



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ (ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ,  
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ)

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεωλογική και υδροχημική μελέτη σε δείγματα θειούχων  
υδάτων από την περιοχή της νότιας Μεσαράς

Χατζηγεωργίου Κωνσταντίνου

## ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ε. Μανούτσογλου (Επιβλέπων),  
Καθηγητής Ν. Καλλίθρακας-Κόντος  
Δρ. Ν. Σπανουδάκης (ΕΔΙΠ)

Χανιά, Ιούλιος 2022

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

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υπεύθυνο και επιβλέπων καθηγητή μου, Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την καθοδήγηση που μου έδωσε, την υπομονή και τον επαγγελματισμό που επέδειξε και τη βοήθειά του στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να δώσω στον Δρ. Σπανουδάκη Νικόλαο για τις συμβουλές και το χρόνο που αφιέρωσε για την επίλυση των αποριών μου και τις σωστές επισημάνσεις του. Επιπλέον, ένα ακόμη ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω στον Καθ. κ. Καλλίθρακα – Κόντο που δέχτηκε να συμμετάσχει στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ευχαριστώ τους κατοίκους του οικισμού Βασιλική για την ευχάριστη συνεργασία και τη βοήθεια που μου παρείχαν κατά τις δειγματοληψίες, τους φίλους που μου στάθηκαν σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου και περισσότερο απ' όλους την οικογένειά μου που με στηρίζει σε όλα και ακόμη περισσότερα.

# **Γεωλογική και υδροχημική μελέτη σε δείγματα θειούχων υδάτων από την περιοχή της νότιας Μεσαράς**

## **Περίληψη**

Πρωταρχικό ζητούμενο της παρούσας εργασίας είναι η εξακρίβωση της προέλευσης της υψηλής περιεκτικότητας των υπογείων υδάτων του οικισμού Βασιλικής σε θειικά ιόντα. Με τις χημικές αναλύσεις ορισμένων δειγμάτων των υδάτων να ξεπερνάνε τα 2,000 mg/L θεικών ιόντων, γεννάται το ερώτημα εάν θα είναι ρεαλιστική η πιθανότητα αξιοποίησης των υδάτων αυτών για ιαματικούς σκοπούς. Παράλληλα, η εργασία αυτή αποσκοπεί στον εμπλουτισμό των γνώσεων που υπάρχουν για το γεωλογικό χαρακτήρα της υδρολογικής λεκάνης της νοτίου Μεσαράς, ο οποίος έχει γίνει πηγή μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος και πλήθους διατριβών την τελευταία εικοσαετία. Στα πλαίσια της εργασίας, συλλέχθηκαν δείγματα υδάτων από 8 γεωτρήσεις για δύο περιόδους, Μάιος του 2020 και Σεπτέμβριος του 2021. Τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς τις φυσικές παραμέτρους τους, τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία τους. Βάση της χημικής ανάλυσης και των υδροχημικών διαγραμμάτων που κατασκευάστηκαν, εξακριβώθηκε ότι τα δείγματα των νερών που αναλύθηκαν είναι κυρίως ασβεστούχα ως προς τα κατιόντα και θειικά ως προς τα ανιόντα, κατά κύριο λόγο χημικού τύπου  $\text{Ca-SO}_4$  και ως εκ τούτου συνδέονται κυρίως με εβαπορίτες και μαργαϊκούς ασβεστόλιθους σχηματισμών Φοινικιάς και Αγίας Γαλήνης. Πέραν της παράθεσης των φυσικοχημικών δεδομένων μετρήσεων, αναλύσεων και υπολογισμών, γίνεται στην εργασία αυτή μια συζήτηση για την δυνατότητα αξιοποίησης των υδάτων αυτών πέραν του κύριου σκοπού τους, της άρδευσης.

# **Geological and hydrochemical study of samples of sulphurous waters from the area of southern Mesara**

## **Abstract**

The primary issue of this dissertation is the verification of the origin of the high content in sulfur ions in the groundwater of the settlement of Vasiliki. With some sample's chemical analyses exceeding 2.000 mg/L of sulfur ions, the question arises as to whether the possibility of utilization of these waters for medicinal purpose. At the same time, this dissertation aims to enrich the existing knowledge about the geological character of the hydrological basin of southern Messara, which has become a source of great research interest and numerous dissertations in the last twenty years. As part of this dissertation, water samples were collected from eight boreholes for two time periods, May of 2020 and September of 2021. The samples were analyzed in terms of their physical parameters, main and trace elements. Based on the chemical analysis and the resulting hydrochemical diagrams, it was possible to establish that the water samples that were analyzed are mainly of calcium type in accordance to their cations and of sulphate type in accordance to their anions, their hydrochemical facies is mainly Ca-SO<sub>4</sub> and therefore are tightly associated with evaporites and marly limestone of Finikia and Agia Galini formations. In addition to the presentation of physicochemical data of measurements, analyses and calculations, there is also a discussion about the possibility of utilizing these waters for purposes other than their main, which is irrigation.

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	i
Abstract .....	ii
Κατάλογος Πινάκων .....	vi
Κατάλογος Σχημάτων .....	vii
Κατάλογος Εικόνων .....	vii
Κεφάλαιο 1: Το θείο .....	1
1.1 Γενικά στοιχεία του θείου .....	1
1.2 Ιστορικά στοιχεία.....	1
1.3 Ιδιότητες του θείου .....	2
1.3.1 Συμπεριφορά και κρυσταλλική μορφή του θείου ανάλογα με τη θερμοκρασία .	4
1.3.2 Βασικές ενώσεις του θείου.....	5
1.4 Πηγές θείου .....	7
1.5 Χρήσεις .....	8
1.6 Ο γεωχημικός κύκλος του θείου.....	9
1.6.1 Μορφές διαλυμένων θεικών.....	12
1.6.2 Διαλυτότητα θεικών.....	13
1.7 Θείο στο περιβάλλον.....	15
1.7.1 Τρόφιμα.....	15
1.7.2 Έδαφος.....	18
1.7.3 Αέρας .....	18
1.7.4 Νερό .....	18
1.7.5 Θεικά μεταλλικά νερά spa.....	18
1.8 Ορυκτά του θείου.....	21
1.8.1 Τα θεικά ορυκτά. ....	21
1.8.2 Θειούχα ορυκτά .....	23
1.9 Παραγωγή και εξόρυξη του θείου .....	26

1.10	Παγκόσμια αποθέματα .....	28
Κεφάλαιο 2: Γεωλογία .....		31
2.1	Η νήσος Κρήτη .....	31
2.1.1	Αυτόχθονη σειρά .....	32
2.1.2	Αλλόχθονες σειρές .....	32
2.1.3	Νεογενείς Σχηματισμοί .....	36
2.2	Γεωλογία της Μεσαράς .....	39
2.2.1	Γεωλογική τομή Βασιλική – Βαγιονιά - Γκαγκάλες.....	42
2.3	Υδρογεωλογικές συνθήκες της Κρήτης .....	43
2.3.1	Υδρολιθική ταξινόμηση γεωλογικών σχηματισμών .....	44
2.3.2	Υδρογεωλογικές συνθήκες της λεκάνης της Μεσαράς.....	47
2.3.3	Σημαντικότεροι υδροφορείς της λεκάνης της Βαγιονιάς.....	48
Κεφάλαιο 3: Υδροχημεία .....		50
3.1	Φυσικοχημικές παράμετροι των νερών.....	50
3.2	Προέλευση ιόντων .....	52
Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία Δεδομένων.....		55
4.1	Δειγματοληψία.....	55
4.1.1	Επί τόπου μετρήσεις .....	60
4.1.2	Χημικές αναλύσεις δειγμάτων.....	61
4.1.3	Παρατηρήσεις επί των μετρήσεων/αναλύσεων .....	62
4.2	Διάγραμμα Schoeller.....	64
4.3	Διάγραμμα Piper .....	65
4.4	Διάγραμμα SAR.....	68
4.5	Αποτελέσματα αναλύσεων – Σχολιασμός.....	71
4.5.1	Γεώτρηση Φιδιανά .....	72
4.5.2	Γεώτρηση Κοινοτική Βασιλικής .....	72
4.5.3	Γεώτρηση Άγιος Γεώργιος .....	72

4.5.4	Γεώτρηση Δύο Ελιές.....	73
4.5.5	Γεώτρηση Ρουσές 1 .....	73
4.5.6	Γεώτρηση Ρουσές 2 .....	74
4.5.7	Γεώτρηση Παπαδογιάννης .....	74
4.5.8	Γεώτρηση Σφήκες.....	74
Κεφάλαιο 5: Συζήτηση και συμπεράσματα.....		75



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1 Χημικές ιδιότητες του θείου, (Κονσολάκης 2008, Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. 1997, από τον ιστότοπο του PubChem, National Center for Biotechnology Information, 2022, από τον ιστότοπο του Royal Society of Chemistry 2022, Haynes 2014) ..	3
Πίνακας 1-2 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα θείου (U.S. Geological Survey, 2021) ..	30
Πίνακας 2-1 Υποενότητες του τεκτονικού καλύμματος εσωτερικών ζωνών και η λιθολογική τους σύσταση.....	34
Πίνακας 2-2 Εύρος τιμών υδροπερατότητας διαφόρων πετρωμάτων (Struckmeier & Margat 1995) .....	44
Πίνακας 2-3 Συντελεστές κατείδυσης υδρογεωλογικών ενοτήτων Ν. Κρήτης (Περλέρος κα 2003) .....	47
Πίνακας 3-1 Προέλευση κυρίων ιόντων στο υπόγειο νερό (Κελεπερτζής, 2010, ΧΥΤΑ ???) .....	52
Πίνακας 4-1 Επί τόπου μετρήσεις των δειγμάτων νερού της περιοχής Βασιλικής (θερμοκρασία, pH, TDS). Επιπλέον περιλαμβάνονται μετρήσεις Eh, TOC και σκληρότητας που μετρήθηκαν εργαστηριακά .....	60
Πίνακας 4-2 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος 1ο) (Κύρια στοιχεία).....	61
Πίνακας 4-3 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος 2ο) (Ιχνοστοιχεία).....	62
Πίνακας 4-4 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος 3ο) (Ιχνοστοιχεία).....	62
Πίνακας 4-5 Συντελεστής μετατροπής βασικών ιόντων (Hem, 1970) .....	66
Πίνακας 4-6 Συγκεντρώσεις βασικών ιόντων των δειγμάτων της περιοχής Βασιλικής εκφρασμένες σε meq/L.....	66
Πίνακας 4-7 Συγκεντρώσεις βασικών ιόντων εκφρασμένες σε %. Οι συγκεντρώσεις για τα ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου και του αθροίσματος Νατρίου και Καλίου εκφράζονται ως ποσοστά του αθροίσματος των τεσσάρων αυτών στοιχείων μεταξύ τους. Παρόμοια, οι συγκεντρώσεις χλωρίου, όξινων ανθρακικών και θεικών εκφράζονται ως ποσοστά του αθροίσματος των τριών αυτών ιόντων μεταξύ τους. ....	66
Πίνακας 4-8 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων βάση του διαγράμματος Piper. Τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως προς τα κατιόντα, τα ανιόντα και τη συνολική τους σύσταση. ....	68

Πίνακας 4-9 Τιμές δείκτη SAR για τα δείγματα των γεωτρήσεων .....	69
Πίνακας 4-10 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων των γεωτρήσεων βάση του διαγράμματος SAR .....	70
Πίνακας 4-11 Ενδείξεις και κριτήρια χαρακτηρισμού φυσικών μεταλλικών πηγών κατά 2009/54/EK.....	71
Πίνακας 5-1 ΦΕΚ 3282/Β/19-9-2017, αποδεκτά όρια πόσιμου νερού.....	78
Πίνακας 5-2 Φυσικοχημικές παράμετροι αναγνωρισμένων ιαματικών πηγών Ελλάδος (ΙΓΜΕ 2009) .....	79

## **Κατάλογος Σχημάτων**

Διάγραμμα 1-1 Διαλυτότητα γύψου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου στους 25οC και 1 atm (Hem, 1985, σελ.115 - 116).....	14
Διάγραμμα 3-1 Διάγραμμα Eh-pH.....	51
Διάγραμμα 4-1 Διάγραμμα Schoeller των δειγμάτων των γεωτρήσεων της περιοχής Βασιλικής .....	64
Διάγραμμα 4-2 Διάγραμμα Piper. Απάνω απεικονίζονται οι χαρακτηρισμοί που δίδονται στα ύδατα βάση της περιεκτικότητας και της περιοχής που βρίσκονται στα τρίγωνα και τον ρόμβο του διαγράμματος (Καλλέργης 1986) .....	65
Διάγραμμα 4-3 Διάγραμμα Piper των δειγμάτων που λήφθηκαν από τις γεωτρήσεις στην περιοχή της Βασιλικής .....	67
Διάγραμμα 4-4 Διάγραμμα SAR (Sodium Absorption Ratio). .....	70

## **Κατάλογος Εικόνων**

Εικόνα 1-1 Διαγραμματική απεικόνιση της εξόρυξης θείου με τη μέθοδο Frasch (Hustrulid, 2006) .....	26
Εικόνα 2-1 Γεωλογικός χάρτης του μεγαλύτερου τμήματος της λεκάνης της Μεσαράς και οι θέσεις αντιπροσωπευτικών γεωλογικών τομών (κατά Peterek & Schwarze, 2004). Με κόκκινο συμβολίζεται η περιοχή μελέτης. ....	32
Εικόνα 2-2 Τεκτονική στήλη εσωτερικών ζωνών (Φύλλο Αντισκάρι ΙΓΜΕ, 1985).....	36

Εικόνα 2-3 Τεκτονο- στρωματογραφικός πίνακας των νεογενών και Τεταρτογενών ιζημάτων της κεντρικής Κρήτης (Φασουλός, 2000) .....	37
Εικόνα 2-5 Γεωλογικός χάρτης και υπόμνημα της Δυτικής και Νότιας Μεσσαράς (Παρασκάκη, 2014). Με τον κόκκινο κύκλο παρουσιάζεται η περιοχή μελέτης.....	40
Εικόνα 2-6 Γεωλογική τομή Βασιλική-Βαγιονιά- Γκαγκάλες (B-N), (Κριτσωτάκης 2009) .	43
Εικόνα 2-7 Υδρολιθολογικός χάρτης λεκάνης Μεσσαράς (Περιφέρεια Κρήτης 2009).....	49
Εικόνα 4-1 Φωτογραφία της περιοχής από το Google Earth. Τα σημεία δειγματοληψίας έχουν σημειωθεί με κόκκινες κουκίδες.....	56
Εικόνα 4-2 Φωτογραφία της γεώτρησης "Φιδιανά" (από προσωπικό αρχείο).....	57
Εικόνα 4-3 Φωτογραφία γεώτρησης "Δυο ελιές" (από προσωπικό αρχείο) .....	57
Εικόνα 4-4 Φωτογραφία γεώτρησης "Ρουσσές 1" (από προσωπικό αρχείο).....	58
Εικόνα 4-5 Φωτογραφία γεώτρησης "Ρουσσές 2". (από προσωπικό αρχείο).....	58
Εικόνα 4-6 Φωτογραφία γεώτρησης "Σφιγγές" (από προσωπικό αρχείο).....	59

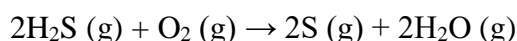
---

# Κεφάλαιο 1: Το θείο

## 1.1 Γενικά στοιχεία του θείου

Το θείο είναι ένα χημικό στοιχείο που συμβολίζεται με το χημικό σύμβολο “S” και έχει ατομικό αριθμό 16 (Meija et. al. 2013). Επειδή αποτελεί το 0,0384% του φλοιού της Γης, είναι το 17<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο μετά το στρόντιο. Το θείο επίσης υπάρχει στη φύση σε πολλές μορφές, οι οποίες περιλαμβάνουν το στοιχειακό θείο, τις οργανικές ενώσεις θείου στο πετρέλαιο και στον γαιάνθρακα, το H<sub>2</sub>S (g) (αέριο υδρόθειο) στο φυσικό αέριο και τα ορυκτά σουλφίδια και θειικά.

Το θείο εμφανίζεται ως καθαρό στοιχείο καθώς και σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία σε πετρώματα και ορυκτά που είναι ευρέως κατανεμημένα, παρόλο που κατατάσσεται στα δευτερεύοντα συστατικά του φλοιού της Γης, στον οποίο η αναλογία του εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 0,03 και 0,06%. Βάση των ευρημάτων σε μετεωρίτες, οι οποίοι περιέχουν περίπου 12% θείο, έχει προταθεί ότι τα βαθύτερα στρώματα της Γης περιέχουν μια πολύ μεγαλύτερη αναλογία. Το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 0,09% θείο σε μορφή θεικών. Σε υπόγεια κοιτάσματα πολύ καθαρού θείου που βρίσκονται σε θολωτές γεωλογικές δομές, το θείο πιστεύεται ότι σχηματίστηκε από τη δράση βακτηρίων στο ορυκτό ανυδρίτη, στο οποίο το θείο είναι ενωμένο με οξυγόνο και ασβέστιο. Κοιτάσματα θείου σε ηφαιστειακές περιοχές πιθανόν προήλθαν από αέριο υδρόθειο που παρήχθη κάτω από την επιφάνεια της Γης και μετατράπηκε σε θείο από την αντίδραση με το οξυγόνο στον αέρα:



## 1.2 Ιστορικά στοιχεία

Η ιστορία του θείου είναι μέρος της αρχαιότητας. Το όνομά του πιθανότατα μεταφέρθηκε στα λατινικά από τη γλώσσα των Οσκανών, ενός αρχαίου λαού που κατοικούσε στην περιοχή που περιλαμβάνει το Βεζούβιο, όπου υπήρχαν μεγάλα κοιτάσματα θείου. Οι προϊστορικοί άνθρωποι χρησιμοποιούσαν το θείο σαν χρωστική ουσία στις τοιχογραφίες σπηλαίων. Μια από τις πρώτες καταγεγραμμένες περιπτώσεις της φαρμακευτικής τέχνης είναι η χρήση του θείου ως τονωτικού. Η ανάφλεξη του θείου είχε ένα ρόλο στις Αιγυπτιακές θρησκευτικές τελετές έως και 4.000 χρόνια πριν. Οι αναφορές για

---

«φωτιά και θειάφι» στη Βίβλο (κατά Ματθαίον, 5:22) σχετίζονται με το θείο, υποδηλώνοντας ότι η φωτιά της κολάσεως τροφοδοτείται από θείο.

Οι απαρχή της πρακτικής και βιομηχανικής χρήσης του θείου οφείλονται στους Αιγύπτιους, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν το διοξείδιο του θείου για τη λεύκανση του βαμβακιού ήδη από το 1600 π.Χ (Rapp, 2009). Η ελληνική μυθολογία περιγράφει χρήσεις του θείου: ο Όμηρος μιλάει για τη χρήση του διοξειδίου του θείου από τον Οδυσσέα, για να απολυμάνει ένα θάλαμο, μέσα στον οποίο είχε σκοτώσει τους μνηστήρες της συζύγου του. Η χρήση του θείου στα εκρηκτικά και τα πυροτεχνήματα χρονολογείται περίπου στο 500 π.Χ. στην Κίνα, ενώ κατά το μεσαίωνα χρησιμοποιήθηκε θείο για την κατασκευή υγρού πυρ. Ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος το 50 μ.Χ. ανέφερε μια σειρά από μεμονωμένες χρήσεις του θείου και, ειρωνικά, σκοτώθηκε και ο ίδιος, κατά πάσα πιθανότητα από αναθυμιάσεις θείου, την εποχή της μεγάλης έκρηξης του Βεζούβιου (79 μ.Χ.).

Το θείο θεωρούνταν από τους αλχημιστές ως η αρχή της ευφλεκτικότητας. Ο Antoine Lavoisier το αναγνώρισε σαν στοιχείο το 1777 στο σύγγραμμα του, «Traité Élémentaire de Chimie» (Στοιχειώδης Διατριβή για τη Χημεία), παρόλο που ορισμένοι θεωρούσαν ότι ήταν μια ένωση του υδρογόνου και του οξυγόνου. Η στοιχειακή φύση του καθιερώθηκε από το Γάλλο χημικό Joseph Gay-Lussac και τον Louis Thenard.

### 1.3 Ιδιότητες του θείου

Σύμφωνα με το National Center for Biotechnology Information (NCBI) (2022), το θείο έχει ατομικό βάρος 32,064 amu και ανήκει στη 16<sup>η</sup> ομάδα, την ομάδα του οξυγόνου. Είναι αμέταλλο και έχει ειδική θερμότητα 0,706 J\*g<sup>-1</sup>\*°C<sup>-1</sup> Η ηλεκτρονιακή συγγένειά του είναι 200 KJ\*mol<sup>-1</sup> και η ηλεκτραρνητικότητα 2,58. Στον [πίνακα 1-1](#) παρατίθενται αναλυτικά οι χημικές ιδιότητες του θείου. Βρίσκεται συνήθως ως ένα ανοιχτοκίτρινο, αδιαφανές και εύθραυστο στερεό σε μεγάλες ποσότητες μικρών ορθορομβικών κρυστάλλων. Όχι μόνο έχει διπλάσια πυκνότητα από το νερό, αλλά είναι και αδιάλυτο στο νερό. Από την άλλη πλευρά, είναι εξαιρετικά διαλυτό σε σουλφίδιο του καρβονυλίου και ελαφρώς διαλυτό σε πολλούς κοινούς διαλύτες. Επίσης μπορεί να ποικίλει σε χρώμα και μαυρίζει κατά το βρασμό λόγω ανθρακικών ακαθαρσιών. Ακόμα και το 0,05% ανθρακούχου ουσίας το σκουραίνει σημαντικά.

Πίνακας 1-1 Χημικές ιδιότητες του θείου, (Κονσολάκης 2008, Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. 1997, από τον ιστότοπο του PubChem, National Center for Biotechnology Information, 2022, από τον ιστότοπο του Royal Society of Chemistry 2022, Haynes 2014)

Στοιχειακές ιδιότητες	
Ατομικός αριθμός	16
Ατομικό βάρος	32.064 amu
Σημείο τήξης	
Ρομβικό	112.8 °C
Μονοκλινές	119 °C
Σημείο βρασμού	717.8 K (444.6 °C)
Πυκνότητα (στους 20 °C)	
Ρομβικό	2.07 grams/cm <sup>3</sup>
Μονοκλινές	1.96 grams/cm <sup>3</sup>
Κύριοι αριθμοί οξείδωσης	-2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6
Κατανομή ηλεκτρονίων	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Ομάδα	16 (Χαλκογενή)
Περίοδος	3
Τομέας	p
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 6
Φυσικές ιδιότητες	
Κατάσταση σε κανονικές συνθήκες	Στερεό
Πυκνότητα (κοντά σε θερμ. δωματίου)	άλφα: 2.07 g/cm <sup>3</sup>
	βήτα: 1.96 g/cm <sup>3</sup>
	γάμμα: 1.92 g/cm <sup>3</sup>
Σε υγρή μορφή (σημείο τήξης)	1.819 g/cm <sup>3</sup>
Κρίσιμο σημείο	1314 K, 20.7 MPa
Ενθαλπία τήξης	mono: 1.727 kJ/mol
Ενθαλπία εξάτμισης	mono: 45 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	22.75 J/(mol·K)
Ατομικές ιδιότητες	
Ηλεκτροαρνητικότητα	Κλίμακα Pauling: 2.58
Ενέργειες ιονισμού:	1ου: 999.6 kJ/mol
	2ου: 2252 kJ/mol
	3ου: 3357 kJ/mol

Ομοιοπολική ακτίνα	105±3 pm
Ακτίνα Van der Waals	180 pm
<b>Άλλες ιδιότητες</b>	
Κρυσταλλική δομή	ορθορομβική
Θερμική αγωγιμότητα	0.205 W/(m·K) (Άμορφος κατάστασις)
Ηλεκτρική αντίσταση	2×10 <sup>15</sup> Ω·m (at 20 °C) (Άμορφος κατάστασις)
Μαγνητική διάταξη	Διαμαγνητικό
Μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα	(α) -15.5×10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /mol (298 K)
Μέτρο ελαστικότητας όγκου	7.7 GPa
Σκληρότητα κατά Mohs	2
Αριθμός CAS	7704-34-9

### 1.3.1 Συμπεριφορά και κρυσταλλική μορφή του θείου ανάλογα με τη θερμοκρασία

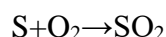
Σε σύγκριση με άλλα στοιχεία, το θείο έχει τα περισσότερα αλλότροπα. Ενώ το δακτυλίδι του S<sub>8</sub> είναι το πιο συχνό αλλότροπο, υπάρχουν άλλες 6 δομές με έως και 20 άτομα θείου ανά δακτύλιο. Σύμφωνα με το NCBI (2022):

- Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, οι ατμοί θείου μπορεί να περιέχουν S, S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub> και S<sub>8</sub>.
- Σε θερμοκρασία δωματίου, το ρομβικό θείο (S<sub>α</sub>) είναι ένα σταθερό στερεό που αποτελείται από κυκλικά μόρια S<sub>8</sub>.
- Στους 95,5°C, το ρομβικό θείο γίνεται μονοκλινές θείο (S<sub>β</sub>). Η κρυσταλλική δομή του μονοκλινικού θείου διαφέρει από εκείνη του ρομβικού θείου και μπορεί να σχηματιστεί επίσης από μόρια S<sub>8</sub>.
- Το μονοκλονικό θείο γίνεται ρευστό θείο (S<sub>λ</sub>) στους 119 °C. Το ρευστό θείο έχει χρώμα άχρου και αποτελείται από μόρια S<sub>8</sub> και άλλα κυκλικά μόρια που περιέχουν 6-20 άτομα.
- Στους 160°C αυτό μετατρέπεται σε ένα σκούρο, παχύρευστο υγρό που ονομάζεται άμορφο θείο (S<sub>μ</sub>). Τα μόρια εξακολουθούν να αποτελούνται από 8 άτομα θείου, αλλά το μόριο ανοίγει και μεταμορφώνεται από κύκλο σε μακριά σπειροειδή αλυσίδα.
- Στους 180 °C, το μήκος της αλυσίδας και το ιξώδες μεγιστοποιούνται.
- Η αλυσίδα σπάει και το ιξώδες μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 180 °C.

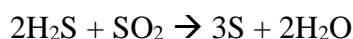
- Όταν το υγρό βράσει στους 445 °C, παράγεται ατμός θείου, στον οποίο επικρατούν τα μόρια S<sub>8</sub> αλλά όσο ο ατμός συνεχίζει να θερμαίνεται, τα μόρια σπάνε σε μικρότερες ομάδες θείου.

### 1.3.2 Βασικές ενώσεις του θείου

Οι συνήθεις οξειδωτικές καταστάσεις του θείου είναι -2, 0, +4 και +6 (NCBI 2022). Το θείο αντιδράει με το O<sub>2</sub> παράγοντας γαλάζια φλόγα:



Όταν οξειδώνεται ένα μεταλλικό σουλφίδιο παράγεται SO<sub>2</sub>. Αυτό, ανακτάται και οξειδώνεται περαιτέρω για να δώσει SO<sub>3</sub>, για την παραγωγή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το SO<sub>2</sub> αντιδράει με το H<sub>2</sub>S για να σχηματιστεί H<sub>2</sub>O και S.



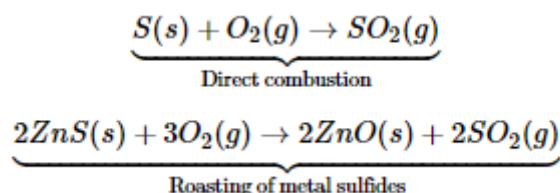
Το θείο αντιδράει με τα θειώδη ιόντα εν διαλύσει για να σχηματιστούν θειοθειικά,



αλλά η αντίδραση αντιστρέφεται σε όξινο διάλυμα.

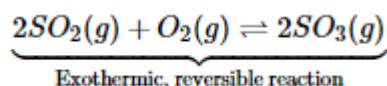
#### 1.3.2.1 Οξείδια

Υπάρχουν πολλά διαφορετικά σταθερά οξείδια του θείου, αλλά τα δύο πιο συχνά είναι το διοξείδιο και το τριοξείδιο του θείου. Το διοξείδιο του θείου είναι ένα σύνθετος οξείδιο του θείου. Είναι ένα άχρωμο, καυστικό και μη εύφλεκτο αέριο. Έχει πυκνότητα 2,8 Kg/m<sup>3</sup> και τήκεται στους -72,5°C. Επειδή τα οργανικά υλικά είναι πιο ευδιάλυτα σε SO<sub>2</sub> απ' ό,τι στο νερό, η υγρή μορφή του είναι καλός διαλύτης. Το SO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή SO<sub>3</sub>. Η απευθείας καύση του θείου και η φρύξη σουλφιδίων μετάλλων δίνουν SO<sub>2</sub> μέσω της μεθόδου επαφής:



Το τριοξείδιο του θείου είναι άλλο ένα από τα κοινά οξείδια του θείου. Είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο τήξης τους 16,9°C και πυκνότητα 1.92 g/cm<sup>3</sup>. Το SO<sub>3</sub> χρησιμοποιείται για την παραγωγή θεικού οξέως. Το SO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται στην σύνθεση SO<sub>3</sub>:



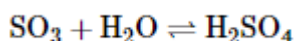


Αυτή η αντίδραση χρειάζεται καταλύτη για να ολοκληρωθεί σε λογικά χρονικά πλαίσια με το  $V_2O_5$  να είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος (Housecroft και Sharp, 2008, σελ. 515)

#### 1.3.2.2 Το θειικό οξύ $H_2SO_4$

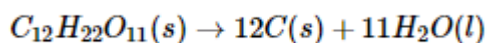
Ίσως η πιο σημαντική ένωση του θείου που χρησιμοποιείται στις σύγχρονες βιομηχανοποιημένες κοινωνίες είναι το θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Το διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ) χρησιμοποιείται πρακτικά στη λεύκανση και την ψύξη αλλά είναι επίσης ένα ανεπιθύμητο αέριο που προκύπτει από την καύση θειούχων ανθράκων. Το αέριο διοξείδιο του θείου εν συνεχεία αντιδράει με τους υδρατμούς στον αέρα για να παραχθεί ένα ασθενές οξύ, το θειώδες οξύ ( $H_2SO_3$ ), το οποίο συμβάλει στο πρόβλημα της όξινης βροχής (Housecroft και Sharp, 2008, σελ. 491-492).

Το θειικό οξύ  $H_2SO_4$  παράγεται από την αντίδραση του  $SO_3$  με το νερό:



Το  $SO_3(g)$  αντιδράει με 98%  $H_2SO_4$  σε πύργους γεμάτους με κεραμικό υλικό για να παραχθεί  $H_2S_2O_7$ . Το νερό κυκλοφορεί στον πύργο για να διατηρηθεί η σωστή συγκέντρωση και το οξύ αραιώνεται με νερό στο τέλος για να παραχθεί η σωστή συγκέντρωση. Το καθαρό θειικό οξύ είναι άχρωμο και άοσμο, και είναι ένα ελαιώδες, υγροσκοπικό υγρό. Ωστόσο, ο ατμός του θειικού οξέος παράγει έναν βαρύ, λευκό καπνό και μια αποπνικτική οσμή.

- Το αραιό θειικό οξύ,  $H_2SO_4$  (aq) αντιδράει με μέταλλα και συμπεριφέρεται σαν ισχυρό οξύ σε κοινές χημικές αντιδράσεις. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή  $H_2$  (g) και στην απελευθέρωση  $CO_2(g)$  και μπορεί να εξουδετερώσει ισχυρές βάσεις.
- Το πυκνό θειικό οξύ,  $H_2SO_4$  (conc.) έχει χημική συγγένεια με το νερό. Σε μερικές περιπτώσεις, αφαιρεί άτομα H και O. Το πυκνό θειικό οξύ είναι επίσης ένα καλό οξειδωτικό μέσο και αντιδράει με ορισμένα μέταλλα:



#### 1.3.2.3 Το θειώδες οξύ $H_2SO_3$

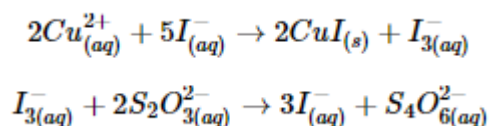
Το θειώδες οξύ ( $H_2SO_3$ ) παράγεται όταν αέριο διοξείδιο του θείου αντιδρά με νερό (Housecroft και Sharp, 2008, σελ. 186). Δε μπορεί να απομονωθεί στην καθαρή του μορφή,

---

ωστόσο σχηματίζει θειώδη άλατα. Αυτά μπορούν να δράσουν τόσο ως αναγωγικά όσο και οξειδωτικά μέσα:

- $O_2(g) + 2SO_3^{2-}(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$  (αναγωγικό μέσο)
- $2H_2S(g) + 2H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow 3H_2O(l) + 3S(s)$  (οξειδωτικό μέσο)

Το  $H_2SO_3$  είναι ένα διπρωτικό οξύ που δρα ως ασθενές οξύ και στα δύο στάδια και το  $H_2SO_4$  είναι επίσης διπρωτικό οξύ αλλά δρα σαν ισχυρό οξύ στο πρώτο στάδιο και σαν ασθενές στο δεύτερο στάδιο. Οξέα όπως το  $NaHSO_3$  και το  $NaHSO_4$  ονομάζονται όξινα άλατα, επειδή είναι το προϊόν του πρώτου σταδίου αυτών των διπρωτικών οξέων. Ο βρασμός στοιχειακού θείου σε διάλυμα θειώδους νατρίου δίδει θειοθειικό. Τα θειοθειικά όχι μόνο είναι σημαντικά στη επεξεργασία φωτογραφίας, αλλά είναι επίσης κοινά αναλυτικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται με το ιώδιο (όπως στις δύο ακόλουθες αντιδράσεις)

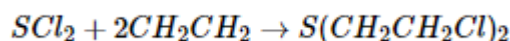


με περίσσεια τριωδιούχου ιόντος τιτλοδοτημένο με  $Na_2S_2O_3(aq)$ .

#### 1.3.2.4 Άλλες ενώσεις του θείου

Πέρα από το θειικό οξύ, πιθανώς η πιο γνωστή ένωση του θείου στο χημικό εργαστήριο είναι το δύσοσμο αέριο υδρόθειο,  $H_2S$ , που μυρίζει σαν σάπια αυγά.

Τα αλογονίδια του θείου είναι ενώσεις που σχηματίζονται μεταξύ του θείου και των αλογόνων. Οι συνηθισμένες ενώσεις περιλαμβάνουν τα  $SF_2$ ,  $S_2F_2$ ,  $SF_4$  και  $SF_6$ . Ενώ το  $SF_4$  είναι μια πολύ δυνατή ουσία φθορίωσης, το  $SF_6$  είναι ένα άχρωμο, άοσμο, μη αντιδραστικό αέριο (Housecroft και Sharp, 2008, σελ. 509). Οι ενώσεις που σχηματίζονται από το θείο και το χλώριο περιλαμβάνουν τα  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_4$  και  $SCl_2$ . Το  $SCl_2$  είναι ένα κόκκινο δύσοσμο υγρό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αερίου μουστάρδας ( $S(CH_2CH_2Cl)_2S(CH_2CH_2Cl)_2$ ).



## 1.4 Πηγές θείου

Το θείο είναι ευρέως κατανεμημένο σε αναγωγική μορφή τόσο στα πυριγενή όσο και στα ιζηματογενή πετρώματα ως σουλφίδια μετάλλων. Συγκεντρώσεις τέτοιων σουλφιδίων συχνά σχηματίζουν μεταλλεύματα οικονομικής σημασίας. Όταν ορυκτά σουλφιδίων

---

υποστούν αποσάθρωση κατά την επαφή τους με νερό που περιέχει μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου, το θείο οξειδώνεται και παράγονται θειικά ιόντα τα οποία διαλύονται στο νερό. Κατά την οξείδωση του θείου παράγονται σημαντικές ποσότητες υδρογόνου. Σε πολλά ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζονται κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη, οι οποίοι αποτελούν πηγή σιδηρούχων και θεικών αλάτων στα υπόγεια νερά. Ο σιδηροπυρίτης συγκεκριμένα, σχετίζεται συχνά με βιογενείς αποθέσεις όπως ο γαιάνθρακας, ο οποίος σχηματίζεται υπό έντονα αναγωγικές συνθήκες. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη και άλλων μορφών του θείου βοηθιούνται επίσης από τους ανθρώπους: Η καύση ορυκτών καυσίμων και η τήξη μεταλλευμάτων είναι σημαντικές πηγές θεικών ενώσεων για το φυσικό νερό. Οργανικά σουλφίδια μπορούν επίσης να οξειδωθούν από φυσικές διεργασίες του εδάφους ή κατά την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων. Το θείο σε αναγωγική ή οξειδωτική μορφή μπορεί να πτητικοποιηθεί και να απελευθερωθεί σε μεγάλες ποσότητες σε ηφαιστειακές περιοχές και απαντάται στα γεωθερμικά νερά, συνήθως σε οξειδωμένη μορφή. Θεικά άλατα εμφανίζονται σε συγκεκριμένα πυριγενή ορυκτά πετρώματα της ομάδας των αστρίων, αλλά οι πιο εκτεταμένες και σημαντικές εμφανίσεις είναι σε ιζήματα εβαποριτών. Το θεικό ασβέστιο ως γύψος,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ή ως ανυδρίτης, ο οποίος δεν περιέχει νερό κρυστάλλωσης, αποτελούν σημαντικό κομμάτι πολλών ακολουθιών εβαποριτικών πετρωμάτων. Ο βαρύτης ( $\text{BaSO}_4$ ) και ο σελεστίνης ( $\text{SrSO}_4$ ) είναι λιγότερο ευδιάλυτοι από το θεικό ασβέστιο αλλά είναι σχετικά σπανιότεροι. Το θεικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) σχηματίζεται σε λίμνες κλειστής λεκάνης όπου το νερό διαφεύγει κυρίως λόγω εξάτμισης (Hem, 1985, σελ. 112).

## 1.5 Χρήσεις

Το θείο έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Σαν μυκητοκτόνο, χρησιμοποιείται στην εξουδετέρωση φουζικλαδίου μηλιάς στη βιολογική παραγωγή μήλων. Άλλες καλλιέργειες που χρησιμοποιούν μυκητοκτόνα θείου περιλαμβάνουν τα σταφύλια, τις φράουλες και πολλά λαχανικά. Το θείο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σαν οργανικό εντομοκτόνο. Τα θεικά χρησιμοποιούνται συχνά για τη λεύκανση χαρτιού και τη συντήρηση αποξηραμένων φρούτων (Haynes, 2014).

Ο βουλκανισμός του καουτσούκ περιλαμβάνει και τη χρήση του θείου. Το σελοφάν και το ρεγιόν (είδος υφάσματος ημι-συνθετικής ίνας) παράγονται με δισουλφίδιο του άνθρακα, ένα προϊόν του θείου και του μεθανίου. Ενώσεις του θείου υπάρχουν επίσης σε απορρυπαντικά, φάρμακα για τη θεραπεία της ακμής και αγροχημικά προϊόντα (λιπάσματα, αποθητικά εντόμων, απολυμαντικά, σταθεροποιητές κ.α.). Το θεικό μαγνήσιο (άλας Epsom)

---

έχει πολλές χρήσεις, από πρόσθετα μπάνιου έως προϊόντα απολέπισης. Το θείο χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο και στα λιπάσματα. Επειδή το θείο είναι υδρόφοβο, καλύπτεται με μια επιφανειοδραστική ουσία από βακτήρια πρωτού οξειδωθεί. Επομένως, το θείο είναι ένα λίπασμα βραδείας αποδέσμευσης. Τέλος, το θείο λειτουργεί ως μέσω παραγωγής φωτός σε λαμπτήρες θείου.

Το περισσότερο από το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  που παράγεται σήμερα χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων. Χρησιμοποιείται επίσης στη διύλιση πετρελαίου, στην παραγωγή διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), σε τροφοδοτικά εκτάκτου ανάγκης και σε μπαταρίες αυτοκινήτων. Ο ορυκτός γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) χρησιμοποιείται στην παραγωγή γύψου του Παρισιού. Πάνω από ένα εκατομμύριο τόνοι θεικού αργιλίου παράγονται κάθε χρόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες από την αντίδραση  $\text{H}_2\text{SO}_4$  με  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αυτή η ένωση είναι σημαντική για τον καθαρισμό του νερού. Ο θεικός χαλκός χρησιμοποιείται στον γαλβανισμό (επιμετάλλωση μέσω ηλεκτρόλυσης).

## 1.6 Ο γεωχημικός κύκλος του θείου

Ο γεωχημικός κύκλος του θείου χαρακτηρίζεται από μια αρκετά γρήγορη ανακύκλωση των διαλυμένων του μορφών στο νερό και αερίων και αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα (Hem, 1985, σελ. 113). Το θείο που εμφανίζεται σε αναγωγική μορφή στα σουλφίδια είναι σχετικά ακίνητο. Υπάρχει μια πολύ πιο ευδιάλυτη ομάδα θεικών ειδών, ενσωματωμένη κατά κύριο λόγο σε ιζήματα ή διαλυμένη στον ωκεανό.

Μια ποσοτική αντίληψη του κύκλου του θείου προϋποθέτει γνώση για τις ποσότητες που είναι διαθέσιμες στους διάφορους ταμιευτήρες και τους ρυθμούς και μηχανισμούς που διέπουν τις ροές του στοιχείου από τον ένα ταμιευτήρα στον άλλο. Η γνώση αυτή είναι σημαντική επειδή ο σύγχρονος βιομηχανικός πολιτισμός συμβάλλει σημαντικά στον ρυθμό του κύκλου. Οι οικολογικές επιπτώσεις αυτού του φαινομένου δεν είναι πλήρως γνωστές.

Από τα διαθέσιμα δεδομένα μπορούν να προσεγγιστούν οι ποσότητες του θείου στους διάφορους ταμιευτήρες. Δεδομένα για τον υπολογισμό των ροών είναι πολύ πιο δύσκολο να ερμηνευτούν. Περίπου το μισό του συνολικού θείου στο φλοιό της Γης απαντάται στα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα και το περίπου 7 % του συνολικού είναι σε διάλυση στο θαλασσινό νερό. Το υπόλοιπο είναι ουσιαστικά όλο σε ιζήματα, ενώ στα γλυκά νερά και στην ατμόσφαιρα και βιόσφαιρα η συγκέντρωση του θείου είναι μικρότερη από 0,1 %).

---

Ο ρυθμός εκφόρτισης θεικών στον ωκεανό από ποταμούς εκτιμήθηκε περίπου στους 120 εκατομμύρια τόνους (ως θείο) το χρόνο. Οι βασικές φυσικές πηγές διαλυμένου θείου στα νερά ποταμών περιλαμβάνουν τη διάβρωση των πετρωμάτων, τα ηφαίστεια και τις βιολογικές ή βιοχημικές διεργασίες. Μία μεγάλη πρόσθετη πηγή είναι η ανθρωπογενής – αυτή που οφείλεται σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Κάποιες από αυτές τις πηγές παρέχουν θείο απευθείας σε απορροές, και άλλες κυκλοφορούν θείο στην ατμόσφαιρα, από όπου μπορεί να επιστρέψει στην επιφάνεια της Γης μέσω της βροχής ή σαν ξηρά κατακρημνίσματα.

Έχει εκτιμηθεί ότι 54 έως 61 εκατομμύρια τόνοι θείου το χρόνο ενδέχεται να παρέχονται στην απορροή από διάβρωση πετρωμάτων και ηφαιστειότητα. Αυτό σημαίνει ότι περίπου το μισό φορτίο σε θεικά των ποταμών, οφείλεται σε βιοχημικές και ανθρωπογενείς πηγές. Ένας κύριος παράγοντας στον κύκλο του θείου είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου και άλλων βιομηχανικών διεργασιών όπως η τήξη των ορυκτών σουλφιδίων τα οποία παράγουν οξείδια του θείου, τμήμα των οποίων απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

Είναι κοινώς γνωστό ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές θείου είναι ένας κύριος παράγοντας στην παραγωγή βροχής χαμηλού pH, η οποία έχει πολλά ανεπιθύμητα οικολογικά αποτελέσματα στη βόρεια Ευρώπη και σε τμήματα των ΗΠΑ και Καναδά. Εντούτοις, η ποσότητα θεικών που φτάνουν στην επιφάνεια του εδάφους από τις βροχοπτώσεις και τις χιονοπτώσεις και στα ξηρά κατακρημνίσματα δεν είναι γνωστή με ακρίβεια. Η ποσότητα του θείου (πιθανώς με τη μορφή του  $H_2S$ ) που μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα από φυσικές βιογενείς πηγές επίσης δεν είναι γνωστή με ακρίβεια αλλά είναι πιθανότατα μικρότερη. Μια σημαντική ανταλλαγή θείου λαμβάνει χώρα ανάμεσα στην επιφάνεια της Γης και την ατμόσφαιρά της. Έχει υπολογιστεί πως περισσότεροι από 40 εκατομμύρια τόνοι θείου το χρόνο ανακυκλώνονταν στην ατμόσφαιρα.

Συγκεντρώσεις θεικών στη βροχή στα ηπειρωτικά γενικά περνάνε το 1 mg/L και είναι κατά κύριο λόγο σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις χλωριδίων, με εξαίρεση τη βροχόπτωση πάνω από ή κοντά στον ωκεανό, ενώ αναφέρονται συχνά, συγκεντρώσεις θεικών στη βροχή που ξεπερνάνε τα 10 mg/L.

Τα θεικά στη βροχή έχουν αποδοθεί από διάφορους συγγραφείς σε ένα πλήθος παραγόντων. Ο Conway (όπως αναφέρεται στο Hem, 1985) θεωρούσε ότι τα θεικά έφταναν στην ατμόσφαιρα μέσω εκπομπών  $H_2S$  από το ρηχό ωκεάνιο νερό κοντά στα ηπειρωτικά περιθώρια. Οι επιπρόσθετες γνώσεις που αποκτήθηκαν για τη σύσταση του νερού της βροχής

---

από το 1943 όμως, φαίνεται να αποδεικνύουν οριστικά πως άλλοι παράγοντες είναι σημαντικότεροι. Το  $H_2S$  που φτάνει στην ατμόσφαιρα εντέλει οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου και από κει σε θειικά.

Η επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ιδιαίτερα η συμβολή από την καύση ορυκτών καυσίμων, είναι εμφανής σε πολλά μέρη. Περίπου το 30 % των θεικών στις βροχοπτώσεις αποδίδεται σε αυτή την πηγή. Η βροχή που πέφτει μέσω μη μολυσμένου αέρα στα ηπειρωτικά περιέχει σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θεικών έναντι μη μολυσμένης βροχής κοντά στον ωκεανό. Αυτό ίσως να εξηγείται υποθέτοντας έναν πιο γρήγορο ρυθμό οξείδωσης του θείου στην ατμόσφαιρα πάνω από την ξηρά, οφειλόμενο στην καταλυτική δράση των σωματιδίων σκόνης στα σταγονίδια των σύννεφων. Οι επίγειες πηγές οξειδίων θείου ωστόσο, φαίνεται να παρέχουν μια απλούστερη εξήγηση.

Ανάλυση πυρήνων από το παγοκάλυμμα της Γροιλανδίας υποδεικνύει ότι το θείο αποτίθεται με ρυθμό δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερο σε σχέση με πριν το 1900. Οι συγκεντρώσεις θεικών σε πρόσφατα κατακρημνίσματα στη Γροιλανδία φαίνεται να βρίσκονται κοντά στα 0.2 mg/L. Η συγκέντρωση στη Λίμνη Οντάριο αυξήθηκε περίπου από 15 σε σχεδόν 30 mg/L ανάμεσα στο 1860 και το 1960.

Ωστόσο, ο ρυθμός με τον οποίο τα θειικά απομακρύνονται είναι μια συνάρτηση του ρυθμού απορροής, και μπορεί να υπολείπεται από το ρυθμό με τον οποίο παράγονται. Σε περιοχές με υγρασία, τα ανώτερα στρώματα του εδάφους και των πετρωμάτων εκπλένονται σχολαστικά και μόλις σχηματιστούν τα ευδιάλυτα προϊόντα, απομακρύνονται από την περιοχή ως αραιό διάλυμα, επειδή το ποσό του νερού που είναι διαθέσιμο είναι μεγάλο σε αναλογία με την παροχή διαλυτών ουσιών.

Από την άλλη, σε ημίξηρες και ξηρές περιοχές με τέτοιο μητρικό πέτρωμα, τα εδάφη δεν εκπλένονται πλήρως και το πλεόνασμα των διαλυμένων ουσιών συγκεντρώνεται κοντά στην επιφάνεια. Η ποσότητα του νερού που απομακρύνεται από τέτοιες περιοχές είναι ένα μικρό κλάσμα του συνολικού, που λαμβάνεται από τις κατακρημνίσεις. Λόγω αυτών των παραγόντων, η παροχή διαλυμένων ουσιών είναι μεγάλη σε αναλογία με τον όγκο του νερού μέσα στο οποίο μπορούν να μεταφερθούν. Ως αποτέλεσμα, τα επιφανειακά και υπόγεια νερά σε ημίξηρες περιοχές τείνουν να έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε διαλυμένα στερεά. Όπου τα πετρώματα δεν περιέχουν ασταθή ορυκτά ή άλλες σημαντικές πηγές εύκολα διαλυτής ύλης, οι διαλυμένες ουσίες μπορεί να μη συγκεντρωθούν στο έδαφος ή στο εδαφικό νερό.

### 1.6.1 Μορφές διαλυμένων θεικών

Η διάσταση του θεικού οξέος δεν είναι πλήρης στο χαμηλότερο εύρος του pH του φυσικού νερού, και σε μερικά όξινα νερά το όξινο θεικό ιόν ( $\text{HSO}_4^-$ ) αποτελεί σημαντικό μέρος της ολικής συγκέντρωσης των θεικών. Το ιόν  $\text{HSO}_4^-$  κυριαρχεί σε pH χαμηλότερο από 1,99. Σε μία μονάδα pH πάνω (2,99), περίπου το 10 % των συνολικών θεικών απαντώνται σε αυτή τη μορφή και σε pH 3,99 μόνο το 1 %. Συνεπώς, πάνω από pH 3,99, η συμβολή του  $\text{HSO}_4^-$  είναι ασήμαντη. Η ενεργή συγκέντρωση του  $\text{HSO}_4^-$  μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστά το pH, τα ολικά θειικά και η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Οι συνήθεις αναλυτικές διαδικασίες για τα θειικά δεν κάνουν διακρίσεις μεταξύ των μορφών  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{HSO}_4^-$ , αλλά η ποσότητα που υπάρχει ως  $\text{HSO}_4^-$  μπορεί να χρειαστεί να υπολογιστεί για να επιτευχθεί μια επιθυμητή ισορροπία ανιόντων – κατιόντων στην ανάλυση ενός όξινου νερού. Εάν δεν υπάρχουν άλλα σημαντικά σύμπλοκα θεικών, οι δύο εξισώσεις

που απαιτούνται είναι  $[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] \times 10^{-1.99}$  και  $C_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} + \frac{[\text{HSO}_4^-]}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}$ . Οι αγκύλες υποδεικνύουν μοριακές δραστηριότητες ή θερμοδυναμικές συγκεντρώσεις και το  $C_{\text{SO}_4}$  είναι η αναλυτική συγκέντρωση θεικών που αναφέρθηκαν. Η τιμή του  $[\text{H}^+]$  μπορεί να ληφθεί απευθείας από το pH και τους συντελεστές της ενεργής συγκέντρωσης των ιόντων και οι συντελεστές  $\gamma$ , μπορούν να υπολογιστούν από την ιοντική ισχύ του διαλύματος χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Huckel (IUPAC, 1997):

$$\log y_{\pm} = - \frac{1.824 * 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

όπου

- $y_{\pm}$  ο μέσος συντελεστής ιοντικής δραστηριότητας
- $z_+$  το κατιονικό φορτίο του ηλεκτρολύτη για  $y_{\pm}$
- $z_-$  το ανιονικό φορτίο του ηλεκτρολύτη για  $y_{\pm}$
- $I$  η ιοντική ισχύς
- $\epsilon$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος
- $T$  η θερμοκρασία του διαλύματος ηλεκτρολυτών

Εάν ο διαλύτης είναι το νερό στους 298 °K :  $\log y_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$

Το θεικό είναι από μόνο του ένα σύμπλοκο ιόν, αλλά εμφανίζει μια ισχυρή τάση να σχηματίζει περισσότερα είδη. Τα πιο σημαντικά από αυτά στη χημεία του φυσικού νερού

---

είναι ενώσεις του τύπου  $\text{NaSO}_4^-$  και  $\text{CaSO}_4^0$ . Αυτές αναφέρονται γενικά ως «ζεύγη ιόντων». Καθώς οι συγκεντρώσεις των θεικών αυξάνονται, ένα αυξανόμενο ποσοστό των θεικών στο διάλυμα δεσμεύονται με αυτόν τον τρόπο. Σε ένα ζεύγος ιόντων, υπάρχει τουλάχιστον ένα μόριο νερού από τα αρχικά περιβλήματα ενυδάτωσης που παραμένουν μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος. Επομένως, ένα σύμπλοκο ιόν είναι μια ένωση αντίθετα φορτισμένων ιόντων που είναι άμεσα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Αυτά αναφέρονται μερικές φορές ως «σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας».

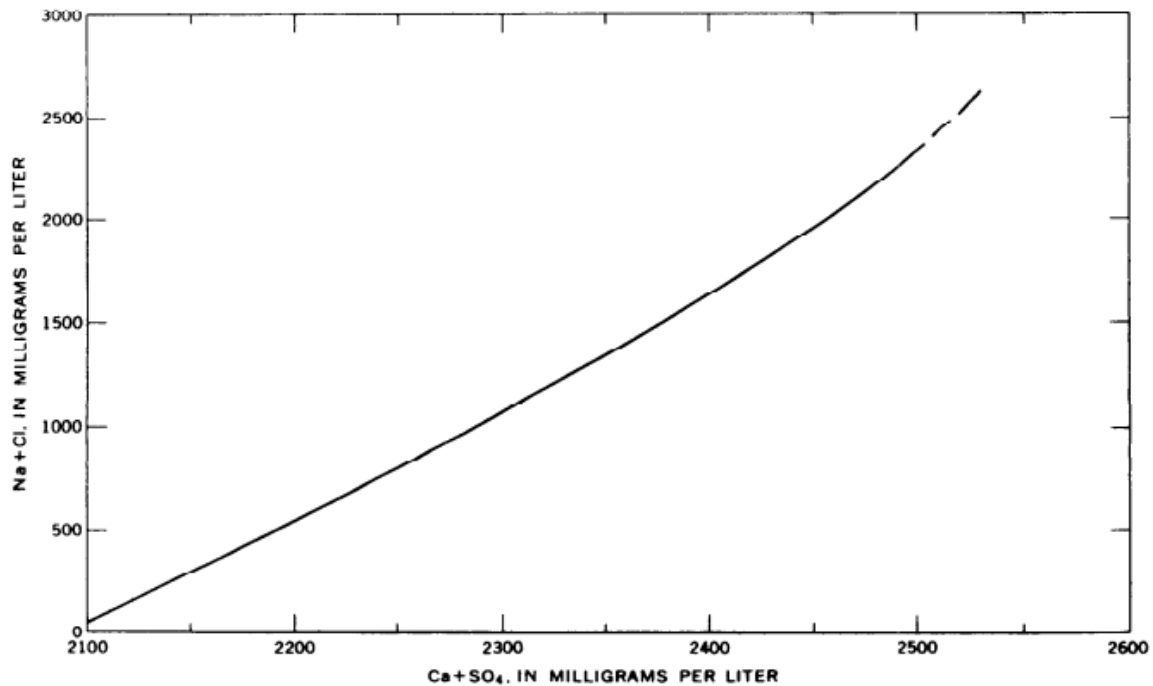
Θερμοδυναμικά δεδομένα για ζεύγη θεικών ιόντων (Sillen, όπως αναφέρεται στο Hem, 1985, σελ. 114) δείχνουν ότι τα ισχυρότερα ζεύγη σχηματίζονται με δισθενή ή

τρισθενή κατιόντα. Για το ασβέστιο, η σχέση 
$$\frac{[\text{CaSO}_4^0]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{2.31}$$
 υποδηλώνει ότι διαλύματα που περιέχουν  $10^{-2} - 10^{-3}$  moles/L θεικών (1,000 – 100 mg/L) θα περιέχουν σημαντικές ποσότητες του ζεύγους των ιόντων. Η ιοντική ισορροπία της ανάλυσης δεν επηρεάζεται εάν είδη αυτού του τύπου είναι παρόντα και δεν αναφέρονται χωριστά στις χημικές αναλύσεις. Ωστόσο, τα ζεύγη ιόντων επηρεάζουν τη διαλυτότητα των στερεών που περιέχουν ασβέστιο ή θεικό, όπως ο γύψος, και επειδή τα ζεύγη ιόντων έχουν χαμηλότερα φορτία από τα ελεύθερα ιόντα (στην πραγματικότητα, μηδενικό φορτίο για τη μορφή  $\text{CaSO}_4^0$ ), η παρουσία τους περιπλέκει τον υπολογισμό των διαλυμένων στερεών από τους προσδιορισμούς αγωγιμότητας και επηρεάζει τη συμπεριφορά των ιόντων στη χημική ανάλυση του διαλύματος.

### 1.6.2 Διαλυτότητα θεικών

Το [διάγραμμα 1-1](#) δείχνει την υπολογισμένη διαλυτότητα του γύψου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (Hem, 1985, σελ. 115. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν το γινόμενο διαλυτότητας του γύψου ( $2,4 \cdot 10^{-5}$ ) και εξετάστηκε η επίδραση της ιονικής ισχύος από τα τέσσερα ιοντικά είδη  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ , στους 25°C. Τα φυσικά νερά είναι πιο πιθανό να περιέχουν άλλα ιόντα που μπορεί να επηρεάσουν τη διαλυτότητα του γύψου.





Διάγραμμα 1-1 Διαλυτότητα γύψου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου στους 25°C και 1 atm (Hem, 1985, σελ.115 - 116)

Οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου και του θεικού είναι ισοδύναμες στο απλό σύστημα που απεικονίζεται στο [διάγραμμα 1-1](#). Υπό αυτή την προϋπόθεση, η συγκέντρωση θεικών θα ήταν περίπου 1.480 mg/L απουσία νατρίου και χλωρίου και 1.800 mg/L παρουσία 2.500 mg/L νατρίου και χλωρίου.

Η διαδικασία υπολογισμού της διαλυτότητας ισορροπίας του γύψου επεξηγεί τα αποτελέσματα της σύζευξης ιόντων σε τέτοιους υπολογισμούς. Σε πολλά, αν όχι στα περισσότερα, φυσικά νερά που επιτυγχάνουν ισορροπία με γύψο, θα υπάρξει κορεσμός όσον αφορά και τον ασβεστίτη. Ο συνδυασμός της ισορροπίας διαλυτότητας για αυτή την

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-6.534},$$

κατάσταση οδηγεί στην έκφραση που εφαρμόζεται στους 25°C και 1 ατμόσφαιρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ενεργή συγκέντρωση των θεικών που απαιτείται, είναι αυτή του ελεύθερου ιόντος και θα διαφέρει από τη συνολική αναλυτική τιμή. Η σχέση έχει πιθανή χρησιμότητα στην αναπαράσταση πραγματικών συνθηκών, όπου είναι πιθανό να προκύψουν πολυφασικές ισορροπίες.

Σε δολομιτικό πέτρωμα όπου υπάρχει γύψος, μπορεί να συμβεί μια μη αναστρέψιμη διαδικασία στην οποία το νερό που κινείται μέσα από το σχηματισμό διαλύει το δολομίτη και

---

το γύψο και προκαλεί απόθεση ασβεστίτη. Αυτή η διεργασία ευνοείται θερμοδυναμικά, εφόσον δεν επιτευχθεί το όριο διαλυτότητας του γύψου.

Το θεικό στρόντιο είναι ελάχιστα διαλυτό και το θεικό βάριο είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό. Τα γινόμενα διαλυτότητας για αυτά τα στερεά είναι γενικά κοντά στα  $10^{-6.5}$  για το  $\text{SrSO}_4$  και  $10^{-10.0}$  για το  $\text{BaSO}_4$ . Κατά συνέπεια, ένα νερό που περιέχει περίπου 10 mg/L  $\text{Sr}^{2+}$  δε θα πρέπει να έχει περισσότερες από μερικές εκατοντάδες mg/L θεικού άλατος, και ένα νερό που περιέχει 1 mg/L βαρίου θα πρέπει να έχει μόνο μερικά mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ . Αυτές είναι πρόχειρες προσεγγίσεις που δίνονται μονάχα για να υποδείξουν τις γενικές επιδράσεις του βαρίου και του στρόντιου στη διαλυτότητα των θεικών. Πιο ακριβείς διαλυτότητες μπορούν να υπολογιστούν από τα θερμοδυναμικά δεδομένα στη βιβλιογραφία. Η επίδραση του βαρίου και του στρόντιου στη συγκέντρωση θεικών των φυσικών υδάτων είναι σπάνια σημαντική. Συνηθέστερα, χαμηλές συγκεντρώσεις θεικών προκύπτουν από βακτηριακή αναγωγή θεικών. Η μεγαλύτερη φυσική αφθονία θεικών στα υδατικά συστήματα τείνει να κάνει τις συγκεντρώσεις των θεικών αλάτων μια κατασταλτική επίδραση στη διαλυτότητα του βαρίου και του στρόντιου.

## **1.7 Θείο στο περιβάλλον**

### **1.7.1 Τρόφιμα**

Στα τρόφιμα, οι θεικές ενώσεις υπάρχουν ως άλατα του νατρίου, του ασβεστίου, του σιδήρου, του μαγνησίου, του μαγγανίου, του ψευδαργύρου, του χαλκού, του αμμωνίου και του καλίου. Τα θεικά άλατα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων, όπως τα συμπληρώματα διατροφής, τα είδη άρτου, τα κονσερβοποιημένα φρούτα και λαχανικά, τις ζελατίνες και τις πουτίγκες. Η μέση ημερήσια πρόσληψη θεικών από το φαγητό στις Ηνωμένες πολιτείες έχει υπολογιστεί ότι είναι 453 mg, με βάση δεδομένα για την κατανάλωση τροφίμων και την αναφερόμενη χρήση θεικών σαν πρόσθετα. Πολλές θεικές ενώσεις στο φαγητό «γενικά θεωρούνται ασφαλή» (Generally Regarded as Safe - GRAS) από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA, όπως αναφέρεται στο US, E. P. A., 2013, σελ. 7).

---

## **Οργανοληπτικές ιδιότητες και απόκριση δόσης**

Η ικανότητα της γεύσης διαφέρει μεταξύ ατόμων, καθώς και για το ίδιο άτομο σε διάφορες χρονικές στιγμές. Η θερμοκρασία του νερού και η παρουσία άλλων διαλυμένων στερεών επηρεάζουν την αίσθηση της γεύσης. Υπάρχει επίσης διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων που προσδίδουν μια γεύση στο νερό και εκείνων που προσδίδουν μια δυσάρεστη γεύση. Κάθε ένας από αυτούς τους παράγοντες καθιστά δύσκολο τον ορισμό ενός ορίου γεύσης για το θειικό.

Τα πειραματικά δεδομένα για τις οργανοληπτικές ιδιότητες των θεικών στο πόσιμο νερό είναι περιορισμένα. Δεν έχουν εντοπιστεί μελέτες που να πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση τυπικών διαδικασιών δοκιμής γεύσης. Σε μια έρευνα από τον Heizer (όπως αναφέρεται στο U.S. E.P.A., 2013, σελ. 19), 8 από τα 10 υποκείμενα αξιολόγησαν τη γεύση πόσιμου νερού που περιείχε 1.200 mg/L θεικών από ουδέτερη έως ελαφρώς δυσάρεστη. Δύο υποκείμενα την αξιολόγησαν ελαφρώς έως υπερβολικά δυσάρεστη. Στην έρευνα που έγινε για την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) (όπως αναφέρεται στο U.S. E.P.A., 2013, σελ. 19), περίπου το 50% των συμμετεχόντων δε μπορούσε να ξεχωρίσει τη γεύση μεταξύ νερού χωρίς θειικά και νερού που περιείχε είτε 250 mg/L ή 500 mg/L θειικά. Ακόμη και όταν το νερό περιείχε 1.200 mg/L θειικά, το 20% των συμμετεχόντων δεν μπορούσε να διακρίνει τη γεύση. Δεδομένης της μεταβλητότητας στην ικανότητα των καταναλωτών να αναγνωρίζει τη γεύση του νερού που περιέχει θειικά, το παρόν SMCL (Secondary Maximum Contaminant Level – Δευτερέων μέγιστο επίπεδο ρύπων) των 250 mg/L φαίνεται να προστατεύει επαρκώς τις αισθητικές γευστικές ιδιότητες του πόσιμου νερού που περιέχει θειικά.

### **Απόκριση δόσης – Χαρακτηρισμός δυνητικού κινδύνου**

Μερικά διαθέσιμα δεδομένα αναφέρουν την αντίδραση του ανθρώπου στα θειικά. Τα δεδομένα περιλαμβάνουν αυτά από ελεγχόμενες συνθήκες (δηλαδή μελέτες και πειραματικές δοκιμές) και μη ελεγχόμενες συνθήκες (δηλαδή μελέτες περιπτώσεων από περιοχές με υψηλή περιεκτικότητα θεικών στο νερό). Τα περισσότερα από τα διαθέσιμα δεδομένα βασίζονται στη βραχυπρόθεσμη έκθεση και ελήφθησαν από ελεγχόμενες μελέτες. Αναφορές στη μακροπρόθεσμη έκθεση βασίζονται σε απαντήσεις σε ερωτηματολόγια στη Βόρεια και Νότια Ντακότα, πολιτείες με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών στο πόσιμο νερό τους. Στα ζώα, υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με τις επιδράσεις στην αναπαραγωγή και την

---

ανάπτυξη για τη βραχυπρόθεσμη και τη μακροπρόθεσμη έκθεση σε θειικά. Υπάρχουν όμως περιορισμένα δεδομένα στις πιθανές καρκινογόνες επιδράσεις των θεικών.

Τα διαθέσιμα δεδομένα από έρευνες υποδεικνύουν ότι τα θειικά έχουν καθαρτική επίδραση έπειτα από οξείες εκθέσεις σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις σε θειικά που προκάλεσαν αυτές τις επιδράσεις ποικίλουν, αλλά όλες προέκυψαν σε συγκεντρώσεις άνω των 500 mg/L. Ωστόσο, η σοβαρότητα της καθαρτικής επίδρασης που προέκυψε από την οξεία έκθεση μπορεί να εξαρτάται από το είδος του θειικού άλατος, καθώς και από τον τρόπο με τον οποίο χορηγείται η δόση. Για παράδειγμα, το θειικό μαγνήσιο προκαλεί εντονότερη καθαρτική επίδραση από το θειικό νάτριο. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει επειδή το θειικό μαγνήσιο δεν απορροφάτε τόσο πλήρως όσο το θειικό νάτριο και έχει μια πιο έντονη επίδραση στην ωσμωτικότητα των εντερικών περιεχομένων. Επιπλέον, μια δόση θειικού που προκαλεί μια καθαρτική επίδραση δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα όταν διαιρεθεί και χορηγηθεί ανά διαστήματα, δηλαδή, μια δόση προκάλεσε έντονη διάρροια, ενώ μοιρασμένες δόσεις προκάλεσαν ήπια έως και καθόλου διάρροια (Gomez, 1995 και Heizer, 1997, όπως αναφέρεται στο U.S. E.P.A., 2013, σελ. 20).

Χρόνιες και υποχρόνιες εκθέσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις θεικών δε φαίνεται να προκαλούν τις ίδιες καθαρτικές επιδράσεις που παρατηρούνται στις οξείες εκθέσεις. Σε μια έρευνα διάρκειας 90 ημερών, όπου χρησιμοποιήθηκαν αρουραίοι Sprague-Dawley, δεν παρατηρήθηκαν μαλακές εκκρίσεις ή διάρροια σε αρουραίους στους οποίους χορηγήθηκαν μεταλλικά νερά που περιείχαν έως και 1.595 mg/L θεικών. Η χρόνια έκθεση σε θειικά μπορεί να μην έχει την ίδια καθαρτική επίδραση με μια οξεία έκθεση επειδή οι άνθρωποι φαίνεται να αναπτύσσουν ανοχή στο πόσιμο νερό με υψηλή συγκέντρωση θεικών. Δεν είναι γνωστό το πότε γίνεται η εγκλιμάτιση, ωστόσο, στους ενήλικες, θεωρείται ότι γίνεται ανάμεσα σε μία με δύο εβδομάδες.

Δεν παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητες αναπτυξιακές επιδράσεις έπειτα από τη χορήγηση 2.800 mg/Kg/μέρα θεικών σε έγκυα ποντίκια ICR/SIM στην 8<sup>η</sup> έως 12<sup>η</sup> ημέρα κυοφορίας. Επίσης δεν παρατηρήθηκαν αναπαραγωγικές επιδράσεις έπειτα από την κατάποση πόσιμου νερού που περιείχε έως 5.000 mg/L θεικών από ποντίκια ICR/SIM ή 3.298 mg/L θεικών από χοίρους Hampshire × Yorkshire × Duroc. Βάση αυτών των ερευνών, τα θειικά φαίνεται να μην είναι τοξικές ουσίες για την αναπαραγωγή ή την ανάπτυξη.

---

### 1.7.2 Έδαφος

Τα θειικά μπορούν να σχηματιστούν από την οξείδωση του στοιχειακού θείου, των ορυκτών σουλφιδίων ή του οργανικού θείου σύμφωνα με τους Alley (1993), Field (1972) και Wetzel (1983) (όπως αναφέρεται στο U.S. E.P.A., 2013, σελ. 6). Είναι ένα από τα κυρίαρχα ανιόντα στο έδαφος αλλά δεν είναι ιδιαίτερα ευκίνητο. Το θειικό ανιόν σχετίζεται συχνά μέσω ιοντικών δεσμών με αλκάλια, αλκαλικές γαίες ή μεταβατικά μέταλλα. Το θείο μπορεί να συγκρατηθεί στο έδαφος μέσω βιοχημικών διεργασιών, όπως η ενσωμάτωση στην οργανική δεξαμενή του εδάφους ως θειικοί εστέρες χουμικών υλικών ή ως πολύπλοκα οργανικά μόρια. Μπορεί επίσης να συγκρατηθεί με την προσρόφηση σε εδαφικά σωματίδια, όπως τα ένυδρα τριοξειδία του σιδήρου και του αλουμινίου.

### 1.7.3 Αέρας

Η κύρια πηγή των θεικών στην ατμόσφαιρα είναι τα οξείδια του θείου, τα οποία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κυρίως από την καύση καυσίμων που περιέχουν θειικά. Η συνολική παγκόσμια παραγωγή διοξειδίου του θείου αυξανόταν συνεχώς από το 1930 έως το 1980, από  $49 \cdot 10^6$  σε  $126 \cdot 10^6$  τόνους το χρόνο (U.S. E.P.A., 2013, σελ. 6)

### 1.7.4 Νερό

Τα θειικά απαντώνται στα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από μερικές δεκάδες έως αρκετές χιλιάδες μιλιγραμμάρια ανά λίτρο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται συνήθως στα υπόγεια νερά και θεωρούνται ότι είναι ένα μίγμα θεικών από ατμοσφαιρικές, γεωχημικές και βιολογικές πηγές. Περίπου το 30% των θεικών στα υπόγεια νερά μπορεί να είναι ατμοσφαιρικής προέλευσης και το υπόλοιπο από γεωλογικές και βιολογικές διεργασίες. Τα θειικά εκρέουν στο επιφανειακό νερό μέσω των βιομηχανικών αποβλήτων και της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης διοξειδίου του θείου. Η συγκέντρωση θεικών στο θαλασσινό νερό είναι περίπου 2.700 mg/L και κυμαίνεται από 3 έως 30 mg/L στις λίμνες γλυκού νερού (U.S. E.P.A., 2013, σελ. 4)

### 1.7.5 Θειικά μεταλλικά νερά spa

Βάση της χημικής τους σύστασης, τα αλατούχα μεταλλικά νερά (spa) (ή θεραπευτικά μεταλλικά νερά) μπορούν να ταξινομηθούν ως θειούχα, θειικά, διττανθρακικά κ.λ.π. (Constantino, Izzo, Conti et. al. 2019) Τα θειικά μεταλλικά νερά στα οποία το κυρίαρχο συστατικό είναι το θειικό ανιόν  $\text{SO}_4^{2-}$ , χρησιμοποιούνται συχνά στην κλινική θεραπεία. Η θεραπεία αλατούχων νερών, γνωστή και ως Κρηνοθεραπεία, χρησιμοποιεί μεταλλικά νερά

---

sra (ή θεραπευτικά μεταλλικά νερά), με καταγεγραμμένη θεραπευτική δράση, για την καταπολέμηση διαφόρων ασθενειών. Τα μεταλλικά νερά sra είναι ανάμεσα στις πρώτες θεραπείες που χρησιμοποιήθηκαν από τους ανθρώπους. Με την εξέλιξη της επιστημονικής γνώσης, οι θετικές φαρμακευτικές τους επιδράσεις (σχετιζόμενες με τις χημικές τους ιδιότητες) έχουν αναλυθεί, οδηγώντας στην οριστική κλινική αναγνώριση της χρήσης των μεταλλικών νερών sra στις ιατρικές μεθόδους. Παρομοίως με τα κοινά φάρμακα, τα μεταλλικά νερά sra προκαλούν, κυρίως μέσω χημικού ερεθίσματος, μια αντίδραση στον ζωντανό οργανισμό. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα φάρμακα, τα οποία γενικά αντιστοιχούν σε μια ενεργή χημική ταυτότητα, τα μεταλλικά νερά sra είναι μια περίπλοκη ανάμιξη σε διάλυση ανιόντων, κατιόνων και ιχνοστοιχείων τα οποία σε συνδυασμό συμμετέχουν στη δημιουργία μιας μοναδικής «φαρμακολογικής» σύνθεσης. Πέραν των χημικών τους ιδιοτήτων (για παράδειγμα το σταθερό υπόλειμμα στους 180°C, το σουλφιδομετρικό βαθμό κ.λπ.), τα μεταλλικά νερά sra αναγνωρίζονται επίσης από τις φυσικές τους ιδιότητες όπως η θερμοκρασία στην πηγή, η ωσμωμοριακότητα, η ραδιενέργεια και το pH, οι οποίες μπορεί να συνεισφέρουν στις θεραπευτικές ιδιότητες των ίδιων των νερών.

### **Κατάταξη, χαρακτηριστικά και μέθοδοι χορήγησης των θειούχων μεταλλικών νερών**

Η χημική σύσταση των μεταλλικών νερών sra καθορίζεται ευρέως από το είδος του πετρώματος από το οποίο προέρχονται. Ωστόσο, ανάλογα με τις γεωχημικές διεργασίες, παρόμοια είδη πετρωμάτων μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικά είδη μεταλλικών νερών. Στην πραγματικότητα, η χημεία του νερού χαρακτηρίζεται από τη διαθεσιμότητα των ορυκτοποιητικών παραγόντων, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> και πολλών άλλων παραγόντων.

Τα μεταλλικά νερά sra μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με διάφορα κριτήρια, όπως η χρήση, η φυσική προέλευση και οι χημικές/φυσικές ιδιότητες. Στα ΜΝΣ (μεταλλικά νερά Σπα), το θείο, το οποίο εμφανίζεται ως θειικό ανιόν (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), σε συγκέντρωση >200 mg/L, είναι το επικρατέστερο στοιχείο. Επίσης εμφανίζονται διάφορα κατιόντα όπως του ασβεστίου, του μαγνησίου και του νατρίου τα οποία αιτιολογούν τις πολλαπλές ευεργετικές ιδιότητες των ΜΝΣ. Επιπλέον, η μεγάλη περιεκτικότητα σε θειικά ανιόντα δίδουν στα μεταλλικά νερά μια ελαφρά πικρή γεύση. Στα ΜΝΣ, οι πιο συνηθισμένοι συνδυασμοί είναι με διττανθρακικά, ασβεστίτικά και μαγνησιακά ιόντα. Η παρουσία διττανθρακικών ανιόντων είναι σημαντική επειδή αυξάνει τη διαλυτότητα του ασβεστίου, το οποίο δεν είναι ευδιάλυτο στη μορφή του θειικού ασβεστίου.

---

Είναι σημαντικό να τονιστεί, όπως προαναφέρθηκε, πως οι θεραπευτικές ιδιότητες των ΜΝΣ καθώς και άλλων μεταλλικών νερών βασίζονται έντονα στις φυσικές/χημικές ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα, η επαγωγική θέρμανση που σχετίζεται με τη χορήγηση των μεταλλικών νερών αποτελεί το κύριο φυσικό ερέθισμα ικανό να προκαλέσει αναλγητικά πλεονεκτήματα μέσω φαινομένων χαλάρωσης και τανυσμού και μέσω του ερεθισμού του άξονα υποθαλάμου - υπόφυσης - επινεφρίδιων με επακόλουθη αύξηση των επιπέδων των ενδορφινών και της κορτιζόλης πλάσματος.

Τα θεϊκά μεταλλικά νερά σε κλινική θεραπεία χρησιμοποιούνται μέσω διαφόρων μεθόδων χορήγησης όπως η υδροπινοθεραπεία, η λουτροθεραπεία, η λασποθεραπεία, η λασπο-λουτροθεραπεία, η κρηνοθεραπεία εισπνοής ή επίχυσης. Η υδροπινοθεραπεία, ένα είδος κρηνοθεραπείας, αποτελείται κυρίως από την κατανάλωση μεταλλικού νερού spa για θεραπευτικούς σκοπούς. Το είδος και η ποσότητα μεταλλικού νερού spa που πίνει ασθενής, μεταβάλλεται βάση της πάθησης και της ηλικίας του ασθενούς. Για τις καθαρτικές ιδιότητες τους, για τις χολεκκριτικές και χολαγωγικές ιδιότητες, και για τον ερεθισμό της κινητικότητας του εντέρου, τα θεϊκά μεταλλικά νερά χρησιμοποιούνται στη μορφή της υδροπινοθεραπείας για διάφορες γαστρεντερικές παθήσεις.

Η λουτροθεραπεία αποτελείται από την πλήρη ή μερική βύθιση του σώματος (εκτός το κεφάλι) σε λουτρό που περιέχει ΜΝΣ σε θερμοκρασία 35 έως 40°C.

Η λασποθεραπεία χρησιμοποιεί λάσπη, η οποία είναι ένα μίγμα φυσικού πηλού (95%) και οργανικών ουσιών που παράγονται από την εμβροχή βακτηρίων, πρωτόζωων και διατόμων (6%) τοποθετημένη σε ειδικές δεξαμενές στις οποίες υπάρχει συνεχής ροή ΜΝΣ. Η λάσπη επαλείφεται σε συγκεκριμένες περιοχές του δέρματος σε θερμοκρασία 41-44°C. Η λουτροθεραπεία και η λασποθεραπεία χρησιμοποιούνται γενικά σε συνδυασμό (λασπο-λουτροθεραπεία) επειδή έχουν θεραπευτική συνέργεια. Η λουτροθεραπεία, λασποθεραπεία ή λασπο-λουτροθεραπεία με θεϊκά μεταλλικά νερά ενδείκνυνται στη θεραπεία χρόνιων ρευματικών και δερματολογικών παθήσεων.

Ο κύκλος κρηνοθεραπείας εισπνοής ή επίχυσης αποτελείται από εφαρμογές μεταλλικού νερού spa στη μορφή απευθείας πίδακα (jet), υγρής ομίχλης (σάουνα), ξηρών συσκευών για εισπνοές, ενδοτυμπανικών εμφυσητήρων κ.α. Τα θεϊκά μεταλλικά νερά είναι χρήσιμα για τη θεραπεία χρόνιων φλεγμονών και/ή ερεθισμών της άνω και κάτω αναπνευστικής οδού

---

Στις ακόλουθες παραγράφους, θα συζητηθεί η συσχέτιση μεταξύ συγκεκριμένων ιδιοτήτων των ΜΝΣ και των φαρμακολογικών και θεραπευτικών ιδιοτήτων τους.

### **Θεικά μεταλλικά νερά σε γαστρεντερικές διαταραχές.**

Τα θεικά μεταλλικά νερά, κυρίως τα πλούσια σε θεικό μαγνήσιο και θεικό νάτριο, έχουν καθαρτική δράση, ως συνέπεια υπεرتونίας. Ταξιδεύουν γρήγορα μέσω του στομάχου και φτάνουν στον πεπτικό σωλήνα όπου ανακαλούν την παρουσία του νερού. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η περιττωματική απέκκριση διευκολύνεται με αύξηση του όγκου και σημαντική μείωση της συνοχής και βελτίωση τόσο στον αριθμό των εκκενώσεων όσο και της εντερικής κινητικότητας.

### **Θεικά μεταλλικά νερά σε δερματικές παθήσεις**

Ως «ευδερμικά μεταλλικά νερά» χαρακτηρίζονται τα νερά που είναι ικανά να προσφέρουν στους οργανισμούς όλους τους παράγοντες που είναι απαραίτητοι για τη διατροφική, ευτροφική και ενυδατική τους δράση. Όταν λαμβάνουμε υπόψη την επίδραση των μεταλλικών νερών, συμπεριλαμβανομένων των θεικών μεταλλικών νερών, στη διέγερση του κύκλου εργασιών του δέρματος και της απομάκρυνσης τοξινών, είναι αρκετά εύκολο να καταλάβουμε το ρόλο των θεραπειών spa για την θεραπεία δερματολογικών ασθενειών όπως η ψωρίαση, η ατοπική δερματίτιδα και η ακμή.

## **1.8 Ορυκτά του θείου**

### **1.8.1 Τα θεικά ορυκτά.**

Τα θεικά ορυκτά έχουν σαν χαρακτηριστικό γνώρισμα τη θεική ρίζα ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup>. Τα κατιόντα που συνδέονται με τη θεική ρίζα είναι του ασβεστίου, του βαρίου, του μολύβδου και του στροντίου. (Θεωδορίκας, 2013, σελ 523)

#### **Ο γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**

Ο γύψος κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Η σκληρότητα του είναι 2 στην κλίμακα του Mohs ενώ η πυκνότητά του είναι από 2,30 gr/cm<sup>3</sup> έως 2,37 gr/cm<sup>3</sup>. Το χρώμα του είναι άχρωμο, λευκό, τεφρό, διάφορες αποχρώσεις του κίτρινου, κόκκινο και καστανό. Η χημική του σύσταση του καθαρού γύψου είναι 32,6% CaO, 46,5% SO<sub>3</sub> και 20,9% H<sub>2</sub>O. Απαντά σε ιζηματογενή πετρώματα σε παχιά στρώματα. Σχηματίζεται κατά την εξάτμιση του ύδατος κλειστών θαλασσίων λεκανών, όπως οι άλλοι εβαπορίτες, π.χ. αλίτης (NaCl), συλβίτης (KCl), ανυδρίτης (CaSO<sub>4</sub>) κ.ά. Προκύπτει από την ενυδάτωση του ανυδρίτη.



---

Απαντά σε αργίλους και αργιλικούς σχιστόλιθους. Συνυπάρχει με δολομίτη, ασβεστίτη, ανυδρίτη, αλίτη, σιδυροπυρήτη, θείο και χαλαζία.

Στην Ελλάδα απαντά στην Ήπειρο, στην Καβάλα, στην Κέρκυρα, στη Ζάκυνθο, στη Σκύρο σαν αλάβαστρο (διαυγής μορφή γύψου), στη Σπάρτη, στην Στυμφαλία και στην Κρήτη.

#### **Ο ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ )**

Ο ανυδρίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Η σκληρότητα του στην κλίμακα του Mohs είναι 3 έως 3,5, ενώ η πυκνότητά του είναι από 2,9 gr/cm<sup>3</sup> έως 3,0 gr/cm<sup>3</sup>. Το χρώμα του είναι άχρωμο, υποκίτρινο, ιώδες, λευκό, τεφρό, ρόδινο, καστανό και κόκκινο. Η χημική σύσταση του καθαρού ανυδρίτη είναι 41,2% CaO και 58,8% SO<sub>3</sub>. Μικρές ποσότητες στροντίου ( $\text{Sr}^{2+}$ ) και βαρίου ( $\text{Ba}^{2+}$ ) αντικαθιστούν το ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Απαντά μαζί με το γύψο, στον ασβεστόλιθο, το δολομίτη και τον αλίτη. Σχηματίζεται κατά την εξάτμιση του ύδατος κλειστών θαλασσίων λεκανών και προκύπτει από την αφυδάτωση του γύψου.

Στην Ελλάδα απαντά στη Ζάκυνθο μαζί με το γύψο, στη Σαντορίνη, στο Αιτωλικό κ.ά.

#### **Ο αγγλεσίτης ( $\text{PbSO}_4$ )**

Ο αγγλεσίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι 3 στην κλίμακα του Mohs ενώ η πυκνότητά του είναι από 6,2 gr/cm<sup>3</sup> έως 6,4 gr/cm<sup>3</sup>. Το χρώμα του είναι άχρωμο, λευκό, τεφρό, πράσινο και διάφορες αποχρώσεις του κίτρινου. Η χημική σύσταση του καθαρού αγγλεσίτη είναι 73,6% PbO και 24,6% SO<sub>3</sub>. Ο αγγλεσίτης απαντά στα οξειδωμένα τμήματα των μολυβδούχων κοιτασμάτων. Σχηματίζεται από την οξείδωση του γαληνίτη ( $\text{PbS}$ ) ή με διάλυση και ανακρυστάλλωση. Συνυπάρχει με γαληνίτη, σφαλερίτη ( $\text{ZnS}$ ), σμιθσονίτη ( $\text{ZnCO}_3$ ), κερουσίτη ( $\text{PbCO}_3$ ), ημιμορφίτη ( $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{S}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) και οξείδια του σιδήρου.

Στην Ελλάδα απαντά στο Λαύριο και στη Μύκονο μαζί με κερουσίτη και γαληνίτη.

#### **Ο βαρύτης ( $\text{BaSO}_4$ )**

Ο βαρύτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι από 2 έως 2,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι 4,5 gr/cm<sup>3</sup>. Το χρώμα του είναι άχρωμο, λευκό, κίτρινο, κόκκινο και διάφορες αποχρώσεις του κυανού. Η χημική σύσταση του καθαρού βαρύτη είναι 65,7% BaO και 34,3% SO<sub>3</sub>. Τα κατιόντα του στροντίου

---

αντικαθιστούν τα κατίοντα του βαρίου και σχηματίζουν μια πλήρη σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ του βαρύτη και του σελεσίτη  $\text{SrSO}_4$ .

Ο βαρύτης είναι το πιο διαδεδομένο ορυκτό του χημικού στοιχείου βαρίου (Ba). Απαντά σαν σύνδρομο ορυκτό σε υδροθερμικές φλέβες σουλφιδίων χαμηλής έως μέσης θερμοκρασίας σε κοιτάσματα αντικατάστασης των ασβεστολίθων και σε κοιτάσματα θερμών πηγών. Συνυπάρχει με ασβεσίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), φθορίτη ( $\text{CaF}_2$ ) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ). Συνδέεται με μεταλλεύματα αντιμονίου, σιδήρου, αργύρου, χαλκού, κοβαλτίου, μολύβδου και μαγγανίου.

Στην Ελλάδα απαντά στη Θάσο, Λαύριο, Σέριφο, Μύκονο, Νάξο κ.ά.

### **Ο σελεσίτης ( $\text{SrSO}_4$ ).**

Ο σελεσίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι από 3,0 έως 3,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι περίπου 3,98  $\text{gr/cm}^3$ . Το χρώμα του είναι λευκό, άχρωμο, συχνά ασθενές κυανούν ή ερυθρό. Η χημική σύσταση του καθαρού σελεσίτη είναι 56,4 SrO και 43,6  $\text{SO}_3$ . Τα κατίοντα του βαρίου αντικαθιστούν στο κρυσταλλικό πλέγμα του σελεσίτη τα κατίοντα του στροντίου και σχηματίζουν μια πλήρη σειρά στερεών διαλυμάτων (μικτοί κρύσταλλοι). Ο σελεσίτης απαντά σε διασπορά εντός των ασβεστολίθων ή των ψαμμιτών. Συνυπάρχει με τον ασβεσίτη, δολομίτη, γύψο, αλίτη, φθορίτη και θείο.

### **1.8.2 Θειούχα ορυκτά**

Τα θειούχα ορυκτά είναι μια ομάδα ορυκτών που περιλαμβάνει τα περισσότερα από τα μεταλλοφόρα εκμεταλλεύσιμα ορυκτά. Ταξινομούνται σε σουλφίδια (sulfides), σουλφοαρσενίδια (sulfarsenides) και αρσενίδια (arsenides) (Θεωδιδίκας, 2013, σελ. 542)

### **Ο γαληνίτης ( $\text{PbS}$ ).**

Ο γαληνίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι 2,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι από 7,5  $\text{gr/cm}^3$  έως 7,6  $\text{gr/cm}^3$ . Το χρώμα του είναι κυανότεφο και μολυβδότεφο. Η χημική σύσταση του καθαρού γαληνίτη είναι 86,6 Pb και 13,4% S. Μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, καδμίου, αντιμονίου, αρσενίου, βισμούθιου, αργύρου, σιδήρου, μαγγανίου, θαλλίου και χαλκού ίσως υπάρχουν εντός του γαληνίτη. Το σελήνιο μπορεί να αντικαταστήσει το θάλλιο και σχηματίζεται μια πλήρης σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ του γαληνίτη και του κλαουσθαλίτη ( $\text{PbSe}$ ). Έχει κρυσταλλική

---

δομή όμοια με εκείνη του αλίτη με μόλυβδο στη θέση του νατρίου και το θείο στη θέση του χλωρίου.

Ο γαληνίτης είναι πολύ διαδεδομένο ορυκτό του μολύβδου. Απαντά σε υδροθερμικές φλέβες μαζί με σφαλερίτη ( $\text{ZnS}$ ), χαλκοπυρίτη ( $\text{CuFeS}_2$ ), σιδηροπυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ), αγγλεσίτη, δολομίτη, ασβεσίτη, χαλαζία, βαρύτη και φθορίτη.

Στην Ελλάδα απαντά στο Λαύριο, Χαλκιδική, Κιλκίς, Δράμα, Αλεξανδρούπολη κ.ά.

### **Ο σφαλερίτης ( $\text{ZnS}$ ).**

Ο σφαλερίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι από 3,5 έως 4 στην κλίμακα Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι  $4,1 \text{ gr/cm}^3$ . Το χρώμα του είναι άχρωμο όταν είναι καθαρός, πράσινο, κίτρινο, καστανό, κόκκινο και μαύρο. Η ποσότητα σιδήρου που περιέχει επηρεάζει το χρώμα του προς το σκούρο. Η χημική σύσταση του καθαρού σφαλερίτη είναι 67,0% Zn και 33,0% S. Οξειδώνεται προς σμιθσονίτη ( $\text{ZnCO}_3$ ). Η περιεκτικότητα του σιδήρου στο σφαλερίτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη γεωχημική σύσταση του περιβάλλοντος. Αν ο σίδηρος είναι σε μεγάλη ποσότητα τότε σχηματίζεται μαγνητοπυρίτης, ο οποίος μπορεί να φθάσει το 50%  $\text{FeS}_2$  εντός του σφαλερίτη. Η ποσότητα του σιδήρου στο σφαλερίτη και μαγνητοπυρίτη αποτελεί ένδειξη της θερμοκρασίας του σχηματισμού. Ο σφαλερίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν γεωλογικό θερμόμετρο.

Ο σφαλερίτης είναι το σημαντικότερο ορυκτό του ψευδαργύρου. Η γένεσή του είναι όμοια με αυτή του γαληνίτη με τον οποίο απαντούν μαζί σχεδόν πάντοτε. Ομοίως απαντά με σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαρκασίτη, γκρηνοκίτη, σμιθσονίτη, χαλαζία, σιδηρίτη, χρωσίτη κ.ά.

Στην Ελλάδα απαντά στο Λαύριο, Χαλκιδική, Κιλκίς, Μήλο, Αλεξανδρούπολη κ.ά.

### **Ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ).**

Ο σιδηροπυρίτης κρυσταλλώνεται στην παρημιεδρία του κυβικού συστήματος. Η σκληρότητά του είναι από 6 έως 6,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι από  $4,95 \text{ gr/cm}^3$  έως  $5,03 \text{ gr/cm}^3$ . Το χρώμα του είναι ανοιχτό ορειχάλκινο, κίτρινο έως χρυσοκίτρινο. Η χημική σύστασή του είναι 46,6% Fe και 53,4% S. Μερικές φορές απαντούν μικρές ποσότητες νικελίου, χρυσού και χαλκού. Υπάρχουν δύο μορφές του  $\text{FeS}_2$ , ο σιδηροπυρίτης (κυβικό) και ο μαρκασίτης (ρομβικό).

---

Ο σιδηροπυρίτης είναι το περισσότερο διαδεδομένο ορυκτό των σουλφιδίων. Στα όξινα και βασικά πυριγενή πετρώματα απαντά σαν επουσιώδες ορυκτό. Επίσης απαντά σε μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα. Πολύ σπάνια απαντά σε πηγματίτες. Βρίσκεται συνήθως σε υδροθερμικές φλέβες των σουλφιδίων και στα κοιτάσματα μεταμόρφωσης από επαφή. Σχηματίζεται σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και συνυπάρχει με γαληνίτη, σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη, σιδηρίτη, ασβεστίτη και χαλαζία.

Στην Ελλάδα απαντά στα μικτά θειούχα της Χαλκιδικής, στο Λαύριο, στο Κιλκίς, στην Ξάνθη, στη Νάξο κ.ά.

### **Ο χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>)**

Ο χαλκοπυρίτης κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Η σκληρότητά του είναι από 3,5 έως 4,5 στην κλίμακα του Mohs, ενώ η πυκνότητά του είναι από 4,1 gr/cm<sup>3</sup> έως 4,3 gr/cm<sup>3</sup>. Το χρώμα του είναι ορειχάλκινο κίτρινο. Η χημική του σύσταση είναι 34,6 % χαλκός, 30,4% σίδηρος και 35,0% θείο. Αλλοιώνεται προς μαλαχίτη, αζουρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοσίνη, κοβελλίνη και χρυσόκολλα.

Ο χαλκοπυρίτης είναι πολύ διαδεδομένο ορυκτό του χαλκού. Απαντά σε όλα τα κοιτάσματα των σουλφιδίων και ιδιαίτερα στις υδροθερμικές φλέβες. Επίσης εμφανίζεται σε κοιτάσματα που προέρχονται από μεταμόρφωση από επαφή.

Στην Ελλάδα απαντά στη Στρατωνική της Χαλκιδικής, στην Ξάνθη, στο όρος Όρθυς, στη Σκύρο, στη Σύρο, στην Εύβοια, στην Κρήτη κ.ά.

Άλλα σημαντικά θειούχα ορυκτά:

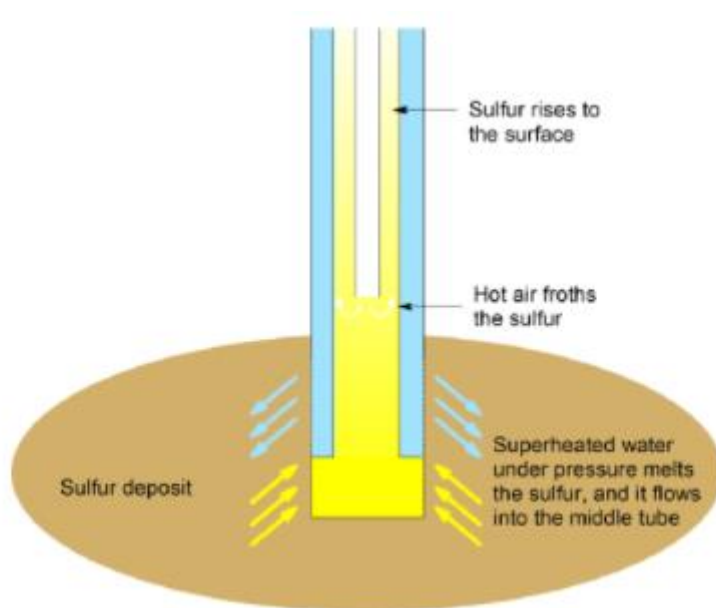
- Μαρκασίτης
- Μαγνητοπυρίτης
- Χαλκοσίνης
- Κοβελλίνης
- Βορνίτης
- Αντιμονίτης
- Κιναβαρίτης
- Μίλλερίτης
- Νικελίνης
- Ερυθρή Σανδαράχη
- Κίτρινη Σανδαράχη
- Αρσеноπυρίτης
- Μολυβδαινίτης

- Τετραεδρίτης

## 1.9 Παραγωγή και εξόρυξη του θείου

Το θείο μπορεί να εξορυχθεί με τη μέθοδο Frasch ([εικόνα 1-1](#)) (Housecroft και Sharp, 2008, σελ. 491). Αυτή η μέθοδος έχει κάνει το θείο ένα υψηλής καθαρότητας (μέχρι και 99,9% καθαρό) χημικό προϊόν σε μεγάλες ποσότητες. Τα περισσότερα ορυκτά που περιέχουν θείο είναι τα μεταλλικά σουλφίδια, και το πιο γνωστό είναι ίσως ο πυρίτης ( $\text{FeS}_2$ , γνωστό και ως ο χρυσός του ανόητου λόγω του χρυσαφένιου του χρώματος). Το πιο κοινό ορυκτό που περιέχει θειικό είναι ο γύψος,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , γνωστό και ως γύψος του Παρισιού ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ).

Η μέθοδος Frasch βασίζεται στο γεγονός ότι το θείο έχει συγκριτικά χαμηλό σημείο τήξης και εξαναγκάζει την εξαγωγή (99,5% καθαρού) θείου με τη χρήση καυτού νερού και αέρα. Σε αυτή τη μέθοδο, υπέρθερμο νερό πρέζεται προς τα κάτω στον εξωτερικό από τρεις ομόκεντρους σωλήνες. Πεπιεσμένος αέρας διοχετεύεται από τον κεντρικό σωλήνα και ένα μίγμα στοιχειακού θείου, καυτού νερού και αέρα ανεβαίνουν από τον μεσαίο σωλήνα. Το θείο λιώνει με υπέρθερμο νερό (στους  $170^\circ\text{C}$  υπό μεγάλη πίεση) και ωθείται στην επιφάνεια της γης ως λάσπη.



Εικόνα 1-1 Διαγραμματική απεικόνιση της εξόρυξης θείου με τη μέθοδο Frasch (Hustrulid, 2006)

---

Το περισσότερο θείο που εξορύσσεται με τη μέθοδο Frasch χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παραγωγή θειικού οξέος. Το θειικό οξύ, η πιο άφθονα παραγόμενη χημική ουσία στις Ηνωμένες Πολιτείες, παράγεται από τη διαδικασία επαφής. Το περισσότερο (περίπου το 70%) του θειικού οξέος που παράγεται στον κόσμο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία λιπασμάτων. Το θειικό οξύ μπορεί να δράσει ως ισχυρό οξύ, ως αφυδατικός παράγοντας και ως οξειδωτικός παράγοντας. Οι εφαρμογές του εκμεταλλεύονται αυτές τις ιδιότητες. Θείο παραγόμενο με τη μέθοδο Frasch στους θόλους αλατιού του Gulf Coast αποτελούσε την κύρια πηγή παραγωγής θείου στις ΗΠΑ και κυριάρχησε στην παγκόσμια αγορά μέχρι περίπου το 1970. Έκτοτε, πηγές πέραν της Frasch όπως ο καθαρισμός όξινου (με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο) πετρελαίου, η διύλιση φυσικού αερίου και βελτιωμένες μέθοδοι λήψης θείου από μεταλλικά σουλφίδια απέκτησαν μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς. Η μέθοδος Frasch χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα στην Πολωνία και τη Ρωσία.

Περίπου 9.000.000 τόνοι θείου το χρόνο ανακτώνται από το φυσικό αέριο, τα αέρια διύλισης του πετρελαίου, πυρίτες και τα αέρια μεταλλουργίας από την επεξεργασία μεταλλευμάτων χαλκού, ψευδαργύρου και μόλυβδου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το θείο διαχωρίζεται από άλλα αέρια ως υδρόθειο και στη συνέχεια μετατρέπεται σε στοιχειακό θείο μέσω της μεθόδου Clauss, η οποία περιλαμβάνει την μερική καύση του υδρόθειου σε διοξείδιο του θείου, με μετέπειτα αντίδραση μεταξύ των δύο για την παραγωγή θείου:

- $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Μία ακόμη σημαντική πηγή είναι το διοξείδιο του θείου που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από τις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα. Στις αρχές του 1970, αναπτύχθηκαν τεχνικές για να συλλεχθεί αυτό το διοξείδιο του θείου και να μετατραπεί σε εύχρηστο θείο.

Αναφέρονται ορισμένες από της μεθόδους παραγωγής θείου πέραν της Frasch.

- Θειούχα πετρώματα στοιβάζονται σε σωρούς. Φρεάτια τρυπιούνται κατακόρυφα και ανάβονται φωτιές στην κορυφή τους. Το θείο που καίγεται παρέχει αρκετή θερμότητα ώστε να λιώσει το στοιχειακό θείο στα κατώτερα στρώματα των πετρωμάτων και αυτό ρέει από τον πυθμένα του σωρού. Αυτή είναι μια παλιά μέθοδος, που χρησιμοποιείται ακόμα σε κάποιο βαθμό στη Σικελία. Το προϊόν είναι χαμηλής καθαρότητας και πρέπει να διυλιστεί με απόσταξη. Η μόλυνση του αέρα στην περιοχή όπου εκτελείται η μέθοδος είναι τόσο μεγάλη που η λειτουργία της

---

περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιόδους του χρόνου, όταν οι επικρατούντες άνεμοι θα μεταφέρουν τις αναθυμιάσεις μακριά από κατοικημένες περιοχές

- Θειικά (όπως ο γύψος ή ο βαρύτης) μπορεί να επεξεργαστούν με άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, σχηματίζοντας μεταλλικά σουλφίδια  $\text{CaS}$  ή  $\text{BaS}$  (μέθοδος Chance-Claus). Τα μεταλλικά σουλφίδια μπορούν να επεξεργαστούν με οξύ, παράγοντας υδρόθειο, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να καεί για να δώσει στοιχειακό θείο.
- Τεράστιες ποσότητες θείου είναι διαθέσιμες από τις μεταλλουργικές διεργασίες και από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση ορυκτών και όξινων καυσίμων πετρελαίου, κάποια από τα οποία περιέχουν μέχρι και 4% θείο. Συνεπώς, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας αντιπροσωπεύουν μία σημαντική πηγή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από διοξείδιο του θείου. Δυστυχώς, η ανάκτηση και ο καθαρισμός του διοξειδίου του θείου από αέρια καμινάδας είναι ακριβές διαδικασίες.

Όπου γίνεται επεξεργασία μετάλλων όπως ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το κάδμιο, ή το νικέλιο (μεταξύ άλλων), πολύ από το θειικό οξύ που απαιτείται στις μεταλλουργικές διεργασίες μπορεί να ληφθεί επί-τόπου από την μετατροπή του διοξειδίου του θείου, που παράγεται από την έψηση του μεταλλεύματος, σε τριοξείδιο του θείου,  $\text{SO}_3$ , και εν συνεχεία σε θειικό οξύ.

Το θείο που διατίθεται χονδρικός από εμπορική παραγωγή είναι συνήθως περισσότερο από 99% καθαρό, και ορισμένες ποιότητες περιέχουν 99,9% θείο. Για ερευνητικούς σκοπούς, η αναλογία των ακαθαρσιών έχει ελαττωθεί σε μόλις ένα μέρος στα 10,000,000 από την εφαρμογή μεθόδων όπως η τήξη ζώνης, η χρωματογραφία στήλης, η ηλεκτρόλυση ή η κλασματική απόσταξη. Η Κίνα, ο Καναδάς, η Γερμανία και η Ιαπωνία είχαν την πρωτιά στην παραγωγή θείου στον κόσμο στις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα.

## **1.10 Παγκόσμια αποθέματα**

Το 2020, η παραγωγή στοιχειακού θείου και θειικού οξέος έφτασε στα 320 εκατομμύρια δολάρια στην Αμερική, με το στοιχειακό θείο να εκτιμάται στους 7,6 εκατομμύρια τόνους και να ανακτάται κυρίως από διυλιστήρια πετρελαίου, μονάδες επεξεργασίας φυσικού αερίου και από μονάδες απανθρακοποίησης και το παραπροϊόν θειικό οξύ να αποτελεί το 6% της συνολικής παραγωγής θείου κάθε μορφής (U.S. Geological Survey, 2021).

---

Το εγχώρια παραγόμενο στοιχειακό θείο παρείχε το 62% της εγχώριας κατανάλωσης, το θειικό οξύ το 5% και το υπόλοιπο 33% ήταν εισαγόμενο, ενώ το 90% του θείου που καταναλώθηκε ήταν στη μορφή θειικού οξέος.

Η παγκόσμια παραγωγή θείου το 2020 ήταν ελαφρώς χαμηλότερη σε σύγκριση με το 2019, όπως παρουσιάζεται στον [πίνακα 1-2](#) λόγω των περιορισμών που προέκυψαν από την πανδημία του COVID-19, αλλά η παραγωγή ενδέχεται να αυξηθεί σταθερά στο άμεσο μέλλον. Νέες απαιτήσεις για θείο που σχετίζονται με εγχειρήματα φωσφορικών λιπασμάτων αναμένονται κυρίως στην Αφρική, αλλά η ζήτηση για το θείο θα αυξηθεί και στην Ασία και στην ανατολική Ευρώπη.

Μια σημαντική αλλαγή για το 2020 ήταν η εφαρμογή νέων διεθνών προτύπων που περιορίζουν τις εκπομπές διοξειδίου του θείου από ωκεάνια πλοία από την 1η Ιανουαρίου του 2020. Το παγκόσμιο όριο περιεκτικότητας θείου των καυσίμων των πλοίων μειώθηκε στο 0,5% από 3,5%, το οποίο ενδέχεται να οδηγήσει σε αυξημένη ανάκτηση θείου από καύσιμα στη βόρεια Αμερική, την Ασία και την Ευρώπη.

Το 2020, οι συμβατικές τιμές θείου στην Τάμπα της Φλόριντα ξεκίνησαν περίπου στα 46 δολάρια ανά τόνο, με την τιμή να μειώνεται στα 36 δολάρια στα μέσα του Απριλίου και στη συνέχεια να αυξάνεται στα 58 δολάρια έως τα τέλη του Σεπτεμβρίου. Στο τέταρτο τρίμηνο του 2020 η τιμή άγγιξε τα 69 δολάρια, γεγονός που οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα του θείου λόγω της περιορισμένης παραγωγής του από τη διύλιση φυσικού αερίου και αργού πετρελαίου. Τα τελευταία χρόνια, η τιμή του έχει γίνει ασταθής λόγω της μεταβλητότητας της ζήτησής του.



Πίνακας 1-2 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα θείου (U.S. Geological Survey, 2021)

**World Production and Reserves:**

	Production—All forms		Reserves <sup>3</sup>
	2019	2020 <sup>e</sup>	
United States	8,710	8,100	Reserves of sulfur in crude oil, natural gas, and sulfide ores are large. Because most sulfur production is a result of the processing of fossil fuels, supplies are expected to be adequate for the foreseeable future. Because petroleum and sulfide ores can be processed long distances from where they are produced, sulfur production may not be in the country to which the reserves were attributed. For instance, sulfur from Saudi Arabian oil may be recovered at refineries in the United States.
Australia	900	900	
Brazil	500	500	
Canada	6,940	6,300	
Chile	1,500	1,500	
China <sup>4</sup>	17,500	17,000	
Finland	766	770	
Germany	670	670	
India	3,600	3,600	
Iran	2,200	2,200	
Italy	550	550	
Japan	3,400	3,400	
Kazakhstan	3,500	3,500	
Korea, Republic of	3,080	3,100	
Kuwait	850	850	
Netherlands	510	510	
Poland	1,190	1,200	
Qatar	1,800	1,800	
Russia	7,560	7,500	
Saudi Arabia	6,500	6,500	
United Arab Emirates	3,300	3,300	
Other countries	4,500	4,300	
World total (rounded)	80,000	78,000	

Πηγές στοιχειακού θείου σε εμπορικές και ηφαιστειακές αποθέσεις και θείο που σχετίζεται με φυσικό αέριο, πετρέλαιο, ασφαλτούχες άμμους και μεταλλικά σουλφίδια, αθροίζουν τους περίπου 5 δισεκατομμύρια τόνους. Το θείο σε γύψους και ανυδρίτες είναι σχεδόν απεριόριστο και 600 δισεκατομμύρια τόνοι θείου περιέχονται σε γαιάνθρακες, σε πετρελαϊκούς σχιστόλιθους και σε σχιστόλιθους που είναι πλούσιοι σε οργανική ύλη. Η παραγωγή από αυτές τις πηγές θα απαιτούσε την ανάπτυξη μεθόδων απόσπασης χαμηλού κόστους. Ο εγχώριος πόρος θείου είναι περίπου το ένα πέμπτο του παγκοσμίου συνόλου.

**Ανακύκλωση:**

Γενικά, 2,5 - 5 εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιημένου θειικού οξέος ανακτώνται από τη διύλιση πετρελαίου και τις χημικές διεργασίες κάθε χρόνο.

**Υποκατάστατα:**

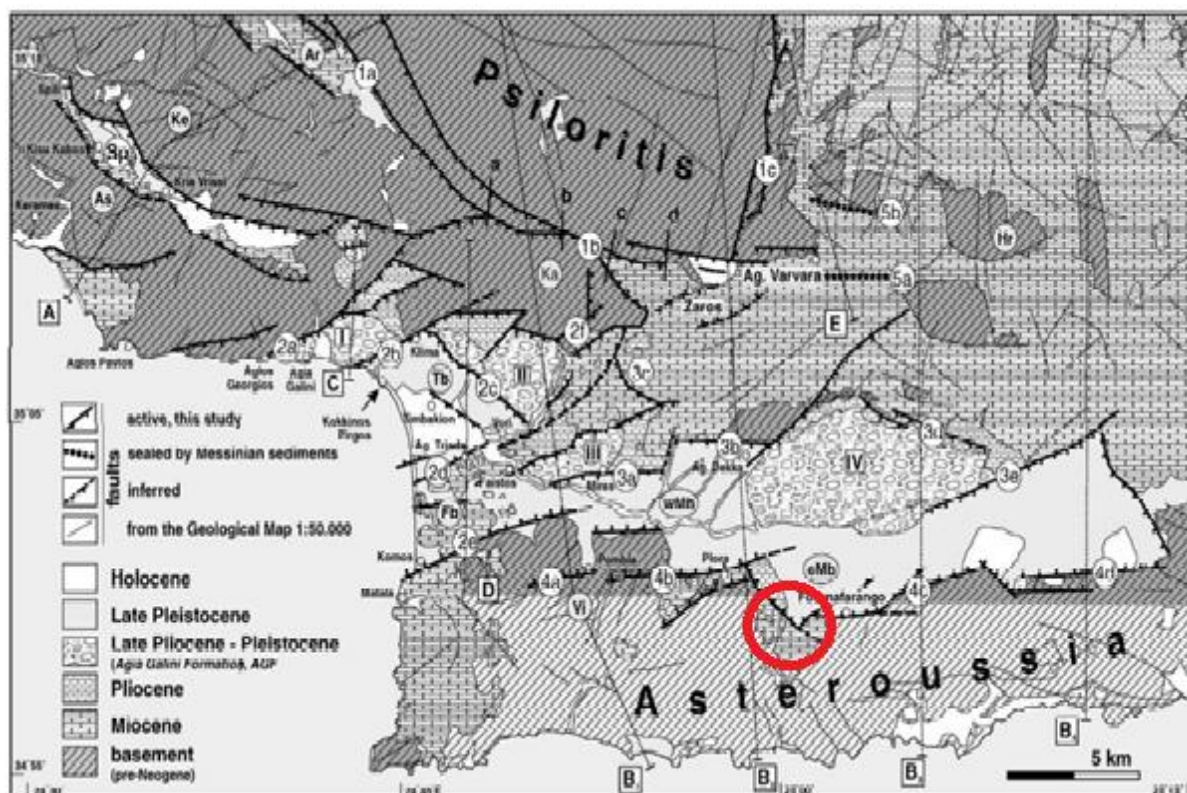
Τα υποκατάστατα του θείου επί του παρόντος ή τα αναμενόμενα επίπεδα τιμών τους δεν είναι ικανοποιητικά. Κάποια οξέα σε ορισμένες εφαρμογές μπορούν να αντικαταστήσουν το θειικό οξύ αλλά συνήθως με υψηλότερο κόστος.

---

## Κεφάλαιο 2: Γεωλογία

### 2.1 Η νήσος Κρήτη

Η Κρήτη αποτελεί το μεγαλύτερο νησί του ελλαδικού χώρου και βρίσκεται νότια του Αιγαίου πελάγους. Είναι μια χερσαία περιοχή με διεύθυνση τη Α-Δ με το Κρητικό πέλαγος να περιβάλλει και να βρέχει τις βόρειες ακτές του νησιού και το Λιβυκό πέλαγος να βρέχει τις νότιες. Σύμφωνα με τον Μανούτσογλου et. al. (2017), η νήσος συγκροτείται από την κατώτερη τεκτονική ενότητα, αποτελούμενη από ένα αυτόχθονο έως παραυτόχθονο σύστημα πετρωμάτων που περιλαμβάνει την μεταμορφωμένη ομάδα των Πλακώδων Ασβεστόλιθων. Με τεκτονική επαφή υπέρκειται ένα αλλόχθονο σύστημα με τη μορφή αλληπάληλων τεκτονικών καλυμμάτων αλπικών ενοτήτων, τα οποία είναι (από το υποκείμενο προς το υπερκείμενο): ενότητα Τρυπαλίου, ενότητα Φυλλιτών - Χαλαζιτών, ενότητα Τρίπολης, ενότητα Ωλονού - Πίνδου και πάνω από αυτές, η ονομαζόμενη "Ανώτατη Ενότητα". Αυτή είναι ένα πολύμεικτο τεκτονικό σύμπλεγμα που αποτελείται από τα εξής καλύμματα (από το υπερκείμενο προς το υποκείμενο): Οφειολιθικό κάλυμμα, κάλυμμα Αστερουσίων, κάλυμμα Βάτου και κάλυμμα Άρβης. Πάνω από τους Αλπικούς σχηματισμούς βρίσκονται πετρώματα του Νεογενούς. Τέλος, επάνω στους σχηματισμούς του Νεογενούς ή απευθείας στο προνεογενές υπόβαθρο υπέρκεινται ασύμφωνα τα Τεταρτογενή ιζήματα. Η κάθε τεκτονική ενότητα θα αναλυθεί περαιτέρω στα κεφάλαια που ακολουθούν. Στον χάρτη της [εικόνας 2-1](#) που ακολουθεί παρουσιάζεται η γεωλογία του μεγαλύτερου τμήματος της λεκάνης της Μεσαράς και απεικονίζεται η περιοχή μελέτης.



Εικόνα 2-1 Γεωλογικός χάρτης του μεγαλύτερου τμήματος της λεκάνης της Μεσαράς και οι θέσεις αντιπροσωπευτικών γεωλογικών τομών (κατά Peterek & Schwarze, 2004). Με κόκκινο συμβολίζεται η περιοχή μελέτης.

### 2.1.1 Αυτόχθονη σειρά

Αποτελείται από μια ακολουθία μεταμορφωμένων πετρωμάτων που είναι γνωστά στη βιβλιογραφία ως «Πλακώδεις ασβεστόλιθοι» με ηλικία από το Άνω Πέρμιο έως το Ολιγόκαινο και χαρακτηρίζεται από την λεπτοστρωματώδη ανάπτυξη ισχυρά ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων - μαρμάρων στους οποίους παρεμβάλλονται πυριτόλιθοι με μορφή λεπτών στρώσεων, κονδύλων ή φακών, σχιστόλιθους κυρίως πυριτικούς που βρίσκονται με μορφή ένστροφης στη βάση των πλακωδών κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και παχυστρωματώδεις ασβεστολίθους έως μάρμαρα και δολομίτες. (Κριτσωτάκης, 2009, κεφ. 4 σελ. 3)

### 2.1.2 Αλλόχθονες σειρές

Σύμφωνα με τον Κριτσωτάκη (2009, κεφ. 4, σελ. 5), το αλλόχθονο σύστημα αποτελείται από τα εξής τεκτονικά καλύμματα:

Τεκτονικό κάλυμμα Ομαλού – Τριπαλίου

---

Αποτελεί το κατώτερο τεκτονικό κάλυμμα του νησιού και είναι επωθημένο επάνω στην αυτόχθονη σειρά που αναφέρθηκε προηγουμένως. Αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους έως μάρμαρα, δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, ραουβάκες και ανθρακικά κροκαλολατυποπαγή, με το πάχος του φτάνει κατά τόπους τα 400μ. Η ενότητα χαρακτηρίζεται από μια ισχυρότατη τεκτονική καταπόνηση με αποτέλεσμα τον έντονο κατακερματισμό της.

#### Τεκτονικό κάλυμμα Φυλλιτών – Χαλαζιτών

Αποτελείται από φυλλίτες, μεταψαμμίτες, χαλαζίτες, σχιστόλιθους και κροκαλοπαγή διαφόρων συστάσεων. Η μεταμόρφωση έγινε σε συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής έως μέσης θερμοκρασίας HP/LT. Συχνά παρεμβάλλονται κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, δολομίτες, γύψοι και εναλλαγές μαρμάρων και φυλλιτών. Οι εναλλαγές αυτές έχουν ιδιαίτερη υδρογεωλογική σημασία, καθώς οι φυλλίτες χαλαζίτες είναι αδιαπέρατοι και διαμορφώνουν επιμέρους υδρογεωλογικές λεκάνες είτε ως υπόβαθρο τών ανθρακικών πετρωμάτων της ζώνης Τρίπολης είτε παρεμποδίζοντας την πλευρική διακίνηση υπογείων νερών άλλων ανθρακικών ενοτήτων.

#### Τεκτονικό κάλυμμα ζώνης Τρίπολης

Συναντάται είτε απευθείας επωθημένο στους πλακώδεις ασβεστόλιθους του αυτόχθονου συστήματος ή στα υπολείμματα της φυλλιτικής – χαλαζιτικής ζώνης, παρουσιάζοντας ως αποτέλεσμα έντονο κατακερματισμό στη βάση του. Περιλαμβάνει τους σχηματισμούς φλύσχη ηλικίας Ηώκαινου έως Ολιγόκαινου, με πάχος που φτάνει κατά τόπους τα 100m, τα ανθρακικά Τρίπολης ηλικίας από το Τριαδικό έως το Ηώκαινο τα οποία φτάνουν μεγάλο πάχος και εξαιτίας της θέσης τους ως υπερκείμενοι των φυλλιτών, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των υδρογεωλογικών λεκάνων της Κρήτης και τέλος τα ραβδούχα στρώματα με ηλικία Τριαδικού.

#### Τεκτονικό κάλυμμα ζώνης Πίνδου

Συναντάται με μικρές ανθρακικές εμφανίσεις και μεγαλύτερα αναπτύγματα φλύσχη, κυρίως επωθημένη πάνω στη σειρά Τρίπολης. Τοπικά συναντάται επωθημένη και πάνω στους φυλλίτες. Ο φλύσχη αποτελείται από ψαμμίτες, ασβεστολιθικούς ψαμμίτες και ιλύολιθους. Αναπτύσσεται σε μεγάλη έκταση κυρίως στις νότιες παρυφές του Ψηλορείτη. Οι ασβεστόλιθοι είναι πλακώδεις, κυρίως μικριτικοί με κονδύλους, ενστρώσεις πυριτόλιθων και λεπτές ενστρώσεις αργιλικών σχιστολίθων ερυθρού και πράσινου χρώματος. Το χρώμα στα

ανώτερα μέλη είναι λευκότεφρο και σκουραίνει όσο αυξάνεται το βάθος έως τεφρόμαυρο. Το πάχος του φτάνει τα 100 m.

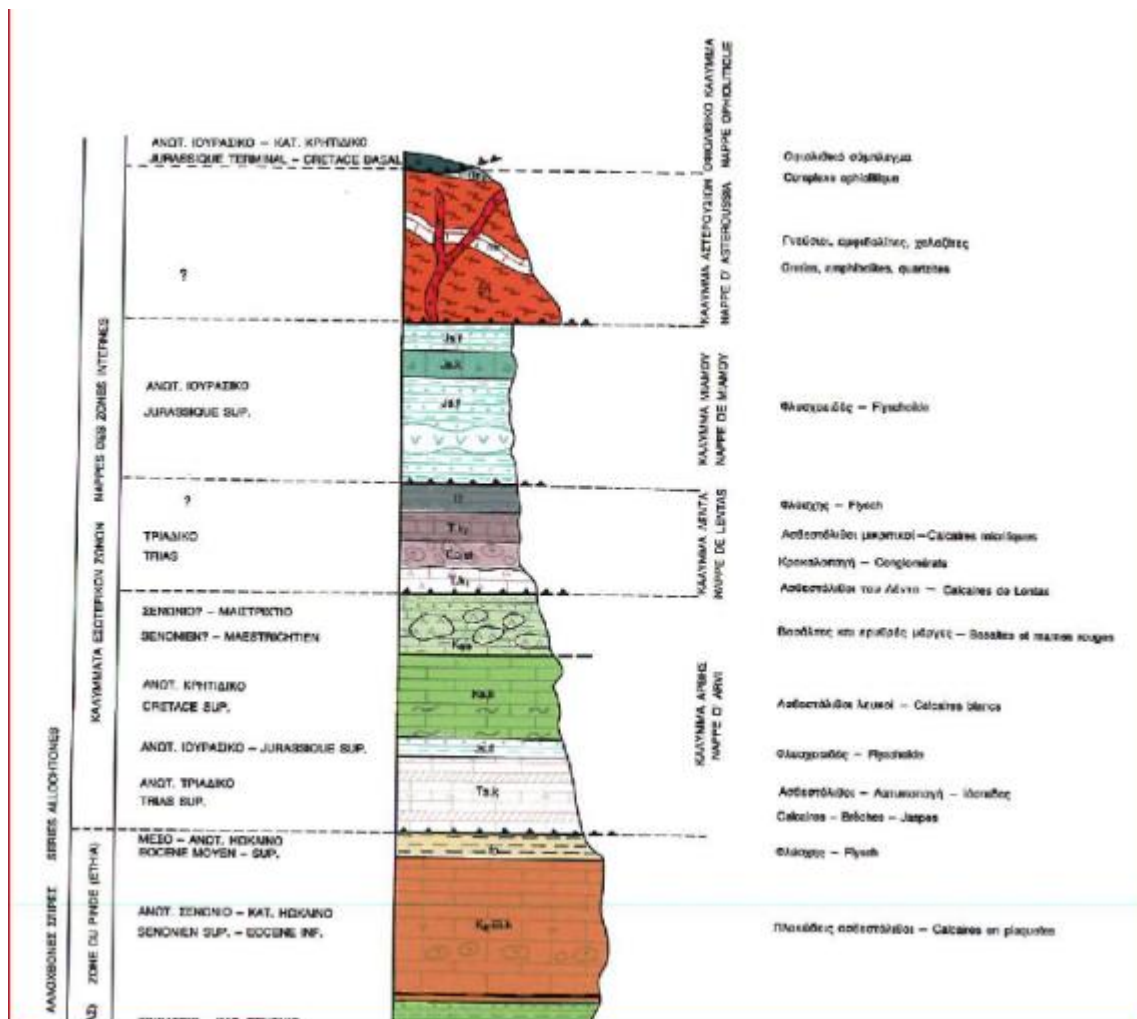
#### Τεκτονικά καλύμματα εσωτερικών ζωνών

Η ενότητα αυτή αποτελεί ένα σύνθετο τεκτονικό κάλυμμα με μεγάλη ποικιλία λιθολογικών σχηματισμών διαφόρου ηλικίας. Συμμετέχουν οφιόλιθοι, μεταμορφωμένα πετρώματα, ανθρακικά πετρώματα, φλυσχοειδή ιζήματα, γρανίτες κ.α. Στον [πίνακα 2-1](#) και στην [εικόνα 2-2](#) παρουσιάζονται οι υποενότητες στις οποίες χωρίζεται η ενότητα αυτή καθώς και οι λιθολογικοί σχηματισμοί που συναντώνται σε κάθε μία:

*Πίνακας 2-1 Υποενότητες του τεκτονικού καλύμματος εσωτερικών ζωνών και η λιθολογική τους σύσταση*

<u>Υποενότητα</u>	<u>Λιθολογικό Περιεχόμενο</u>
Τεκτονικό Οφιολιθικό Κάλυμμα	<ul style="list-style-type: none"><li>• Οφιόλιθοι</li><li>• Σερπεντινίτες</li><li>• Περιδοτίτες</li><li>• Διαβάσες</li><li>• Διορίτες</li><li>• Αμφιβολίτες</li><li>• Οφιολιθικό melange (πολύμεικτος έντονα τεκτονισμένος σχηματισμός που περιλαμβάνει οφιολιθικά σώματα, μάρμαρα και γνευσιοσχιστόλιθους)</li><li>• Εναλλαγές πολύχρωμων λεπτοστρωματωδών ασβεστολίθων, μαργών, πηλίων και ψαμμιτών (Α. Ιουρασικό - Κ. Κρητιδικό)</li></ul>
Κάλυμμα Αστερουσίων	<ul style="list-style-type: none"><li>• Γνεύσιοι</li><li>• Αμφιβολίτες</li><li>• Σχιστόλιθοι</li><li>• Χαλαζίτες</li><li>• Συχνά παρεμβάλλονται ενδιαστρώσεις μαρμάρων και σιπολινών</li></ul>
Κάλυμμα Βάτου	<ul style="list-style-type: none"><li>• Οφιόλιθοι (Α. Ιουρασικό - Κ. Κρητιδικό)</li><li>• Σχιστόλιθοι Βάτου</li><li>• Έναλλαγές τεφρών μαργών και παγκών ψαμμιτικών</li></ul>

	<p>ασβεστολίθων (Ιουρασικό)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Μετα-ιζήματα (Α.Πέρμιο - Ιουρασικό) <ul style="list-style-type: none"> <li>ο Αμφιβολίτες</li> <li>ο Μικρολατυποπαγή</li> <li>ο Ραδιολαρίτες</li> <li>ο Ασβεστόλιθοι</li> <li>ο Χαλαζίτες</li> </ul> </li> </ul>
Κάλυμμα Μιαμού	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Φλύσχης με ενστρώσεις λατυποπαγών ασβεστολίθων</li> <li>• Λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι</li> </ul>
Σειρά Λέντα	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ψαμμιτοπηλινικός Φλύσχης</li> <li>• Μικριτικοί ασβεστόλιθοι</li> <li>• Κροκαλοπαγή</li> <li>• Ψαμμίτες (Τριαδικό)</li> </ul>
Κάλυμμα Άρβης	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι</li> <li>• Ιλυόλιθοι με διαβάσεις</li> <li>• Λευκοί ασβεστόλιθοι (στη βάση του σχηματισμού)</li> <li>• Φλύσχοειδή σειρά που περιλαμβάνει ασβεστολιθικούς φακούς</li> <li>• Μικριτικοί ασβεστόλιθοι</li> <li>• Ενδοκλαστικά λατυποπαγή</li> <li>• Γρανιτικές διεισδύσεις <ul style="list-style-type: none"> <li>ο Γρανίτες</li> <li>ο Γρανοδιορίτες</li> </ul> </li> </ul>



Εικόνα 2-2 Τεκτονική στήλη εσωτερικών ζωνών (Φύλλο Αντισκάρι ΙΓΜΕ, 1985)

### 2.1.3 Νεογενείς Σχηματισμοί

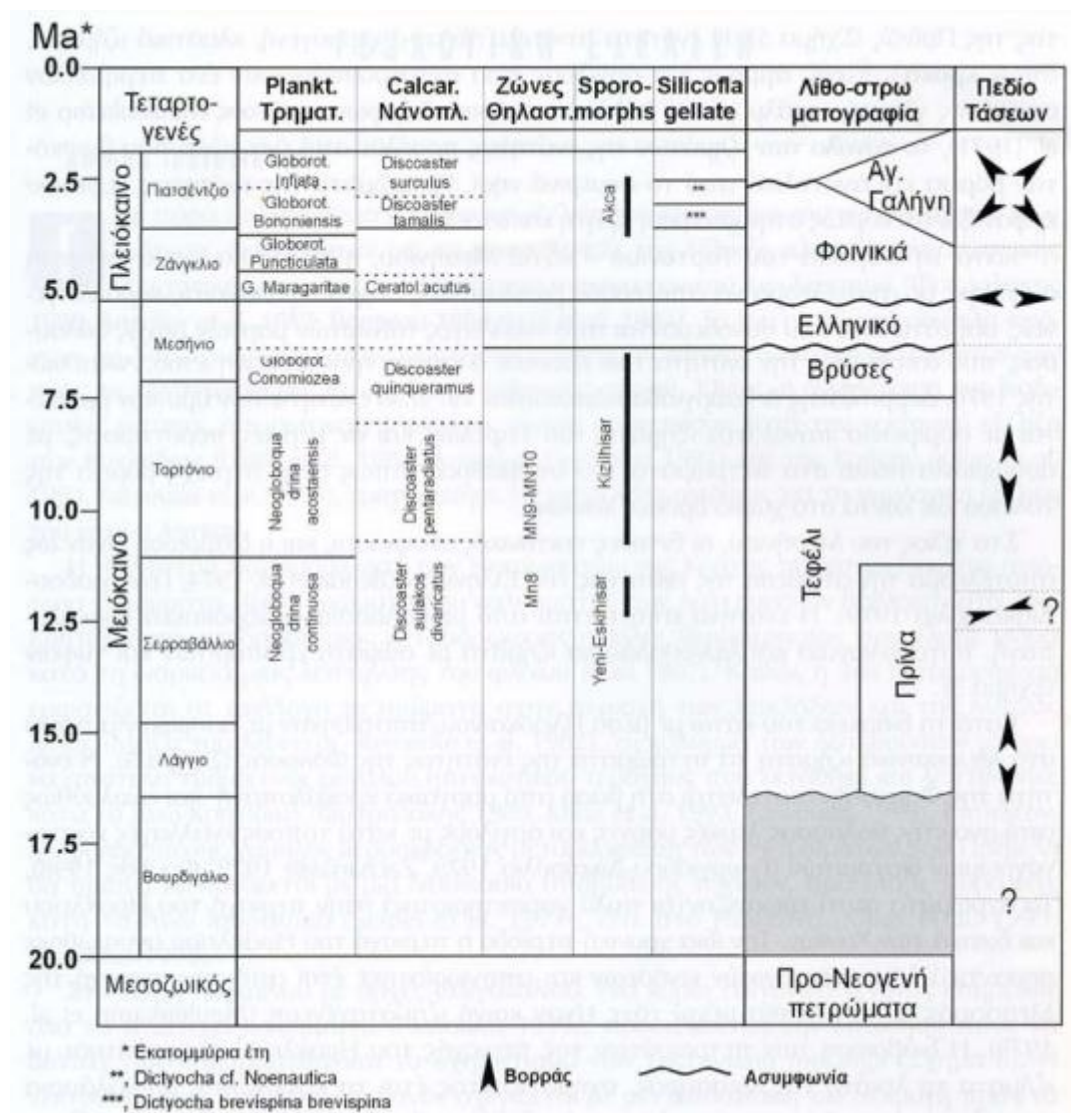
Σύμφωνα με τον Κριτσωτάκη (2009, κεφ. 4, σελ. 10), κατά το κατώτερο Μειόκαινο και μετά τις επωθήσεις των ενοτήτων πάνω στην αυτόχθονη σειρά, μεγάλα ρήγματα που σχηματίστηκαν λόγω πεδίων τάσεων οδήγησαν στη δημιουργία βυθισμάτων στα οποία αποτέθηκαν υλικά της διάβρωσης των αναδυθέντων πετρωμάτων, με τις νεογενείς λεκάνες Ηρακλείου – Μεσαράς, Ιεράπετρας Καλού Χωριού, του βόρειου τμήματος του ν. Ρεθύμνου και Χανίων, Σητείας και άλλες μικρότερες να σχηματίζονται (εικόνα 2-3). Τα ιζήματα του νεογενούς επικάθονται ασύμφωνα στους αλπικούς σχηματισμούς, αποτελούνται από ιζήματα χερσαίας, ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας φάσης, έχουν ποικίλες ηλικίες και λιθολογία και ονομάζονται βάση της θέσης εμφάνισής τους.



## Πλειοκαινικές αποθέσεις

### Σχηματισμός Φοινικιάς

Αποτελείται κυρίως από μάργες με παρεμβολές αργίλων και άμμων, κροκαλοπαγή και ασβεστόλιθους. Η βάση του συνίσταται από ένα μαργαϊκό λατυποπαγές με λευκές μάργες, ασβεστόλιθους και στους ανώτερους σχηματισμούς παρεμβάλλονται στρώματα γύψων ικανού πάχους.



Εικόνα 2-3 Τεκτονο- στρωματογραφικός πίνακας των νεογενών και Τεταρτογενών ιζημάτων της κεντρικής Κρήτης (Φασουλός, 2000)



---

## **Μειοκαινικές αποθέσεις**

### **Σχηματισμός Αγίας Βαρβάρας**

Αποτελείται από βιοκλαστικούς τοπικά κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, ολισθόλιθους, ασβεστόλιθους και μάργες με παρεμβολές γύψων με ηλικία ανώτερο Μειόκαινο, Ανώτερο Τορτόνιο – Μεσσήνιο. Στο ανώτερό του τμήμα απαντούν ασβεστολιθικοί ψαμμίτες και κροκαλοπαγή.

### **Σχηματισμός Αμπελούζου**

Τορτόνιοι σχηματισμοί αποτελούμενοι από ακανόνιστες εναλλαγές από θαλάσσια υφάλμυρα και ποτάμια κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, ιλυόλιθους, τεφροκύανες μάργες, αργίλων και λιγνιτών.

### **Σχηματισμός Ηλία**

Μέσο - ανώτερο Μειόκαινο. Λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή, αποτελούμενα κυρίως από λατύπες και κροκάλες.

### **Σχηματισμός Σχοινιά**

Ανώτερο - Σερραβάλιοι σχηματισμοί αποτελούμενοι από γενικά καλά στρωμένες σκούρες τεφρές ή πρασινοκύανες θαλάσσιες άργιλοι και ιλυώδης άργιλοι με παρεμβολές ψαμμιτών.

### **Σχηματισμός Βιάννου**

Μέσο - Μειοκαινικοί σχηματισμοί αποτελούμενοι από ποταμολιμναίες σκούρες στρωματώδεις αργίλους και ιλυώδης αργίλους, τοπικά λιγνιτοφόρους, με ενδιαστρώσεις ασβεστολίθων και ψαμμιτών. Συμμετέχουν και παρεμβολές πολύμικτων κροκαλοπαγών κυρίως στο κατώτερα τμήματα του σχηματισμού.

## **Πλειο-πλειστοκαινικοί Σχηματισμοί**

### **Σχηματισμός Αγίας Γαλήνης**

Αποτελείται από ποτάμια και λιμναία ερυθρά κροκαλοπαγή, άμμους και αργίλους με παρεμβολές λιμναίων μαργαϊκών ασβεστόλιθων.

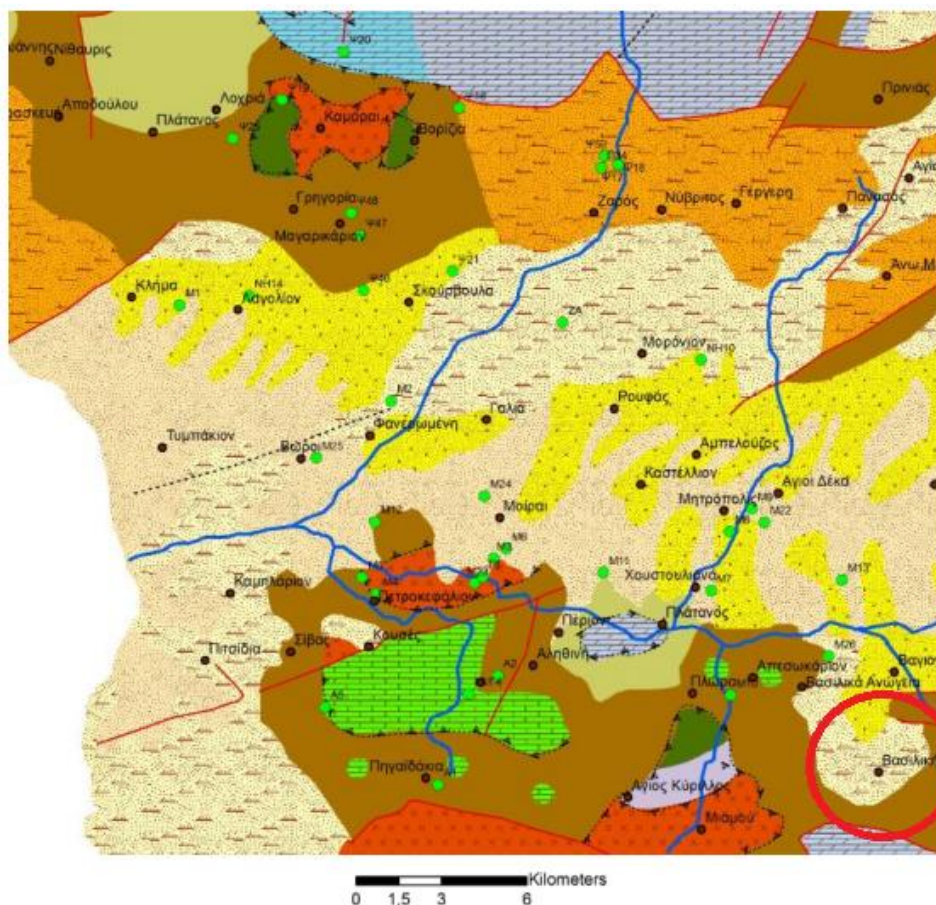
### **Τεταρτογενείς Σχηματισμοί**

---

Ιζήματα που βρίσκονται επωθημένα τόσο στους σχηματισμούς του αλπικού υπόβαθρου όσο και στις νεογενείς αποθέσεις και συνίστανται από ασύνδετα έως ελαφρά συγκολλημένα υλικά που περιλαμβάνουν άμμους, κροκάλες, άργιλους και χαλίκια.

## **2.2 Γεωλογία της Μεσαράς**

Η λεκάνη της Μεσαράς αποτελεί το νότιο τμήμα της λεκάνης του Ηρακλείου και αποτελείται από μια τεκτονική τάφρο, οριζόμενη από τις ρηξιγενείς ζώνες Μαλεβυζίου – Καμαρών – Γέργερης στα δυτικά, από τα ρήγματα Καστελίου – Χερσονήσου – Γενιάκου στα ανατολικά και των Αστερουσίων όρεων στα νότια (Κριτσωτάκης, 2009, κεφ. 4, σελ. 18). Στον χάρτη της [εικόνας 2-5](#) παρουσιάζεται η γεωλογία της πεδιάδας της μεσσαράς:



Εικόνα 2-4 Γεωλογικός χάρτης και υπόμνημα της Δυτικής και Νότιας Μεσσαράς (Παρασκάκη, 2014). Με τον κόκκινο κύκλο παρουσιάζεται η περιοχή μελέτης

Η λεκάνη μπορεί να διαιρεθεί σε δύο τεκτονικές ενότητες. Η πρώτη περιλαμβάνει τους τεταρτογενείς και νεογενείς σχηματισμούς της λεκάνης της Μεσσαράς και η δεύτερη

---

τους προνεογενείς σχηματισμούς των οροσειρών του Ψηλορείτη, της Δίκτης και των Αστερουσίων όρων, οι οποίες καταλαμβάνουν τα όρια της Λεκάνης.

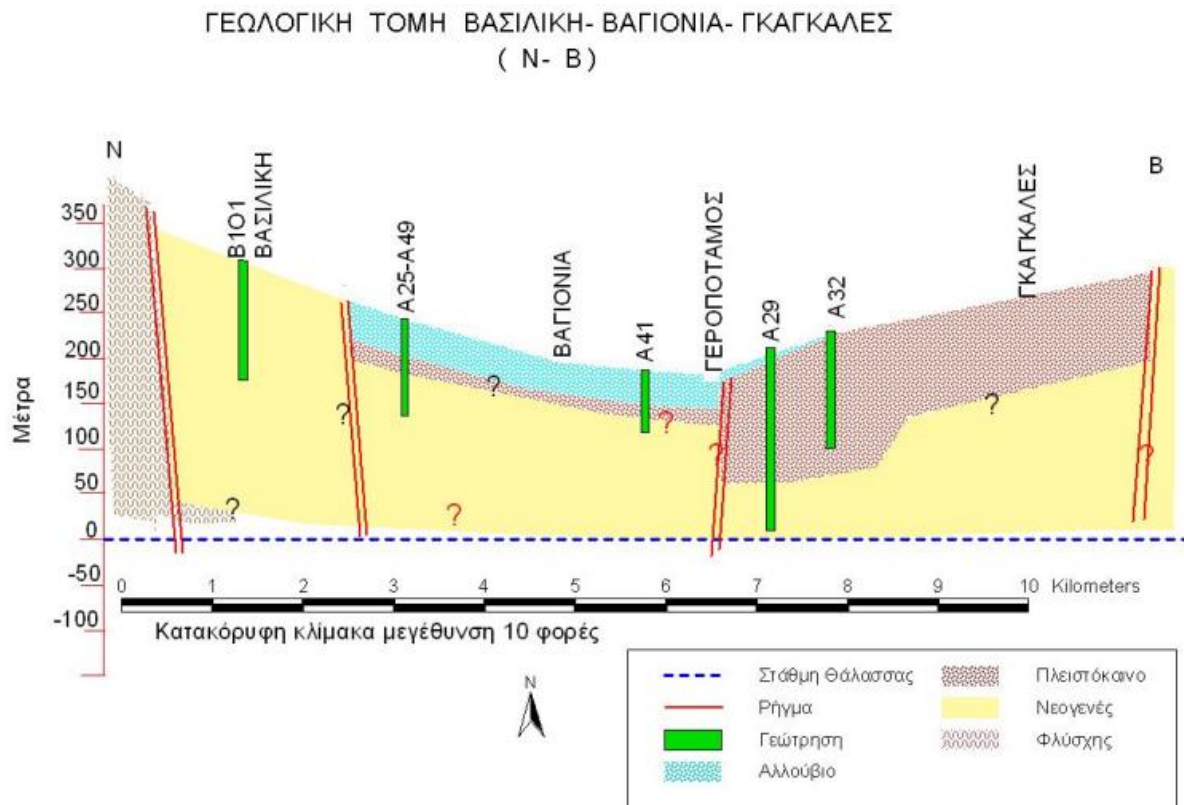
Η γεωλογική δομή της Μεσαράς αποτελείται από τις παρακάτω στρωματογραφικές και τεκτονικές ενότητες σχηματισμών (με σειρά ηλικίας από το νεότερο στον παλαιότερο):

- Ολόκαινο
  - Αλλουβιακές αποθέσεις (προϊόντα αποσάρθρωσης που καλύπτουν μικρές εσωτερικές λεκάνες και κοίτες ρεμάτων)
  - Κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα (αναπτύσσονται κυρίως στις παρυφές των Αστερουσίων, κυρίως στα χωριά Χάρακας, Ροτάσι, Μεσοχωριό και Γέργερη)
- Πλειοστόκαινο – Ολόκαινο
  - Κροκαλοπαγή ποταμολιμναίας προέλευσης
  - Άμμοι
  - Υλιόλιθοι
  - Αργιλικά στρώματα από μεταφερμένα υλικά σχηματισμού Αγίας Γαλήνης, καλύπτουν το κεντρικό πεδινό τμήμα της λεκάνης της Μεσσαράς
- Ανώτερο Πλειόκαινο – Πλειοστόκαινο
  - Σχηματισμός Αγίας Γαλήνης και εμφανίζεται κυρίως στην ευρύτερη περιοχή του Ασημίου, Γκαγκάλων, Αγίων Δέκα, Μοιρών και Καλυβιανής.
- Νεογενές
  - Κατώτερο Πλειόκαινο: Σχηματισμός Φοινικιάς σε μια επιμήκη ζώνη βόρεια του Ασημίου – Γκαγκαλών, ΒΑ των Μοιρών, ΒΑ της Φανερωμένης και ΝΑ των Βασιλικών Ανωγείων
  - Ανώτερο Τορτόνιο – Μεσσήνιο: Σχηματισμός Αγίας Βαρβάρας με μεγάλες εμφανίσεις στην περιοχή της Γαλιάς, στο Μορόνι, στα Άνω Μούλια και λιγότερο στην περιοχή της Φαιστού, στο Καστέλι και στα Άνω Άκρα. Μικρές εμφανίσεις γύψων στην περιοχή βόρεια του Αμπελούζου και στο Καστέλι.
  - Τορτόνιο: Σχηματισμός Αμπελούζου με μεγάλη ανάπτυξη στις περιοχές Ζαρός, Πανασός, Κάτω Μούλια, Καστέλι, Λιγόρτυνος.
  - Ανώτερο Σερβάλιο: Σχηματισμός Σκινιά με μικρές εμφανίσεις στον οικισμό Βοριά
  - Μέσο Μειόκαινο: Σχηματισμός Βιάννου στην περιοχή του Μεταξοχωρίου
- Προνεογενείς σχηματισμοί

- 
- ο Νότιο τμήμα της λεκάνης της Μεσαράς: Στα Αστερούσια όρη. Αποτελείται από Μεσοζωικά πετρώματα με κύριους σχηματισμούς το φλύσχη και τα ανθρακικά της ζώνης Τρίπολης. Επίσης υπάρχουν μικρές επιφανειακές εμφανίσεις ασβεστολίθων της ζώνης Πίνδου.
  - ο Βορειοδυτικό τμήμα της λεκάνης της Μεσαράς: Στα όρη Ψηλορείτης. Αποτελείται από μεσοζωικά πετρώματα της ενότητας Τρίπολης (ασβεστόλιθοι και φλύσχης), πετρώματα της ενότητας Φυλλιτών – Χαλαζιτών και πετρώματα του αυτόχθονου συστήματος.

### **2.2.1 Γεωλογική τομή Βασιλική – Βαγιονιά - Γκαγκάλες**

Στην [εικόνα 2-6](#) δίνεται η γεωλογική τομή Βασιλική – Βαγιονιά - Γκαγκάλες, της λεκάνης της Βαγιονιάς, με κατεύθυνση (B-N). Σύμφωνα με τον Κριτσωτάκη (2009), «τα δεδομένα των λιθολογικών τομών των γεωτρήσεων δείχνουν ότι η λεκάνη της Βαγιονιάς, κατά τη διεύθυνση B-N, δομείται από διάφορα ρηξιτεμάχη τα οποία εμφανίζουν μια βαθμιαία βύθιση προς το βόρειο τμήμα της λεκάνης. Νότια απαντά ο σχηματισμός του Φλύσχη ενώ βόρεια οι νεογενείς σχηματισμοί (Πλειόκαινο) που αποτελούν τα όρια της λεκάνης. Η επιφανειακή εξάπλωση των αλλουβιακών σχηματισμών είναι πολύ μικρή συγκριτικά με τη λεκάνη των Μοιρών και του Χάρακα και οριοθετείτε στο ρηξιτέμαχος νότια του Γεροποτάμου. Επίσης και το πάχος των αλλουβιακών είναι μικρό, της τάξης των 30 m - 50 m. Το πάχος των πλειστοκαινικών σχηματισμών στο ρηξιτέμαχος νότια του Γεροποτάμου είναι πολύ μικρό (10 m - 20 m) ενώ στο βόρειο ρηξιτέμαχος, όπου εμφανίζονται επιφανειακά, το πάχος τους είναι συγκριτικά μεγάλο της τάξης των 100 m - 170 m.»



Εικόνα 2-5 Γεωλογική τομή Βασιλική-Βαγιονιά- Γκαγκάλες (B-N), (Κριτσωτάκης 2009)

## 2.3 Υδρογεωλογικές συνθήκες της Κρήτης

Η νήσος Κρήτη έχει χωριστεί σε τρεις κύριες υδρογεωλογικές ενότητες βάση των υδρογεωλογικών συνθηκών που επικρατούν, οι οποίες καθορίζονται από τις αντίστοιχες γεωλογικές, τεκτονικές και μορφολογικές της συνθήκες, καθώς η στρωματογραφία της παίζει άμεσο ρόλο στη διαμόρφωση των υδρογεωλογικών λεκάνων. Οι ενότητες είναι: α) των καρστικών (ανθρακικών) συστημάτων, β) των πορώδων σχηματισμών και γ) των αδιαπέρατων πετρωμάτων (Περλέρος κα 2003).

### 2.3.1 Υδρολιθική ταξινόμηση γεωλογικών σχηματισμών

Οι διάφοροι σχηματισμοί ταξινομούνται με βάση την υδροπερατότητα τους (K) και τη γεωλογία. Ανάλογα με τις τιμές υδροπερατότητας, ταξινομούνται ως εξής:

- Υψηλής υδροπερατότητας όταν  $K > 1 \cdot 10^{-2}$  m/s
- Μέτριας υδροπερατότητας όταν  $1 \cdot 10^{-2} > K > 1 \cdot 10^{-6}$  m/s
- Μικρής υδροπερατότητας όταν  $1 \cdot 10^{-6} > K > 1 \cdot 10^{-9}$  m/s
- Πρακτικά στεγανοί σχηματισμοί όταν  $K < 1 \cdot 10^{-9}$  m/s

Στον [πίνακα 2-2](#) δίνονται οι συχνότερες μέσες τιμές και το εύρος διακύμανσης της υδροπερατότητας διαφόρων πετρωμάτων ενώ στον [πίνακα 2-3](#) παρουσιάζονται οι συντελεστές κατείσδυσης των υδρογεωλογικών ενοτήτων της νήσου Κρήτης:

Hydraulic conductivity [m · s <sup>-1</sup> ]	Rocktype		
	unconsolidated rocks	hard sedimentary rocks	igneous and metamorphic rocks
1		<i>karstified</i>	
10 <sup>-1</sup>	gravel		lava
10 <sup>-2</sup>	coarse		
10 <sup>-3</sup>	sand	limestone	
10 <sup>-4</sup>			
10 <sup>-5</sup>	<i>fine</i> loess		<i>fissured</i>
10 <sup>-6</sup>	silt	<i>fissured</i>	
10 <sup>-7</sup>			
10 <sup>-8</sup>	moraine,	<i>compact</i>	
10 <sup>-9</sup>	clayey drift deposits		basalt
10 <sup>-10</sup>			granite, gneiss metamorphic rocks
10 <sup>-11</sup>	clay	slate	
10 <sup>-12</sup>		shale	
10 <sup>-13</sup>			<i>compact</i>

Πίνακας 2-2 Εύρος τιμών υδροπερατότητας διαφόρων πετρωμάτων (Struckmeier & Margat 1995)

---

Οι γεωολογικοί σχηματισμοί που συναντώνται στη λεκάνη της Μεσαράς ταξινομήθηκαν βάση την υδρολιθολογική του συμπεριφορά στις εξής κατηγορίες (Περλέρους, 2004):

### **Καρστικοί σχηματισμοί**

Οι υψηλοί έως μέτριας υδροπερατότητας σχηματισμοί περιλαμβάνουν τους ασβεστόλιθους, δολομίτες, κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, τα μάρμαρα υψηλής έως μέτριας υδροπερατότητας και τους έντονα καρστικοποιημένους ανθρακικούς σχηματισμούς της ζώνης Τρίπολης. Εδώ αναπτύσσονται υψηλού δυναμικού υπόγειοι υδροφορείς που εκφορτίζονται μέσω μεγάλων καρστικών πηγών.

Οι μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας σχηματισμοί περιλαμβάνουν τους ασβεστόλιθους της ζώνης Πίνδου, τους κρυσταλλικούς πλακώδεις ασβεστόλιθους της Ιονίου ζώνης και μικρότερες ανθρακικές εμφανίσεις των καλυμμάτων των εσωτερικών ζωνών. Σε αυτούς τους σχηματισμούς, το νερό που κυκλοφορεί ελέγχεται από παρεμβολές πυριτόλιθων, αργιλικών σχιστόλιθων και κερατόλιθων ενώ αναπτύσσονται μέσου έως μικρού δυναμικού υδροφορείς. Λόγω έντονου τεκτονισμού τους όταν εμφανίζονται επιφανειακά, τροφοδοτούν σημαντικές καρστικές πηγές.

Οι μέτριας έως υψηλής διαπερατότητας σχηματισμοί περιλαμβάνουν ασβεστολιθικά λατυποκροκαλοπαγή του Μειόκαινου και φιλοξενούν σημαντικές υδροφορίες που εκφορτίζονται μέσω αξιόλογων πηγών.

### **Κοκκώδεις σχηματισμοί**

Οι κοκκώδεις προσχωματικές αποθέσεις κυμαινόμενης υδροπερατότητας περιλαμβάνουν αλλουβιακές αποθέσεις, ποτάμεις και θαλάσσιες αναβαθμίδες, τα κροκαλοπαγή ποτάμιας προέλευσης, τα πλευρικά κορήματα και οι κώνοι κορημάτων και φιλοξενούν αξιόλογες φρεάτιες υδροφορίες.

Οι μειοκαινικές και πλειοκαινικές αποθέσεις μέτριας έως μικτής υδροπερατότητας περιλαμβάνουν τα κροκαλοπαγή και τους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους του Νεογενούς. Φιλοξενούν επιμέρους υπόγειες υδροφορίες μέσου έως μικρού δυναμικού.

Οι κοκκώδεις μη προσχωματικές αποθέσεις μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας περιλαμβάνουν τις μάργες του Πλειόκαινου και του Μειόκαινου και τις εναλλαγές μαργών, αργίλων και ψαμμιτών του Νεογενούς. Τοπικά στους σχηματισμούς των νεογενών αναπτύσσεται ασθενής υδροφορία και κατά θέσεις αναπτύσσονται στρώματα γύψου που παρουσιάζουν έντονη υδροφορία.



---

### **Αδιαπέρατοι ρωγμώδεις σχηματισμοί**

Στους πρακτικά αδιαπέρατους σχηματισμούς μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας περιλαμβάνονται οι σχηματισμοί του φλύσχη και τα ελαφρώς μεταμορφωμένα αργιλικά ιζήματα των διαφόρων ζωνών (φλύσχη της ζώνης Πίνδου και Τρίπολης, το σύστημα Φυλλιτών - Χαλαζιτών, η σειρά της ζώνης Τρίπολης και οι εναλλαγές ιλύολιθων - ψαμμιτών του καλύμματος Βάτου). Αναπτύσσονται μικρού έως μέσου δυναμικού υδροφορείς, κυρίως στις ενστρώσεις ψαμμιτών και στις επιφάνειες σχιστότητας.

Στους πρακτικά αδιαπέρατους ή εκλεκτικής κυκλοφορίας σχηματισμούς μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας περιλαμβάνονται οι μαργαϊκοί γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και οφειόλιθοι διαφόρων ζωνών. Λόγω του έντονου κερματισμού και της πετρολογικής τους σύνθεσης, αναπτύσσουν επιμέρους, τοπικού χαρακτήρα υδροφορείς.

### **Γύψοι**

Στο σχηματισμό των γύψων αναπτύσσεται υψηλού δυναμικού υπόγεια υδροφορία εξαιτίας της διάλυσης τους ('ψευδοκαρστ') με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα.

Πίνακας 2-3 Συντελεστές κατείσδυσης υδρογεωλογικών ενοτήτων Ν. Κρήτης (Περλέρους κα 2003)

ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ	ΚΑΤΕΙΣΔΥΣΗ
<b>ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ</b>	
Καρστικοί σχηματισμοί υψηλής έως μέτριας υδροπερατότητας (Κ1)	50% - 55%
Μειοκαινικά ασβεστολιθικά λατυποκροκαλοπαγή, μέτριας έως υψηλής υδροπερατότητας (Κ3)	55%
Καρστικοί σχηματισμοί μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας (Κ2)	40% - 45%
<b>ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ</b>	
Κοκκώδεις προσχωματικές κυρίως αποθέσεις κυμαινόμενης υδροπερατότητας (Ρ1)	20%
Μειοκαινικές και πλειοκαινικές αποθέσεις μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας (Ρ2)	25%
Κοκκώδεις μη προσχωματικές αποθέσεις μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας (Ρ3)	10%
<b>ΑΔΙΑΠΕΡΑΤΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ</b>	
Πρακτικά αδιαπέρατοι σχηματισμοί μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας (Α1)	5%
Πρακτικά αδιαπέρατοι ή εκλεκτικής κυκλοφορίας σχηματισμοί μικρής έως πολύ μικρής διαπερατότητας (Α2)	5% - 8%
<b>ΓΥΨΟΙ (g)</b>	50% - 55%

### 2.3.2 Υδρογεωλογικές συνθήκες της λεκάνης της Μεσαράς

Βάση της προαναφερθείσας ταξινόμησης των γεωλογικών σχηματισμών που απαρτίζουν τη λεκάνη της Μεσαράς, μπορούμε να διαχωρίσουμε τη λεκάνη σε τέσσερις υδρολιθικές ενότητες:

1. Καρστικοί σχηματισμοί που συνίστανται από ανθρακικά πετρώματα των ενοτήτων της Πίνδου, της Τρίπολης και της Αυτόχθονου σειράς. Καταλαμβάνουν τα όρια της λεκάνης. Βόρεια δομούν την οροσειρά της Ίδης και νότια των Αστερουσίων όρεων, εκεί όμως με μικρότερες εμφανίσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό του υπόγειου δυναμικού του καρστικού συστήματος της Ίδης απορρέει βόρεια στην υφάλμυρη πηγή του Αλμυρού Ηρακλείου και ένα μικρό ποσοστό από τις πηγές της Γέργερης με αποδέκτη την υδρολογική λεκάνη του Ληθαίου – Γεροποτάμου και από τις πηγές Ζαρού προς τον υδρολογική λεκάνη Τυμπακίου.
2. Προσχωματικές αποθέσεις που καταλαμβάνουν το κεντρικό πεδινό τμήμα της λεκάνης της Μεσαράς και αποτελούν το σημαντικότερο υδροφορέα της περιοχής. Αποτελούνται από ποταμολιμναίες αλλουβιακές αποθέσεις.

- 
3. Πλειστοκαινικές αποθέσεις που καταλαμβάνουν σημαντική έκταση στο βόρειο τμήμα της πεδινής περιοχής
  4. Νεογενείς σχηματισμοί που καταλαμβάνουν ένα μεγάλο τμήμα της περιοχής βόρεια των προσχωματικών - πλειστοκαινικών αποθέσεων και σχηματίζουν το λοφώδες ανάγλυφο.

### **2.3.3 Σημαντικότεροι υδροφορείς της λεκάνης της Βαγιονιάς**

Κατά τον Κριτσωτάκη (2009, κεφ. 6, σελ. 11), σημαντικότεροι υδροφορείς της Μεσαράς κατά σειρά δυναμικότητας είναι ο αλλουβιακός, ο πλειστοκαινικός και ο νεογενής. Στα περιθώρια της λεκάνης απαντούν ανθρακικοί σχηματισμοί που φιλοξενούν καρστικές υδροφορίες ([εικόνα 2-7](#)). Οι καρστικοί υδροφορείς των Αστερουσίων όρεων σχηματίζουν μικρές αποκομμένες λεκάνες λόγω έντονου τεκτονισμού. Αναλυτικότερα:

#### **Νεογενής υδροφορέας**

Οι νεογενείς σχηματισμοί της Μεσαράς φιλοξενούν ασθενείς υδροφορίες υπό πίεση που εκμεταλλεύονται από γεωτρήσεις βάθος 200-350 μέτρων στις περιοχές με έλλειψη άλλων υδατικών πόρων, όπως η περιοχή της Βαγιονιάς όπου και διεκπεραιώθηκε η δειγματοληψία της παρούσας εργασίας. Οι γεωτρήσεις αυτές έχουν μικρή παροχή (5-15 m<sup>3</sup>/h). Συχνά κατά τη διάνοιξη των γεωτρήσεων διατηρούνται στρώσεις υφάλμυρου νερού που είναι ακατάλληλο για οποιαδήποτε χρήση.

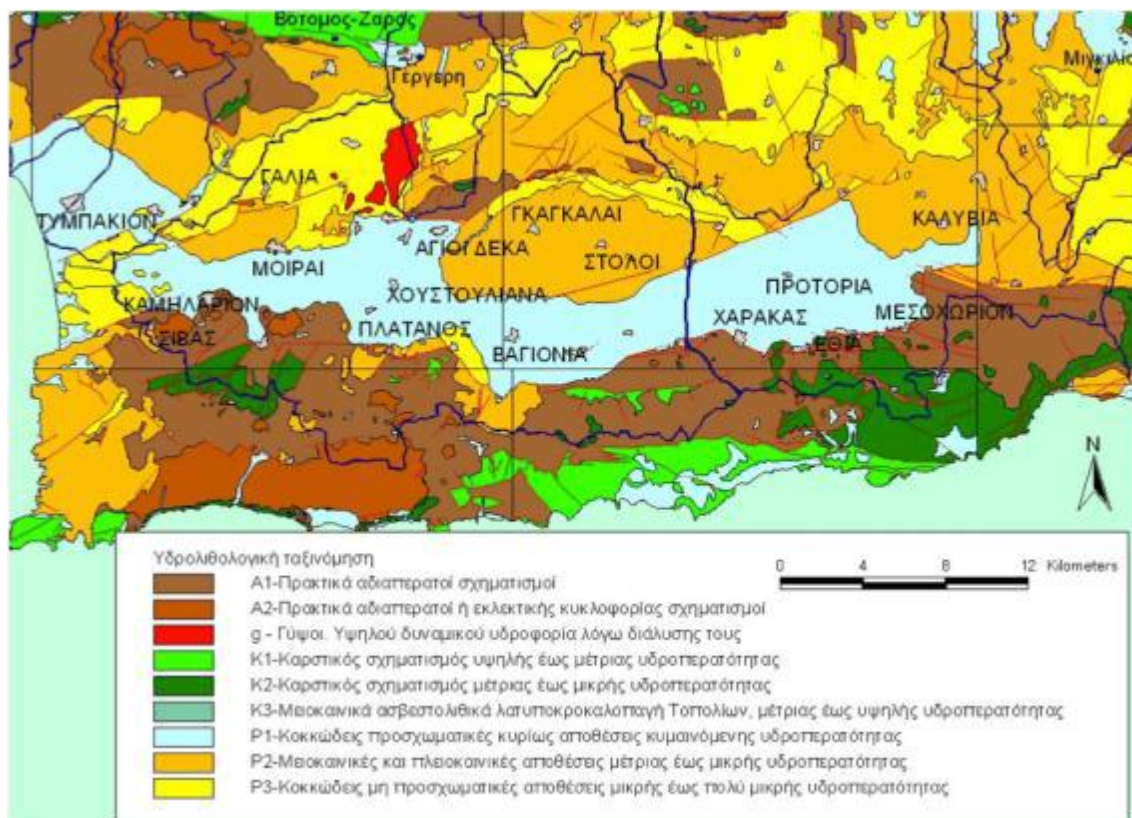
#### **Πλειστοκαινικός υδροφορέας (σχηματισμός Αγ. Γαλήνη)**

Στη λεκάνη της Βαγιονιάς, διατηρείται μια στρώση πολύ μικρού πάχους των πλειστοκαινικών ιζημάτων καθώς ο σχηματισμός σε αυτή την περιοχή διαβρώθηκε ολοκληρωτικά. Βρίσκεται σε βάθος 50-100 μέτρων.

#### **Αλλουβιακός υδροφορέας**

Το αλλουβιακό κάλυμμα της περιοχής μελέτης φτάνει τα 25-30 μέτρα βάθους από την επιφάνεια του εδάφους και αποτελείται από αποθέσεις ποικίλης στρωματογραφικής ηλικίας και σύστασης. Εν αντιθέσει με τις αλλουβιακές αποθέσεις κεντρικά της Μεσαράς, οι αποθέσεις στην περιοχή της Βαγιονιάς και στους πρόποδες των Αστερουσίων δεν ανήκουν στην Τεταρτογενή τάφρο. Ωστόσο έχουν τεράστια σημασία επειδή, λόγω της σύστασής τους, είναι περιοχές με μεγάλη κατείσδυση, με το μεγαλύτερο συντελεστή κατείσδυσης να είναι

στους πρόποδες των Αστερουσίων, στα χωριά Απεσωκάρι, Φλαθιάκες, Πλώρα και Πέρι και το νερό που κατυσδύει εμπλουτίζει τον υδροφορέα της Τεταρτογενούς τάφρου.



Εικόνα 2-6 Υδρολιθολογικός χάρτης λεκάνης Μεσσαράς (Περιφέρεια Κρήτης 2009).

---

## Κεφάλαιο 3: Υδροχημεία

### 3.1 Φυσικοχημικές παράμετροι των νερών

Παρακάτω αναλύονται οι φυσικοχημικές παράμετροι των νερών που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία κατά Βουδούρη (2009):

#### Θερμοκρασία

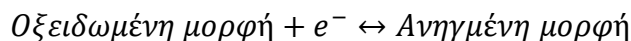
Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων που τα περιβάλλουν και τείνει να διατηρείται σταθερή, σε σύγκριση με των επιφανειακών, των οποίων η θερμοκρασία μεταβάλλεται λόγω της κατανομής της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της Γης. Επηρεάζεται όμως από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφόρου και από της γεωθερμικές συνθήκες της περιοχής.

#### pH (Ενεργός οξύτητα)

Ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρονίου σε ένα υδατικό διάλυμα:  $pH = -\log [H^+]$  (Κονσολάκης, 2012). Αποτελεί μέτρο της οξύτητας ή της αλκαλικότητας μιας ουσίας. Καθορίζεται κυρίως από τις χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα από τα διαλυμένα ιόντα που περιέχει το νερό. Συνήθως, το pH των νερών μειώνεται με την ενηλικίωση της υδάτινης μάζας, γεγονός που οφείλεται στη συγκέντρωση οργανικού υλικού που εκλύει διοξείδιο του άνθρακα κατά την αποσύνθεσή του. Το pH που οφείλεται στην παρουσία του CO<sub>2</sub> ονομάζεται pH κορεσμού. Αν το pH του νερού είναι μικρότερο από το pH κορεσμού, τότε το νερό μπορεί να διαλύσει το ανθρακικό ασβέστιο CaCO<sub>3</sub> ενώ εάν είναι μεγαλύτερο, το αποθέτει.

#### Eh (Δυναμικό οξειδοαναγωγής)

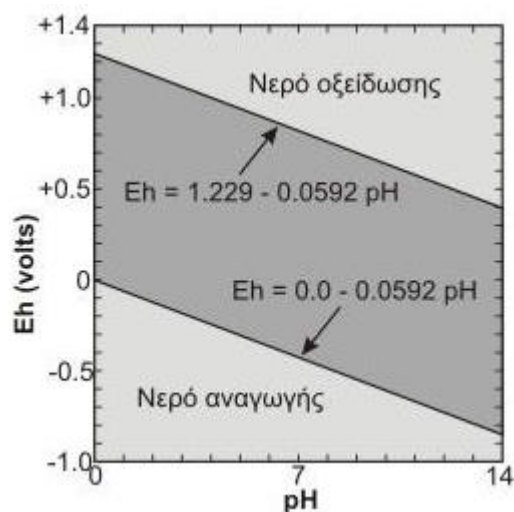
Εξαρτάται από τη θέση ισορροπία της αντίδρασης:



Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού σώματος (με πιο άφθονο και ισχυρό το οξυγόνο) και του αναγωγικού σώματος (με πιο ισχυρό και άφθονο το υδρογόνο). Στο [διάγραμμα 3-1](#) φαίνεται η σχέση Eh-pH και διακρίνονται περιοχές όπου το νερό οξειδώνεται σε O<sub>2</sub> και περιοχές όπου ανάγεται σε H<sub>2</sub>.

Η τιμή του Eh μεταβάλλεται σημαντικά με τη μεταβολή του pH στο περιβάλλον, εξαιτίας της συμμετοχής των ιόντων OH<sup>-</sup> στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Με τη βοήθεια

του Eh σε ένα υδάτινο περιβάλλον δύναται ο ακριβής υπολογισμός των συγκεντρώσεων ενώσεων και ιόντων στο περιβάλλον αυτό. Τέλος, η τιμή του Eh καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την κατανομή των  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $Fe^{2+}$  και άλλων ενώσεων.



Διάγραμμα 3-1 Διάγραμμα Eh-pH

### **TDS (Συνολικά διαλυμένα στερεά)**

Τα TDS δείχνουν τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών στο νερό. Υπολογίζονται αθροίζοντας τη μάζα όλων των ιόντων, μεταλλικών στοιχείων και μετάλλων που διαλύονται στο νερό και εκφράζεται σε mg/L.

Για να χαρακτηριστεί ένα νερό γλυκό, τα TDS του πρέπει να κυμαίνονται από 0-1.000 mg/L. Άνω των 1.000 και έως τα 10.000 mg/L χαρακτηρίζεται υφάλμυρο, από 10.000 - 100.000 αλμυρό ενώ για τιμές μεγαλύτερες των 100.000 mg/L χαρακτηρίζεται ως υπεράλμυρο.

### **Αγωγιμότητα (Conductivity)**

Εκφράζεται σε mhos και υπολογίζεται βάση των συνολικά διαλυμένων στερεών ως εξής:

$$TDS \left( \frac{mg}{L} \right) = A * Conductivity (\mu mhos)$$

Όπου  $A = 0.54 - 0.96$

Μπορεί επίσης να υπολογιστεί από το σύνολο των κατιόντων, όταν αυτά εκφράζονται σε meq/L:

$$Conductivity (\mu mhos) = \text{σύνολο κατιόντων} \left( \frac{meq}{L} \right) * 100$$



---

Όπου κατιόντα το Ασβέστιο, το Μαγνήσιο, το Νάτριο, το Κάλιο και ο ολικός Σίδηρος.

Η αγωγιμότητα του υπόγειου νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία του και για να είναι πόσιμο, τα επίπεδά της δεν πρέπει να ξεπερνάνε τα 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### **Σκληρότητα (Hardness)**

Οφείλεται στην παρουσία δισθενών μεταλλικών κατιόντων (με συνηθέστερα το  $\text{Ca}^{2+}$  και το  $\text{Mg}^{2+}$ ), τα οποία αντιδρούν με το σαπούνι και σχηματίζουν ίζημα. Ο προσδιορισμός της έχει μεγάλη σημασία, καθώς είναι χαρακτηριστικό της καταλληλότητας του νερού στις διάφορες χρήσεις του και την τάση του να σχηματίζει ανθρακικές επικαθίσεις.

Διακρίνεται σε παροδική σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, τα οποία προέρχονται από τη διάλυση αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στα διάφορα πετρώματα του υπεδάφους, σε μόνιμη σκληρότητα, η οποία οφείλεται στην παρουσία αλκαλικών γαιών ενωμένων με θεικό, χλωρικό ή νιτρικό ιόν και προέρχεται κυρίως από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και την απόθεση εβαποριτών και τέλος την ολική σκληρότητα, η οποία είναι το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας και εκφράζεται βαθμούς σκληρότητας και σε ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  (mg/L).

Βάση της σκληρότητάς τους, τα νερά ταξινομούνται ως εξής:

- 0-100 mg/L ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  : Μαλακό νερό
- 101-200 mg/L ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  : Μέτρια σκληρό νερό
- 201-300 mg/L ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  : Σκληρό νερό
- >300 mg/L ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  : Πολύ σκληρό νερό

## **3.2 Προέλευση ιόντων**

Στον [πίνακα 3-1](#) παρουσιάζονται τα κυριότερα ιόντα που βρίσκονται στο υπόγειο νερό και η προέλευσή τους:

*Πίνακας 3-1 Προέλευση κυρίων ιόντων στο υπόγειο νερό (Κελεπερτζής, 2010, Βουδούρης, 2009)*

Κατιόντα		Προέλευση
	Ασβέστιο ( $\text{Ca}^{2+}$ )	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα</li><li>• Μάρμαρα</li><li>• Ασβεστονατριούχοι άστριοι</li><li>• Γύψοι</li></ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυρόξενοι</li> <li>• Αμφίβολοι</li> <li>• Επίδοτα</li> </ul>
	Μαγνήσιο ( $Mg^{2+}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ολιβίνης</li> <li>• Μαγνησίτης</li> <li>• Δολομίτης</li> <li>• Χλωρίτες</li> <li>• Διάλυση αργυλικών ορυκτών</li> </ul>
	Νάτριο ( $Na^+$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αλβίτης</li> <li>• Νατριούχοι αμφίβολοι</li> <li>• Αλίτης</li> </ul>
	Κάλιο ( $K^+$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ορθόκλαστο</li> <li>• Μικροκλίνης</li> <li>• Συλβίνης</li> </ul>
	Ολικός Σίδηρος	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μαγματικά πετρώματα</li> <li>• Οξειδία <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ Αιματίτης</li> <li>◦ Λειμωνίτης</li> <li>◦ Μαγνητίτης</li> </ul> </li> <li>• Σιδηροπυρίτης</li> <li>• Σιδηρίτης</li> </ul>
Ανιόντα	Χλώριο ( $Cl^-$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αργιλικά ορυκτά θαλάσσιας γένεσης</li> <li>• Εβαπορίτες</li> <li>• Διείσδυση της θάλασσας σε παράκτιους υδροφόρους</li> </ul>
	Όξινα ανθρακικά ιόντα ( $HCO_3^-$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ατμοσφαιρικό <math>CO_2</math></li> <li>• <math>CO_2</math> που απελευθερώνεται στο έδαφος από οργανική αποσύνθεση:  <math display="block">CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2(HCO_3^-)</math> </li> <li>• Διάλυση ανθρακικών πετρωμάτων από το νερό:  <math display="block">CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-</math> </li> </ul>
	Νιτρικά ιόντα ( $NO_3^-$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Φυσική αποσύνθεση οργανικών αζωτούχων ενώσεων</li> </ul>



---

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Λιπάσματα</li> <li>• Νερό χρησιμοποιημένο από τον άνθρωπο</li> </ul>
	Θεικά ανιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Διάλυση γύψου και ανυδρίτη</li> <li>• Θεικά λιπάσματα</li> <li>• Οξείδωση πυριτών</li> </ul>

---

## Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία Δεδομένων

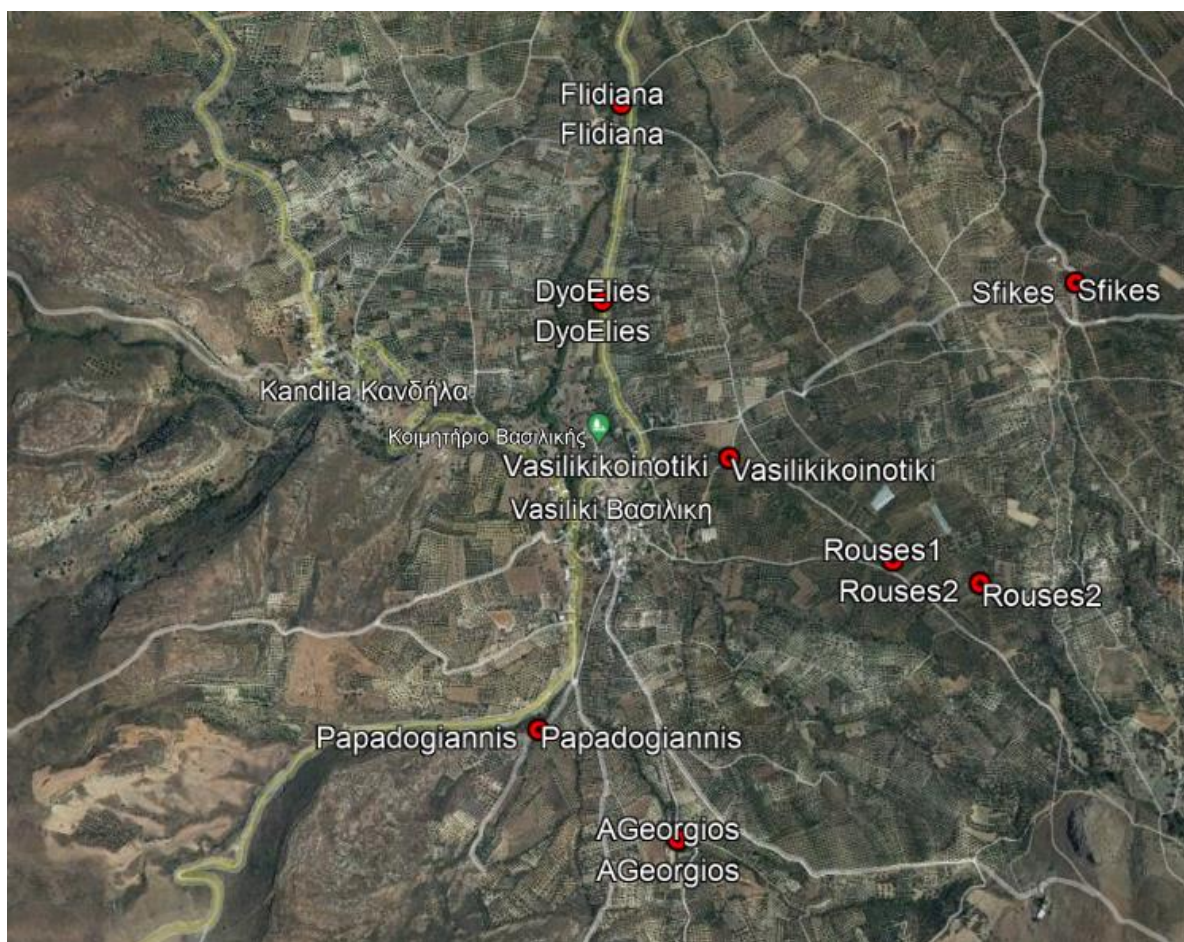
Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται α) η συλλογή των δειγμάτων από 8 γεωτρήσεις στην ευρύτερη περιοχή του οικισμού Βασιλικής, νότια της Βαγιονιάς, β) οι in-situ μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ([πίνακας 4-1](#)) και γ) τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα ([πίνακες 4-2, 4-3, 4-4](#)).

### 4.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε δύο ημερομηνίες, στις 24/09/2020 (τέλη ξηρής περιόδου) και στις 23/05/21 (τέλη υγρής περιόδου), σε μέγιστη ακτίνα 1,5 χιλιομέτρων από το κέντρο του οικισμού Βασιλικής ([εικόνα 4-1](#)).

Όλες οι γεωτρήσεις χρησιμοποιούνται για την άρδευση αμπελιών, ελαιόδεντρων και θερμοκηπίων και είναι όλες (πλην της κοινοτικής γεώτρησης) ιδιωτικές. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η δεύτερη δειγματοληψία στην κοινοτική γεώτρηση και στη γεώτρηση Παπαδογιάννης δεν έγινε λόγω τεχνικού σφάλματος στον κινητήρα των γεωτρήσεων. Επίσης, δεν λήφθηκαν φωτογραφίες των προαναφερθέντων γεωτρήσεων συν της γεώτρησης Άγιος Γεώργιος καθώς βρίσκονται εντός κτίσματος και ο έλεγχος λειτουργίας τους γίνεται από πίνακα ελέγχου στο εξωτερικό του κτιρίου. Επίσης παρουσιάζονται φωτογραφίες μερικών από των γεωτρήσεων απ' όπου λήφθηκαν δείγματα ([εικόνες 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6](#)).

Οι επιτόπιες μετρήσεις έγιναν με τη χρήση φορητού οργάνου και μετρήθηκαν επί τόπου η θερμοκρασία των δειγμάτων, η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, το pH και τα συνολικά διαλυμένα στερεά. Τα δείγματα νερού, φιλτραρίστηκαν με φίλτρα πορώδους 0,45 μm και αποθηκεύτηκαν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας. Τα κύρια κατιόντα (K, Mg, Ca) και τα ιχνοστοιχεία (Ti, V, Mn κτλ) αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικών μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS 7500cx, Agilent Technologies), ενώ τα ανιόντα με φασματοφωτομετρία (Hach DR2800).



Εικόνα 4-1 Φωτογραφία της περιοχής από το Google Earth. Τα σημεία δειγματοληψίας έχουν σημειωθεί με κόκκινες κουκίδες



*Εικόνα 4-2 Φωτογραφία της γεώτρησης "Φιδιανά" (από προσωπικό αρχείο)*



*Εικόνα 4-3 Φωτογραφία γεώτρησης "Δυο ελιές" (από προσωπικό αρχείο)*





*Εικόνα 4-4 Φωτογραφία γεώτρησης "Ρουσσές 1" (από προσωπικό αρχείο)*



*Εικόνα 4-5 Φωτογραφία γεώτρησης "Ρουσσές 2". (από προσωπικό αρχείο)*



*Εικόνα 4-6 Φωτογραφία γεώτρησης "Σφιγγές" (από προσωπικό αρχείο)*

#### 4.1.1 Επί τόπου μετρήσεις

Πίνακας 4-1 Επί τόπου μετρήσεις των δειγμάτων νερού της περιοχής Βασιλικής (θερμοκρασία, pH, TDS). Επιπλέον περιλαμβάνονται μετρήσεις Eh, TOC και σκληρότητας που μετρήθηκαν εργαστηριακά

Sample	Date	X	Y	Z	T	pH	Eh	TOC	Ηλ. Αγωγιμότητα	TDS	Σκληρότητα
		m	m	m(asl)	°C		mV	mg/L	μS/cm	mg/L	mg/L
Flidiana	24/09/2020	590419	3872766	214	20.9	6.6	97	<DL	2700	1300	21.9
Flidiana	23/05/2021	590419	3872766	214	23	6.7	258	0.91	2270	1130	14.6
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	590739	3871778	261	22.7	7.1	126	1.94	2610	1290	16.8
Ag.Georgios	24/09/2020	590617	3870747	287	21	6.9	139	1.70	970	470	26.6
Ag.Georgios	23/05/2021	590617	3870747	287	22	6.8	250	2.86	810	400	16.6
DyoElies	24/09/2020	590377	3872211	229	21.7	6.9	165	1.22	1550	760	19.0
DyoElies	23/05/2021	590377	3872211	229	23.2	6.8	251	0.41	870	430	14.9
Rouses1	24/09/2020	591190	3871503	299	23.5	7	117	2.29	2560	1270	19.5
Rouses1	23/05/2021	591190	3871503	299	22.3	6.7	250	3.22	2220	1100	14.2
Rouses2	24/09/2020	591427	3871444	308	23.4	6.6	96	<DL	2570	1270	18.1
Rouses2	23/05/2021	591427	3871444	308	23.2	6.6	265	2.40	2250	1120	16.0
Papadogiannis	24/09/2020	590233	3871036	282	21.2	7.3	288	18.16	660	320	8.8
Sfikes	24/09/2020	591688	3872271	250	21.5	7.2	292	<DL	780	380	19.1
Sfikes	23/05/2021	591688	3872271	250	22.7	7.1	248	1.38	810	390	12.3

#### 4.1.2 Χημικές αναλύσεις δειγμάτων

Πίνακας 4-2 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος Ιο) (Κύρια στοιχεία)

Sample	Date	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO3	SO4	SiO2	F
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Flidiana	24/09/2020	110.40	23.40	28.44	3.01	79.0	268.6	1695.3	17.11	0.77
Flidiana	23/05/2021	318.74	20.87	314.39	11.01	90.1	178.3	2083.3	24.71	0.79
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	254.20	28.40	31.55	3.89	77.2	205.4	1666.9	<DL	1.03
Ag.Georgios	24/09/2020	331.50	9.10	11.27	2.13	77.2	325.7	82.8	<DL	0.50
Ag.Georgios	23/05/2021	66.63	29.12	334.28	11.11	97.2	202.8	96.4	31.45	0.33
DyoElies	24/09/2020	626.60	20.80	34.24	4.06	69.5	233.0	625.0	15.19	0.51
DyoElies	23/05/2021	88.07	29.31	337.68	12.11	76.3	183.0	304.6	13.76	0.53
Rouses1	24/09/2020	645.96	45.90	38.35	2.60	88.4	238.5	1486.0	43.38	1.11
Rouses1	23/05/2021	340.54	34.51	336.37	13.25	85.2	173.4	1996.6	32.60	1.43
Rouses2	24/09/2020	767.24	53.40	44.52	3.18	89.8	221.1	1541.0	54.23	1.13
Rouses2	23/05/2021	308.37	32.08	306.92	10.53	83.0	195.6	2023.7	29.91	1.32
Papadogiannis	24/09/2020	62.94	27.00	32.97	1.25	56.9	107.2	45.8	2.50	0.32
Sfikes	24/09/2020	110.53	25.80	44.37	3.45	68.5	233.9	54.1	3.06	0.31
Sfikes	23/05/2021	69.76	22.79	442.74	9.55	143.1	151.1	95.4	12.32	0.18



Πίνακας 4-3 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος 2ο)  
(Ιχθυοστοιχεία)

Sample	Date	NO2	NO3	As_diss	B	Ba	Cu	Fe	Li
		mg/L	mg/L	μg/L	mg/L	mg/L	μg/L	mg/L	mg/L
Flidiana	24/09/2020	<DL	0.25	<DL	0.1476	0.0354	<DL	1.17	0.031
Flidiana	23/05/2021	<DL	0.15	<DL	0.0585	0.0077	1.38	0.23	0.030
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	<DL	0.36	<DL	0.1573	0.0335	<DL	0.29	0.026
Ag.Georgios	24/09/2020	<DL	0.26	<DL	0.1303	0.0417	<DL	0.01	0.006
Ag.Georgios	23/05/2021	<DL	0.20	<DL	0.0751	0.0381	2.85	0.69	0.028
DyoElies	24/09/2020	<DL	0.44	<DL	0.1361	<DL	<DL	0.29	0.037
DyoElies	23/05/2021	0.004	0.24	<DL	0.0917	0.0425	1.44	0.10	0.019
Rouses1	24/09/2020	<DL	0.6	<DL	0.1012	0.0045	<DL	0.42	0.048
Rouses1	23/05/2021	0.013	0.17	46.84	0.0686	0.0146	1.75	0.45	0.027
Rouses2	24/09/2020	<DL	0.6	<DL	0.1223	<DL	<DL	1.52	0.060
Rouses2	23/05/2021	<DL	0.14	40.30	0.0674	0.0088	0.77	0.61	0.032
Papadogiannis	24/09/2020	<DL	0.92	<DL	0.0703	0.0562	<DL	0.02	0.026
Sfikes	24/09/2020	<DL	3.43	<DL	0.0718	0.0621	2.91	0.07	0.032
Sfikes	23/05/2021	<DL	2.81	<DL	0.0634	0.0551	2.18	0.05	0.016

Πίνακας 4-4 Χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερών από την περιοχή της Βασιλικής (Μέρος 3ο)  
(Ιχθυοστοιχεία)

Sample	Date	Mn	Mo	NH4	Ni	Pb	Sb	Sr	Zn
		mg/L	μg/L	mg/L	μg/L	μg/L	μg/L	mg/L	μg/L
Flidiana	24/09/2020	<DL	7.20	0.09	<DL	4.80	<DL	1.20	<DL
Flidiana	23/05/2021	0.0214	11.36	<DL	3.20	<DL	1.36	4.38	2.81
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	<DL	4.10	0.11	<DL	4.20	<DL	5.13	<DL
Ag.Georgios	24/09/2020	<DL	<DL	<DL	<DL	4.90	<DL	0.23	<DL
Ag.Georgios	23/05/2021	0.0172	7.09	<DL	0.75	<DL	1.14	1.49	10.19
DyoElies	24/09/2020	<DL	15.60	<DL	<DL	3.70	<DL	4.70	<DL
DyoElies	23/05/2021	0.0048	10.66	<DL	1.40	<DL	0.94	5.45	13.98
Rouses1	24/09/2020	0.0404	226.60	0.28	<DL	<DL	<DL	9.16	<DL
Rouses1	23/05/2021	0.0598	537.60	<DL	8.19	0.85	7.56	7.84	4.44
Rouses2	24/09/2020	0.1520	820.10	0.27	<DL	<DL	<DL	12.05	<DL
Rouses2	23/05/2021	0.1262	762.04	<DL	16.26	<DL	0.64	8.60	3.81
Papadogiannis	24/09/2020	<DL	<DL	0.08	<DL	<DL	<DL	0.44	<DL
Sfikes	24/09/2020	<DL	15.70	0.07	<DL	<DL	<DL	0.79	<DL
Sfikes	23/05/2021	0.0026	7.02	<DL	0.71	<DL	0.93	0.71	13.59

#### 4.1.3 Παρατηρήσεις επί των μετρήσεων/αναλύσεων

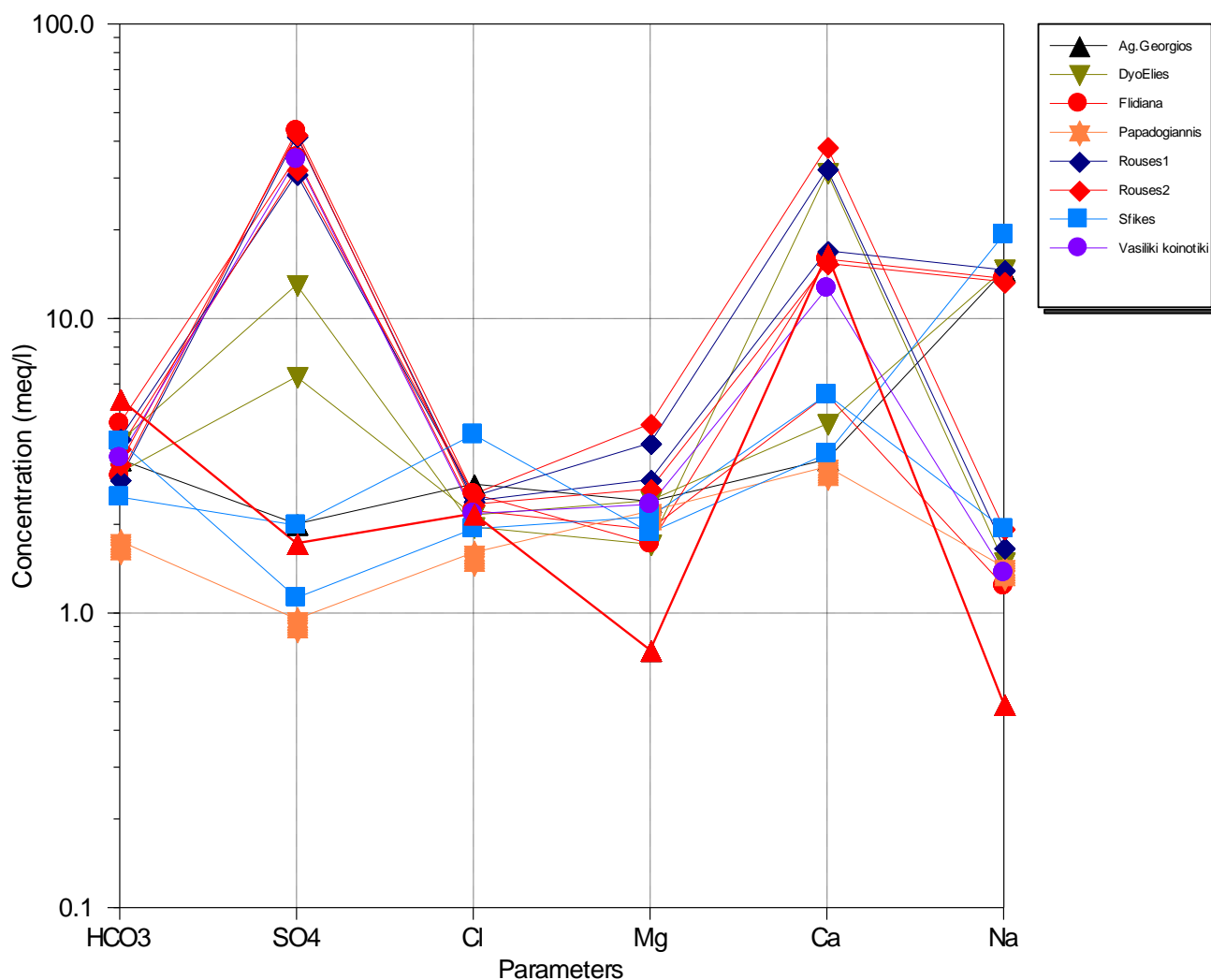
Από τις μετρήσεις πεδίου παρατηρούνται τα εξής:

- Στις γεωτρήσεις Φιδιανά, Κοινοτική, Ρουσές 1 και Ρουσές 2 παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές θεικών, ασβεστίου, TDS και θερμοκρασίες έως τους 23°C.
- Οι γεωτρήσεις Ρουσές 1 και 2 αντλούν πιθανότατα από τον ίδιο υδροφορέα λόγω της κοντινής τους απόστασης και της ομοιότητας των χαρακτηριστικών τους.

- 
- Οι συγκεντρώσεις  $\text{SiO}_2$  που παρατηρούνται ξεπερνάνε τις μέσες τιμές διαλυτότητας του χαλαζία (6 mg/L στους 25 °C). Συνεπώς προέρχονται κυρίως από τη διάλυση άλλων πυριτικών ορυκτών, βάση της γεωλογίας της περιοχής μελέτης πιθανόν από πυριτικούς σχιστόλιθους.
  - Όλα τα δείγματα έχουν θερμοκρασία άνω των 20 °C και pH από 6,6 – 7,3. Συνεπώς όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως νερά υπόθερμα και βασικά.

## 4.2 Διάγραμμα Schoeller

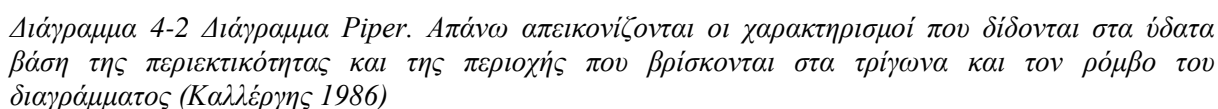
Το [διάγραμμα 4-1](#) είναι το διάγραμμα Schoeller που κατασκευάστηκε βάση των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων. Το διάγραμμα Schoeller αποτελεί μια γραφική απεικόνιση της περιεκτικότητας των κυρίων ιόντων των δειγμάτων νερού. Ο κατακόρυφος άξονας είναι μια ημιλογαριθμική κλίμακα της τιμής των ιόντων και ο οριζόντιος μια δεκαδική κλίμακα αυτών. Οι τιμές ενώνονται με μια γραμμή που μας επιτρέπει να συγκρίνουμε οπτικά τους διάφορους τύπους νερού, έχει όμως το μειονέκτημα ότι όταν προβάλλονται πολλά δείγματα στο ίδιο διάγραμμα, δυσχεραίνεται η εύρεση μεμονωμένων μοτίβων.



Διάγραμμα 4-1 Διάγραμμα Schoeller των δειγμάτων των γεωτρήσεων της περιοχής Βασιλικής

Από το διάγραμμα της περιοχής μελέτης παρατηρούμε άμεσα την υψηλή περιεκτικότητα των γεωτρήσεων Φιδιανά, Κοινωτική, Ρουσσές 1 και 2 σε θειικά και ασβέστιο, ενώ ταυτόχρονα

### 4.3 Διάγραμμα Piper



Στο [διάγραμμα 4-3](#) που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα Piper που κατασκευάστηκε για τα δείγματα της παρούσας εργασίας. Για να εισαχθούν τα σημεία, απαιτήθηκε η μετατροπή των συγκεντρώσεων των αναλύσεων των βασικών ιόντων από

mg/L σε meq/L. Για τη μετατροπή αυτή χρησιμοποιήθηκαν συντελεστές που δίδονται στον [πίνακα 4-5](#) και στη συνέχεια κατασκευάστηκαν οι πίνακες [4-6](#) και [4-7](#).

Πίνακας 4-5 Συντελεστής μετατροπής βασικών ιόντων (Hem, 1970)

Ιόν	Συντελεστής μετατροπής
HCO <sub>3</sub>	0.01639
SO <sub>4</sub>	0.02082
Cl	0.02821
K	0.02557
Na	0.0435
Ca	0.0499
Mg	0.08226

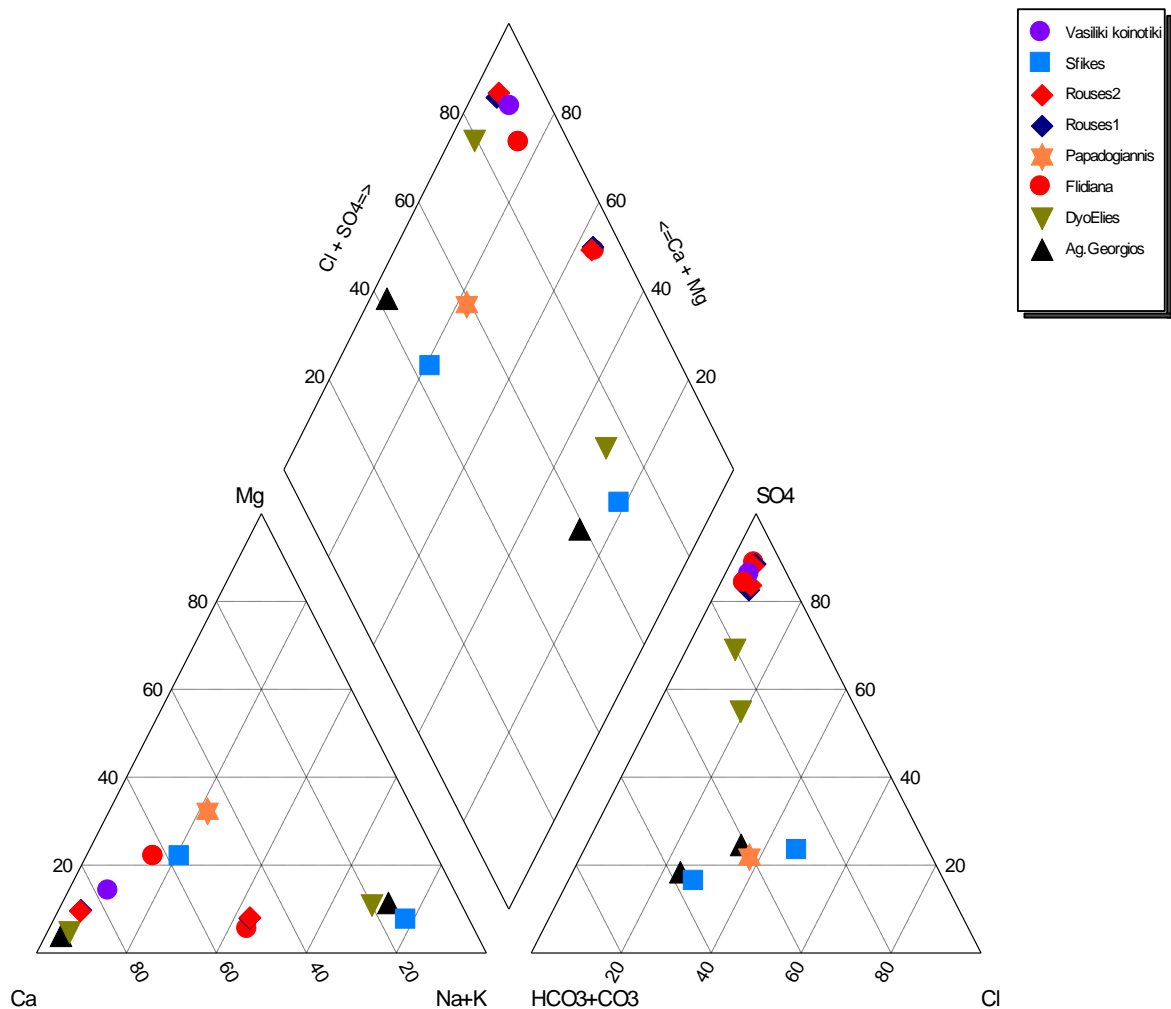
Πίνακας 4-6 Συγκεντρώσεις βασικών ιόντων των δειγμάτων της περιοχής Βασιλικής εκφρασμένες σε meq/L.

Sample	Date	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
		meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
Flidiana	24/09/2020	5.51	1.92	1.24	0.08	2.2	4.4	35.3
Flidiana	23/05/2021	15.91	1.72	13.68	0.28	2.5	2.9	43.4
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	12.68	2.34	1.37	0.10	2.2	3.4	34.7
Ag.Georgios	24/09/2020	16.54	0.75	0.49	0.05	2.2	5.3	1.7
Ag.Georgios	23/05/2021	3.32	2.40	14.54	0.28	2.7	3.3	2.0
DyoElies	24/09/2020	31.27	1.71	1.49	0.10	2.0	3.8	13.0
DyoElies	23/05/2021	4.39	2.41	14.69	0.31	2.2	3.0	6.3
Rouses1	24/09/2020	32.23	3.78	1.67	0.07	2.5	3.9	30.9
Rouses1	23/05/2021	16.99	2.84	14.63	0.34	2.4	2.8	41.6
Rouses2	24/09/2020	38.29	4.39	1.94	0.08	2.5	3.6	32.1
Rouses2	23/05/2021	15.39	2.64	13.35	0.27	2.3	3.2	42.1
Papadogiannis	24/09/2020	3.14	2.22	1.43	0.03	1.6	1.8	1.0
Sfikes	24/09/2020	5.52	2.12	1.93	0.09	1.9	3.8	1.1
Sfikes	23/05/2021	3.48	1.87	19.26	0.24	4.0	2.5	2.0

Πίνακας 4-7 Συγκεντρώσεις βασικών ιόντων εκφρασμένες σε %. Οι συγκεντρώσεις για τα ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου και του αθροίσματος Νατρίου και Καλίου εκφράζονται ως ποσοστά του αθροίσματος των τεσσάρων αυτών στοιχείων μεταξύ τους. Παρόμοια, οι συγκεντρώσεις χλωρίου, όξινων ανθρακικών και θεικών εκφράζονται ως ποσοστά του αθροίσματος των τριών αυτών ιόντων μεταξύ τους.

Sample	Date	Ca (%)	Mg (%)	Na+K (%)	HCO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Cl (%)
Flidiana	24/09/2020	63.0	22.0	15.0	10.5	84.2	5.3
Flidiana	23/05/2021	50.4	5.4	44.2	6.0	88.8	5.2
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	76.9	14.2	8.9	8.4	86.2	5.4
Ag.Georgios	24/09/2020	92.7	4.2	3.1	57.8	18.7	23.6
Ag.Georgios	23/05/2021	16.2	11.7	72.2	41.2	24.9	34.0
DyoElies	24/09/2020	90.4	4.9	4.6	20.3	69.2	10.4
DyoElies	23/05/2021	20.2	11.1	68.8	26.1	55.2	18.7
Rouses1	24/09/2020	85.4	10.0	4.6	10.5	82.9	6.7
Rouses1	23/05/2021	48.8	8.2	43.0	6.1	88.8	5.1
Rouses2	24/09/2020	85.7	9.8	4.5	9.5	83.9	6.6
Rouses2	23/05/2021	48.6	8.3	43.0	6.7	88.4	4.9

<b>Papadogiannis</b>	24/09/2020	46.0	32.5	21.5	40.7	22.1	37.2
<b>Sfikes</b>	24/09/2020	57.1	22.0	20.9	55.6	16.3	28.0
<b>Sfikes</b>	23/05/2021	14.0	7.5	78.5	29.1	23.4	47.5



Διάγραμμα 4-3 Διάγραμμα Piper των δειγμάτων που λήφθηκαν από τις γεωτρήσεις στην περιοχή της Βασιλικής

Βάση του διαγράμματος, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν στον [πίνακα 4-8](#) βάση της θέσης τους στο διάγραμμα όπως αναφέρθηκε νωρίτερα ως εξής:

Πίνακας 4-8 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων βάση του διαγράμματος Piper. Τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως προς τα κατιόντα, τα ανιόντα και τη συνολική τους σύσταση.

Sample	Date	Κατιόντα	Ανιόντα	Συνολικά
Flidiana	24/09/2020	Ασβεστιούχο	Θειικό	Ασβεστο-Μαγνησιούχο, Χλωρο-θειικό
Flidiana	23/05/2021	Ασβεστιούχο	Θειικό	Χλωριο-θειικό
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	Ασβεστιούχο	Θειικό	Ασβεστιοχλωρικό
Ag. Georgios	24/09/2020	Ασβεστούχο	Ανθρακικό	Ασβεστο-μαγνησιούχο
Ag. Georgios	23/05/2021	Κάλιο-Νατριούχο	Μικτή σύσταση	Κάλιο-Νατριούχο, Χλωρο-θειικό
Dyo Elies	24/09/2020	Ασβεστιούχο	Θειικό	Ασβεστο-Μαγνησιούχο
Dyo Elies	23/05/2021	Κάλιο-Νατριούχο	Θειικό	Κάλιο-Νατριούχο, Χλωρο-θειικό
Rouses1	24/09/2020	Ασβεστιούχο	Θειικό	Ασβεστιοχλωρικό
Rouses1	23/05/2021	Μικτή σύσταση	Θειικό	Χλωριο-θειικό
Rouses2	24/09/2020	Ασβεστιούχο	ανθρακικό	Ασβεστο-μαγνησιούχο
Rouses2	23/05/2021	Μικτή σύσταση	Θειικό	Χλωριο-θειικό
Papadogiannis	24/09/2020	Μικτή σύσταση	Μικτή σύσταση	Ασβεστο-Μαγνησιούχο, Χλωρο-θειικό
Sfikes	24/09/2020	Ασβεστιούχο	ανθρακικό	Ασβεστο-Μαγνησιούχο, ανθρακικό
Sfikes	23/05/2021	Κάλιο-νατριούχο	Μικτή σύσταση	Κάλιο-Νατριούχο, χλώριο-θειικό

#### 4.4 Διάγραμμα SAR

Ο δείκτης SAR χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της καταλληλότητας του νερού, όσον αφορά τη χρήση του για άρδευση. Συγκεκριμένα, επιτρέπει την αξιολόγηση της κατάστασης κροκίδωσης ή διασποράς των αργιλικών αδρανών στο έδαφος. Τα ιόντα νατρίου και καλίου διευκολύνουν τη διασπορά των αργιλικών σωματιδίων ενώ το ασβέστιο και το μαγνήσιο βοηθούν την κροκίδωσή τους. Τα αδρανή αργίλου επηρεάζουν τη διαπερατότητα του εδάφους, παράγοντας που συνδέεται άμεσα με το ρυθμό διείσδυσης του νερού σε αυτό. Γενικά, όσο μεγαλύτερος ο δείκτης SAR, τόσο πιο ακατάλληλο θεωρείται το νερό για άρδευση. Εάν ένα χώμα ποτίζεται για πολλά χρόνια με νερό με δείκτη SAR >6, το νάτριο στο νερό αντικαθιστά το ασβέστιο και το μαγνήσιο, φαινόμενο που οδηγεί στη μείωση της διαπερατότητας και του πορώδους του εδάφους (Alla G. Marchuk, Pichu Rengasamy, 2010). Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε προβλήματα κατά την ανάπτυξη των φυτών. Η επικινδυνότητα του δείκτη SAR μεταβάλλεται ανάλογα το είδος του χώματος. Συγκεκριμένα, τα αμμώδη εδάφη δεν έχουν το ίδιο πρόβλημα με τα λεπτόκοκκα εδάφη που θα ποτιστούν με

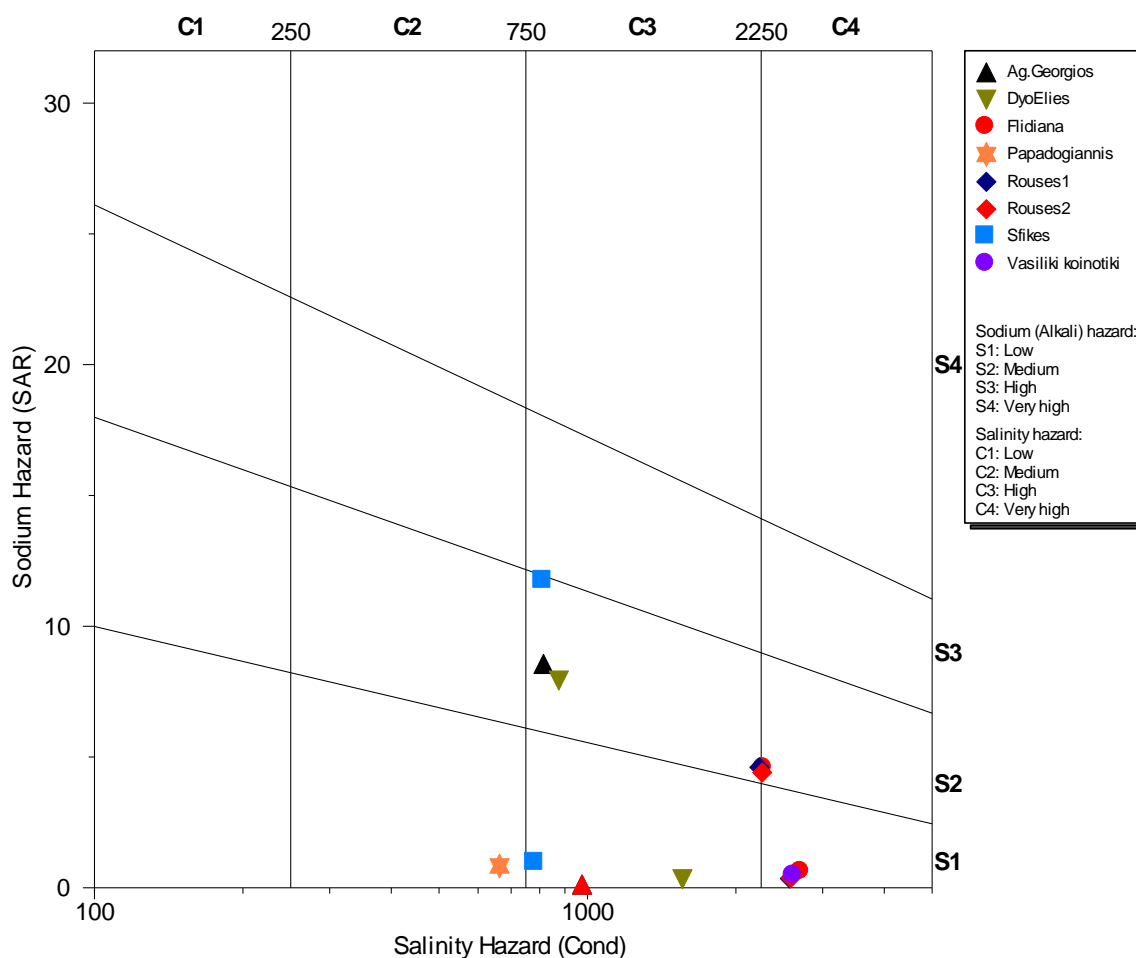
νερό με δείκτη  $SAR > 9$ . Υπολογίζεται από τη σχέση  $SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++}+Mg^{++}}{2}}} meq/L$ . Ο δείκτης

κινδύνου αλατότητας είναι μια απεικόνιση της επικινδυνότητας να είναι επιβλαβές ένα νερό για τις σπορές μιας περιοχής. Εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του χώματος, τις κλιματικές συνθήκες και την ανθεκτικότητα των καλλιεργειών στην αλατότητα. Συνήθως δεν ενδείκνυται άρδευση με νερό υψηλού κινδύνου αλατότητας αλλά σε περιοχές με προβλήματα λειψυδρίας, νερά με υψηλές περιεκτικότητες σε άλατα χρησιμοποιούνται σαν συμπληρώματα για τις καλλιέργειες. Νερά με πολύ υψηλό κίνδυνο πρέπει να εφαρμόζονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες για να εγγυηθεί ξέπλυμα του εδάφους και μόνον σε καλλιέργειες με μεγάλη ανθεκτικότητα σε άλατα. Για τα δείγματα της περιοχής, οι τιμές SAR παρουσιάζονται στον [πίνακα 4-9](#), βάση των οποίων κατασκευάστηκε το [διάγραμμα 4-4](#).

*Πίνακας 4-9 Τιμές δείκτη SAR για τα δείγματα των γεωτρήσεων*

Sample	Date	SAR
Flidiana	24/09/2020	1.2
Flidiana	23/05/2021	13.7
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	1.2
Ag.Georgios	24/09/2020	0.8
Ag.Georgios	23/05/2021	12.6
DyoElies	24/09/2020	1.6
DyoElies	23/05/2021	12.6
Rouses1	24/09/2020	1.2
Rouses1	23/05/2021	11.6
Rouses2	24/09/2020	1.3
Rouses2	23/05/2021	11.1
Papadogiannis	24/09/2020	1.4
Sfikes	24/09/2020	1.8
Sfikes	23/05/2021	18.7





Διάγραμμα 4-4 Διάγραμμα SAR (Sodium Absorption Ratio).

Βάση του [διαγράμματος 4-4](#), τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως προς τον κίνδυνο νατρίου και τον κίνδυνο αλατότητας στον [πίνακα 4-10](#):

Πίνακας 4-10 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων των γεωτρήσεων βάση του διαγράμματος SAR

Sample	Date	Κίνδυνος νατρίου	Κίνδυνος αλατότητας
Flidiana	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Flidiana	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Vasiliki koinotiki	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Ag.Georgios	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Ag.Georgios	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
DyoElies	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C3: Υψηλού κινδύνου
DyoElies	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C3: Υψηλού κινδύνου
Rouses1	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Rouses1	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Rouses2	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Rouses2	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C4: Πολύ υψηλού κινδύνου
Papadogiannis	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C2: Μετρίου κινδύνου
Sfikes	24/09/2020	S1: χαμηλού κινδύνου	C3: Υψηλού κινδύνου
Sfikes	23/05/2021	S2: μετρίου κινδύνου	C3: Υψηλού κινδύνου

## 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων – Σχολιασμός

Σύμφωνα με την οδηγία 2009/54/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 18ης Ιουνίου 2009, σχετικά με την εκμετάλλευση και τη θέση στο εμπόριο των φυσικών μεταλλικών νερών, «ορίζεται Ως μεταλλική πηγή 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.:  $Fe^{+++} > 10 \text{ mg/l}$ ,  $As^- > 0,7 \text{ mg/l}$ ,  $Fe^{++} > 10 \text{ mg/l}$ ,  $I^- > 1 \text{ mg/l}$ ,  $F^- > 2 \text{ mg/l}$ ,  $Br^- > 5 \text{ mg/l}$ ». Επιπλέον, νερά με φυσική θερμοκρασία άνω των 20 °C ονομάζονται θερμά και συγκεκριμένα, η ταξινόμηση κατά Castany που εφαρμόζεται στην Ελλάδα χαρακτηρίζει τα φυσικά νερά βάση της θερμοκρασίας τους ως εξής:

- Υπέρθερμες πηγές: Θερμοκρασία 50-100 °C
- Μεσόθερμες πηγές: Θερμοκρασία 35-50 °C
- Υπόθερμες πηγές: Θερμοκρασία 20-35 °C

Επιπλέον, βάση της οδηγίας 2009/54/EK, τα φυσικά μεταλλικά νερά χαρακτηρίζονται από τις ενδείξεις που παρατίθενται στον [πίνακα 4-11](#) που ακολουθεί:

Πίνακας 4-11 Ενδείξεις και κριτήρια χαρακτηρισμού φυσικών μεταλλικών πηγών κατά 2009/54/EK

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
Θειικό 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
Ασβεστιούχο 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	-

#### 4.5.1 Γεώτρηση Φιδιανά

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 23°C, το pH ήταν 6,7, τα TDS ήταν 1130 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2270 μS/cm. Κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 20,9 °C, το pH ήταν 6,6, τα TDS ήταν 1300 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2700 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θειικό και ως προς το σύνολο έχει χλωριο-θειική σύσταση. Κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θειικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστούχο-μαγνησιούχα, χλωριο-θειική σύσταση.

#### 4.5.2 Γεώτρηση Κοινοτική Βασιλικής

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 22,7 °C, το pH ήταν 7,1, τα TDS ήταν 1290 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2610 μS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θειικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστιοχλωρική σύσταση.

#### 4.5.3 Γεώτρηση Άγιος Γεώργιος

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 22°C, το pH ήταν 6,8, τα TDS ήταν 400 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 810 μS/cm. Κατά την ξηρή περίοδο του 2020

---

(24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 21 °C, το pH ήταν 6,9, τα TDS ήταν 470 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 910  $\mu$ S/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή και την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως καλιο-νατρίουχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θεικό και ως προς το σύνολο έχει καλιο-νατρίουχα, χλωρο-θεική σύσταση.

#### **4.5.4 Γεώτρηση Δύο Ελιές**

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 23,2°C, το pH ήταν 6,8, τα TDS ήταν 430 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 870  $\mu$ S/cm. Κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 21,7 °C, το pH ήταν 6,9, τα TDS ήταν 760 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 1550  $\mu$ S/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως καλιο-νατρίουχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θεικό και ως προς το σύνολο έχει καλιο-νατρίουχα, χλωρο-θεική σύσταση. Κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θεικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστο-μαγνησιούχα σύσταση.

#### **4.5.5 Γεώτρηση Ρουσές 1**

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 22,3°C, το pH ήταν 6,7, τα TDS ήταν 1100 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2220  $\mu$ S/cm. Κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 23,5 °C, το pH ήταν 7, τα TDS ήταν 1270 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2560  $\mu$ S/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως μικτής σύστασης, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θεικό και ως προς το σύνολο έχει χλωριο-θεική σύσταση. Κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θεικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστιοχλωρική σύσταση.

---

#### 4.5.6 Γεώτρηση Ρουσές 2

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 23,3°C, το pH ήταν 6,6, τα TDS ήταν 1120 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 23,4 °C, το pH ήταν 6,6, τα TDS ήταν 1270 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 2570  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως μικτής σύστασης, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως θειικό και ως προς το σύνολο έχει χλωριο-θειική σύσταση. Κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως ανθρακικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστιο-μαγνησιούχα σύσταση.

#### 4.5.7 Γεώτρηση Παπαδογιάννης

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 21,2 °C, το pH ήταν 7,3, τα TDS ήταν 320 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 660  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (διάγραμμα 4-3), κατά την ξηρή περίοδο, το δείγμα χαρακτηρίζεται ως προς τα ανιόντα και τα κατιόντα ως μικτής σύστασης και ως προς το σύνολο έχει ασβεστιο-μαγνησιούχα, χλωρο-θειική σύσταση.

#### 4.5.8 Γεώτρηση Σφήκες

Σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατά την υγρή περίοδο του 2021 (23/05/2021) η θερμοκρασία του νερού ήταν 22,7°C, το pH ήταν 7,1, τα TDS ήταν 390 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 810  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Κατά την ξηρή περίοδο του 2020 (24/09/2020), η θερμοκρασία του νερού ήταν 21,5 °C, το pH ήταν 7,2, τα TDS ήταν 380 mg/L και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν 780  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper ([διάγραμμα 4-3](#)), κατά την υγρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα το νερό χαρακτηρίζεται ως καλιο-νατριούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως μικτής σύστασης και ως προς το σύνολο έχει καλιο-νατριούχα, χλωριο-θειική σύσταση. Κατά την ξηρή περίοδο, ως προς τα κατιόντα χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, ως προς τα ανιόντα χαρακτηρίζεται ως ανθρακικό και ως προς το σύνολο έχει ασβεστιο-μαγνησιούχα, ανθρακική σύσταση.

---

## Κεφάλαιο 5: Συζήτηση και συμπεράσματα

Η ακριβής θέση της υδροφορίας ή των υδροφοριών στην περιοχή δύσκολα μπορεί να προσδιοριστεί και μάλιστα εκ των υστέρων, καθώς οι γεωτρήσεις ανοίχτηκαν με τη χρήση κεφαλής γεωτρήσανου τύπου «γρανάζι» και κατά συνέπεια δεν υπήρξε δειγματοληψία των σχηματισμών που διατρήθηκαν. Βάση όμως του υδρογεωλογικού χάρτη της [εικόνας 2-5](#) και της συσχέτισης των θέσεων των γεωτρήσεων που μελετήθηκαν με τη γεωλογική τομή Βασιλικής-Βαγιονιάς-Γκαγκάλες της [εικόνας 2-6](#) κατά Κριτσωτάκη, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η Βασιλική βρίσκεται πάνω σε θαλάσσιες αποθέσεις, λευκές μάργες και μαργαϊκούς ασβεστόλιθους. Οι γεωτρήσεις που μελετήθηκαν έχουν ανορυχθεί σε σχηματισμούς του Νεογενούς. Οι αυξημένες τιμές των συγκεντρώσεων θεικών ιόντων και ασβεστίου των γεωτρήσεων Ρουσές 1 και 2, Κοινοτική, Δυο Ελιές και Φιδιανά πιθανότατα οφείλεται στην επαφή του νερού των γεωτρήσεων με εβαποριτικό πέτρωμα, πιθανότατα γύψο, ο οποίος συχνά βρίσκεται εντός Νεογενών σχηματισμών μαζί με μάργες, μαργαϊκούς ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή.

Σύμφωνα με τον [πίνακα 4-11](#), τον ορισμό θερμών και μεταλλικών νερών, τις αναλύσεις που έγιναν στα δείγματα ([πίνακας 4-1](#), [πίνακας 4-2](#), [πίνακας 4-3](#), [πίνακας 4-4](#)) και τα διαγράμματα που προέκυψαν από αυτές ([διάγραμμα 4-3](#), [διάγραμμα 4-4](#)), τα ύδατα των γεωτρήσεων μελέτης έχουν τις εξής ιδιότητες:

Για τη γεώτρηση **Φιδιανά**, παρατηρείται αύξηση των ιόντων ασβεστίου και νατρίου από την ξηρή στην υγρή περίοδο. Επικρατέστερο ιόν είναι το θεικό. Το νερό έχει το χημικό τύπο  $\text{Ca-Na-SO}_4$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-SO}_4$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, νατριούχο, θεικό και σιδηρούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό – μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά πολύ υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα και για πότισμα με μεγάλο όγκο νερού. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί στον σχηματισμό Αγίας Γαλήνης, εξαιτίας της σχετικά σταθερής συγκέντρωσης χλωριόντων κατά την αύξηση θεικών ιόντων.

Για την **Κοινοτική** γεώτρηση, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου. Επικρατέστερο ιόν είναι το θεικό. Το νερό έχει χημικό τύπο  $\text{Ca-SO}_4$ . Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, θεικό

---

και φθοριούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό κίνδυνο νατρίου αλλά πολύ υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα και για πότισμα με μεγάλο όγκο νερού. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε μαργαϊκούς ασβεστόλιθους σχηματισμού Αγίας Γαλήνης, με τα υψηλά θεικά ιόντα να αιτιολογούνται από πιθανή επαφή του νερού με εβαπορίτες κατά την άνοδό του προς την επιφάνεια.

Για τη γεώτρηση **Άγιος Γεώργιος**, παρατηρείται μείωση των ιόντων ασβεστίου και αύξηση των ιόντων νατρίου από την ξηρή στην υγρή περίοδο. Σε αυτή τη γεώτρηση, οι τιμές των θεικών είναι πολύ χαμηλές. Ο χημικός τύπος του νερού της γεώτρησης είναι  $\text{Na-Ca-HCO}_3$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-HCO}_3$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο μη θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο και νατριούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό - μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά πολύ υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα και για πότισμα με μεγάλο όγκο νερού. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε μαργαϊκούς ασβεστόλιθους σχηματισμού Αγίας Γαλήνης.

Για τη γεώτρηση **Δύο Ελιές**, παρατηρείται σημαντική μείωση των ιόντων ασβεστίου και αύξηση των ιόντων νατρίου από την ξηρή στην υγρή περίοδο με τα θεικά ιόντα να είναι τα επικρατέστερα. Το νερό της γεώτρησης έχει χημικό τύπο  $\text{Na-Ca-SO}_4$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-SO}_4$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο μη θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, θεικό και νατριούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό - μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες σχετικά ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε ασβεστόλιθους σχηματισμού Αγίας Γαλήνης με την υψηλή συγκέντρωση σε θεικά να αιτιολογείται από επαφή του νερού με εβαπορίτες κατά την άνοδό του προς την επιφάνεια.

Για τη γεώτρηση **Ρουσές 1**, παρατηρείται μείωση των ιόντων ασβεστίου από την ξηρή περίοδο στην υγρή και ταυτόχρονη αύξηση των ιόντων νατρίου, με τα θεικά ιόντα να είναι τα επικρατέστερα. Το νερό της γεώτρησης έχει χημικό τύπο  $\text{Ca-Na-SO}_4$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-SO}_4$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, θεικό, νατριούχο και φθοριούχο. Σύμφωνα με το

---

διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό - μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά πολύ υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα και για πότισμα με μεγάλο όγκο νερού. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε γύψο σχηματισμού Αγίας Γαλήνης εξαιτίας της σχετικά σταθερής συγκέντρωσης χλωριόντων κατά την αύξηση θεικών ιόντων.

Για τη γεώτρηση **Ρουσές 2**, παρατηρείται μείωση των ιόντων ασβεστίου από την ξηρή περίοδο στην υγρή και ταυτόχρονη αύξηση των ιόντων νατρίου, με τα θειικά ιόντα να είναι τα επικρατέστερα. Το νερό της γεώτρησης έχει χημικό τύπο  $\text{Ca-Na-SO}_4$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-SO}_4$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως ασβεστιούχο, μαγνησιούχο, θεικό, νατριούχο, σιδηρούχο και φθοριούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό - μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά πολύ υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες ανθεκτικές στην υψηλή αλατότητα και για πότισμα με μεγάλο όγκο νερού. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε γύψο σχηματισμού Αγίας Γαλήνης εξαιτίας της σχετικά σταθερής συγκέντρωσης χλωριόντων κατά την αύξηση θεικών ιόντων.

Για τη γεώτρηση **Παπαδογιάννης**, παρατηρείται χαμηλή συγκέντρωση ασβεστίου, νατρίου και θεικών. Η γεώτρηση αυτή επίσης είχε το υψηλότερο pH (7,3) από όλες τις γεωτρήσεις που μελετήθηκαν, τη χαμηλότερη σκληρότητα και τη χαμηλότερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το νερό της γεώτρησης έχει χημικό τύπο  $\text{Ca-Mg-Na-HCO}_3\text{-Cl}$ . Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο, μη θερμομεταλλικό. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό κίνδυνο νατρίου και μέτριο κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται για τις περισσότερες καλλιέργειες. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί σε μαργαϊκούς ασβεστόλιθους σχηματισμού Αγίας Γαλήνης.

Για τη γεώτρηση **Σφήκες**, παρατηρείται μείωση των ιόντων ασβεστίου, μεγάλη αύξηση των ιόντων νατρίου και ταυτόχρονη αύξηση (μικρότερης κλίμακας) των ιόντων χλωρίου και θείου από την ξηρή στην υγρή περίοδο. Το νερό της γεώτρησης έχει χημικό τύπο  $\text{Na-Ca-Cl}$  κατά την υγρή περίοδο και  $\text{Ca-Mg-Na-HCO}_3\text{-Cl}$  κατά την ξηρή. Βάση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά χαρακτηρίζεται ως υπόθερμο μη θερμομεταλλικό και βάση της χημικής του σύνθεσης χαρακτηρίζεται ως νατριούχο. Σύμφωνα με το διάγραμμα SAR, το νερό αποτελεί χαμηλό - μέτριο κίνδυνο νατρίου αλλά υψηλό κίνδυνο αλατότητας, συνεπώς ενδείκνυται μόνο σε καλλιέργειες σχετικά ανθεκτικές



---

στην υψηλή αλατότητα. Η γεώτρηση φαίνεται να έχει ανορυχθεί ασβεστόλιθους σχηματισμού Αγίας Γαλήνης και υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις εισβολής θαλασσινού νερού.

Σημειώνεται επίσης ότι οι διαφοροποιήσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των νερών της περιοχής οφείλονται και στις εποχιακές διακυμάνσεις. Περισσότερες βροχές κατά την υγρή περίοδο οδηγούν σε αύξηση της ποσότητας του νερού που κατεισδύει στους υπόγειους υδροφορείς και συνεπώς αυξάνεται και η διαλυτότητα των πετρωμάτων που το φιλοξενούν.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων και χαρακτηρίζοντας τα νερά των γεωτρήσεων, φαίνεται να υπάρχει μια μεγάλη ομοιότητα στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νερών των γεωτρήσεων Φιδιανά, Ρουσές 1 και Ρουσές 2. Συγκεκριμένα, έχουν σχεδόν ίδιο μέσο όρο θερμοκρασιών (περίπου 22 °C), pH (6.7), διαλυμένων στερεών (1190 – 1215 mg/L), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (2400 – 2485 us/cm), ιόντα νατρίου (171 – 181 mg/L), ιόντα καλίου (7.0 – 7.4 mg/L), ιόντα χλωρίου (84 – 86 mg/L), όξινα ανθρακικά (207 – 223 mg/L) και θειικά ιόντα (1761 – 1889 mg/L). Οι μόνες ουσιαστικές διαφορές που έχουν είναι οι αυξημένες τιμές ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου και φθορίου που έχουν οι γεωτρήσεις Ρουσές 1 και 2 έναντι των Φιδιανών. Επιπλέον, παρατηρώντας τη δειγματοληψία της ξηρής περιόδου στην κοινοτική γεώτρηση, φαίνεται μια ομοιομορφία με τις αντίστοιχες μετρήσεις των Φιδιανών και Ρουσών. Είναι λοιπόν μεγάλης πιθανότητας, η υδροφορία των τριών αυτών γεωτρήσεων να φιλοξενείται στον ίδιο σχηματισμό. Η διαφοροποίηση στις τιμές των ιόντων μαγνησίου, ασβεστίου και φθορίου πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων φυλλοπυριτικών ή και αργιλικών ορυκτών. Η γεώτρηση Δυο Ελιές παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις προαναφερθείσες, ωστόσο παρουσιάζει και έντονες διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις ασβεστίου και θεικών, καθώς και στα συνολικά διαλυμένα στερεά. Συνεπώς μπορεί η άντληση του νερού να γίνεται από γειτονικό υδροφόρο στον οποίο το στρώμα γύψου που φιλοξενεί την υδροφορία να είναι σημαντικά μικρότερου πάχους και τα ασβεστολιθικά πετρώματα να βρίσκονται σε πλειοψηφία.

Βάση του ΦΕΚ 3282/Β/19-9-2017, τα αποδεκτά όρια ώστε ένα νερό να θεωρείται ασφαλές και πόσιμο για την υγεία ενός ανθρώπου παρατίθενται στον [πίνακα 5-1](#):

*Πίνακας 5-1 ΦΕΚ 3282/Β/19-9-2017, αποδεκτά όρια πόσιμου νερού*

pH	>=6,5 και >=9.5	B	1 mg/L
Na	200 mg/L	Cu	2 mg/L

Cl	250 mg/L	Fe	200 µg/L
Pb	10 µg/L	Cond	2500 µS/cm <sup>-1</sup>
Mn	50 µg/L	NH <sub>4</sub>	0.50 mg/L
Ni	20 µg/L	SO <sub>4</sub>	250 mg/L

Συγκρίνοντας της τιμές που προέκυψαν από τις χημικές αναλύσεις των υδάτων των προαναφερθέντων γεωτρήσεων, τα δείγματα ξεπερνάνε τις επιτρεπόμενες τιμές νατρίου και θεικών ιόντων, συνεπώς δεν είναι κατάλληλα για πόση.

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε θειικά ιόντα, οι γεωτρήσεις Φιδιανά, Κοινοτική, Ρουσές 1 και 2 παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, όσον αφορά την πιθανότητα εκμετάλλευσής τους. Βάση του ΦΕΚ 603/Β/22-2-2018, «*ιαματική πηγή είναι η φυσική ανάβλυση ή άντληση ιαματικού φυσικού πόρου με τεχνικό έργο, όπως από γεώτρηση, φρέαρ, τάφρο ή σήραγγα (φυσική ή τεχνητή) ή φυσική δημιουργία ιαματικού πηλού ή ηφαιστειακών λίθων. Ως ιαματικοί φυσικοί πόροι θεωρούνται φυσικά νερά (ψυχρά ή θερμά), ατμοί, φυσικά αέρια, πηλοί ή ηφαιστειακών λίθων, που έχουν ιαματικές ιδιότητες, αναγνωρισμένες σύμφωνα με τις διατάξεις του παρόντος νόμου.*»

Για το λόγο αυτό, παρακάτω γίνεται μια σύγκριση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των νερών των γεωτρήσεων αυτών με ύδατα από πηγές του Ελλαδικού χώρου που έχουν χαρακτηριστεί ως ιαματικά και παρατίθενται στον [πίνακα 5-2](#):

*Πίνακας 5-2 Φυσικοχημικές παράμετροι αναγνωρισμένων ιαματικών πηγών Ελλάδος (ΙΓΜΕ 2009)*

SampleID	Sample_Date	Reference	StationID	Τοποθεσία	Θερμοκρασία °C	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα uS/cm	Διαλυμένα Στερεά mg/l
Str-014-07	23/10/2007	kallidromou (Psoroneria) anatoliki	Str-014	Φθιώτιδα	36.2	7.4	31523	21500
Str-113b-03	18/4/2006	aidhPsoS - eOt	Str-113b	Εύβοια	83	7.2	50596	36000
Str-112a-05	26/2/2007	gialtra	Str-112a	Εύβοια	43.7	7	49000	33000
mak-O60g-01	30/5/2006	agiou nikolaou	mak-O60g	Χαλκιδική	38.3	7.5	48848	35500
pel-044-03	11/10/2005	oraiaS elenhS	pel-044	Κόρινθος	19.2	7.7	20500	14300
pel-055-03	13/10/2005	bromoneri	pel-055	Μεσσηνία	21.1	7.3	9500	6450
pel-033-05	15/5/2007	kaiafa (anigridon numfon)	pel-033	Ηλεία	33.1	7	22000	15300
pel-004g-01	15/5/2007	kounoupeli 1	pel-004g	Ηλεία	23.7	7.4	49000	37000
Str-013-04	13/4/2006	thermopileS	Str-013	Φθιώτιδα	41.3	7.2	15179	10100

Sample_Date	Reference	StationID	Mg	Na	K	Cl	HCO3	SO4
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
23/10/2007	kallidromou (Psoroneria) anatoliki	Str-014	593	5748	227	10601	752	1500
18/4/2006	aidhPsoS - eOt	Str-113b	371	11035	348	19324	380.3	2320
26/2/2007	gialtra	Str-112a	651.37	10345.41	312.82	19321.88	23.19	1926.08
30/5/2006	agiou nikolaou	mak- O60g	836.09	10345.41	868.85	19516.88	1210.58	1750.28
11/10/2005	oraiaS elenhS	pel-044	498.74	4023.22	109.49	7126.05	603.46	1555.27
13/10/2005	bromoneri	pel-055	177.18	1149.49	39.1	1499.66	335.6	2520.23
15/5/2007	kaiafa (anigrdon numfon)	pel-033	405.89	4276.1	95.41	7374.22	149.49	2325.22
15/5/2007	kounoupe1	pel-004g	1195.81	11150.05	347.62	20208.21	195.26	2535.12
13/4/2006	thermopileS	Str-013	187	2810	113	4893	723	863

Οι παραπάνω πηγές επιλέχθηκαν από μια λίστα 682 πηγών και γεωτρήσεων (Αθανασούλης et al. 2009) λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε θεικές ενώσεις και το χαρακτηρισμό τους είτε ως υδροθεικές, θειούχες, νατριούχες, ασβεστιούχες ή χλωριούχες. Από τις 682, οι 555 περιέχουν περισσότερα από 1500 mg/L θεικών ιόντων. Όλες οι πηγές όμως περιέχουν ποσότητες διαλυμένων στερεών, ιόντων νατρίου και χλωρίου που ξεφεύγουν πολύ από τις μετρήσεις των πηγών που μελετούνται σε αυτή την εργασία. Επίσης παρατηρείται ότι οι περισσότερες εξ αυτών είναι παράκτιες και εκμεταλλεύεται η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε  $MgSO_4$  για τις καθαρτικές τους ιδιότητες. Συνεπώς μια ρεαλιστική σύγκριση των φυσικοχημικών παραμέτρων των υδάτων της περιοχής πιθανότατα να είναι αδύνατη. Ωστόσο, στην απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδας υπό Κ. Σ. Σφέτσου του ΙΓΜΕ (1988), στο παρελθόν, νερά γεωτρήσεων έχουν ονομαστεί ιαματικά λόγω ορισμένων χαρακτηριστικών που διέθεταν. Συγκεκριμένα, τα χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος είναι η θερμοκρασία να ξεπερνάει τους 20 °C, το pH, να είναι όξινο και τα νερά να χαρακτηρίζονται ως θερμομεταλλικά. Με αυτά τα κριτήρια, εκ πρώτης όψεως μπορούν να προταθούν τα νερά των γεωτρήσεων Φιδιανά, Ρουσές 1, Ρουσές 2 και κοινοτική ως ιαματικά, καθώς πληρούν όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Σύμφωνα με την επίκαιρη νομοθεσία «για την αναγνώριση φυσικού πόρου ως ιαματικού, που βρίσκεται εντός χαρακτηρισμένου γεωθερμικού πεδίου, απαιτείται κοινή απόφαση των Υπουργών Περιβάλλοντος και Ενέργειας και Τουρισμού, μετά από σύμφωνη γνώμη της Επιτροπής Προστασίας Ιαματικών Φυσικών Πόρων και εισήγηση της Ε.Α.Γ.Μ.Ε. και του αρμόδιου Συντονιστή της Αποκεντρωμένης Διοίκησης ως προς τη διαθέσιμη παροχή και θερμοκρασία. Βιβλιογραφία...»

---

## Διεθνής

1. Brasted, R. C. (2021) 'sulfur'. *Encyclopedia Britannica*. Ανακτήθηκε από: <https://www.britannica.com/science/sulfur>.
2. Envigo (2016) *Research Models and Services: Outbred Mice*. Διαθέσιμο στο: <https://www.envigo.com/research-models>
3. Haynes W. M. (2014) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2014 pp 4-35. Διαθέσιμο στο: <https://books.google.gr/books?id=bNDMBQAAQBAJ>
4. Hem, J. D. (1985) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Reston, VA: USGS Publications Warehouse
5. Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G. (2008) *Inorganic Chemistry v.1*. Pearson Prentice Hall. pp 490-530. Διαθέσιμο στο: <https://books.google.gr/books?id=3sy4ZAP4EGAC>
6. Hustrulid, W. A. (2006) 'Frasch process'. *Encyclopedia Britannica*, ανακτήθηκε από <https://www.britannica.com/technology/Frasch-process>.
7. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
8. Meija, J., Coplen, T., Berglund, M., Brand, W., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N., Irrgeher, J., Loss, R., Walczyk, T. and Prohaska, T. (2016) *Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, Vol. 88 (Issue 3), pp. 265-291. Ανακτήθηκε από: <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
9. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 5362487, Sulfur. Ανακτήθηκε από: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfur>
10. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 1118, Sulfuric acid. Ανακτήθηκε από: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfuric-acid>.
11. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 1100, Sulfurous acid. Ανακτήθηκε από: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1100>.
12. Peteret A., Schwarze J. (2004) 'Architecture and late Pliocene to recent evolution of outer- arc basins of the Hellenic subduction zone (south-central Crete, Greece)'. *Journal of geodynamics* Volume 38 pp 19-55
13. Rapp, G. (2009) *Archaeomineralogy*. Duluth MN, U.S.A.: Springer, pp. 242
14. Royal Society of Chemistry (2022) Royal Society of Chemistry. Διαθέσιμο στο: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/16/sulfur> Ημερομηνία Πρόσβασης: 02/04/2022

- 
15. Struckmeier, W. F., Margat, J. (1995) 'Hydrogeological Maps - A Guide and a Standard Legend'. *International Association of Hydrogeologists (IAH)*. Volume 17, pp. 17-18.
  16. The Editors of Encyclopaedia Britannica (2018), "Debye-Hückel equation".  
*Encyclopedia Britannica*, Ανακτήθηκε από:  
<https://www.britannica.com/science/Debye-Huckel-equation>
  17. U.S. Geological Survey (2021), Mineral Commodity Summaries 2021, USGS Publications Warehouse, Reston, VA. Ανακτήθηκε από:  
<http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2021>
  18. US, E. P. A. (1999) *Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Sulfate*. Washington, DC, US Environmental Protection Agency: US Environmental Protection Agency, Office of Water. Ανακτήθηκε από:  
<https://cfpub.epa.gov/>

## **Ελληνική**

1. Αθανασούλη, Κ., Βακαλόπουλος, Π, Ξενάκη, Μ. Περσιάνη, Δ., Τακτικός, Στ., (2009) *Περιοδική Παρακολούθηση Ιαματικών Πηγών Ελλάδας*. ΙΓΜΕ, Αθήνα
2. Βουδούρης Κ. (2009): *Θέματα Υδρογεωλογίας περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 35-67.
3. Καλλέργης Γ.Α. (1986): *Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογία, Τόμος Α'*, Αθήνα, Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας
4. Κελεπερτζής, Α. Ε. (2000) *Εφαρμοσμένη Γεωχημεία*, Αθήνα, Μακεδονικές Εκδόσεις
5. Κριτσωτάκης, Μ. (2009) *Διαχείριση Υδατικών πόρων Μεσσαράς Κρήτης*, Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο Κρήτης
6. Κονσολάκης, Μ. (2012) *Γενική Χημεία, Θεωρία και Εφαρμογές*. Χανιά, Εκδόσεις Αέναιος
7. Μανούτσογλου, Ε., Κριτσωτάκης, Μ., Βουδούρης, Κ., Στειακάκης, Ε., (2017). 'Προκαταρκτική/Αναγνωριστική γεωθερμική έρευνα για τον εντοπισμό πεδίων χαμηλής ενθαλπίας στη Μεσσαρά Κρήτης'. *11<sup>ο</sup> Διεθνές Υδρογεωλογικό Συνέδριο*. Αθήνα
8. Παρασκάκη, Δ. (2014) *Υδρογεωλογικό καθεστώς πεδιάδας Φαιστού – Τρυπακίου με έμφαση στην ποιότητα των υπόγειων νερών*. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Διεπιστημονικό – Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη & Τεχνολογία Υδατικών Πόρων»

- 
9. Περιφέρεια Κρήτης (2009) *Κατάσταση υπογείων υδροφορέων Κρήτης*. Γενική Διεύθυνση Περιφέρειας, Διεύθυνση Υδάτων, Τμήμα Παρακολούθησης και ελέγχου της ποιότητας και ποσότητας των υδάτων
  10. Περιφέρεια Κρήτης (2006). *Μελέτη Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Υδατικών Πόρων Κρήτης*. Ηράκλειο.
  11. Περλέρος Β., Παπαμαστοράκης Δ., Κριτσωτάκης Μ., Μπουλουκάκης Η. (2003) το υπόγειο υδατικό δυναμικό της Κρήτης, *συνέδριο ΓΕΩΤΕΕ*, Ηράκλειο.
  12. Σφέτσος, Κ. Σ. (1988) Απογραφή θερμομεταλλικών πηγών Ελλάδας ΙΙΙ, ΙΓΜΕ, Αθήνα
  13. Φασουλάς Χ. (2000) *Οδηγός Υπαίθρου για τη Γεωλογία της Κρήτης*. Εκδ. Μουσείου Φυσικής Ιστορίας Παν/μιου Κρήτης, (ελληνική σε τρίτη και αγγλική σε δεύτερη έκδοση), Ηράκλειο, 104 σ.