

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Τομέας Μεταλλευτικής Τεχνολογίας
Ερευνητική μονάδα Γεωλογίας
(Τεκτονική-Στρωματογραφία-Γεωλογία
Περιβάλλοντος)



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διερεύνηση κατανομής σεληνίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες
ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης

Μαρτσάκης Ραφαήλ

Εξεταστική επιτροπή

Εμμανουήλ Μανούτσογλου Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος Καθηγητής

Νικόλαος Σπανουδάκης Δρ., ΕΔΙΠ

Χανιά Νοέμβριος 2020

Ευχαριστίες

Με την επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με καθοδήγησαν, με βοήθησαν και μοιράστηκαν τη γνώση και την εμπειρία τους μαζί μου. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου τη παρούσα εργασία. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Νικόλαο Σπανουδάκη, για τη καθοδήγηση, τη προθυμία του να μου παρέχει τη πολύτιμη βοήθεια του, τη κατανόησή του και την άριστη συνεργασία μας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το καθηγητή Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, για την τιμή που μου κάνει να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους μου για τη στήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

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

Περίληψη

Στη εργασία αυτή μελετώνται τα γεωλογικά και υδροχημικά δεδομένα ιστορικά καταγεγραμμένων ιαματικών πηγών της Κρήτης, οι οποίες περιέχουν σελήνιο. Ξεκινώντας από μία σύντομη αναφορά στην χημεία του σεληνίου, στις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες, τις ενώσεις του, γίνεται αναφορά στην προέλευση και την κατανομή του σε ορυκτά, σε πετρώματα, στο έδαφος και στα ύδατα. Η παρουσία του σεληνίου σχετίζεται συνήθως με το θείο, το οποίο και αντικαθιστά σε ορυκτά θειούχων μετάλλων και κατ' επέκταση η σχέση των δύο στοιχείων είναι μεγάλης σημασίας. Όπως προκύπτει από την εκτεταμένη βιβλιογραφία το σελήνιο είναι πολύ σημαντικό για την ανθρώπινη υγεία αλλά και πολύ επιβλαβές σε υπερδοσολογία.

Στην συνέχεια παρατίθενται χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από δείγματα υδάτων ιστορικά καταγεγραμμένων ιαματικών πηγών της Κρήτης (των νομών Χανίων, Ρεθύμνου και Ηρακλείου) καθώς και απεικονιστικά διαγράμματα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με καθορισμένα όρια στις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2009/54/EK), *‘για τον καθορισμό των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων’* συγκεκριμένων στοιχείων και των ενδείξεων για την επισήμανση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών. Επιπλέον έγινε σύγκριση των μετρήσεων των κύριων στοιχείων καθώς και των ιχνοστοιχείων που μετρήθηκαν στο πεδίο με τα όρια που έχουν τεθεί και πάνω από τα οποία τα ύδατα δεν είναι κατάλληλα για καθημερινή χρήση σύμφωνα με τα στοιχεία του ΦΕΚ (3282/19/10/2017) τεύχος Β' *‘περί ποιότητας νερού ανθρώπινης κατανάλωσης’* και το άρθρο 1 της Οδηγίας 98/83/EK.

Από την παράθεση των φυσικοχημικών παραμέτρων των μελετώμενων υδάτων μεταξύ των άλλων προέκυψε ότι οι πηγές που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται από ψυχρές έως υπόθερμες (13.5-26 °C), σε σχέση με το pH από όξινες ως αλκαλικές (2.8-8.4) και σε σχέση με τα ολικώς διαλυμένα στερεά (TDS) οι πηγές κατατάσσονται από oligομεταλλικές ως χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα σύμφωνα με το παράρτημα Α (50-480 mg/L), με ελάχιστες εξαιρέσεις στις οποίες οι πηγές βρίσκονται στα κατώτατα όρια των μεταλλικών πηγών (520-580 mg/L).

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του σεληνίου η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του σε πηγές στο νομό Χανίων μετρήθηκε στην πηγή του Αγίου Αντωνίου με τιμή 47.9 μg/L και η μικρότερη ανιχνεύσιμη στην πηγή της Λισσού με τιμή 0.1 μg/L, στον

νομό Ηρακλείου μεγαλύτερη περιεκτικότητα μετρήθηκε στη πηγή/γεώτρηση στο Λέντα με τιμή 116.9 $\mu\text{g/L}$ και η μικρότερη ανιχνεύσιμη στην πηγή του Κρότου με τιμή 1.3 $\mu\text{g/L}$ και στο νομό Ρεθύμνου η μεγαλύτερη περιεκτικότητα μετρήθηκε στην πηγή Κάστελλος με τιμή 0.6 $\mu\text{g/L}$ και η μικρότερη ανιχνεύσιμη στην πηγή Αρολίθι με τιμή 0.1 $\mu\text{g/L}$. Η ερμηνεία της κατανομής των τιμών αυτών στηρίχθηκε στην μελέτη του γεωλογικού υποβάθρου των περιοχών που φιλοξενούν τους υδροφόρους ορίζοντες που εκφορτίζουν οι πηγές που μελετήθηκαν.

Abstract

In this paper are studied the geological and hydrochemical data of historically recorded thermal springs of Crete, which contain selenium. Starting from a brief reference to the chemistry of selenium, its redox properties, its compounds and also reference is made to its origin and distribution in minerals, rocks, soil and water. The presence of selenium is usually associated with sulfur, which replaces in sulfide metals minerals, and therefore the relationship between the two elements is of great importance. According to the extensive literature, selenium is very important for human health but also very harmful in overdose. Also are listed illustrative diagrams and the chemical analyzes of main elements and trace elements from water samples of historically recorded thermal springs of Crete (of Chania, Rethymno and Heraklion). The results were compared with the limits set in the European Union directives of specific elements and indications for the labeling of natural mineral water constituents. In addition, was made a comparison of the measurements of the main elements as well as the trace elements measured in the field with the limits that have been set and above them the waters are not suitable for daily use according to the data of the Government Gazette (3282/19/10/2017) "on the quality of water for human consumption" and Article 1 of Directive 98/83 / EC. From the citation of the physicochemical parameters of the studied waters, among others, it emerged that the studied springs are characterized from cold to hypothermic (13.5-26 °C), in relation to the pH from acidic to alkaline (2.8-8.4) and in relation to the (TDS) springs are classified from oligometallic to low salt according to Annex A (50-480 mg/L), with a few exceptions where the springs are at the lower limits of metal springs (520-580 mg /L). Regarding the selenium content, the highest selenium content in springs in the prefecture of Chania was measured at the spring of Agios Antonios with a value of 47.9 µg/L and the lowest detectable in the spring of Lisos with a value of 0.1 µg / L, in the prefecture of Heraklion the highest content was measured at the spring / drilling in Lenta with a value of 116.9 µg/L and the smallest detectable at the spring of Krotos with a value of 1.3 µg/L and in the prefecture of Rethymno the highest content was measured at the spring of Kastellos with a value of 0.6 µg/L and the smallest detectable at the spring of Arolithi with a value of 0.1 µg/L. The interpretation of the distribution of these values was based on the study of the geological background of the areas that host the aquifers discharged by the studied springs.

Περιεχόμενα

Διερεύνηση κατανομής σεληνίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης.....	1
Περίληψη.....	4
Abstract.....	6
Εισαγωγή.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΤΟ ΣΕΛΗΝΙΟ	15
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά	15
1.2 Κοιτάσματα σεληνίου ανά τον κόσμο	16
1.3 Σελήνιο και θείο.....	19
1.4 S/Se αναλογία σε πετρώματα και ιζήματα.....	19
1.5 Ορυκτολογία και ορυκτά σεληνίου.....	21
1.6 Το σελήνιο στα πετρώματα.....	22
1.7 Ο ρόλος της αποσάθρωσης στον εμπλουτισμό των εδαφών σε σελήνιο.	23
1.8 Σελήνιο στο έδαφος και σε φυτά	25
1.8.1 Έδαφος	25
1.8.2 Φυτά.....	28
1.9 Το σελήνιο στο περιβάλλον	29
1.9.1 Αέρας	29
1.9.2 Τροφή	29
1.9.2 Νερό	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ	31
2.1 Οργανική χημεία σεληνίου	31
2.2 Αναγωγές σεληνίου	31
2.3 Ανομοιογενή Αναγωγή.....	32
2.4 Αφομοιωτική Αναγωγή.....	32
2.5 Οξειδωση.....	32
2.6 Μικροβιακός μετασχηματισμός του σεληνίου	33
2.7 Ενώσεις Σεληνίου	33
2.8 Πρακτικές πτυχές	34
2.8.1 Αναλυτικές μέθοδοι και ανιχνευσιμότητα	34
2.8.3 Χρήσεις σεληνίου.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ	36
3.1 Γενικές ιατρικές πληροφορίες.....	36
3.2 Κινητικότητα και μεταβολισμός.....	36
3.4 Αρνητικές επιδράσεις -.....	37

3.5 Ανοσοποιητική λειτουργία.....	38
3.6 Ιογενείς λοιμώξεις - AIDS.....	38
3.7 Διάθεση.....	39
3.8 Λειτουργία του θυρεοειδούς.....	39
3.9 Οξειδωτικό στρες ή φλεγμονώδεις καταστάσεις.....	39
3.10 Επίπεδα πρόσληψης και ασφάλεια	39
3.10.1 Ανεπαρκή επίπεδα πρόσληψης.....	39
3.10.2 Υπερβολικά επίπεδα πρόσληψης.....	40
3.10.3 Συνιστώμενη πρόσληψη.....	41
3.10.4 Συμβολή του πόσιμου νερού στη λήψη σεληνίου.....	42
3.10.5 Περιεκτικότητα του σεληνίου στα ύδατα του Ελλαδικού χώρου.....	42
3.10.6 Προσωρινή κατευθυντήρια τιμή.....	45
3.10 Επιπτώσεις σε εργαστηριακά ζώα.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ4 -ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΠΟΥ ΕΚΦΟΡΤΙΖΟΥΝ ΟΙ ΠΗΓΕΣ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ	48
4.1 Γεωλογία της Κρήτης	48
4.2 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής Τεμένια.....	49
4.3 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής του Αγίου Αντωνίου	50
4.4 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής της Λισσού	51
4.5 Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχή του Λέντα	52
4.6 Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχή του Ξινονέρου	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ, ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.	55
5.1 Περιγραφή διαδικασίας δειγματοληψίας και επιτόπιων μετρήσεων.	55
5.2 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ.....	66
5.2.1 Πηγή Λέντα	66
5.2.2 Πηγή Κρότου	68
5.3 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ	70
5.3.1 Πηγή Αγίου Αντωνίου	70
5.3.2 Πηγή Ξινονέρου	71
5.3.3 Πηγή Τεμενίων	74
5.3.4 Πηγή Λισσού.....	76
5.4 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΡΕΘΥΜΝΟΥ.....	79
5.4.1 Πηγή στο Αρολίθι.....	79
5.4.2 Πηγή Άνω Βαλσαμονέρου.....	80
5.4.3 Πηγή Κάστελλος.....	82

5.4.4 Πηγή Αγαλιανός.....	84
5.4.5 Πηγή Σύρικα	86
5.5 Ιοντικοί λόγοι	87
5.5.1 Λόγος Mg/Ca	87
5.5.2 Λόγος Cl/SO ₄	88
5.5.3 Λόγος Na/K.....	88
5.5.4 Λόγος (Ca+Mg)/(K+Na).....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	93
6.1 Γενικά χαρακτηριστικά πηγών	93
6.2 Προέλευση του σεληνίου στις πηγές ενδιαφέροντος.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	98
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107
Διεθνής.....	107
Ελληνική.....	115

Εισαγωγή

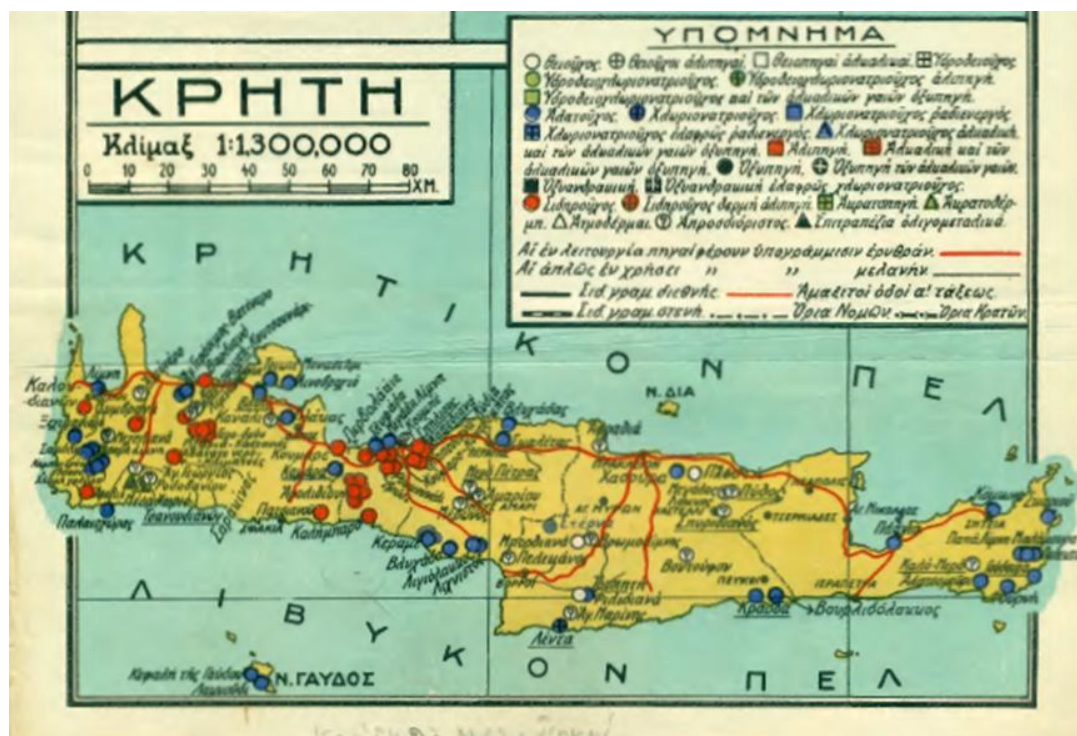
Στα πλαίσια των εκπαιδευτικών και ερευνητικών δραστηριοτήτων του εργαστηρίου Γεωλογίας της Σχολής ΜΗΧ.Ο.Π. στο Πολυτεχνείου Κρήτης διεξάγεται έρευνα για την προσέγγιση των χημικών τους ιδιοτήτων σε σχέση με το γεωλογικό υπόβαθρό που τις φιλοξενεί σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Κρήτης (Λέκκας, 1938). Σύμφωνα με το βιβλίο του 'Αι 750 μεταλλικαί πηγαί της Ελλάδος', στην Κρήτη αναφέρονται συνολικά 101 πηγές (σχήμα 1), 39 εκ των οποίων χρησιμοποιούνταν την χρονική περίοδο που αυτό εκδόθηκε. Στο ίδιο βιβλίο αναδείχθηκε επίσης ότι υπάρχουν και κάποιες *‘πηγές τελείως διαφορετικής σύστασης η ερμηνεία των οποίων θα είναι πολύτιμη’*. Όπως επίσης αναφέρει ο Λέκκας η Κρήτη δεν φημίζεται για τις ιαματικές της πηγές και αυτό συμβαίνει διότι *‘δεν έχει θερμές πηγές αλλά αρκετές ψυχρές και μεταλλικές’*.

Σε ποιο πρόσφατες έρευνες του ΙΓΜΕ και συγκεκριμένα στο τεύχος *‘Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδας, I, ‘Αιγαίο πέλαγος’* καταγράφονται 4 θερμομεταλλικές πηγές στη Κρήτη (Γκιώνη Σταυροπούλου 1983) και σε ακόμα ποιο πρόσφατες έρευνες του ΙΓΜΕ που πραγματοποιήθηκε το 2009 στα πλαίσια του Γ’ Κοινοτικού Πλαισίου στήριξης (Γ’ ΚΠΣ, 2004 - 2009), **η Κρήτη δεν λήφθηκε υπόψη λόγω μειωμένου ενδιαφέροντος και μικρού αριθμού ιαματικών πηγών** (Αθανασούλη et al. 2009). Το παραπάνω έρχεται σε συμφωνία με τις υπολογισμένες τιμές ροής θερμότητας από το ΙΓΜΕ στο εξωτερικό τμήμα του τόξου του Αιγαίου πελάγους στο Ιόνιο πέλαγος και στη Δυτική Ελλάδα οι οποίες είναι χαμηλές, σε αντίθεση με τις τιμές κατά μήκος του ενεργού ηφαιστειακού τόξου οι οποίες ξεπερνούν την παγκόσμια μέση τιμή (Σχήμα 3).

Η προέλευση των πηγών σχετίζεται με μετεωρικά επιφανειακά νερά τα οποία κατεισδύουν μέσω ρηγμάτων, ρωγμών, ασυνεχειών κλπ. και στην διαδρομή τους διαλύουν διάφορα ορυκτά. Έπειτα τα νερά αυτά αναδύονται ξανά στην επιφάνεια με διάφορους μηχανισμούς ενώ η θερμοκρασία που αποκτούν σχετίζεται με το βάθος στο οποίο έχουν φτάσει (Γκιώνη Σταυροπούλου 1983).

Σήμερα, σχεδόν όλες οι πηγές που έχουν καταγραφεί από τον Λέκκα στην Κρήτη είναι ανεκμετάλλευτες και η αξιοποίηση τους θα μπορούσε να έχει μεγάλη σημασία. Ο χαρακτηρισμός των πηγών αυτών καθώς και η ιστορική χρησιμότητα που μπορεί να είχαν κάποιες από αυτές, για ιατρικούς και άλλους λόγους στο παρελθόν αναδεικνύει την αξία της χρησιμότητας που θα μπορούσαν να έχουν

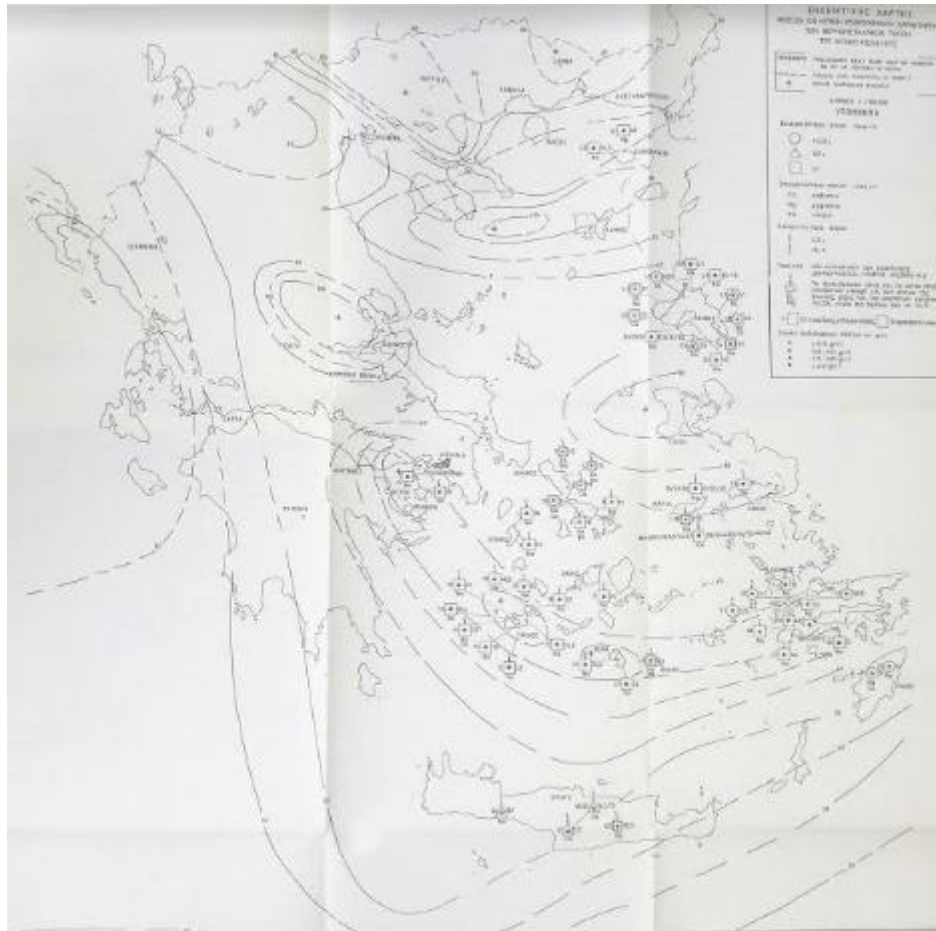
σήμερα. Στο σχήμα 1 παρατίθεται ο χάρτης της Κρήτης με υπόμνημα χαρακτηρισμού καθώς και τις τοποθεσίες των πηγών από το βιβλίο του Λέκκα, ενώ στο σχήμα 3 φαίνεται εικόνα μέρους της Κρήτης όπου σημειώνονται οι θέσεις των πηγών που μελετήθηκαν.



Σχήμα 1 Χάρτης της Κρήτης με τις τοποθεσίες των πηγών και υπόμνημα χαρακτηρισμού (από Λέκκα, 1938).

Στην εργασία αυτή αναδεικνύεται επίσης η μεγάλη σημασία του σεληνίου. Στις επιλεγμένες πηγές της δυτικής για τις οποίες έγινε η μελέτη υπάρχει σεληνίο και αυτές συγκρίνονται με επίσης σεληνιούχες πηγές του Ηρακλείου. Οι συγκεντρώσεις Se στο νερό είναι γενικά πολύ χαμηλές και σπάνια υπερβαίνουν το όριο ασφαλείας του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας των 10 $\mu\text{g/L}$. Το σεληνίο έχει ταξινομηθεί ως ιχνοστοιχείο διότι η αφθονία του στο γήινο φλοιό είναι χαμηλή (0,05-0,09mg/kg, Taylor and McLennan 1985). Το μεγαλύτερο μέρος του σεληνίου αντικαθιστά το θείο σεθειούχα ορυκτά. Το ιχνοστοιχείο αυτό μπορεί να έχει, στην κατάλληλη δοσολογία, πολύ σημαντικό ρόλο στην υγεία και γίνεται λόγος ακόμα και για την ενδεχόμενη αντικαρκινική του δράση. Η δοσολογία στην οποία είναι ευεργετικό για την υγεία έχει μικρή απόκλιση από εκείνη για την οποία γίνεται επιβλαβές, άρα τα σαφή επίπεδα πρόσληψης που έχουν οριστεί είναι σημαντικά. Για τους παραπάνω λόγους μελετώνται οι πηγές προέλευσής του στο οικοσύστημα και κατ' επέκταση

στην διατροφή του ανθρώπου. Επιπλέον γίνεται αναφορά για την κατανομή του σε εδάφη, πετρώματα, στα ύδατα, για τη χημική του συμπεριφορά και για τα ορυκτά του τα οποία περιέχουν σελήνιο. Τέλος θα βγουν κάποια συμπεράσματα σχετικά με την προέλευση του σεληνίου στις πηγές ενδιαφέροντος.



Σχήμα 2. Χάρτης ροής θερμότητας, θέσεως και κύριων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των θερμομεταλλικών πηγών Αιγαίου πελάγους (από Γκιώνη Σταυροπούλου, 1983).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΤΟ ΣΕΛΗΝΙΟ

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Το σελήνιο ταξινομείται ως μεταλλοειδές και έχει ιδιότητες τόσο μεταλλικού όσο και μη μεταλλικού στοιχείου. Ο ατομικός αριθμός σεληνίου είναι 34 και το ατομικό του βάρος είναι 78,96. Στον πίνακα 1.1 παρατίθενται κάποια γενικά χαρακτηριστικά του. Στον περιοδικό πίνακα, το σελήνιο ανήκει στην τέταρτη ομάδα του περιοδικού πίνακα και βρίσκεται μεταξύ του θείου και του τελλουρίου και είναι στενά συνδεδεμένο με αυτά τα στοιχεία σε ορισμένες πτυχές της γεωχημικής συμπεριφοράς του. Το σελήνιο είναι ένα στοιχείο χαλκόφυλο και έχει υψηλή συγγένεια με το θείο. Λόγω αυτής της ομοιότητας, στη μορφή και τα συστατικά, έχουν πολλές βιολογικές αλληλεπιδράσεις (Adriano, 2001). Η αφθονία του Se στο φλοιό της γης κυμαίνεται από 0,05 έως 0,09 mg/kg, περίπου 1/6000 σε σχέση με το θείο και 1/50 με το αρσενικό. Περίπου 50 μέταλλα σεληνίου, είναι γνωστά λόγω της ομοιότητας του Se με το S. Το Se συνηθίζεται να συνδέεται με σουλφίδια βαρέων μετάλλων (π.χ. Ag, Cu, Pb, Hg, Ni) και εμφανίζεται στο κρυσταλλικό πλέγμα είτε ως σεληνίδιο είτε ως υποκατάστατο ιόν για το S (Malisa, 2001).

Πίνακας 1.1. Φυσικές ιδιότητες του σεληνίου (τροποποιημένος από Selinus et al. 2013) .

Όνομα στοιχείου	Σελήνιο
Χημικό σύμβολο:	Se
Ατομικός αριθμός:	34
Ατομική μάζα:	78,96
Πυκνότητα:	4,808 kg/m ³
Σημείο τήξης:	220 C
Σημείο ζέσης:	685 C
Πίεση ατμών:	1 mmHg @ 356 C
Φυσικά ισότοπα	Αφθονία

⁷⁴ Se	0,87%
⁷⁶ Se	9,02%
⁷⁷ Se	7,58%
⁷⁸ Se	23,52%
⁸⁰ Se	49,82%
⁸² Se	9,19%

Η γενική γεωχημεία του σεληνίου είναι πολύπλοκη λόγω των πολλών καταστάσεων οξείδωσης του. Ως εκ τούτου, το σελήνιο βρίσκεται σε μια σειρά φυσικών σχηματισμών, με κύριες πηγές την αποσάθρωση των πετρωμάτων, τις ηφαιστειακές εκπομπές και τις εναποθέσεις θειούχων μετάλλων. Οι καταστάσεις οξείδωσης που εμφανίζει το σελήνιο είναι -2, 0, + 4 και +6 (πίνακας 1.2). Ανάλογα με την κατάσταση οξείδωσης του σεληνίου, οι ενώσεις που σχηματίζει ονομάζονται σεληνιούχες (-2), σεληνιώδεις (+4) και σεληνικές (+6).

Πίνακας 1.2. Οξειδωτικές καταστάσεις σεληνίου τροποποιημένος από Selinus et al. (2013) pp.376).

Οξειδωτική Κατάσταση	Χημικές μορφές
Se ²⁻	Σεληνιούχο (Se ²⁻ , HSe, H ₂ Se _{aq})
Se ⁰	Στοιχειακό σελήνιο (Se ⁰)
Se ⁴⁺	Σεληνιώδεις (SeO ₃ ²⁻ , HSeO ₃ ⁻ , H ₂ SeO _{3aq})
Se ⁶⁺	Σεληνικό (SeO ₄ ²⁻ , HSeO ₄ ²⁻ , H ₂ SeO _{4aq})
Οργανικό Se	Σεληνομεθειονίνη, σεληνοκυστεΐνη

1.2 Κοιτάσματα σεληνίου ανά τον κόσμο

Το σελήνιο εμφανίζεται σε κοιτάσματα μετάλλων κυρίως σε υδροθερμικά κοιτάσματα βασικών θειούχων μεταλλευμάτων που δημιουργήθηκαν σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και βάθους. Εμφανίζεται σε κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού τύπου “διάσπαρτου μεταλλεύματος”, σε φλέβες και κοιτάσματα αντικατάστασης χαλκού, σε κοιτάσματα θειούχων ορυκτών όπως του σιδηροπυρίτη, του χαλκοπυρίτη, του σφαλερίτη, του γαληνίτη, του μαρκασίτη και του αρσενοπυρίτη, κοιτάσματα με δίκτυο φλεβών σουλφιδίων χαλκού-μόλυβδου, σε επιθερμικές φλέβες αργύρου-

χρυσού, σε κοιτάσματα υδραργύρου αντιμονίου. Παρουσιάζεται επίσης, σε ηφαιστειακούς τόφους, κοιτάσματα φωσφορικών αλάτων, ιζηματογενή μεταλλεύματα σιδήρου και τέλος είναι παρόν σε σχιστές αργίλους και άλλα ιζηματογενή πετρώματα. Στις Δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες οι σχηματισμοί που φέρουν την μεγαλύτερη ποσότητα σε σελήνιο είναι οι σχιστοί άργιλοι και ψαμμίτες του μεγαλύτερου μέρους του Κρητιδικού, όπως επίσης και συγκεκριμένοι σχηματισμοί του Πέρμιου, Τριαδικού, Ιουρασικού και του Τεταρτογενούς. Αυτοί βρίσκονται στην Αριζόνα, στο Κολοράντο, στο Κάνσας, στη Μοντάνα, στη Νεμπράσκα, στο Νέο Μεξικό, στη Βόρεια Ντακότα, στην Οκλαχόμα, τη Νότια Ντακότα, το Τέξας, τη Γιούτα, το Αϊντάχο και στο Ουαϊόμινγκ. Το σελήνιο επίσης έχει ανιχνευθεί σε ποσότητες που δεν υπερβαίνουν τα μερικά εκατοστά τοις εκατό στα περισσότερα μεγάλα κοιτάσματα χαλκού στον κόσμο, συμπεριλαμβανομένων των κοιτασμάτων τύπου ‘διάσπαρτου μεταλλεύματος’ των Ray και Morenci (Αριζόνα), του Ely (Νεβαδα), του Μπίνγκχαμ (Γιούτα), του Chino (Νέο Μεξικό) και της Cananea (Μεξικό) καθώς ακόμα στα κοιτάσματα αντικατάστασης και κοιτάσματα πλέγματος φλεβών του Butte (Μοντάνα), το Cerro de Pasco (Περού), τη Βόρεια Ροδεσία και το Βελγικό Κονγκό. Ορισμένα από τα πιο γνωστά θειούχα κοιτάσματα τα οποία φέρουν σελήνιο είναι στο Rio Tinto της Ισπανίας στο όρος Lyell, της Τασμανίας, το όρος Isa της Αυστραλίας (Queensland), το Boliden της Σουηδίας και αλλού. Τα κοιτάσματα φωσφορικών πετρωμάτων, ειδικά αυτά που περιέχουν σιδηροπυρίτη και μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού, είναι μεταξύ των πιο γνωστών ιζηματογενών πετρωμάτων. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα φωσφορικά πετρώματα από το σχηματισμό Phosphoria στο Wyoming περιέχουν έως και 300 ppm σεληνίου και η βαναδιούχος σχιστή άργιλος στο σχηματισμό αυτό μπορεί τοπικά να περιέχει μέχρι και 1500 ppm σελήνιο. Το σκουρόχρωμο φωσφορικό πέτρωμα στις Δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά, το "μπλε πέτρωμα" του Τενεσί, τα φωσφορικά της Νότιας Καρολίνας και τα φωσφορικά από την Αφρική και την Παλαιστίνη περιέχουν ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες σεληνίου. Στους σχηματισμούς γαιάνθρακα της Αγγλίας και του Βελγίου, έχει βρεθεί σελήνιο όπου πιστεύεται ότι βρίσκεται σε σύνδεση με φλεβίδια σιδηροπυρίτη.

Πίνακας 1.3. Συγκεντρώσεις σεληνίου σε εδάφη πετρώματα και στο πόσιμο νερό.
(Τροποποιημένος από Selinus et al. (2013) pp.377).

Υλικό	Συνολικό Se(mg/kg)
Φλοιός γης	0.05
Πυριγενή πετρώματα (γενικά)	0.35
Υπερβασικά	0.05
Βασικά	0.05
Γρανίτης	0.01–0.05
Ηφαιστειακά πετρώματα	0.35
Τόφοι	9.15
Ασβεστόλιθοι	0.03–0.08
Ψαμμίτες	<0.05
Άργιλοι	0.05–0.06
Πετρέλαιο	0.01–1.4
Εδάφη:	
Παγκοσμίως	0.4
Ελλάδα, ανεπάρκεια σεληνίου	0.05–0.10
Ελλάδα, επάρκεια σεληνίου	>0.2
Νερό μg/L-1	0.02
Πόσιμο νερό παγκοσμίως μg/L	0.21
Πόσιμο νερό Ελλάδας	0.05–0.700

1.3 Σελήνιο και θείο

Οι ατομικές ακτίνες του σεληνίου και του θείου είναι τόσο παρόμοιες ώστε το σελήνιο όπως προαναφέρθηκε αντικαθιστά το θείο. Η αντικατάσταση γίνεται πιο εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις χαμηλές. Το σελήνιο επίσης συνοδεύει το θείο, σε ορισμένα θειικά κοιτάσματα ηφαιστειακών πετρωμάτων. Η στενή σχέση μεταξύ των δύο στοιχείων στα πρωτογενή μεταλλεύματα και δεν συνεχίζεται κατά τη διάρκεια του κύκλου της αποσάθρωσης και της έκπλυσης. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτείται ένα αρκετά υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης για την οξείδωση των σεληνιδίων σε σεληνικά παρά για την οξείδωση των θειούχων σε θειικά άλατα. Το χαμηλό δυναμικό οξείδωσης κάτω από το οποίο λαμβάνει χώρα συνήθως η αποσάθρωση δεν επαρκεί για να σχηματιστούν σεληνικά. Συνήθως σχηματίζονται μόνο σεληνιώδη τα οποία απομακρύνονται εύκολα από το διάλυμα με αναγωγή ή απορρόφηση. Από το σελήνιο που μεταφέρεται στο θαλασσίνο νερό μόνο μια μικρή ποσότητα παραμένει στο διάλυμα και ο κύριος όγκος του απομακρύνεται με την οργανική ύλη και τα υδροξείδια σιδήρου, μαγγανίου και τα σουλφίδια του σιδήρου.

1.4 S/Se αναλογία σε πετρώματα και ιζήματα

Το θείο και το σελήνιο είναι άνισα κατανεμημένα σε πετρώματα και ιζήματα, αλλά οι διαφορές στη συμπεριφορά τους δημιουργούν χαρακτηριστικές τάσεις στην μεταξύ τους αναλογία. Έτσι, η αναλογία αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διασαφηνίσει την προέλευση των πετρωμάτων, των μεταλλευμάτων και των ιζημάτων.

Τα περισσότερα πετρώματα του φλοιού έχουν λόγο S/Se της τάξεως των 3.000-10.000. Στα πυριγενή πετρώματα ο λόγος είναι περίπου 12.000 στην αρχή της κρυστάλλωσης του μάγματος και μειώνεται κατά τη διαφοροποίηση σε 7.300 στους γάββρους, 5.000 στα ενδιάμεσα πετρώματα και 3.000 στους γρανίτες. Στους γρανίτες ο λόγος μπορεί να είναι υψηλός (85.000) ή χαμηλός (3.400) ανάλογα με το αν το σελήνιο ήταν σε θέση να διαφύγει στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Ο λόγος είναι υψηλός σε μεταμορφωμένους γρανίτες και σε γρανίτες που σχηματίστηκαν βαθιά στον φλοιό και χαμηλός σε γρανίτες, σε μικρά γρανιτοειδή σώματα και φλέβες, στα οποία το σελήνιο έχει εμπλουτιστεί από μεταμορφωμένα

πετρώματα ξενιστών ή κρυσταλλοποιημένο μάγμα. Στα υδροθερμικά μεταλλεύματα, τιμές όπως 200 και ακόμη χαμηλότερες είναι χαρακτηριστικές. Στα φλεβικά πετρώματα ο λόγος κυμαίνεται μεταξύ πλουτώνιων και ηφαιστειακών πετρωμάτων. Στα ηφαιστειακά πυριγενή πετρώματα και στα ιζήματα ο λόγος ποικίλλει ανάλογα με το πόσο καλά διαφεύγει το θείο και το σελήνιο μέσω διαδικασιών οξειδωσης, απαερίωσης ή διάλυσης. Φαίνεται όμως να είναι χαμηλότερος σε βασικά (900) και σε όξινα (1.600) ηφαιστειακά πετρώματα. Ο Erzinger (1981) καταγράφει υψηλότερες αναλογίες (περίπου 7.000) για τους βασάλτες και άλλα ηφαιστειακά πετρώματα. Ο μέσος λόγος S/Se στα ηφαιστειακά πετρώματα και τα ιζήματα είναι 2.000. Στον κύκλο ιζηματογένεσης, το θείο και το σελήνιο διαχωρίζονται μέσω οξειδωσης. Ο λόγος S/Se είναι εξαιρετικά υψηλός στα εβαποριτικά ιζήματα (γύψος: 1×10^7 , Kraynov et al., 1983) και στο θαλασσινό νερό (Measures και Burton, 1980) διότι το σελήνιο αποδεσμεύεται λόγω παρουσίας των αργίλων και την οργανική ύλη και μεταφέρεται στα ιζήματα (Measures and Burton, 1980). Η αναλογία σε αργιλώδη και οργανικά ιζήματα είναι 1.000-10.000, στο πετρέλαιο 8.200-50.000, στους γαιάνθρακες 3.500 ενώ σε σκόνη που συλλέχτηκε από παγετώνες στη Γροιλανδία και την Ανταρκτική, 2.200–6.900 (Weiss et al., 1971). Ο υψηλός λόγος (50.000) που βρέθηκε σε ακατέργαστο πετρέλαιο από τη Γερμανία (Ellrich et al., 1985) δείχνει ότι κατά τη διαγένεση των ιζημάτων πλούσιων σε πετρέλαιο, το σελήνιο εμπλουτίστηκε πιθανώς στα ιζήματα αργίλου και το θείο στο αργό πετρέλαιο. Η αναλογία S/Se που βρέθηκε στα οργανικά ιζήματα είναι παρόμοια με εκείνη των ανθρακοφόρων σχιστόλιθων του Προκάμβριου (2.700-22.000, Koljonen, 1975a). Η αναλογία σε αυτούς του σχιστόλιθους είναι η χαμηλότερη μέσα και κοντά σε ηφαιστειακές αποθέσεις μεταλλευμάτων (περίπου 2.000-3.000, στα κοιτάσματα χαλκού Outokumpu), αυξάνεται στους πλούσιους σε χαλαζία και αστρίους σχιστόλιθους (32.000) και είναι πολύ υψηλές στους γνεύσιους (52.000). Αυτό δείχνει ότι τα πετρώματα χάνουν περισσότερο σελήνιο από το θείο κατά τη διάρκεια του μεταμορφισμού. Η αναλογία στα ιζήματα εξαρτάται από την αφθονία του σεληνίου κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης, καθώς τις περισσότερες φορές υπάρχει περίπου η ίδια ποσότητα θείου, η οποία μπορεί να δεσμευθεί από τα ιζήματα. Στις ενδογενείς διεργασίες το σελήνιο μεταναστεύει ταχύτερα από το θείο, αλλά σε εξωγενείς διεργασίες, πολύ πιο αργά. Οι Kraynov et al., (1983) μελέτησαν τα υπόγεια ύδατα στην ΕΣΣΔ και διαπίστωσαν ότι ο μέσος λόγος S/Se είναι υψηλότερος στο νερό από ό, τι στα πετρώματα. Στις περιοχές όπου το σελήνιο οξειδώνεται σε σεληνιώδες και

διαλύεται (π.χ. αλκαλικές περιοχές και όπου επικρατούν ασβεστόλιθοι), απορροφάται ως θρεπτική ουσία από οργανισμούς και συνδέεται με πλούσια σε οργανικά απορρίμματα και ιζήματα. Αλλά ακόμη και σε αυτό το οξειδωτικό περιβάλλον, το σελήνιο δεν μεταναστεύει τόσο γρήγορα όσο το θείο και ο λόγος S/Se είναι χαμηλότερος, στα ιζήματα από ό, τι στο διάλυμα. Το ίδιο πρότυπο συμπεριφοράς όπως και στα πετρώματα, βρέθηκε για το θείο και το σελήνιο στα σουλφίδια. Ο λόγος S/Se είναι υψηλός (50.000-100.000) στους σιδηροπυρίτες που σχηματίζονται κατά τη διαγένεση ιζηματογενών πετρωμάτων και χαμηλός σε μαγματικά και ηφαιστειογενή σουλφίδια (βλέπε επίσης, Tischendorf, 1966, Koljonen, 1975a, Paterson et al. 1984). Η αναλογία S/Se είναι χαμηλή σε ηφαιστειακές περιοχές και σε οργανικά, αργιλώδη και πλούσια σε σίδηρο ιζήματα και υψηλή σε πρώιμες μαγματικές διαφοροποιήσεις, ισχυρά μεταμορφωμένα πετρώματα και ιζήματα που αποτελούνται από ανθεκτικά ορυκτά όπως ο χαλαζίας και οι άστριοι. Η αναλογία αυξάνεται με την απόσταση από τις ηφαιστειακές περιοχές και είναι πολύ υψηλός σε εβαποριτικά ιζήματα που έχουν σχηματιστεί από το θαλασσινό νερό, επειδή αυτά έχουν υποστεί πολύ λεπτομερή γεωχημική διαφοροποίηση.

1.5 Ορυκτολογία και ορυκτά σεληνίου

Το σελήνιο εμφανίζεται στη φύση σε κρυσταλλική και άμορφη στοιχειακή μορφή, σε στερεό διάλυμα με τελλούριο και θείο και σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα ως σεληνίδια, σουλφίδια, σεληνιώδη και σεληνικά, σε πολλά ανόργανα σουλφίδια και θειοαρσενικούχα. Όταν τα θειούχα ορυκτά είναι ασταθή σχηματίζονται σεληνιούχα ορυκτά (Tischendorf, 1966). Το θείο σε φυσικές συνθήκες σχηματίζει ενώσεις με 40 στοιχεία ενώ το σελήνιο, σχηματίζει ενώσεις με λίγα και μάλιστα με υψηλό ατομικό αριθμό όπως Pb, Pt, Hg, Bi, As, Ni, Cu, Co, Fe, Zn . Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται 4 πίνακες ενώσεων, οι οποίες υπάρχουν στη φύση και περιέχουν σελήνιο. Ο πρώτος κατάλογος περιέχει ορυκτά που επικυρώθηκαν από το International Mineralogical Association (IMA). Τα ορυκτά σε αυτούς τους πίνακες υποδιαιρούνται σε: Οξειδία, Σεληνικά, Σεληνίδια και Σεληνιώδη. Εντός κάθε υποομάδας τα ορυκτά παρουσιάζονται με αλφαβητική σειρά σύμφωνα με τα ονόματα που τους έχουν αποδοθεί. Είναι ταξινομημένα με αλφαβητική σειρά σύμφωνα με τους χημικούς τους τύπους, οι οποίοι αντιστοιχούν σε μία συγκεκριμένη φάση. Ορυκτά και ποικιλίες

ορυκτών που περιέχουν σελήνιο και αυτό είναι παρόν ως ισομορφικό μίγμα (1 έως 2% μάζας) δεν λαμβάνονται υπόψη (Åke OLIN *et al.* 2005).

1.6 Το σελήνιο στα πετρώματα

Η πιο σημαντική φυσική πηγή σεληνίου στο περιβάλλον είναι τα πετρώματα στην επιφάνεια του πλανήτη. Η μέση συγκέντρωσή του στα μαγματικά πετρώματα όπως οι γρανίτες, σπάνια υπερβαίνει την τιμή (0,05–0,09mg/kg Taylor and McLennan 1985). Οι σχέσεις με τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι περίπλοκες. Τα ηφαίστεια είναι μια σημαντική πηγή σεληνίου στο περιβάλλον και εκτιμάται ότι κατά τη διάρκεια της ιστορίας της Γης, από τις ηφαιστειακές εκρήξεις προέρχεται το $0,1\text{g/cm}^2$ σεληνίου της επιφάνειας της Γης. Η τέφρα και τα αέρια που συνδέονται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα μπορούν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες σεληνίου, 6–15 mg/kg. Επειδή το σελήνιο κατά τη διάρκεια της ηφαιστειακής δραστηριότητας διαφεύγει υπό τη μορφή αερίων υψηλής θερμοκρασίας, οι συγκεντρώσεις σεληνίου που παραμένουν στα ηφαιστειακά πετρώματα, όπως οι βασάλτες και οι ρυόλιθοι, είναι συνήθως πολύ χαμηλές (Fleming 1980, Jacobs 1989, Nriagu 1989, Neal 1995). Σε γενικές γραμμές, τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σεληνίου από τα πυριγενή πετρώματα, αλλά παρόλα αυτά τα επίπεδα στους περισσότερους ασβεστόλιθους και τους ψαμμίτες σπανίως υπερβαίνουν τα 0,1 mg/kg (Neal 1995). Δεδομένου ότι αυτά τα πετρώματα αντιπροσωπεύουν την πλειονότητα των πετρωμάτων της επιφάνειας της Γης, θα πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι τα περιβάλλοντα με μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου είναι πολύ πιο διαδεδομένα από τα αυτά με μεγάλες ποσότητες που τα καθιστούν τοξικά. Εξαιρέσεις από τις γενικά χαμηλές συγκεντρώσεις συμβαίνουν, σε συγκεκριμένους τύπους ιζηματογενών πετρωμάτων και αποθέσεων. Το σελήνιο συσχετίζεται συχνά με αργίλους στα ιζήματα και βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε πετρώματα όπως οι σχιστοί άργιλοι (0,06 mg/kg) σε σχέση με τους ασβεστόλιθους ή τους ψαμμίτες. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (300 mg/kg) σεληνίου που έχουν αναφερθεί σε μερικά φωσφορικά πετρώματα και πιθανόν να αντικατοπτρίζουν ομοιότητες μεταξύ των PO_4^{3-} και SeO_4^{2-} , οργανικής προέλευσης (Fleming 1980 · Jacobs 1989 · Nriagu 1989 · Neal 1995). Οι συγκεντρώσεις σεληνίου στους γαιάνθρακες και σε άλλα πλούσια σε οργανικά κοιτάσματα, μπορεί να είναι υψηλές σε σχέση με άλλους τύπους πετρωμάτων και τυπικά κυμαίνονται από 1 έως 20mg/kg (αν και έχουν αναφερθεί

τιμές πάνω από 600 mg/kg σε μερικούς μαύρους σχιστούς αργίλους) όπου το σελήνιο εμφανίζεται υπο τη μορφή ενώσεων οργανικού σεληνίου, χηλικών ενώσεων ή σα προσροφημένο στοιχείο (Jacobs 1989). Το σελήνιο έχει χρησιμοποιηθεί ως ιχνηλάτης για τον χρυσό και άλλα πολύτιμα μέταλλα (Boyle 1979). Ως εκ τούτου, η κατανομή του σεληνίου στο γεωλογικό περιβάλλον ποικίλει ανάλογα με τον τύπο των πετρωμάτων.

1.7 Ο ρόλος της αποσάθρωσης στον εμπλουτισμό των εδαφών σε σελήνιο.

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε σελήνιο είναι υψηλότερη στα εδάφη από ό, τι στο μητρικό πέτρωμα και αυτό οφείλεται στον εμπλουτισμό στα κολλοειδή και την οργανική ύλη (πρβλ. Koljonen, 1974, 1975, 1983 Fleming, 1978 και Thornton 1983). Είναι επίσης σαφές ότι μέρος του σεληνίου στα εδάφη προέρχεται από την ατμόσφαιρα (Låg and Steinnes, 1974, 1978), εξαρτάται από την ποσότητα των βροχοπτώσεων και είναι μεγαλύτερη στις παράκτιες από ότι στις ηπειρωτικές περιοχές. Όπου τα πετρώματα ή μεγάλου πάχους ιζηματογενή καλύμματα, (π.χ. άμμος) περιέχουν μικρή ποσότητα σεληνίου, τα εδάφη που δημιουργούνται συστατικών. Τέτοια εδάφη τείνουν να υπάρχουν σε περιοχές όπου επικρατούν πυριτικά πλουτώνια πετρώματα ή μέτρια έως υψηλά μεταμορφωμένα πετρώματα αμφιβολιτών ή γρανουλιτών. Αυτά τα παρουσιάζουν ανεπάρκεια θρεπτικών πετρώματα είναι ανθεκτικά στην αποσάθρωση και έχουν σχηματιστεί υπό συνθήκες υψηλής πίεσης (πάνω από 3.000 kBar) και θερμοκρασίες (πάνω από 450°C) που αντιστοιχούν σε βάθος περίπου 15 χλμ. Τα εδάφη σε περιοχές, όπως της Βαλτικής στη βόρεια Ευρώπη, παρουσιάζουν ανεπάρκεια σεληνίου σε μεγάλες εκτάσεις. Αυτές οι περιοχές αποτελούνται κυρίως από γρανίτες και γνεύσιους με ανεπάρκεια σε σελήνιο και πιθανώς πολλών άλλων στοιχείων (Cu, Zn, Ni, F, I, κ.λπ.) (Koljonen et al, 1985). Στη περίπτωση των χαλαζιακών και των πλούσιων σε αστρίους πετρωμάτων, δεν είναι μόνο η περιεκτικότητα σεληνίου χαμηλή, αλλά και τα πετρώματα είναι ανθεκτικά στην αποσάθρωση. Οποιοδήποτε λοιπόν ποσότητα σεληνίου υπάρχει και διαλυθεί, δεν δεσμεύεται μετέπειτα στα ιζήματα. Τα εδάφη που σχηματίζονται από βασικά και ηφαιστειακά πετρώματα συνήθως περιέχουν αρκετό σελήνιο επειδή το αρχικό περιεχόμενο σε αυτά είναι υψηλό, και τα πλούσια σε σίδηρο κυρίαρχα ορυκτά αποσαθρώνονται εύκολα σε σχέση με τον χαλαζία και τους

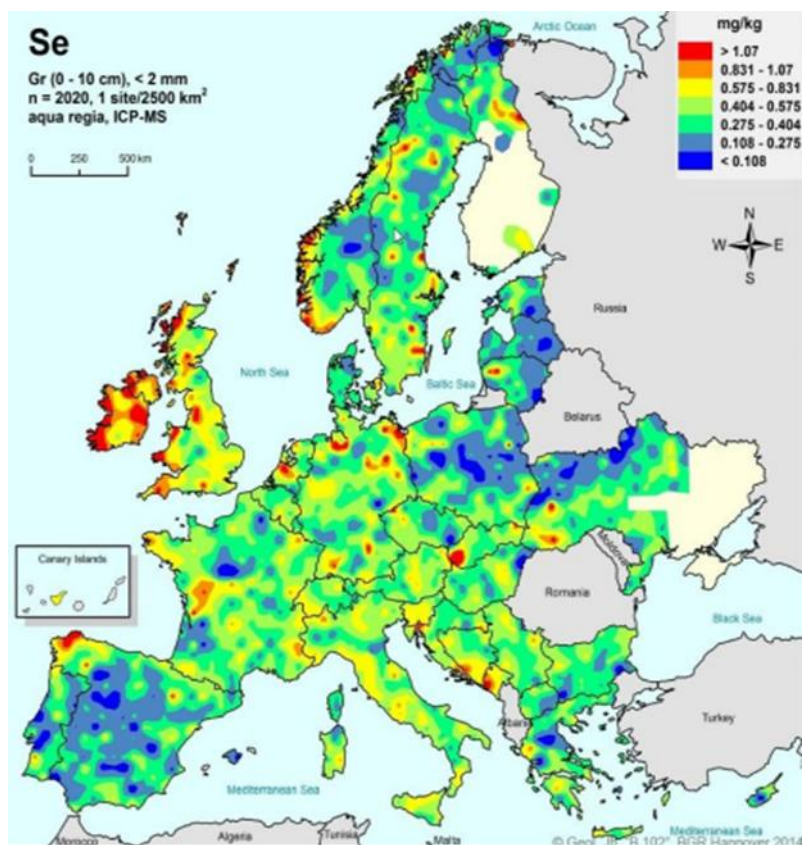
αστρίους (Wells 1967). Τα ηφαιστειακά πετρώματα και τα ιζήματα τείνουν να είναι διαπερατά και να περιέχουν κυστίδια και οι περιοχές όπου βρίσκονται είναι συνήθως βροχερές, καθώς εμφανίζονται ως βουνά ή νησιά. Τα ηφαιστειακά υλικά αποσαθρώνονται γρήγορα και το σελήνιο είναι διαθέσιμο ως θρεπτικό συστατικό, αν και συνήθως δεν βρίσκεται σε υπερβολική περιεκτικότητα δεδομένου ότι η ικανότητα απορρόφησης των ηφαιστειακών εδαφών είναι υψηλή. Μέσω της αποσάθρωσης των πλούσιων σε σουλφίδια σχιστόλιθων και μεταλλευμάτων ή μέσω ρύπανσης (Nriagu and Wong, 1983), η συγκέντρωση σεληνίου στα υπόγεια ύδατα και τα παρακείμενα εδάφη μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα για τα φυτά και τα ζώα, τοπικά ή και σε μεγάλες περιοχές, όπως συνέβη στις Ηνωμένες Πολιτείες (Deverel, 1984). Αυτό συμβαίνει στα εδάφη που περιέχουν έστω και λίγα κολλοειδή και το νερό περιέχει ελάχιστα στοιχεία όπως (Hg, Cu, Fe, κλπ.) τα οποία μπορούν να συνδυαστούν με σελήνιο και να σχηματίσουν ενώσεις ανθεκτικές στη διάλυση. Ωστόσο, το σελήνιο συνήθως δεν είναι τοξικό στις περιοχές που κυριαρχούνται από πετρώματα πλούσια σε θειούχα και είναι στο επίπεδο $\mu\text{g/g}$. Κατά την αποσάθρωση σουλφιδίων, σχηματίζονται πλούσιες σε σίδηρο επιφανειακές συγκεντρώσεις (gossans) και το σελήνιο είναι παρόν ως ενώσεις σιδήρου όπως ο φερροσιλίτης (ferrosilite) (Koljonen, 1976). Αυτά είναι ανθεκτικά στη διάλυση και η βλάστηση δεν συσσωρεύει σελήνιο σε τοξικές συγκεντρώσεις (Koljonen, 1974α). Με τα βαρέα μέταλλα (Fe, Cu, Pb, Cd, Hg, κλπ.) το σελήνιο σχηματίζει αδιάλυτα σεληνίδια και έτσι μειώνει την τοξικότητα αυτών των μετάλλων στα εδάφη (Koljonen, 1978, Turner and Rudd, 1983). Το σελήνιο εμφανίζεται στα εδάφη σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις ώστε η διαθεσιμότητά του να μην ελέγχεται από το ίδιο, αλλά από στοιχεία σε μεγαλύτερη αφθονία όπως ο σίδηρος και το μαγγάνιο. Ακόμη και σε μολυσμένες περιοχές κοντά σε μεταλλουργεία, το σελήνιο απομακρύνεται από το διάλυμα προς πλούσια οργανικά ιζήματα. Στην διαδικασία αποσάθρωσης, το σελήνιο εμπλουτίζεται στα προϊόντα αποσάθρωσης και το μεγαλύτερο μέρος παραμένει μαζί τους στο πάνω μέρος των ιζηματογενών στρωμάτων. Το σελήνιο εμπλουτίζεται είτε στο ανώτατο στρώμα όπου είναι πλούσιο σε οργανικά είτε στους χαμηλότερους ορίζοντες εμπλουτισμού. Οι Sharma και Singh (1983) διαπίστωσαν ότι το σελήνιο κινείται προς τα πάνω σε περιοχές με χαμηλές βροχοπτώσεις και υψηλής θερμοκρασίας, ενώ σε περιοχές με υψηλές βροχοπτώσεις εκπλένονται προς τα κάτω.

1.8 Σελήνιο στο έδαφος και σε φυτά

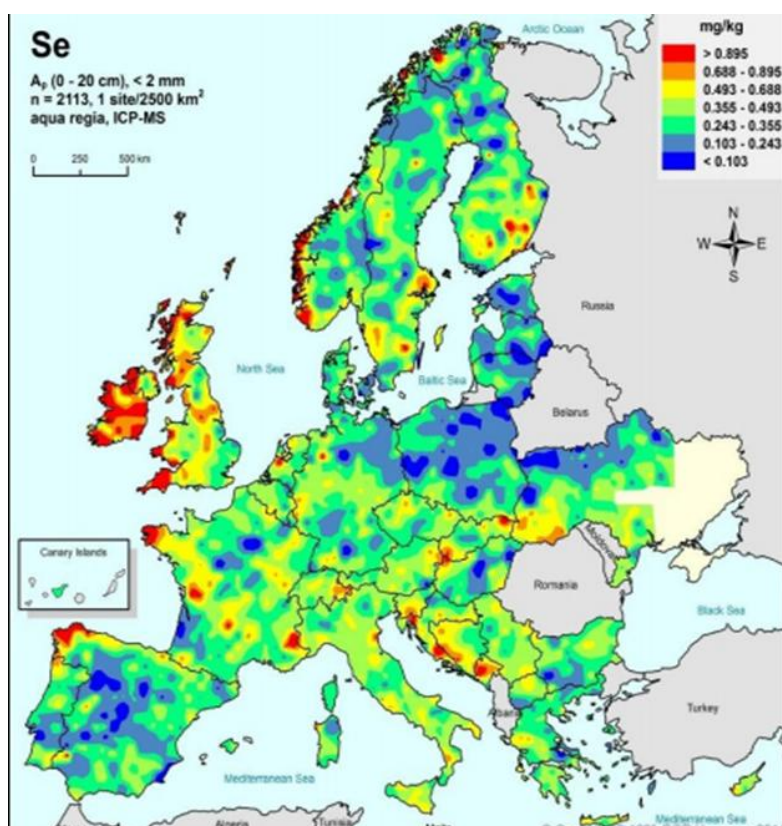
1.8.1 Έδαφος

Η γεωχημεία του σεληνίου στο έδαφος ελέγχεται από πολλούς παράγοντες - μεταξύ των οποίων είναι η υφή του εδάφους, η ορυκτολογία, η οργανική ύλη, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων των οξειδίων του σιδήρου και την παρουσία αργίλων. Το σελήνιο στα εδάφη συνήθως προέρχεται από τα μητρικά πετρώματα, αν και τα επιφανειακά ύδατα που περιέχουν σελήνιο μπορούν να το αυξήσουν. Το σεληνιώδες (Se^{4+}) προσροφάται μέσω ανταλλαγής συμπλόκων στην επιφάνεια σωματιδίων του εδάφους με μεγαλύτερη ευκολία από το σεληνικό (Se^{6+}). Αυτή η διαδικασία εξαρτάται από το pH όπου η προσρόφηση αυξάνεται με τη μείωση του pH. Σε όξινα και ουδέτερα εδάφη, το σεληνιώδες σχηματίζει πολύ αδιάλυτα σύμπλοκα οξειδίου του σιδήρου και οξύ-υδροξείδια όπως $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$. Η χαμηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με την ισχυρότερη προσρόφηση καθιστά το σεληνιώδες λιγότερο βιοδιαθέσιμο από το σεληνικό. Αντίθετα, η σεληνική ένωση, η πιο κοινή κατάσταση οξείδωσης σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη, είναι γενικά ευδιάλυτη, ευκίνητη και εύκολα διαθέσιμη. Η οξείδωση και η αναγωγή του σεληνίου συνδέονται στενά με τη μικροβιακή δραστηριότητα. Παράδειγμα το βακτήριο *Bacillus megaterium* είναι γνωστό ότι οξειδώνει το στοιχειακό σελήνιο σε σεληνιώδες. Εκτιμάται ότι σχεδόν το 50% του σεληνίου σε ορισμένα εδάφη απαντάται σε οργανικές ενώσεις, ωστόσο λίγες έχουν απομονωθεί και αναγνωριστεί. Μέχρι σήμερα, η σεληνομεθειονίνη από τα εδάφη έχει υπολογιστεί ότι είναι δύο έως τέσσερις φορές πιο βιοδιαθέσιμη για τα φυτά από ότι το ανόργανο σεληνιώδες ενώ η σεληνοκυστεΐνη είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμη από τη σεληνομεθειονίνη (Jacobs 1989, Mayland 1994, Neal 1995). Επιπροσθέτως εκτός από τη μορφή σεληνίου στα εδάφη υπάρχουν και άλλες ιδιότητες του εδάφους που επηρεάζουν την κινητικότητα. Η βιοδιαθεσιμότητα του σεληνίου στο έδαφος γενικά συσχετίζεται αρνητικά με την περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά, λόγω της αυξημένης προσρόφησης στους μικρούς κόκκους. Πράγματι, η πρόσληψη σεληνίου σε φυτά που καλλιεργούνται σε πηλώδη αργιλικά εδάφη είναι ίση, με τη μισή σε σχέση με τα φυτά που καλλιεργούνται σε αμμώδη εδάφη. Ο σίδηρος ασκεί επίσης σημαντικό έλεγχο στην κινητικότητα του σεληνίου καθώς αμφότερα τα στοιχεία επηρεάζονται τόσο από τις οξειδωτικές όσο και τις αναγωγικές συνθήκες και η προσρόφηση σεληνίου από οξείδια του σιδήρου

υπερβαίνει εκείνη του αργιλικών ορυκτών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ικανότητα των αργίλων και των οξειδίων του σιδήρου να απορροφούν το σελήνιο επηρεάζεται έντονα από το pH, φθάνοντας στο μέγιστο όταν το pH είναι 3-5 και μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται (Jacobs 1989, Neal 1995). Συνεπώς, σε οποιαδήποτε μελέτη του σεληνίου του εδάφους, είναι σημαντική η εξέταση της πιθανής βιοδιαθεσιμότητας. Για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας υπάρχουν αρκετές διαφορετικές χημικές τεχνικές. Ένας από τους ευρύτερα αποδεκτούς δείκτες είναι, η περιεκτικότητα υδροδιαλυτού σεληνίου (Jacobs 1989, Tan 1989, Fordyce et al 2000b). Στα περισσότερα εδάφη, μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού σεληνίου διαλύεται (0,3-7%). Η σημασία της βιοδιαθεσιμότητας του σεληνίου στο έδαφος και των επιπτώσεων στην υγεία εξηγείται από τα εδάφη στις Ηνωμένες Πολιτείες. Έχουν αναφερθεί προβλήματα τοξικότητας στα φυτά και τα ζώα σε εδάφη στο βόρειο-δυτικό τμήμα της χώρας που αναπτύχθηκαν πάνω από τους σχιστούς αργίλους του Κρητιδικού. Αυτοί περιέχουν 1-10mg/kg ολικού σεληνίου επειδή έως και το 60% του στοιχείου βρίσκεται σε υδατοδιαλυτή μορφή που είναι εύκολα βιοδιαθέσιμη στο ημιάνυδρο αλκαλικό περιβάλλον. Αντίθετα, τα εδάφη στη Χαβάη με έως και 20 mg/kg ολικού σεληνίου δεν προκαλούν προβλήματα στη βλάστηση και τα ζώα, επειδή το στοιχείο συγκρατείται σε σύμπλοκα σιδήρου και αλουμινίου στα υγρά λατεριτικά εδάφη της περιοχής (Oldfield 1999). Στο σχήμα 1.1 και 1.2 παρατίθενται οι περιεκτικότητες σεληνίου σε εδάφη της Ευρώπης σε βάθος 10 και 20 cm αντίστοιχα.



Σχήμα 1.1. Περιεκτικότητα σεληνίου σε εδάφη σε βάθος 10 cm (από Τσιούμπρη, 2014).



Σχήμα 1.2. Περιεκτικότητα σεληνίου σε εδάφη σε βάθος 20 cm (από Τσιούμπρη, 2014).

1.8.2 Φυτά

Λόγω της τάσης του σεληνίου του εδάφους να απορροφάται από την οργανική ύλη, η συγκέντρωσή του καθορίζεται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικά υλικά. Μελέτες έχουν δείξει ότι σε περιβάλλον με χαμηλή περιεκτικότητα σεληνίου η οργανική ύλη έχει καθοριστικό ρόλο στην σύνθεση του εδάφους σε σελήνιο (Johnson et al., 2000, Ander et al., 2010, Fordyce et al., 2010). Αν και η συγκέντρωση του σεληνίου στα εδάφη εξαρτάται από το γεωλογικό περιβάλλον και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, η κινητικότητα και η πρόσληψη σεληνίου από τα φυτά και τα ζώα, εξαρτάται από διάφορες βιο-φυσικοχημικές παραμέτρους. Η κατανόηση αυτών των παραμέτρων είναι ουσιώδης για την πρόβλεψη και την αποκατάσταση των κινδύνων για την υγεία από το σελήνιο, καθώς ακόμα και τα εδάφη που περιέχουν επαρκείς συνολικές συγκεντρώσεις σεληνίου μπορούν να οδηγήσουν σε έλλειψη σεληνίου, εάν το στοιχείο δεν είναι άμεσα βιοδιαθέσιμο. Το σελήνιο απελευθερώνεται στον αέρα ως υδροσεληνίδιο (H_2Se), το οποίο παράγεται μεταβολικά από φυτά καθώς και σε στοιχειακή μορφή ως στοιχειακό σελήνιο, σεληνιώδη και σεληνικά με συγκεκριμένη μορφή. Ακόμα θεωρείται μη απαραίτητο για τα φυτά. Ωστόσο, ορισμένα φυτά, που ονομάζονται υπέρ-συσσωρευτές, έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις σεληνίου. Τα φυτά απορροφούν σελήνιο με τη μορφή σεληνικού, σεληνιώδους ή οργανικού σεληνίου. Το σεληνικό απορροφάται από τις ρίζες μέσω των θέσεων δέσμευσης των θεικών και είναι διαθέσιμο για απορρόφηση από τα φυτά σε αλκαλικά εδάφη, ενώ η διαθεσιμότητα σεληνίου σε όξινα εδάφη τείνει να περιορίζεται από την προσρόφηση σεληνιώδων και σεληνικών ενώσεων στο σίδηρο και σε κolloειδή οξειδίων του αργιλίου (NRC, 1983). Λαμβάνοντας υπόψη τις ομοιότητες, το S και το Se δείχνουν παρόμοιες βιοχημικές αντιδράσεις, αν και ανταγωνίζονται μεταξύ τους. Η βιοχημική ομοιότητα των Se και S παρατηρείται στο μεταβολισμό τους, από τα ίδια ένζυμα και την οδό αφομοίωσης (Adriano, 2001). Η υπερσυσσώρευση του σεληνίου από μερικά φυτά, που σε ορισμένες περιπτώσεις ανέρχεται σε περισσότερο από 0,5% κ.β., παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ενώ τα συνηθισμένα φυτά (μη προσαρμοσμένα) δεν διαχωρίζουν βιοχημικά το S από το Se, οι υπέρ-συσσωρευτές είναι σε θέση να διαχωρίζουν το ανόργανο θείο (ως θειικό άλας) από το ανόργανο σελήνιο (ως σεληνικό ή σεληνιώδες). Επιπλέον η παρουσία ιόντων όπως SO_4^{2-} και PO_4^{3-} μπορεί να επηρεάσει την πρόσληψη σεληνίου σε φυτά, ανταγωνιζόμενη τις θέσεις δέσμευσης

στο έδαφος και τα φυτά. Το SO_4^{2-} αναστέλλει την πρόσληψη σεληνίου από τα φυτά και έχει μεγαλύτερη επίδραση στο σεληνικό από ότι στο σεληνιώδες. Η προσθήκη του PO_4^{3-} στα εδάφη έχει δείξει ότι αυξάνει την πρόσληψη σεληνίου από τα φυτά, καθώς $^-$ απορροφάται εύκολα στα εδάφη και μετατοπίζει το σεληνιώδες από τις θέσεις δέσμευσης, καθιστώντας το πιο βιοδιαθέσιμο. Αντιστρόφως, η αύξηση των επιπέδων του PO_4^{3-} στα εδάφη μπορεί να προκαλέσει αραίωση, της περιεκτικότητας του σεληνίου στη βλάστηση, προκαλώντας αύξηση της ανάπτυξης των φυτών (Jacobs 1989, Mayland 1994, Neal 1995). Ορισμένα φυτά όπως τα *Astragalus*, *Stanleya* και *Xylorrhiza*, χρειάζονται σελήνιο για την ανάπτυξη τους. Αυτά τα φυτά, που ονομάζονται φυτά δείκτες και απορροφούν μεγάλες ποσότητες σεληνίου από το έδαφος και το μετατρέπουν σε διαθέσιμη μορφή για την υπόλοιπη βλάστηση. Τα φυτά δείκτες περιέχουν συχνά αρκετό σελήνιο και είναι τοξικά για τα ζώα βοσκής.

1.9 Το σελήνιο στο περιβάλλον

1.9.1 Αέρας

Το επίπεδο σεληνίου στο μεγαλύτερο μέρος του αέρα των πόλεων κυμαίνεται από 0,1 έως 10 ng/m³. Σε ορισμένες περιοχές, κοντά σε χυτήρια χαλκού μπορεί να βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα .

1.9.2 Τροφή

Οι περισσότεροι άνθρωποι παίρνουν σχεδόν όλο το απαραίτητο σελήνιο τους από τα τρόφιμα. Στους φυτικούς και των ζωικών ιστούς, το σελήνιο συνδέεται κυρίως με τις πρωτεΐνες. Ως εκ τούτου, οι σημαντικότερες πηγές σεληνίου από τρόφιμα είναι τα κρέατα και τα θαλασσινά (0,3-0,5 mg/kg), λόγω των υψηλών περιεχόμενων πρωτεϊνών καθώς και τα δημητριακά (0,1-10 mg/kg), επειδή καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες. Αντίθετα, τα τρόφιμα με σχετικά χαμηλά επίπεδα πρωτεϊνών, όπως τα φρούτα και τα λαχανικά περιέχουν σελήνιο της τάξης (<0,01 mg/kg). Σε όλες τις περιπτώσεις, η περιεκτικότητα των τροφίμων σε σελήνιο αντανακλά τη διαθεσιμότητά του στα εδάφη. Στην Κίνα, η περιεκτικότητα σε σελήνιο στο καλαμπόκι, στο ρύζι και στη σόγια κυμαίνεται από 0,005 έως 45 mg/kg (NRC, 1983, IPCS, 1987). Οι οργανισμοί FAO και WHO (1998) σημείωσαν ότι η λήψη σεληνίου

σε παγκόσμιο επίπεδο ποικίλλει σημαντικά. Ο μέσος όρος πρόσληψης είναι σχετικά υψηλός στη Βόρεια Αμερική (85-150 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$), μέτριος στην Ευρώπη (40-90 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$) και χαμηλός σε μέρη της Κίνας (10-20 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$). Στην Ευρώπη, η πρόσληψη σεληνίου έχει μειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες: 29-39 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ στο Ηνωμένο Βασίλειο και 30-80 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ στις Σκανδιναβικές χώρες το 1997 (UK EGVM, 2002), σε σύγκριση με παλαιότερα που η πρόσληψη ισούταν με 40-90 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ (FAO / WHO, 1998). Αυτό αποδίδεται στη μείωση των εισαγωγών σιτηρών υψηλής περιεκτικότητας σε σελήνιο από τη Βόρεια Αμερική.

1.9.2 Νερό

Οι συγκεντρώσεις Se στο νερό είναι γενικά πολύ χαμηλές και σπάνια υπερβαίνουν το όριο ασφαλείας του WHO των 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, τα επίπεδα σεληνίου κυμαίνονται από 0,06 $\mu\text{g}/\text{L}$ έως και περίπου 400 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Scott & Voegeli, 1961) ενώ σε ορισμένες περιοχές, μπορούν να φτάσουν τα 6000 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Cannon, 1964). Οι συγκεντρώσεις αυξάνονται σε υψηλό και χαμηλό pH ως αποτέλεσμα της μετατροπής τους σε ενώσεις με μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό. Δείγματα από τα συστήματα ύδρευσης ανά τον κόσμο, έχουν συνήθως επίπεδα σεληνίου συγκέντρωσης αρκετά μικρότερης της τάξης των 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ αλλά μπορεί και να υπερβαίνουν τα 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ (NAS, 1976, 1977, Gore, Fawell & Bartram, 2010). Σε πόσιμο νερό από περιοχές της Κίνας που έχουν εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε σελήνιο έχουν αναφερθεί περιεκτικότητες μεταξύ 50-160 $\mu\text{g}/\text{L}$ (IPCS, 1987). Σε δείγματα νερού από γεωτρήσεις και πηγάδια στη λεκάνη του Amman-Zarqa στην Ιορδανία βρέθηκε Se με συγκέντρωση έως και 12 φορές μεγαλύτερη (0,8 $\mu\text{g}/\text{L}$ έως 112 $\mu\text{g}/\text{L}$) από το εύρος ασφαλείας του WHO (MacGregor, 1998).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ

2.1 Οργανική χημεία σεληνίου

Η συμπεριφορά και η ικανότητα άμεσου αντιδράσεως του σεληνίου εξαρτώνται από το βαθμό οξείδωσής του. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όμως, ή σε άλλες μορφές μπορεί να έχει τοξική δράση. Γενικά, οι ανόργανες μορφές του σεληνίου είναι τοξικότερες από τις οργανικές μορφές. Εκτός των οργανοσεληνικών ενώσεων (σεληνιώδη $[Se(IV)] < \text{σεληνικά } [Se(VI)] < \text{σεληνιούχα } [Se(II)]$), ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ενώσεις διμεθυλοσελήνιο, σεληνουρία, κ.ά., οι οποίες θεωρούνται συνήθεις μεταβολίτες του σεληνίου. Η ένωση μονομεθυλο-σεληνοϋδριδίου ($MeSeH$), ίσως, έχει δράση προστατευτική προς τον καρκίνο. Οι ενώσεις του σεληνίου και γενικότερα οι χημικές μορφές του προσδιορίζονται με τις τεχνικές LC-MS, LC-ICP-MS, GC-MS, HG-AAS. Στο αίμα τα επίπεδά του κυμαίνονται μεταξύ 0,05-0,15 $\mu g/L$, ενώ στα ούρα 0,01-0,16 $\mu g/L$ (Ζαχαριάδης 2015).

Πίνακας 2.1. Μορφές του σεληνίου και των μεταβολιτών του (τροποποιημένος από Ζαχαριάδη (2015) pp 5-7).

Όνομα	Σύμβολο	Μοριακή μάζα	Μοριακός τύπος
Σεληνο-μεθιονίνη	SeMet	195,102	$C_5H_{10}NO_2Se$
Σεληνο-εθιονίνη	SeEt	210,13	$C_5H_{12}NO_2Se$
Σεληνο-κυστεΐνη	SeCys	168,056	$C_3H_7NO_2Se$
Σεληνο-κυστίνη	(SeCys) ₂	333,089	$C_6H_{11}N_2O_4Se_2$
Διμεθυλο-σεληνιούχα	DMSe	109,032	C_2H_6Se
Σεληνουρία	SeUr	123,019	$C(NH_2)_2Se$
Σεληνο-κυσταμίνη	SeCM	246,078	$C_4H_{12}N_2Se_2$
Τριμεθυλο-σεληνιούχα	TMSe ⁺	124,067	$C_3H_9Se^+$

2.2 Αναγωγές σεληνίου

Η αφομοιωτική αναγωγή είναι η αναγωγή και η ενσωμάτωση του σεληνίου σε οργανικές ενώσεις, ενώ η ανομοιωτική αναγωγή είναι όταν οι μικροοργανισμοί

ανάγουν το SeO_4^{2-} ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων στον ενεργειακό μεταβολισμό. Όπως σημειώνεται από τους Dungan και Frankenberger (1999), η προσοχή εστιάζεται στην ανομοιοτική αναγωγή των οξυανιόντων σεληνίου, με προοπτική την ενδεχόμενη εφαρμογή τους στην αποκατάσταση των σεληνικών περιοχών, μέσω της παραγωγής του βιολογικά μη διαθέσιμου Se^0 . Η μεθυλίωση του Se θεωρείται ότι είναι ένας μηχανισμός που χρησιμοποιείται από μικροοργανισμούς για να προστατευθούν από την τοξικότητα του σεληνίου σε περιβάλλοντα πλούσια σε αυτό. Μετά τις αντιδράσεις μεθυλίωσης ακολουθεί η εξάτμιση του Se η οποία αφαιρεί το σελήνιο από το τοξικά περιβάλλοντα.

2.3 Ανομοιοτική Αναγωγή

Η αναγωγή και των δύο οξυανιόντων σεληνίου σε Se^0 στα συστήματα εδάφους-ιζήματος-νερού προκαλείται από διάφορους τύπους βακτηριδίων, τα περισσότερα από τα οποία είναι, παράγοντες αναγωγής SeO_3^{2-} (Bautista and Alexander, 1972). Έχει καταδειχθεί από τους Oremland et al. (1989) ότι η βακτηριακή αναγωγή του SeO_4^{2-} στο μη βιοδιαθέσιμο Se^0 είναι ένας κύριος συλλέκτης για τα οξυανιόντα σεληνίου σε ανοξυγονικά ιζήματα.

2.4 Αφομοιωτική Αναγωγή

Τόσο το σεληνικό όσο και το σεληνίδιο υποβάλλονται σε αφομοιωτική αναγωγή με το Se^{2-} το οποίο ενσωματώνεται σε κυτταρικές πρωτεΐνες, παρόμοια με τον μηχανισμό ενσωμάτωσης του θείου στα αμινοξέα. Τα προϊόντα και τα σεληνοαμινοξέα όπως η σεληνομεθειονίνη και η σεληνοκυστεΐνη παράγονται από μερικά βακτήρια και ζυμομύκητες. Ωστόσο, εμφανίζονται φαινόμενα περίσσειας τοξικότητας σεληνίου και οι οργανισμοί υφίστανται μεταβολική αλλοίωση.

2.5 Οξείδωση

Η οξείδωση των ανοιγμένων μορφών Se σε οξυανιόντα σεληνίου είναι μια σημαντική αντίδραση στο περιβάλλον όχι μόνο επειδή τα SeO_4^{2-} και SeO_3^{2-} είναι διαλυτά και τοξικά, αλλά και επειδή η βιομεθυλίωση του Se εξαρτάται κυρίως από τις οξειδωμένες μορφές του (Dungan and Frankenberge, 1999). Λαμβάνοντας υπόψη

την παρόμοια βιοχημεία των s και se, αναμένεται ότι η μικροβιακή οξείδωση του se λαμβάνει χώρα με τρόπο παρόμοιο του θείου, και οι ετερότροφοι και αυτοτροφικοί οργανισμοί είναι ικανοί να πραγματοποιήσουν αυτή την αντίδραση.

2.6 Μικροβιακός μετασχηματισμός του σεληνίου

Η οξείδωση του σεληνίου και οι επακόλουθοι γεωχημικοί οδοί του στο περιβάλλον ενέχουν σε μεγάλο βαθμό αντιδράσεις μικροβιακής αναγωγής, οξείδωσης, μεθυλίωσης και απομεθυλίωσης, όπως και στο θείο. Οι βιολογικοί μετασχηματισμοί των τοξικών οξυανιόντων σεληνίου μελετώνται διεξοδικά, ενόψει της πιθανής χρήσης τους στη βιοαποκατάσταση, σε λιγότερο τοξικές ή βιολογικά μη διαθέσιμες μορφές, όπως το στοιχειακό Se ή οι πτητικές ενώσεις Se (Dungan and Frankenberger, 1999). Εφόσον και τα σεληνικά $[\text{SeO}_4^{2-}: \text{Se}^{+6}]$ και σεληνιώδη $[\text{SeO}_3^{2-}: \text{Se}^{+4}]$ είναι τοξικά και παρουσιάζουν βιοσυσώρευση, έχει ληφθεί μεγαλύτερη προσοχή στην απομάκρυνση ή ακινητοποίηση αυτών των οξυανιόντων.

2.7 Ενώσεις Σεληνίου

Διοξείδιο του σεληνίου, SeO_2 . Σχηματίζει άχρωμους κρυστάλλους, διαλυτούς στο βενζόλιο και το άνυδρο οξικό οξύ. Το αέριο έχει δομή ίδια με το SO_2 αλλά στη στερεά κατάσταση σχηματίζει απεριόριστο αλυσίδα, που δεν είναι επίπεδο, με αποστάσεις Se-O , 1,73° Å για τα γεφυροποιημένα άτομα οξυγόνου. Το SeO_2 αντιδρά με το νερό και σχηματίζει σε κρυσταλλική κατάσταση σεληνιώδες οξύ, H_2SeO_3 . Χρησιμοποιείται για την οξείδωση των αλδεϋδών.



Τριοξείδιο του σεληνίου, SeO_3 λαμβάνεται με αφυδάτωση του σεληνικού οξέος με P_4O_{10} σε 150-160°C ή την επίδραση SO_3 σε K_2SeO_4 . Είναι άχρωμοι, υγροσκοπικοί κρύσταλλοι. Σε στερεή κατάσταση είναι τετραμερές Se_4O_{12} . Στην αέριο φάση υπάρχει ισορροπία του τετραμερούς με το SeO_3 . Το SeO_3 είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το SO_3 . Διάλυση του σεληνίου σε ατμίζον θειικό οξύ δίνει έγχρωμα διαλύματα στα οποία το σελήνιο βρίσκεται σε κλασματική οξειδωτική κατάσταση.

Σεληνιώδες οξύ, H_2SeO_3 . Παρασκευάζεται με διάλυση του SeO_2 στο H_2O . Είναι ασθενές οξύ ($\text{pK}_1=2,46$, $\text{pK}_2=7,31$). Είναι μέτριο οξειδωτικό αντιδραστήριο ($E^\circ = 0,74\text{V}$)

$$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H} + 4\text{e} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1.4)$$

Σεληνικό οξύ, H_2SeO_4 . Λαμβάνεται με σύντηξη Se με KNO_3 ή με οξείδωση του SeO_2 με H_2O ή O_3 . Τα άλατά του είναι ισόμορφα με τα αντίστοιχα θειικά άλατα. Κατά τη θέρμανση του σεληνικού οξέος στους $200^\circ C$ εκλύεται οξυγόνο. Είναι πιο οξειδωτικό από το H_2SO_4 ($E^\circ = 1,15 V$) $SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SeO_3 + 2H_2O$ (1.5) Η οξειδωτική του ισχύ είναι τόσο μεγάλη ώστε μπορεί να διαλύσει το Au και το Pd.

Τα εξαφθοριούχα του σεληνίου παρασκευάζονται με απευθείας αντίδραση του στοιχείου με τα αλογόνα. Όλα είναι άχρωμα αέρια και έχουν οκταεδρική δομή. Τα χαμηλά σημεία βρασμού δείχνουν ότι έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα. Το SeF_6 είναι λίγο δραστικό. Τα τετραφθοριούχα δεν μπορεί να παρασκευασθούν με απευθείας αντίδραση των στοιχείων γιατί σχηματίζονται τα εξαφθοριούχα. Παρασκευάζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα τετραχλωριούχα του σεληνίου λαμβάνονται με απευθείας αντίδραση του σεληνίου με χλώριο. Το $SeCl_4$ είναι στερεό. Τα τετραβρωμιούχα του σεληνίου είναι γνωστά αλλά το $SeBr_4$ είναι ασταθές και υδρολύεται εύκολα (από Αρετάκη, 2011).

2.8 Πρακτικές πτυχές

2.8.1 Αναλυτικές μέθοδοι και ανιχνευσιμότητα

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή υδριδίου (hydride generation) είναι η πλέον κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του σεληνίου στο πόσιμο νερό. Χρησιμοποιώντας δείγματα των 100 ml, το όριο ανίχνευσης είναι περίπου 0,5 $\mu g/l$. Η μέθοδος της φασματομετρίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος/μάζας, χρησιμοποιείται επίσης με παρόμοιο όριο ανίχνευσης (Αρετάκη, 2011).

2.8.3 Χρήσεις σεληνίου

Η μεγαλύτερη χρήση του σεληνίου σε παγκόσμιο επίπεδο είναι στην κατασκευή γυαλιού. Επίσης χρησιμοποιείται στον τομέα των χημικών και χρωστικών ουσιών. Το σελήνιο είναι καταλύτης σε πολλές χημικές αντιδράσεις και χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές και εργαστηριακές συνθέσεις. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοτυπίες, φωτόμετρα, ηλιακά κύτταρα λόγω των φωτοαγωγικών ιδιοτήτων του .

Το σελήνιο χρησιμοποιείται με βισμούθιο σε ορείχαλκο για να αντικαταστήσει το τοξικό μόλυβδο. Χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της αντοχής στην τριβή, στα μίγματα βουλκανισμένου καουτσούκ και για την τόνωση των φωτογραφικών εκτυπώσεων . Υψηλά επίπεδα σεληνίου εμφανίζονται σε αστικά κέντρα εξαιτίας των εκπομπών από τις καπνοδόχους εργοστασίων παρασκευής χρωματιστού γυαλιού, μπαταριών, εκρηκτικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Η αρχική μέθοδος παραγωγής του σεληνίου έγινε από την τέφρα των καμινάδων των εγκαταστάσεων φρύξης των θειούχων ορυκτών. Η τέφρα κατεργάζεται με διάλυμα KCN και το σελήνιο μετατρέπεται σε KSeCN. Από το KSeCN με υδροχλωρικό οξύ λαμβάνεται το Se. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται δίνονται παρακάτω:



Σήμερα λαμβάνεται από το υπόλειμμα που μένει στην άνοδο κατά τη διάρκεια του ηλεκτρολυτικού χαρακτηρισμού του χαλκού. Αυτό το υπόλειμμα περιέχει επίσης διάφορα ευγενή μέταλλα. (από Αρετάκη, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΣΕΛΗΝΙΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

3.1 Γενικές ιατρικές πληροφορίες.

Το σελήνιο στα τέλη της δεκαετίας του 1950, χαρακτηρίστηκε ως βασικό ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και τα ζώα. Είναι ένα μέρος του ενζύμου (GSH-PX), το οποίο είναι σημαντικό βιολογικά και δρα ως αντιοξειδωτικό που αποτρέπει τον εκφυλισμό των ιστών. Το εύρος μεταξύ των επιπέδων ανεπάρκειας ($<11 \mu\text{g/g}$ ανά ημέρα) και των τοξικών επιπέδων, σε ευαίσθητα άτομα ($> 900 \mu\text{g/g}$ ημερησίως) είναι πολύ στενό (Fordyce et al., 2000b).

3.2 Κινητικότητα και μεταβολισμός.

Οι περισσότερες υδατοδιαλυτές ανόργανες και οργανικές ενώσεις σεληνίου στα τρόφιμα είναι απορροφήσιμες αποτελεσματικά κατά μήκος της γαστρεντερικής οδού (80-95%) (Bopp, Sonders & Kesterson, 1982), αν και το στοιχειακό σελήνιο (Medinsky, 1981) και τα σουλφίδια του σεληνίου απορροφώνται ελάχιστα. Μετά την απορρόφηση, το σελήνιο καθαρίζεται από το ήπαρ και στη συνέχεια μεταφέρεται σε περιφερειακούς ιστούς με συγκεκριμένο μεταφορέα, σεληνοπρωτεΐνη P. Με αυτό τον τρόπο, το σελήνιο διανέμεται σε όλα τα όργανα, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στα νεφρά, το ήπαρ, τη σπλήνα, τους όρχεις και τους σκελετικούς μύες. Οι ενώσεις του σεληνίου μεταβολίζονται με τρεις τρόπους: σε συγκεκριμένες σεληνοπρωτεΐνες, σε μη ειδικές πρωτεΐνες και σε μεταβολικά απόβλητα. Στις διατροφικές βασικές λειτουργίες του, το σελήνιο φαίνεται να εκκρίνεται από περίπου 25 σεληνοπρωτεΐνες, καθεμία από τις οποίες περιέχει σελήνιο με τη μορφή σεληνοκυστεΐνης. Αυτή η μορφή δεν βρίσκεται σε καμία άλλη πρωτεΐνη, που παράγεται από μια μοναδική συν-μεταφραστική τροποποίηση αυτών των ειδικών πρωτεϊνών. Πολλές μορφές σεληνίου (συμπεριλαμβανομένου του σεληνιώδους, του σεληνικού, της σεληνοκυστεΐνης και της σεληνομεθειονίνης) μεταβολίζονται σε υδροσελήνιο (H_2Se). Ενώ ο τελευταίος μεταβολίτης είναι ο υποχρεωτικός πρόδρομος στο σχηματισμό της σεληνοκυστεΐνης στις συγκεκριμένες σεληνοπρωτεΐνες, μπορεί επίσης να μεθυλωθεί σε σειρά (σε μεθυλ-σελενόλη, διμεθυλοσεληνίδιο και ιόν τριμεθυλοσελενίου) ή μετατρέπεται σε σέλενο-σακχαρόζη και εκκρίνεται.

3.4 Αρνητικές επιδράσεις -

Επίκεντρο για την υγεία αποτέλεσε ο υποτιθέμενος ρόλος του σεληνίου στην αντικαρκινογένεση. Ότι το σελήνιο μπορεί να είναι αντικαρκινογόνο προτάθηκε στη δεκαετία του 1960 με βάση την αντίστροφη σχέση μεταξύ των ποσοστών θνησιμότητας από καρκίνο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ΗΠΑ) και το υψηλό περιεχόμενο σεληνίου στις καλλιέργειες (Shamberger & Frost, 1969). Μετέπειτα μελέτες βρήκαν ότι τα επίπεδα σεληνίου στο αίμα, συνδέονται αντιστρόφως ανάλογα με την προσβολή διαφόρων τύπων καρκίνου (Combs & Gray, 1998, , Combs & Lü, 2006, Gromadziński et al., 2008). Η Nutritional Prevention of Cancer Trial (Clark κ.ά., 1996) έδειξε ότι το συμπλήρωμα σεληνίου (200 µg/ημέρα) μείωσε τον κίνδυνο για το σύνολο των καρκίνων και τα καρκινώματα του προστάτη και του παχέος εντέρου. Παρόλο που αυτό το ζήτημα το έχουν υποδείξει μόνο λίγες κλινικές δοκιμές, οι περισσότερες έχουν δείξει ότι υπάρχει μειωμένος κίνδυνος για καρκίνο λόγω λήψης σεληνίου (Combs & Lü, 2006 · Gromadziński et al., 2008), αν και πρόσφατη δοκιμή (Peters et al., 2008) βρήκε ότι συμπληρωματική χρήση σεληνίου δεν σχετίζεται με κίνδυνο καρκίνου του προστάτη. Τα στοιχεία υποδεικνύουν διάφορους μηχανισμούς για την αντικαρκινογόνο δράση του σεληνίου: όπως την αλλοίωση του μεταβολισμού των καρκινογόνων ουσιών, τη ρύθμιση του κυτταρικού κύκλου, την ανοσολογική παρακολούθηση, τον προγραμματισμό νέκρωσης κυττάρων, τη μετανάστευση των καρκινικών κυττάρων και την αγγειογένεση (Combs & Grey, 1998, Combs & Lü, 2006; Jackson & Combs, 2008). Καθώς αυτά τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε δόσεις άνω του επιτρεπτού ορίου στη διατροφή σεληνίου, οι μοριακές βάσεις τους φαίνεται να περιλαμβάνουν μια αύξηση των μεταβολιτών σεληνίου υπό τέτοιες συνθήκες (Combs & Gray, 1998; Combs & Lü, 2006; Jackson & Combs, 2008). Μελέτες δείχνουν τα υδροσελήνια (Jiang et al., 2002) και τον μεθυλιωμένο μεταβολίτη μεθυλοσελενόλης τους (Jackson & Combs, 2008) ως ενεργά είδη, καθώς και η σεληνομεθειονίνη μπορεί επίσης να διαδραματίσει κάποιο ρόλο. Μπορεί επίσης να εμπλέκονται σεληνοπρωτεΐνες καθώς ο διαφορικός κίνδυνος καρκίνου έχει συσχετιστεί με αλληλόμορφες παραλλαγές ορισμένων σεληνοπρωτεϊνών. Οι πρώτες μελέτες στις οποίες παρατηρήθηκαν όγκοι στα πειραματόζωα (Inne et al., 1969) έχουν τεθεί σοβαρά υπό αμφισβήτηση λόγω περιορισμών της μελέτης (IARC, 1975) και αρκετοί αξιολογητές έχουν βρει ότι τα δεδομένα είναι αμφισβητήσιμα (π.χ. Gore, Fawell & Bartram, 2010). Σε δύο μελέτες

σε ποντίκια, δεν υπήρξε αύξηση ή μείωση της συχνότητας εμφάνισης όγκων μετά τη χορήγηση σεληνιόδους (3 mg σεληνίου ανά λίτρο πόσιμου νερού) ή οξειδίου του σεληνίου (2 mg σεληνίου ανά λίτρο πόσιμου νερού). Περαιτέρω δεδομένα υποδεικνύουν μία αντι-καρκινογόνο δράση, επιλεγμένων ενώσεων σεληνίου. Συνοψίζοντας, τα δεδομένα των ενώσεων που μελετήθηκαν δείχνουν, να μην λειτουργεί ως καρκινογόνος ουσία σε χαμηλές ή μέτριες δόσεις (Högberg & Alexander, 1986). Το σουλφίδιο του σεληνίου που χορηγήθηκε με καθετήρα σε αρουραίους, οδήγησε σε ηπατοκυτταρικά καρκινώματα (NCI, 1980a), αλλά δεν προκάλεσε αυξημένη συχνότητα εμφάνισης όγκων όταν εφαρμόστηκε στο δέρμα ποντικών (NCI, 1980b). Από την άλλη πλευρά, το σεληνιώδες, η σεληνομεθειονίνη και ορισμένες τροφές με υψηλή περιεκτικότητα σε σελήνιο, έχει αποδειχθεί ότι προλαμβάνουν ή μειώνουν την καρκινογένεση σε κάθε μοντέλο όγκου ζώων. Μελέτες σε ζώα έχουν δείξει αντι-καρκινογόνες επιδράσεις τόσο για ανόργανες όσο και για οργανικές ενώσεις σεληνίου σε δόσεις μεγαλύτερες από τις αναγκαίες για τη μέγιστη παραγωγή σεληνοπρωτεϊνών Combs & Lü, 2006)

3.5 Ανοσοποιητική λειτουργία.

Η ανεπάρκεια του σεληνίου θεωρείται ότι συνοδεύεται από μείωση της ικανότητας ανοσολογικής επάρκειας. Αυτό συνδέεται ίσως με το γεγονός ότι το σελήνιο συνήθως βρίσκεται σε ανοσοποιητικούς ιστούς όπως το ήπαρ, την σπλήνα και τους λεμφαδένες σε σημαντικές ποσότητες. Τα συμπληρώματα σεληνίου είναι επίσης γνωστό ότι έχουν σημαντικές ανοσοδιεγερτικές επιδράσεις.

3.6 Ιογενείς λοιμώξεις - AIDS

Η έλλειψη σεληνίου σχετίζεται με την ύπαρξη, λοιμογόνου δράσης ή την εξέλιξη της νόσου ορισμένων ιικών λοιμώξεων. Είναι ένας ισχυρός αναστολέας της αντιγραφής του HIV in vitro. Οι ασθενείς που πάσχουν από έλλειψη σεληνίου σε σχέση με αυτούς επαρκών επιπέδων είναι σχεδόν 20 φορές πιο πιθανό να πεθαίνουν από αιτίες που σχετίζονται με τον ιό HIV. Οι συγκεντρώσεις σεληνίου σε ή κάτω από 85 µg/L στο πλάσμα καθορίστηκαν ανεπαρκείς. Στην περίπτωση των παιδιών που έχουν μολυνθεί από το HIV, τα χαμηλά επίπεδα σεληνίου στο πλάσμα ήταν σημαντικά και

ανεξάρτητα συνδεδεμένα με τη θνησιμότητα και την ταχύτερη εξέλιξη της νόσου (Campa et al., 1999).

3.7 Διάθεση

Ο Rayman (2000) αναφέρει μερικές μελέτες όπου η χαμηλή περιεκτικότητα σεληνίου έχει συσχετιστεί με μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης κατάθλιψης, άγχους, σύγχυσης και επιθετικότητας.

3.8 Λειτουργία του θυρεοειδούς.

Ο υποθυρεοειδισμός ενισχύεται όταν η έλλειψη σεληνίου συνδυάζεται με έλλειψη ιωδίου, και αυτό εκδηλώνεται ως “μυξοδερματικός κρετινισμός”. Αυτή η ασθένεια είναι γνωστή στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (Ζαΐρ) όπου τόσο το ιώδιο όσο και το σελήνιο είναι γνωστό ότι βρίσκονται σε έλλειψη (Vanderpas et al., 1990).

3.9 Οξειδωτικό στρες ή φλεγμονώδεις καταστάσεις.

Το σελήνιο είναι γνωστό ότι παρουσιάζει αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Στην περίπτωση της παγκρεατίτιδας, του άσθματος και της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, τα επίπεδα σεληνίου θεωρούνται σημαντικά. Σε μια μελέτη στη Γερμανία, η ενδοφλέβια χορήγηση σεληνίου σε ασθενείς με νεκρωτική παγκρεατίτιδα μείωσε τη θνησιμότητα από 89% στους ελέγχους, στο μηδέν στην ομάδα θεραπείας (Kuklinsky and Schweder, 1996).

3.10 Επίπεδα πρόσληψης και ασφάλεια

3.10.1 Ανεπαρκή επίπεδα πρόσληψης.

Τα πολύ χαμηλά επίπεδα σεληνίου στον άνθρωπο έχουν συσχετιστεί με τη νεανική, πολυεστιακή μυοκαρδίτιδα που ονομάζεται ασθένεια Keshan και τη χονδροδυστροφία που ονομάζεται Kaschin-Beck (Högberg & Alexander, 1986, IPCS, 1987, FAO / WHO, 2004). Ενώ η ασθένεια Kaschin-Beck δεν έχει αναλυθεί αρκετά, είναι σαφές όμως, ότι η πρόσληψη σεληνίου μπορεί να αποτρέψει την ασθένεια του

αυτή. Ακόμη, η αιτιολογία της νόσου Keshan ήταν δύσκολο να κατανοηθεί. Οι μελέτες των Levander & Beck (1999) και τον Beck, Levander & Handy (2003) προτείνουν ένα μοντέλο ενός καρδιοφιλικού ιού, η μολυσματικότητα του οποίου αυξάνεται σε ξενιστές όταν υπάρχει έλλειψη σεληνίου.

3.10.2 Υπερβολικά επίπεδα πρόσληψης.

Υψηλές διατροφικές προσλήψεις σεληνίου εντοπίστηκαν σε περιοχές της Βενεζουέλας, της Κίνας και της Νότια Ντακότα, ΗΠΑ. Παιδιά που ζουν σε μία συγκεκριμένη περιοχή της Βενεζουέλας παρουσίασαν περισσότερες παθολογικές αλλαγές των νυχιών τους, απώλεια μαλλιών και δερματίτιδες σε σχέση με εκείνα που ζουν στο Κανάκας (Jaffe, 1976). Στην Κίνα, η ενδημική δηλητηρίαση σεληνίου έχει μελετηθεί από τους Yang et al. (1983). Το 49% της νοσηρότητας υπήρξε σε 248 κατοίκους, πέντε χωριών όπου η ημερήσια πρόσληψη τους ήταν περίπου 5 mg σεληνίου. Τα κύρια συμπτώματα ήταν τα εύθραυστα μαλλιά με άθικτα θυλάκια, η έλλειψη χρωστικών ουσιών στα νέα μαλλιά, πυκνά και εύθραυστα νύχια και αλλοιώσεις του δέρματος. Συμπτώματα σε σχέση με νευρολογικές διαταραχές παρατηρήθηκαν στους 18 από τους 22 κατοίκους ενός μόνο θιγόμενου χωριού. Αυτοί που επηρεάστηκαν ιάθηκαν μετά την αλλαγή της διατροφής τους λόγω της απομάκρυνσής τους από τις εν λόγω περιοχές. Σε μια μελέτη παρακολούθησης, οι Yang et al. (1989α, β) μελέτησαν ένα πληθυσμό περίπου 400 ατόμων με τη μέση ημερήσια πρόσληψη τους να κυμαίνεται από 62 έως 1438 μg . Κλινικά συμπτώματα όπως σμηγματώση, απώλεια μαλλιών ή νυχιών, ανωμαλίες των νυχιών, οδοντωτά δόντια, αλλοιώσεις του δέρματος και αλλαγές στα περιφερικά νεύρα, παρατηρήθηκαν σε 5 από 439 ενήλικες που είχαν μέσο όρο σεληνίου στο αίμα 1346 $\mu\text{g/l}$, που αντιστοιχεί σε ημερήσια πρόσληψη σεληνίου 1260 μg . Παρατηρήθηκε η μείωση του αιματολογικού δείκτη που σχετίζεται με το χρόνο προθρομβίνης και η συγκέντρωση της γλουταθειόνης στο αίμα, όταν η πρόσληψη του σεληνίου υπερβαίνει τα 750-850 $\mu\text{g/ημέρα}$. Σε μια μελέτη στην οποία συμμετείχαν 142 άτομα από γεωγραφικές περιοχές όπου η μέση πρόσληψη σεληνίου ήταν 239 $\mu\text{g/ημέρα}$ (68-724 $\mu\text{g/ημέρα}$) και εξετάστηκαν για 2 χρόνια (Longnecker et al., 1991), παρατηρήθηκε μια συσχέτιση μεταξύ πρόσληψης σεληνίου και αυξημένης αλανίνης αμινοτρανσφεράσης (ALAT) στον ορό, αλλά θεωρήθηκε ότι είναι κλινικά ασήμαντο. Κανένα από τα αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένων των ανωμαλιών των νυχιών, δεν συσχετίστηκε με την πρόσληψη σεληνίου. Έχει αναφερθεί μία περίπτωση τοξικότητας του σεληνίου

όπου αποδίδεται άμεσα σε μια πηγή νερού. Μια οικογένεια κατανάλωνε για περίπου 3 μήνες σε καλής ποιότητας νερό που περιείχε 9 mg σεληνίου ανά λίτρο και υπέστησαν απώλεια μαλλιών, εξασθενημένα νύχια και ψυχικά συμπτώματα, αλλά ιάθηκαν όταν σταμάτησαν να πίνουν από αυτό το νερό. Δύο άτομα λάμβαναν περίπου 350 και 600 μg σεληνίου ανά ημέρα μέσω φαγητού για 18 μήνες. Παρατηρήθηκαν οριακές αιματολογικές αλλαγές και οριακή αύξηση των επιπέδων ALAT (Schrauzer & White, 1978). Σε μια μικρή ομάδα ασθενών με ρευματοειδή αρθρίτιδα, αυξήθηκαν σημαντικά τα επίπεδα του σεληνίου στον ορό και τα ερυθροκύτταρα, οι οποίοι εκτός από το σελήνιο που κατανάλωναν από τα τρόφιμα για 6 μήνες, λάμβαναν καθημερινά συμπληρώματα των 250 μg, σε τρόφιμα εμπλουτισμένα με σελήνιο, σε σύγκριση με ασθενείς που έλαβαν εικονικό φάρμακο. Η μέση διατροφική πρόσληψη που σχετίζεται με τη σεληνίωση υπερβαίνει τα 900 μg/ημέρα (Yang et al., 1989b, ATSDR, 2003). Οι μελέτες των Yang et al. (1983) στην Κίνα έδειξαν ότι οι άνθρωποι που ζουν σε περιοχές με αυξημένη πρόσληψη σεληνίου των 750 μg/ημέρα δεν έδειξαν εμφανή σημάδια σεληνίωσης. Στους τομείς τους οποίους ήταν προφανής η σεληνίωση, η πρόσληψη ήταν περίπου 3-6 mg/ημέρα. Σε άλλες περιοχές, όπως η Νότια Ντακότα και ΗΠΑ, όπου η κατανάλωση ήταν παρόμοια με εκείνη στις περιοχές της Κίνας που επλήγησαν από τη σεληνίωση, δεν υπήρχαν προφανείς δυσμενείς επιδράσεις (Longnecker et al., 1991, Levander, 1997). Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αντικατοπτρίζει τις διαφορές στη διατροφική κατάσταση. Παρόλα αυτά μια μελέτη από τους Reid et al. (2004) σε άτομα όπου λάμβαναν συμπληρώματα δεν κατάφεραν να βρουν ανεπιθύμητες ενέργειες σε δόσεις των 1,6 mg/ημέρα. Δυσμενής αποτελέσματα αναφέρθηκαν από μια ομάδα που έλαβε 3,2 mg σεληνίου την ημέρα, αλλά αυτά τα αποτελέσματα δεν συμπίπτουν με τα επίπεδα σεληνίου στο αίμα.

3.10.3 Συνιστώμενη πρόσληψη

Το σελήνιο είναι ένα σημαντικό στοιχείο, και ως εκ τούτου, διάφοροι εθνικοί και διεθνείς οργανισμοί έχουν καθιερώσει τη συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη σεληνίου. Από κοινού ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) έχουν θεσπίσει οδηγίες για τα επίπεδα της ημερήσιας πρόσληψης σεληνίου ίσες με: 6-21 μg την ημέρα για τα βρέφη και παιδιά, ανάλογα με την ηλικία. Για έφηβες και εφήβους η προτεινόμενη πρόσληψη είναι 26 και 30 μg αντίστοιχα, ενώ για τα ενήλικα θηλυκά και αρσενικά 26 και 35 μg σεληνίου την ημέρα, αντίστοιχα. Το 2000, η Εθνική Ακαδημία Επιτροπής

Επιστημών Ηνωμένων Πολιτειών, σχετικά με τα Διαιτητικά Αντιοξειδωτικά και τις σχετικές Ενώσεις αναθεώρησε τη συνιστώμενη πρόσληψη σεληνίου 55 μg/ημέρα για τους άνδρες και τις γυναίκες και 70 μg/ημέρα για τις γυναίκες κατά την εγκυμοσύνη και το θηλασμό. Η πρόσληψη του σεληνίου για τα παιδιά συνιστάται μεταξύ 15 μg/ημέρα και για βρέφη 0-6 μηνών και 30 μg/ημέρα για παιδιά 4-8 ετών (NAS, 2000). Από την Ομάδα Εμπειρογνομόνων του Ηνωμένου Βασιλείου σχετικά με τις Βιταμίνες και Μέταλλα, συνιστάται η πρόσληψη του σεληνίου 60 μg/ημέρα για τις γυναίκες και 70 μg/ημέρα για τους άνδρες (UK EGVM, 2002). Ωστόσο, είναι σαφές ότι η θέση της όσον αφορά τις απαιτήσεις σεληνίου είναι πιο περίπλοκη από τις παραπάνω προτάσεις. Αυτό γιατί σε κάποιες ομάδες, όπως οι χορτοφάγοι στη Νέα Ζηλανδία και τη Σουηδία, οι οποίοι προσλαμβάνουν χαμηλά επίπεδα σεληνίου, καθώς και σε σχέση με μέρη της Κίνας που παρουσιάζουν ανεπάρκεια, δεν υπάρχουν εμφανείς δυσμενείς επιπτώσεις. Ως εκ τούτου, και άλλες πτυχές της διατροφής φαίνεται να είναι σημαντικές για την άμβλυνση των επιπτώσεων από χαμηλή πρόσληψη σεληνίου (FAO/WHO, 1998).

Λόγω ανησυχίας σχετικά με τις δυσμενείς επιπτώσεις που προκύπτουν από την έκθεση σε υπερβολικές επίπεδα σεληνίου, έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια έκθεσης για το σελήνιο. Το επιστημονικό πάνελ της Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ για τα διατροφικά οξειδωτικά και τις συναφείς ενώσεις έθεσε ένα ανώτερο ανεκτό όριο για σελήνιο στα 400 μg/ημέρα (NAS, 2000). Αυτό το επίπεδο συνιστάται επίσης από τους FAO/WHO (1998) και του EGVM (2002).

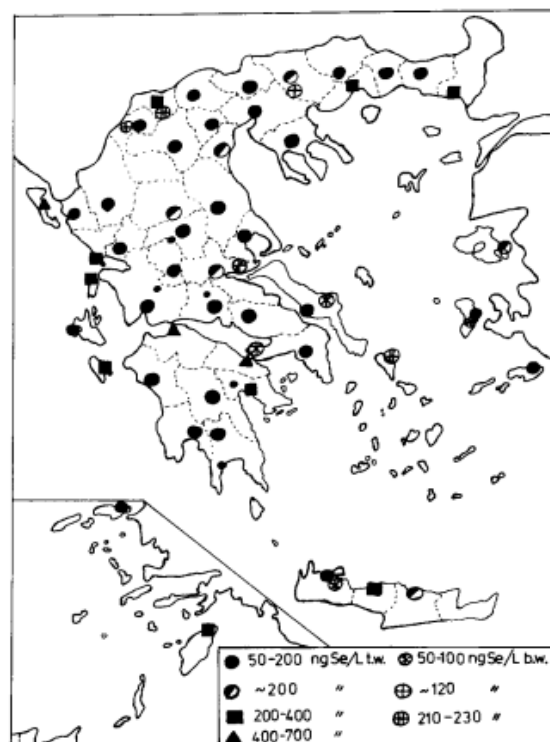
3.10.4 Συμβολή του πόσιμου νερού στη λήψη σεληνίου

Το μεγαλύτερο μέρος του πόσιμου νερού περιέχει συγκεντρώσεις σεληνίου που είναι πολύ χαμηλότερες από 10 μg/l, εξαιρουμένων ορισμένων μεμονωμένων περιοχών. Ως εκ τούτου, η συμβολή του πόσιμου νερού στη συνολική πρόσληψη σεληνίου δεν είναι σημαντική. Ακόμη και σε περιοχές με υψηλό επίπεδο σεληνίου, η σχετική συμβολή του πόσιμου νερού είναι μικρή σε σύγκριση με αυτό από τα τοπικά παραγόμενα τρόφιμα.

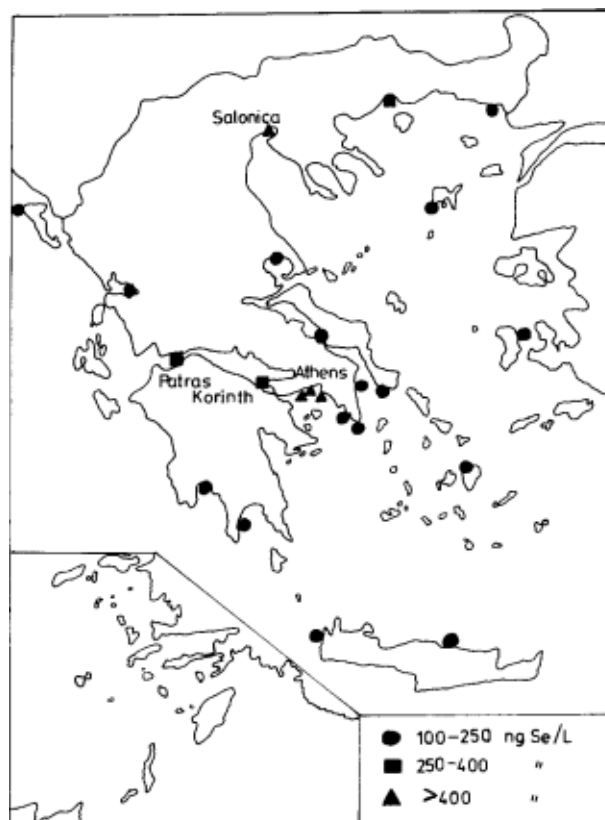
3.10.5 Περιεκτικότητα του σεληνίου στα ύδατα του Ελλαδικού χώρου.

Από την έρευνα των Bratakos et al (1988) για τη συνολική συγκέντρωση σεληνίου στα ύδατα βρύσης, τα εμφιαλωμένα νερά καθώς και τα επιφανειακά παράκτια ύδατα από διάφορες τοποθεσίες στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1984-1985, προέκυψε ότι η

συγκέντρωση του συνολικού σεληνίου στα περισσότερα από τα 256 δείγματα ύδατος βρύσης από 64 περιοχές και πόλεις στην Ελλάδα ήταν κυρίως στη στενή περιοχή των 0.1-0.2 $\mu\text{g/L}$. Σε μόνο πέντε πόλεις της χώρας ήταν $<0.1 \mu\text{g/L Se}$. Οι πόλεις που βρίσκονται κοντά στη θάλασσα είχαν νερό πλουσιότερο σε σελήνιο από εκείνες που βρίσκονται στην ενδοχώρα. Δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες εποχιακές διακυμάνσεις του συνολικού σεληνίου στο νερό της βρύσης σε οποιαδήποτε πόλη και για παράδειγμα, το νερό από την Αθήνα είχε 0.130, 0.124, 0.103 και 0.111 $\mu\text{g/L Se}$. Επίσης παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε διαφορά στη συγκέντρωση του σεληνίου στο νερό της βρύσης στην Αθήνα μεταξύ πρωινών και βραδινών δειγμάτων, τα οποία είχαν 0.132 και 0.127 $\mu\text{g/L Se}$. Το εμφιαλωμένο πόσιμο νερό (41 δείγματα) από εννέα τοποθεσίες στην Ελλάδα είχε λιγότερο συνολικό σελήνιο από το νερό της βρύσης της αντίστοιχης περιοχής. Το νερό της ίδιας μάρκας που πωλείται σε γυάλινα και πλαστικά μπουκάλια είχε την ίδια συνολική συγκέντρωση σεληνίου (0.205 και 0.214 $\mu\text{g/L Se}$). Σε σύγκριση με άλλες χώρες, στην Ελλάδα το πόσιμο νερό έχει χαμηλή συνολική συγκέντρωση σεληνίου, αρκετά κάτω από το ανώτατο όριο 10 $\mu\text{g/L}$ που έχει τεθεί σε διάφορες χώρες. Υποθέτοντας ότι η ημερήσια κατανάλωση νερού είναι 2.1L ανά κεφαλή, υπολογίζεται ότι η μεγάλη πλειοψηφία των Ελλήνων λαμβάνει 0.2-0.4 $\mu\text{g/l Se}$ την ημέρα από το νερό, το οποίο είναι $\sim 0,3\%$ της ημερήσιας πρόσληψης σεληνίου Bratakos et al (1988). Η συνολική συγκέντρωση σεληνίου στα περισσότερα από τα 73 φιλτραρισμένα δείγματα παράκτιων επιφανειακών υδάτων ήταν στην περιοχή 0.1-0.25 $\mu\text{g/L}$. Πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (0.4-0.65 $\mu\text{g/L}$) βρέθηκαν κατά μήκος παράκτιων περιοχών που θεωρείται ότι έχουν μολυνθεί, π.χ. Τον Πειραιά και τη Θεσσαλονίκη, και σε μικρότερο βαθμό (0.25-0.4 $\mu\text{g/L}$) την Πάτρα και την Κόρινθο. Το νερό της βροχής περιείχε 0.100-0.210 $\mu\text{g/l Se}$ και το νερό του ποταμού Πηνειού περιείχε 0.120-0.190 $\mu\text{g/l Se}$.



Σχήμα 3.1. Συνολική συγκέντρωση σεληνίου (ng/L) στο νερό βρύσης (T.W) και σε εμφιαλωμένο (B.W) νερό της Ελλάδας (από Bratakos et al., 1988).



Σχήμα 3.2. Περιεκτικότητα σεληνίου σε παράκτια επιφανειακά ύδατα σε (από Bratakos et al., 1988) .

Σε σχέση με την Κρήτη από το σχήμα 3.1 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση σεληνίου σε (ng/L) στο νερό βρύσης και σε εμφιαλωμένο νερό κυμαίνεται από 50-200 (ng/L) στα νερά βρύσης καθώς και 50-100 (ng/L) στα εμφιαλωμένα νερά των Χανίων. Στο Ρέθυμνο η συγκέντρωση είναι 200-400 (ng/L) στα νερά βρύσης και στο Ηράκλειο είναι 200 (ng/L). Όσο αφορά τη περιεκτικότητα σεληνίου σε παράκτια επιφανειακά ύδατα σε (ng/L) παρατηρείται από το σχήμα 3.2 στο νομό Χανίων καθώς και Ηρακλείου περιεκτικότητα σε σελήνιο 100-250 (ng/L). Από τα παραπάνω λοιπόν διαπιστώνεται πως τα παράκτια ύδατα των Χανίων και του Ηρακλείου έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα αντίστοιχα νερά βρύσης καθώς και εμφιαλωμένα.

3.10.6 Προσωρινή κατευθυντήρια τιμή.

Το σελήνιο ενώ είναι ένα βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο η θέση του βρίσκεται στο περιθώριο σε πολλά μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Δυτικής Ευρώπης. Η προοπτική αρνητικών επιδράσεων από την ανεπάρκεια σεληνίου φαίνεται να εξαρτάται από ένα αριθμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της συνολικής κατάστασης υγείας και διατροφής. Η πιθανότητα για το αν, οι λεπτές βιοχημικές επιπτώσεις μπορούν να επηρεάσουν τη συχνότητα εμφάνισης ασθενειών όπως ο καρκίνος και οι καρδιαγγειακές παθήσεις παραμένει αβέβαιο, τόσο για τις χαμηλές (δηλ. τις αυξημένες συχνότητες εμφάνισης) όσο και υψηλές προσλήψεις (δηλ. αυξημένη ή μειωμένη συχνότητα εμφάνισης). Το νερό δεν είναι συνήθως μια σημαντική πηγή πρόσληψης σεληνίου, αλλά είναι σημαντικό ότι για να επιτυγχάνεται η σωστή ισορροπία μεταξύ των συνιστώμενων και των ανεπιθύμητων προσλήψεων, ο καθορισμός μιας κατάλληλης κατευθυντήριας τιμής για το σελήνιο στο πόσιμο νερό. Ενώ για τα περισσότερα μέρη του κόσμου, η συγκεντρώσεις του σεληνίου στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 10 $\mu\text{g/l}$, υπάρχουν και περιπτώσεις στις οποίες το σελήνιο μπορεί να ξεπεράσει τις κανονικές συγκεντρώσεις και τότε μπορεί να χρειαστεί καθοδήγηση. Όταν η λήψη του σεληνίου από τη διατροφή είναι γνωστή, θα πρέπει να χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μιας συγκέντρωσης που εξασφαλίζει ότι η πρόσληψη είναι ασφαλής και επαρκής. Όταν η λήψη σεληνίου από τη διατροφή δεν είναι γνωστή, μπορεί να απαιτηθεί καθοδήγηση. Κατά τον καθορισμό τιμής για τη κατευθυντήρια γραμμή, η κατανομή της τάξης του 20% της ανώτερης ανεκτής πρόσληψης 400 $\mu\text{g/ημέρα}$ στο πόσιμο νερό παρέχει μια λογική

ισορροπία που θα βοηθήσει τους ρυθμιστικούς φορείς και τους προμηθευτές να λαμβάνουν αποφάσεις σχετικά με το κατά πόσο απαιτείται περαιτέρω δράση. Αυτό δίνει μια κατευθυντήρια τιμή 40 $\mu\text{g/l}$. Η κατευθυντήρια τιμή ορίζεται ως προσωρινή λόγω των εγγενών αβεβαιοτήτων στην επιστημονική βάση δεδομένων. Για τα περισσότερα κράτη μέλη, δεν είναι απαραίτητη μια κατευθυντήρια γραμμή του σεληνίου για το πόσιμο νερό. Όταν υπάρχουν περιοχές υψηλής πρόσληψης από διάφορες πηγές, από τις οποίες μία μπορεί να είναι μια πόσιμου νερού, τότε τα κράτη μέλη θα πρέπει να λάβουν υπόψη την έκθεση από όλες τις πηγές για τον προσδιορισμό των ενεργειών μέσω των οποίων θα υπάρξει μείωση της έκθεσης. Για πόσιμο νερό, αυτό μπορεί να σημαίνει τη χρήση εναλλακτικών πηγών, την ανάμειξη πηγών χαμηλού και υψηλού σεληνίου καθώς και την απομάκρυνση του σεληνίου.

3.10 Επιπτώσεις σε εργαστηριακά ζώα.

Το σεληνιώδες, το σεληνικό, η σεληνοκυστεΐνη και η σεληνομεθειονίνη σκοτώνουν πειραματόζωα σε ατομικές δόσεις της τάξης των 1,5-6 mg/kg σωματικού βάρους (Högberg & Alexander, 1986; IPCS, 1987). Σε αρουραίους, 5 mg σεληνίου ανά κιλό διατροφής μπορεί να οδηγήσει σε αναστολή της ανάπτυξης (Halverson, Palmer & Guss, 1966). Σε επίπεδο διατροφής 6,4 mg σεληνίου (ως σεληνιώδες) ανά χιλιόγραμμα, προκαλεί μεταβολές στο ήπαρ και τη διόγκωση της σπλήνας. Κατανάλωση 8 mg σεληνίου ανά χιλιόγραμμα, προκαλεί αναιμία, διόγκωση του παγκρέατος και αυξημένη θνησιμότητα (Halverson, Palmer & Guss, 1966). Η επιβράδυνση της ανάπτυξης, που προφανώς προκαλείται από μειωμένη έκκριση αυξητικής ορμόνης, από την πρόσθια υπόφυση, συμβαίνει ως αποτέλεσμα της τοπικής συσσώρευσης σεληνίου (Thorlacius-USSing, 1990). Το μη παρατηρήσιμο επίπεδο βρίσκεται περίπου στα 0,4 mg σεληνίου ανά χιλιόγραμμα του βάρους σώματος ανά ημέρα (NOAEL). Έχουν επίσης περιγράφει ηπατοτοξικές επιδράσεις στη διαιτητική χορήγηση σεληνίου (Harr et al., 1967, Harr & Muth, 1972). Βασισμένοι τόσο στην επιβράδυνση της ανάπτυξης όσο και στην τοξικότητα στα όργανα, το χαμηλότερο επίπεδο παρατηρούμενης αρνητικής επίδρασης βρίσκεται στα 0,03 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα. Οι Schwarz και Foltz (1957) έδειξαν για πρώτη φορά την σημαντικότητα του σεληνίου στη πρόληψη της νέκρωσης ήπατος σε αρουραίους. Ακολούθως, οι Thompson και Scott (1969) έδειξαν ότι δίαιτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε Se προκαλούν, κακή ανάπτυξη και υψηλότερα ποσοστά

θνησιμότητας βρεφών. Η δηλητηρίαση από σελήνιο βρέθηκε ότι είναι η κύρια αιτία υψηλής θνησιμότητας των άγριων πτηνών στο Καταφύγιο Άγριας Ζωής Kesterson στην κοιλάδα San Joaquin της Καλιφόρνια (Deverel et al., 1984). Μεταξύ των ασθενειών που σχετίζονται με τη χαμηλή πρόσληψη Se είναι η καρδιομυοπάθεια (ασθένεια Keshan) η οποία έχει περιγραφεί σε παραπάνω παράγραφο, έλλειψη επαρκούς πρωτεϊνικής ενέργειας, η αιμολυτική αναιμία, η υπέρταση, η ισχαιμική καρδιακή νόσος, η πολλαπλή σκλήρυνση, η μυϊκή δυστροφία, ίνωση και αλκοολική κίρρωση (Rotruer et al., 1993). Αυτές οι περιπτώσιολογικές μελέτες αποδεικνύουν σαφώς την ουσία αλλά και την τοξικότητα του σεληνίου που παρουσιάζει ένα πολύ στενό παράθυρο με όριο, $>900 \mu\text{g/g}$ για την τοξικότητα ανά ημέρα και $<11 \mu\text{g/g}$ για ανεπάρκεια ανά ημέρα. Το σελήνιο είναι ένα συστατικό των σεληνοπρωτεϊνών, μερικά από τα οποία έχουν σημαντικές ενζυματικές λειτουργίες. Η σεληνοκυστεΐνη είναι το 21ο αμινοξύ. Έχει πλέον αναγνωρισθεί ότι όλα αυτά τα ένζυμα εξαρτώνται από σελήνιο, με τη σεληνοκυστεΐνη ως ενεργοποιητικός παράγοντας (Sunde, 1997). Η σημασία του σεληνίου στη προκειμένη περίπτωση είναι ότι λειτουργεί ως κέντρο οξειδοαναγωγής. Το σελήνιο είναι ένα σημαντικό συστατικό της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης (GSHPX), που θεωρείται ως ένα κρίσιμο ένζυμο το οποίο αποτρέπει την οξειδωτική βλάβη στο κυτταρικό επίπεδο. Βοηθά στη διατήρηση της ακεραιότητας της μεμβράνης, προστατεύει την παραγωγή προστακυκλίνης και μειώνει την πιθανότητα διάδοσης περαιτέρω οξειδωτικής βλάβης σε βιομόρια όπως τα λιπίδια, οι λιποπρωτεΐνες με τον σχετιζόμενο αυξημένο κίνδυνο παθήσεων όπως η αθηροσκλήρωση και ο καρκίνος (Diplock 1994, Rayman 2000). Οι ασθένειες ανεπάρκειας σεληνίου σε ζώα, περιλαμβάνουν την αναπαραγωγική δυσλειτουργία, την μείωση της ανάπτυξης, την ασθένεια των λευκών μυών, τη μυοπάθεια της καρδιάς και των σκελετικών μυών που επηρεάζουν κυρίως τα αρνιά και τους μοσχάρια. Ο Rayman (2000) επανεξέτασε τη σημασία του σεληνίου για την ανθρώπινη υγεία και συζήτησε τις επιπτώσεις λόγω ανεπάρκειας σεληνίου. Αυτές οι επιπτώσεις που σχετίζονται με την ανεπάρκεια μπορούν να συνοψιστούν παρακάτω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 -ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΠΟΥ ΕΚΦΟΡΤΙΖΟΥΝ ΟΙ ΠΗΓΕΣ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ

4.1 Γεωλογία της Κρήτης

Η γεωλογική δομή της Κρήτης είναι ιδιαίτερα σύνθετη και πολύπλοκη, εφόσον καθορίζεται από τις αλπικές ορογενετικές διαδικασίες στην Ανατολική Μεσόγειο, λόγω σύγκλισης της λιθοσφαιρικής πλάκας της Ευρασίας με την πλάκα της Αφρικής. Παρουσιάζονται πολύπλοκα τεκτονικά γεγονότα, όπως η τοποθέτηση αλληπάλληλων τεκτονικών καλυμμάτων, η κατάρρευση των τεκτονικών καλυμμάτων, η συμπίεση που εναλλάσσεται με την έκταση και την εκταφή μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Παράλληλα, η δημιουργία ιζηματογενών λεκανών, κατά το Νεογενές και Τεταρτογενές, αλλά και η ανύψωση των πετρωμάτων του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς σε υψόμετρα εκατοντάδων μέτρων, είναι μεγάλης πολυπλοκότητας τεκτονικά φαινόμενα. Στην ευρύτερη περιοχή της Κρήτης λείπουν οι πλουτώνιες διεισδύσεις και οι μαγματικοί θάλαμοι, παρόλα ταύτα η έντονη νεοτεκτονική δραστηριότητα σε συνδυασμό με μια λιθοστρωματογραφική διάταξη, υδρογεωλογικά περατών και αδιαπέρατων στρωμάτων, δημιουργούν συνθήκες ανάπτυξης χαμηλής ενθαλπίας γεωθερμικών πεδίων, καθώς και πολυάριθμες πηγές, με ποικιλία χαρακτηριστικών (όξινη), οι οποίες χρίζουν ιδιαίτερης μελέτης (από Μανούτσογλου, 2017 κ.α). Επίσης υπάρχει και η ακόλουθη σειρά τεκτονικής επαλληλίας.

Ομάδα Πλακωδών Ασβεστόλιθων, παραντόχθονη ομάδα, δύο κλαστικές ακολουθίες στην βάση και την οροφή που περικλείουν ανθρακικά με κερατολίθους, Πέρμιο έως Ολιγόκαινο. Ενότητα Τρυπαλίου αποτελούμενη από ημιμεταμορφωμένα έως μεταμορφωμένα κυρίως ανθρακικά πετρώματα ηλικίας Τριαδικό έως Λιάσιο. Ενότητα Φυλλιτών – Χαλαζιτών με ηλικία Άνω Πέρμιο έως και το Κάρνιο όπου στα κατώτερα τμήματα παρουσιάζονται εντός δολομιτών και ραουβάκων εμφανίσεις γύψου και ανυδρίτου και στα ανώτερα εναλλαγές φυλλιτών με στρώσεις χαλαζιτών και στρώσεις μετα-ηφαιστίτων.

Ζώνη της Τρίπολης με το κατώτερο τμήμα να αποτελείται από την αργιλοσχιστολιθική – ανθρακική σειρά Ραβδούχα, το ανώτερο τμήμα από την ανθρακική σειρά της Τρίπολης και τέλος, στο ανώτατο τμήμα της σειράς παρουσιάζεται ο φλύσχης της Τρίπολης. Ζώνη Ωλονού – Πίνδου, όπου στην Κρήτη εντοπίζεται με τρεις σειρές: Πίνδου στη Δυτική Κρήτη με την τυπική στρωματογραφική ακολουθία της ενότητας της Πίνδου, Εθιάς στην Κεντρική Κρήτη και Μαγκασσά στην Ανατολική Κρήτη. Ανώτατη ενότητα, ένα σύνθετο πολύμεικτο λιθοφασικά τεκτονικό σύμπλεγμα που αποτελείται από επαλληλία καλυμμάτων (από Βαρδάλη 2018).

4.2 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής Τεμένια

Η ευρύτερη περιοχή των Τεμενίων δομείται από μεταμορφωμένα πετρώματα του Φυλλιτικού Καλύμματος. Στην στενή περιοχή που εκρέουν οι πηγές επικρατούν πετρώματα κυρίως της «Σειράς Φυλλιτών-Χαλαζιτών», της οποίας το κύριο τμήμα αποτελείται από περμοτριάδικους αργιλικούς σχιστόλιθους, φυλλίτες, χαλαζιακούς φυλλίτες και χαλαζίτες. Τοπικά εμφανίζονται μάρμαρα και κροκαλοπαγή. Δευτερεύοντα αλλά χαρακτηριστικά συστατικά είναι τόσο η γύψος και ο ραουβάκης όσο και τα αδρομερή λατυποπαγή (ασβεστολιθικές λατύπες ποικίλης προελεύσεως και ηλικίας) και λατυποποιημένοι ασβεστόλιθοι. Το χωριό Τεμένια συνδέεται με δρόμο με το χωριό Καμπανού. Η περιοχή Τεμενίων απαρτίζεται από κρυσταλλοσχιστώδες και κυρίως από τα κατώτερα μέλη αυτού. Κατά τη διαδρομή από Καμπανού προς Τεμένια και δίπλα στο χωριό Μάζα έχει παρατηρηθεί αρκετά εκτεταμένο κοίτασμα γύψου. Στα Τεμένια και ειδικά στην τοποθεσία Δασκαλάκη Χάνι απαντά φλέβα χαλκούχου πυρίτη με σύνδρομο χαλαζία εντός ρηξιγενούς πετρώματος αποτιθέμενο εντός του κρυσταλλο-σχιστώδους. Στα χωριά Καμπανού και Τεμένια υπάρχουν πυρίτες σε μορφή χαλκοπυρίτη και υπό μορφή φλεβών εντός του κρυσταλλο-σχιστώδους, με μικρό τμήμα της φλέβας στα άκρα προς τον λειμωνίτη, οξειδωμένο. Οι παρείσακτες φλέβες και κοίτες λειμωνίτη θεωρείται ότι έχουν προέλθει από την οξείδωση κοιτασμάτων πυριτών. Είχε πραγματοποιηθεί παλαιότερα μικρή ερευνητική εργασία η οποία σταμάτησε μόλις ανευρέθηκε μετάλλευμα. Το κοίτασμα των Τεμενίων παρουσιάζει ενδιαφέρον για το λόγο ότι συνδέει γενετικά τους χαλκούχους πυρίτες με εκρηξιγενείς σχηματισμούς του κρυσταλλοσχιστώδους (από Σπανάκης 2015; από Βαρδαλή, 2018).

4.3 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής του Αγίου Αντωνίου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει στην Κρήτη και κυρίως στην κεντροδυτική Κρήτη (όπως την περιοχή του Αγίου Αντωνίου την οποία μελετάμε), η ενότητα του Τρυπαλίου. Η ενότητα αυτή, βρίσκεται πάντοτε επωθημένη πάνω σε σχηματισμούς της Ενότητας των Πλακωδών Ασβεστολίθων. Πρόκειται για την Ενότητα που ο N. Creutzburg είχε ονομάσει, παλιότερα, «Madarakalke» και αργότερα (1975), Ενότητα Τρυπάλι. Οι Τάταρης & Χριστοδούλου (1965) περιγράφοντας την ανώτερη από τις δύο σειρές που υπέρκεινται των πλακωδών ασβεστόλιθων στα Λευκά όρη, αναφέρουν την παρουσία, μέσα σε σκοτεινότεφρους λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθους, μεγάλου αριθμού ελασματοβραγχίων του Ανώτερου Τριαδικού που ανήκουν στα γένη *Ostrea*, *Myophoria* και πιθανώς *Halobia* του Ανώτερου Τριαδικού. Οι Creutzburg & Seidel (1975), θεωρώντας πολύ πιθανή την άποψη που διατύπωσε ο Creutzburg το 1958 εισάγουν για το "σύμπλεγμα" των μεταμορφωμένων πετρωμάτων τον όρο "Σειρά Φυλλιτών - Χαλάζιτων" και δέχονται ότι το "σύμπλεγμα" αυτό αντιστοιχεί στο "terrains metamorphique" του Cayeux (1902), δηλαδή στο σχηματισμό "γύψων και ραουβακών και στη σειρά "φυλλιτών - χαλαζιτών - αργιλικών σχιστόλιθων" του Wurm (1950). Στη σειρά των "Φυλλιτών - Χαλαζιτών" των Creutzburg & Seidel, κυριαρχούν φυλλίτες διάφορης σύστασης, χαλαζίτες μικρού ή μεγάλου πάχους, κροκαλοπαγή, μαύροι πλακώδεις δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, γύψοι, γραουβάκες, και μεταβασάλτες. Οι ερευνητές αυτοί εισάγουν και ορίζουν την έννοια «Ενότητα του Τρυπαλίου» με την οποία χαρακτηρίζουν κυρίως τα ανθρακικής σύστασης πετρώματα (δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, σπανιότερα καθαρούς ασβεστόλιθους, ανθρακικής σύστασης λατυποπαγή έως γραουβάκες, σκουρόχρωμους κυψελώδεις δολομίτες, καθώς επίσης και λευκά ζαχαρώδους υφής μάρμαρα). Το σύνολο των ανωτέρω πετρωμάτων, έχει διάφορους βαθμούς ανακρυστάλλωσης. Η λιθολογική εξέλιξη της ενότητας (ανθρακικά κυρίως πετρώματα αλλά και γύψοι) υποστηριζόμενη από απολιθώματα (άλγη, κοράλλια, γαστερόποδα), οδήγησε τους ερευνητές να δεχθούν την δημιουργία των πετρωμάτων αυτών σε ένα αποθετικό πεδίο ρηχών υδάτων. Η λιθοφασική αυτή εξέλιξη πιστοποιήθηκε από παρατηρήσεις πεδίου σε διάφορες περιοχές της Δυτικής Κρήτης (δυτικά της Χώρας Σφακίων βρέθηκαν γύψοι σε γραουβάκες και λεπτοπλακώδεις δολομιτικούς ασβεστόλιθους). Στην ενότητα αυτή, συμπεριέλαβαν μια θέση γύψων του φύλλου χάρτη Αλικιανός (1969), βορειοανατολικά της Κανδάνου,

καθώς επίσης και τις εμφανίσεις γύψου και ραουβακών δυτικά των Λευκών Ορέων που περιέγραψε ο Wurm (1950) από το Στόμιο έως την Σούγια.

Όσον αφορά την σχέση μετάβασης των ανθρακικών σχηματισμών της ενότητας του Τρυπαλίου με τους μετακλαστικούς σχηματισμούς της «Φυλλιτικής-Χαλαζιακής Σειράς», οι ερευνητές εκπλήσσουν με το τελικό τους συμπέρασμα. Ενώ στον Καλλικράτη, νοτίως των Λευκογίων, ανατολικά της Χωστή, και βόρειο-ανατολικά της Κανδάνου σημειώνουν ότι έχει κανείς την άποψη ότι υπάρχει κανονική μετάβαση της ενότητας του Τρυπαλίου στην «Φυλλιτική-Χαλαζιακή Σειρά» που όπως φαίνεται επιβεβαιώνεται και από πολλές άλλες θέσεις στην Νότια Κεντρική Κρήτη (π.χ. νότια της Μονής-Αρκαδίου). Αμφισβητούν την ηλικία Ραϊτίου-Λιάσιου που βρέθηκε για τα πετρώματα αυτά και επιτείνουν το γεγονός, ότι η επαφή με τους υποκείμενους Πλακώδεις Ασβεστολίθους είναι καθαρά τεκτονική. Για τους λόγους αυτούς τοποθετούν την ενότητα αυτήν στην υποκείμενη της «Φυλλιτικής-Χαλαζιακής Σειράς» θεωρώντας την σαν ανεξάρτητη τεκτονική ενότητα (από Κουφάκη 2018).

4.4 Γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής της Λισσού

Υπάρχουν ανθρακικά πετρώματα του Νεογενούς υποκείμενων ποτάμιων αναβαθμίδων. Η πλειονότητα αυτών των πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως συμπαγοποιημένα λατυποκροκαλοπαγή, ενός μεγάλου αλλουβιακού - δελταϊκού ριπιδίου του Νεογενούς, όμοιο με το επίσης μεγάλων διαστάσεων πλευρικού ριπιδίου των Τοπολίων στην βόρεια δυτική Κρήτη. Το παράκτιο αλλουβιακό ριπίδιο στην περιοχή της Λισσού, συνδέεται και με αποθετικές φάσεις βαθέως περιβάλλοντος και δείχνει να έχει πάχος άνω των 250 m.. Η λεκάνη απόθεσης θεωρείται ότι ήταν μια ημιτάφρος που συνδεόταν στο βόρειο τμήμα της με τον ορεινό παρακείμενο όγκο. Τα ιζήματα μεταφέρθηκαν από μια λεκάνη απορροής στο βορρά έως το νότο στην περιοχή εναπόθεσης και προήλθαν σε μεγάλο βαθμό από πηγές νερών σε πολλά σημεία. Έτσι έγινε ο σχηματισμός αλληλοεπικαλυπτόμενων αλλουβιακών και δελταϊκών λοβών. Στην ευρύτερη περιοχή της Λισσού, ένα μεγάλο μέρος του σχηματισμού δομείται σχεδόν αποκλειστικά από δολομιτικά θραύσματα, τα οποία πιθανολογείται ότι προέρχονται από την υποκείμενη ζώνη της Τρίπολης. Τα πετρώματα αυτά βρίσκονται σε ασυμφωνία στρώσης με τους υποκείμενους σχηματισμούς. Οι σχηματισμοί αυτοί είναι γραουβάκες σε εναλλαγή με ανακρυσταλλωμένα ανθρακικά και φυλλίτες του Φυλλιτικού Καλύμματος. Παρόλο που δεν έχει πραγματοποιηθεί λεπτομερής γεωλογική χαρτογράφηση με την κατάλληλη

κλίμακα για την διερεύνηση του μηχανισμού γένεσης της πηγής, οι πρώτες παρατηρήσεις δείχνουν τις γενικές διευθύνσεις προς Β-ΒΔ των στρώσεων των Νεογενών πετρωμάτων, σε συνδυασμό με τα ρήγματα μεγάλων διαστάσεων, των παρατάξεων ΒΒΑ/ΝΝΔ, καθώς επίσης και ένα αδιαπέρατο φυλλιτικό υπόβαθρο, ως προϋποθέσεις για την δημιουργία της (από Μανούτσογλου κ.α 2017).

4.5 Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής του Λέντα

Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής του Λέντα είναι δομημένο πάνω σε ένα αλλουβιακό ριπίδιο που αναπτύχθηκε σε μια θαλάσσια αναβαθμίδα κυρίως από την διάβρωση ενός γνευσιακού σχηματισμού, ο οποίος εξαπλώνεται πιο βόρεια και ενός φλύσχη της ενότητας Λέντα, με διάσπαρτα τεμάχια οφιολίθων των ανωτέρων τεκτονικών ενοτήτων των εσωτερικών ζωνών. Η πηγή εκφορτίζει τον υδροφορέα που δημιουργείται εντός του αλλουβιακού ριπιδίου, με υποκείμενο τον φλύσχη της σειράς Λέντα. Η ύπαρξη θερμών νερών στην πηγή αποδίδεται σε αυξημένα ποσοστά ραδιενεργών στοιχείων, τα οποία προέρχονται από τον παρακείμενο γνεύσιο, εντός του οποίου διαπιστώνεται η ύπαρξη γρανιτικών διεισδύσεων (από Μανούτσογλου 2017).

4.6 Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής του Ξινονέρου

Η πηγή Ξιμόνερο βρίσκεται εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος, είναι καταγεγραμμένη στον κατάλογο των ιστορικά ιαματικών πηγών της Κρήτης, έχει pH 3,2 και συνδέεται με σιδηρούχες αποθέσεις. Όξιμες πηγές σπανίζουν, πολύ δε περισσότερο στην Κρήτη. Εάν η οξύτητα μιας πηγής συνδέεται άμεσα με απόθεση σιδηρούχων ορυκτών το αρχικό πρόβλημα που προκύπτει είναι η προέλευση του εν διαλύσει σιδήρου στο νερό της πηγής. Ξεκινώντας από την ύπαρξη των σιδηρούχων αποθέσεων και αντιστρέφοντας το πρόβλημα οδηγούμαστε σε ένα γνωστό γεωλογικό θέμα που αφορά και την περιοχή. Οι σιδηρούχες εμφανίσεις στην Κρήτη εντός των πετρωμάτων του Φυλλιτικού Καλύμματος που έτυχαν εκμετάλλευσης μέχρι την δεκαετία του 1960 στην Δ. Κρήτη αποτέλεσαν αντικείμενο ερευνών. Υπάρχουν δυο ακραία μοντέλα που εξετάζονται σχετικά με τη γένεση των σιδηρομεταλλευμάτων της Κρήτης.

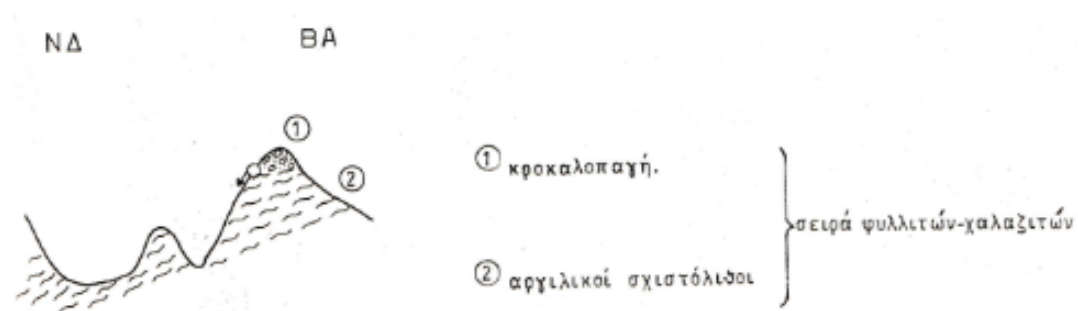
Η πρώτη άποψη είναι του Παπασταματίου (1952) που υποστηρίζει ότι τα μεταλλεύματα σιδήρου και τα θειούχα είναι υδροθερμικής προέλευσης και ότι αυτή συνδέεται γενετικά με τα εκρηξιγενή του κρυσταλλοσχιστώδους. Οι εμφανίσεις αμίαντου και τάλκη συνδέονται επίσης με βασικά εκρηξιγενή πετρώματα εκ των οποίων προκύπτουν τα

παραπάνω ορυκτά μέσω χημικής αποσάθρωσης. Η μεταλλογένεια όμως συνδέεται και με την τεκτονική της περιοχής. Τα μεταλλεύματα σιδήρου και τα θειούχα πληρούν δείγματα εντός του κρυσταλλοσχιστώδους ή σχηματίζουν κοίτασμα κοντά τους (υδροθερμικής προέλευσης).

Από την άλλη ένας άλλος ερευνητής, ο Seidel (2003) υποστηρίζει ότι οξείδια σιδήρου βρίσκονται σε κατακερματισμένα στρώματα φυλλιτών, χαλαζιτών και μαρμάρων πάχους δεκάδων μέτρων. Γεμίζουν τις διακλάσεις και τα κενά καθώς και εμποτίζουν μερικώς τα μάρμαρα. Από την έρευνά του συμπεραίνει ότι τα οξείδια αυτά προέρχονται από ρευστά που κρυσταλλώθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες (31° – 40°C) και μικρά βάθη (~ 1 km), ενώ αποτέθηκαν μετά την άνοδο στην επιφάνεια του μεταμορφωμένου συμπλέγματος (μετεωρικής προέλευσης). Ο μηχανισμός που προτείνεται από τον Seidel (2003) περιορίζεται στην περιοχή της ζώνης αποκόλλησης που θεωρεί ότι αντιπροσωπεύεται από την ΦΧΣ. Οι εναλλαγές χαλαζιτικών πάγκων με μεταφορτωμένα ανθρακικά πετρώματα που στο σύνολό τους είναι έντονα κατακερματισμένα όχι μόνο από την αλπική αλλά και από την μεταλπική τεκτονική δημιουργεί συνθήκες συγκέντρωσης των κατεισδυνόντων μετεωρικών υδάτων στην επαφή τους με τα υποκείμενα αδιαπέρατα σχιστολιθικά τμήματα της ΦΧΣ. Από τις χημικές αναλύσεις προκύπτει ότι εκτός από τον σίδηρο ανιχνεύονται και μια σειρά ιχνοστοιχείων (Cu, Zn, Pb, Mn). Πέραν αυτών εάν η οξύτητα της πηγής προκύπτει από διαλυτοποίηση προυπάρχοντων σουλφιδίων που ενισχύει την άποψη του Παπασταματίου (1952) (υδροθερμικής προέλευσης), ή προκύπτει από την διαλυτοποίηση σιδηρούχων ορυκτών που ενισχύει την άποψη του Seidel (2003), είτε ένας συνδυασμός των ανωτέρω, ξεφεύγει από τα όρια της εργασίας αυτής απαιτώντας εις βάθος γεωχημική μελέτη (από Μανούτσογλου κ.α 2017). Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται γεωλογικός χάρτης της περιοχής με επι τόπου μετρήσεις ιδιαίτερου ενδιαφέροντος (Γκιώνη-Σταυροπούλου 1983).



Σχήμα 4.1. Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής Ξιονέρου (από Γκιώνη-Σταυροπούλου 1983).



Σχήμα 4.2. Χαρακτηριστική γεωλογική τομή (από Γκιώνη-Σταυροπούλου 1983).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ, ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.

5.1 Περιγραφή διαδικασίας δειγματοληψίας και επιτόπιων μετρήσεων.

Τα δείγματα προέρχονται από την συλλογή τους εργαστηρίου Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην συνέχεια περιγράφεται η τυπική διαδικασία λήψης και ανάλυσης δειγμάτων. Οι συντεταγμένες της θέσης κάθε πηγής μετρούνται με φορητό GPS, στο σύστημα ΕΓΣΑ'87. Η θερμοκρασία (T), η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C), το pH των δειγμάτων του νερού και τα Ολικώς Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids, TDS) μετρούνται επί τόπου, με φορητό όργανο. Τα δείγματα φιλτράρονται με φίλτρα πορώδους 0.45μm, αποθηκεύονται σε μπουκάλια υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) και συντηρούνται μέχρι την ανάλυση τους με οξύνιση (HNO₃ 2%).

Στο εργαστήριο η ανάλυση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων διεξάγεται με φασματοσκοπία επαγωγικώς συζευγμένης μάζας πλάσματος, ICPMS 7500cx, ενώ των ανιόντων με φασματοφωτομετρία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στους πίνακες 5.1-5.2.

Για την μελέτη των αποτελεσμάτων κατασκευάστηκαν υδροχημικά διαγράμματα: α) Διάγραμμα Piper (σχήμα 5.1) για το χαρακτηρισμό των υδάτων, β) διάγραμμα Schoeller (σχήμα 5.2) για τη μελέτη της διακύμανσης στη συγκέντρωση των κύριων στοιχείων που περιέχονται στα δείγματα του νερού και γ) διάγραμμα Wilcox (σχήμα 5.3) για τη μελέτη των δειγμάτων νερού σχετικά με τον κίνδυνο αλατότητας και νατρίου. Τα δείγματα χωρίστηκαν ανάλογα με την περιοχή που βρίσκονται οι πηγές νερού. Στα διαγράμματα αυτά τα δείγματα των υδάτων από το ν. Χανίων απεικονίζονται με κόκκινο, το ν. Ρεθύμνου με μπλε και του ν. Ηρακλείου με πράσινο χρώμα. Με βάση τη χημική σύσταση του νερού υπολογίστηκε η σκληρότητα και τα δείγματα χαρακτηρίζονται με βάση την ταξινόμηση του Λαμπράκη (2019) και ιοντικοί λόγοι οι οποίοι βοηθούν στην ερμηνεία σχετικά με την προέλευση των υδάτων. Τα δείγματα από τις πηγές ενδιαφέροντος συγκρίθηκαν με δείγματα πηγών του νομού Ηρακλείου που περιέχουν σελήνιο.

Τέλος τα δείγματα χαρακτηρίζονται σε σχέση με την ΟΔΗΓΙΑ 2009/54/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και την ταξινόμηση των θερμών πηγών ανάλογα με τη θερμοκρασία αυτών σύμφωνα με τον *Castany (1963)*.

Πίνακας 5.1. Τοποθεσίες, ημερομηνίες συντεταγμένες, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και συγκέντρωση των κύριων ιόντων των υπό μελέτη δειγμάτων νερού.

SampleID	X	Y	Elevation	Θερμ.	pH	Eh	TOC	Cond	TDS	Σκληρ.	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO3	SO4	F	SiO2
	m	m	m(asl)	°C		mV	mg/l	μS/cm	mg/l	mg/L	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Temenia2-1	477491	3905232	714	14.7	5.8	248	ΔΜ	260	100	5	10.16	6.66	12.29	0.95	40.60	65.4	19.0	0.08	2.74
Temenia2-2	477491	3905232	714	18.5	6.4	300	ΔΜ	220	100	4	10.93	7.29	17.10	1.29	37.40	51.8	11.4		4.96
Temenia2-3	477638	3905521	732	13.5	6.4	189	0.11	120	50	3	10.34	5.84	13.28	0.67	37.80	37.9	8.9		5.35
Temenia2-4	477491	3905232	714	17.4	5.7	197	ΔΜ	180	80	3	7.49	4.20	13.82	1.53	35.70	33.2	10.2	0.02	8.34
Temenia2-5	477491	3905232	714	15.8	6.3	220	0.41	230	110	2	18.67	7.91	22.02	1.35	55.33	25.5	25.0	0.08	5.05
Ksinonero-1	524612	3899851	850	15.2	3	388	ΔΜ	557		37	1.78	4.84	8.58	1.45	16.93	457.8	108.2	0.13	6.01
Ksinonero-2	524612	3899851	850	22	2.8	461	1.37	560	230	<1	2.10	5.88	9.40	1.66	26.00	0.0	85.1	0.05	7.27
Ksinonero-3	524616	3899846	864	16.9	2.8	152	0.89	1120	550	0	2.60	3.64	5.96	1.18	17.20	1.5	273.0	0.26	6.59
Ksinonero-4	524612	3899851	850	14.7	3.6	552	3.33	572			2.38	4.31	9.61	1.78	18.20		107.1	0.09	20.28
Ksinonero-5	524612	3899851	850	16.5	3.9	188	1.07	140	60	0	1.19	2.92	11.68	0.75	15.90	5.4	43.6	0.13	3.10
Lissos1-1	480332	3899797	0	20.7	7.98	214	ΔΜ	761	214	28	49.02	29.27	21.06	0.57	53.32	423.2	16.8	0.28	6.97
Lissos1-2	480332	3899797	0	20.3	7.2	235	ΔΜ	691	320	29	71.53	37.01	26.38	1.16	54.40	359.7	19.8	0.15	4.41
Lissos1-3	480332	3899797	0	22.6	7.1	279	ΔΜ	850	420	25	51.76	49.64	41.58	1.29	53.90	304.2	14.7	0.11	6.52
Lissos1-4	480332	3899797	0	21.3	7.5	181	5.19	660	320	17	41.22	30.89	37.45	9.67	56.80	212.6	10.1	0.21	8.77
Lissos1-5	480332	3899797	0	21.4	7.44	155	ΔΜ	697		26	35.89	23.54	22.77	1.05	48.88	319.6	12.8	0.11	12.43
LentasWell-1	584239	3865688	35	22	6.9	192	0.18	1190	580	13	42.17	32.23	92.43	5.64	165.00	156.8	145.7	0.35	23.32
LentasWell-2	584239	3865688	35	24.6	7.3	147	0.73	1160	570	16	37.61	18.90	95.00	3.55	175.00	195.6	124.6	0.26	41.48
LentasWell-3	584239	3865688	35	19.7	7.7	245	2.09	1000	480	8	28.26	29.90	98.28	4.52	161.20	104.0	142.6	0.35	21.82
LentasWell-4	584239	3865688	35	26	7.5	134	2.84	900	440	14	110.71	47.13	179.06	6.78	133.92	167.0	112.4	0.41	8.26
Arolithi-1	529052	3901741	551	14.3	7	168	0.81	140	60	2	5.46	4.44	8.24	0.85	23.10	20.6	8.1	0.10	6.97
Arolithi-2	529052	3901741	551	17.6	6	167	0.96	243	104	2	3.78	4.56	10.66	0.24	18.18	24.3	34.1	0.09	7.40
AnoValsamonero-1						187	2.79	558	271	16	41.22	20.63	11.05	0.39	32.40	198.4	12.4	0.19	4.47

AnoValsamonero-2				21.8	7.5	147	0.71	567	279	23	34.37	19.17	13.61	0.46	17.68	277.7	14.8	0.06	4.04
Kastellos-1	539820	3906000	345	16.1	6.8	211	2.70	710	330	18	78.24	9.39	18.41	0.90	54.30	220.6	15.5	0.16	7.70
Kastellos-2	539820	3906000	345	18.6	7	158		702	352	22	52.64	7.20	19.67	0.58	52.00	263.4	14.6	0.03	6.50
Agalianos-1	548241	3890075	236	19	7.6	208	0.38	1060	520		116.02	45.89	66.14	1.65	144.00	233.5	72.1	0.14	16.56
Agalianos-2	548241	3890075	236	21.9	7.4	150	ΔM	1078	555	25	46.80	17.66	ΔM	18.24	155.00	311.6	86.4	0.09	8.36
Krotos-1	586885	3868859	426	18.3	8.3	176	1.27	630	310	29	3.17	80.48	22.80	3.00	46.00	353.2	8.0		15.83
Krotos-2				19.7	8.4	244	1.62	510	250	19	5.23	94.10	25.79	1.42	46.10	236.5	40.5	0.05	12.19
Syrikas-1	530704	39000694	490	12.4	6.7	178	0.72	278	133	4	12.95	4.15	9.55	0.59	26.30	52.7	18.3	0.20	5.73
AgAntonios1-1				15.2	7.45	240		11327	240	13	84.82	>25		34.00	3294.42	163.5	690.8	1.14	2.52
AgAntonios1-2				14.3	7.6	287	1.25	7520	3750	10	111.70	303.60	3748.00	53.74	2360.00	128.5	633.0	0.91	3.42
AgAntonios1-3				14.5	7.9	173		7420	3780	11	82.40	136.54	2353.00	40.20	2618.00	137.4	760.0	1.09	4.71
AgAntonios1-4				14.2	8.17	111		7670		12	117.90	131.88		40.62	2324.40	146.1	558.3	1.00	9.84

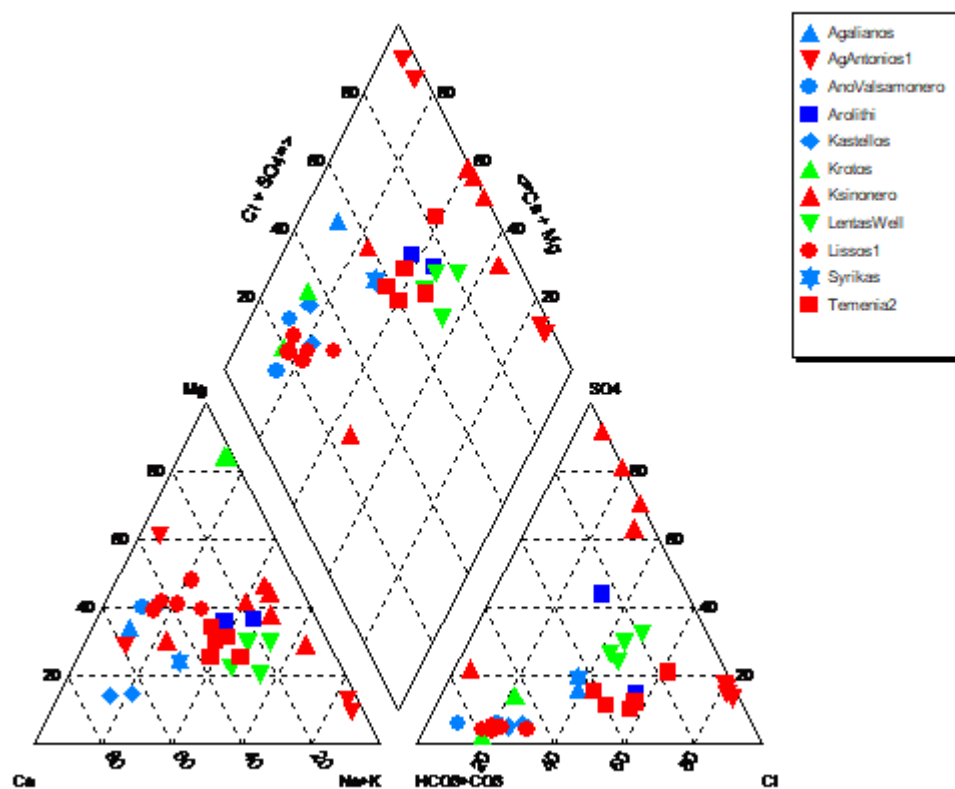
Πίνακας 5.2. Συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων στα δείγματα νερού.

Sample ID	NO2	NO3	NH4	Al	B	Ba	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	U	V	Zn
	mg/L	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Temenia2-1	<DL	1.54	0.03			0.0038					0.0093	0.162			2.57		2.7	0.055		0.13	3.44
Temenia2-2	<DL	1.51	0.03	7.34	0.0021	0.0061			0.028			1.400			3.67	1.600	5.0	0.052			
Temenia2-3	0.00	1.69			0.0080	0.0085			0.016	0.0006				0.35	1.58	0.154	5.3	0.049		1.83	6.00
Temenia2-4	0.00	1.72	0.04	3.77	0.0069	0.0056	0.32	1.77	0.013	0.0012	0.1603	4.944	0.80	0.24			8.3	0.047	0.18		12.32
Temenia2-5	0.00	2.39	0.02		0.0087	0.0116		1.85	0.008		0.0038	0.210	0.05				5.1	0.072			3.27
Ksinonero-1		0.03	0.22	1000	0.0049	0.0080		23.44	5.906		0.0038	0.796		3.01	1.89		6.0	0.033	0.52	0.69	70.69
Ksinonero-2		0.05	0.09	850	0.0041	0.0088		11.07	6.747		0.0040	0.720	6.12		3.56		7.3	0.022			19.53
Ksinonero-3	0.01	0.16	0.12	1070	0.0118	0.0140		116.30	34.913	0.0007	0.0042		9.14	4.50	1.89	0.174	6.6	0.021		2.13	30.96
Ksinonero-4	0.00	1.190	0.07	1190	0.0169	0.0116		82.16	3.226	0.0028	0.0074	0.818	10.78	4.09		7.681	20.3	0.021	3.68	0.48	100.99
Ksinonero-5	0.00	1.50	0.03	160	0.0117	0.0058	0.64	9.96	0.104		0.0014	0.130	1.29				3.1	0.021			2.54
Lissos1-1	0.00	0.95	0.05		0.0096	0.0066			0.014						1.04		7.0	0.152			182.20
Lissos1-2		1.41	0.06		0.0037	0.0076			0.530			7.948			3.72		4.4	0.142		4.58	28.62
Lissos1-3		1.04	0.09		0.0066	0.0065			0.013			3.240					6.5	0.150			0.40
Lissos1-4		1.07	0.04		0.0263	0.0230	70.26	28.45	0.014		0.0107	8.443	7.20		5.45		8.8	0.173			190.60
Lissos1-5	0.00	1.08	0.08	15.12	0.0217	0.0127		1.80	0.052	0.0019		0.756	1.74	0.31		0.125	12.4	0.116	0.86	0.62	1.26
LentasWell-1	0.00	10.30	0.05		0.1071	0.0830	1.85	62.49	0.048	0.0032	0.0063			8.54	1.47	4.143	23.3	0.262		7.69	199.68
LentasWell-2	0.01	14.20	0.11	0.35	0.1141	0.0072	1.43	0.71	0.004	0.0067		0.667	1.23	0.10		0.748	41.5	0.208	0.61	4.41	3.17
LentasWell-3	0.01	7.62	0.10		0.0560				0.043			2.900				116.900	21.8	0.363			
LentasWell-4	0.00	7.77	0.06		0.1961	0.0562						7.294		0.48		83.282	8.3	0.303	8.87		191.00
Arolithi-1		<0,02	0.04	20.00	0.0118	0.0079		1.38	0.045	0.0013	0.0008			0.55	1.61	0.092	7.0	0.043		1.77	12.37
Arolithi-2	0.00	0.436	0.11	15.04	0.0068	0.0117	0.90	2.03	0.340	0.0022		0.680	3.57	0.75			7.4	0.033	0.20		57.18
AnoValsamonero-1	0.00	1.59	0.12		0.0113	0.0042			0.029	0.0001				0.31	1.61	0.431	4.5	0.048		2.44	5.10
AnoValsamonero-2	0.00	1.15	0.10	3.58	0.0114	0.0056	0.63	0.98	0.027	0.0009		0.396	1.35	0.20			4.0	0.048	0.75	0.43	3.84
Kastellos-1	0.00	2.62			0.0216	0.0113			0.018	0.0009	0.0026			0.43	1.60	0.687	7.7	0.060		2.22	5.98
Kastellos-2	0.00	2.64		0.32	0.0123	0.0123	1.32	0.90	0.011	0.0015	0.0016	0.316	1.39	0.16			6.5	0.047	0.44	0.16	13.97

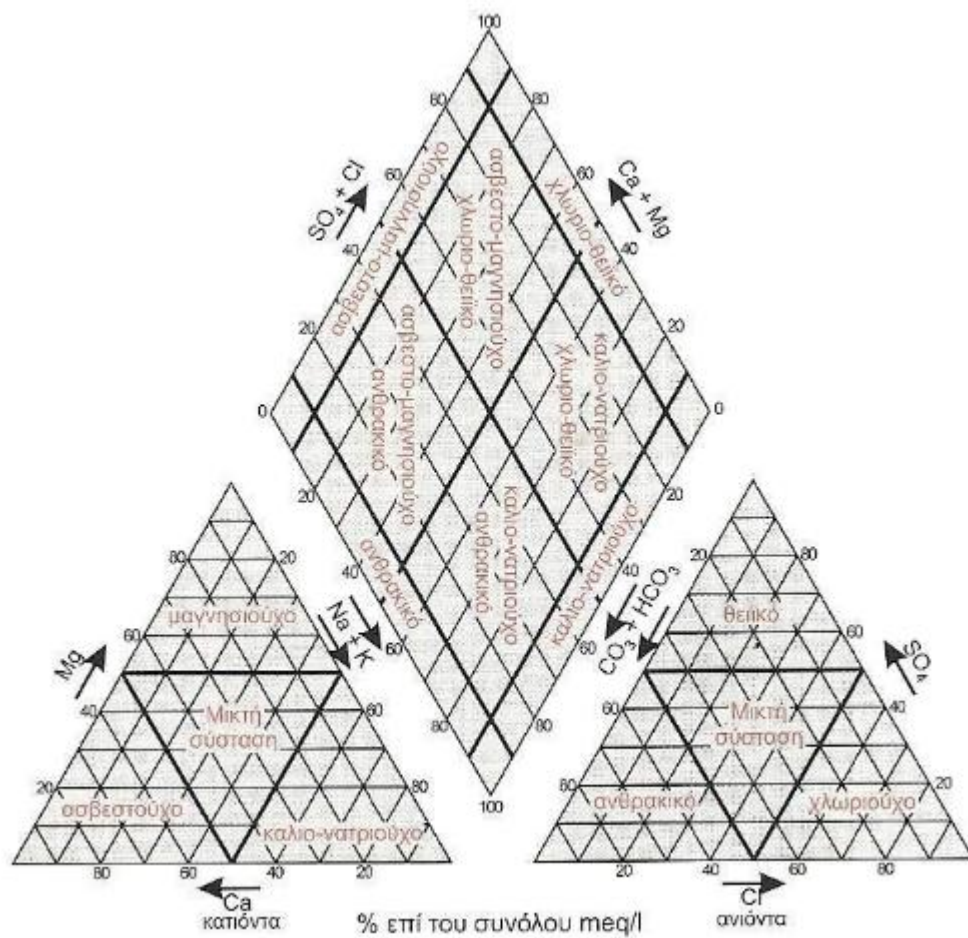
Agalianos-1	0.00	1.77			0.1140	0.0443											16.6	0.482			
Agalianos-2	0.01	0.902	0.14	1.18	0.0393	0.0304	3.68	1.39	0.198	0.0037	0.0098	0.502	1.88	0.25		0.114	8.4	0.325	0.66		17.64
Krotos-1	0.00	1.88			0.0194	0.0043	6.14	0.73	0.011		0.0010			0.26	1.57	1.336	15.8	0.046			4.16
Krotos-2	0.01	1.86	0.04		0.0151				0.010			2.000					12.2	0.035			
Syrikas-1	0.00	<0.02	0.06		0.0064	0.0047		0.34	0.709	0.0024	0.1332	0.807	2.27	0.33	1.58	0.123	5.7	0.033		1.69	15.99
AgAntonios1-1	0.00	2.27	0.05		0.1438	0.0092		2.24	0.009	0.0218		1.630				23.410	2.5	2.430		2.76	
AgAntonios1-2	0.01	0.09	0.13		0.0862	0.0122			0.055	0.0132		7.770				12.660	3.4	3.035			7.77
AgAntonios1-3	0.00	0.21	0.17		0.4614	0.0130	10.59			0.0241		16.886			5.53	47.974	4.7	3.605			18.54
AgAntonios1-4	0.00	0.30	0.06		0.3902	0.0126		5.95		0.0273		1.512	15.97			14.031	9.8	3.474	1.82		4.80
<DL: Μικρότερο του ορίου ανιχνευσιμότητας του ICP-MS																					

Πίνακας 5.3. Ταξινόμηση των υδάτων με βάση την σκληρότητά τους κατά Sawyer-MaCarty (1967) από Λαμπράκης (2019) σελ 296).

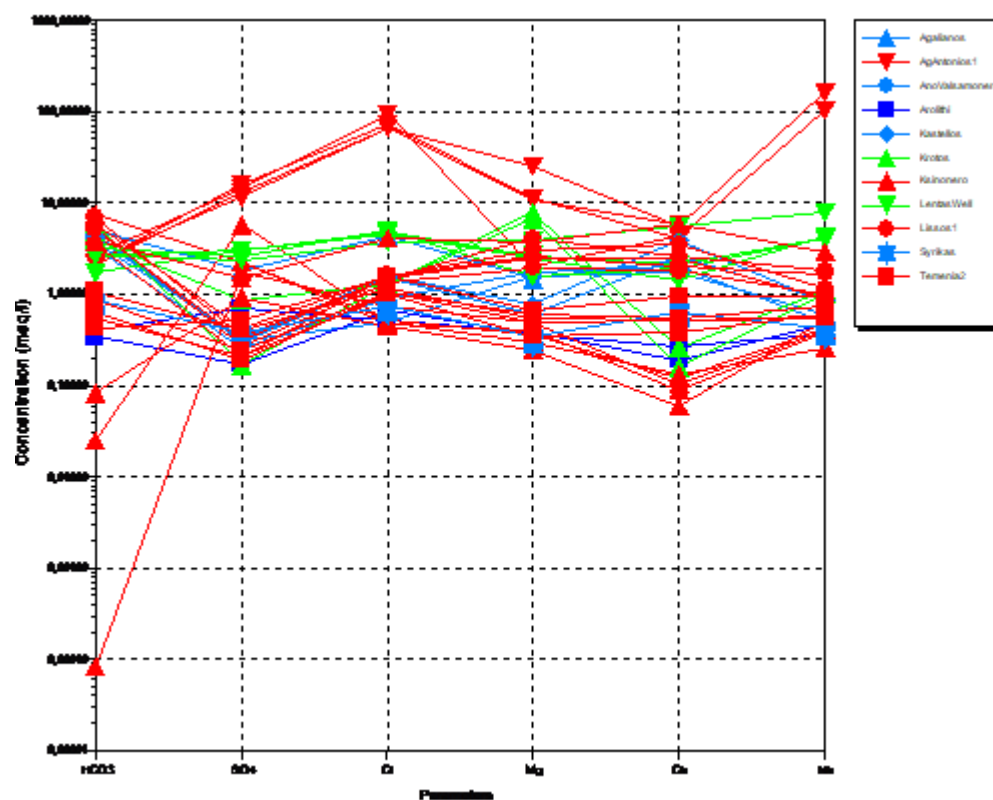
Χαρακτηρισμός	Ισοδύναμο CaCO_3 mg/L
Μαλακό	0-75
Μέτρια σκληρό	76-150
Σκληρό	150-300
Πολύ σκληρό	>300



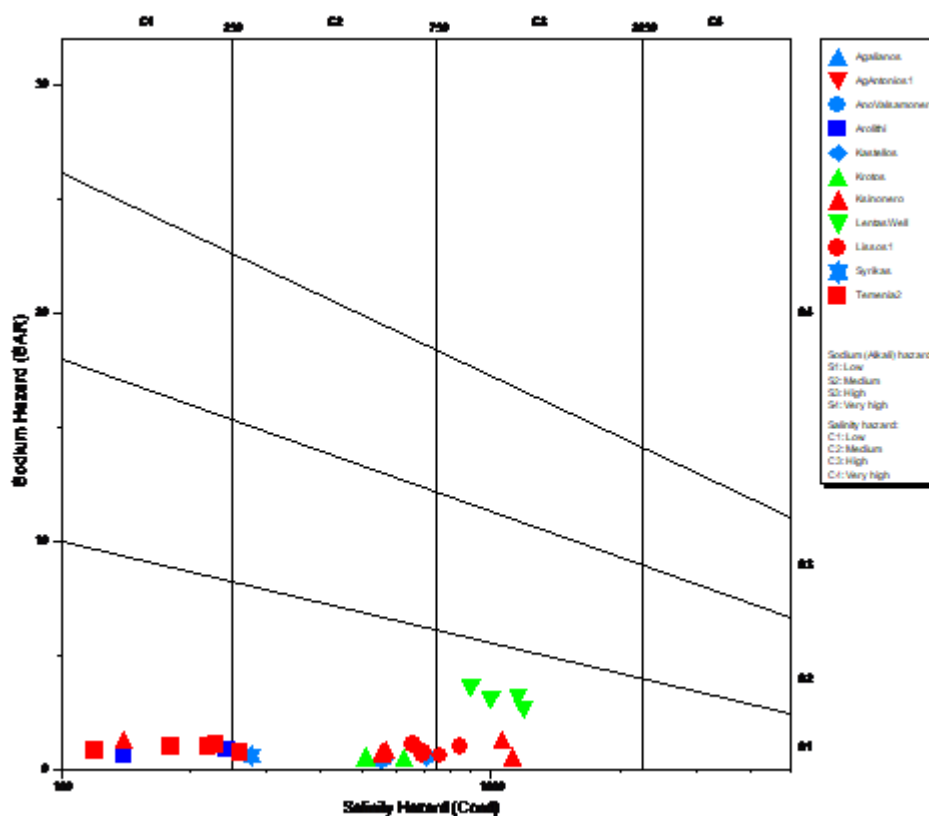
Σχήμα 5.1. Διάγραμμα Piper, παρίσταται η σύσταση του νερού για τις πηγές Αγαλιανός, Άγιος Αντώνιος, Άνω Βαλσαμόνερο, Αρολίθι, Κάστελλος, Κρότος, Ξινόνερο, Λέντας, Λισσός, Σύρικας και Τεμένια.



Σχήμα 5.1.2. Πρότυπο Διάγραμμα Piper για τον χαρακτηρισμό των υδάτων.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα Schoeller για τις πηγές Αγαλιανός, Άγιος Αντώνιος, Άνω Βαλσαμόνερο, Αρολίθι, Κάστελλος, Κρότος, Ξινόνερο, Λέντας, Λισσός, Σύρικας και Τεμένια.



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα Wilcox όπου παρίσταται η επικινδυνότητα λόγω αλατότητας και νατρίου για τις πηγές Αγαλιανός, Άγιος Αντώνιος, Άνω Βαλσαμόνερο, Αρολίθι, Κάστελλος, Κρότος, Ξινόνερο, Λέντας, Λισσός, Σύρικας και Τεμένια.

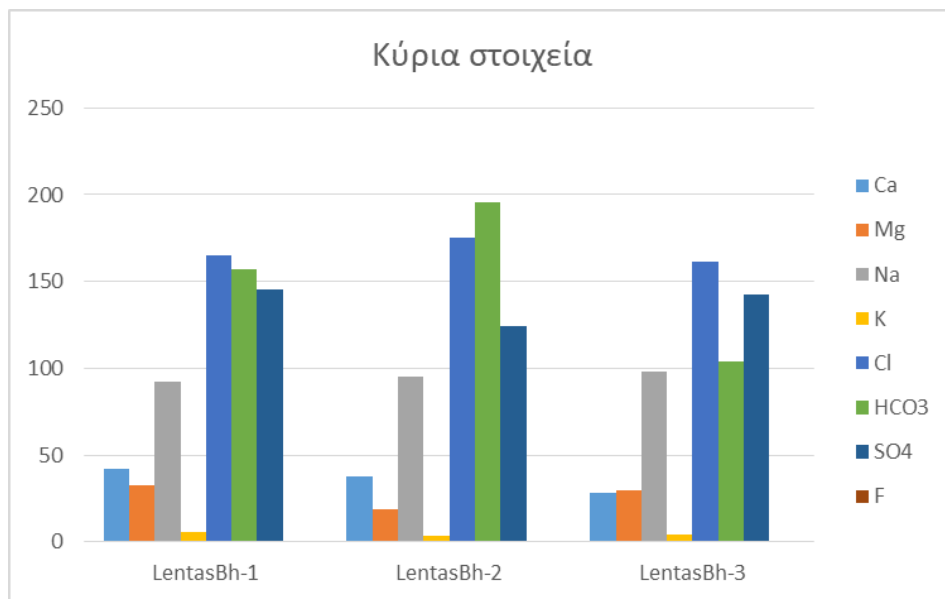
5.2 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ

5.2.1 Πηγή Λέντα

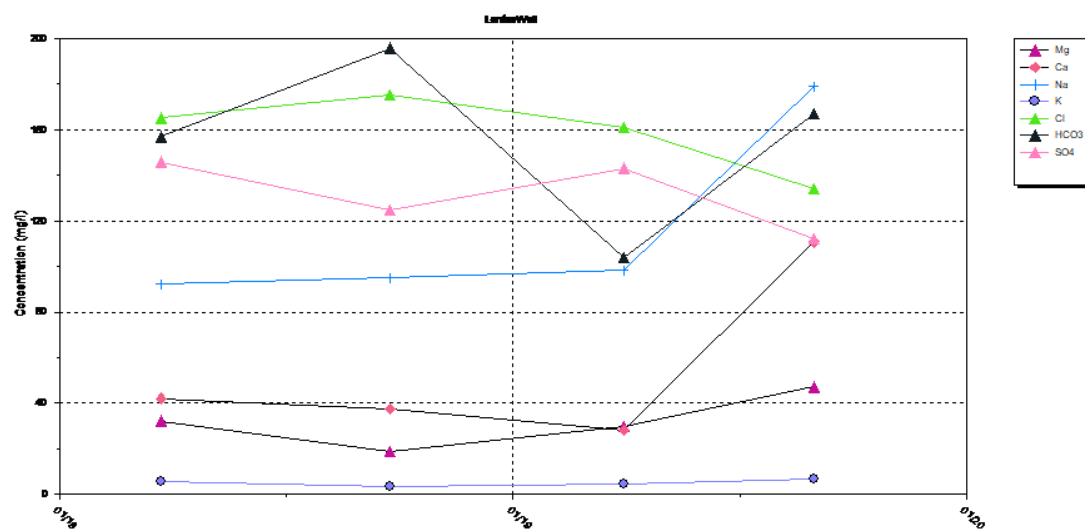
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιγραφή της πηγής του Λέντα από τον Λέκκα (1938). Στο βιβλίο του αναφέρει την παρουσία Ασκληπιείου στην περιοχή καθώς και υδραγωγεία και έτσι αποδεικνύεται η χρησιμότητα των υδάτων της πηγής την περίοδο των αρχαίων Ελλήνων, των Ρωμαίων και των Βυζαντινών. Τα ύδατα συμπληρώνει χρησιμοποιούνται από ντόπιους για στομαχικές παθήσεις και λουτροθεραπείες. Από την πηγή Λέντας συλλέχθηκαν 4 δείγματα σε 4 διαφορετικές περιόδους. Οι ημερομηνίες κατά τις οποίες έγιναν οι δειγματοληψίες στην τοποθεσία Λέντας ήταν 24 Μαρτίου του 2018, στις 24 Σεπτεμβρίου του 2018, στις 31 Μαρτίου του 2019 και στις 31 Αυγούστου του 2019. Όπως παρατηρείται, υπάρχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και τα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 19.7, °C έως 24.6 °C και τιμές pH από 6.9 έως 8.4. Οι αποκλίσεις αυτές πιθανών οφείλονται στην διαφορετική περίοδο λήψης κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 1190 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 480 mg/l έως 580 mg/l αντίστοιχα, άρα μπορεί να θεωρηθεί πηγή χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Τέλος η από τις μετρήσεις της σκληρότητας που είναι από 8.49 ως και 15.97mg/l το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται ως υπόθερμη. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς όξινο έως αλκαλικό. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι χλωριούχα, από τα κατιόντα νατριούχα και ως προς το σύνολο σύσταση χλωρονατριούχα. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι υψηλός.

Κύρια στοιχεία

Ως προς τα κύρια στοιχεία (σχήματα 5.4-5.5) παρατηρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 28.26 μέχρι 42.17mg/l, Mg 18.90 από έως 32.23 mg/l, Na από 92.43 έως 98.28 mg/l, Cl από 161.20 έως 175.00 mg/l, K από 3.55 έως 5.64 mg/l, HCO_3 από 103.96 έως 195.58 mg/l, SO_4 από 124.61 έως 145.68 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.26 έως 0.35 mg/l.



Σχήμα 5.4. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/L (άξονας Y) για την πηγή στο Λέντα.



Σχήμα 5.5 Χρονική μεταβολή της περιεκτικότητας των κύριων στοιχείων της πηγής Λέντα.

Ιχνοστοιχεία

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από 0.003 έως 0.014 μg , το NO_3 από 7.62 έως 14.20 mg/l , το Al στην δεύτερη μέτρηση 0.35 το B με 0.056 έως 0.1141 $\mu\text{g/l}$ το Ba από 0.00723 έως 0.08304 $\mu\text{g/l}$, Cr σε 1.43 $\mu\text{g/l}$ Cu από 62.4919

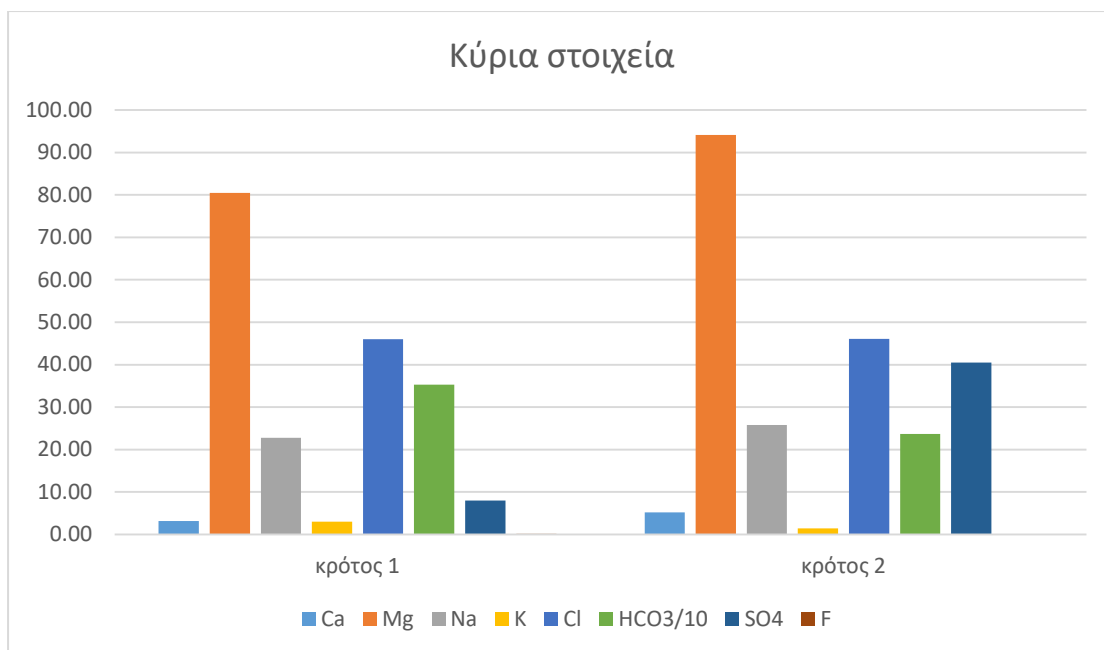
και μειώνεται την εαρινή περίοδο σε 0.71 $\mu\text{g/l}$, ο Fe από 0.00427 έως 0.04775 $\mu\text{g/l}$, το Li από 0.00315 ως και 6.73 mg/l , το M 0.0063 kg/l το Mo από 0.67 έως 2.9 $\mu\text{g/l}$ το NH_4 από 0.05 ως 0.11 mg/l την χειμερινή περίοδο, το Pb κυμαίνεται από 0.10 έως 8.53842 $\mu\text{g/l}$, το Sb ίσο με 1.47274, το Se από 0.75 σε 116.9 $\mu\text{g/l}$, το Sr κυμαίνεται από 0.021 έως 0.3629 $\mu\text{g/l}$, το Si από 21.819 ως 41.4791 $\mu\text{g/l}$, το U ίσο με 0.61 $\mu\text{g/l}$ το V από 4.41 ως 7.69306 $\mu\text{g/l}$ και το Zn από 3.17 έως 199.7 $\mu\text{g/l}$

5.2.2 Πηγή Κρότου

Από την πηγή Κρότου συλλέχθηκαν 2 δείγματα στις ημερομηνίες 24 Μαρτίου του 2018 και 31 Μαρτίου του 2019. Υπάρχουν κάποιες μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και ορισμένες στα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 18.3 °C έως 19.7 °C και τιμές pH από 8.3 έως 8.4. Οι αποκλίσεις πιθανών οφείλονται στις διαφορετικές χρονικές περιόδους της λήψης κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 510 $\mu\text{S/cm}$ έως 630 $\mu\text{S/cm}$ και 250 mg/l έως 310 mg/l αντίστοιχα και η πηγή θεωρείται χαμηλής περιεκτικότητας σε ανόργανα άλατα. Η σκληρότητα είναι από 19.31 ως και 28.84 mg/l και από τις μετρήσεις τις σκληρότητας το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται έως ψυχρή. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι διττανθρακικής σύστασης, από τα κατιόντα μαγνησιούχας σύστασης και ως προς το σύνολο μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μετρικός.

Κύρια στοιχεία

Οι τιμές των περιεκτικότητων κύριων στοιχείων είναι η εξής (σχήμα 5.6). Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 3.17 και 5.23 mg/l , Mg από 80.48 και 94.10 mg/l , το Na από 22.80 ως 25.79 mg/l την υγρή περίοδο, το Cl από 144.00 έως 155.00 mg/l , K από 1.65 με αύξηση έως και 18.24 mg/l την ξηρή περίοδο του 2018, HCO_3 από 236.51 έως 353.21 mg/l , το SO_4 από 7.98 με μεγάλη αύξηση 40.53 mg/l στην δεύτερη μέτρηση και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.01 έως 0.05 mg/l .



Σχήμα 5.6. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/L, (άξονας Y) για την πηγή του Κρότου σε διαφορετικές ημερομηνίες.

Ιχνοστοιχεία

Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε η συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από 0.002 έως 0.008 mg/l, το NO_3 από 1.86 έως και 1.88 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως χαμηλότερες του 104 $\mu\text{g/l}$, το B μετρήθηκε 0.015 ως και 0.019 mg/l, το Ba στην πρώτη μέτρηση έχει μη ανιχνεύσιμες τιμές και στη δεύτερη 0.04 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 6.138 $\mu\text{g/l}$, το Cu μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.735 $\mu\text{g/l}$, ο Fe από 0.010 έως 0.011 mg/l, το Li από μη ανιχνεύσιμες ως και 0.00368 $\mu\text{g/l}$, το Mn από μη ανιχνεύσιμες ως 0.001 mg/l, το Mo από 0.062 έως 2 $\mu\text{g/l}$ το NH_4 ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 0.039 mg/l, το Pb κυμαίνεται μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.260 $\mu\text{g/l}$, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.574 $\mu\text{g/l}$, το Sr από 0.035 ως 0.046 mg/l, το Si από 12.193 ως 15.830 mg/l, το U ίσο με 0.007 $\mu\text{g/l}$ στην πρώτη μέτρηση, το V από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.006 $\mu\text{g/l}$, το Zn από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.00216 με αύξηση ως και 4.163 $\mu\text{g/l}$ και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 1.336 $\mu\text{g/l}$.

5.3 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ

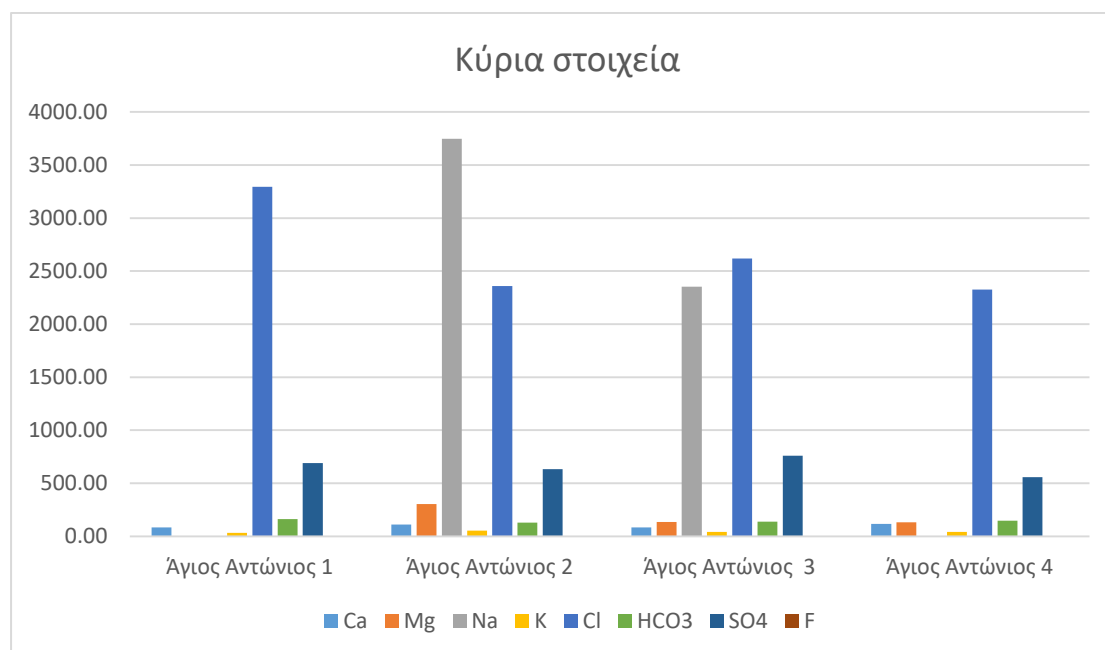
5.3.1 Πηγή Άγιου Αντωνίου

Από την πηγή Άγιος Αντώνιος συλλέχθηκαν 4 δείγματα σε 4 διαφορετικές περιόδους. Οι ημερομηνίες κατά τις οποίες έγιναν οι δειγματοληψίες στην τοποθεσία Άγιος Αντώνιος ήταν 19 Σεπτεμβρίου του 2016, στις 18 Σεπτεμβρίου του 2017, 17 Απριλίου του 2018 και 20 Σεπτεμβρίου του 18. Όπως παρατηρείται υπάρχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και τα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 14.2, οC έως 15.2 οC και τιμές pH από 7.23 έως 7.67. Οι αποκλίσεις αυτές πιθανών οφείλονται στην διαφορετική περίοδο λήψης κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 7420 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 11327 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 240 mg/l έως 3780 mg/l αντίστοιχα άρα οι πηγές κυμαίνεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα έως πλούσιο σε ανόργανα άλατα. Τέλος η από τις μετρήσεις τις σκληρότητας οι οποίες κυμαίνονται από 11.2 ως 13,4 το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται ως ψυχρή. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τιμές του ραδονίου που παρουσιάζονται στην πηγή. Στο εργαστήριο μετρήθηκε η περιεκτικότητά των δειγμάτων νερού σε ραδόνιο (Rn) με το με τη χρήση οργάνου RTM1668-2 της SARAD καθώς και οι τιμές του Θορονίου (Th). Οι τιμές του (Rn) μετρήθηκαν σε μονάδες Bq/m^3 και είναι 27,211 στη πρώτη μέτρηση, 128,132 στην δεύτερη, 96,560 στην Τρίτη και 94,180 στη τέταρτη. Όσο για το θορόνιο μετρήθηκε και αυτό σε Bq/m^3 με την πρώτη τιμή να μην ξεπερνάει το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου, την δεύτερη 1048, τη Τρίτη 223 και τη τέταρτη 496. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι χλωριούχα, από τα κατιόντα νατριούχα και ως προς το σύνολο σύσταση χλωρονατριούχα.

Κύρια στοιχεία

Ως προς τα κύρια στοιχεία (σχήμα 5.7) παρατηρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 82.4 μέχρι 117.9mg/l, Mg 25 από έως 136.54 mg/l, Na από 10 έως 3748 mg/l, Cl από 2324.4 έως 3294.42 mg/l, K από 34 έως 53.74 mg/l, HCO_3 από

128.5 έως 163.5 mg/l, SO₄ από 588.3 έως 760 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.91 έως 1.14 mg/l.



Σχήμα 5.7. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή του Αγίου Αντωνίου.

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση του Al 0.727 ως 1.97 μg/l, το As με 0.0197 έως 0.644 μg/l, το Ba από 9.19 έως 13.02 μg/l, Cr από εως 10.6 μg/l, Cu από 0.11 ως και 5.951 μg/l, ο Fe από 0.00488 έως 54.58 μg/l, το Li από 13.16 ως και 27.29 μg/l, το Mn 0.015 ως 0.225 μg/l, το Mo από 1.51 έως 16.88 μg/l το Ni από 0.077 ως 15.97 μg/l, το Pb κυμαίνεται από 0.00384 έως 0.76 μg/l, το Sb ίσο με 0.00817 ως 5.531 μg/l, το Se από 12.66 σε 47.97431 μg/l το Tl από 0.0306 ως 0.0666 μg/l, το U ίσο με 0.0158 ως 1.823311 μg/l το V από 0.0015 ως 2.76 μg/l και το Zn από 0.625 έως 18.53815 μg/l.

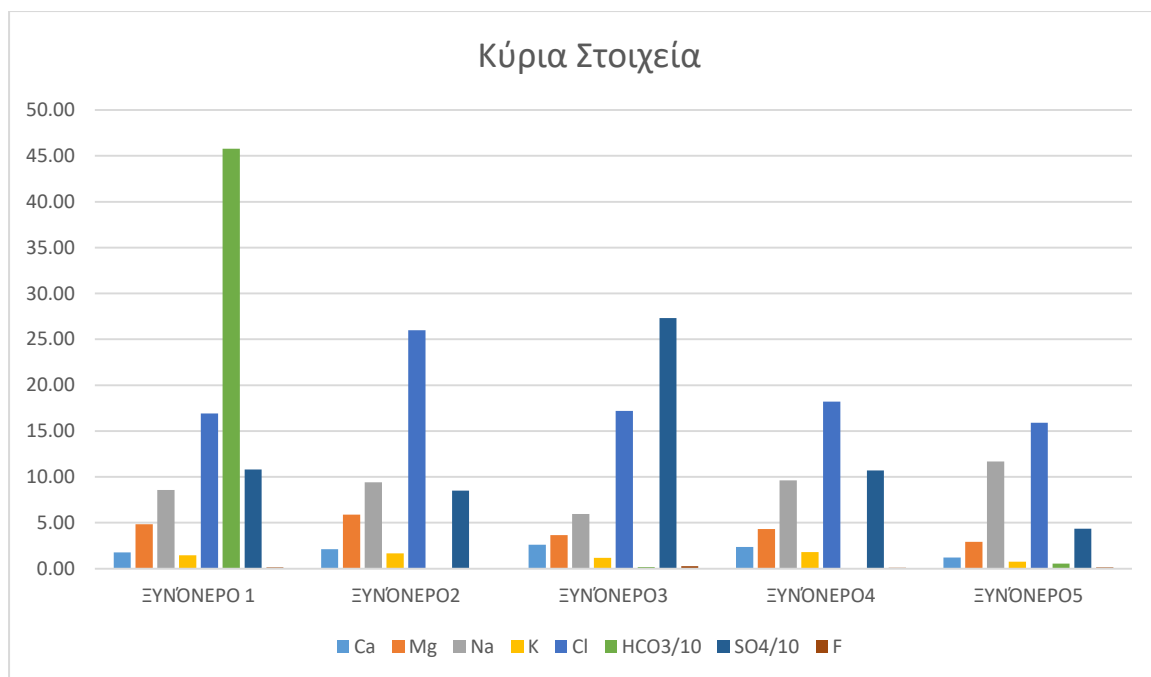
5.3.2 Πηγή Ξινονέρου

Το νερό της πηγής Ξινόνερο συλλέχθηκαν 5 δείγματα σε διαφορετικές περιόδους. Το πρώτο στις 3 Μαρτίου του 2017, το δεύτερο στις 26 Αυγούστου του 2017 η Τρίτη στις 3 Μαρτίου του 2018, η τέταρτη στις 8 Σεπτεμβρίου του 2018 και η πέμπτη στις

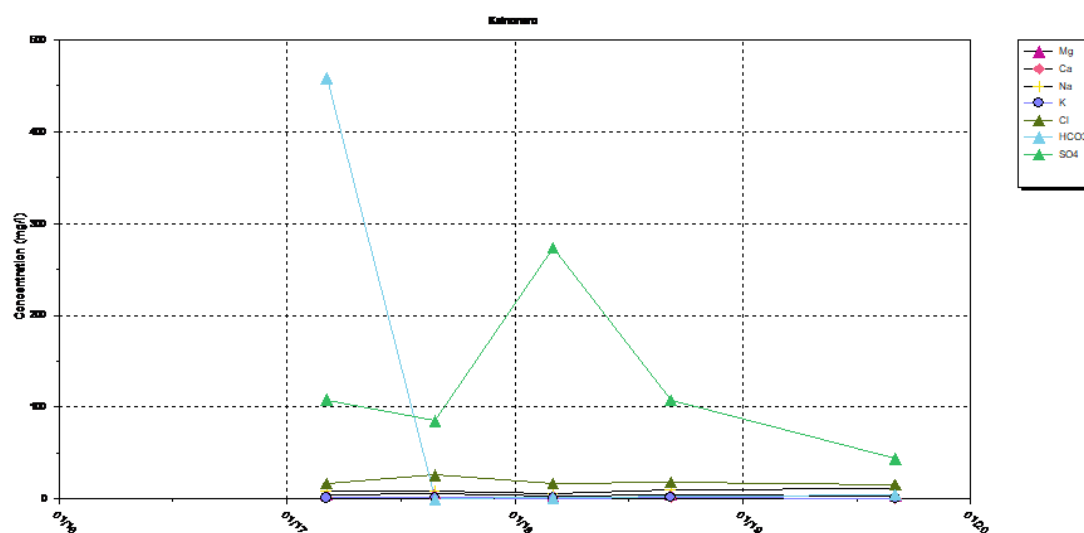
3 Σεπτεμβρίου του 2019. Όπως παρατηρείται υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και τα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 14.7, °C έως 16.9 °C και τιμές pH από 2.8 έως 3.9. Οι αποκλίσεις αυτές πιθανόν οφείλονται στην διαφορετική περίοδο λήψης κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 560 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 1120 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 230 mg/l έως 550 mg/l αντίστοιχα άρα οι πηγές κυμαίνεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα έως πλούσιο σε ανόργανα άλατα. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται ως ψυχρή. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως όξινο. Το νερό της πηγής Ξινόνερο όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι θειικό, από τα κατιόντα καλίο-νατριούχο και ως προς το σύνολο σύσταση χλωριοθειικό ενώ περιέχει και 5.9g/l σιδήρου. Λαμβάνοντας υπόψη την πολύ μικρή περιεκτικότητα του νερού σε ιόντα νατρίου και χλωρίου και το λόγο $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})=0.4$ προκύπτει έχει μετεωρική προέλευση. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις σε μαγνήσιο και ασβέστιο ($\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})=0.8$) παρατηρείται η πολύ μεγάλη συγκέντρωση σε μαγνήσιο δείχνει ότι το νερό εξαλλοίωσε δολομιτικά ή/και σιδηρομαγνησιούχα πετρώματα. Η μικρή περιεκτικότητα σε ιόντα ασβεστίου σε σχέση με τις θειικές ρίζες ($\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)=0.038$) δείχνει ότι πιθανώς το όξινο νερό που έχει εξαλλοιώσει σιδηροπυρίτη έρχεται σε επαφή με τα ανθρακικά πετρώματα της περιοχής και εξουδετερώνεται μερικώς, οπότε αφήνει επικαθίσεις αλάτων ασβεστίου ενώ το μαγνήσιο παραμένει στο διάλυμα. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας κυμαίνεται από χαμηλός μέχρι και υψηλός. Από το Λέκκα τα ύδατα της πηγής παρουσιάζονται με χρώμα κόκκινο και ως “ξινά” την ποσότητα η οποία αναβλύζει να είναι με ελάχιστη (Λέκκας 1938).

Κύρια στοιχεία

Το εύρος των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων (σχήματα 5.8-5.9) είναι οι εξής το Ca από 1.19 έως 2.60 mg/l, το μαγνήσιο από 2.92 ως 5.88 mg/l, το νάτριο από 5.96 ως 11.68 mg/l, το κάλιο από 0.75 ως 1.78 mg/l, το χλώριο από 15.9 ως 26 mg/l, των ανθρακικών HCO_3 από μη ανιχνεύσιμη τιμή έως 457.8, το SO_4 43.58 ως 273.04 mg/l και το φθόριο από 0.09 έως 0.26 mg/l.



Σχήμα 5.8. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή Ξινονέρου.



Σχήμα 5.9. Χρονική μεταβολή περιεκτικότητας των κύριων στοιχείων της πηγής Ξινονέρου.

Ιχνοστοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι οι εξής. Του NO₂ ξεκινάνε από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνουν έως 0.008 mg/l, το NO₃ από 0.03 έως 1.50 mg/l του Β

από 0.004 ως 0.017 mg/l, του Ba από 0.006 ως 0.014 του Fe από 0.104 έχουμε αύξηση έως και 34.913 την υγρή περίοδο, στο Al έχουμε από 0.160 ως και 1.07 mg/l, το Cr έχει εύρος από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.64 μg/m, το Cu από 9.960 μέχρι και 116.296 μg/m,, το Li από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 27.7 μg/m, το Mn από 0.001 ως και 0.007 mg/l, το Mo από 0.130 ως και 0.818 μg/m, το από 0.031 ως 0.220 μg/l, το Ni 1.290-10.766 μg/m, Pb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 4.496 μg/m, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 3.560 μg/m, το Si έχει εύρος από 3.102 ως 20.28 mg/l, το Sr από 0.021 έως και 0.033 μg/m, το Ti από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.0008 mg/l, το U από μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι 3.681 μg/m, το V από 0.011 μέχρι και 2.133 μg/m το Zn έχει εύρος από 2.54 μέχρι 100.986 μg/m και τέλος για το σελήνιο παρατηρούμε διακύμανση από τιμές μη ανιχνεύσιμες μέχρι και 7.681 τη ξηρή περίοδο.

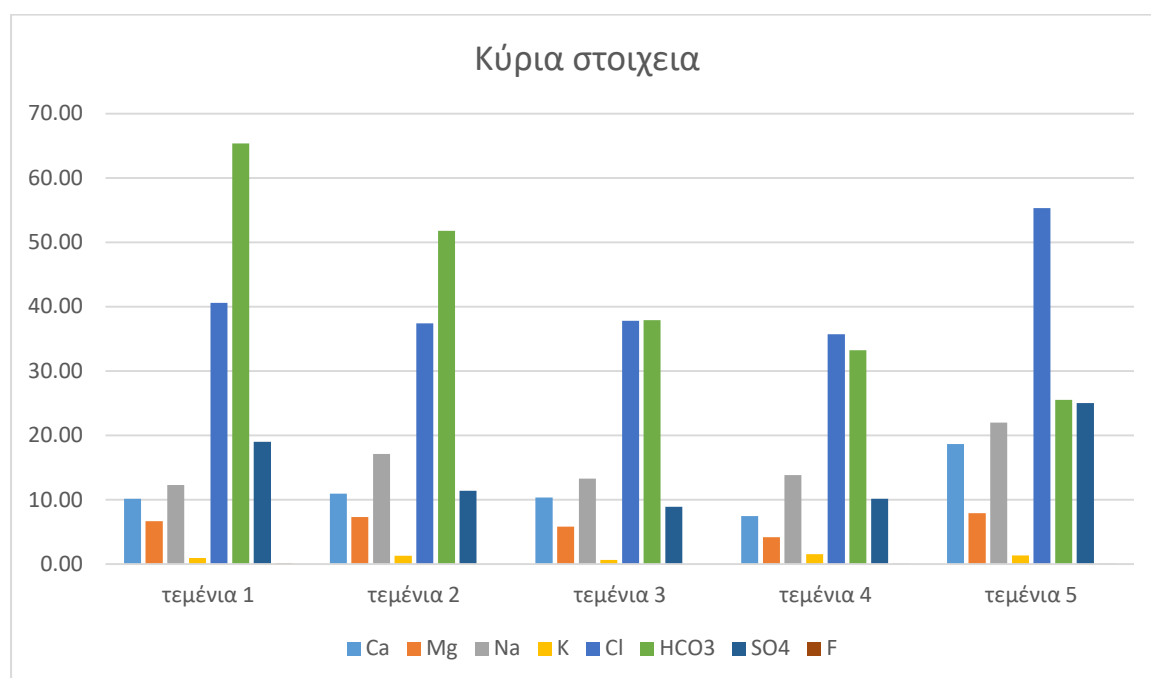
5.3.3 Πηγή Τεμενίων

Από την πηγή Τεμένια συλλέχθηκαν 5 δείγματα σε 5 διαφορετικές περιόδους. Το πρώτο στις 13 Μαρτίου του 2017 , το δεύτερο στις 27 Αυγούστου του 2017 η Τρίτη στις 1 Φεβρουαρίου του 2018 , η τέταρτη στις 10 Ιουλίου του 2018 και η πέμπτη στις 16 Μαρτίου του 2019. Όπως παρατηρείται υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και ορισμένες πολύ μικρές στα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 13.5, οC έως 18.5 οC και τιμές pH από 5.8 έως 6.4. Οι αποκλίσεις αυτές πιθανών οφείλονται στην διαφορετική περίοδο λήψης κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 120 μS/cm έως 260 μS/cm και 50 mg/l έως 110 mg/l αντίστοιχα και οι πηγές θεωρούνται χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Τέλος η από τις μετρήσεις της σκληρότητας που είναι από 2.08 ως 5.34 mg/l το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται από ψυχρή έως υπόθερμη. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως όξινο. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι μεταξύ χλωριούχων και μεικτής σύστασης, από τα μεικτής σύστασης και ως προς το σύνολο μεικτής σύστασης. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μεταξύ χαμηλού και μετρίου. Τέλος παρόλο που η πηγή είχε χαρακτηριστεί ως ιαματική από βασιλικό

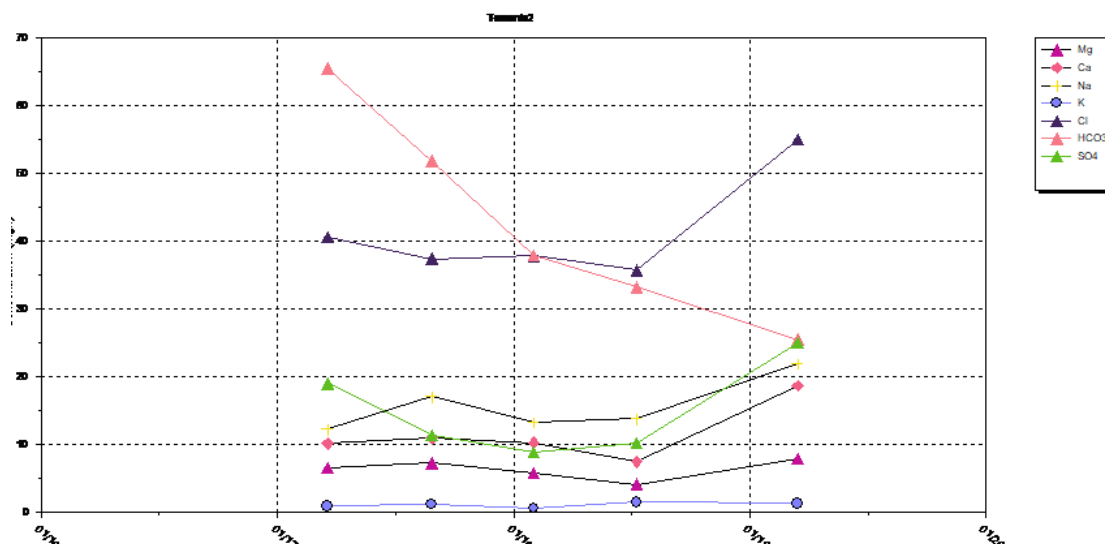
διάταγμα το 1958 σήμερα δεν αναγνωρίζεται ως τέτοια και επιπλέον τα ύδατα παρουσιάζονται ως πόσιμα και διουρητικά (Λέκκας 1938).

Κύρια στοιχεία

Ως προς τα κύρια στοιχεία (σχήματα 5.10-5.11) παρατηρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 7.485 μέχρι 18.67mg/l, Mg από 4.2 έως 7.91 mg/l, Na από 12.29 έως 22.01 mg/l, Cl από 35.7 έως 55.328 mg/l, K από 0.67 έως 1.529 mg/l, HCO₃ από 25.53 έως 65.4 mg/l, SO₄ από 8.91 έως 25.008 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.022 έως 0.1 mg/l.



Σχήμα 5.10. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στα Τεμένια.



Σχήμα 5.11. Χρονική μεταβολή περιεκτικότητας των κύριων στοιχείων της πηγής Τεμενίων.

Ιχνοστοιχεία

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από τιμές μικρότερες του 0.002 έως 0.005 mg/l, το NO_3 από 1.51 έως 2.39 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 7.34 mg/l, το B από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.009 mg/l, το Ba από 0.004 έως 0.012 mg/l, Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.32 μg/l Cu από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.854 μg/l, ο Fe από 0.001 έως 0.028mg/l, το Li από μη ανιχνεύσιμες ως και 0.00786 mg/l , το Mn 0.0001-0.160 mg/l το Mo από 0.162 έως 4.944 μg/l το NH_4 ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 0.035 mg/l, το Pb κυμαίνεται από 0.002 έως 0.0353 μg/l, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 3.670 μg/l , το Sr κυμαίνεται από 0.047 έως 0.072 mg/l , το Si από 2.738 ως 8.343 mg/l, το U ίσο με 0.005-0.182 μg/l το V από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.829 μg/l και το Zn από μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 12.317 μg/l και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 1.6 μg/l την ξηρή περίοδο.

5.3.4 Πηγή Λισσού

Από την πηγή της Λισσού συλλέχθηκαν 5 δείγματα σε διαφορετικές περιόδους. Παρατηρούμε κάποιες πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις

θερμοκρασίες και ορισμένες στα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 20.3oC έως 22.6 oC και τιμές pH από 7.1 έως 7.98. Οι αποκλίσεις πιθανών οφείλονται στις διαφορετικές καιρικές συνθήκες κατά τη λήψη κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 660 $\mu\text{S}/\text{cm}$ έως 850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 214 mg/l έως 420 mg/l αντίστοιχα και οι πηγές θεωρούνται χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Τέλος η από τις μετρήσεις της σκληρότητας που είναι από 17.36 ως 2.37 mg/l το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται έως υπόθερμη. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι διττανθρακικής σύστασης, από τα κατιόντα μεικτής σύστασης και ως προς το σύνολο μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μεταξύ μέτριου και υψηλού.

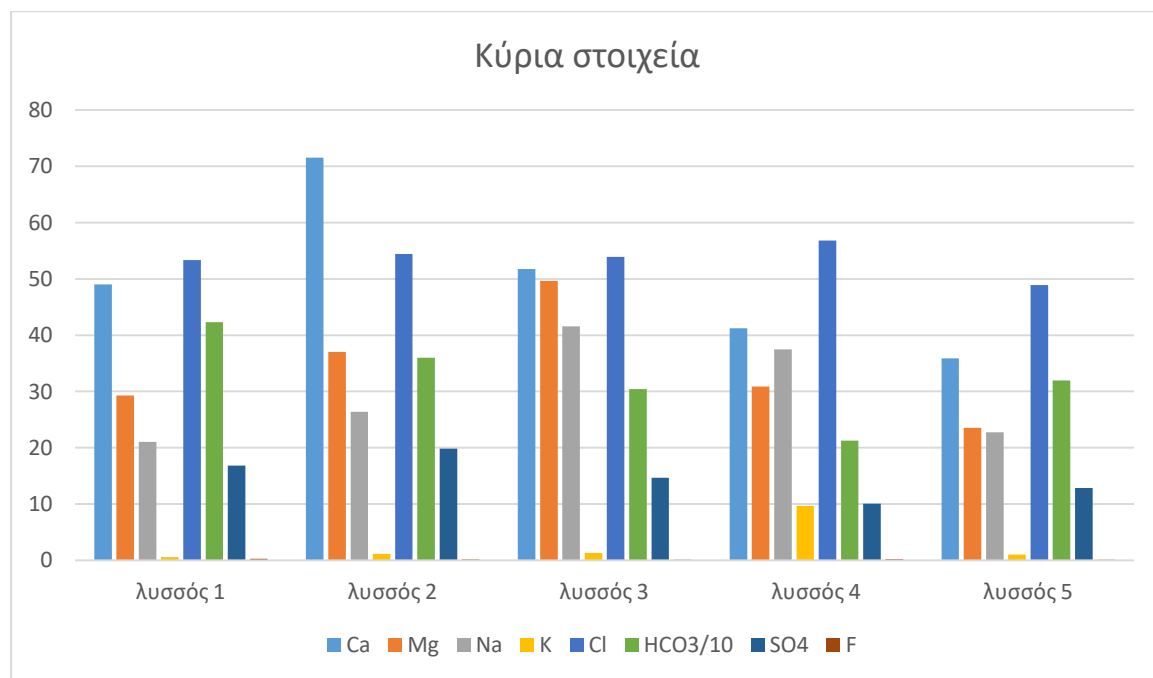
Κύρια στοιχεία

Το εύρος των περιεκτικοτήτων κύριων στοιχείων (σχήματα 5.12-5.13) είναι η εξής Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 35.8 μέχρι 71.53 mg/l, Mg από 23.54 έως 49.6 mg/l, Na από 21.06 έως 41.58 mg/l, Cl από 48.8 έως 56.8 mg/l, K από 0.57 έως 9.67 mg/l, HCO_3 από 212.63 έως 423.24 mg/l, SO_4 από 10.07 έως 19.82 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.11 έως 0.28 mg/l.

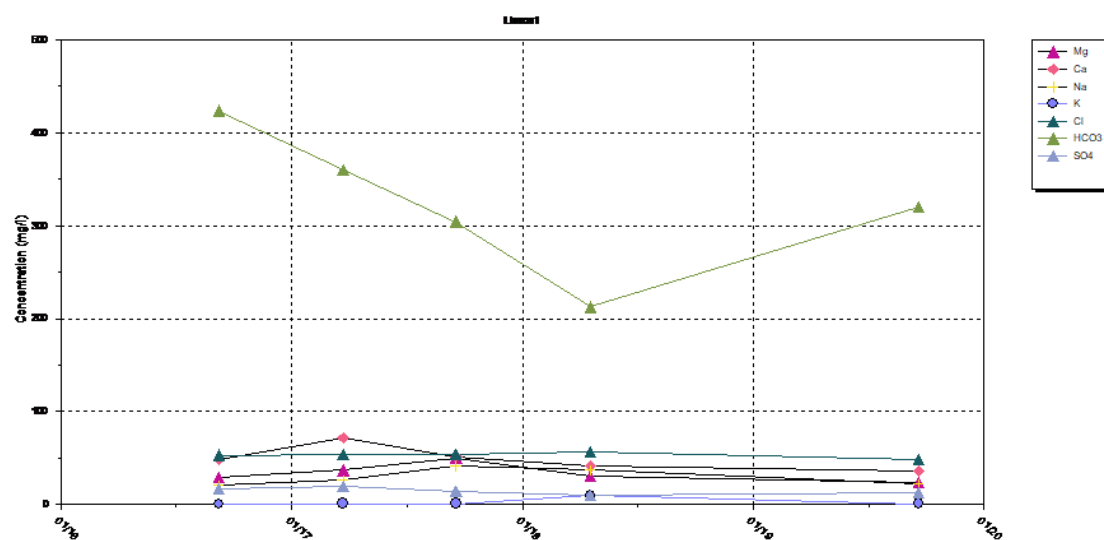
Ιχνοστοιχεία

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.003 mg/l, το NO_3 από 0.95 έως 1.41 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 15.117 $\mu\text{g}/\text{l}$, το B από 0.004 έως 0.026 mg/l, το Ba από 0.007 έως 0.023 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.105 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Cu από τιμές χαμηλότερες του 0.116 ως 28.447 $\mu\text{g}/\text{l}$, ο Fe από 0.014 έως 0.530mg/l, το Li από 0.0567 ως και 18.81 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Mn από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.11 mg/l το Mo από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 8.44 $\mu\text{g}/\text{l}$ το NH_4 ξεκινάει από 0.039 και φτάνει ως 0.086 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Ni από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 7.196 $\mu\text{g}/\text{l}$ το Pb κυμαίνεται από 0.002 έως 0.031 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 5.447 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Sr κυμαίνεται από 0.116 έως 0.173 mg/l, το Si από 4.407 ως 12.429 mg/l, το U ίσο

με 0.0001-0.857 $\mu\text{g/l}$ το V από 0.002 ως 4.58 $\mu\text{g/l}$, το Zn από 0.4 μέχρι και 190.595 $\mu\text{g/l}$ και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 0.125 $\mu\text{g/l}$ την ξηρή περίοδο.



Σχήμα 5.12. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή της Λισσού.



Σχήμα 5.13. Χρονική μεταβολή περιεκτικότητας των κύριων στοιχείων της πηγής Λισσού.

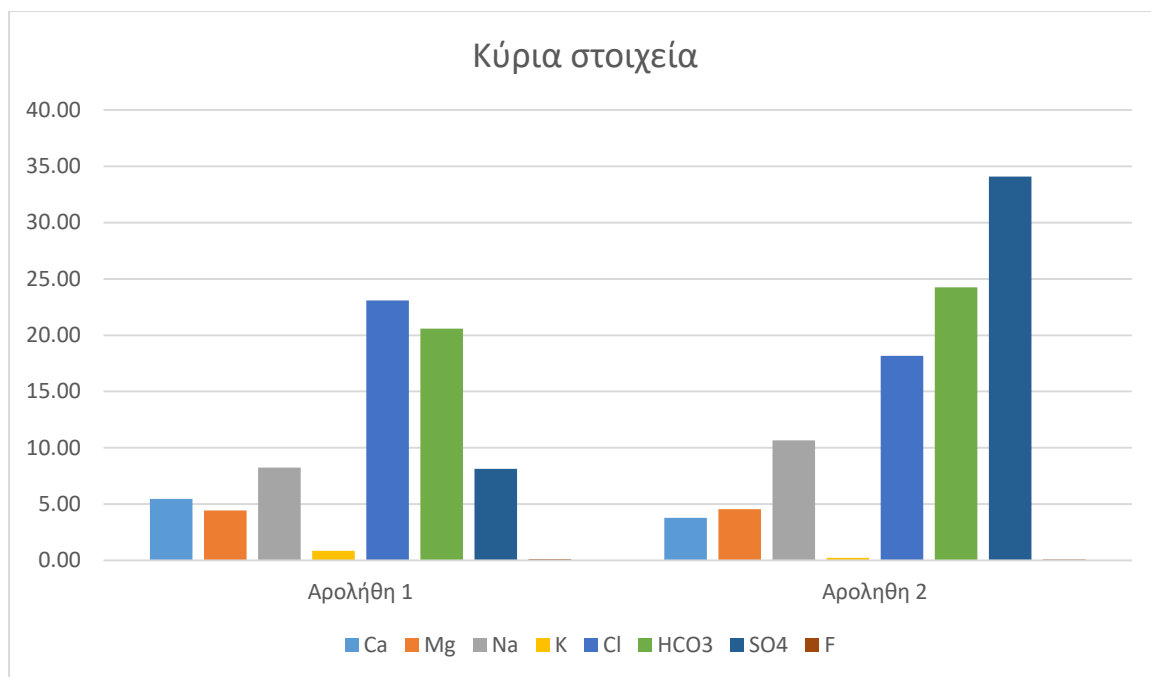
5.4 ΠΗΓΕΣ ΝΟΜΟΥ ΡΕΘΥΜΝΟΥ

5.4.1 Πηγή στο Αρολίθι

Από την πηγή στο Αρολίθι συλλέχθηκαν 2 δείγματα έκτων οποίων το ένα είναι την υγρή και το άλλο την ξηρή περίοδο. Παρατηρούμε κάποιες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων στις θερμοκρασίες και ορισμένες μικρές στα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας είναι 14.3oC και 17.6 oC και τιμές pH 6 και 7. Οι αποκλίσεις πιθανών οφείλονται στις διαφορετικές καιρικές συνθήκες κατά τη λήψη κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες μετρήθηκαν είναι 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 243 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 60 mg/l και 103.6 mg/l αντίστοιχα και οι πηγές θεωρούνται χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Η σκληρότητα είναι 1.68 και 1.98 mg/L και από της μετρήσεις το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται έως υπόθερμη. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως όξινο και ουδέτερο. Ο τύπος νερού από το διάγραμμα *pipe* της είναι στο σύνολο αλλά και στα ιόντα μεικτής σύστασης. Από το διάγραμμα *wilcox* ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι επίσης χαμηλός.

Κύρια στοιχεία

Το εύρος των περιεκτικότητων κύριων στοιχείων (σχήμα 5.14) είναι η εξής. Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 3.78 και 5.46 mg/l, Mg από 4.44 και 4.56 mg/l, το Na από 8.24 έως 10.66 mg/l, το Cl από 48.8 έως 56.8 mg/l, K από 0.57 έως 9.67 mg/l, HCO_3 από 212.63 έως 423.24 mg/l, SO_4 από 10.07 έως 19.82 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.11 έως 0.28 mg/l.



Σχήμα 5.14. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στην Αρολίθι.

Ιχνοστοιχεία

Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.003 mg/l, το NO_3 από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως και 0.44 mg/l, το Al ξεκινάει από 15.040 και φτάνει ως 20 μg/l το B από 0.007 έως 0.012mg/l, το Ba από 0.007 έως 0.012 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.901 μg/l, το Cu από 1.377 ως 2.033 μg/l, ο Fe από 0.045 έως 0.340mg/l, το Li από 0.0013 ως και 0.0022 μg/l, το Mn από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.01 mg/l, το Mo από 0.04 έως 0.680 μg/l το NH_4 ξεκινάει από 0.041 και φτάνει ως 0.106 mg/l, το Ni από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 3.566 μg/l το Pb κυμαίνεται από 0.554 έως 0,749 μg/l, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.609 μg/l, το Sr και στις δύο μετρήσεις έχει την τιμή 0.033mg/l, το Si από 6.974 ως 12.429 mg/l, το U ίσο με 0.007-0.202 μg/l το V από μη ανιχνεύσιμες ως 1.772 μg/l, το Zn από 12.365 μέχρι και 57.176 μg/l και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 0.092 μg/l την ξηρή περίοδο.

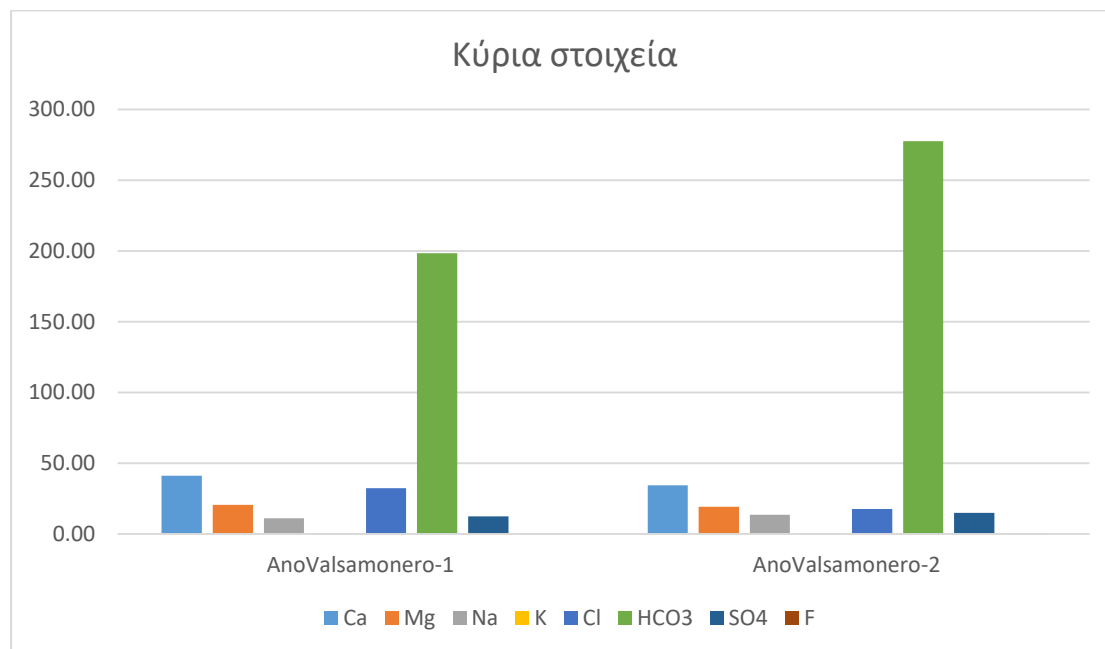
5.4.2 Πηγή Άνω Βαλσαμονέρου

Από την πηγή της Άνω Βαλσαμόνερο συλλέχθηκαν 2 δείγματα. Η τιμή της θερμοκρασίας που μετρήθηκε στο δεύτερο δείγμα είναι 21.8 oC και η τιμή pH 7.6.

Αρκετά μικρές αποκλίσεις για τα δύο υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες μετρήθηκαν είναι 558 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 567 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 271 mg/l και 278,6 mg/l αντίστοιχα και οι πηγές θεωρούνται χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Τέλος η σκληρότητα είναι 16.20 και 22.68mg/L και από τις μετρήσεις της σκληρότητας το δείγμα φαίνεται ότι είναι μαλακό. Από τη θερμοκρασία η πηγή χαρακτηρίζεται έως υπόθερμη και από το pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι διττανθρακικής σύστασης, από τα κατιόντα ασβεστούχας σύστασης και ως προς το σύνολο μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μέτριος.

Κύρια στοιχεία

Το εύρος των περιεκτικοτήτων κύριων στοιχείων (σχήμα 5.15) είναι η εξής. Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 34.37 και 41.22 mg/l, Mg από 19.17 και 20.63 mg/l, το Na από 11.05 έως 13.61 mg/l, το Cl από 17.68 έως 32.40 mg/l, K από 0.39 έως 0.46 mg/l, HCO_3 από 198.45 έως 277.71 mg/l, SO_4 από 12.38 έως 14.78 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.06 έως 0.19 mg/l.



Σχήμα 5.15. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στο Άνω Βαλσαμόνερο.

Ιχνοστοιχεία

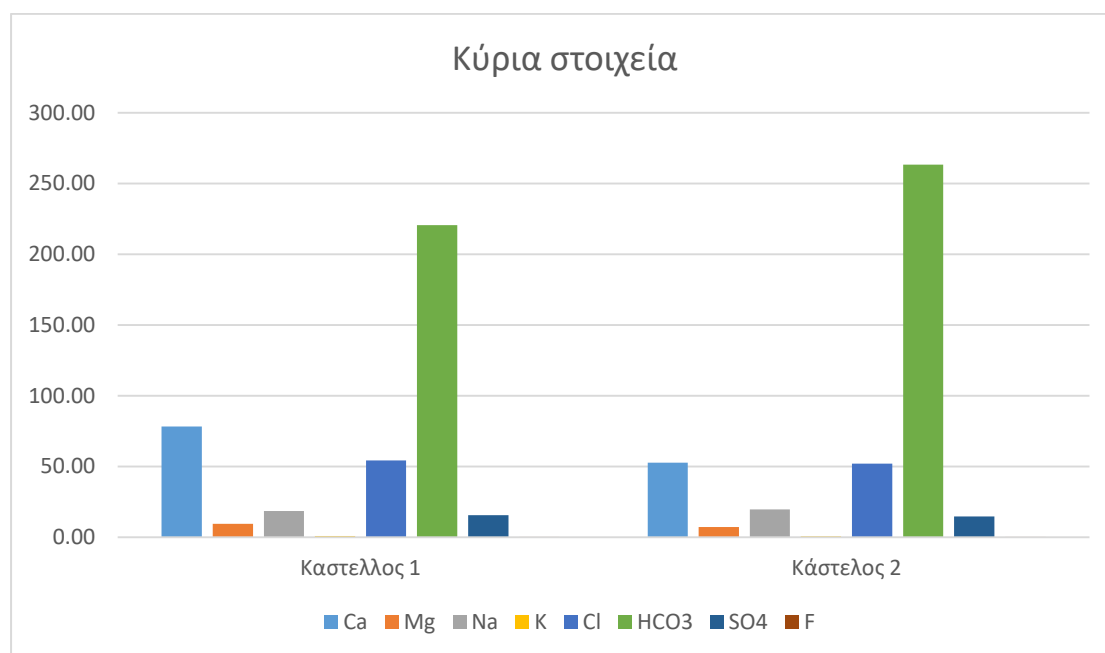
Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.005 mg/l, το NO_3 από 1.15 έως και 1.59 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 3.58 µg/l στο B μετρήθηκε και στις 2 μετρήσεις η τιμή 0.001 mg/l, το Ba από 0.004 έως 0.006 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.626µg/l, το Cu από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.98 µg/l, ο Fe από 0.027 έως 0.029 mg/l, το Li από 0.0001329 ως και 0.0009 mg/l, το Mo από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.396 µg/l το NH_4 ξεκινάει από 0.096 και φτάνει ως 0.116 mg/l, το Ni από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 1.346 µg/l το Pb κυμαίνεται από 0.203 έως 0.315 µg/l, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.609 µg/l, το Sr και στις δύο μετρήσεις έχει την τιμή 0.048 mg/l, το Si από 4.04 ως 4.47 mg/l, το U ίσο με 0.007-0.749 µg/l το V από 0.429 ως 0.749 µg/l, το Zn από 3.843 μέχρι και 5.10 µg/l και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 0.0431 µg/l την ξηρή περίοδο.

5.4.3 Πηγή Κάστελλος

Από την πηγή της Κάστελλος συλλέχθηκαν 2 δείγματα. Η τιμή της θερμοκρασίας που μετρήθηκε στα δείγματα είναι 16.1 oC στην πρώτη μέτρηση και 18.6 στην δεύτερη την ξηρή περίοδο καθώς και η τιμή pH 6.8 στην πρώτη και 6.8 και 7 στην δεύτερη. Αρκετά μικρές αποκλίσεις για τα δύο υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και TDS, οι οποίες μετρήθηκαν είναι 702 µS/cm και 710 µS/cm και 330 mg/l και 351.55 mg/l αντίστοιχα και οι πηγές θεωρούνται χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Τέλος η σκληρότητα είναι 18.01 και 21.51 mg/L και το δείγμα είναι μαλακό. Από τη θερμοκρασία η πηγή χαρακτηρίζεται έως ψυχρή και υπόθερμη στη δεύτερη περίπτωση. Από το pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς όξινο και ουδέτερο. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι διττανθρακικής σύστασης, από τα κατιόντα ασβεστούχας σύστασης και ως προς το σύνολο μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μέτριος.

Κύρια στοιχεία

Οι τιμές των περιεκτικοτήτων κύριων στοιχείων (σχήμα 5.16) είναι η εξής. Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 52.64 και 78.24 mg/l, Mg από 7.20 και 9.39 mg/l, το Na από 18.41 έως 19.67 mg/l, το Cl από 52.00 έως 54.30 mg/l, K από 0.58 έως 0.90 mg/l, HCO₃ από 220.56 έως 263.42 mg/l, SO₄ από 14.57 έως 15.48 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.16 έως 0.16 mg/l.



Σχήμα 5.16. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στον Κάστελλο.

Ιχνοστοιχεία

Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε συγκέντρωση NO₂ που κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.005 mg/l, το NO₃ από 2.62 έως και 2.64 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 0.316 μg/l, στο B μετρήθηκε 0.012 ως και 0.022 mg/l, το Ba από 0.011 έως 0.012 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 1.318 μg/l, το Cu από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 0.897 μg/l, ο Fe από 0.011 έως 0.018 mg/l, το Li από 0.0009096 ως και 0.0015294 mg/l, το Mn από 0.002 ως 0.003 mg/l, το Mo από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.316 μg/l, το Ni από τιμές χαμηλότερες 0.193 έως 1.389 μg/l το Pb κυμαίνεται από 0.160 έως 0.428 μg/l, το Sb από μη

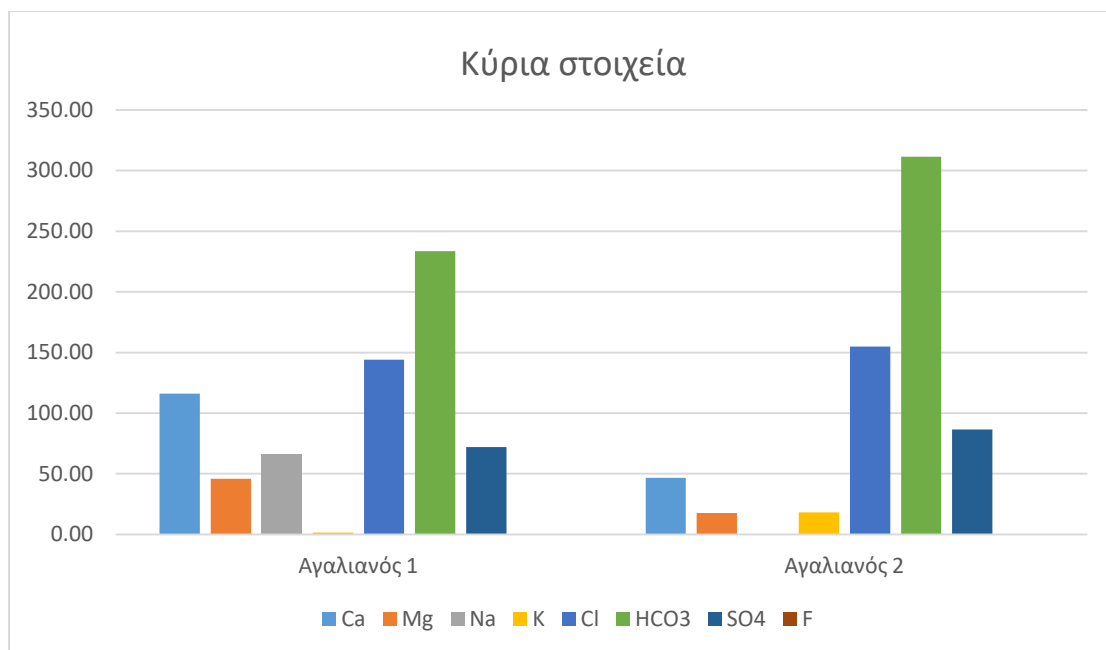
ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.597 $\mu\text{g/l}$, το Sr από 0.047 ως 0.060 mg/l , το Si από 6.500 ως 7.701 mg/l , το U ίσο με 0.007 ως 0.444 $\mu\text{g/l}$ το V από 0.165 ως 2.224 $\mu\text{g/l}$, το Zn από 5.979 μέχρι και 13.968 $\mu\text{g/l}$ και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 0.687 $\mu\text{g/l}$ την ξηρή περίοδο.

5.4.4 Πηγή Αγαλιανός

Από την πηγή Αγαλιανού συλλέχθηκαν 2 δείγματα στις ημερομηνίες 20 Οκτωβρίου του 2017 και 8 Σεπτεμβρίου του 2018.. Παρατηρούμε κάποιες μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων, στις θερμοκρασίες και ορισμένες στα pH. Οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονται από 19 $^{\circ}\text{C}$ έως 21.9 $^{\circ}\text{C}$ και τιμές pH από 7.4 έως 7.6. Οι αποκλίσεις πιθανών οφείλονται στις διαφορετικές καιρικές συνθήκες κατά τη λήψη κάθε δείγματος. Αποκλίσεις υπάρχουν και στις μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και τα TDS, οι οποίες κυμαίνονται από 1060 $\mu\text{S/cm}$ έως 1078 $\mu\text{S/cm}$ και 520 mg/l έως 554,67 mg/l αντίστοιχα και η πηγή θεωρείται πλούσια σε ανόργανα άλατα. Τέλος η σκληρότητα είναι 18.01 και 21.51 mg/L και από τις μετρήσεις της σκληρότητας το δείγμα είναι μαλακό. Από τις τιμές της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται έως υπόθερμη. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι μεικτής σύστασης, από τα κατιόντα ασβεστούχας σύστασης και ως προς το σύνολο μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μέτριος

Κύρια στοιχεία

Οι τιμές των περιεκτικοτήτων κύριων στοιχείων (σχήμα 5.17)είναι η εξής. Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 46.80 και 116.02 mg/l , Mg από 17.66 και 45.89 mg/l , το Na από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 66.14 mg/l την υγρή περίοδο, το Cl από 144.00 έως 155.00 mg/l , K από 1.65 με αύξηση έως και 18.24 mg/l την ξηρή περίοδο του 2018, HCO_3 από 233.54 έως 311.57 mg/l , το SO_4 από 72.10 έως 86.43 mg/l και τέλος το φθόριο κυμαίνεται από 0.09 έως 0.14 mg/l .



Σχήμα 5.17. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στην Αγαλιανού.

Ιχνοστοιχεία

Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε η συγκέντρωση NO_2 που κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.008 mg/l, το NO_3 από 0.9 έως και 1.77 mg/l, το Al ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 1.175 $\mu\text{g/l}$, στο B μετρήθηκε 0.039 ως και 0.114 mg/l, το Ba από 0.030 έως 0.044 mg/l, το Cr από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 3.68 $\mu\text{g/l}$, το Cu από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως και 1.392 $\mu\text{g/l}$, ο Fe από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.198 mg/l, το Li από 0.0002 ως και 0.0036859 mg/l, το Mn από 0.00001 ως 0.01 mg/l, το Mo από 0.105 έως 0.502 $\mu\text{g/l}$ το NH_4 ξεκινάει από μη ανιχνεύσιμες τιμές και φτάνει ως 0.136 mg/l, το Ni από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 1.882 $\mu\text{g/l}$ το Pb κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.246 $\mu\text{g/l}$, το Sb από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.0419 $\mu\text{g/l}$, το Sr από 0.001 ως 0.0062 mg/l, το Si από 8.360 ως 16.555 mg/l, το Ti από 0.0001 ως και 0.0061, το U ίσο με 0.123 ως 0.655 $\mu\text{g/l}$ το V από μη ανιχνεύσιμες τιμές ως 0.189 $\mu\text{g/l}$, το Zn από μη ανιχνεύσιμες τιμές με αύξηση ως και 17.64 $\mu\text{g/l}$ και τέλος το σελήνιο ξεκινάει με μη ανιχνεύσιμες τιμές μέχρι και 0.114 $\mu\text{g/l}$ την ξηρή περίοδο.

5.4.5 Πηγή Σύρικα

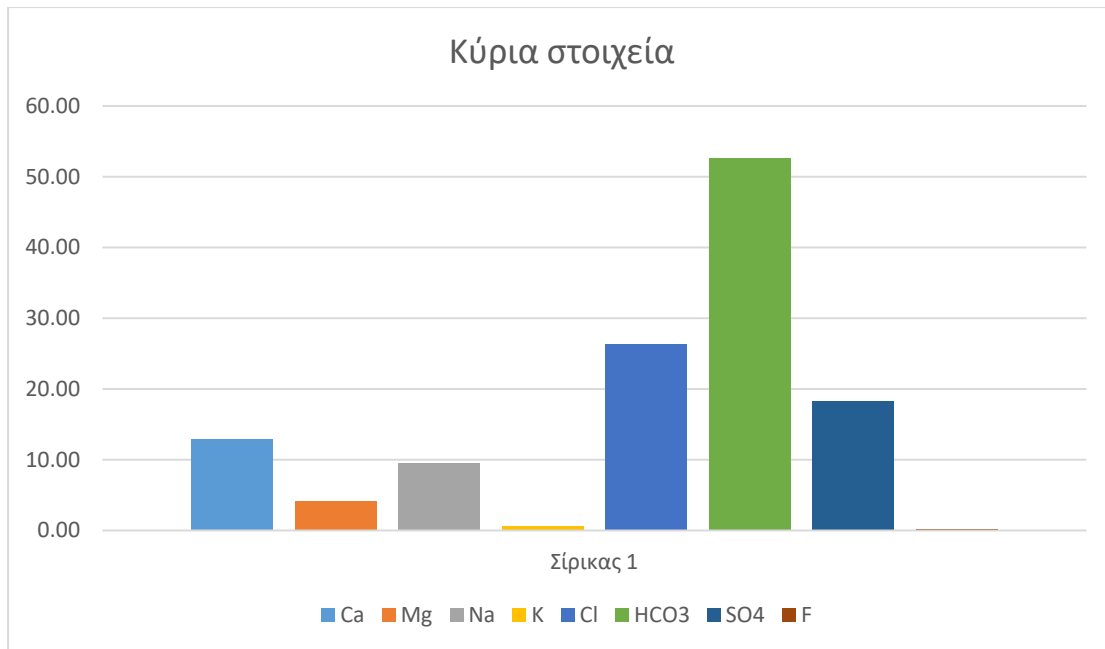
Από την πηγή στο Σύρικα συλλέχθηκαν δείγμα στην ημερομηνία 27 Φεβρουαρίου του 2018. Η θερμοκρασία είναι 12.4 °C και το pH 6.7. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα TDS, έχουν τιμές 278 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και 133 mg/l αντίστοιχα και η πηγή θεωρείται χαμηλής περιεκτικότητας σε ανόργανα άλατα. Ακόμη, η σκληρότητα είναι 4.3 mg/l και από τις μετρήσεις της σκληρότητας το δείγμα είναι μαλακό. Από την τιμή της θερμοκρασίας η πηγή χαρακτηρίζεται έως ψυχρή. Από τις τιμές pH το νερό της πηγής χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς όξινο. Ο τύπος νερού όσο αφορά τα ανιόντα από το διάγραμμα Piper είναι μεικτής σύστασης, από τα κατιόντα μεταξύ μεικτής και ασβεστούχας σύστασης και ως προς το σύνολο μεταξύ μεικτής και μαγνησιούχας διττανθρακικής. Από το διάγραμμα wilcox ο κίνδυνος λόγω νατρίου είναι χαμηλός και ο κίνδυνος λόγω αλατότητας είναι μέτριος.

Κύρια στοιχεία

Οι τιμές των κύριων στοιχείων (σχήμα 5.18) είναι οι εξής. Ως προς τα κύρια στοιχεία μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που είναι 12.95mg/l, Mg 4.15 mg/l, το Na 9.55mg/l, το K 0.59 mg/l, το Cl 26.30 mg/l, το HCO_3 52.70mg/l, το SO_4 18.26 mg/l και τέλος το φθόριο 0.20mg/l.

Ιχνοστοιχεία

Για τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκε η συγκέντρωση NO_2 που είναι 0.002 mg/l, το NO_3 έχουμε μη ανιχνεύσιμες τιμές, στο Al επίσης έχουμε μη ανιχνεύσιμες τιμές, στο B μετρήθηκε 0.006 mg/l, το Ba 0,005 mg/l, το Cr μετρήθηκε μικρότερο του $\mu\text{g}/\text{l}$, το Cu 0.342 $\mu\text{g}/\text{l}$, ο Fe 0.709 mg/l, , το Li 0.0024425 mg/l, το Mn 0.133 mg/l, το Mo 0.807 $\mu\text{g}/\text{l}$ το NH_4 0.055 mg/l, το Ni 2.269 $\mu\text{g}/\text{l}$ το Pb 0.327 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Sb 1.585 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Sr από 0.035 ως 0.046 mg/l , το Si 5.733 mg/l, το U ίσο με 0.007 $\mu\text{g}/\text{l}$, το V 1.693 $\mu\text{g}/\text{l}$, το Zn 15.992 $\mu\text{g}/\text{l}$ και τέλος το σελήνιο 0.123 $\mu\text{g}/\text{l}$.



Σχήμα 5.18. Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κύριων στοιχείων σε mg/l (άξονας Y) για την πηγή στο Σύρικα.

5.5 Ιοντικοί λόγοι

Μεγάλη βοήθεια στην αναγνώριση της προέλευσης των νερών δίνουν οι ιοντικές σχέσεις (Λαμπράκης, 2019).

5.5.1 Λόγος Mg/Ca

Στους παράκτιους καρστικούς υδροφόρους γίνεται δολομιτίωση (αντικατάσταση Ca^{2+} από Mg^{2+}). Λόγω της δολομιτίωσης ο λόγος Mg/Ca (meq/L) στο θαλασσινό νερό των παράκτιων καρστικών υδροφόρων με το πέρασμα του χρόνου ελαττώνεται και από την τιμή 5 τείνει προς την τιμή 2. Έτσι η τιμή του λόγου καθορίζει την ηλικία του διεισδύοντος θαλασσινού νερού.

Παρατίθενται παραδείγματα χαρακτηρισμού των υδάτων μέσω του λόγου Mg/Ca:

Θαλασσινό νερό: ~5

Ασβεστολιθικά νερά: 0.5- 0.7 (ασβεστολιθικοί υδροφόροι)

Δολομιτικά νερά: 0.7- 0.9 (δολομιτικοί υδροφόροι)

Πυριτικά νερά: >0.9 (υδροφόροι σε οφιολιθικούς σχηματισμούς ή γενικά σε πυριτικά πετρώματα πλούσια σε Mg^{2+} .)

Νερό υδροφόρων αλκαλικών μαγματικών ή μεταμορφωμένων πετρωμάτων >1

5.5.2 Λόγος Cl/SO_4

Ο λόγος Cl/SO_4 έχει ενδιαφέρον, γιατί με τη βοήθεια του παρακολουθείται η εξέλιξη της αλατότητας των υπόγειων νερών ενός υδροφόρου, δεδομένου ότι πολύ συχνά η τιμή του αυξάνεται κατά την διεύθυνση ροής των υπογείων νερών. Με βάση την τιμή του λόγου αυτού, τα νερά ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες.

Παρατίθενται παραδείγματα χαρακτηρισμού των υδάτων μέσω του λόγου Cl/SO_4

$Cl/SO_4 = 10$ θαλασσινό νερό

$Cl/SO_4 > 5$ νερό χλωριούχο

$1 > Cl/SO_4 > 5$ νερό χλωριοθεικό

$0,2 > Cl/SO_4 > 1$ νερό θεικό χλωριούχο

$Cl/SO_4 < 0,2$ νερό θεικό

5.5.3 Λόγος Na/K

Ακόμα ένας σημαντικός λόγος για την ταξινόμηση των υπογείων νερών είναι ο Na/K . Παρατίθενται παραδείγματα χαρακτηρισμού των υδάτων μέσω του παραπάνω λόγου.

$Na/k = 47$ θαλασσινό νερό

$Na/k < 10$ βρόχινο νερό

$Na/k = 15-25$ υδροφόροι με συνεχή τροφοδοσία

$Na/k = 50-70$ παλαιό νερό

5.5.4 Λόγος $(Ca+Mg)/(K+Na)$

Σημαντικός είναι και ο λόγος $(Ca+Mg)/(K+Na)$ για την ταξινόμηση των υδάτων. Παρατίθενται παραδείγματα χαρακτηρισμού των υδάτων μέσω του παραπάνω λόγου.

$(Ca+Mg)/(K+Na) > 1$ υδροφόροι με συνεχή τροφοδοσία

$(Ca+Mg)/(K+Na) < 1$ παλαιό νερό. Συναντάται στις περιοχές εκτόνωσης των υδροφόρων.

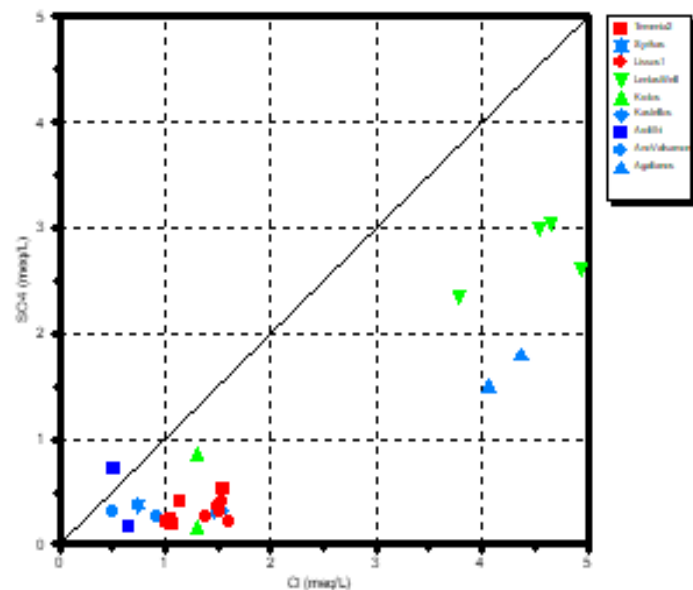
Σύμφωνα με τον πίνακα 5.4 και τα σχήματα 5.19-5.21 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα

Πίνακας 5.4. Αριθμητικά αποτελέσματα Ιοντικών λόγων.

Πηγές σε meq/l	Mg/Ca	Cl/SO ₄	Na/K	(Ca+Mg)/(K+Na)
Αγαλιανός 1	0.652	2.707	68.069	3.276
Αγαλιανός2	0.622	2.427		8.122
Άνω βαλσαμόνερο1	0.825	3.537	48.108	7.65
Άνω βαλσαμόνερο2	0.919	1.619	50.055	5.451
Αρολίθι	1.341	3.861	16.475	1.677
Αρολίθι2	1.988	0.722	76.3324	1.2
Κάστελλος	0.197	4.743	34.634	5.674
Κάστελλος 2	0.225	4.833	57.261	3.697
Κρότος	41.925	7.785	12.938	6.345
Κρότος2	29.697	1.519	30.886	6.911
Λέντας1	1.260	1.533	27.864	1.142
Λέντας2	0.828	1.901	45.462	0.812
Λέντας3	1.744	1.524	37.02	0.881
Λέντας4	0.702	1.619	49.949	1.18
Λισσός	0.884	4.290	62.837	5.216
Λισσός2	0.853	3.719	38.671	5.62
Λισσός3	1.581	4.964	54.818	3.62
Λισσός4	1.235	7.614	6.588	2.45
Λισσός5	1.081	5.176	37.031	3.664
Σύρικας	0.528	1.945	27.629	2.294
Τεμένια1	1.079	2.893	22.002	1.887
Τεμένια2	1.100	4.441	22.509	1.474
Τεμένια3	0.931	5.751	33.51	1.675
Τεμένια4	0.925	4.738	15.366	1.123
Τεμένια5	0.698	2.978	27.8125	1.595

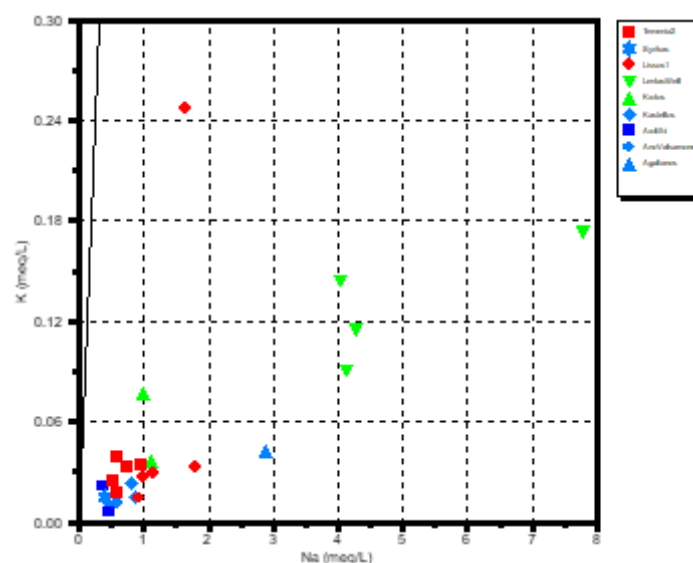
Από τον πίνακα 5.4 και το σχήμα 5.19 παρατηρείται πως σχεδόν όλες οι πηγές βρίσκονται στο φάσμα από 1-5 meq/l και τα ύδατα χαρακτηρίζονται ως

χλωριοθειικά, με εξαίρεση την πηγή του κρότου και της Λισσού όπου τα ύδατα χαρακτηρίζονται ως χλωριούχα με τον λόγο να είναι >5 meq/l.



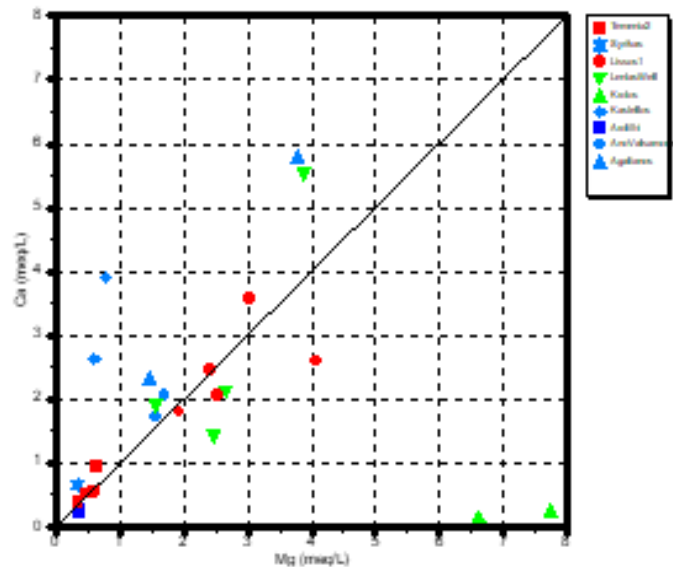
Σχήμα 5.19. Απεικόνιση της συσχέτισης Cl/SO₄ για εννέα από τις πηγές.

Από τον πίνακα 5.4 και το σχήμα 5.20 συμπεραίνεται ότι τα ύδατα των πηγών Αγαλιανός, Άνω Βαλσαμονέρου, Λισσού και Κάστελλου μπορεί να χαρακτηριστεί ως παλαιό. Επιπλέον τα ύδατα των πηγών του Κρότου, του Σύρικα και των Τεμενίων περιέχουν υδροφόρους με συνεχή τροφοδοσία. Τέλος η πηγή του Λέντα έρχεται σε επαφή με θαλασσινό νερό.



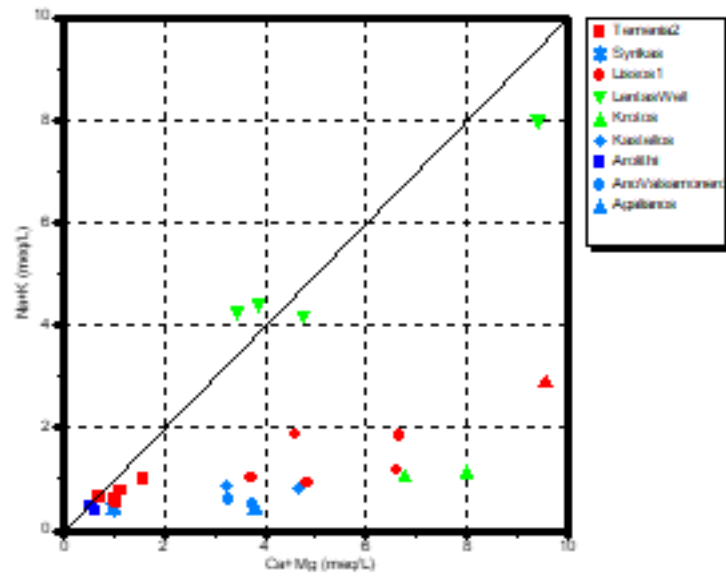
Σχήμα 5.20. Απεικόνιση της συσχέτισης Na/K για εννέα από τις πηγές.

Από τον πίνακα 5.4 και το σχήμα 5.21 συμπεραίνεται ότι τα ύδατα των πηγών Αγαλιανού και Σύρικα έρχονται σε επαφή με ασβεστολιθικά πετρώματα, των πηγών Άνω Βαλσαμόνερο και Λέντας με δολομιτικά, οι πηγές Αρολίθι, Κρότου και Λισσού με μεταμορφωμένα πετρώματα.



Σχήμα 5.21. Απεικόνιση της συσχέτισης Mg/Ca για εννέα από τις πηγές.

Από τον πίνακα 5.4 και το σχήμα 5.22 τα ύδατα των πηγών σχετίζονται με υδροφόρους συνεχούς τροφοδοσίας.



Σχήμα 5.22. Απεικόνιση της συσχέτισης $(Ca+Mg)/(K+Na)$ για εννέα από τις πηγές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Γενικά χαρακτηριστικά πηγών

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.1 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία όλων των πηγών κυμαίνεται από 12,4 – 26 °C, ανεξάρτητα από την περίοδο δειγματοληψίας (υγρή-ξηρή). Σύμφωνα με τα στοιχεία του ΙΓΜΕ (Αθανασούλη, 2009) οι πηγές χαρακτηρίζονται ως ψυχρές για θερμοκρασίες κάτω των 20 °C και υπόθερμες για θερμοκρασίες των 20-35 °C (Castany, 1963). Άρα οι πηγές ενδιαφέροντος στο σύνολο τους χαρακτηρίζονται από ψυχρές έως υπόθερμες. Το pH στο σύνολο το πηγών κυμαίνεται από 5.7 έως και 8,3 και οι πηγές χαρακτηρίζονται από όξινες ως αλκαλικές. Εξαιρέση αποτελεί η όξινη πηγή του Ξινονέρου η οποία έχει pH που φτάνει ως και 2.8 και αποτελεί μία από τις χαμηλότερες τιμές pH σε καταγεγραμμένες πηγές στην Ελλάδα με βάση έρευνα του ΙΓΜΕ (Σφέτσος, 1988). Οι τιμές σκληρότητας δεν ξεπερνούν σε καμία πηγή τα 28.84 mg/l και ύδατα στο σύνολο των πηγών να χαρακτηρίζονται ως μαλακά. Επιπλέον οι τιμές Ολικώς Διαλυμένων Στερεών (TDS) για τις πηγές είναι της τάξης των 50-520 mg/L χαρακτηρίζοντας τις πηγές ως χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα, με εξαίρεση την τρίτη μέτρηση της πηγής του Ξινονέρου, τις δύο πρώτες μετρήσεις της πηγής του Λέντα και το σύνολο των μετρήσεων της πηγής Αγαλιανού. Στις πηγές αυτές οι τιμές των Ολικώς Διαλυμένων Στερεών (TDS) κυμαίνονται από 520-580 mg/L και έτσι κατατάσσονται σε πηγές χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα.

Το εύρος των κύριων στοιχείων σε mg/L στο σύνολο των πηγών είναι Ca 1.78-117.9, σε Mg 2.92-303.6, σε Na 5.96-3748, σε K 0.24-53.74, Cl 16.93-3294.42, HCO₃ 1.50-457.80, σε SO₄ 7.98-690.8 και σε F 0.02-1.14.

Τα ιχνοστοιχεία στις πηγές έχουν εύρος σε mg/L σε NO₂ 0.02-0.08, NO₃ 0.03-14.2, B 0.02-0.196 Ba 0.004-0.023, Fe 0.001-34.913, Mn μη ανιχνεύσιμες τιμές-0.160, NH₄ μη ανιχνεύσιμες τιμές-0.22, Si 2.738-41.479 Sr 0.021-0.482, Ti μη ανιχνεύσιμες τιμές-10.9237.

Οι υπόλοιπες μετρήσεις ιχνοστοιχείων είναι σε µg/L και το εύρος τους είναι σε Al μη ανιχνεύσιμες τιμές-1189.521, Cr μη ανιχνεύσιμες τιμές-70.256, Cu μη ανιχνεύσιμες τιμές-116.295, Li μη ανιχνεύσιμες τιμές-78.6, Mo μη ανιχνεύσιμες

τιμές-8.443, Ni μη ανιχνεύσιμες τιμές-10.776, Pb μη ανιχνεύσιμες τιμές-8.538, Sb μη ανιχνεύσιμες τιμές-5,447, Se μη ανιχνεύσιμες τιμές-116.9, U μη ανιχνεύσιμες τιμές-8.867, V μη ανιχνεύσιμες τιμές-7.693, Zn μη ανιχνεύσιμες τιμές-199.679.

Υπάρχουν κάποιες αξιοσημείωτες εξαιρέσεις στις τιμές των ιχνοστοιχείων σε σχέση με τις άλλες πηγές. Στην πηγή Ξινονέρου υπάρχουν υψηλές περιεκτικότητες σιδήρου, χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου οι οποίες μπορεί να φτάνουν κατ' αντιστοιχία τα 34.913 mg/l, 82.165 μg/l, 10.776 μg/l και 100,986 μg/l. Ακόμα στην πηγή της Λισσού μετρήθηκαν υψηλές περιεκτικότητες χρωμίου, χαλκού και ψευδαργύρου της τάξης των 70.256, 28.447 και μέχρι και 190.595 μg/l αντίστοιχα. Στη πηγή του Λέντα μετρήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις βορίου, λιθίου, σεληνίου, πυριτίου και ψευδαργύρου της τάξης των 0.196 mg/l, 67.336 μg/l, μέχρι 116.9 μg/l, ως 41.479 mg/l και ως 199.68 μg/l. Τέλος στην πηγή Αρολίθι μετρήθηκε λίθιο της τάξης 22.005 μg/l.

Σύμφωνα με τον Πίνακα Π1, (ΟΔΗΓΙΑ 2009/54/EK) “Ενδείξεις μεταλλικού νερού και τα κριτήρια τους” διαπιστώνεται πώς η περιεκτικότητα του μαγνησίου όπου το όριο είναι 50 mg/L, στη πηγή Κρότος είναι από 80,48-94,10 mg/L έτσι μπορεί να χαρακτηριστεί μαγνησιούχα. Επίσης η τρίτη μέτρηση της πηγής Ξινονέρου έχει τιμή περιεκτικότητας σε θειικά άλατα 273.04 και είναι ανώτερη από τα 200 mg/L. Όσο αφορά την περιεκτικότητα σε δισθενή σίδηρο υπάρχουν τιμές αρκετά πάνω από το όριο στις 4 πρώτες μετρήσεις της πηγής Ξινονέρου με εύρος τιμών από 3,226-34,913 mg/l. Τέλος το νερό των πηγών Τεμενίων, Αρολίθι, Άνω Βαλσαμονέρου, Κάστελλου, Σύρικα συνιστώνται για δίαιτα πτωχή σε νάτριο καθώς η περιεκτικότητα τους σε νάτριο δεν ξεπερνά τα 20 mg/L.

Σύμφωνα επίσης με τα στοιχεία του ΙΓΜΕ (Αθανασούλη 2009) της παρούσας εργασίας συμπεραίνεται ότι οι πηγές ενδιαφέροντος είναι μη μεταλλικές χαμηλών θερμοκρασιών και ανάλογα με τα ιόντα που επικρατούν σε αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν σύμφωνα με τον Πίνακα Π2. Τα ύδατα των πηγών του Σύρικα, Άνω Βαλσαμονέρου, Κάστελλου, Αγαλιανού, Λισσού και Κρότου χαρακτηρίζονται ως γαιώδη. Οι πηγές του Λέντα και του Αγίου Αντωνίου περιέχουν ύδατα που χαρακτηρίζονται μουριατικά.

6.2 Προέλευση του σεληνίου στις πηγές ενδιαφέροντος.

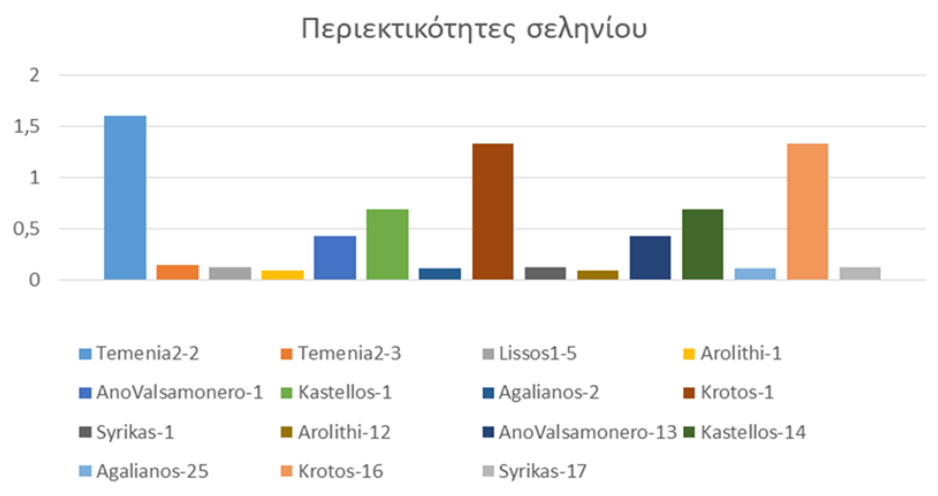
Το σελήνιο αντικαθιστά το θείο σε θειούχα ορυκτά και συνήθως βρίσκεται ως πρόσμιξη στα αυτά. Το γεωλογικό περίγραμμα των πηγών ενδιαφέροντος μπορεί να αποκαλύψει την προέλευση του σεληνίου στα ύδατα των πηγών. Η προέλευση των πηγών συνδέεται με μετεωρικά επιφανειακά νερά τα οποία έχουν κατεισδύσει μέσω ρωγμών των σχηματισμών και το σελήνιο εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της επαφής των υδάτων με πετρώματα στα οποία φιλοξενούνται θειούχα ορυκτά. Ένα επιπλέον στοιχείο το οποίο μπορεί να δικαιολογήσει την περιεκτικότητα του σεληνίου στα ύδατα είναι οι μετρήσεις των κύριων στοιχείων καθώς και των ιχνοστοιχείων τα οποία μπορεί να δικαιολογούν την ύπαρξη σουλφιδίων στο σχηματισμό. Τέλος μπορεί να προέρχεται από την ανάμειξη των υδάτων με θαλάσσια ύδατα τα οποία περιέχουν σελήνιο.

Για την πηγή Ξινονέρου οι χημικές αναλύσεις δείχνουν ότι εκτός από την πολύ μεγάλη συγκέντρωση σιδήρου συγκριτικά με τις άλλες πηγές, ανιχνεύονται σε μεγάλες περιεκτικότητες και μια σειρά ιχνοστοιχείων (Cu, Zn). Σύμφωνα με τον Παπασταματίου (1952), η οξύτητα της πηγής οφείλεται στη διαλυτοποίηση προ υπάρχοντων σουλφιδίων. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το σελήνιο στην πηγή μπορεί να υπάρχει σαν πρόσμιξη από τη πιθανή ύπαρξη μεικτών θειούχων όπως, σφαλερίτης, (ψευδάργυρος), σιδηροπυρίτης (σίδηρος), χαλκοπυρίτης (χαλκός).

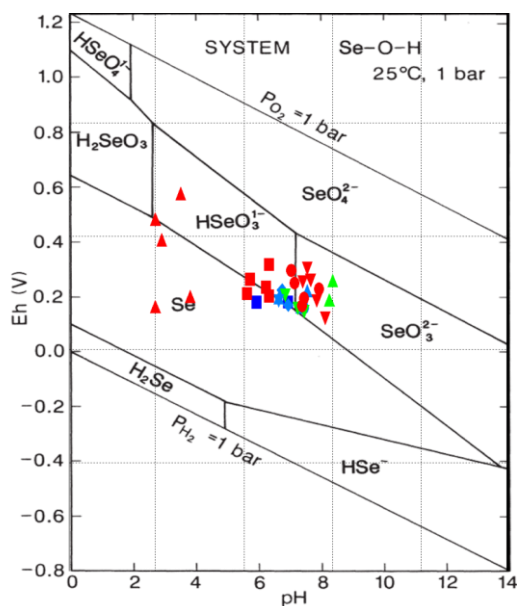
Η πηγή στα Τεμένια βρίσκεται εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος όπου παρουσιάζονται δολομίτες, γραουβάκες εμφανίσεις γύψου και ανυδρίτου και στις εναλλαγές φυλλιτών με στρώσεις χαλαζιτών. Κατά τη διαδρομή από Καμπανού προς Τεμένια και δίπλα στο χωριό Μάζα έχει παρατηρηθεί αρκετά εκτεταμένο κοίτασμα γύψου. Το σελήνιο ενδέχεται λοιπόν να εμφανίζεται στα ύδατα αυτά με την επαφή των υδάτων με γύψους.

Οι πηγές του Αγ. Αντωνίου, του Λέντα έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σεληνίου οι οποίες σχετίζονται με την θάλασσα η οποία περιέχει αναλογικά μεγάλη ποσότητα σεληνίου. Από τις μετρήσεις των κύριων στοιχείων του Αγίου Αντωνίου παρατηρείται συγκέντρωση νατρίου μέχρι και 3748 mg/L και Cl από 2324.4 έως 3294.42 mg/L γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την θαλάσσια διείσδυση. Στον Λέντα η γεώτρηση που υπάρχει φτάνει σε χαμηλότερο υψόμετρο από την θάλασσα της περιοχής γεγονός το οποίο ενδέχεται να δικαιολογεί την επαφή των υδάτων με τη

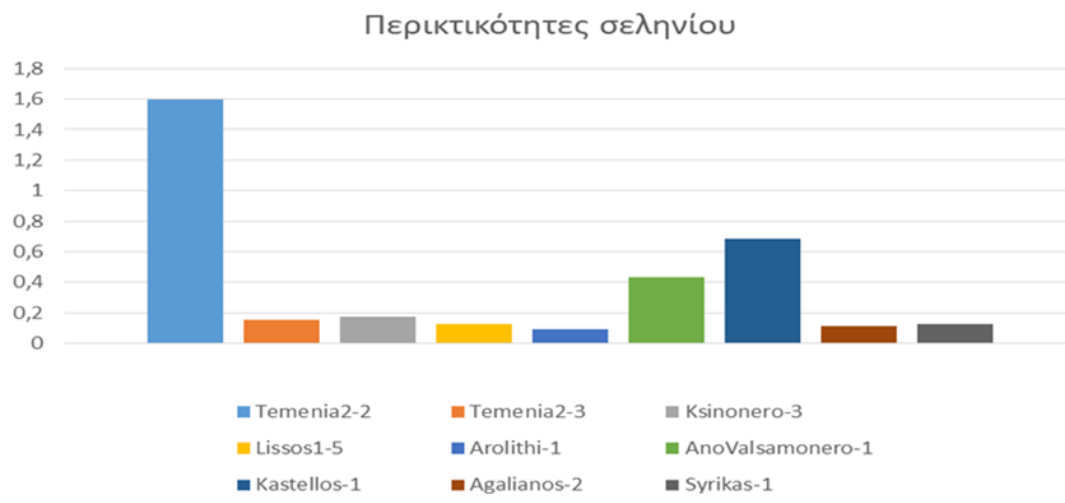
θάλασσα. Οι συγκριτικά υψηλότερες περιεκτικότητες σεληνίου στην πηγή/γεώτρηση στον Λέντα είναι πολύ πιθανώς ενδείξεις υφαλμύρινσης (σχήμα 6.4). Τέλος σύμφωνα με το διάγραμμα pH-Eh (σχήμα 6.2) φαίνεται ότι στις πηγές Τεμένια, Σύρικας και Αρολίθι οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες ευνοούν την επικράτηση των HSeO_3^- ανιόντων, στις πηγές Κρότος, Λισσός, Αγαλιανός, Αγ. Αντώνιος, Βαλσαμόνερο και Αγαλιανού των SeO_3^{2-} ανιόντα ενώ στην πηγή του Ξινονέρου την επικράτηση του Se^0 . Στην πηγή του Λέντα τα δείγματα κυμαίνονται στην περιοχή μεταξύ HSeO_3^- και SeO_3^{2-} .



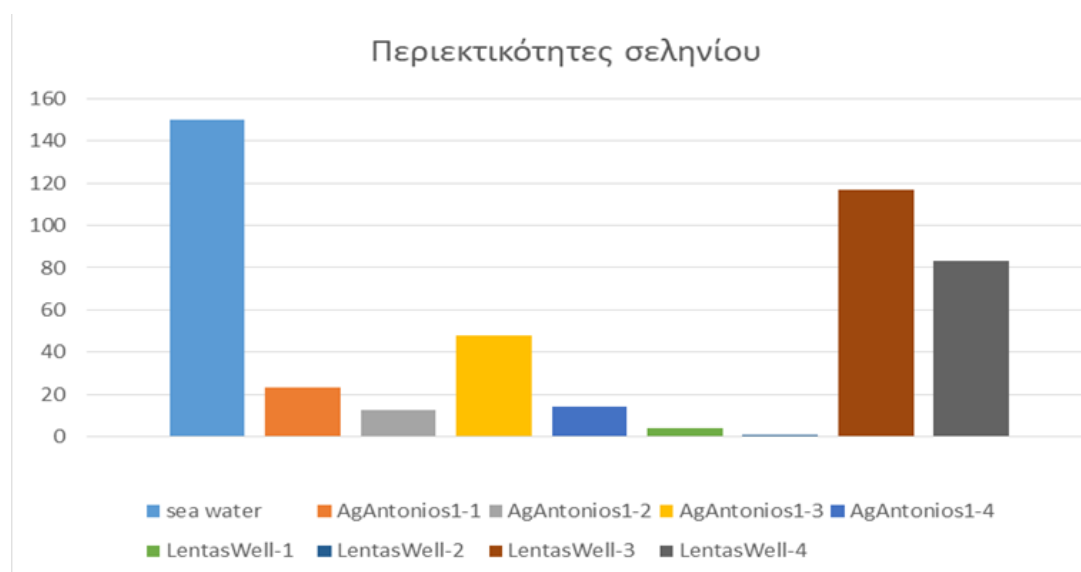
Σχήμα 6.1. Περιεκτικότητες σεληνίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες πηγές της Κρήτης σε $\mu\text{g/L}$ (άξονας Y).



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα pH-Eh.



Σχήμα 6.3. Περιεκτικότητες σεληνίου στις πηγές της δυτικής Κρήτης σε μg/L (άξονας Y).



Σχήμα 6.4. Περιεκτικότητες σεληνίου στις πηγές του Λέντα και του Αγίου Αντωνίου σε σύγκριση με τη περιεκτικότητα του σεληνίου στο θαλασσίνο νερό σε μg/L (άξονας Y).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α.

Πίνακας Π1. Ενδείξεις μεταλλικού νερού και τα κριτήρια τους (ΟΔΗΓΙΑ 2009/54/ΕΚ)

Ενδείξεις	Κριτήρια
Χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, δεν είναι ανώτερη από 500 mg/L
Πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, δεν είναι ανώτερη από 50 mg/L
Πλούσιο σε ανόργανα άλατα	Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, υπολογισμένη ως σταθερό υπόλειμμα, είναι ανώτερη από 1 500 mg/L
Όξινο ανθρακικό	Η περιεκτικότητα σε όξινα ανθρακικά άλατα είναι ανώτερη από 600 mg/L
Θεικό ή περιέχει θειικά	Η περιεκτικότητα σε θειικά άλατα είναι ανώτερη από 200 mg/L
Χλωριούχο ή περιέχει χλώριο	Η περιεκτικότητα σε χλώριο είναι ανώτερη από 200 mg/L
Ασβεστούχο ή περιέχει ασβέστιο	Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ανώτερη από 150 mg/L
Μαγνησιούχο ή περιέχει μαγνήσιο	Η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο είναι ανώτερη από 50 mg/L
Φθοριούχο ή περιέχει φθόριο	Η περιεκτικότητα σε φθόριο είναι ανώτερη από 1 mg/L
Σιδηρούχο ή περιέχει σίδηρο	Η περιεκτικότητα σε δισθενή σίδηρο είναι ανώτερη από 1 mg/L
Υπόξινο	Η περιεκτικότητα σε ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα είναι ανώτερη από 250 mg/L

Νατριούχο ή περιέχει νάτριο	Η περιεκτικότητα σε νάτριο είναι ανώτερη από 200 mg/L
Κατάλληλο για την ετοιμασία βρεφικών τροφών	-
Κατάλληλο για δίαιτα πτωχή σε νάτριο	Η περιεκτικότητα σε νάτριο είναι κατώτερη από 20 mg/L
Δύναται να έχει καθαρτική δράση	-
Δύναται να έχει διουρητική δράση	-

Παράρτημα Β .Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υδάτων (ΙΓΜΕ). Αθανασούλη (2009)

Όπως προκύπτει από έκθεση του ΙΓΜΕ, ως μεταλλική πηγή χαρακτηρίζεται κάθε πηγή που περιέχει σύνολο διαλυμένων αλάτων (στερεών) πάνω από 1000 mg/l. Επίσης ένα νερό μπορεί να χαρακτηριστεί ως μεταλλικό όταν σε ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω στοιχεία υπερβαίνει σε περιεκτικότητα τα συμφωνηθέντα δηλ.: $Fe^{+++} > 10$ mg/l, $As^{--} > 0,7$ mg/l, $Fe^{++} > 10$ mg/l, $I^- > 1$ mg/l, $F^- > 2$ mg/l, $Br^- > 5$ mg/l. Το Cl^- που είναι το πιο κοινό ιόν συμμετέχει κυρίως στον σχηματισμό των αλάτων $NaCl$ και KCl .

Τα κύρια κατιόντα που απαντούν στη χημική σύσταση των θερμομεταλλικών νερών είναι το Na^+ , το K^+ , το Li^+ που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες και προσδίδει θεραπευτικές ιδιότητες όταν περιέχεται σε ποσότητα > 1 mg/l. Το Ca^{++} που συνοδεύεται σχεδόν πάντα από το Mg^{++} και σχηματίζει ενώσεις κυρίως με την ανθρακική ρίζα και το χλώριο. Τα στοιχεία $Ba^{++} > 5$ mg/l και $Sr^{++} > 10$ mg/l, προσδίδουν επίσης θεραπευτικές ιδιότητες. Άλλα συστατικά είναι το μεταβορικό οξύ $HBO_2 > 5$ mg/l και το H_2SiO_2 , που απαντώνται συχνά στις θερμές ανθρακικές πηγές. Ακόμα μπορούν να συμμετέχουν σαν κολλοειδή το πυρίτιο και το υδροξύλιο του σιδήρου.

Πρέπει να επισημανθεί ότι τα θερμομεταλλικά νερά περιέχουν συχνά σε ίχνη ορισμένα συστατικά όχι και τόσο γνωστά ως προς την φύση τους, όπως καταλύτες, ολιγοστοιχεία, ορμόνες, οργανικά συστατικά κ.ά. που όμως πιστεύεται ότι προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες κυρίως θεραπευτικές.

Θερμομεταλλικές πηγές είναι αυτές που έχουν τα χαρακτηριστικά και των θερμών και των μεταλλικών πηγών.

Ιαματική πηγή είναι η πηγή που λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων πολλών ιχνοστοιχείων κ.α. μπορεί να της προσδώσουν ιαματικό χαρακτήρα. Άρα ιαματικό νερό είναι το νερό που λόγω των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων έχει θεραπευτικές ιδιότητες που αποδεικνύονται με επιστημονικό τρόπο.

Ο Thurner (1967) προτείνει την πιο κάτω ταξινόμηση

i. Νερά με $TDS > 1\text{g/kg}$

1. Χλωριούχα νερά (Cl): νάτριο – χλωριούχα, άσβεστο – χλωριούχα, μαγνήσιο – χλωριούχα.

2. Οξυανθρακικά νερά (HCO_3): νάτριο – οξυανθρακικά (αλκαλικές πηγές), άσβεστο – οξυανθρακικά (πηγές αλκαλικών γαιών), μαγνήσιο – ανθρακικά (πηγές αλκαλικών γαιών).

3. Ανθρακικά νερά (CO_3).

4. Θεικά νερά (SO_4): νάτριο – θεικά, μαγνήσιο – θεικά, ασβέστιο – θεικά, σίδηρο – θεικά και αργίλιο – θεικά.

ii. Νερά, τα οποία, ανεξάρτητα από το TDS, περιέχουν ιδιαίτερα δραστικά συστατικά

1. Σιδηρούχα ($\text{Fe} > 10\text{ mg/kg}$)

2. Αρσενικούχα ($\text{As} > 0,7\text{ mg/kg}$)

3. Ιωδιούχα ($\text{I} > 1\text{ mg/kg}$)

4. Θειούχα ($\text{S} > 1\text{ mg/kg}$)

5. Ραδονούχα ($\text{Rn} > 18\text{ nCi/kg}$)

6. Ραδιούχα ($\text{Ra} > 10^{-7}\text{ mg/kg}$)

7. Ανθρακικά ($\text{CO}_2 > 100\text{ mg/kg}$)

iii. Νερά με φυσική θερμοκρασία ψηλότερη από 20 °C. Πρόκειται για τις λεγόμενες θερμές.

iv. Νερά ολιγομεταλλικά ή νερά με χαμηλή θερμοκρασία (<20 °C), τα οποία έχει αποδειχτεί κλινικά ότι έχουν θεραπευτικές ιδιότητες (Αθανασούλη et al 2009).

Πίνακας Π2. Ταξινόμηση νερού σε σχέση με τα επικρατούντα ιόντα (κατά ΙΓΜΕ Αθανασούλη (2009)).

Αλκαλικά	Επικρατούν τα ιόντα Na και HCO_3
Γαιώδη	Επικρατούν τα ιόντα Ca, Mg και HCO_3
Μουριατικά	Επικρατούν τα ιόντα Na και Cl
Γαιωμουριάτικα	Επικρατούν τα ιόντα Ca ή Mg και Cl σε σχέση με τα Na
Αλμυρά	Επικρατούν τα ιόντα Na και SO_4
Θειικά	Επικρατούν τα ιόντα Ca και SO_4
Πικρά	Επικρατούν τα ιόντα Mg και SO_4

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Ο Castany (1963) προτείνει την εξής ταξινόμηση:

Υπόθερμες πηγές

Μεσόθερμες πηγές *Θερμοκρασία 35-50 οC*

Υπόθερμες πηγές

Όταν η θερμοκρασία των πηγών είναι $<20\text{ }^{\circ}\text{C}$, τότε οι πηγές ονομάζονται ψυχρές ή ακρατοπηγές. Από τις παραπάνω ταξινομήσεις των θερμών πηγών, υιοθετήσαμε την ταξινόμηση κατά Castany (1963). Νερά που η θερμοκρασία τους είναι πάνω από $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ αποτελούν ιδιαίτερες κατηγορίες.

Παράρτημα Γ.

Πίνακας Π3. Ενώσεις Σεληνιδίων.

Achavalite	FeSe
Aguilarite	Ag ₄ SeS
Antimonselite	Sb ₂ Se
Athabascaite	Cu ₅ Se ₄
Babkinite	Pb ₂ Bi ₂ (S,Se),

Bambollaite	Cu(Te,Se)
Bellidoite	Cu ₂ Se
Berzelianite	Cu ₂ Se
Bohdanowiczite	AgBiSe ₂
Bomhardtite	Co,Se ₄
Brodtkorbite	Cu ₂ HgSe ₂
Bukovite	Cu ₃ Tl ₂ FeSe ₄
Cadmoselite	CdSe
Chameanite	(Cu,Fe) ₄ As(Se,S) ₄
Chrisstanleyite	Ag ₂ Pd,Se ₄
Clausthalite]	PbSe
Crookesite	(Cu,Tl,Ag) ₂ Se
Drysdallite	Mo(Se,S) ₂
Dzharkenite	FeSe ₂
Eskebornite	CuFeSe ₂
Eucairite	AgCuse
Ferroselite	FeSe ₂
Fischesserite	Ag,Ause ₂
Freboldite	CoSe
Geffroyite	(Cu,Fe,Ag),(S,Se) ₈
Giraudite	(Cu,Zn,Ag) ₁₂ (As,Sb) ₄ (Se,S) ₁₃
Guanajuatite	Bi ₂ (Se,S) ₃
Hakite	(Cu,Hg) ₁₂ Sb ₄ (Se,S) ₁₃

Hastite	CoSe ₂
Jolliffeite	NiAsSe
Junoit	Cu ₂ Bi ₈ Pb ₃ (S,Se) ₁₆
Kawazulite	Bi ₂ Te ₂ Se
Kitkaite	NiTeSe
Klockmannite	CuSe
Kullerudite	NiSe ₂
Laitakarite	Bi ₄ Se ₂ S
Laphamite	As ₂ (Se,S) ₃
Luberoite	Pt ₅ Se ₄
Makinenite	Y-NiSe
Mgriite	(Cu,Fe) ₃ AsSe ₃
Nevskite	Bi(Se,S)
Nordstromite	Pb ₃ CuBi ₇ (S,Se) ₁₄
Oosterboschite	(Pd,Cu) ₇ Se ₅
Padmaite	PdBiSe
Palladseite	Pd ₁₇ Se ₁₅
Paraguanajuatite	Bi ₂ Se ₃
Penroseite	(Ni,Co,Cu)Se ₂
Permingeatite	Cu,SbSe ₄
Prouditite	Cu ₀₋₁ Pb _{7,5} Bi _{9,67} (S,Se) ₂₂
Sabatierite	Cu ₆ TiSe ₄
Sederholmite	β-NiSe

Selenostephanite	$\text{Ag}_5\text{Sb}(\text{Se},\text{S})_4$
Skippenite	Bi_2TeSe_2
Soucekite	$\text{PbCuBi}(\text{S},\text{Se})_3$
Stilleite	ZnSe
Sudovikovite	PtSe_2
Telluronevskite	Bi_3TeSe_2
Tiemannite	HgSe
Trogtalite	CoSe_2
TruStedtite	Ni_3Se_4
Tyrrellite	$(\text{Cu},\text{Co},\text{Ni})_3\text{Se}_4$
Umangite	Cu_3Se_2

Krutaite	CuSSe_2
Naumannite	Ag_2Se
Petrovicite	$\text{PbHgCu}_3\text{BiSe}_5$
Soucekite	$\text{PbCuBi}(\text{S},\text{Se})_3$
Stilleite	ZnSe
Krutaite	CuSSe_2
Sudovikovite	PtSe_2
Telluronevskite	Bi_3TeSe_2
Tiemannite	HgSe
Trogtalite	CoSe_2

Trustedtite	Nir,Se ₄
Tyrrellite	(Cu,Co,Ni) ₃ Se ₄
Umangite	Cu,Se ₂

Πίνακας Π4. Ενώσεις σεληνικών.

Carlosruizite	$K_6(Na,K)_4Na_6Mg_{10,l}(SeO_4)_{12}(IO_3)_{12} \cdot 12H_2O$
Olsacherite	$Pb_2(SO_4)(SeO_4)$
Schmiederite	$Pb_2Cu_2(SeQ_3)(SeO_4)(OH)_4$

Πίνακας Π5. Ενώσεις Οξειδίων.

Downeyite	SeO ₂
-----------	------------------

Πίνακας Π6. Ενώσεις Σεληνιδίων

Verbeekite	PdSe ₂	
Watkinsonite	Cu ₂ PbBi ₄ (Se,S) ₈	
Weibullite	Pb ₃ Bi ₈ (S,Se) ₁₈	
Wilkmanite	Ni ₃ Se ₄	
Wittite	Pb ₉ Bi ₁₂ (S,Se) ₂₇	
Ahlfeldite	NiSeO ₃ ·2H ₂ O	
Chalcomenite	CuSSeO ₃ ·2H ₂ O	
Chloromenite	Cu ₉ O ₂ (SeO ₃) ₄ Cl ₆	
Clinochalcomenite	CuSSeO ₃ ·2H ₂ O	
Cobaltomenite	CoSeO ₃ ·2H ₂ O	
Demesmaeckerite	Pb ₂ Cu ₅ (UO ₂) ₂ (SeO ₃) ₆ (OH) ₆ ·2H ₂ O	
Derriksite	Cu ₄ (UO ₂)(SeO ₃) ₂ (OH) ₆ ·H ₂ O	
	Cu ₄ (UO ₂)(SeO ₃) ₂ (OH) ₆	
Francisite	Cu ₃ Bi(SeO ₃) ₂ O ₂ Cl	

Georgbokiite	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$
Guilleminite	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Haynesite	$(\text{UO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SeO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ilinskite	$\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$
Mandarinoite	$\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Marthozite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Molybdomenite	PbSeO_3
Orlandiite	$\text{Pb,Cl}_4(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Piretite	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sophiite	$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής

1. Adriano D (2001). Trace elements in terrestrial environments. 2nd edition Springer, New York, Berlin, Heidelberg, pp.867.
2. Åke O. et al. (2005). Chemical Thermodynamics of Selenium Vol. 7 (OECD Nuclear Energy Agency, ed.), Department of Analytical Chemistry Uppsala University (Sweden), Appendix D, pp. 633-637.
3. Ander EL, Fordyce FM, Johnson CC, Schofield DI (2010). Controls on the distribution of selenium in the soils of East Anglia, UK. Geological society of America abstract section meeting, Baltimore, Maryland, 13–16 March, pp. 143.
4. ATSDR (2003). Toxicological profile for selenium. Atlanta, GA, Agency for Toxic Substances and Disease Registry
5. Bautista EM, Alexander M (1972) Reduction of inorganic compounds by soil microorganisms. Soil Sci Soc Am Proc 36, pp. 918-920.
6. Beck MA, Levander OA, Handy J (2003). Selenium deficiency and viral infection. *Journal of Nutrition*, 133 (5 Suppl. 1), pp. 1463S–1467S.
7. Bopp BA, Sonders RC, Kesterson JW (1982). Metabolic fate of selected selenium compounds in laboratory animals and man. Drug Metabolism Reviews, 13, pp. 271–318.
8. Boyle RW (1979). The geochemistry of gold and its deposits: together with a chapter on geochemical prospecting for the element. Bulletin . Geological Survey of Canada, Ottawa, pp. 280.
9. Bratakos M.S., Th.F. Zafiropoulos, P.A. Siskos and P.V. Ioannou, (1987). Selenium in foods produced and consumed in Greece, J. Food Sci., 52, pp. 817-422.
10. Bratakos M.S., Th.F. Zarifopoulos I, P.A. Siskos P.V. Ioannou 1988). Total Selenium Concentration In Tap And Bottled Drinking Water And Coastal Waters Of Greece. Departments of Chemistry, 1 University of Patras, Patras, and ~ University of Athens, Athens. Amsterdam.
11. Campa A, Shor-Posner G, Indacochea F, Zhang G, Lai H, Asthana D, Scott GB, Baum MK (1999). Mortality risk in selenium-deficient HIV-positive children. J of Acquired Immune Deficiency Syndromes and Human Retrovirology 20 (5), pp. 508-513.

12. Cannon HG (1964). Geochemistry of rocks and related soils and vegetation in the Yellow Cat area, Grand County, Utah. Washington, DC, United States Geological Survey (Bulletin No. 1176).
13. Castany G., (1963): Trate pratique ales eaux souterraines. Dunod, Paris.
14. Cayeux L. (1902): Sur la composition et l'âge des terrains métamorphiques de la Crète. - C. R. Acad. Sc. Paris, Paris.134, pp.1117-1119.
15. Clark L et al. (1996). Effects of selenium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin. *JAMA: the journal of the American Medical Association*, 276, pp. 1957–1963.
16. Combs G, Gray W (1998). Chemopreventive agents: selenium. *Pharmacology & Therapeutics*, 3, pp. 179–198.
17. Combs G, Lü J (2006). Selenium as a cancer preventive agent. In: Hatfield D, ed. *Selenium: molecular biology and role in health*, 2nd ed. New York, NY, Kluwer Academic, pp. 205–218.
18. Creutzburg N. & Seidel, E. (1975): Zum Stand der Geologie des Praneogens auf Kreta - N. Jb. Geol. Palaont. Abh., 149 (3), Stuttgart, pp. 363—383.
19. Deverel SJ, Gillion RJ, Fujii R, Izbicki JA, Fields JC (1984). Areal distribution of selenium and other inorganic constituents in shallow ground water of the San Luis Drain Service Area San Joaquin Valley California, A preliminary study. MS Geol Surv Water-Resour Invest Rep No 84-4319 Sacramento CA, pp. 67.
20. Deverel, S.J., (1984). Selenium in the San Joaquin Valley of California, United States Geological Survey of Water-Supply Paper **2275**, pp. 45–46.
21. Diplock AT (1994). Antioxidant and disease prevention. *Mod Aspects Medicine* 15, pp. 293-376.
22. Dornsiepen U.F., Manutsoglu E., Mertmann D. (2001): Permian – Triassic palaeogeography of the external Hellenides, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 172, pp. 327-338.
23. Dungan RS, Frankenberger Jr WT (1999). Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments. *Bioremediation Journal* 3(3), pp. 171-188.
24. Ellrich, J., Hirner, A. and Stark. H. (1985). Distribution of trace elements in crude oils from Southern Germany, *Chemical Geology* 48, pp. 313–323.

25. Erzinger, J. (1981). Zur Geochemie von selen und Thallium in magmatischen Gestein – mit einem Beitrag zur Analytik von selen in geochemischen Matrices, Dissert. Universität Fridericiana Karlsruhe.
26. FAO/WHO (1998). Preparation and use of food-based dietary guidelines. Report of a joint FAO/WHO consultation. Geneva, World Health Organization (WHO Technical Report Series, No. 880).
27. FAO/WHO (2004). Vitamin and mineral requirements in human nutrition, 2nd ed. Report of a joint FAO/WHO Expert Consultation, Bangkok, Thailand, 21–30 September 1998. Geneva, World Health Organization (<http://whqlibdoc.who.int/publications/2004/9241546123.pdf>).
28. Fleming GA (1980). Essential micronutrients II: iodine and selenium. In: Davis BE (ed) Applied soil trace elements. Wiley, New York, pp. 199–234.
29. Fleming, G.A. (1978). Trace Elements in Irish Soils with special Reference to Cobalt and Selenium. Ph.D. Thesis. National University of Ireland, An Foras Taluntais, Johnstown Castle Res. Cent., Wexford, pp. 339.
30. Fordyce FM, Brereton N, Hughes J, Luo W, Lewis J (2010). An initial study to assess the use of geological parent materials to predict the Se concentration in overlying soils and in five staple foodstuffs produced on them in Scotland. Sci Tot Environ 408 (22), pp. 5295–5305.
31. Fordyce FM, Zhang G, Green K, Liu X (2000b). Soil, grain and water chemistry and human selenium imbalances in Enshi District, Hubei Province, China. Appl Geochem 15(1), pp. 117–132.
32. Gore F, Fawell J, Bartram J (2010). Too much or too little? A review of the conundrum of selenium. Journal of Water and Health, 8(3), pp. 405–416.
33. Gromadziński J et al. (2008). Selenium and cancer: biomarkers of selenium status and molecular action of supplements. European Journal of Nutrition, 47, pp. 29–50.
34. Halverson AW, Palmer IS, Guss PL (1966). Toxicity of selenium to post-weanling rats. Toxicology and Applied Pharmacology, 9, pp. 477–484.
35. Harr JR et al. (1967). Selenium toxicity in rats. II. Histopathology. In: Muth OH et al., eds. Selenium in biomedicine. Westport, CT, AVI Publishing Co, pp. 153–178.
36. Harr JR, Muth OH (1972). Selenium poisoning in domestic animals and its relationship to man. Clinical Toxicology, 5, pp. 175–186.

37. Högberg J, Alexander J (1986) Selenium. In: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, eds. Handbook on the toxicology of metals, 2nd ed. Vol. 2. Amsterdam, Elsevier, pp. 482–520.
38. IPCS (1987). Selenium. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria, No. 58).
39. Jackson MI, Combs GF Jr (2008). Selenium and anticarcinogenesis: underlying mechanisms. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*, 11, pp. 718–726.
40. Jacobs LW (ed) (1989). Selenium in agriculture and the environment. Soil Science Society of America special publication 23. SSSA, Madison
41. Jaffe WG (1976). Effect of selenium intake in humans and in rats. In: *Proceedings of the symposium on selenium and tellurium in the environment*. Pittsburgh, PA, Industrial Health Foundation, pp. 188–193.
42. Jiang C et al. (2002). Distinct effects of methylseleninic acid versus selenite on apoptosis, cell cycle and protein kinase pathways in DU145 human prostate cancer cells. *Molecular Cancer Therapeutics*, 1, pp. 1059–1067.
43. Johnson CC, Ge X, Green KA, Liu X (2000). Selenium distribution in the local environment of selected villages of the keshan disease belt, Zhangjiakou District, Hebei Province, People's Republic of China. *Appl Geochem* 15(3), pp. 385–401.
44. Koljonen, T. (1974b). Behaviour of selenium in silicic vein rocks and near granitic contacts, *Bull. Geol. Soc. Finland* 46, pp. 113–138.
45. Koljonen, T. (1974a). Selenium in certain Finnish sediments, *Bulletin of the Geological Society of Finland* 46, pp. 15–21.
46. Koljonen, T. (1974c). Selenium uptake by plants in Finland, *Oikos* 25, pp. 353–355.
47. Koljonen, T. (1975a). Behaviour of selenium and sulphur in Svecokarelian sulphide-rich rocks, *Bulletin of the Geological Society of Finland* 47, pp. 25–31.
48. Koljonen, T. and Rosenberg, R.J, (1976). Major elements and REE in tektites and three probable shock-metamorphic rock series of the Baltic Shield, *Geochemistry of Journal* 10, pp. 1–11.
49. Koljonen, T., (1975b). The behaviour of selenium in Finnish soils, *Annals of Agricultural Fenn.* 14, pp. 240–247.

50. Koljonen, T., (1976). Luikolahti: Selenium in the vicinity of copper ore, *Journal of Geochemocal Exploration* **5**, pp. 263–265.
51. Koljonen, T., (1978). The availability of selenium as nutrient in different geological environments, with special reference to Finland and Iceland, *Ambio* **7**, pp. 169–171.
52. Koljonen, T., Malisa E. and Noras, P., (1985). Geological factors affecting the availability of trace elements as nutrients in Fennoscandia, *Acta Pharmacology et Toxicology* **59**(7), pp. 130–135.
53. Kouimtzis Th. A., M.C. Sofoniou and I.N. Papadoyannis, (1981). Determination of selenium in water samples by molecular emission cavity analysis after coprecipitation, *Anal. Chim. Acta*, 123, pp. 315–317.
54. Kraynov, S.R., Gudz, Z.G., Zakutin V.P., Yenzikeyev, N.I. and Pribytkova, S.M. (1983). Geochemistry of Selenium in groundwater, *Geochemistry Institute*. **20**, pp. 26–40.
55. Kuklinsky B, Schweder R (1996). Acute pancreatitis - a free radical disease: reducing the lethality with sodium selenite and other antioxidants. *J. Nutr. Environ. Med.* 6, pp. 393–394.
56. Låg, J. and Steinnes, E., (1974) Soil selenium in relation to precipitation, *Ambio* **3**, pp. 237–238.
57. Låg, J. and Steinnes, E., (1978). Regional distribution of selenium and arsenic in humus layers of Norwegian forest soils, *Geoderma* **20**, pp. 3–14.
58. Levander OA, Beck MA (1999). Selenium and viral virulence. *British Medical Bulletin*, 55, pp. 528–533.
59. Longnecker MP et al. (1991). Selenium in diet, blood and toenails in relation to human health in a seleniferous area. *American Journal of Clinical Nutrition*, 53, pp. 1288–1294.
60. MacGregor LA (1998). The geochemistry of selenium in sedimentary environments Examples from the UK and Jordan. Unpublished Ph D Thesis University of Reading UK.
61. Malisa E. P., (2001). The behaviour of selenium in geological processes. Department of Geology, University of Dar es Salaam, P.O. Box 35052, Dar es Salaam. Tanzania.

62. Mayland HF (1994). Selenium in plant and animal nutrition. In: Frankenberger WT, Benson S (eds) Selenium in the environment. Marcel-Dekker, New York, pp. 29–47.
63. Measures, C.I. and Burton, J.D. (1980). The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the Northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes. *Earth Planetary Science Letters*, 46, pp. 385–396.
64. Medinsky MA (1981). A simulation model describing the metabolism of inhaled and ingested selenium compounds. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 59, pp. 54–63.
65. NAS (1976). Selenium. Washington, DC, National Academy of Sciences.
66. NAS (1977). Drinking water and health. Washington, DC, National Academy of Sciences.
67. NAS (2000). Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids. A report of the Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and MSes of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. Washington, DC, National Academy of Sciences, Institute of Medicine, Food and Nutrition Board.
68. NCI (1980a). Bioassay of selenium sulfide for possible carcinogenicity (gavage study). Bethesda, MD, United States Department of Health and Human Services, National Cancer Institute (Technical Report Series, No. 194).
69. NCI (1980b) Bioassay of selenium sulfide for possible carcinogenicity (dermal study). Bethesda, MD, United States Department of Health and Human Services, National Cancer Institute (Technical Report Series, pp. 197).
70. Neal RH (1995). Selenium. In: Alloway BJ (ed) Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London, pp. 260–283.
71. NRC (1983). Selenium in nutrition. Washington, DC, National Research Council, National Academy Press.
72. Nriagu JO (1989). Occurrence and distribution of selenium. CRC Press, Boca Raton.
73. Nriagu, J.O. and Wong, H.K.: 1983, Selenium pollution in lake near the smelters at Sudbury, Ontario. *Nature (London)* **301**, pp. 55–57.
74. Oldfield JE (1999). Selenium world atlas. Selenium-Tellurium Development Association, Grimbergen.

75. Oremland RS, Hollibaugh JT, Maest AS, Presser TS, Miller LG, Culbertson CW ,(1989). Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria insediments and culture: Biogeochemical significance of a novel sulphateindependent respiration. *Appl Environ Microbiol* 55, pp. 2333-2343
76. Paterson, H.L., Donaldson, M.J., Smith, R.N., Lenard, M.F., Gresham, J.J., Boyack, D.J. and Keays, R.R., (1984). Nickeliferous sediments and sediment-associated nickel ores at Kambalda, WesternAustralia, in: D.L. Buchanan and M.J. Jones (eds.), *Proc. IGCP Projects 161 and 91, 3rd Nickel sulphide conference*, Perth,Western Australia, 23–25 May, 1982. *Inst.Min.Met.*, London, pp. 81–94.
77. Peters U et al. (2008). Vitamin E and selenium supplementation and risk of prostate cancer in the Vitamins and Lifestyle (VITAL) study cohort. *Cancer Causes and Control*, 19, pp. 75–87.
78. Rayman MP (2000). The importance of selenium to human health. *Lancet* 356, pp. 233-241.
79. Reid ME et al. (2004). A report of high-dose selenium supplementation: response and toxicities. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(1), pp. 69–74.
80. Rotruer JT, Poue AL, Ganther HE, Swanson AB, Hafeman DG, Hoeskstra WG (1993) Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, 179, pp. 558–90.
81. Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. (1967) *Chemistry for Sanitary Engineers*. McGraw-Hill, New York.
82. Schrauzer GN, White DA (1978) Selenium in human nutrition: dietary intakes and effects of supplementation. *Bioinorganic Chemistry*, 8, pp. 303–318.
83. Schwarz K, Foltz CM (1957). Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J Am Chem Soc*, 79, pp. 3292-3293.
84. Scott RC, Voegeli PT Jr (1961). Radiochemical analysis of ground and surface water in Colorado. Colorado Water Conservation Board (Basic Data Report 7).
85. Seidel, M. (2003). Tectono-sedimentary evolution of middle Miocene supra-detachment basins (western Crete, Greece), PhD Thesis, Universität zu Köln, Köln.
86. Selinus O. et al. (eds.), (2013). *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*. Springer Dordrecht Heidelberg. New York, London, pp. 380-390.
87. Shamberger R, Frost D (1969). Possible protective effect of selenium against human cancer. *Canadian Medical Association Journal*, 104, pp. 82–88.

88. Shamberger R.J., (1981). Selenium in the environment, *Sci. Total Environ.*, 17, pp. 59-74.
89. Sharma, S. and Singh, R.: 1983, Selenium in soils, plants and animal systems, *Critical Review of Environmental Control* **13**, pp. 23–49.
90. Sunde RA (1997). Selenium. In: O'Dell BL, Sunde RA (eds) *Handbook of Nutritionally Essential Mineral Elements*. Marcel Dekker, New York, pp. 493–556.
91. Tan J (ed) (1989). *The atlas of endemic diseases and their environments in the People's Republic of China*. Science Press, Beijing.
92. Taylor SR, McLennan SM (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.
93. Thomassen Y, Aaseth J (1986). Selenium in human tissues. In: Ihnat M, ed. *Occurrence and distribution of selenium*. Boca Raton, FL, CRC Press.
94. Thompson JM, Scott ML (1969). Role of selenium in the nutrition of the chick. *J Nutr* 97, pp. 335-342.
95. Thorlacius-USsing (1990). Selenium-induced growth retardation. *Danish Medical Bulletin*, 37, pp. 347– 358.
96. Thornton, I., Kinniburgh, D.G., Pullen, G. and Smith, C.A., (1983). Geochemical aspects of selenium in British soils and implications to animal health, in: D.D. Hemphill (ed.), *Trace substances in Environmental Health XVII*. Proc. Univ. Missouri, 17th Ann. Conf. on Trace Substances in Environmental Health, Missouri, 13 – 16th June, 1983, pp. 391–398.
97. Tischendorf, G., (1966) *Zur Verteilung des Selens in Sulphiden*, Freiburger Forsch. C. 208, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, pp.148.
98. Turner, M.A. and Rudd, J.W.M., (1983) The English-Wabiggon river system: III selenium in lake enclosures its geochemistry, bioaccumulation and ability to reduce mercury bioaccumulation, *Canadian Journal of Fish Aquatic Science*. **40**, pp. 2228–2240.
99. UK EGVM (2002). Revised review of selenium. United Kingdom Expert Group on Vitamins and Minerals (Evm/99/17.Revisedaug, 2002).
100. Vanderpas JB, Contempre B, Duale NL et al (1990). Iodine and selenium deficiency associated with cretinism in northern Zaire. *Am J Clin Nutr*, 52, pp. 1987-1993.
101. Weiss, H.V., Koide, M. and Goldberg, E.D. (1971). Selenium and sulphur in a Greenland ice sheet: Relation to fossil fuel combustion, *Science* **172**, pp. 261–263.

102. Wells, N. (1967). Selenium content of soil forming rocks, New Zealand of Geology and Geophysics **10**, pp. 198–208.
103. WHO,HSE,WSH (2014). Selenium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
104. Wurm, A. (1950): Zur Kenntnis des Metamorphikums der Insel Kreta-N. Jb. Geol. Palaont. Mh., Stuttgart, 1950, pp. 206—239.
105. Yang G et al. (1989a). Studies of safe maximal daily selenium intake in a seleniferous area in China. Part I. Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease, pp. 3:77–87.
106. Yang G et al. (1989b). Studies of safe maximal daily selenium intake in a seleniferous area in China. Part II. Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease, 3, pp. 123–130.
107. Yang GQ et al. (1983). Endemic selenium intoxication of humans in China. American Journal of Clinical Nutrition, 37, pp. 872–881.

Ελληνική

1. Αθανασούλη Ε., Βακαλόπουλος Π., Ξενάκη Μ., Περσιανή Δ. (2009). Περιοδική Παρακολούθηση Ιαματικών Πηγών Ελλάδας, Τεχνική Έκθεση, ΙΓΜΕ, Αθήνα.
2. Αρετάκη Ν. (2011). Ανάλυση ιχνοστοιχείων με εκλεκτική ακινητοποίηση σε ανακλαστήρες ακτίνων Χ. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, σελ. 15. 24, Χανιά.
3. Βαρδαλή Α. (2018). Γεωλογική και υδροχημική μελέτη των ιστορικά ιαματικών πηγών της περιοχής Τεμενίων, δυτική Κρήτη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων , Χανιά, σελ. 9-12.
4. Ζαχαριάδης Γ. (2015). Βιοαναλυτική χημεία, κεφάλαιο 5, ‘Τα Μεταλλικά Στοιχεία στον Οργανισμό’, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, Θεσ/νίκη.
5. Γκιώνη Σταυροπούλου Γ. (1983). Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδος, τόμος 1, ‘Αιγαίο πέλαγος’, ΙΓΜΕ, Αθήνα.

6. Κουφάκης Μ. (2018). Μελέτη γεωλογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών θερμομεταλλικών πηγών στην δυτική Κρήτη, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
7. Λέκκας Ν. (1938). Αι επτακόσiai πενήντα μεταλλικαί πηγαί της Ελλάδος, Διεύθυνσης Ιαματικών Πηγών και Εκθέσεων, Αθήνα.
8. Μανούτσογλου Ε., Σπανουδάκης Ν. και Καλλίθρακας - Κόντος Ν. (2017). Οι ιαματικές πηγές της επαρχίας Σφακίων. - Πρακτικά 11ου Διεθνούς Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, τομ. 2, 267-277, Αθήνα.
9. Νικόλαος Λ. (2019). Μαθήματα Εφαρμοσμένης και Περιβαλλοντικής Υδρογεωλογίας. Αθήνα, σελ. 296, 307-309.
10. Παπασταματίου, Ι. (1952). Ο ορυκτός πλούτος της Κρήτης. Αδημοσίευτη έκθεση, Νο 256, ΙΓΕΥ, Αθήνα.
11. Σφέτσος Κ. Σ. (1988). Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδας, τόμος 3, "Ηπειρωτική Ελλάς", ΙΓΜΕ, Αθήνα.
12. Τάταρης Α. και Χριστοδούλου Γ. (1969). Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος 1:50000, Φύλλο Χάρτη «Αλικιανός» - Ινστιτούτο Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, Αθήνα (Υ.Γ.Ε.Υ).
13. Τσιούμπρη Μ. (2014). Απορρόφηση εδαφικού σεληνίου σε φυτικά είδη καλλιέργειας τριφυλλιού και μαρουλιού υπό διαφορετικές συνθήκες εδαφικής οξύτητας. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Καποδιστριακό πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και γεωπεριβάλλοντος, Αθήνα, σελ. 18-20.
14. Φυτρολάκης Ν. (1980). Η γεωλογική δομή της Κρήτης- Προβλήματα, παρατηρήσεις και συμπεράσματα. Διατριβή υφηγεσίας. Εκδ. Έδρας Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας- Γεωλογίας, Ε.Μ.Π., Αθήνα.