,86 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 5,64 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 12,66 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} είχε 1,16 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 47,26 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Αρελιό

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Αρελιό (Arelia rigi-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (10/7/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 17,3 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 6,3, τα TDS ήταν ίσα με 50 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 110 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.3), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι καλιο-νατρίουχο, ως προς τα ανιόντα είναι Χλωριούχο και ως προς το σύνολο καλιο-νατρίουχο χλωριο-θειϊκό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 2,37 mg/L, το Mg^{+2} είχε 1,87 mg/L, το Na^{+1} είχε 11,26 mg/L, το K^{+1} είχε 0,29 mg/L, το Cl^{-1} είχε 21,4 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 21,1 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 4,1 mg/L, το F^{-1} είχε 0,04 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 8,47 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 1,8 mg/L, το B^{+3} είχε 7,93 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 4,05 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 9,88 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} είχε 0,81 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 22,69 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Μουστάκος Κρήνη-2

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Μουστάκος Κρήνη-2 (Moustakos Krini-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (10/7/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 22,5 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 6, τα TDS ήταν ίσα με 50 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 120 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.3), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι καλιο-νατρίουχο, ως προς τα ανιόντα είναι Χλωριούχο και ως προς το σύνολο καλιο-νατρίουχο χλωριο-θειϊκό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 3,53 mg/L, το Mg^{+2} είχε 2,92 mg/L, το Na^{+1} είχε 11,69 mg/L, το K^{+1} είχε 0,51 mg/L, το Cl^{-1} είχε 23,5 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε

13,5 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 16,5 mg/L, το F^{-1} είχε 0,05 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 8,79 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 0,53 mg/L, το B^{+3} είχε 10,69 μg/L, το Ba^{+2} είχε 9,74 μg/L, το Fe^{+2} είχε 222,86 μg/L, **το Li^{+1} είχε 0,98 μg/L** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 28,63 μg/L.

Πηγή Στρόβλες Κρήνη-2

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Στρόβλες Κρήνη-2 (Strovles Krini-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (10/7/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 16,8 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 5,3, τα TDS ήταν ίσα με 40 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 110 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.3), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι καλιο-νατριούχο, ως προς τα ανιόντα είναι Χλωριούχο και ως προς το σύνολο καλιο-νατριούχο χλωριο-θειϊκό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 1,75 mg/L, το Mg^{+2} είχε 1,55 mg/L, το Na^{+1} είχε 10,02 mg/L, το K^{+1} είχε 0,92 mg/L, το Cl^{-1} είχε 20,8 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 5,8 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 6 mg/L, το F^{-1} είχε 0,05 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 8,39 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 0,44 mg/L, το B^{+3} είχε 6,82 μg/L, το Ba^{+2} είχε 1,67 μg/L, **το Li^{+1} είχε 1,09 μg/L** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 11,56 μg/L.

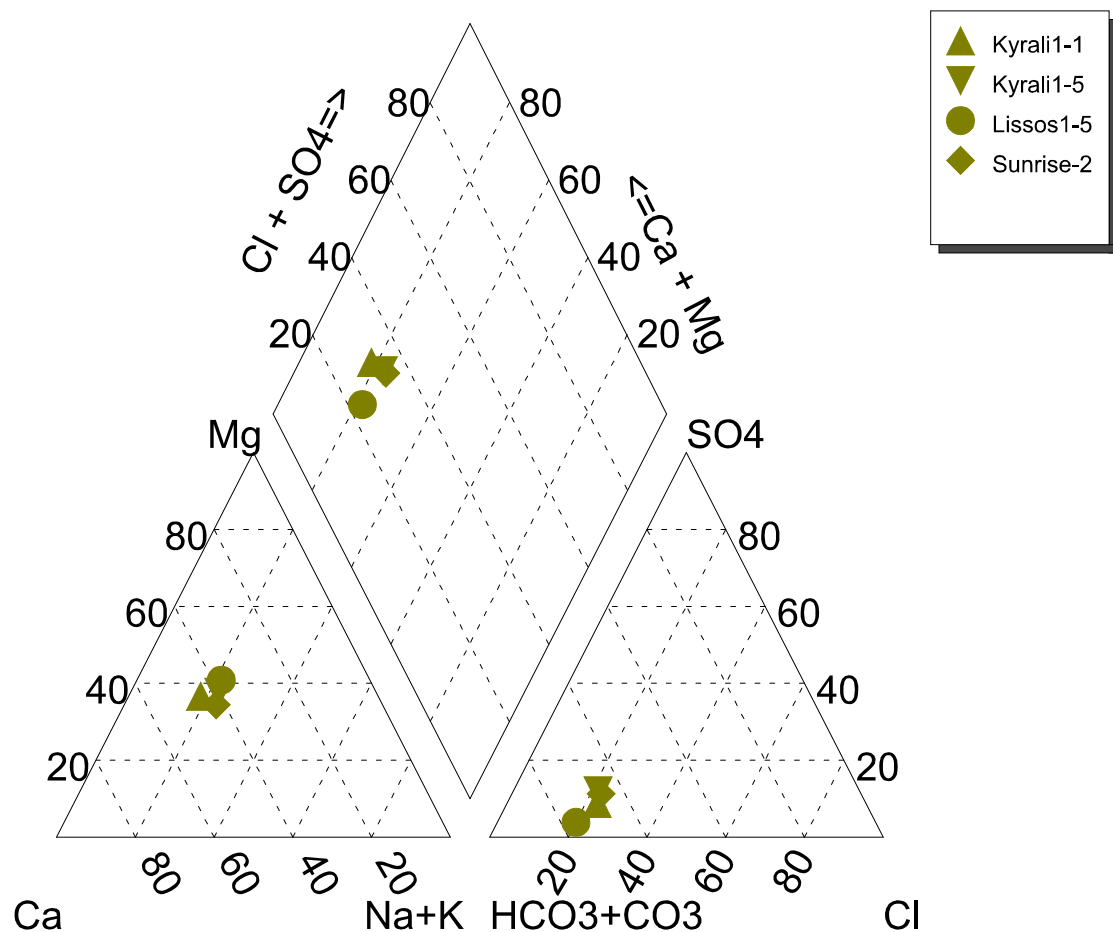
3.4 Πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.

Πηγή Κυραλί

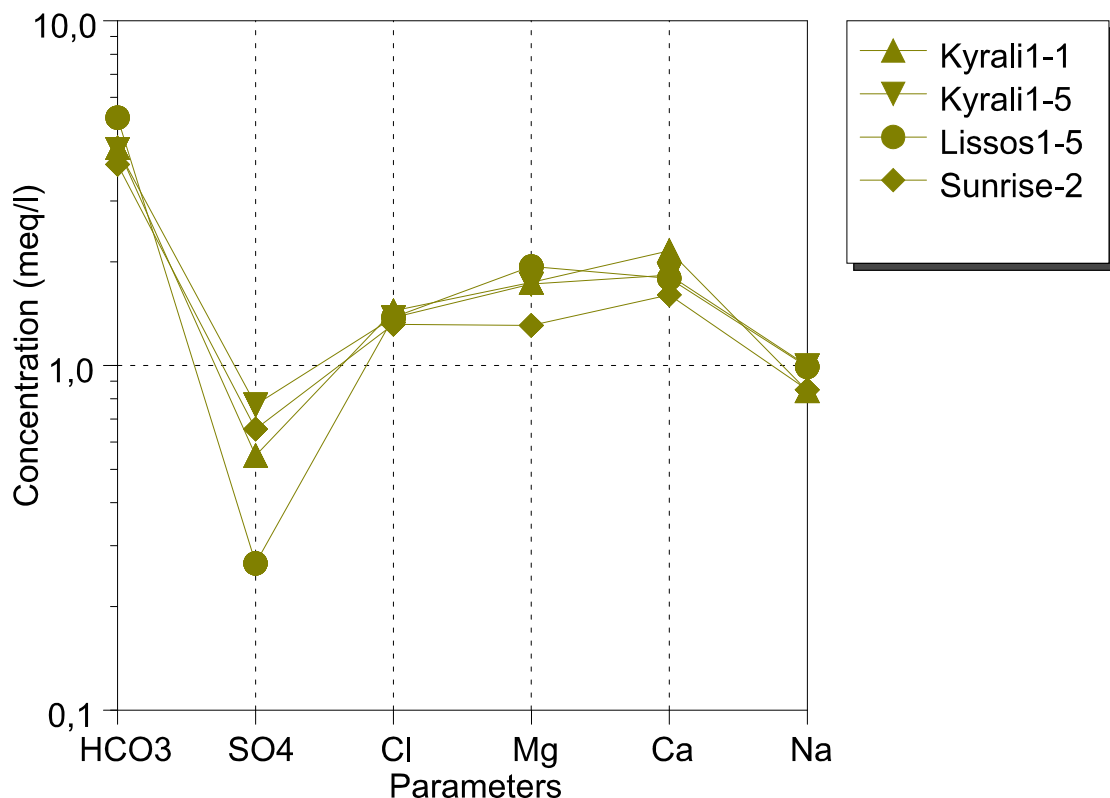
Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Κυραλί (Kyrali1-1) κατά την ξηρή περίοδο του 2016 (18/9/2016) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 24,7 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,3, τα TDS ήταν ίσα με 280 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 570 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.5), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα είναι ανθρακικό και ως προς το σύνολο ασβεστο-μαγνησιούχο ανθρακικό.

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Κυραλί (Kyrali1-5) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (9/9/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 27 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 8,3, τα TDS ήταν ίσα με 332 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 681 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα Piper, παρίσταται η σύσταση του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρίστανται οι συστάσεις του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών ως προς τα Ca, Na, Cl, Mg, SO₄, HCO₃.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.5), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα είναι ανθρακικό και ως προς το σύνολο ασβεστο-μαγνησιούχο ανθρακικό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό κυμαίνονται ως εξής: το Ca⁺² από 36,68 mg/L έως 43,11 mg/L, το Mg⁺² από 20,95 έως 21,18 mg/L, το Na⁺¹ από 19,41 έως 22,93 mg/L, το K⁺¹ από 1,01 έως 1,02 mg/L, το Cl⁻¹ από 48,8 έως 51,1 mg/L, το HCO₃⁻¹ από 258,7 έως 261,6 mg/L, το SO₄⁻² από 26,3 έως 36,9 mg/L, το F⁻¹ από 0,15 έως 0,24 mg/L και τέλος το SiO₂ από 6,72 έως 14,65 mg/L.

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται ως εξής: το NO₃⁻¹ από 7,33 έως 8,34 mg/L, το B⁺³ από 24,87 έως 37,08 μg/L, το Ba⁺² από 20,86 έως 27,08 μg/L, το Fe⁺² από 15,19 έως 77,02 μg/L, **το Li⁺¹ από 0,2 έως 2,12 μg/L**, το Sr⁺² από 146,86 έως 148,5 μg/L.

Πηγή Sunrise

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Sunrise (Sunrise-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (9/9/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 27,9 °C, το pH του νερού ήταν ίσο 7,71 (μετρήθηκε στο εργαστήριο), τα TDS ήταν ίσα με 318 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 653 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.5), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα είναι ανθρακικό και ως προς το σύνολο ασβεστο-μαγνησιούχο ανθρακικό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 32,13 mg/L, το Mg^{+2} είχε 15,88 mg/L, το Na^{+1} είχε 19,54 mg/L, το K^{+1} είχε 1,41 mg/L, το Cl^{-1} είχε 46,7 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 234 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 31,4 mg/L, το F^{-1} είχε 0,16 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 12,13 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 8,52 mg/L, το B^{+3} είχε 25,65 μg/L, το Ba^{+2} είχε 25,67 μg/L, το Fe^{+2} είχε 80,24 μg/L, **το Li^{+1} είχε 1,82 μg/L** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 126,44 μg/L.

Πηγή Λισσός

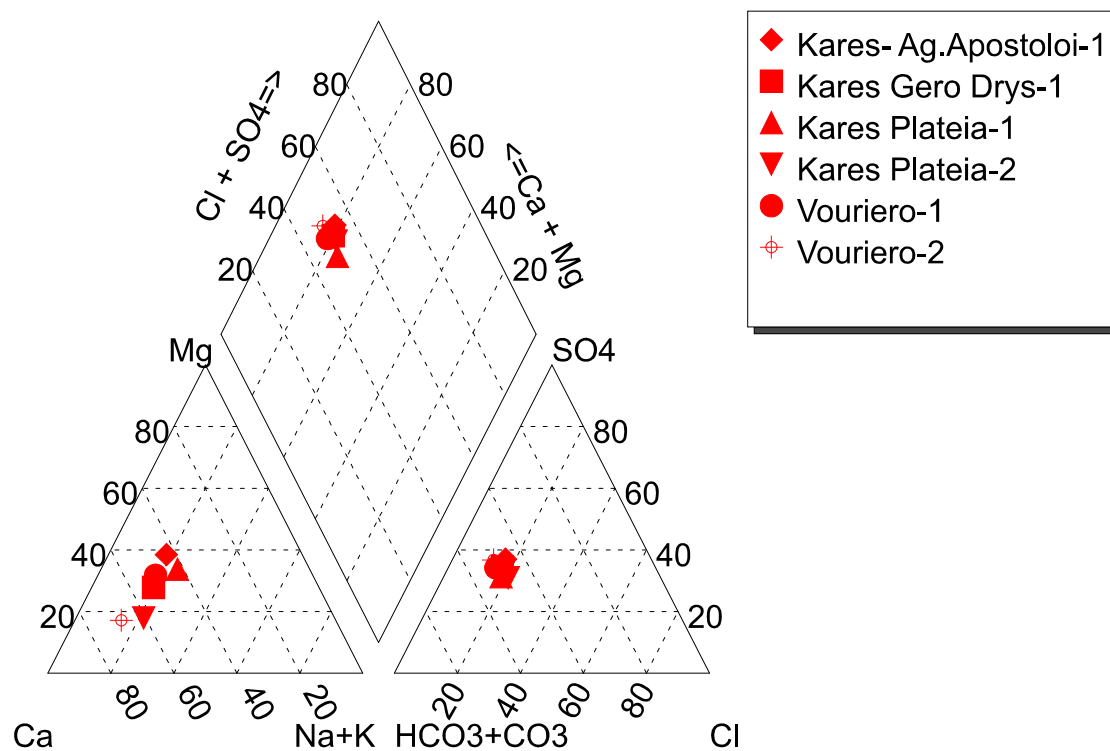
Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Λισσός (Lissos1-5) κατά την ξηρή περίοδο του 2019 (20/9/2019) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 21,4 °C, το pH του νερού ήταν ίσο 7,44, τα TDS δε μετρήθηκαν και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 697 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 2.5), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα είναι ανθρακικό και ως προς το σύνολο ασβεστο-μαγνησιούχο ανθρακικό.

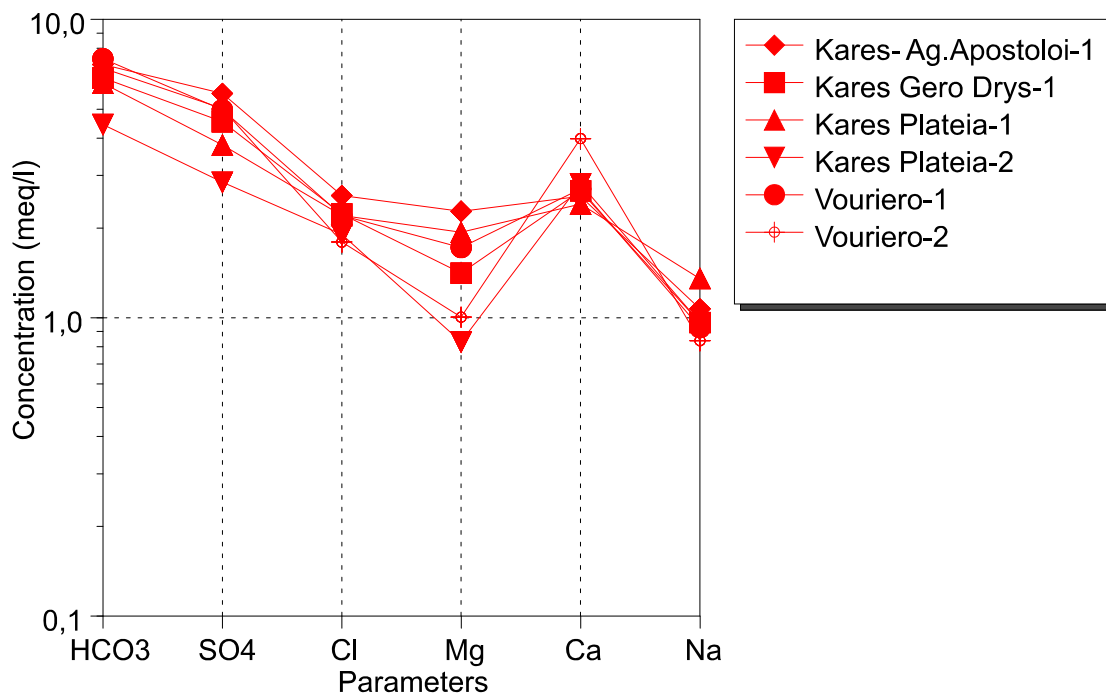
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 35,89 mg/L, το Mg^{+2} είχε 23,54 mg/L, το Na^{+1} είχε 22,77 mg/L, το K^{+1} είχε 1,05 mg/L, το Cl^{-1} είχε 48,9 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 319,6 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 12,8 mg/L, το F^{-1} είχε 0,11 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 12,43 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 1,08 mg/L, το B^{+3} είχε 21,71 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 12,66 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 51,62 $\mu\text{g/L}$, το Li^{+1} είχε 1,88 $\mu\text{g/L}$ και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 115,52 $\mu\text{g/L}$.

3.5 Πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα Piper, παρίσταται η σύσταση του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.



Σχήμα 3.8: Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρίστανται οι συστάσεις του νερού των δειγμάτων που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων ως προς τα Ca, Na, Cl, Mg, SO₄, HCO₃.

Πηγή Καρές- Άγιοι Απόστολοι

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Καρές-Άγιοι Απόστολοι (Kares- Ag.Apostoloi-1) κατά την υγρή περίοδο του 2017 (3/12/2017) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 19,4 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,1, τα TDS ήταν ίσα με 530 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 1070 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca⁺² είχε 51,14 mg/L, το Mg⁺² είχε 27,64 mg/L, το Na⁺¹ είχε 24,61 mg/L, το K⁺¹ είχε 0,75 mg/L, το Cl⁻¹ είχε 91 mg/L, το HCO₃⁻¹ είχε 431 mg/L, το SO₄⁻² είχε 271 mg/L, το F⁻¹ είχε 0,59 mg/L και τέλος το SiO₂ είχε περιεκτικότητα 20 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO₃⁻¹ είχε 7,74 mg/L, το B⁺³ είχε 112,73 μg/L, το Ba⁺² είχε 39,62 μg/L, το Fe⁺² είχε

60,8 $\mu\text{g/L}$, το Li^{+1} είχε 2,88 $\mu\text{g/L}$ και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 4998,83 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Καρές- Γέρο Δρυς

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Καρές- Γέρο Δρυς (Kares Gero Drys-1) κατά την υγρή περίοδο του 2017 (3/12/2017) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 16,2 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,4, τα TDS ήταν ίσα με 450 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 920 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι ασβεστούχο, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 53,36 mg/L , το Mg^{+2} είχε 17,14 mg/L , το Na^{+1} είχε 22,14 mg/L , το K^{+1} είχε 1,27 mg/L , το Cl^{-1} είχε 79 mg/L , το HCO_3^{-1} είχε 388,4 mg/L , το SO_4^{-2} είχε 218 mg/L , το F^{-1} είχε 0,37 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 13,9 mg/L .

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 11,4 mg/L , το B^{+3} είχε 106,9 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 66,6 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 62,71 $\mu\text{g/L}$, το Li^{+1} είχε 2,45 $\mu\text{g/L}$ και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 2054,14 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Καρές Πλατεία

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Καρές Πλατεία (Kares Plateia-1) κατά την υγρή περίοδο του 2017 (3/12/2017) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 18,5 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7, τα TDS ήταν ίσα με 380 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 830 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Καρές Πλατεία (Kares Plateia-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (13/10/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 20,1 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7, τα TDS ήταν ίσα με 400 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 820 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι ασβεστούχο, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό κυμαίνονται ως εξής: το Ca^{+2} από 48,21 mg/L έως 56,28 mg/L, το Mg^{+2} από 10,09 έως 23,5 mg/L, το Na^{+1} από 22,16 έως 31,09 mg/L, το K^{+1} από 1,17 έως 1,53 mg/L, το Cl^{-1} από 67,4 έως 78 mg/L, το HCO_3^{-1} από 271,2 έως 372,8 mg/L, το SO_4^{-2} από 136,6 έως 182 mg/L, το F^{-1} από 0,37 έως 0,41 mg/L και τέλος το SiO_2 από 15,75 έως 18,18 mg/L.

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται ως εξής: το NO_3^{-1} από 5,08 έως 5,95 mg/L, το B^{+3} από 29,28 έως 147,04 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} από 34,89 έως 36,09 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} από 1,22 έως 54,39 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} από 3,1 έως 4,83 $\mu\text{g/L}$** , το Sr^{+2} από 2301,82 έως 3183,77 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Βουριέρο 1

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Βουριέρο 1 (Vouriero-1) κατά την υγρή περίοδο του 2017 (2/12/2017) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 18,1 °C, το pH του νερού δεν μετρήθηκε, τα TDS ήταν ίσα με 620 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 1280 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα έχει μικτή σύσταση, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 54,16 mg/L, το Mg^{+2} είχε 20,89 mg/L, το Na^{+1} είχε 21,31 mg/L, το K^{+1} είχε 2,45 mg/L, το Cl^{-1} είχε 78 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 450,4 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 239 mg/L, το F^{-1} είχε 0,41 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 18,02 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 5,09 mg/L, το B^{+3} είχε 87,15 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 39,75 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 68,74 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} είχε 3,08 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 2796,63 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Βουριέρο 2

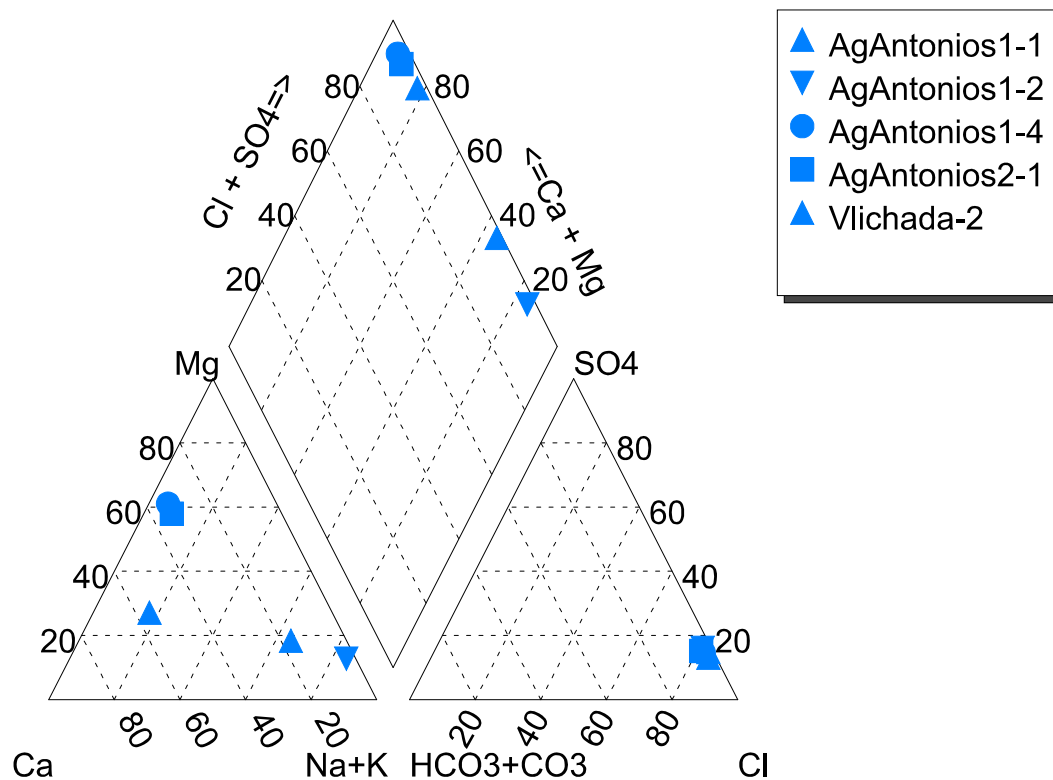
Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Βουριέρο 2 (Vouriero-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2019 (13/10/2019) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 18,1 °C, το pH του νερού δεν μετρήθηκε, τα TDS ήταν ίσα με 510 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 1040 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.7), το νερό ως προς τα κατιόντα είναι ασβεστούχο, ως προς τα ανιόντα έχει μικτή σύσταση και ως προς το σύνολο έχει μικτή σύσταση.

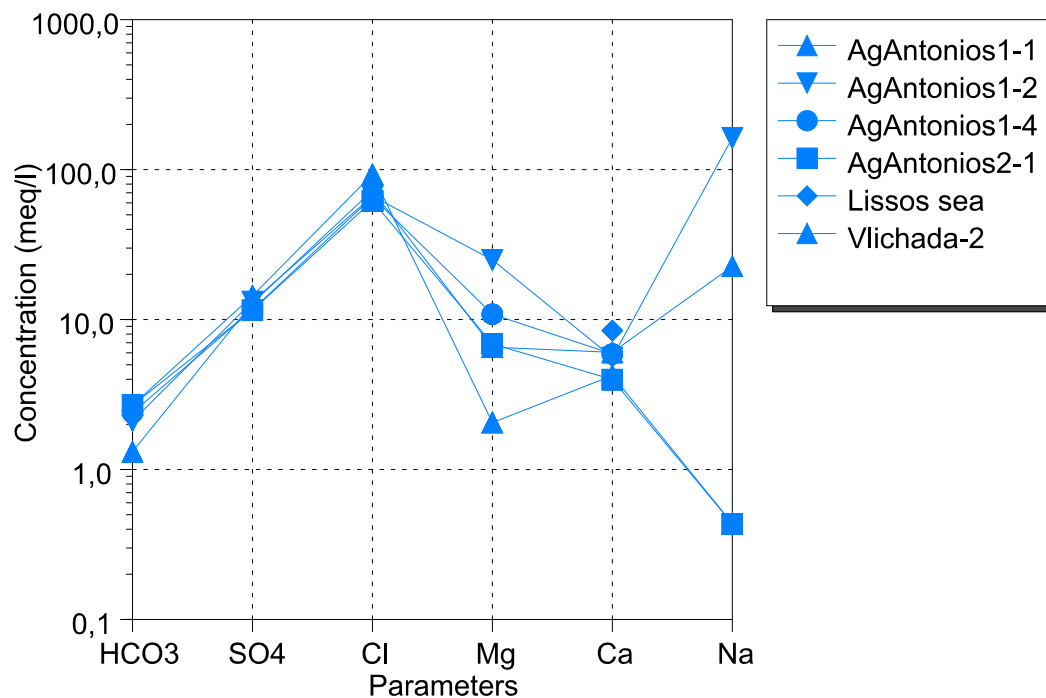
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 79,86 mg/L, το Mg^{+2} είχε 12,21 mg/L, το Na^{+1} είχε 19,25 mg/L, το K^{+1} είχε 0,99 mg/L, το Cl^{-1} είχε 63,6 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 418,8 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 241,4 mg/L, το F^{-1} είχε 0,5 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 25,69 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 1,28 mg/L, το B^{+3} είχε 19,03 $\mu\text{g}/\text{L}$, το Ba^{+2} είχε 37,07 $\mu\text{g}/\text{L}$, το Fe^{+2} δεν μετρήθηκε, το Li^{+1} είχε 6,27 $\mu\text{g}/\text{L}$ και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 2688,7 $\mu\text{g}/\text{L}$.

3.6 Πηγές που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα Piper, παρίσταται η σύσταση του νερού των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.



Σχήμα 3.10 Διάγραμμα Schoeller (σε meq/L), παρίστανται οι συστάσεις του νερού των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό ως προς τα Ca, Na, Cl, Mg, SO₄, HCO₃.

Πηγή Άγιος Αντώνιος 1

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Άγιος Αντώνιος 1 (AgAntonios1-1) κατά την ξηρή περίοδο του 2016 (19/9/2016) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 15,2 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,45, τα TDS δεν μετρήθηκαν και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 11327 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο.

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Άγιος Αντώνιος 1 (AgAntonios1-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2017 (18/9/2017) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 14,3 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,6, τα TDS ήταν ίσα με 3750 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 7520 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο. Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Άγιος Αντώνιος 1 (AgAntonios1-4) κατά την ξηρή περίοδο του 2018 (20/9/2018) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 14,2 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 8,17, τα TDS δεν μετρήθηκαν και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 7670 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό κυμαίνονται ως εξής: το Ca^{+2} 84,82 mg/L έως 117,9 mg/L, το Mg^{+2} από 25 έως 303,6 mg/L, το Na^{+1} είχε μοναδική τιμή 3748 mg/L καθώς στις δειγματοληψίες AgAntonios1-1, AgAntonios1-4 δεν μετρήθηκε, το K^{+1} από 34 έως 53,74 mg/L, το Cl^{-1} από 2324,4 έως 3294,42 mg/L, το HCO_3^{-1} από 128,5 έως 163,5 mg/L, το SO_4^{-2} από 558,3 έως 690,8 mg/L, το F^{-1} από 0,91 έως 1,14 mg/L και τέλος το SiO_2 από 2,52 έως 9,84 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού κυμαίνονται ως εξής: το NO_3^{-1} από 0,3 έως 2,27 mg/L, το B^{+3} από 86,16 έως 390,2 μg/L, το Ba^{+2} από 9,19 έως 12,56 μg/L, το Fe^{+2} από 8,77 έως 54,58 μg/L, **το Li^{+1} από 13,16 έως 27,29 μg/L**, το Sr^{+2} από 2430 έως 3474,35 μg/L.

Πηγή Άγιος Αντώνιος 2

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Άγιος Αντώνιος 2 (AgAntonios2-1) κατά την ξηρή περίοδο του 2016 (19/9/2016) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 14,3 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 7,4, τα TDS δεν μετρήθηκαν και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 7591 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 79,67 mg/L, το Mg^{+2} είχε 83,61 mg/L, το Na^{+1} είχε 10 mg/L, το K^{+1} είχε 22,78 mg/L, το Cl^{-1} είχε 2184,26 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 163,5 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 552,8 mg/L, το F^{-1} είχε 0,99 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 2,72 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 2,59 mg/L, το B^{+3} είχε 106,9 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 10,05 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 6,04 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} είχε 13,23 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 2465 $\mu\text{g/L}$.

Πηγή Βλυχάδα

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο νερό της πηγής Βλυχάδα (Vlichada-2) κατά την ξηρή περίοδο του 2019 (3/9/2019) η θερμοκρασία του νερού ήταν ίση με 16,7 °C, το pH του νερού ήταν ίσο με 6,8, τα TDS ήταν ίσα με 2550mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 5140 $\mu\text{S/cm}$.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 120,9 mg/L, το Mg^{+2} είχε 79,5 mg/L, το Na^{+1} είχε 519,5 mg/L, το K^{+1} είχε 16,41 mg/L, το Cl^{-1} είχε 2570 mg/L, το HCO_3^{-1} είχε 80 mg/L, το SO_4^{-2} είχε 618 mg/L, το F^{-1} είχε 0,7 mg/L και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 2,05 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} είχε 1,47 mg/L, το B^{+3} είχε 193,8 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} είχε 26,79 $\mu\text{g/L}$, το Fe^{+2} είχε 22,94 $\mu\text{g/L}$, **το Li^{+1} είχε 11,54 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 834,4 $\mu\text{g/L}$.

Θαλάσσιο δείγμα νερού Λισσός

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Θαλάσσιο δείγμα νερού Λισσός (Lissos sea) κατά την ξηρή περίοδο του 2019 (20/9/2019) η θερμοκρασία του νερού δεν μετρήθηκε, το pH του νερού ήταν ίσο με 8,15 (μετρήθηκε στο εργαστήριο), τα TDS ήταν ίσα με 31466 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 58300 $\mu\text{S/cm}$.

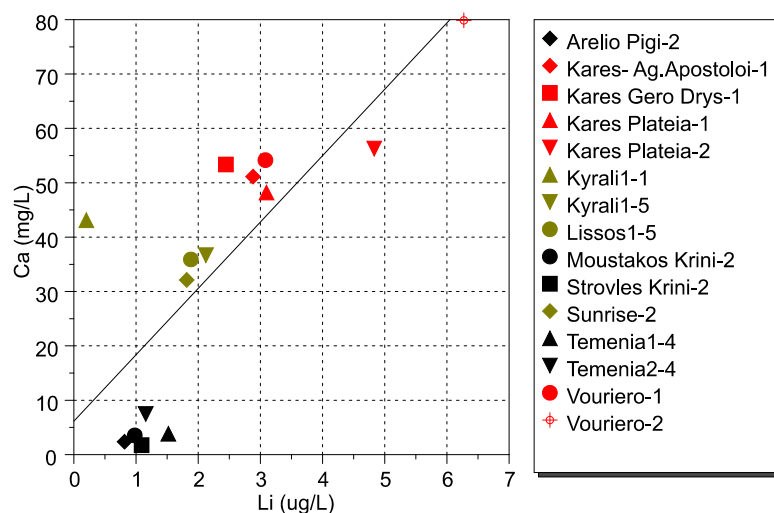
Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (σχήμα 3.9), το νερό ως προς τα ανιόντα είναι χλωριούχο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων στο νερό είναι η εξής: το Ca^{+2} είχε 169,1 mg/L, το Mg^{+2} δεν μετρήθηκε, το Na^{+1} δεν μετρήθηκε, το K^{+1} είχε 233,95 mg/L, το Cl^{-1} δεν μετρήθηκε, το HCO_3^{-1} δεν μετρήθηκε, το SO_4^{-2} δεν μετρήθηκε, το F^{-1} δεν μετρήθηκε και τέλος το SiO_2 είχε περιεκτικότητα 0 mg/L.

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο δείγμα του νερού είναι η εξής: το NO_3^{-1} δεν μετρήθηκε, το B^{+3} είχε 1716 $\mu\text{g/L}$, το Ba^{+2} δεν μετρήθηκε, το Fe^{+2} δεν μετρήθηκε, **το Li^{+1} είχε 90 $\mu\text{g/L}$** και τέλος το Sr^{+2} είχε περιεκτικότητα 4457,76 $\mu\text{g/L}$.

3.7 Συσχετίσεις μεταξύ λιθίου και άλλων στοιχείων

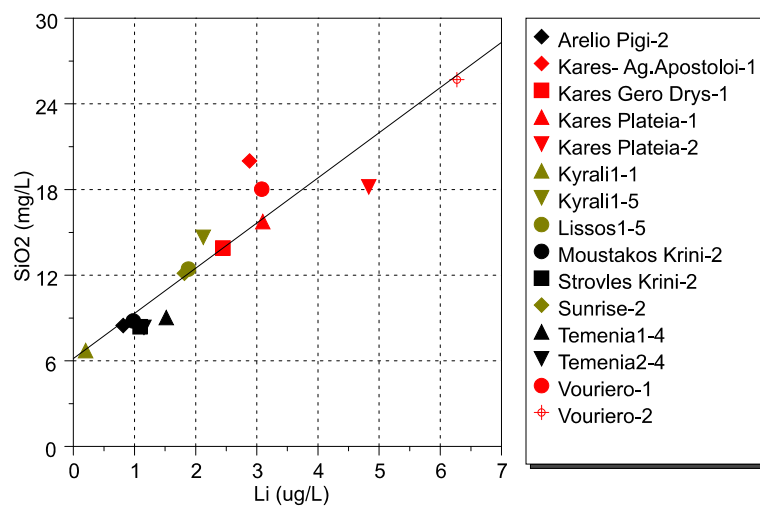
Στην παρούσα ενότητα διερευνάται η συσχέτιση (γραμμική) του λιθίου με άλλα στοιχεία με τη χρήση διαγραμμάτων διασποράς (scatter plots) μέσω του προγράμματος Aquachem (Waterloo Hydrogeologic). Κατόπιν δοκιμών, παρουσιάζονται διαγράμματα και οι εξισώσεις που περιγράφουν τη σχέση μεταξύ του λιθίου και άλλων στοιχείων με συντελεστή συσχέτισης $|r| > 0,75$.

Σε όλα τα μελετηθέντα δείγματα νερού, εκτός των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-ασβεστίου όλων των μελετηθέντων δειγμάτων νερού εκτός των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.

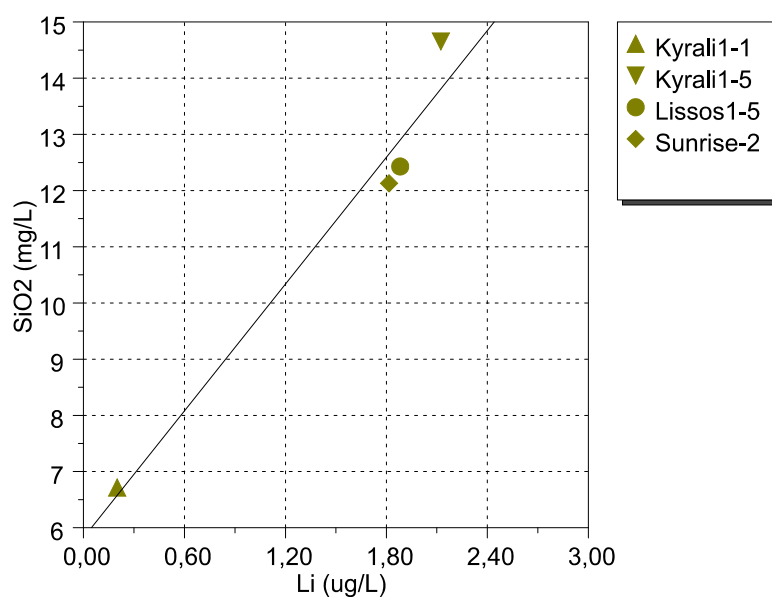
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και ασβεστίου (σχήμα 3.11) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $Ca = 12,20899 \cdot Li + 6,163103$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,792$.



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-διοξειδίου του πυριτίου όλων των μελετηθέντων δειγμάτων νερού εκτός των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.

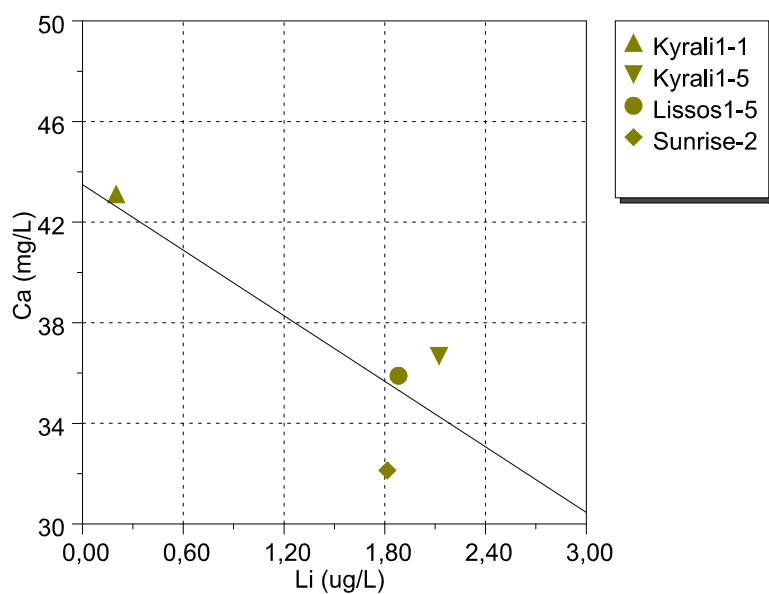
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και διοξειδίου του πυριτίου (σχήμα 3.12) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $\text{SiO}_2 = 3,164958 \cdot \text{Li} + 6,154057$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,939$.

Δείγματα νερού από πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-διοξειδίου του πυριτίου των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.

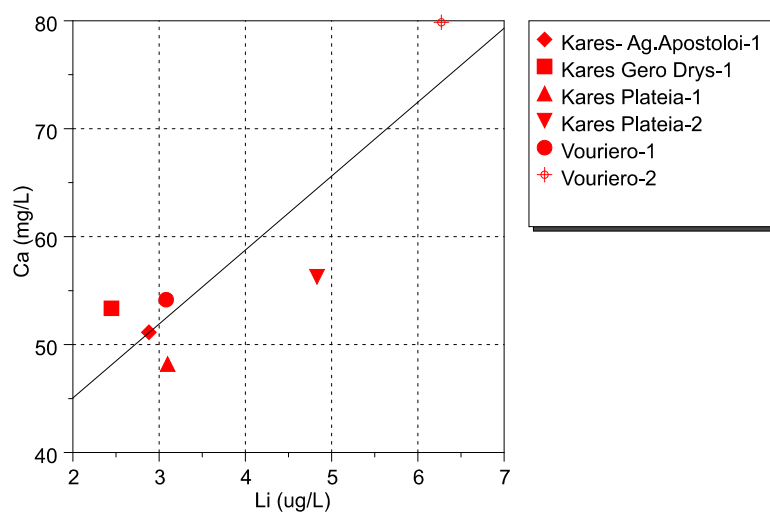
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και διοξειδίου του πυριτίου (σχήμα 3.13) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $\text{SiO}_2 = 3,760072 \cdot \text{Li} + 5,822865$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,982$.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-ασβεστίου των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών.

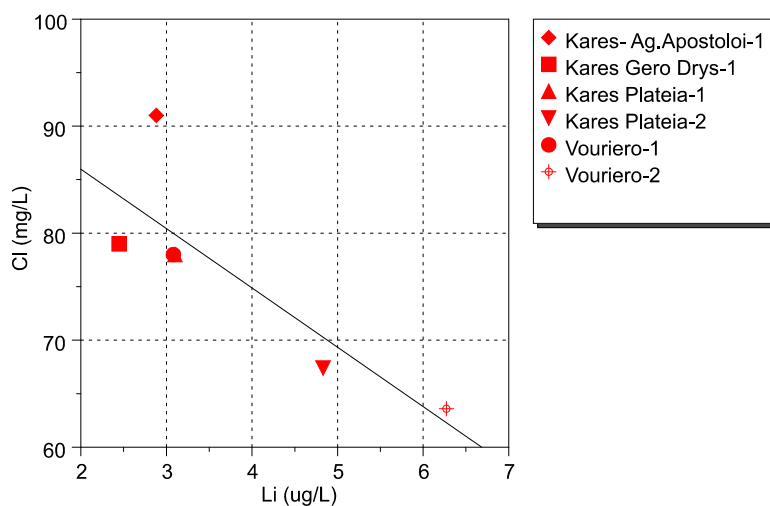
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και ασβεστίου (σχήμα 3.14) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $Ca = -4,347064 * Li + 43,49527$ με συντελεστή συσχέτισης $r = -0,839$

Δείγματα νερού από πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.



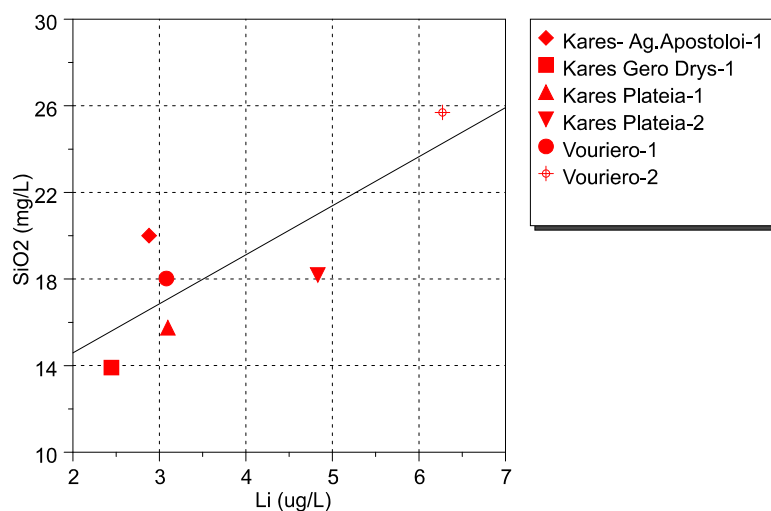
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-ασβεστίου των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.

Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και ασβεστίου (σχήμα 3.15) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $Ca = 6,47942 \cdot Li + 31,36647$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,881$.



Σχήμα 3.16: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-χλωρίου των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.

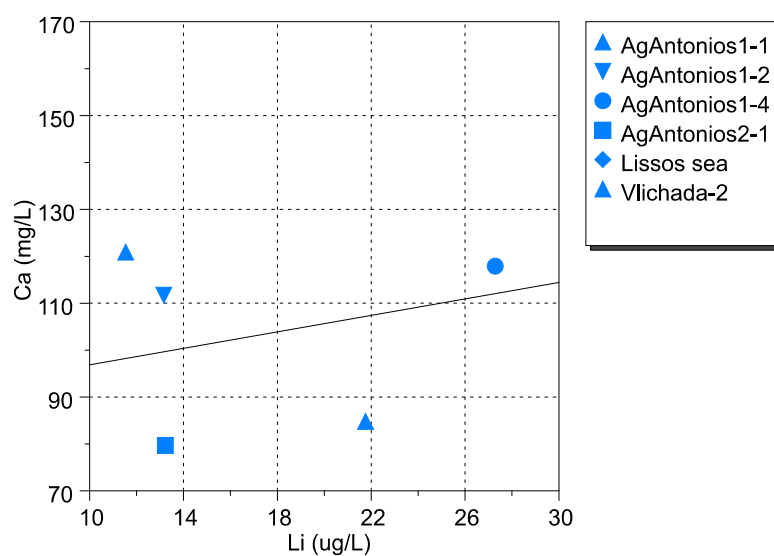
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και χλωρίου (σχήμα 3.16) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $Cl = -5,544318 \cdot Li + 97,05699$ με συντελεστή συσχέτισης $r = -0,843$.



Σχήμα 3.17: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-διοξειδίου του πυριτίου των δειγμάτων νερού που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων.

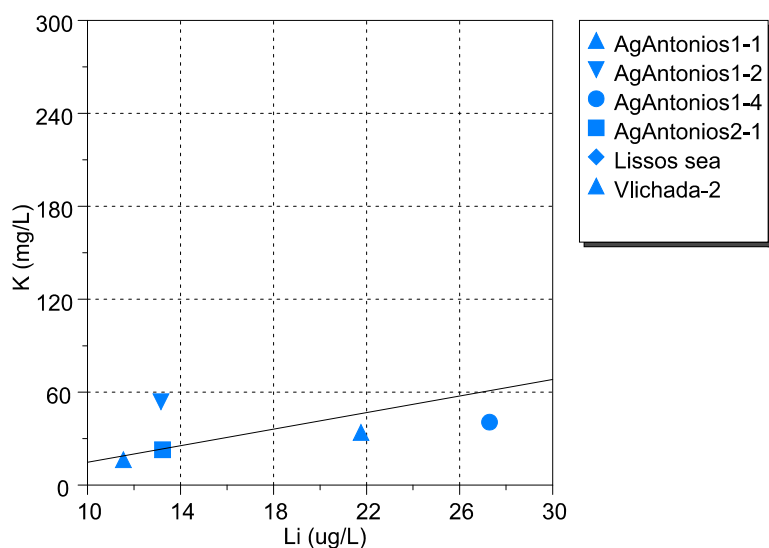
Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και διοξειδίου του πυριτίου (σχήμα 3.17) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $SiO_2 = 2,26517 \cdot Li + 10,05744$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,819$.

Δείγματα που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.



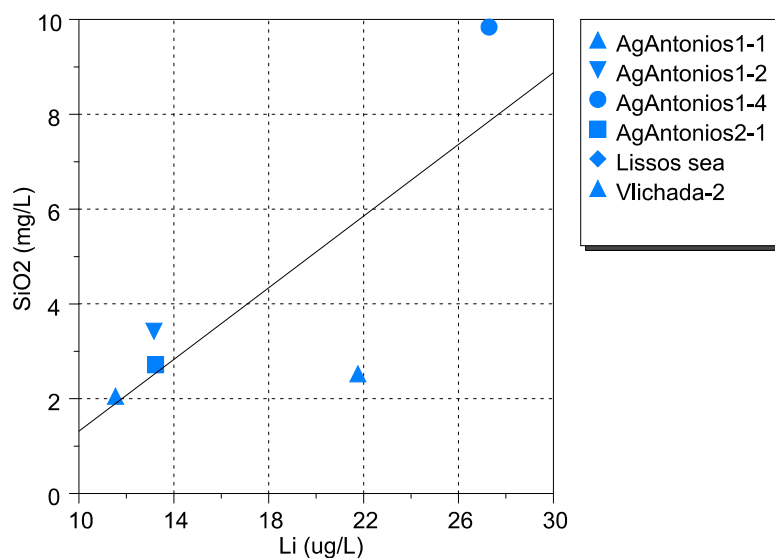
Σχήμα 3.18: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-ασβεστίου των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.

Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και ασβεστίου (σχήμα 3.18) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $Ca = 0,8785087 \cdot Li + 88,10242$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,830$.



Σχήμα 3.19: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-καλίου των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.

Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και καλίου (σχήμα 3.19) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $K = 2,677033 \cdot \text{Li} - 12,0456$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,977$.



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα διασποράς (scatter plot) λιθίου-διοξειδίου του πυριτίου των δειγμάτων που αναμειγνύονται με θαλασσινό νερό.

Από διάγραμμα διασποράς (scatter plot) μεταξύ λιθίου και διοξειδίου του πυριτίου (σχήμα 3.20) παρατηρείται γραμμική συσχέτιση η οποία αποδεικνύεται από τη σχέση $\text{SiO}_2 = 0,3781697 \cdot \text{Li} - 2,466839$ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,797$.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

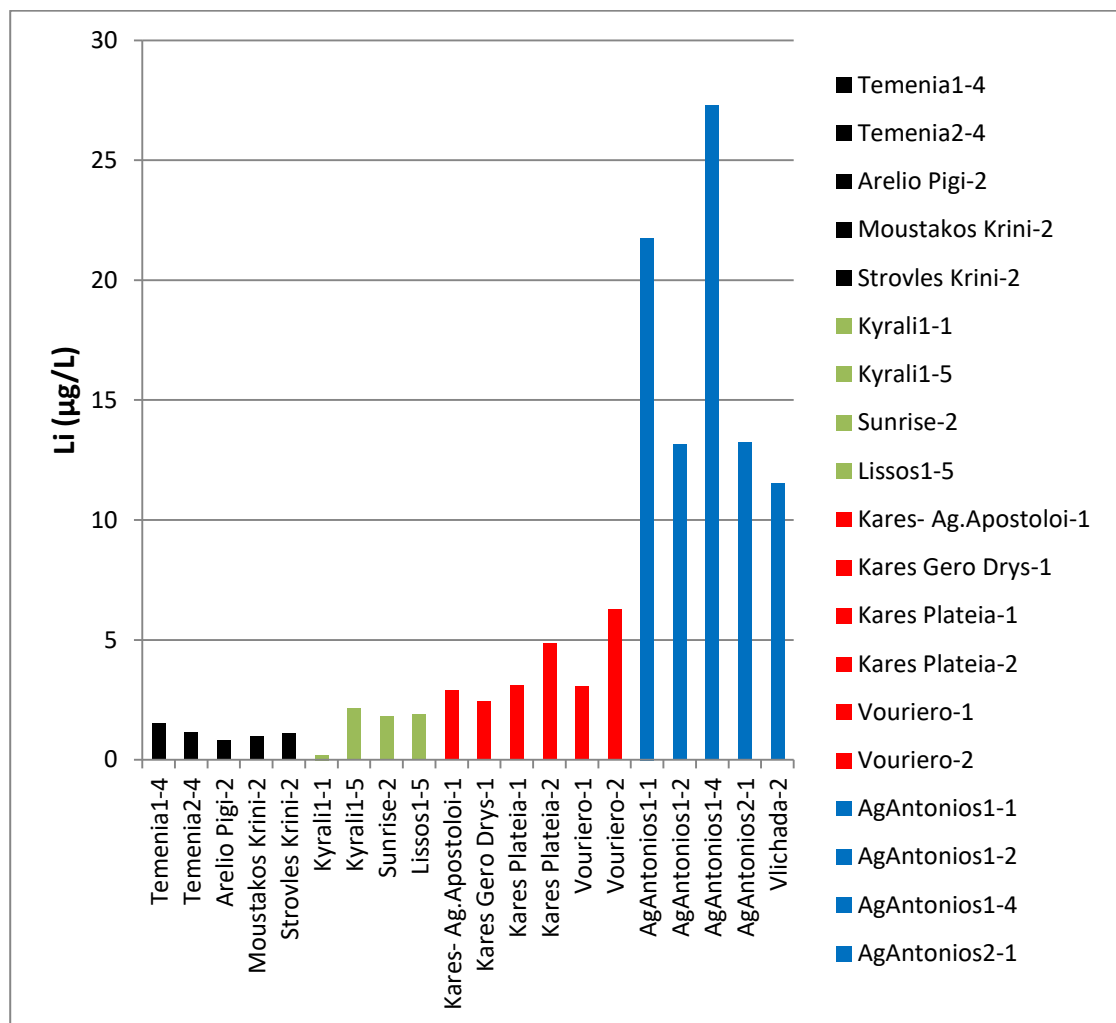
Το λίθιο είναι στοιχείο που έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία και για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως. Κάποιες βιομηχανίες που χρησιμοποιούν λίθιο είναι η βιομηχανία γυαλικών και κεραμικών και η φαρμακοβιομηχανία. Όμως η σημαντικότερη εφαρμογή του λιθίου, αφορά στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται τόσο σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όσο και στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα είναι μια τεχνολογία που ανθίζει στις μέρες μας, τουλάχιστον στα προηγμένα τεχνολογικά κράτη. Αυτό συμβαίνει διότι, οι τελικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντικά μειωμένες εάν το ηλεκτρικό ρεύμα, που φορτίζει τις μπαταρίες αυτές, προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων, και σχεδόν μηδενικές εάν το ηλεκτρικό ρεύμα προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Καθώς γίνεται η προσπάθεια μείωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων, που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, θα συνεισφέρουν σημαντικά στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Ενώ το λίθιο συναντάται σχεδόν σε όλα τα εδάφη στον ανώτερο φλοιό της Γης, και όλα τα υπόγεια ύδατα, οι συγκεντρώσεις του σε αυτά είναι της τάξεως ιχνοστοιχείων. Κοιτάσματα λιθίου, υπάρχουν σε ορισμένα μέρη στον κόσμο, όπως στη Βολιβία, στη Χιλή, στην Αργεντινή και στην Κίνα, όπου το λίθιο εξορύσσεται από άλμες, αλλά και στην Αυστραλία και στον Καναδά, όπου το λίθιο εξορύσσεται από πηγματίτες και άλλα ορυκτά. Η παγκόσμια παραγωγή, αλλά και η κατανάλωση λιθίου έχουν ιδιαίτερα ανοδική πορεία τα τελευταία χρόνια. Καθώς η ζήτηση αυξάνεται ραγδαία, όλο και περισσότερα κράτη κατατάσσουν το λίθιο ως ένα από τα σημαντικότερα στρατηγικά μέταλλα.

Σύμφωνα με τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των περιοχών που βρίσκονταν οι πηγές, τα δείγματα νερού ταξινομούνται σε 4 ομάδες. Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper: Τα δείγματα νερού της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς, προβάλλονται στην περιοχή των κάλιονατριούχων - χλωριοθειικών νερών. Τα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών προβάλλονται στην περιοχή των ασβεστομαγνησιούχων-διτανθρακικών νερών. Τα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων προβάλλονται στην περιοχή μικτής σύστασης νερών. Τέλος, τα δείγματα νερού από πηγές στις οποίες γίνεται ανάμιξη με θαλασσινό νερό προβάλλονται στην περιοχή χλωριονατριούχων νερών.

Σύμφωνα με την έκθεση του ΕΑΓΜΕ (πρώην ΙΓΜΕ), «Περιοδική παρακολούθηση ιαματικών πηγών Ελλάδας» (2009) και τα κριτήρια που τίθενται για τον χαρακτηρισμό των

υδάτων και λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας στην Κρήτη είναι 18°C, προκύπτει ότι ορισμένα από τα νερά των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών (Kyrali, Sunrise, Lissos), εντός νεογενών σχηματισμών με γύψους (Kares Plateia-2), και εντός της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής Σειράς (Moustakos-krini), χαρακτηρίζονται ως υπόθερμα, διότι η θερμοκρασία του νερού είναι στο εύρος 20-35°C. Όλες οι άλλες πηγές χαρακτηρίζονται ως ακρατοπηγές, διότι η θερμοκρασία του νερού είναι μικρότερη των 20°C.

Σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. 3282B/19-09-2017, περί ποιότητας νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας 98/83/EK του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 3ης Νοεμβρίου 1998 όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία (ΕΕ) 2015/1787 (L260, 7.10.2015), για να χαρακτηριστεί ένα νερό πόσιμο, θα πρέπει η συγκέντρωση κάποιων στοιχείων και ιχνοστοιχείων να έχουν χαμηλότερες τιμές από τα ανώτατα όρια που τίθενται. Όλα τα νερά των πηγών, θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως πόσιμα εκτός από το νερό της πηγής Στρόβλες Κρήνη-2 διότι υπερβαίνει το ανώτατο όριο του σιδήρου (200 µg/L). Ακόμη, τα νερά των πηγών που αναμιγνύονται με θαλασσίνο νερό είναι ακατάλληλα για πόση αφού ξεπερνούν τα ανώτατα όρια της Αγωγιμότητας (2500 µS/cm), του νατρίου (200 mg/L) και του χλωρίου (250 mg/L). Όσον αφορά στο λίθιο, δεν υπάρχουν ανώτατα όρια στη συγκέντρωσή του στο πόσιμο νερό, από την Ελληνική νομοθεσία.



Σχήμα 4.1 : Ραβδόγραμμα με τις περιεκτικότητες λιθίου στα μελετηθέντα δείγματα νερού.

Όσον αφορά στην περιεκτικότητα των δειγμάτων νερού σε λίθιο (βλέπε 4.1): Στην πρώτη ομάδα δειγμάτων νερού, από πηγές που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς (μαύρο χρώμα) η συγκέντρωση του λιθίου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα της τάξης των 1-1,5 µg/L. Στη δεύτερη ομάδα δειγμάτων νερού, από πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών (πράσινο χρώμα), η συγκέντρωση του λιθίου είναι λίγο μεγαλύτερη έως παραπλήσια με την ομάδα της Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς, δηλαδή της τάξης των 1,5-2 µg/L. Στην τρίτη ομάδα δειγμάτων νερού, από πηγές που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων (κόκκινο χρώμα) η συγκέντρωση του λιθίου παρουσιάζει αυξημένες τιμές σε σχέση με τις δυο προηγούμενες ομάδες, της τάξης των 3-6 µg/L. Τέλος, στην τελευταία ομάδα δειγμάτων νερού, όπου το νερό των πηγών αναμειγνύεται με το θαλασσινό νερό (μπλε χρώμα) η συγκέντρωση του λιθίου έχει τις μεγαλύτερες τιμές. Το λίθιο εμφανίζεται στο θαλασσινό νερό με συγκέντρωση μεταξύ 0,14 και 0,20 mg / L, ενώ η μέση συγκέντρωση λιθίου σε αυτό ισούται με 0,17 mg / L.) και συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσής του στο δείγμα του νερού.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα διασποράς παρατηρείται ότι υπάρχουν γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ λιθίου και άλλων στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του λιθίου και του ασβεστίου στα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών με παρουσία γύψων και στα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό ενώ αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του λιθίου και του ασβεστίου παρατηρείται στα δείγματα νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός νεογενών σχηματισμών. Ακόμη παρατηρείται θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του λιθίου και διοξειδίου του πυριτίου σε όλα τα μελετηθέντα δείγματα νερού, εκτός των δειγμάτων νερού των πηγών που φιλοξενούνται εντός της Φυλλιτικής- Χαλαζητικής Σειράς. Τέλος, στα δείγματα νερού που αναμειγνύονται με θαλασσίνο νερό, παρατηρείται θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ λιθίου και καλίου.

Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 2, σε όλες τις περιοχές όπου έγιναν οι δειγματοληψίες υπάρχουν εμφανίσεις γύψου. Είναι πιθανόν το λίθιο να συσχετίζεται με αυτές τις εμφανίσεις.

Βιβλιογραφία

1. Anstett, T.F., Krauss, U.H., Ober, J.A., Schmidt, H.W., (1990). International strategic minerals inventory summary report—Lithium. U.S. Geological Survey Circular. 930–I, 28pp.
2. BGS, (2016). Lithium. British Geological Survey - Minerals UK, Nottingham, UK.
3. Bogden, J. & Klevay, L. (2000). Clinical Nutrition of the Essential Trace Elements and Minerals: The Guide for Health Professionals. Springer, New York, USA, 22 pp.
4. Boulegue, J., Fouillac, C., Michard, G., Ouzounian, G., (1977). Geothermal applications of the geochemical study of thermal springs in Pyrenees. Proc. Seminar on Geothermal Energy Brussels. 2, 455–468pp.
5. Demetriades, A., et al., (2012), ‘European Ground Water Geochemistry Using Bottled Water as a Sampling Medium’, Quercia, F. F. and Vidojevic, D. (eds), *Clean Soil and Safe Water*, Springer, Dordrecht, Netherlands, 131–132 pp.
6. Ellis, A. J., Wilson, S. H., (1960). The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system. Sci. 3, 593-617pp.
7. Ellis, A. J., Mahon, W. A. J., (1967). Natural hydrothermal systems and experimental hot water - rock interactions (Part 2). Geochim. Cosmochim. Acta. 28 A, 519–538pp.

8. Evans, R.K., (2014). Critical Metals Handbook. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 230–253 pp.
9. Fouillac C., Michard G., (1981). Sodium-Lithium Ratio In Water Applied To Geothermometry Of Geothermal Reservoirs. *Geothermics*. 10(1), 55–70pp.
10. Garrett, E. D., (2004). Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Elsevier, Oxford, UK, 1 pp.
11. Giotakos O., Nisianakis P., Tsouvelas G., Giakalou V., (2013). Lithium in the Public Water Supply and Suicide Mortality in Greece. *Biol Trace Elem Res*. 156pp, 376–379pp.
12. Hart, A. W., Beumel, F. O., Whaley, P. T., (1973). The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium. Pergamon Press, Oxford, UK, 331–337 pp.
13. Hounslow, A., (1995). Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 54 pp.
14. Hounslow, A., (1995). Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press, New York, USA, 107 pp.
15. Kavanagh, L., Keohane, J., Garcia Cabellos, G., Lloyd, A., Cleary, J., (2018). Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources*. 7, 57pp.
16. Kharaka, Y.K., Lico, M.S., Law, L.M., (1982). Chemical geothermometers applied to formation waters, Gulf of Mexico and California basins. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 66, 588pp.
17. Kharaka Y.K., Mariner R.H., (1989). Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins. Naeser N.D., McCulloh T.H. (eds) *Thermal History of Sedimentary Basins*. Springer, New York, USA, 99–117 pp.
18. Koga, A., (1970). Geochemistry of the waters discharged from drillholes in the Otake and Hatchobaru Areas. *Geothermics Special Issue 2*. 2, 1422–1425pp.
19. Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., Bertau, M., (2017). Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Mater.* 6, 171–179pp.
20. Mohandas, E. and Rajmohan, V., (2007). Lithium use in special populations. *Indian Journal of Psychiatry*. 49(3), 211–218pp.
21. Nicholson, K., (1993). *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 76–78 pp.
22. Notter, D. A., Gauch, M., Widmer, R., Wäger, P., Stamp, A., Zah, R., Althaus, H. J., (2010). Contribution of Li-ion batteries to the environmental impact of electric vehicles. *Environmental Science and Technology*. 44 (17), 6550–6556pp.

23. SQM, (2012). Annual Report 2012 – Principal uses of Lithium. Available at: <http://ir.sqm.com/English/investor-relation/Annual-information/default.aspx> (Accessed: 2 June 2020).
24. Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., Dyer, L., (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*. 130, 170–184pp.
25. U.S. Geological Survey, (2013). Mineral commodity summaries 2013: U.S. Geological Survey, 94–95 pp.
26. U.S. Geological Survey, (2018). Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p.
27. Verdura, T.M., Brunnette, G., Shah, R., (2003). *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance and testing*, vol. 1. ASTM International, West Conshohocken, USA 557–572 pp.
28. Vine, J. D. (1980). Where on Earth is All of the Lithium. U.S. Geol. Survey, Open-File Rept. 80–1234, 107 pp.
29. White, D. E., (1957). Thermal waters of volcanic origin. *Bull of the Geological Society of Amerwa*. 68, 1637–1658pp.
30. WHO, (1996). *Trace elements in human nutrition and health*, first ed. World Health Organisation, Geneva.
31. Yalamanchali, R., (2012). Lithium, an Emerging Environmental Contaminant, Is Mobile in the Soil-Plant System. Ph.D. Thesis, Lincoln University, Lincoln, New Zealand.
32. Αθανασούλης, Κ., Βακαλόπουλος, Π., Ξενάκη, Μ., Περσιάνη, Δ., Τακτικός, Στ. (2009). Περιοδική παρακολούθηση ιαματικών πηγών Ελλάδας. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
33. Θεοδωρίκας Σ. Σ., (2010). Ορυκτολογία Πετρολογία. Ερώδιος, Θεσσαλονίκη, 478 pp.
34. Μουντράκης Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 186-188pp.
35. Μπελιβάνη Δ., (2015). Ιζηματολογική και γεωχημική ανάλυση-Δυναμικό γένεσης υδρογονανθράκων στο νότιο τμήμα της Κεντρικής Κρήτης. Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών, Τμήμα Γεωλογίας.
36. Σαββίδης, Γ. Σ., (2007). Ορυκτολογία. S.G.S., Κοζάνη, Β. 190 -267 pp.