



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση κατανομής ψευδαργύρου σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της
Κεντρικής Κρήτης**

Φουταδάκη Αλεξάνδρα

Εξεταστική επιτροπή

Εμμανουήλ Μανούτσογλου Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κοντός Καθηγητής

Νικόλαος Σπανουδάκης Δρ., Ε.ΔΙ.Π..

Χανία, 2023

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια αποτίμηση των δεδομένων γεωλογικής και υδροχημικής έρευνας ιστορικά ιαματικών πηγών στην Κεντρική Κρήτη, με έμφαση στις πηγές που περιέχουν σχετικά αυξημένες τιμές ψευδαργύρου. Οι πηγές που μελετήθηκαν βρίσκονται στο νομό Ηρακλείου και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή του Λέντα (πηγή Λέντας) και γύρω από αυτήν (πηγή Κρότος, Κεφαλοβρύσια). Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα υδροχημικών αναλύσεων δειγμάτων υδάτων και από τις δύο περιόδους, τόσο κατά την χειμερινή αλλά και κατά την εαρινή περίοδο καθώς και ιστορικά καταγεγραμμένες μετρήσεις από την πηγή Λέντας.

Πέραν της μέτρησης φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν *in situ* και της γεωχημικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων και στον ιχνοστοιχείων, με έμφαση στην κατανομή του ψευδαργύρου, στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν με όρια που έχουν τεθεί με διαχρονικά διάφορες οδηγίες και από διάφορους οργανισμούς και θεσμούς (π.χ. WHO¹, Ευρωπαϊκή Επιτροπή² κ.λπ.) για τον καθορισμό π.χ. των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων συγκεκριμένων στοιχείων, ή/και των ενδείξεων για την επισημάνση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών κ.λπ. Με γνώμονα ότι το πόσιμο νερό είναι αυτό που συμβάλει στην κατανάλωση ποσότητας ψευδαργύρου μέσα στην ημέρα λήφθηκαν υπόψη τα όρια και όλοι οι περιορισμοί που έχουν τεθεί για την ημερήσια πρόσληψη του στοιχείου αυτού, ενώ παράλληλα αναλύθηκαν και οι επιπτώσεις του ψευδαργύρου στο δέρμα ως μέσω επούλωσης παθήσεων.

Τα ύδατα των πηγών που μελετήθηκαν παρουσιάζουν σαφείς ομοιότητες αλλά και διαφορές. Στο σύνολο τους οι πηγές είναι κρύες, τα ύδατα στην πηγή Λέντας είναι ασβεστιό-χλωριούχο-νάτριο-καλιούχα, με τιμές ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) που επιτρέπουν το χαρακτηρισμό της πηγής ως ελαφρώς μεταλλική (TDS από 480 έως 520 mg/l), ενώ τα ύδατα στις πηγές Κρότος και Κεφαλοβρύσια είναι τύπου ασβεστιό-χλωριούχο-μαγνησιούχα, με τιμές ολικών διαλυμένων στερεών λίγο χαμηλότερο (TDS από 270 έως 330 mg/l). Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει και η κατανομή του ψευδαργύρου, καθώς για την πηγή Λέντας η τιμή του στους θερινούς μήνες κυμάνθηκε μεταξύ 191 έως 199,68 µg/l, ενώ για τους χειμερινούς για την πηγή Λέντας κυμάνθηκε από 3,17 έως 10,12 µg/l, στα ίδια επίπεδα δηλαδή με τις πηγές Κρότος και Κεφαλοβρύσια που τιμή του ήταν μεταξύ 4,16 και 11,56 µg/l.

¹ <https://www.who.int/>

² https://commission.europa.eu/index_el

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

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία περατώθηκε στο διάστημα μεταξύ Σεπτεμβρίου 2021 και 2023 στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ως ελάχιστη αναφορά, με την παρούσα παράγραφο οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν για την εκπόνηση της και πιο αναλυτικά:

Τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εξέλιξη της εργασίας αυτής, αλλά και για τις υποδείξεις και τις συμβουλές του.

Τον κύριο Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την συμμετοχή του και την παρουσία του στην εξεταστική επιτροπή της παρουσίασής μου.

Τον κύριο Σπανουδάκη Νικόλαο, Δρ., Ε.ΔΙ.Π. του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, ιδιαίτερες ευχαριστίες, για όλες τις υποδείξεις, την προθυμία και τις συμβουλές του καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τις γνώσεις που αποκόμισα με την συνεργασία μας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την πίστη που μου δείχνει πάντα, αλλά και για την ηθική και υλική υποστήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω του φίλους μου για την συμπαράστασή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Εισαγωγή Ως θερμομεταλλικά νερά ορίζονται τα νερά των οποίων η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων στερεών είναι μεγαλύτερη από 1000 mg/L και η θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη μέση ετήσια του αέρα στην επιφάνεια της Γης της περιοχής τους.

Ο νόμος 3498/24 Οκτ.2006 «περί ανάπτυξης ιαματικού τουρισμού» ορίζει ως φυσικούς ιαματικούς πόρους τα φυσικά νερά (ψυχρά ή θερμά), τους ατμούς, τα φυσικά αέρια και τους πηλούς που έχουν ιαματικές ιδιότητες, αναγνωρισμένες σύμφωνα με τις διατάξεις του ίδιου νόμου. Οι ιαματικές πηγές είναι συνήθως θερμομεταλλικές πηγές, αλλά μπορεί να είναι και ψυχρές. Θεωρείται ότι έχουν ιαματικές ιδιότητες, όταν το νερό τους χρησιμοποιείται για λουτροθεραπεία ή για ποσιμοθεραπεία. Οι ιδιότητες αυτές δεν αποδεικνύεται ότι συνδέονται με κάποιες χημικές ή άλλες παραμέτρους των νερών αυτών, αλλά με την αποδεδειγμένη θεραπευτική τους δράση μέσω της ιατρικής παρατήρησης. Οι θερμομεταλλικές πηγές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία τους σε ψυχρές ή ακρατοπηγές ($T < 20^{\circ}\text{C}$), σε υπόθερμες ($20^{\circ}\text{C} < T < 34^{\circ}\text{C}$), μεσόθερμες ($34^{\circ}\text{C} < T < 38^{\circ}\text{C}$) και υπέρθερμες ($T > 38^{\circ}\text{C}$). Ανάλογα με την ειδική τους αγωγιμότητα ή τη συνολική τους αλατότητα ή την περιεκτικότητα σε μέταλλα, διακρίνονται σε νερά με υπερβολική, μέτρια και χαμηλή αλατότητα νερά, σιδηρούχα, αρσενικούχα κ.τ.λ. Έτσι για την διάκριση τους χρησιμοποιούνται συνήθως διαγράμματα και κυρίως η ταξινόμηση Piper σύμφωνα με τα οποία τα θερμομεταλλικά νερά μπορεί να είναι ασβεστούχα όξινα ανθρακικά (Ca-HCO_3) ή νατριούχα χλωριούχα (Na-Cl) ή άλλων κατηγοριών. Τέλος οι θερμομεταλλικές πηγές χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο διαλυμένων αερίων συνήθως είναι CO_2 , CH_4 , H_2S κάποια από τα οποία συχνά δίνουν έναν ιαματικό χαρακτήρα στις πηγές, όσο και επιπλέον ιχνοστοιχείων. Η μεταλλικότητά των νερών διαμορφώνεται κατά την πορεία τους στο υπέδαφος. Η θερμοκρασία τους ελαττώνεται καθώς ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, διότι αναμειγνύονται με νερά υδροφόρων χαμηλής θερμοκρασίας. Τα θερμομεταλλικά νερά αποτελούν γεωθερμικά ρευστά με κυρίως μετεωρική προέλευση και με μικρά ποσοστά νεαρών ή συγγενετικών νερών (Ασπρούδη 2019). (Ασπρούδη Μαριαλένα, 2019).

Στην παρούσα διπλωματική δόθηκε έμφαση στις πηγές που περιέχουν ίχνη ψευδαργύρου. Ο ψευδάργυρος είναι ένα χημικό στοιχείο απαραίτητο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής, του οποίου η ανεπάρκεια μπορεί να οδηγήσει σε μια σειρά δυσλειτουργιών ακόμη και στο θάνατο ενώ παράλληλα όταν βρίσκεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να καταστεί επιζήμια. Παράλληλα αποτελεί ρύπο που ευθύνεται για τη μόλυνση των υδάτων και την εμφάνιση ευτροφισμού.

Περιεχόμενα

1	Γενικά περί υδάτων	10
1.1	Το νερό ως συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό	10
1.2	Νερό βροχής και υπόγεια ύδατα.....	10
1.3	Ποιότητα υπόγειων υδάτων	10
1.4	Δειγματοληψία υπόγειων υδάτων	11
1.5	Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης των συστατικών μεταλλικών νερών	11
2	Ιαματικές Πηγές.....	12
2.1	Γενικά περί ιαματικών πηγών.....	12
2.2	Ποιότητα μεταλλικού νερού.....	12
2.3	Φαρμακευτική αξία	14
3	Σχετικά με τον ψευδάργυρο	17
3.1	Ορισμός του ψευδαργύρου	17
3.2	Φυσικές ιδιότητες.....	18
3.3	Προέλευση και εξόρυξη	18
3.4	Ορυκτολογία Zn	20
3.5	Γεωχημεία Zn	21
3.5.1	Διαλυτότητα Ψευδαργύρου	22
3.5.2	Οξείδια και υδροξείδια ψευδαργύρου	28
3.6	Ο Zn στον ανθρώπινο οργανισμό	31
3.7	Ο Zn στο δέρμα	35
4	Περιοχή δειγμάτων Λέντας.....	38
4.1	Ιστορικά στοιχεία.....	38
4.2	Γεωλογικά στοιχεία.....	40
4.3	Κλιματολογικά στοιχεία	41
4.4	Υδρογραφικά στοιχεία	42
5	Δείγματα και χημικές αναλύσεις.....	42
5.1	Εισαγωγή	42
5.2	Δείγματα από την πηγή Λέντας.....	43
5.2.1	Πρόσφατες μετρήσεις από την πηγή Λέντας	43
5.2.2	Ιστορικές μετρήσεις από την πηγή Λέντας.....	50
5.3	Δείγματα από την πηγή Κρότος.....	54
5.4	Δείγματα από την πηγή Κεφαλοβρύσια	59

5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων μετρήσεων από τις πηγές Λέντας, Κρότος και Κεφαλοβρύσια – Συμπεράσματα	63
6 Βιβλιογραφία	67

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 3.1 Ενώσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα Zn (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	26
Εικόνα 3.2 Συνολική ενεργότητα Zn σαν συνάρτηση του pH για υδατικό διάλυμα $f_{CO_2} = 10^{-3,5}$, $\alpha_{Cl^-} = 1$ και $\alpha_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	27
Εικόνα 3.3 Ενεργότητα συμπλόκων του Zn σε διάλυμα με $f_{CO_2} = 10^{-3,5}$, $\alpha_{Cl^-} = 0$ και $\alpha_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	27
Εικόνα 5.1 Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων στην πηγή Λέντας	45
Εικόνα 5.2 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO_3 , SO_4 σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας	46
Εικόνα 5.3 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στην πηγή Λέντας	48
Εικόνα 5.4 Συγκέντρωση Zn σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας	48
Εικόνα 5.5 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO_3 , SO_4 σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας	52
Εικόνα 5.6 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO_3 , SO_4 σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Κεφαλοβρύσια	61
Εικόνα 5.7 Συγκέντρωση Zn σε συνάρτηση με το χρόνο	63
Εικόνα 5.8 Διάγραμμα Piper για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια	64
Εικόνα 5.9 Διάγραμμα Schoeller για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια	65
Εικόνα 5.10 Κίνδυνος αλατότητας – νατρίου για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια \	66

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 2.1 Κριτήρια χαρακτηρισμού του νερού ως ιαματικού φυσικού πόρου για την Ελλάδα (από ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ Αρ. Φύλλου 2997 6 Νοεμβρίου 2014)	13
Πίνακας 2.2 Θρεπτικά συστατικά πόσιμου νερού (συνοπτικά) (από Rosborg, 2015)	16
Πίνακας 3.1 Στοιχεία που περιορίζουν τη διαλυτότητα του Pb (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	24
Πίνακας 3.2 Στοιχεία που περιορίζουν τη διαλυτότητα του Zn (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	24
Πίνακας 3.3 Αντιδράσεις που σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα με το Pb (A.W. Mann and R.L. Deutscher Csiro, 1980)	25
Πίνακας 3.4 Αντιδράσεις που σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα με το Zn (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	25
Πίνακας 3.5 Επίδραση PCO_2 στη διαλυτότητα του Zn για διάλυμα με $\alpha_{Cl^-} = 10^{-1}$, $\alpha_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)	28
Πίνακας 3.6 Ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο ανθρώπινο σώμα, οι μέσες εκτιμώμενες ποσότητές τους και οι σημαντικές βιολογικές λειτουργίες τους	31
Πίνακας 5.1 Μετρήσεις πηγής Λέντα – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)	44

Πίνακας 5.2 Μετρήσεις πηγής Λέντα – ιχνοστοιχεία.....	47
Πίνακας 5.3 Δείγματα πηγής Λέντα – τύπος νερού, αλκαλικότητα, δείκτης κορεσμού σε ορυκτά.....	49
Πίνακας 5.4 Μετρήσεις πηγής Λέντα – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)	51
Πίνακας 5.5 Μετρήσεις πηγής Λέντα – ιχνοστοιχεία.....	53
Πίνακας 5.6 Μετρήσεις πηγής Κρότος – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)	55
Πίνακας 5.7 Μετρήσεις πηγής Κρότος – ιχνοστοιχεία.....	57
Πίνακας 5.8 Δείγματα πηγής Κρότος – τύπος νερού, αλκαλικότητα, δείκτης κορεσμού σε ορυκτά	58
Πίνακας 5.9 Μετρήσεις πηγής Κεφαλοβρύση – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)	60
Πίνακας 5.10 Μετρήσεις πηγής Κεφαλοβρύση – ιχνοστοιχεία.....	62

1 Γενικά περί υδάτων

1.1 Το νερό ως συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό

Το νερό είναι μια πόσιμη ουσία, ένα θρεπτικό συστατικό. Είναι απαραίτητο για όλες τις μορφές ζωής αλλά παράλληλα συνδέεται και με ασθένειες καθώς είναι ενεργός φορέας παθογόνων και τοξικών χημικών ουσιών (Grandjean, AC and Bartram, JK, 2011). Η έλλειψη νερού μπορεί να προκαλέσει ακόμα και θάνατο. Η διατήρηση της σωστής ενυδάτωσης του σώματος αποτελεί βασικό παράγοντα στη διατήρηση της σωματικής και πνευματικής υγείας καθώς και στην πρόληψη πολλών ασθενειών. Το νερό είναι το κύριο συστατικό του ανθρώπινου σώματος και χρησιμεύει ως ένας καθολικός διαλύτης στον οργανισμό, συμβάλει επίσης στην καλή λειτουργία του οργανισμού και βοηθά στη μεταφορά των αποβλήτων του σώματος και στην ρύθμιση της θερμοκρασίας του. Ο οργανισμός ενός ενήλικα αποτελείται από 50-60% νερό και στον οργανισμό νεογνών φτάνει μέχρι 75-80% του σωματικού βάρους τους (Grandjean, Ann and Campbell, Sheila M, 2004). Η ποιότητα του νερού συμπεριλαμβανομένης της περιεκτικότητάς του σε διαλυμένα ορυκτά, μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην υγεία ενός οργανισμού. Η καθημερινή ανάγκη για ιχνοστοιχεία είναι της τάξης των μγ/ημέρα, ενώ τα κύρια ιόντα απαιτούνται σε δόσεις μγ/ημέρα. Περίπου 21 ορυκτά στοιχεία θεωρούνται απαραίτητα για τον άνθρωπο: Cl, P, Mo, F, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn, Mn, B, Ni, Si, V, I και Cr (World Health Organization, 1984)

1.2 Νερό βροχής και υπόγεια ύδατα

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

1.3 Ποιότητα υπόγειων υδάτων

Η γεωχημεία των υπόγειων υδάτων είναι η επιστήμη που διερευνά τις διεργασίες που ελέγχουν τη χημική σύνθεση και την ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Η ποιότητά τους επηρεάζει τη χρήση του νερού. Τα υπόγεια ύδατα ενδέχεται να περιέχουν επικίνδυνες ουσίες που επηρεάζουν την υγεία. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσής ή μπορεί να επηρεαστεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το κοινωνικό ενδιαφέρον για τη γεωχημεία των υπόγειων υδάτων είναι κυρίως να εξασφαλίσει καλής ποιότητας πόσιμο νερό με τιμές εντός προκαθορισμένων ορίων. Το μεγαλύτερο μέρος του πόσιμου νερού προέρχεται από τα επιφανειακά ύδατα, αλλά κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες τα υπόγεια ύδατα προτιμώνται συχνά επειδή χρειάζονται λιγότερη επεξεργασία και

έχουν καλύτερη βακτηριολογική ποιότητα η οποία συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της εξάπλωσης των ασθενειών που γεννιούνται στο νερό.

Ωστόσο, για στοιχεία όπως ο Zn και το F η πρόσληψή τους μέσω του πόσιμου νερού είναι εξαιρετικά σημαντική και η υπερβολική συγκέντρωση αυτών των στοιχείων αποτελεί σοβαρή απειλή για την υγεία. (Appelo, C et al., 2004)

1.4 Δειγματοληψία υπόγειων υδάτων

Τόσο η δειγματοληψία όσο και η χημική ανάλυση των υπόγειων υδάτων είναι δαπανηρές και ιδιαίτερα το κόστος για την διάνοιξη γεωτρήσεων είναι υψηλό. Επομένως, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί εκ των προτέρων ποιά δεδομένα απαιτούνται για την επίλυση ενός συγκεκριμένου προβλήματος. Επιπλέον, στην ερμηνεία των χημικών αναλύσεων, τόσο η κατασκευή της γεώτρησης όσο και οι διαδικασίες δειγματοληψίας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση της αντιπροσωπευτικότητας των δειγμάτων για την σύνθεση των υπόγειων υδάτων. Ο πρώτος προβληματισμός στη δειγματοληψία είναι η μόλυνση και η διατάραξη των φυσικών συνθηκών που προκαλούνται από τις εργασίες γεώτρησης. Κατά κύριο λόγο δεν υπάρχει μια τέλεια χημική ανάλυση νερού. Για συγκεκριμένους σκοπούς, τόσο οι διαδικασίες δειγματοληψίας όσο και οι αναλυτικές διαδικασίες πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να έχουν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα για τις κρίσιμες παραμέτρους της δεδομένης μελέτης. (Appelo, C et al., 2004)

1.5 Ανώτατες τιμές συγκέντρωσης των συστατικών μεταλλικών νερών

Για τον καθορισμό των ανώτατων τιμών συγκεντρώσεων και των ενδείξεων για την επισήμανση των συστατικών των φυσικών μεταλλικών νερών καθώς και των όρων χρήσης του εμπλουτισμένου σε όζον αέρα στην κατεργασία ορισμένων φυσικών μεταλλικών νερών και νερών πηγής εκδόθηκε οδηγία από την Ευρωπαϊκή επιτροπή 92003/40/EK ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 16^{ης} Μαΐου 2003.

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

Η επιστημονική επιτροπή τροφίμων γνωμοδότησε σχετικά με το αρσενικό, το βάριο, το φθόριο, το θόριο και το μαγγάνιο και επικύρωσε για τα υπόλοιπα συστατικά των φυσικών μεταλλικών νερών τα όρια που συνιστά ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) για το πόσιμο νερό (World Health Organization, 1984).

2 Ιαματικές Πηγές

2.1 Γενικά περί ιαματικών πηγών

Ιαματικές πηγές ονομάζονται οι πηγές τα νερά των οποίων έχουν θεραπευτικές ιδιότητες. Τα ιαματικά νερά πηγάζουν μέσα από πετρώματα και κατά τη διαδρομή τους μέχρι την επιφάνεια της Γης αποκτούν τα μεταλλικά συστατικά τους στα οποία οφείλεται και η θεραπευτική τους δράση.

Με τον όρο φυσικό μεταλλικό νερό ορίζεται ένα νερό μικροβιολογικά υγιές που έχει σαν καταγωγή ένα υπόγειο υδροφορέα και προέρχεται από μια πηγή που αξιοποιείται από μια ή περισσότερες φυσικές διεξόδους ή κατόπιν γεωτρήσεων. Το φυσικό μεταλλικό νερό διακρίνεται από το συνηθισμένο πόσιμο νερό από τη φύση του, που χαρακτηρίζεται από την περιεκτικότητά του σε ιχνοστοιχεία και ανόργανα άλατα και από την αρχική καθαρότητά του που οφείλεται στην υπόγεια καταγωγή του.

Οι θεραπευτικές ιδιότητες των νερών αυτών ήταν γνωστές από τα ιστορικά χρόνια. Ο Ηρόδοτος φέρεται να είναι ο πρώτος που παρατήρησε τη θεραπευτική τους επίδραση στον άνθρωπο, ενώ ο Ιπποκράτης ήταν ο πρώτος που ασχολήθηκε συστηματικά με το αντικείμενο, κατηγοριοποίησε τις πηγές και κατέγραψε τις ασθένειες στις οποίες είχαν ευεργετική επίδραση.

Ανάλογα με τη σύνθεση των μεταλλικών νερών τους, οι ιαματικές πηγές μπορούν να ορισθούν ως αλκαλικές, σιδηρούχες, θειούχες, ραδιενεργές κλπ. Η θεραπευτική τους δράση είναι τριπλής φύσεως: μηχανική, θερμική και χημική. Η μηχανική δράση οφείλεται κυρίως στην άνωση και στην υδροστατική πίεση. Η θερμική δράση οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ νερού και ανθρώπινου σώματος. Η χημική δράση οφείλεται στην επαφή του δέρματος με τα μεταλλικά στοιχεία του νερού καθώς και στην διείσδυσή τους σε αυτό.

Ανάλογα με το είδος της υδροθεραπείας, έχουμε την εσωτερική υδροθεραπεία, όταν τα ιαματικά νερά χρησιμοποιούνται για πόση (ποσιθεραπεία) και την εξωτερική υδροθεραπεία, όταν τα ιαματικά νερά χρησιμοποιούνται για λουτρό (λουτροθεραπεία) (Γκόλφη, Μ., 2017).

2.2 Ποιότητα μεταλλικού νερού

Στη μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Γεωλογικά - υδροχημικά χαρακτηριστικά του νερού και κατασκευές που σχετίζονται με τη χρήση του σε Ασκληπιεία του Ελλαδικού χώρου» (Γαραντζιώτη Παρασκευή, 2020) αναφέρεται ότι η ποιότητα των θερμών και μεταλλικών νερών για θεραπευτική χρήση (εμβάπτιση, ιατρική χρήση ή κατανάλωση υπό ιατρική επίβλεψη) καθορίζεται από τις παρακάτω φυσικοχημικές ιδιότητές:

- 1) Θερμοκρασία: 23-26 °C = υπόθερμα. 36-42 °C = μεσόθερμα και > 42 °C = υπέρθερμα νερά.
- 2) Αλατότητα: ή πιο συγκεκριμένα σε ιατρικό πλαίσιο, τονικότητα ή οσμωτικότητα. <320 mOsm = υποτονική. 320-330 mOsm = ισοτονική και > 330 mOsm = υπερτονικά νερά (Dyson, 1978).

- 3) Αλκαλικότητα: pH 7-8 = αδύναμα βασικά ύδατα, pH 8-11 = βασικά ύδατα και pH > 11 = έντονα βασικά ύδατα.
- 4) Οξύτητα: pH 6-6,9 = αδύναμα όξινα νερά, pH 3-6 = όξινα νερά και pH <3 ισχυρά όξινα νερά

Αναφέρετε επίσης ότι θα πρέπει να πληρούν μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες συνθήκες:

- 1) Το συνολικό ποσό ανόργανων αλάτων πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 1 g/l στα θεραπευτικά μεταλλικά νερά.
- 2) Ένα τα ύδατα πρέπει να περιέχουν πάνω από 1 g/l διττανθρακικού νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου, χλωριούχα και θειικά άλατα και άλλα ιοντικά συστατικά με σημαντικές επιδράσεις στην υγεία.
- 3) Τα νερά πρέπει ιδανικά να περιέχουν πάνω από 10 mg/l σιδήρου (Fe^{2+}) ή περισσότερο από 1 mg/l ιωδίου και άλλων ενεργών στοιχείων που σε αυτή την περίπτωση ταξινομούνται ως σιδηρούχα και ιωδιούχα νερά.
- 4) Επιθυμείται περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1 g/l διοξειδίου (CO_2) του άνθρακα ή μεγαλύτερη από 1 mg/l υδροθείου (H_2S).
- 5) Περιεκτικότητα σε ορισμένα ιχνοστοιχεία με αναγνωρισμένα ή εκτιμηθέντα φυσιολογικά και θεραπευτικά αποτελέσματα.

Πίνακας 2.1 Κριτήρια χαρακτηρισμού του νερού ως ιαματικού φυσικού πόρου για την Ελλάδα (από ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ Αρ. Φύλλου 2997 6 Νοεμβρίου 2014)

ΚΡΙΤΗΡΙΟ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
1.Θερμοκρασία, οC	- Ψυχρά (<20 οC) - Υπόθερμα (20-34 οC) - Ομοιόθερμα (34-38 οC) - Υπέρθερμα (>38 οC)
2.Μεταλλικότητα, στερεό υπόλειμμα στους 180οC, g/l	- Ολιγομεταλλικά ($\leq 0,2$ g/l) - Μεσομεταλλικά (0,2-1 g/l) - Μεταλλικά (≥ 1 g/l) - Αλατούχα ή αλιπηγές (>10g/l)
3.Ραδιενέργεια, Bq/l	- Ασθενής (46-266 Bq/l) - Μέτρια (266-1333 Bq/l) - Ισχυρή (>1333 Bq/l)
4.Σίδηρος(Fe ²⁺ , Fe ³⁺), mg/l	- Ασθενώς σιδηρούχα (1-10 mg/l) - Ισχυρά σιδηρούχα (>10 mg/l)
5.Διοξείδιο του άνθρακα, mg/l	- Ασθενώς ανθρακούχα (300-500mg/l) - Μέτρια ανθρακούχα (501-1000mg/l) - Ισχυρά ανθρακούχα (≥ 1000 mg/l)
6.Υδροθείο, mg/l	- Ασθενώς θειούχα (0-1 mg/l) - Μέτρια θειούχα (1-10 mg/l) - Ισχυρά θειούχα (≥ 10 mg/l)
7. TDS	- Γλυκό νερό (0-1000 mg/l) - Υφάλμυρο νερό (1.000-10.000 mg/l) - Αλμυρό νερό (10.000-100.000 mg/l) - Υπεράλμυρο νερό (>100.000 mg/l)

Για να χαρακτηριστεί ένα νερό ως ιαματικό από τη χημική του σύσταση, λαμβάνονται υπόψη: (Χρυσοσπάθης, Α., 2002)

- 1) Η ολική ποσότητα των διαλυμένων αλάτων ή το άλας που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (π.χ. αν είναι το NaCl μπορεί να ονομαστεί χλωρονατριούχο).
- 2) Τα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν
- 3) Τα διαλυμένα αέρια
- 4) Συνδυασμός όλων των παραπάνω.

2.3 Φαρμακευτική αξία

Πολλά ιχνοστοιχεία συμβάλλουν στον σωστό μεταβολισμό του σώματος, συμπεριλαμβανομένων των I, Fe, Cu, Co, **Zn**, Se, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, F και, καθώς και κύρια στοιχεία όπως τα P, N, C, Mg, K, Na, Ca, S και Cl. Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις ότι τα Be, Sc, Sn, Te, Rb, La, As, Li, Ba και Sr παίζουν επίσης ρόλο στην καλή λειτουργία του οργανισμού (Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. , 1996).

Η θεραπεία μέσω των ιαματικών νερών βασίζεται στην κατανάλωση και στην εξωτερική χρήση των υδάτων, ως λουτροθεραπεία, που πιστεύεται ότι είναι ιατρικής αξίας. Τα νερά των

ιαματικών λουτρών επηρεάζουν το σώμα μέσω της θερμοκρασίας, της χημικής σύνθεσης και της υδροστατικής τους πίεσης. Οι επιδράσεις πολλών συστατικών θεωρούνται γνωστές και χρησιμοποιούνται προς όφελος της κλινικής ιατρικής, όπως για παράδειγμα είναι η επίδραση των θειικών αλάτων στο δέρμα, η καθοριστική επίδραση του θειικού μαγνησίου (άλατα Epsom) και των υδάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αλατόνερο, η συμβολή των πλούσιων σε σίδηρο υδάτων στα προβλήματα αναιμίας, η συμβολή του ζεστού και αλατούχου νερού στη χαλάρωση των αρθρώσεων και τους μυς, καθώς και τα αποτελέσματα της χρήσης νερών ιαματικών λουτρών με θερμοκρασία περιβάλλοντος, ως διουρητικό μέσο. Ο O'Hare (O'Hare, D., Winlove, C.P. and Parker, K.H, 1991) παρατήρησε ότι η κατάδυση σε νερό 35°C είχε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

1. Αιμοδιάλυση, η οποία οδηγεί με τη σειρά της σε μειωμένο αριθμό ερυθρών αιμοσφαιρίων και σε μειωμένο ιξώδες του αίματος.
2. Σημαντική αύξηση της απέκκρισης των ούρων και της απεκκριτικής ροής νατρίου και καλίου, με συνέπεια την απώλεια βάρους.

Τα μακροθρεπτικά συστατικά είναι τα κύρια ιόντα που εμπεριέχονται στο νερό, ενώ τα μικροθρεπτικά συστατικά είναι τα ιχνοστοιχεία. Τα μικροθρεπτικά συστατικά, όπως και τα μακροθρεπτικά είναι ουσίες εξαιρετικής σημασίας για τον ανθρώπινο οργανισμό αφού βοηθούν στην ομαλή λειτουργία του και τη σωστή ανάπτυξη του. Αν ο οργανισμός δεν λαμβάνει τις ουσίες αυτές τότε προκαλούνται σοβαρές και μόνιμες βλάβες σε αυτόν.

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τόσο τα μακροθρεπτικά όσο και τα μικροθρεπτικά συστατικά, όπως παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 2.2, όπου παρουσιάζονται τα προτεινόμενα όρια καταλληλότητας καθημερινής πρόσληψης σε πόσιμο νερό (Γαραντζιώτη Παρασκευή, 2020).

Πίνακας 2.2 Θρεπτικά συστατικά πόσιμου νερού (συνοπτικά) (από Rosborg, 2015).

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΟΡΙΑ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΗ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΠΡΟΣΛΗΨΗ (mg/day)
Ca	20-80	mg/L	800-1000
Mg	10-50	mg/L	300-420
Na	20-100	mg/L	2000-3000
K	5-10	mg/L	3500
Cl	20-100	mg/L	<3000
HCO ₃	100-300	mg/L	-
SO ₄	50-250	mg/L	περίπου 500
F	0,8-1,2	mg/L	3-4
Si	2-10	mg/L	25-30
NO ₂	<0,5	mg/L	-
NO ₃	<50	mg/L	20
B	0,1-1	mg/L	1-1,3
Ba	0,07-0,7	mg/L	0,3
Fe	0,02-0,2	mg/L	1,5
Mo	0,005-0,02	mg/L	0,045
NH ₄	<0,5	mg/L	15-20
Sb	<0,005	mg/L	0,0002-0,023
Sr	0,02-0,2	mg/L	-
V	0,01-0,01	mg/L	0,006-0,018
Cr	0,01-0,05	mg/L	0,05-0,2
Cu	0,02-0,2	mg/L	0,9
Li	0,05-0,2	mg/L	0,2-0,6
Mn	0,02-0,05	mg/L	2-5
Se	0,005-0,05	mg/L	0,05-0,2
Zn	0,02-0,2	mg/L	1,5-20
Al	<0,2	mg/L	3-14
As	0,001-0,01	mg/L	0,03
Pb	<0,01	mg/L	0,02-0,05
Hg	0,001	mg/L	0,002-0,02
Ni	0,01-0,05	mg/L	<0,15
Ti	-	mg/L	0,8
U	<0,015	mg/L	-
Sr	0,02-0,2	mg/L	2

3 Σχετικά με τον ψευδάργυρο

3.1 Ορισμός του ψευδαργύρου

Ο **ψευδάργυρος** (zincum) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 30 και σύμβολο το **Zn**. Συχνά αναφέρεται και ως τσίγκος, από το γερμανικό zinc, τσινκ (αγγλικά zinc, ιταλικά zinco). Είναι ένα ελαφρώς εύθραυστο μέταλλο σε θερμοκρασία δωματίου και έχει μια ασημί – γκριζωπή εμφάνιση όταν αφαιρείται η οξείδωση. Αποτελεί το πρώτο στοιχείο στην ομάδα 12 του περιοδικού πίνακα. Το ατομικό βάρος του ψευδαργύρου είναι 65,38 και έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 °C, θερμοκρασία βρασμού 907 °C και πυκνότητα 7,14 g/cm³ στους 20 °. Από ορισμένες απόψεις, ο ψευδάργυρος είναι χημικά παρόμοιος με το μαγνήσιο καθώς και τα δύο στοιχεία παρουσιάζουν μόνο μία κανονική κατάσταση οξείδωσης (+2) και τα ιόντα Zn²⁺ και Mg²⁺ έχουν παρόμοιο μέγεθος. Ο ψευδάργυρος είναι το 24^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης και έχει πέντε σταθερά ισότοπα. Το πιο κοινό μέταλλευμα ψευδαργύρου είναι ο σφαλερίτης (μίγμα ψευδαργύρου), ένα ορυκτό θειούχου ψευδαργύρου. Οι μεγαλύτερες φλέβες βρίσκονται στην Αυστραλία, στην Ασία και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ο ψευδάργυρος καθαρίζεται με επίπλευση του μεταλλεύματος, φρύξη και τελική εξόρυξη με τη χρήση ηλεκτρισμού (ηλεκτρική τήξη).

Ο ορείχαλκος, ένα κράμα χαλκού και ψευδαργύρου σε διάφορες αναλογίες, χρησιμοποιήθηκε ήδη από την τρίτη χιλιετία π.Χ. στην περιοχή του Αιγαίου και την περιοχή που καταλαμβάνει σήμερα το Ιράκ, τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, την Δημοκρατία της Καλμικίας, το Τουρκμενιστάν και τη Γεωργία. Στη δεύτερη χιλιετία π.Χ. χρησιμοποιήθηκε στις περιοχές που περιλαμβάνουν σήμερα τη Δυτική Ινδία, το Ουζμπεκιστάν, το Ιράν, τη Συρία, το Ιράκ και το Ισραήλ. Το μέταλλο ψευδαργύρου δεν παρήχθη σε μεγάλη κλίμακα μέχρι τον 12^ο αιώνα στην Ινδία, αν και ήταν γνωστό στους αρχαίους Ρωμαίους και Έλληνες. Τα ορυχεία του Ρατζαστάν έχουν δώσει σαφείς ενδείξεις για την παραγωγή ψευδαργύρου που χρονολογείται από τον 6^ο αιώνα π.Χ. Μέχρι σήμερα, η παλαιότερη απόδειξη καθαρού ψευδαργύρου προέρχεται από το Zawar, στο Ρατζαστάν της Ινδίας, ήδη από τον 9^ο αιώνα μ.Χ., όταν χρησιμοποιήθηκε μια διαδικασία απόσταξης για την παραγωγή καθαρού ψευδαργύρου. Οι αλχημιστές έκαιγαν ψευδάργυρο στον αέρα για να σχηματίσουν αυτό που αποκαλούσαν «μαλλί του φιλόσοφου» ή «λευκό χιόνι».

Το στοιχείο πιθανότατα ονομάστηκε από τον αλχημιστή Παράκελσο, από τη γερμανική λέξη Zinke (δόντι). Ο Γερμανός χημικός Andreas Sigismund Marggraf πιστώνεται ότι ανακάλυψε τον καθαρό μεταλλικό ψευδάργυρο το 1746. Η δουλεία των Luigi Galvani και Alessandro Volta αποκάλυψε τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ψευδαργύρου μέχρι το 1800. Η ανθεκτική στη διάβρωση επιστρωση ψευδαργύρου του σιδήρου (γαλβανισμός εν θερμώ) είναι η κύρια εφαρμογή του ψευδαργύρου. Άλλες εφαρμογές είναι σε ηλεκτρικές μπαταρίες, μικρά μη δομικά χυτά υλικά και κράματα όπως ο ορείχαλκος. Μια ποικιλία ενώσεων ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά, όπως είναι ο ανθρακικός ψευδάργυρος και ο γλυκονικός ψευδάργυρος (ως συμπληρώματα διατροφής), ο χλωριούχος ψευδάργυρος (σε αποσμητικά), η περιθειόνη ψευδαργύρου (σε σαμπουάν κατά της πιτυρίδας), ο θειούχος ψευδάργυρος (σε

φωσφωρίζον βαφές) και ο διμέθυλ ή διαιθυλ ψευδάργυρος στο βιολογικό εργαστήριο. Τα οξείδια ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται σαν λευκαντική χρωστική ουσία για το καουτσούκ, ενώ καρβαμιδικά ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως παρασιτοκτόνα. Ο από του στόματος λαμβανόμενος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται περιστασιακά για τη θεραπεία της ανεπάρκειας ψευδαργύρου στον άνθρωπο (ELINDER, C.G, 1986).

3.2 Φυσικές ιδιότητες

Ο ψευδάργυρος είναι ένα γαλαζωπό-άσπρό, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου, με μια παραμορφωμένη μορφή εξαγωνικής κλειστής συσκευασίας, στην οποία κάθε άτομο έχει έξι πλησιέστερους γείτονες (στα 265,9 pm) στο δικό του επίπεδο και έξι άλλους σε μεγαλύτερη απόσταση (290,6 pm).

Το μέταλλο είναι σκληρό και εύθραστο στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατό μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Σε σχέση με άλλα μέταλλα, έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο.

Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδαργύρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και

3.3 Προέλευση και εξόρυξη

Ο ψευδάργυρος αποτελεί περίπου 75ppm της επιφάνειας της γης, κάνοντας τον το 24^ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Οι τυπικές βασικές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου δεν υπερβαίνουν το 1 μg/m³ στην ατμόσφαιρα, 300 mg/kg στο έδαφος, 100 mg/kg σε βλάστηση, 20 μg/l στο γλυκό νερό και 5μg/l στο θαλασσινό νερό. Το στοιχείο βρίσκεται συνήθως σε συνδυασμό με άλλα βασικά μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος στα μεταλλεύματα. Ο ψευδάργυρος είναι χαλκόφιλος, που σημαίνει ότι το στοιχείο είναι πιο πιθανό να βρεθεί σε ορυκτά μαζί με θείο και άλλα βαριά χαλκογόνα, παρά με οξυγόνο ελαφρώς χαλκογόνο ή με ηλεκτραρνητικά στοιχεία που δεν είναι χαλκογόνα, όπως τα αλογόνα. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο, ενώ αντιδρά με το θείο σχηματίζοντας εξαιρετικά αδιάλυτα σουλφίδια. Τα σουλφίδια σχηματίστηκαν καθώς ο φλοιός στερεοποιήθηκε κάτω από τις αναγωγικές συνθήκες της ατμόσφαιρας της πρώιμης Γης. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή θειούχου ψευδαργύρου, είναι το μέταλλευμα το οποίο περιέχει ψευδάργυρο με την μεγαλύτερη εξόρυξη, καθώς το συμπύκνωμά του περιέχει ψευδάργυρο σε ποσοστό 60-62%.

Άλλα ορυκτά που αποτελούν πηγές ψευδαργύρου είναι ο σμιθσονίτης (ανθρακικός ψευδάργυρος), ο ημιμορφίτης (πυριτικός ψευδάργυρος) ο βουρτζίτης (άλλος θειούχος

ψευδάργυρος) και μερικές φορές ο υδροψευδάργυρος (βασικός ανθρακικός ψευδάργυρος). Με εξαίρεση τον βουρτζίτη, όλα τα άλλα ορυκτά σχηματίστηκαν από τη διάβρωση των πρωτογενών θειούχων ψευδαργύρου.

Οι αναγνωρισμένοι παγκόσμιοι πόροι ψευδαργύρου ανέρχονται συνολικά σε περίπου 1,9 – 2,8 δισεκατομμύρια τόνους. Μεγάλα κοιτάσματα βρίσκονται στην Αυστραλία, τον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες με τα μεγαλύτερα αποθέματα στο Ιράν. Η πιο πρόσφατη εκτίμηση της βάσης των αποθεμάτων για τον ψευδάργυρο (ανταποκρίνεται σε καθορισμένα ελάχιστα φυσικά κριτήρια που σχετίζονται με τις τρέχουσες πρακτικές εξόρυξης και παραγωγής) έγινε το 2009 και υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 480 Mt. Τα αποθέματα ψευδαργύρου από την άλλη πλευρά, είναι γεωλογικά προσδιορισμένα σώματα μεταλλεύματος των οποίων η καταλληλότητα για ανάκτηση βασίζεται οικονομικά (τοποθεσία, βαθμός, ποιότητα και ποσότητα) τη στιγμή του προσδιορισμού. Δεδομένου ότι η εξερεύνηση και η ανάπτυξη ορυχείων είναι μια συνεχής διαδικασία, η ποσότητα των αποθεμάτων ψευδαργύρου δεν είναι σταθερός αριθμός και η βιωσιμότητα των αποθεμάτων ψευδαργύρου δεν μπορεί να κριθεί με μια απλή προέκταση της ζωής των σημερινών ορυχείων ψευδαργύρου. Αυτή η άποψη υποστηρίζεται καλά από δεδομένα από το Γεωλογικό Ινστιτούτο των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS), τα οποία δείχνουν ότι παρόλο που η παραγωγή εξευγενισμένου ψευδάργυρου αυξήθηκε κατά 80% μεταξύ 1990 και 2010, η διάρκεια ζωής του αποθέματος ψευδαργύρου παρέμεινε αμετάβλητη. Περίπου 34 εκατομμύρια τόνοι έχουν εξορυχθεί σε όλη την ιστορία μέχρι το 2002, και οι μελετητές υπολογίζουν ότι περίπου 109 – 305 εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιούνται.

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο πιο κοινό μέταλλο που χρησιμοποιείται μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό με ετήσια παραγωγή 13 εκατομμυρίων τόνων. Περίπου το 70% του παγκόσμιου ψευδαργύρου προέρχεται από εξόρυξη, ενώ το 30% προέρχεται από την ανακύκλωση του δευτερογενούς ψευδαργύρου. Ο εμπορικά καθαρός ψευδάργυρος είναι γνωστός ως Special High Grade και είναι καθαρός κατά 99,995%.

Παγκοσμίως το 95% του νέου ψευδαργύρου εξορύσσεται από κοιτάσματα θειούχου μεταλλεύματος, στα οποία ο σφαλερίτης (ZnS) αναμιγνύεται σχεδόν πάντα με σουλφίδια του χαλκού, του μολύβδου και του σιδήρου. Τα ορυχεία ψευδαργύρου είναι διάσπαρτα σε όλο τον κόσμο, με κύριες περιοχές την Κίνα, την Αυστραλία και το Περού. Η Κίνα παρήγαγε το 38% της παγκόσμιας παραγωγής του ψευδαργύρου το 2014.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος παράγεται με τη χρήση εξορυκτικής μεταλλουργίας. Το μέταλλευμα λειοτριβείται και στη συνέχεια γίνεται επίπλευση για να διαχωριστούν τα ορυκτά με την ιδιότητα της υδροφοβικότητας με σκοπό να ληφθεί ένα συμπήκνωμα μεταλλεύματος θειούχου ψευδαργύρου που αποτελείται από περίπου 50% (Zn) ψευδάργυρο, 32% (S) θείο, 13% (Fe) σίδηρο και 5% (SiO) μονοξείδιο του πυριτίου (World Health Organization, 1984)

3.4 Ορυκτολογία Zn

Η ιοντική ακτίνα του ψευδαργύρου (0.83 \AA) είναι ίδια με αυτή του δισθενούς σιδήρου (0.83 \AA) και σχεδόν ίδια με αυτή του μαγνησίου (0.78 \AA). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αναμένεται ότι ο ψευδάργυρος θα είναι στενά συνδεδεμένος με την ορυκτολογία του σιδήρου και του μαγνησίου. Κατά κανόνα όμως τα ορυκτά του ψευδαργύρου και τα μεταλλεύματα σιδήρου – μαγνησίου με αντίστοιχες χημικές δομές είναι εντελώς διαφορετικά στη κρυσταλλική δομή τους. Θα μπορούσε κανείς να περιμένει ότι ο ψευδάργυρος που απαντάται στο φλοιό της Γης θα ήταν εντελώς καμουφλαρισμένος στα σιδηρομαγνητικά ορυκτά, όπως το γάλλιο (0.62 \AA), το οποίο είναι κατά ένα τρίτο όσο συνηθισμένος είναι ο ψευδάργυρος, στην πραγματικότητα όμως είναι μονάχα σε ένα μικρό βαθμό καμουφλαρισμένος στα σιδηρομαγνησιακά ορυκτά παρά την ομοιότητα των ιοντικών ακτινών μεταξύ του ψευδαργύρου αφενός και του σιδήρου και του μαγνησίου από την άλλη. Όσο πιο εύκολα ένα σπάνιο στοιχείο είναι καμουφλαρισμένο σε ορυκτά κοινών στοιχείων, τόσο πιο δύσκολα είναι προσβάσιμο για βιομηχανικούς σκοπούς. Μια ένδειξη της τάσης κάποιου στοιχείου να καμουφλάρεται, δίνεται από τον βαθμό στον οποίο το στοιχείο αυτό πρέπει να συγκεντρωθεί σε σύγκριση με τη μέση συχνότητά του στη λιθόσφαιρα ώστε να δώσει μία απόθεση που να αξίζει να εξορυχθεί. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής συγκέντρωσης, τόσο μικρότερη είναι η τάση του να καμουφλάρεται. Για τον Zn ο συντελεστής είναι περίπου 3000, περίπου ίδιος δηλαδή με τον Au (2000) και το Ag (5000). Αυτός ο υψηλός αριθμός σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι εναποθέσεις ψευδαργύρου στα πλαίσια του εργάσιμου είναι πολύ πολυάριθμα και διάσπαρτα σε όλο το κόσμο, υποδεικνύουν σαφώς ότι ο ψευδάργυρος δεν παγιδεύεται εύκολα στα σιδηρομαγνησιακά ορυκτά με συσσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα τους. Η αλήθεια είναι ότι οι γνώσεις μέχρι και σήμερα για την κρυσταλλική χημεία των ορυκτών του ψευδαργύρου και των ορυκτών που περιέχουν ψευδάργυρο είναι περιορισμένη. Πάρα την έλλειψη πληροφόρησης ωστόσο τα δεδομένα δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος έχει την τάση να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς, δημιουργώντας τετράεδρα με αριθμό συντονισμού τέσσερα (4), ενώ ο δισθενής σίδηρος και το μαγνήσιο τείνουν να σχηματίζουν ορυκτά με ιοντικούς δεσμούς, που ο αριθμός συντονισμού τους είναι έξι (6) λόγω του μεγέθους των ιόντων. (Ο αριθμός συντονισμού ενός ατόμου σε ένα μόριο είναι ο αριθμός των ατόμων που συνδέονται με το άτομο. Στη χημεία και στην κρυσταλλογραφία, ο αριθμός συντονισμού περιγράφει τον αριθμό των γειτονικών ατόμων σε σχέση με ένα κεντρικό άτομο). Ως συνέπεια αυτού προκύπτει ότι ο ψευδάργυρος θα είναι ένα στερεό διάλυμα αποτελούμενο κατά κύριο λόγο από ανόργανα στοιχεία με τα οποία μπορεί να αντικαταστήσει στοιχεία που έχουν αριθμό συντονισμού τέσσερα. Τα περισσότερα από τα πιο κοινά στοιχεία στη λιθόσφαιρα τείνουν να σχηματίζουν ιοντικούς δεσμούς με το οξυγόνο και είναι μια καθιερωμένη αρχή ότι το μέγεθος των ιόντων αποφασίζει για τη γεωχημική τους συμπεριφορά. Αυτή η αρχή όμως δεν ισχύει στην περίπτωση του ψευδαργύρου όπου το στοιχείο σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς. Η βασική αρχή της γεωχημικής ταξινόμησης των στοιχείων πρέπει να είναι η τάση τους να σχηματίζουν ιοντικούς, ομοιοπολικούς και μεταλλικούς δεσμούς. Εκτός από μια σημαντική έρευνα του Wickman σχετικά με τη γεωχημεία των στοιχείων σε ιζηματογενή πετρώματα, η γεωχημική σημασία του

χαρακτήρα των χημικών δεσμών δεν έχει αναλυθεί. Αναμφίβολα αυτό οφείλεται στην κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών που είναι κάπως ανεπαρκείς και δεν υπάρχει αυτή τη στιγμή κανένα μέσο για την ποσοτική μέτρηση της τάσης κάθε στοιχείου να δημιουργεί ένα συγκεκριμένο τύπο χημικού δεσμού. Μια μέθοδος μέτρησης μίας τέτοιας τάσης θα είχε ευρεία εφαρμογή στη γεωχημεία και ένα από τα πρώτα αποτελέσματα της θα ήταν η ταξινόμηση των χημικών στοιχείων σε σιδηρόφιλα, χαλκόφιλα, λιθόφιλα και ατμόφιλα τα όποια προς το παρόν είναι ταξινομημένα καθαρά εμπειρικά (Neumann, Henrich, 1949).

3.5 Γεωχημεία Zn

Οι γεωχημικές μεταβλητές που έχουν άμεση επίδραση με τη διαλυτότητα και την προσρόφηση του ψευδαργύρου είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (π.χ. E_h , $\log f_{O_2(g,aq)}$), οι συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων που σχηματίζουν σύμπλοκα με τον ψευδάργυρο (π.χ. Cl^- , HS^- , SO_4^{2-} κ.α) και οι μερικές πιέσεις των αερίων (π.χ. O_2 , CO_2 , H_2S , S_2 , NH_3). Επιπλέον, υπάρχουν στοιχεία και ενώσεις που επηρεάζουν έμμεσα τη συγκέντρωση του διαλυμένου ψευδαργύρου και τη διαλυτότητα των ορυκτών του, όπως π.χ. η αυξημένη συγκέντρωση ανθρακικών αλάτων και η μερική πίεση του $CO_{2(g)}$, που τείνουν να σταθεροποιούν το σμιςθονίτη και άλλα ανθρακικά άλατα του ψευδαργύρου. Επίσης η αυξημένη συγκέντρωση θειούχων και θειικών ενώσεων, σταθεροποιούν το σφαλερίτη και άλλα θειούχα και θειικά ορυκτά του ψευδαργύρου.

Η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή ή η καθίζηση του ψευδαργύρου σε επιφάνειες ορυκτών μπορεί να είναι σημαντική για τον έλεγχο τη μεταφορά και τη κινητικότητα του ψευδαργύρου (Alvarez-Ayuso, E et al., 2003)

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, $< 200\text{ }^\circ\text{C}$, η κινητική των αντιδράσεων μπορεί επίσης να είναι σημαντική παρόλο που υπάρχει ένας αυξανόμενος αριθμός παραδειγμάτων όπου η διαλυτότητα των ορυκτών και τα μοντέλα ισορροπίας είναι σε συμφωνία με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις στοιχείων στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου, ειδικά σε περιβάλλοντα όξινης απορροής.

Κάτω από πολύ αλκαλικές συνθήκες, δηλαδή $pH > 10$, ο ψευδάργυρος μπορεί να μεταφερθεί λόγω ότι υπερέχουν τα σύμπλοκα του υδροξειδίου του ψευδαργύρου $Zn(OH)_3^-$ και $Zn(OH)_4^{2-}$. Τα σύμπλοκα του ψευδαργύρου με το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο αφθονούν στα υπεράλμυρα νερά και ενισχύουν τη μεταφορά του ψευδαργύρου. Τα σύμπλοκα του θειούχου ψευδαργύρου είναι δύσκολο να συνεισφέρουν σημαντικά στη μεταφορά του ψευδαργύρου, γιατί η διαλυτότητα του σφαλερίτη είναι πολύ χαμηλή και θα καταβυθιστεί παρουσία αναγωγικής μορφής θείου. Ο ψευδάργυρος μπορεί να μεταφερθεί σαν θειικό σύμπλοκο, σε πλούσια σε θειικά υπεράλμυρα νερά, ενώ τα ανθρακικά και διττανθρακικά σύμπλοκα του ψευδαργύρου μπορεί να είναι σημαντικά σε ύδατα πλούσια σε ανθρακικά άλατα.

Τα σύμπλοκα αμμινών του ψευδαργύρου είναι ισχυρά και μπορούν να φανούν σημαντικά για τη μεταφορά του ψευδαργύρου σε ύδατα με αναγωγικής μορφής άζωτο (αμμωνία/ αμμώνιο),

τουλάχιστον σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις διαλυμένων θειούχων ορυκτών είναι χαμηλές.

Ο ψευδάργυρος μπορεί να μεταφερθεί σε πλούσια σε οργανικά ύδατα και άλμες σαν οξικά σύμπλοκα ή διάφορα άλλα οργανικά σύμπλοκα.

Η γεωχημεία του ψευδαργύρου είτε όταν βρίσκεται σε ορυκτά είτε σε υδατικό διάλυμα επηρεάζει τη διαλυτότητα των ορυκτών του και τελικά την κινητικότητά του. Από το συνδυασμό πειραματικών, αριθμητικών μοντέλων και μελετών πεδίου για τη μελέτη της γεωχημείας και της κινητικότητας του ψευδαργύρου προέκυψε ότι η κινητικότητα του ψευδαργύρου ενισχύεται από το χαμηλό pH, τις συνθήκες οξείδωσης (φτωχές σε θειούχα) και την υψηλή αλατότητα (ανάλογα με τη σημασία της προσρόφησης). Οι υψηλές μερικές πιέσεις CO₂ (g) και οι χαμηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικού ψευδαργύρου και υδροξυανθρακικών αλάτων τα οποία είναι σταθερά και δυνητικά περιορίζουν την κινητικότητά του. Σε περιβάλλοντα όπου οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου πλησιάζουν τα επίπεδα κορεσμού του χαλαζία, τα πυριτικά ορυκτά του ψευδαργύρου είναι πιθανό να περιορίσουν τη κινητικότητά του (McPhail, DC et al., 2003)

3.5.1 Διαλυτότητα Ψευδαργύρου

Η γεωχημική συμπεριφορά του μόλυβδου και του ψευδαργύρου σε διαλύματα επηρεάζεται αισθητά από το σχηματισμό συμπλόκων με ιόντα υδροξυλίου, ανθρακικών και χλωρίου και από τον σχηματισμό επικαθίσεων με τα ίδια ανιόντα. Τα ZnSO₄⁰ και Zn(OH)₂⁰ είναι τα κυρίαρχα σύμπλοκα ιόντα του Zn σε διαλύματα που περιέχουν θειικά, χλώρια, ανθρακικά ανιόντα και υδροξύλια. Τα Zn₄(SO₄)(OH)₆, Zn(OH)₂ και ZnCO₃ (σμιςθονίτης) είναι οι φάσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα του Zn. Σύγκριση από την υπολογιζόμενη συνολική ενεργότητα για τα Cu, Pb και Zn δείχνει ότι στα διαλύματα με pH < 6.0, η σειρά κινητικότητας είναι Zn > Cu > Pb και για διαλύματα με 6.0 < pH < 8,3, η σειρά κινητικότητας είναι Zn > Pb > Cu. Σε αλκαλικά διαλύματα που κυριαρχούν τα ανθρακικά ιόντα, η σειρά κινητικότητας είναι Pb < Cu < Zn, για 8,3 < pH < 9, Pb < Zn < Cu για 9 < pH < 10 και για διαλύματα με pH > 10, Zn < Pb < Cu. Αυτές οι ταξινομήσεις της κινητικότητας στην περιοχή όξινου και ουδέτερου pH είναι σε συμφωνία με τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων κοντά σε ορισμένες αποθέσεις βασικών θειούχων μετάλλων.

Η διαλυτότητα του χαλκού, του μόλυβδου και του ψευδαργύρου στα φυσικά νερά που είναι κοντά σε αποθέσεις σουλφιδίων βασικών μετάλλων είναι σημαντικά για την εκτίμηση των πιθανών μηχανισμών σχηματισμού ορυκτών, ως ένα πιθανό εργαλείο εξερεύνησης για την ανίχνευση τους και για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από την εξόρυξή τους.

Οι Skinner και Barton (Skinner, B. J., & Barton Jr, P. B, 1973) θεώρησαν ότι η πλειοψηφία των αποθέσεων των κοιτασμάτων σχηματίστηκαν λόγω καθίζησης τους από διαλύματα και αυτό ισχύει ιδιαίτερα για αποθέσεις στρωματωμένων βασικών μετάλλων σουλφιδίων. Μερικοί

περιορισμοί για την πιθανή σύνθεση ρευστών που συμβάλλουν στο σχηματισμό μεταλλευμάτων παρουσιάστηκαν από τον Barton (Barton, P. B, 1957), και βασίστηκαν στην παρατήρηση φυσικών υπεράλμυρων ρευστών (White, D. E., 1968) δείχνοντας ότι πολλές αποθέσεις στρωματοποιημένων βασικών μετάλλων όφειλαν την ύπαρξή τους στην κινητικότητα υγρών που περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις των κατάλληλων μετάλλων. Ο King (1973) (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980) έθιξε τη συχνά παρατηρούμενη λιθολογική και στρωματογραφική μετατόπιση σουλφιδίων Cu σε σχέση με αυτά των Pb και Zn. Η εκτιμώμενη σειρά κινητικότητας που προέκυψε από την μελέτη εδαφικών δειγμάτων (E.M Cameron, 1977) για τα βασικά μέταλλα ήταν $Zn > Cu > Pb$.

Οι ενεργότητες των Pb και Zn σε διαλύματα μπορούν να υπολογιστούν από κατάλληλα θερμοδυναμικά δεδομένα, αλλά για να βρεθεί γραμμομοριακότητα κατά βάρος από ανεξάρτητα είδη, (και συνεπώς διαλυτότητες που εκφράζονται ως το άθροισμα αυτών των γραμμομοριακών βαρών), οι συντελεστές ενεργότητας θα πρέπει να είναι γνωστοί. Δεδομένου ότι για τα περισσότερα ήδη που εξετάζονται, οι συντελεστές ενεργότητας δεν είναι γνωστοί και οι παράμετροι διαλυτότητας δεν έχουν καθοριστεί πλήρως επιλέχθηκε να αθροιστούν οι ενεργότητες μεμονωμένων ειδών Pb και Zn για να υπάρχει μια συνολική «ενεργότητα». ($= \Sigma_{\alpha Pb}$ ή $\Sigma_{\alpha Zn}$). Συγκρίνοντας αυτή τη «συνολική ενεργότητα» με τη διαλυτότητα, εικάζεται ότι για κάθε είδος στο οποίο περιέχεται το μέταλλο (συμπεριλαμβανομένων των συμπλόκων), ο συντελεστής ενεργότητας είναι η μονάδα. Σε αραιά διαλύματα και όταν κυριαρχούν ουδέτερα σύμπλοκα, το σφάλμα είναι μικρό και για τέτοιες περιπτώσεις η συνολική «ενεργότητα» παρέχει μια εκτίμηση η οποία θα είναι πολύ κοντά στην πραγματική (παρατηρούμενη) διαλυτότητα, δεδομένου ότι λαμβάνει υπόψιν το σχηματισμό συμπλόκων.

Η διαλυτότητα του Pb θεωρήθηκε ότι περιορίζεται από το σχηματισμό μίας ή περισσότερων από τις ενώσεις στην αριστερή πλευρά των αντιδράσεων που φαίνονται στον Πίνακα 3.1 και την διαλυτότητα του Zn από τις ενώσεις που φαίνονται στην αριστερή πλευρά των αντιδράσεων του Πίνακα 3.2. Τα ονόματα των ορυκτών για τις ενώσεις και τα προϊόντα διαλυτότητας για κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις φαίνονται στις στήλες κάθε πίνακα.

TABLE I

Compounds limiting Pb solubility

Mineral	Reaction	log K_S
	$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$	-16.79
Massicot	$PbO + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$	-15.3
Anglesite	$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	-7.80
Cotunnite	$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$	-4.67
Laurionite	$PbClOH \rightleftharpoons Pb^{2+} + Cl^- + OH^-$	-13.7
	$PbCl_{0.5}(OH)_{1.5} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 0.5Cl^- + 1.5OH^-$	-17.0
Cerussite	$PbCO_3 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13.13
Hydrocerussite	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2OH^- + 2CO_3^{2-}$	-45.46
Phosgenite	$PbCl(CO_3)_{0.5} \rightleftharpoons Pb^{2+} + Cl^- + 0.5CO_3^{2-}$	-9.90

TABLE II

Compounds limiting Zn solubility

Mineral	Reaction	log K_S
Zincite	$ZnO + H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	-16.89
	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$	-17.15
Smithsonite	$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.78
Hydrozincite	$Zn(CO_3)_{0.36}OH_{1.28} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 0.36CO_3^{2-} + 1.28OH^-$	-14.42
	$Zn(SO_4)_{0.25}(OH)_{1.5} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 0.25SO_4^{2-} + 1.5OH^-$	-13.9
	$ZnCl_{0.5}OH_{1.5} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 0.5Cl^- + 1.5OH^-$	-13.4

Οι σταθερές διαλυτότητας είναι στους 25 °C, και είτε με παρεμβολή είτε με διόρθωση σε μηδενική ιοντική ισχύ, ελήφθησαν από τους Sillan και Martell (1964). Δεν έγινε καμία προσπάθεια να αξιολογηθούν κριτικά τα πειράματα ή οι διορθώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την απόκτηση των τιμών αυτών.

Οι αντιδράσεις που καταλήγουν σε σχηματισμό συμπλόκων ιόντων με Pb ή Zn επιλέχθηκαν από τους καταλόγους που καταρτίστηκαν από τους Sillen και Martell (Sillen, L. G., & Martell, A. E, 1964). Οι επιλογές έγιναν με προτίμηση σε στοιχεία με τιμές σταθερών ισορροπίας κοντά στους 25 °C και πειραματικών δεδομένων με μηδενική ιοντική ισχύ. Πίνακας 3.3 και Πίνακας 3.4.

TABLE III

Association constants for complex-ion formation with Pb

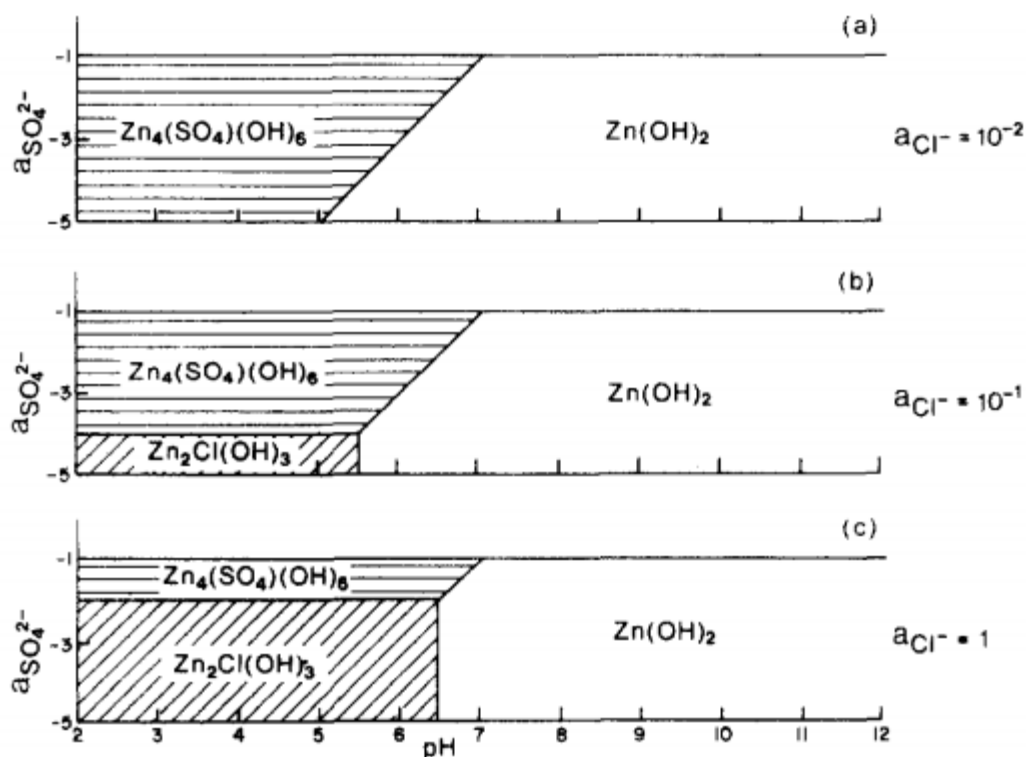
Reaction	log K
$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbOH}^+$	7.82
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2^0$	10.88
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^-$	13.94
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3^0$	7.5
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	8.62
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4^0$	2.62
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}^+$	1.6
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2^0$	1.78
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_3^-$	1.68

TABLE IV

Association constants for complex-ion formation with Zn

Reaction	log K
$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$	4.36
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2^0$	12.89
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3^0$	5.3
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4^0$	2.3
$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+$	0.4
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2^0$	0.61
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^-$	0.53
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_4^{2-}$	0.2

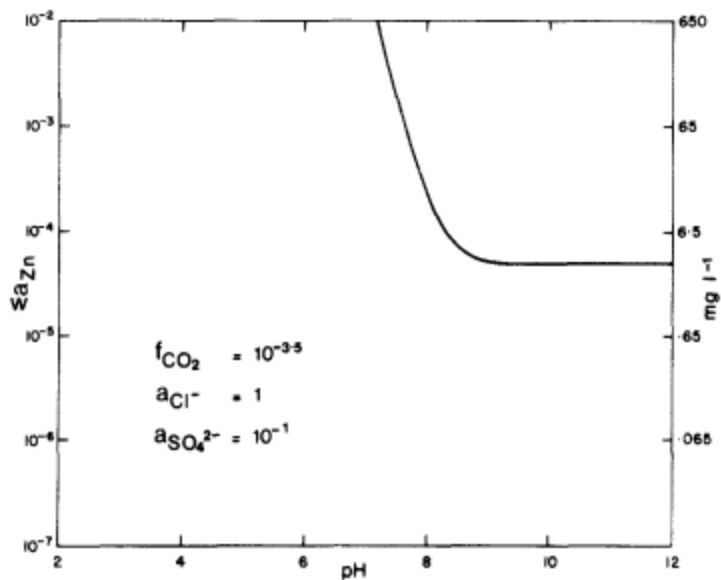
Στην Εικόνα 3.1 φαίνονται οι ενώσεις που παρατηρήθηκε ότι περιορίζουν τη διαλυτότητα του Zn σε μια ποικιλία διαλυμάτων με $f_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}$. Απεικονίζονται ενώσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα σε Zn σε υδατικά διαλύματα με $f_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}$ και διάφορες δραστηρότητες χλωριούχων και θειικών.



Εικόνα 3.1 Ενώσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα Zn (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)

Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου και το $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ είναι στερεές φάσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα του Zn στα περισσότερα διαλύματα. Το πρώτο είναι σταθερό σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα, το τελευταίο σε όξινα διαλύματα. Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου $\text{Zn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, περιορίζει τη διαλυτότητα του Zn σε όξινα χλωριούχα διαλύματα με χαμηλό $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ (Σχήμα 3.1, b και c).

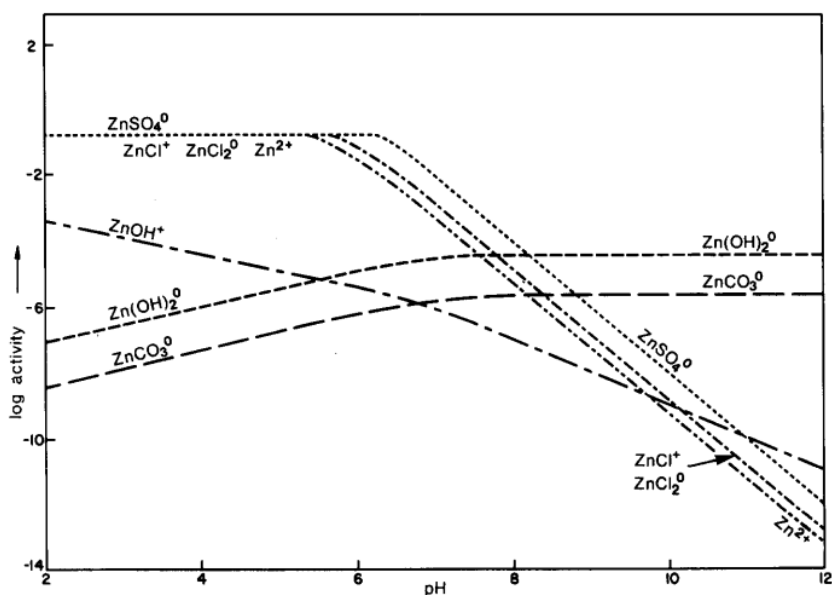
Στο σχήμα φαίνονται οι ενεργότητες των σύνθετων ιόντων Zn που παρατίθενται στον Πίνακα 3.4, συν το ενυδατωμένο Zn^{2+} ως συνάρτηση του pH για ένα διάλυμα $f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ και $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1}$. Υπό αυτές τις συνθήκες, τα σύμπλοκα μηδενικού φορτίου ZnSO_4^0 και $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ είναι κυρίαρχα ιόντα. Η συνολική ενεργότητα του Zn, εκφραζόμενη ως άθροισμα των επιμέρους ενεργοτήτων συμπλόκων ιόντων, και για τις ίδιες παραμέτρους διαλύματος, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.



Εικόνα 3.2 Συνολική ενεργότητα Zn σαν συνάρτηση του pH για υδατικό διάλυμα $f_{CO_2} = 10^{-3.5}$, $a_{Cl^-} = 1$ και $a_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)

Αυτή η καμπύλη, που δείχνει ότι ο Zn είναι εξαιρετικά διαλυτός σε όξινο διάλυμα και σχετικά αδιάλυτος για $pH > 8$, είναι αντιπροσωπευτική για όλα τα διαλύματα που μελετήθηκαν σε αυτό το f_{CO_2} . Η κινητικότητα του Zn σε ένα διάλυμα σε ισορροπία με το στερεό $Zn(OH)_2$ είναι $10^{-4.24}$ ή $3,78 \text{ mg l}^{-1}$.

Και τα δύο στερεά, $Zn_4(SO_4)(OH)_6$ και $Zn_2Cl(OH)_3$ είναι εξαιρετικά ευδιάλυτα. Σε ισορροπία με τα $Zn_4(SO_4)(OH)_6$ και $Zn_2Cl(OH)_3$, ο Zn έχει κινητικότητα, $\Sigma a_{Zn} > 1$ για $pH < 5$.



Εικόνα 3.3 Ενεργότητα συμπλόκων του Zn σε διάλυμα με $f_{CO_2} = 10^{-3.5}$, $a_{Cl^-} = 0$ και $a_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)

Οι υπολογισμοί της διαλυτότητας του Zn για $f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ δείχνουν ότι το κύριο αποτέλεσμα της αύξησης της πίεσης του CO_2 είναι η μείωση της διαλυτότητας του Zn στην ουδέτερη και αλκαλική περιοχή. Ο σμισθονίτης, ZnCO_3 , αντικαθιστά τον Zn(OH)_2 ως το στερεό που περιορίζει τη διαλυτότητα του Zn. Στον Πίνακα 3.5 συγκρίνονται οι διαλυτότητες του Zn για $f_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ και για $f_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ με $a_{\text{Cl}^-} = 1$ και $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1}$. Στο $f_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$, ο σμισθονίτης αποδίδει μια διαλυτότητα σε Zn, Σa_{Zn} , $10^{-5.27}$ ή $0,0350 \text{ mg l}^{-1}$. Για $\text{pH} > 6$, η διαλυτότητα του μειώνεται κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους από την αύξηση του f_{CO_2} από $10^{-3.5}$ σε 10^{-2} bar.

Πίνακας 3.5 Επίδραση PCO_2 στη διαλυτότητα του Zn για διάλυμα με $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-1}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1}$ (Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980)

Effect of P_{CO_2} on Zn solubility for a solution with $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-1}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1}$

pH	$P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$		$P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$	
	limiting solid*	solubility (mg l^{-1})	limiting solid*	solubility (mg l^{-1})
3.0	Gos	>	Gos	>
3.5	Gos	>	Gos	>
4.0	Gos	>	Gos	>
4.5	Gos	>	Gos	>
5.0	Gos	983,000	Smi	365,000
5.5	Gos	175,000	Smi	36,500
6.0	Gos	31,100	Smi	3,650
6.5	Gos	5,530	Smi	366
7.0	Zn(OH)_2	987	Smi	36.7
7.5	Zn(OH)_2	102	Smi	4.0
8.0	Zn(OH)_2	13.6	Smi	0.716
8.5	Zn(OH)_2	4.76	Smi	0.387
9.0	Zn(OH)_2	3.88	Smi	0.354
9.5	Zn(OH)_2	3.79	Smi	0.350
10.0	Zn(OH)_2	3.78	Smi	0.350

> = greater than 10^6 mg l^{-1} .

*Gos = goslarite; Smi = smithsonite.

3.5.2 Οξείδια και υδροξείδια ψευδαργύρου

Όσον αφορά στα σταθερά οξείδια και υδροξείδια, ο ψευδάργυρος υπάρχει μόνο σε δισθενή μορφή. Το ZnO είναι ένα σταθερό υλικό όμως υπάρχουν ενδείξεις ότι εμφανίζονται και μετασταθείς μορφές ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του. Μια αρκετά εκτεταμένη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας έδειξε ότι οι τιμές πολλών φυσικών χαρακτηριστικών του ZnO εξαρτώνται είτε από τη μέθοδο παρασκευής του, είτε από την πρότερη μορφή του, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές διαφορές στις τιμές που αναγράφονται στη βιβλιογραφία. Τα λεγόμενα «ενεργά υδροξείδια του ψευδαργύρου» είχαν μικρότερες πυκνότητες και

υψηλότερες καταλυτικές ενεργότητες από τα «σταθερά οξείδια του ψευδαργύρου» όμως όλα είχαν το ίδιο μοτίβο περίθλασης ακτίνων Χ.

Μια μελέτη που αφορούσε στην επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στη διαλυτότητα έδειξε ότι το προϊόν διαλυτότητας του ZnO , όπως προσδιορίζεται με μετρήσεις διαλυτότητας σε $1 \text{ mol NaOH dm}^{-3}$, αυξήθηκε καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώθηκε και καθώς η επιφάνεια του ZnO αυξήθηκε.

Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου από την άλλη, είναι μια ουσία του οποίου η καθαρότητα και η σταθερότητα συχνά αμφισβητούνται.

Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου συχνά παρασκευάζεται με την προσθήκη αλκαλίου σε ένα διάλυμα άλατος ψευδαργύρου. Σύμφωνα με τον Hantzsch (Series, IUPAC-NIST Solubility Data, 2007) σημειώθηκε ότι η χρήση ZnSO_4 δεν έδωσε καθαρό Zn(OH)_2 . Ο Feitknecht (Series, IUPAC-NIST Solubility Data, 2007) παρατήρησε ότι η προσθήκη NaOH σε ένα διάλυμα άλατος ψευδαργύρου παρήγαγε ένα βασικό άλας παρά το Zn(OH)_2 πράγμα που επιβεβαιώθηκε αργότερα όταν αποδείχτηκε ότι η προσθήκη αλκαλίων σε ένα διάλυμα $\text{Zn(NO}_3)_2$ δεν παρήγαγε καθαρό Zn(OH)_2 αλλά ένα προϊόν μολυσμένο με τα ανιόντα του άλατος ψευδαργύρου.

Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου θεωρείται επίσης ασταθές. Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί φαίνεται να δείχνουν ότι το Zn(OH)_2 είναι πιο ασταθές σε σχέση με το ZnO . Παρατηρήθηκε επίσης ότι το Zn(OH)_2 υφίσταται μεταβολές κατά την αναμονή ειδικά με την παρουσία αλκαλίων. Αυτή η αλλαγή σημαίνει μείωση της διαλυτότητας και συχνά αποδίδεται στην απώλεια νερού. Η αστάθεια του Zn(OH)_2 έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες. Το συμπέρασμα μιας μελέτης που μετρούσε την ηλεκτρεγερτική δύναμη ήταν ότι το Zn(OH)_2 είναι μετασταθές σε σχέση με το ZnO στους 298°K αλλά η κινητήρια δύναμη της ελεύθερης ενέργειας είναι μικρή.

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα αυτά τα δεδομένα σχετικά με τον χαρακτήρα του Zn(OH)_2 δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι έχουν υπάρξει αναφορές για διαφορετικά είδη Zn(OH)_2 . Σύμφωνα με τον Klein υπάρχουν τρία είδη Zn(OH)_2 τα οποία ποικίλουν όσον αφορά τη διαλυτότητα και τη σταθερότητα σε ένα άρθρο που όμως δεν περιλαμβάνει χρήσιμα δεδομένα για τη διαλυτότητα και έχει πενιχρές πειραματικές λεπτομέρειες στις οποίες δεν προσδιορίζεται η θερμοκρασία και δεν είναι βέβαιο αν επιτεύχθηκε ισορροπία σε οποιαδήποτε από τις μετρήσεις που δόθηκαν. Ο Feitknecht, μετά από εκτεταμένη και εντατική εργασία με μεταλλικά υδροξείδια ταυτοποίησε έξι μορφές Zn(OH)_2 : άμορφες-, α -, β -, γ -, δ - και ϵ - Zn(OH)_2 . Αυτές οι διαφορετικές μορφές ποικίλουν ως προς τη σταθερότητα με το ϵ - Zn(OH)_2 να είναι το πιο σταθερό. Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αυτών των μορφών Zn(OH)_2 είναι: α) η προσθήκη ενός αλκαλίου σε υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου και β) η αραίωση ενός διαλύματος ψευδαργύρου.

Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, το ρυθμό ανάμιξης και ανάδευσης, την έκταση της αραίωσης κλπ. ένας ή και περισσότεροι τύποι Zn(OH)_2 καθιζάνουν. Αν και δίνονται μοτίβα περίθλασης ακτίνων Χ δεν παρουσιάζονται χημικές αναλύσεις πράγμα που σημαίνει

ότι δεν υπάρχει βεβαιότητα ότι τα προϊόντα που παράχθηκαν ήταν $\text{Zn}(\text{OH})_2$ αντί βασικών αλάτων ή μολυσμένων μορφών $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Έτσι κατά την αξιολόγηση δεδομένων διαλυτότητας για το $\text{Zn}(\text{OH})_2$ οι πιο αξιόπιστες τιμές, για πραγματική ισορροπία, αναμένονται μόνο εφόσον έχει παρέλθει κάποιος χρόνος για να επιτευχθεί ισορροπία. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από επεξεργασία πρόσφατα καταβυθισμένου $\text{Zn}(\text{OH})_2$ είναι ύποπτα και αυτό συμπεριλαμβάνει και ένα μεγάλο κομμάτι της μελέτης που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των τιμών διαλυτότητας.

Υπάρχει ακόμα μία επιφύλαξη όσον αφορά την αξιολόγηση των δεδομένων διαλυτότητας και πρόκειται για το κατά πόσον, στο πειραματικό μέρος, τα κολλοειδή μίγματα υπήρχαν αντί για ή μαζί με τα πραγματικά δεδομένα. Ο ισχυρισμός έγινε γιατί διαλύματα $\text{Zn}(\text{OH})_2$ σε υδατικό KOH είναι εν μέρη σε κολλοειδή μορφή. Άλλοι υποστήριξαν ότι η έκταση της πεπτιδοποίησης του $\text{Zn}(\text{OH})_2$ σε υδατικά διαλύματα NaOH εξαρτάται από την ποσότητα της περίσσειας στερεής φάσης, ενώ τα διαλύματα γίνονται ορατά διαυγή σε υψηλότερες συγκεντρώσεις NaOH . Οι περισσότεροι ερευνητές που ασχολούνται με τη διαλυτότητα του ZnO ή του $\text{Zn}(\text{OH})_2$ έχουν επίγνωση αυτών των ισχυρισμών και έχουν βεβαιωθεί ότι τα διαλύματα είναι οπτικά διαυγή αν και είναι πιθανό ακόμα και τότε να υπήρξε κάποιο κολλοειδές υλικό.

Εκτός από τη διαλυτότητα ZnO ή του $\text{Zn}(\text{OH})_2$, υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για τα αποκαλούμενα υπέρ-κορεσμένα διαλύματα ψευδαργύρου. Τέτοια διαλύματα έχουν παρασκευαστεί με διάλυση του ZnO σε θερμά διαλύματα αλκαλίων. Παρόλα αυτά τέτοιες λύσεις δεν έχουν συγκεκριμένες τιμές σχετικής ισορροπίας αλλά φαίνεται να περιγράφονται με μεγαλύτερη ακρίβεια σαν λύσεις σε σταθερή κατάσταση. Η ποσότητα των διαλυμένων ειδών ψευδαργύρου μπορεί να μεταβάλλεται ελέγχοντας τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η παρασκευή των διαλυμάτων. Επιπλέον τέτοια διαλύματα, όταν παρασκευαστούν, υποβάλλονται σε βαθμιαία μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων ειδών του ψευδαργύρου έως ότου η περιεκτικότητα σε διαλυμένο ψευδάργυρο να είναι ίδια με εκείνη των διαλυμάτων σε ισορροπία με το ZnO . Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται σε περίπου ένα χρόνο σε θερμοκρασία δωματίου. Εξαιτίας όμως της έλλειψης τιμών ισορροπίας και της αστάθειας των υπέρ-κορεσμένων διαλυμάτων ψευδαργύρου, τα δεδομένα για τέτοια συστήματα δεν έχουν συμπεριληφθεί και δεν θα αξιολογηθούν.

Ωστόσο, αρκετές μελέτες που διεξήχθησαν σε αρουραίους δεν ανταποκρίνονται πλήρως σε αυτά τα ευρήματα. Οι αρουραίοι οι οποίοι δεν έπασχαν από ανεπάρκεια ψευδαργύρου και τρέφονταν με μια διατροφή κανονικής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο δεν παρουσίασαν καμία βελτίωση στην epούλωση τραυμάτων ή στην αντοχή σε σπασίματα όταν ο ψευδάργυρος χορηγούνταν συστηματικά. Έτσι τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος ως συμπλήρωμα μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στην epούλωση πληγών μόνο εφόσον υπάρχει υποκείμενη ανεπάρκεια. Αυτό στην πραγματικότητα θα μπορούσε να είναι και το θέμα για μελέτη (Series, IUPAC-NIST Solubility Data, 2007).

3.6 Ο Ζη στον ανθρώπινο οργανισμό

Τα μέταλλα είναι εξαιρετικά διαδεδομένα χημικά στοιχεία στη φύση και είναι προφανές ότι πολλά από αυτά βρίσκονται και στον ανθρώπινο οργανισμό. Από τα μεταλλικά στοιχεία, άλλα είναι κύρια και βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (συνήθως χαρακτηρίζονται ως μακροστοιχεία) όπως το Ca, P, Cl, K, Na, Mg και άλλα είναι δευτερεύοντα ή ιχνοστοιχεία (χαρακτηρίζονται ως μικροστοιχεία) όπως ο Fe, Zn, Cu, Co κλπ. Παρά τις αναμενόμενες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεών τους ανάλογα με την ηλικία, το φύλο, τη διατροφή κλπ., είναι ήδη γνωστές οι μέσες ποσότητες των απαραίτητων μετάλλων στον άνθρωπο. Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί καταγράφονται βασικές πληροφορίες όσον αφορά την περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στο ανθρώπινο σώμα και τις βασικές λειτουργίες τους.

Πίνακας 3.6 Ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο ανθρώπινο σώμα, οι μέσες εκτιμώμενες ποσότητές τους και οι σημαντικές βιολογικές λειτουργίες τους (Γεώργιος Ζαχαριάδης, 2016).

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

Πολλά από τα μέταλλα που υπάρχουν στη φύση αποτελούν απόλυτα χρήσιμα συστατικά για τον οργανισμό. Άλλα είναι αναγκαία σε μεγάλες ποσότητες (π.χ. το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο) και φυσικά δεν έχουν τοξικές επιπτώσεις άλλα είναι απαραίτητα σε μικρές ποσότητες (π.χ. ο σίδηρος ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο) και σχετικά τοξικές σε πολύ μεγαλύτερες.

Τα απαραίτητα στοιχεία συμμετέχουν στη κατάλυση βιοχημικών αντιδράσεων μεταφοράς ομάδων (τέτοια μέταλλα είναι ο Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} κ.α.) και αποτελούν δομικά ιχνοσυστατικά βιομορίων, συμπαραγόντων ενζύμων κλπ. Γενικά τα στοιχεία αυτά θεωρείται ότι υποβοηθούν τη δομή του βιομορίου και δε συμμετέχουν σε θέσεις που μπορεί να υποστούν οξειδοαναγωγή. Παράδειγμα τέτοιων στοιχείων είναι το Ca και ο Zn ως ιόντα μέσα σε ένζυμο.

Ο ψευδάργυρος έχει ως βασική λειτουργία να κατευθύνει και να ρυθμίζει τη ροή διαδικασιών του σώματος, καθώς και να διατηρεί τα κύτταρα σε καλή κατάσταση. Είναι γνωστοί οι

«δακτύλιοι ψευδαργύρου» που σχηματίζονται με συνδέσεις του μετάλλου με τα αμινοξέα ιστιδίνη και κυστεΐνη. Στις περιοχές αυτών των μορφωμάτων υπάρχει ειδική δυνατότητα σύνδεσης της πρωτεΐνης με άλλα βιομόρια και DNA, οπότε οι περιοχές αυτές λειτουργούν ως ρυθμιστές της μεταγραφής. Είναι βασικός δομικός λίθος του γεννητικού συστήματος των αρρένων και πολύ χρήσιμος για τα νύχια, το δέρμα και τις τρίχες (Γεώργιος Ζαχαριάδης, 2016).

Το ιχνοστοιχείο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο σε ποικίλες κυτταρικές λειτουργίες που περιλαμβάνουν όλα τα συστήματα οργάνων. Η απανταχού παρουσία του τονίζει τη σημασία του στα κυτταρικά συστήματα, η οποία αιτιολογείται λόγω του κρίσιμου ρόλου αυτού του ιόντος ως συμπαράγοντα σε περισσότερα από 300 ένζυμα. Ιδιαίτερα οι παράγοντες μεταγραφής και αναδιπλασιασμού απαιτούν ψευδάργυρο για τη δομική τους ακεραιότητα, π.χ. σε μοτίβα δακτυλίου ψευδαργύρου. Οι πιο σοβαρές είναι οι συνέπειες λόγω ανεπάρκειας ψευδαργύρου, οι οποίες προκαλούν δραματική απώλεια της λειτουργικότητας αυτών των συστημάτων. Στα θηλαστικά, η ανεπάρκεια ψευδαργύρου γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτή στα κυτταρικά συστήματα που πολλαπλασιάζονται έντονα, όπως το δέρμα, τα μαλλιά, τα αναπαραγωγικά όργανα και το ανοσοποιητικό σύστημα (Ch.Bimola Devi et al., 2014)

Ανεπάρκεια του Zn μπορεί να προκαλέσει καθυστέρηση στην ανάπτυξη, μειωμένη ικανότητα θεραπείας τραυμάτων, δερματίτιδα, ανορεξία, νόσους γαστρεντερικού συστήματος, ατροφία όρχεων, πτώση μαλλιών κλπ. Αποτελεί βασικό συστατικό εκατοντάδων ενζύμων, όπως οι πολυμεράσες του DNA και του RNA κ.α. Γενικά τα φυσιολογικά επίπεδα του ψευδαργύρου που μετρούνται στον ορό του αίματος κυμαίνονται μεταξύ 0,6 – 1,5 mg/l (Γεώργιος Ζαχαριάδης, 2016):-

Ο ψευδάργυρος είναι ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των κυττάρων, τη διαφοροποίηση και τη διατήρηση ενός υγιούς ανοσοποιητικού συστήματος. Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στον άνθρωπο αναγνωρίστηκε πρώτη φορά από τον Prasad κ.α. που παρακολούθησαν μία ομάδα εφήβων αγοριών στην Αίγυπτο με εξαιρετικά κακή ανάπτυξη, καθυστερημένη ωρίμανση και αυξημένο κίνδυνο για λοιμώδη νοσήματα. Από αυτές τις αρχικές αναφορές, ορισμένες μελέτες παρατήρησης έχουν συνδέσει τα εξατομικευμένα επίπεδα ψευδαργύρου με την ευαισθησία ενός ατόμου σε αυξημένα ποσοστά μόλυνσης. Περαιτέρω έρευνες για διάφορες μολυσματικές ασθένειες, όπως η διάρροια, η πνευμονία και το κοινό κρυολόγημα, έχουν διερευνήσει τις επιπτώσεις των συμπληρωμάτων στην πρόληψη και τη θεραπεία της νόσου.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται εμπειρικά ως θεραπευτικός παράγοντας που βοηθά στην επούλωση πληγών εδώ και περισσότερο από 3000 χρόνια - οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν καλαμίνες για την τοπική εφαρμογή του ψευδαργύρου – αλλά οι συστηματικές αναλύσεις σχετικά με την σύνδεση παθολογιών του δέρματος και του ψευδαργύρου ξεκίνησαν το 1930. Το 1933, η έλλειψη ψευδαργύρου σχετιζόταν με συμπτώματα του δέρματος, όταν ο Todd κ.α. έδειξαν ότι νεαροί αρουραίοι που τρέφονταν με διατροφή ελλιπή σε ψευδάργυρο, υπέφεραν από τριχόπτωση που επηρέαζε ιδιαίτερα την κοιλιακή περιοχή του σώματος. Η τριχόπτωση μπορεί να θεωρηθεί ως σύμπτωμα του

δέρματος, καθώς τα μαλλιά, όπως και τα νύχια αποτελούν μέρη αυτού. Ιδιαίτερα τα τελευταία 50-60 χρόνια, έχουν διεξαχθεί μελέτες σχετικά με την επίδραση του ψευδαργύρου στην επούλωση των πληγών και στις θεραπευτικές του ιδιότητες.

Η σημασία του ψευδαργύρου στο ανθρώπινο δέρμα ενισχύεται από το γεγονός ότι το επίπεδο του ψευδαργύρου στο δέρμα είναι από τα υψηλότερα στο ανθρώπινο σώμα αποτελώντας περίπου το 6% του συνολικού ψευδαργύρου στο σώμα μετά τους σκελετικούς μυς και τα οστά. Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται κυρίως στην επιδερμίδα καθώς όπως αποδείχτηκε η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο των κατώτερων στιβάδων δέρματος είναι σημαντικά χαμηλότερες. Όσον αφορά τον ουσιαστικό ρόλο του ψευδαργύρου στη γονιδιακή έκφραση, στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και στη μεταγωγή σήματος, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι υπάρχει τόσο μεγάλη ποσότητα ψευδαργύρου στην ταχέως αναπαραγόμενη επιδερμίδα.

Η σημασία του ψευδαργύρου σχετικά με τη διαδικασία επούλωσης πληγών μπορεί να εξαχθεί από τα αποτελέσματα μελετών που αποδεικνύουν ότι η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στους αρουραίους οδηγεί σε μειωμένη περιεκτικότητα ψευδαργύρου στο δέρμα και έχει σαν αποτέλεσμα την καθυστερημένη επούλωση των πληγών καθώς και τη μείωση της αντοχής σε σπασίματα συγκριτικά με τα πειραματόζωα που τρέφονταν με μια κανονική δίαιτα που περιείχε επαρκή ψευδάργυρο.

Κατά συνέπεια, η συστηματική λήψη συμπληρωμάτων ψευδαργύρου υπό την μορφή θειικού ψευδαργύρου εκ του στόματος όπως αποδεικνύεται επιταχύνει την επούλωση πληγών σε ασθενείς μετά την αφαίρεση της κύστης του κόκκυγα. Σε μια μικρή μελέτη που αναλύει την επίδραση του θειικού ψευδαργύρου από το στόμα στη διαδικασία επούλωσης εγκαυμάτων, παρατηρήθηκε τάση μείωσης του χρόνου επούλωσης μετά από τη λήψη συμπληρωμάτων ψευδαργύρου.

Ωστόσο, αρκετές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αρουραίους, δεν ανταποκρίνονται πλήρως στα ευρήματα. Οι αρουραίοι οι οποίοι δεν είχαν ανεπάρκεια ψευδαργύρου και τρέφονταν κανονικά με διατροφή που περιλάμβανε ψευδάργυρο, δεν παρουσίασαν βελτίωση στην επούλωση των τραυμάτων ή στην ελαστικότητα του δέρματος όταν ο ψευδάργυρος χορηγούνταν συστηματικά. Έτσι τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι τα συμπληρώματα ψευδαργύρου μπορεί να έχουν ευεργετική δράση εφόσον υπάρχει υποκείμενη ανεπάρκεια, καθώς οι ασθενείς που πάσχουν από δερματικά εγκαύματα συνήθως εμφανίζουν και ανεπάρκεια ψευδαργύρου λόγω απωλειών από εκκρίσεις.

Όσον αφορά την τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου με σκοπό τη βελτίωση της επούλωσης των πληγών, η οποία εξετάστηκε διεξοδικά στα ζώα, τα αποτελέσματα των μελετών είναι αντιφατικά. Από τη μία πλευρά, αποδείχτηκαν τα ευεργετικά αποτελέσματα του ψευδαργύρου στην επούλωση τραυμάτων και στην επούλωση εγκαυμάτων, όσον αφορά στην αυξημένη επιθηλίωση, στη μείωση της ανάπτυξης βακτηριδίων, στη μείωση της φλεγμονής, στη διάλυση και στην απομάκρυνση του νεκρωτικού ιστού. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν κάποιες

μελέτες που δείχνουν την έλλειψη επίδρασης ή ακόμα και αρνητική επίδραση κατά την τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου. Η θεραπεία τραυμάτων με σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου σε αρουραίους δεν είχε καλύτερο αποτέλεσμα σε σύγκριση με τα μη υποβληθέντα σε αγωγή ζώα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου σε υδροκολλοειδή επιθέματα δεν είχε καμία επίδραση στην επιθηλιοποίηση τραυμάτων σε οικόσιτους χοίρους όταν η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν 2-6% και ανέστειλε ακόμη και την επιθηλιοποίηση όταν η συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν κάτω από 1%. Επιπλέον, μία αυτοκόλλητη ταινία ψευδαργύρου αποδείχτηκε ότι επηρεάζει τη διαδικασία επούλωσης των τραυμάτων μειώνοντας τη συστολή του τραύματος σε σύγκριση με τη θεραπεία με αποστειρωμένο σφουγγάρι από γάζα. Αυτό δεν πρέπει απαραίτητα να προκαλείται από τον ψευδάργυρο που υπάρχει στην ταινία, αλλά θα μπορούσε να οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο αυτή η ταινία προσαρμόστηκε την πληγή. Παρατηρήθηκε ότι μια ταινία που ήταν προσαρμοσμένη γύρω από το τραύμα, ανέστειλε τη συστολή της πληγής σε αντίθεση με μια ταινία που κάλυπτε μονάχα την τραυματισμένη περιοχή χωρίς επαφή με το περιβάλλον δέρμα.

Αυτές οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στον τρόπο χορήγησης του ψευδαργύρου, καθώς το οξείδιο του ψευδαργύρου αποδείχτηκε ότι αυξάνει την επιθηλιοποίηση των πληγών, ενώ ο θειικός ψευδάργυρος μάλλον αναστέλλει την επιθηλιοποίηση. Επιπλέον ο τύπος του θεραπευτικού μέσου που περιέχει τον ψευδάργυρο και η προσαρμογή του στο τραύμα θα μπορούσαν να εξηγήσουν ορισμένες από τις διαφορές. Για τις αποκλίσεις στη διαδικασία επούλωσης των πληγών, μεταξύ των ειδών, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, όπως και η δοσολογία που εφαρμόζεται.

Αν και οι διαφορές στο σχεδιασμό της μελέτης περιπλέκουν τη σύγκριση διαφορετικών μελετών και παρά τις λίγες μελέτες που δεν έδειξαν κανένα αποτέλεσμα ή ακόμα και αρνητική επίδραση του ψευδαργύρου στην επούλωση, η θετική επίδραση του ψευδαργύρου στην επούλωση των πληγών κάτω από ορισμένες συνθήκες ιδιαίτερα σε ασθενείς που εμφανίζουν ανεπάρκεια ψευδαργύρου είναι αδιαμφισβήτητες. Επιπλέον, η παρατήρηση ότι ψευδάργυρος βρέθηκε να είναι αυξημένος στο τραυματισμένο δέρμα σε σύγκριση με το υγιές δέρμα στα ζώα, υποδεικνύει τη σημασία του ψευδαργύρου στη διαδικασία επούλωσης πληγών.

Οι αντιβακτηριακές επιδράσεις στη θεραπεία δερματικών αλλοιώσεων και διαταραχών είναι επιθυμητές, ιδιαίτερα λαμβάνοντας υπόψη ότι οι δερματικές διαταραχές όπως η κοινή ακμή (acne vulgaris), μπορεί να χαρακτηρίζονται από αποικίες βακτηρίων. Επιπλέον ένας αντιβακτηριακός παράγοντας θα ήταν προτιμότερος για τη θεραπεία ελκών του δέρματος, εγκαυμάτων και άλλων παραγόντων που σχετίζονται με κατεστραμμένο φράγμα του δέρματος (skin barrier) προκειμένου να αποφευχθούν λοιμώξεις του τραυματισμένου δέρματος.

Η αντιβακτηριακή δράση του ψευδαργύρου παρουσιάστηκε σε πείραμα εντός δοκιμαστικού σωήνα από τους Söderberg κ.α. οι οποίοι διαπίστωσαν ότι τα οξείδια του ψευδαργύρου αναστέλλουν την ανάπτυξη βακτηρίων. Οι πλέον ευαίσθητοι δε οξείδια του ψευδαργύρου ήταν ο *Staphylococcus aureus* και ο *Staphylococcus epidermidis*, ενώ οι στρεπτόκοκκοι και τα αρνητικά στη δοκιμή Gram βακτήρια, επηρεάστηκαν σαφώς λιγότερο από τα οξείδια του

ψευδαργύρου. Σε όλες τις περιπτώσεις χρειάστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις σε οξείδια του ψευδαργύρου.

Ο προσδιορισμός των ελάχιστων ανασταλτικών συγκεντρώσεων ψευδαργύρου για τα βακτήρια που απομονώνονται από τραύματα αρουραίων και από λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος στους ανθρώπους, αποκάλυψε ότι οι ομάδες στρεπτόκοκκου A, C, G είναι πιο ευαίσθητες στον ψευδάργυρο ακολουθούμενες από τον *Staphylococcus aureus* και τον *Streptococcus* ομάδας B, το *Escherichia coli* και τέλος την *Pseudomonas aeruginosa*. Οι διαφορές αφορούν την ευαισθησία των στρεπτόκοκκων στον ψευδάργυρο μπορεί να οφείλονται σε διαφορές στα στελέχη. Σύμφωνα με τα ευρήματα που περιεγράφηκαν, η ανάλυση σε βιοψίες του δέρματος που ελήφθησαν από ινδικά χοιρίδια με εγκαύματα τρίτου βαθμού, τα οποία είχαν μολυνθεί με *Pseudomonas aeruginosa*, έδειξαν μια αντιβακτηριακή δράση του ψευδαργύρου σχετικά με την *Pseudomonas aeruginosa* όπως και τον *Staphylococcus aureus*, ο οποίος και θεωρείται μολυσματικό βακτήριο (Rink, L. , 2011) .

3.7 Ο Zn στο δέρμα

Η τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου χρησιμοποιούνταν για αιώνες για τη θεραπεία διαφόρων αλλοιώσεων του δέρματος, αλλά το επιστημονικό υπόβαθρο των παρατηρούμενων ευεργετικών επιδράσεών του, δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί πλήρως. Τα ευρήματα που υποστηρίζουν την εφαρμογή ψευδαργύρου τοπικά ή συστηματικά για τη θεραπεία δερματικών παθήσεων, περιλαμβάνουν χαμηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στον ορό σε ασθενείς με ποικίλες παθήσεις του δέρματος. Τα παιδιά με τοπικό έκζεμα εμφάνισαν σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση ψευδαργύρου στον ορό σε σύγκριση με την υγιή ομάδα ελέγχου, αλλά δεν υπήρξε εμφανής συσχέτιση μεταξύ του ψευδαργύρου στον ορό και της σοβαρότητας του εκζέματος. Οι ασθενείς με σοβαρή ακμή (*acne vulgaris*), η οποία χαρακτηρίζεται από περισσότερες φλεγμονώδεις αλλοιώσεις σε σύγκριση με τη χαμηλότερου βαθμού ακμή, παρουσίαζαν επίσης μειωμένο επίπεδο ψευδαργύρου στον ορό.

Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκαν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στον ορό σε ασθενείς που έπασχαν από χρόνια φλεβικά έλκη στα πόδια, από επίμονα ιογενή κονδυλώματα, από ψωρίαση (*psoriasis vulgaris*) ή από ιχθύωση, σε σύγκριση με την ομάδα ελέγχου. Η ψωρίαση *vulgaris* είναι μια χρόνια φλεγμονώδης δερματική ασθένεια που μπορεί να οδηγήσει σε πολλά μοτίβα αλλοίωσης του δέρματος. Η ιχθύωση είναι διαταραχή απολέπισης ποικίλης αιτιολογίας που χαρακτηρίζεται από ανώμαλη απολέπιση και συσσώρευση φολιδών. Ακόμη και η συγκέντρωση ουδετερόφилου ψευδαργύρου, η οποία υποτίθεται ότι περιγράφει καλύτερα την κατάσταση του ψευδαργύρου του ιστού σε σύγκριση με το πλάσμα ή τον ορό μειώθηκε σημαντικά στους ασθενείς με ψωρίαση συγκριτικά με τους ασθενείς της ομάδας ελέγχου και τους ασθενείς με σημηνματορροϊκή δερματίτιδα (*soborrhoeic dermatitis*). Το επίπεδο του ουδετερόφилου ψευδαργύρου σε ασθενείς με ψωρίαση δεν εξαρτάται από την σοβαρότητα της ψωρίασης. Από τα ευρήματα αυτά μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι υπάρχει ανεπάρκεια ψευδαργύρου στους ασθενείς με αυτές τις δερματολογικές παθήσεις που αναφέρονται παραπάνω και ότι η συστηματική ή τοπική

εφαρμογή ψευδαργύρου μπορεί να έχει ευεργετικά θεραπευτικά αποτελέσματα όσον αφορά τις δερματικές αλλοιώσεις.

Μία πολύ γνωστή εφαρμογή του ψευδαργύρου είναι η χρήση σαμπουάν πυριθειόνης του ψευδαργύρου για την καταπολέμηση της πιτυρίδας ή της σμησηματορροϊκής δερματίτιδας του τριχωτού της κεφαλής, δερματικές παθήσεις που οδηγούν σε απολέπιση του τριχωτού της κεφαλής με ή χωρίς ερύθημα. Αυτές οι διαταραχές φαίνεται να σχετίζονται με την παρουσία ζυμομυκητών του γένους *Malassezia*. Αρκετές κλινικές μελέτες θα μπορούσαν να δείξουν ότι η πυριθειόνη του ψευδαργύρου μπορεί να επηρεάσει θετικά την πιτυρίδα με την καταστολή της σύνθεσης του DNA και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, όπως παρατηρήθηκε σε πειράματα σε δοκιμαστικό σωλίνα. Όταν η πυριθειόνη του ψευδαργύρου συγκρίθηκε με την κετοконаζόλη (μυκητοκτόνο), η κετοконаζόλη έδειξε πολύ καλύτερο αποτέλεσμα υποστηρίζοντας έντονα την ιδέα ότι το *Malassezia* spp. Παίζει αιτιολογικό ρόλο στην πιτυρίδα. Παρόλα αυτά, η πυριθειόνη του ψευδαργύρου μπορεί να θεωρηθεί ως ασφαλής και αποτελεσματική θεραπεία κατά της πιτυρίδας.

Όσον αφορά την ψωρίαση, τα αποτελέσματα της τοπικής θεραπείας με ψευδάργυρο δεν είναι πειστικά. Η τοπική εφαρμογή ενός σκευάσματος πυριθειόνης του ψευδαργύρου με ψεκασμό και η επακόλουθη ανάλυση των αλλαγών στην ιστοπαθολογία της ψωριακής πλάκας είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των φλεγμονωδών κυττάρων, την αύξηση των επιδερμικών αποπτωτικών σωμάτων και την ταχεία επιστροφή στο σχετικά φυσιολογικό δέρμα εντός 14 ημερών. Αυτό το εύρημα υποδηλώνει τον πιθανό θεραπευτικό ρόλο του ψευδαργύρου στην ψωρίαση. Ωστόσο, η πυριθειόνη του ψευδαργύρου δεν φαίνεται να δρα συνεργατικά με την προπιονική κλοβεταζόλη, καθώς δεν έχει καταγραφεί καμία βελτίωση των ψωριασικών καταστάσεων όταν προστέθηκε πυριθειόνη του ψευδαργύρου σε προπιονική κλοβεταζόλη. Ως εκ τούτου, η σημασία της πυριθειόνης του ψευδαργύρου στην ψωρίαση δεν είναι σαφής και απαιτούνται περαιτέρω μελέτες.

Μία μελέτη εξέτασε την επίδραση της τοπικής εφαρμογής του ψευδαργύρου σε υπερτροφικές ουλές και χηλοειδή στους ανθρώπους, οι οποίες οφείλονται σε υπερβολικό σχηματισμό ουλών. Σε αυτή τη μη ελεγχόμενη μελέτη, το οξείδιο του ψευδαργύρου που εφαρμόστηκε με τη μορφή ταινίας ψευδαργύρου οδήγησε σε μείωση του κνησμού, της ερυθρότητας και του όγκου του υπερτροφικού ιστού. Το ότι αυτά τα φαινόμενα θεραπεύονται από τον ψευδάργυρο δεν μπορεί να συναχθεί, καθώς λείπει μία θεραπεία ελέγχου για την επίδραση της θεραπείας με ταινία χωρίς ψευδάργυρο. Η χρήση ψευδαργύρου για τη θεραπεία υπερτροφικών ουλών, υποστηρίζεται από μια πρόσφατη μελέτη που εξετάζει τη δυνατότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου να αποτρέψει την ανάπτυξη υπερτροφικών ουλών μετά από εκτομές δέρματος πλήτους πάχους σε κουνέλια σε σύγκριση με εικονικό φάρμακο. Σε αυτή τη μελέτη, η τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου μείωσε σημαντικά το βαθμό των υπερτροφικών ουλών, υποδηλώνοντας προληπτική επίδραση σχετικά με τις υπερτροφικές ουλές και τα χηλοειδή.

Τέλος θα πρέπει να συζητηθεί σύντομα η χρήση του ψευδαργύρου σχετικά με την πρόληψη των δερματικών παθήσεων που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), καθώς ο

ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό πολλών αντηλιακών προϊόντων. Το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως φυσικό αντηλιακό που προστατεύει την επιδερμίδα από την ακτινοβολία UVA και UVB, αντανakλώντας, διασκορπίζοντας και απορροφώντας την υπεριώση ακτινοβολία. Προκειμένου να αποφευχθεί η λεύκανση του δέρματος, χρησιμοποιούνται συχνότερα νανοσωματίδια αντί των μεγαλύτερων αδρανών του ψευδαργύρου.

Εκτός από τη λειτουργία σαν φυσικό αντηλιακό, τα πειράματα σε ζώα δείχνουν ότι ο ψευδάργυρος μπορεί να έχει ένα επιπλέον μη φυσικό αποτέλεσμα. Για παράδειγμα η τοπική εφαρμογή ψευδαργύρου εμπόδισε την ανάπτυξη κυττάρων λόγω ηλιακού εγκαύματος στην επιδερμίδα του ποντικιού, ακόμα και όταν εφαρμόστηκε μετά την ακτινοβολήση και μείωσε την ανάπτυξη μικρο-πυρηνικών κυττάρων που προκλήθηκαν από την ακτινοβολία UVA και UVB στο δοκιμαστικό σωλήνα. Επιπλέον στους ανθρώπινους ινοβλάστες, ο ψευδάργυρος μείωσε τα σπασίματα της αλυσίδας DNA καθώς και την απόπτωση που προκαλείται από την ακτινοβολία UVA1.

Μία πολύ πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η πυριθειόνη του ψευδαργύρου που εφαρμόζεται τοπικά στα ποντίκια εμπόδισε την υπερπλασία του δέρματος που προκαλείται από τη UVB ακτινοβολία. Αυτή η υπερπλασία μπορεί να σχετίζεται με τη φωτογήρανση του δέρματος και την καρκινογένεση. Ένας παράγοντας που υποτίθεται ότι εμπλέκεται στην επιδερμική ομοιοστάση, καταστέλλεται στην επιδερμική υπερανάπτυξη μετά από έκθεση σε ακτινοβολία UVB. Η πυριθειόνη του ψευδαργύρου αποδείχτηκε ότι αποτρέπει αυτή την καταστολή, υποδεικνύοντας έναν φυσικό μηχανισμό, εκτός από τις φυσικές του ιδιότητες, με τον οποίο ο ψευδάργυρος μπορεί να ρυθμίσει τις δερματικές αντιδράσεις στο υπεριώδες φως αποτρέποντας πιθανώς τις ανεπιθύμητες ενέργειες της υπεριώδους ακτινοβολίας στο δέρμα.

Ένα εύρημα που προκαλεί ανησυχία είναι οι παρατήρησης ότι μικρές ποσότητες νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου απορροφώνται μέσω του δέρματος και μπορούν να ανιχνευθούν στο αίμα και στα ούρα ειδικά στις γυναίκες. Ένα η απορρόφηση μικρών ποσοτήτων ψευδαργύρου μπορεί να είναι επιβλαβής με οποιοδήποτε τρόπο δεδομένου ότι το αντηλιακό πρέπει να εφαρμόζεται συχνά και δια βίου, πρέπει να αναλυθεί.

Η σχέση του ψευδαργύρου με το ανθρώπινο δέρμα και τις δερματικές διαταραχές είναι πολύπτυχη και εξακολουθεί να μην είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Αν και ο ψευδάργυρος έχει χρησιμοποιηθεί εμπειρικά από τους Αιγύπτιους, πριν από 3000 χρόνια, ο πρώτος υπαινιγμός που συνδέει τον ψευδάργυρο με τις δερματικές παθήσεις δόθηκε όταν δερματικές αλλοιώσεις, σε άτομα με ανεπάρκεια ψευδαργύρου, αποδόθηκαν στην έλλειψη ψευδαργύρου. Έκτοτε, διεξήχθησαν πολλές μελέτες αναλύοντας το ρόλο του ψευδαργύρου σε διάφορες δερματικές παθήσεις, αποκαλύπτοντας έτσι τη σημασία του ψευδαργύρου στην επούλωση τραυμάτων, μερικούς πιθανούς υποκείμενους μηχανισμούς, την αντιβακτηριδιακή επίδραση και τις πιθανές θεραπευτικές επιλογές σχετικά με τις διαδικασίες επούλωσης. Επιπλέον, η συσχέτιση του ψευδαργύρου με αρκετές δερματικές διαταραχές έχει εξεταστεί κατά τα τελευταία 40 χρόνια και έχει διερευνηθεί η αξία του ψευδαργύρου ως θεραπευτική

επιλογή. Ωστόσο οι μελέτες που αναλύουν τον ψευδάργυρο ως θεραπευτικό παράγοντα σε διάφορες δερματικές παθήσεις, όπως η ακμή (acne vulgaris), το ερύθημα των γλουτών στα βρέφη, τη σμηγματορροϊκή δερματίτιδα και την πιτυρίδα, την ψωρίαση και τις υπερτροφικές ουλές, έχουν δώσει αντιφατικά αποτελέσματα υποδεικνύοντας ότι το όφελος της θεραπείας με ψευδάργυρο μπορεί να υπάρχει μόνο σε ορισμένους πληθυσμούς χρησιμοποιώντας ορισμένα προϊόντα ψευδαργύρου.

Η δόση ψευδαργύρου καθώς και η μορφή και το μέσο που χρησιμοποιείται για τοπική εφαρμογή θα μπορούσαν να έχουν αντίκτυπο στην αποτελεσματικότητα του ψευδαργύρου, καθώς και την κατάσταση του ψευδαργύρου του ασθενούς. Παρόλο που οι ανεπιθύμητες ενέργειες που αναφέρθηκαν για τη συστηματική και τοπική εφαρμογή περιορίστηκαν κυρίως σε ήπια ή μέτρια γαστρεντερικά συμπτώματα, η απορρόφηση νανοσωματιδίων ψευδαργύρου από τα αντηλιακά παρατηρείται κριτικά λόγω της συχνής χρήσης αντηλιακών προϊόντων, ιδιαίτερα στις ηλιόλουστες περιοχές.

Έτσι, στον τομέα της συστηματικής και τοπικής εφαρμογής ψευδαργύρου, συμπεριλαμβανομένων των ανεπιθύμητων ενεργειών, είναι απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα για τον καθορισμό παραμέτρων που θα μπορούσαν να προβλέψουν την ευεργετική επίδραση του ψευδαργύρου στις διαταραχές του δέρματος, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι θεραπευτικές στρατηγικές ώστε να χορηγείται εξατομικευμένη θεραπεία ψευδαργύρου σε εκείνους τους ασθενείς που είναι πιθανότερο να ωφεληθούν (Rink, L. , 2011).

4 Περιοχή δειγμάτων Λέντας

4.1 Ιστορικά στοιχεία

Οι πηγές από τις οποίες έγινε η δειγματοληψία βρίσκονται στην Νότια Κρήτη στην περιοχή του Λέντα, στο νομό Ηρακλείου. Ο Λέντας είναι ένας παραθαλάσσιος οικισμός που βρίσκεται σε απόσταση 74 χλμ νότια του Ηρακλείου, νότια της κορυφής Βίγλα των Αστερουσίων Όρεων. Η πρόσβαση γίνεται μέσω ασφαλτοστρωμένων δρόμων με τον πρώτο να περνάει από τα χωριά Μιαμού και Κρότος και τον δεύτερο να περνάει από το χωριό Άγιος Κύριλλος. Περιλαμβάνεται στην κοινότητα Μιαμού, της επαρχίας Κυνουρίου.

Ο Λέντας είναι χτισμένος στην τοποθεσία της αρχαίας πόλης Λέβην, το κύριο λιμάνι για το εμπόριο της Γόρτυνας, μιας από τις αρχαιότερες και η πιο σημαντική πόλη της Κρήτης στα νότια της Ίδης. Η αρχαία Λεβήνα ήκμασε στα Ελληνορωμαϊκά χρόνια, ως επίνειο της Γόρτυνας. Στα ανατολικά του Λέντα υπήρχε ιαματική πηγή με νερό, η οποία υπήρξε αφορμή για την κατασκευή ενός ιερού αφιερωμένου στον Ασκληπιό. Το Ασκληπιείο του Λέντα, από τον 4^ο αιώνα π.Χ. ήταν φημισμένο κέντρο υδροθεραπείας, φυσιοθεραπείας και ψυχιατρείου.

Από τις ανασκαφές που έγιναν στην περιοχή ήλθε στο φως ότι είχε απομείνει από το Ασκληπιείο, το κελί, το ηλιακό του πρόναο και τα τεχνητά σκαλοπάτια που υποβάσταζαν την κατωφέρεια και την κλίμακα που οδηγούσε από την πηγή στο ναό και στα άλλα κτήρια που ήταν γύρω από το λόφο. Αποκαλύφθηκαν ακόμα μια στοά, υπολείμματα από ένα νυμφαίο και

από το κτήριο των θερμών λουτρών, το θησαυροφυλάκιο και μια από τις ιερές πηγές. Ο Dr. Pernier, που ασχολήθηκε με τις ανασκαφές αυτές, δημοσίευσε μια συνολική εικόνα για τα κυριότερα ανοικτά κτήρια. Κάτω από τη στοά, κοντά στα χαλάσματα του λουτρού, φανερώθηκε αρχικά ένα στρώμα νοτισμένο και κατόπιν ένα στρώμα υπεδάφους διάβροχο. Αυτό έγινε η αφορμή για να υποπτευθούν οι εργαζόμενοι στο σημείο, ότι εκεί κοντά υπήρχε κάποια φλέβα νερού ή αρχαίο υδραγωγείο, φραγμένο από τα χαλάσματα και τις προσχώσεις. Όταν προχώρησαν οι ανασκαφές αποκαλύφθηκε μια μικρή πηγή κατασκευασμένη από τοίχωμα με μια σειρά από πλίνθους και μια ορθογώνια δεξαμενή.

Η αρχαία αυτή πηγή, που έδινε ιαματικό νερό στο θεραπευτήριο του Λεβηναίου, εξακολουθεί και σήμερα να αναβλύζει στη μικρή δεξαμενή που έχει διαστάσεις 0,90 x 1,20 m σε υψόμετρο 25 m από την επιφάνεια της θάλασσας και σε απόσταση περίπου 200 m από την ακτή.

Από τις μελέτες που έγιναν στο Λεβηναίο συμπεραίνεται ότι στο Ασκληπιείο την περίοδο της Ρωμαϊκής κυριαρχίας έγιναν μεγάλες ανανεώσεις και μεταρρυθμίσεις. Ο ναός που αποκαλύφθηκε είναι της αυτοκρατορικής ρωμαϊκής εποχής, πράγμα που βεβαιώνεται από κομμάτια μαρμάρινες πλάκες που καθώς φαίνεται προέρχονται από το δάπεδο. Η χρονολογία όμως δεν είναι δυνατόν να διαπιστωθεί από την τεχνοτροπία και το ρυθμό του ναού. Στη ρωμαϊκή και πιθανόν στην αυτοκρατορική εποχή έγιναν και άλλα κτήρια πέραν του Θησαυροφυλακίου και της στοάς που μπορεί να επισκευάσθηκαν την ίδια εποχή. Βέβαιο είναι ότι πολλές από τις επιγραφές που βρέθηκαν είναι παλαιότερες από τη ρωμαϊκή, ή τουλάχιστον την αυτοκρατορική εποχή.

Ο Halbherr υποστηρίζει ότι έπειτα από μεγάλες σεισμικές καταστροφές που έγιναν στο Λεβηναίο, παρουσιάστηκε η ανάγκη να ανοικοδομηθεί το Ασκληπιείο. Μία τέτοια αφορμή μπορεί πράγματι να εξηγήσει όλες τις ανακαινίσεις, τις μεταρρυθμίσεις και τις νέες οικοδομές που χτίστηκαν και που έκαναν να αλλάξει ο αρχαίος ελληνικός ρυθμός του Ασκληπιείου με το ρυθμό της ρωμαϊκής εποχής. Μια σεισμική καταστροφή στο Λέντα αναφέρεται από τον Φιλόστρατο το βιογράφο του Νεοπυθαγόρειου φιλόσοφου Απολλώνιου του Τυανέα, που άκμασε στον πρώτο αιώνα μ.Χ..

Στις ανασκαφές της Ιταλικής Αρχαιολογικής Αποστολής δεν βρέθηκαν τα ερείπια από τον ναό που είχε κτισθεί στον 4^ο αιώνα π.Χ., δεν είναι απίθανο όμως καθώς παρατηρούν οι αρχαιολόγοι, ο ναός να έχει κτισθεί σε άλλη περιοχή.

Στο Λεβηναίο, όπως και στην Επίδαυρο οι πιστοί έγραφαν τις θαυματουργικές θεραπείες σε τετράγωνες ξύλινες πλάκες. Από καιρό σε καιρό οι ιερείς του Ασκληπιείου χάραζαν σε σκληρότερο υλικό τις σπουδαιότερες από τις θαυματουργικές θεραπείες που έγιναν στον Ασκληπιείο. Στην Κρήτη συνήθιζαν να δημοσιεύουν σε επιτείχιες πλάκες όλες τις πράξεις που είχαν δημόσιο χαρακτήρα. Τέτοιες επιγραφές με νόμους, διατάξεις που αφορούσαν το ναό, θεραπείες που έγιναν στο Ασκληπιείο ή ακόμα που αναφέρονται στα πιο σημαντικά περιστατικά, βρέθηκαν συνολικά εξήντα στο Λέντα ή κτισμένες σε σπίτια στο χωριό Μιαμού. Η Ιταλική Αρχαιολογική Αποστολή ανακάλυψε ένα μπλοκ, στο οποίο είναι χαραγμένος ένας

κατάλογος από θεραπείες που έγιναν στο Ασκληπιείο του Λεβηναίου, από τον οποίο όμως λείπει η αρχή. Οι χρονολογίες που έγιναν οι θεραπείες αυτές συμπεραίνονται από τα ονόματα των κόσμων (εφόρων) και του νεωκόρου.

Οι θεραπείες που σημειώνονται στις επιγραφές του Ασκληπιείου του Λεβηναίου μοιάζουν με αυτές που βρέθηκαν στις επιγραφές του Ασκληπιείου στην Επίδαυρο και πιστεύεται ότι γράφτηκαν στον 3^ο αιώνα π.Χ. Οι θεραπείες που αναφέρονται είναι χειρουργικές, άλλες επιγραφές αναφέρονται σε θεραπείες φαρμακευτικές και άλλες διαιτητικές. Από τις ανακαλύψεις που έγιναν, φαίνεται πόσο παλιά είναι η ιστορία του Λέντα.

Για την ύδρευση του Λεβηναίου οι αρχαίοι χρησιμοποιούσαν το νερό της πηγής που είναι γνωστή μέχρι και σήμερα με το όνομα Κεφαλόβρυσο, το οποίο αποτελεί και μία από τις περιοχές των δειγμάτων που λήφθηκαν για επεξεργασία. Η μεταφορά από μια απόσταση τεσσάρων χιλιομέτρων, σε ευθεία γραμμή ΒΑ του Λέντα, στη σημερινή χαράδρα του Μηνά, σε υψόμετρο 312 m, γινόταν με λιθόκτιστο αγωγό, από τον οποίο σώζονται μέχρι και σήμερα σε διάφορα σημεία τα ίχνη του (Makris, K, and Masmanidou, Z, 1958).

4.2 Γεωλογικά στοιχεία

Σύμφωνα με πληροφορίες που μας δίνονται από τον Δρ. Ι. Παπασταματίου, διευθυντή του Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών, η Κρήτη γεωλογικά συγκροτείται από δύο συστήματα πετρωμάτων, σαφώς διακεκριμένων.

Το πρώτο περιλαμβάνει ημιμεταμορφωμένα πετρώματα. Οι κρυσταλλικοί πλακώδεις ασβεστόλιθοι, με λεπτές ενστρώσεις ή βολβούς από κερατόλιθο, αποτελούν τον αρχαιότερο ορίζοντα στην Κρήτη, ο οποίος εμφανίζεται σε όλη την έκταση του νησιού με σταθερά οπτικά χαρακτηριστικά. Η ηλικία του δεν είναι γνωστή από απολιθώματα πρόκειται πάντως για πετρώματα περμικής ή ανθρακοπερμικής ηλικίας. Από αυτά, δια κανονικής μεταβάσεως επίκειται η σειρά φυλλιτών, η οποία στα κατώτερα μέλη είναι περμικής ηλικίας, ενώ στα ανώτερα ανωτριάδικης. Στα κατώτερα στρώματα της σειράς αυτής, βρίσκονται σε πολλά μέρη της Κρήτης ογκώδη κοιτάσματα γύψου – ανυδρίτη, με μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον.

Επί του ανωτέρου συστήματος, θεωρούμενου ως αυτόχθονος, βρίσκονται αποθέσεις από κανονικά ιζήματα της σειράς Τριπόλεως που σε συγκεκριμένες περιοχές παρατηρείται ελαφρά μεταμόρφωση τους. Στην Κρήτη εμφανίζονται όλοι οι ορίζοντες της σειράς αυτής, η οποία αρχίζει με τους τριαδικούς δολομίτες ή δολομιτικούς ασβεστόλιθους, συνεχίζεται με ασβεστόλιθους σε όλο το μεσοζωικό αιώνα και στις αρχές του τριτογενούς κλείνει με τον φλύσχη. Σε μερικές περιοχές της μεσημβρινής Κρήτης εμφανίζονται και ορίζοντες της σειράς Ολονού – Πίνδου, ενώ στα Αστερούσια Όρη, τα οποία κλείνουν προς τον νότο στην κοιλάδα της Μεσσαράς, εμφανίζονται αντιπρόσωποι της Ανδριατικοϊονίου ζώνης (σειρά Εθιάς).

Τα παραπάνω δύο προαλπικά συστήματα πετρωμάτων συγκροτούν την πλειοψηφία του νησιού, ειδικά στα ορεινά. Μεταλπικά ιζήματα, μάργες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή κ.α. απαντώνται στις ακτές του νησιού και στα βυθίσματα μεταξύ ορεινών συγκροτημάτων. Τα

ιζήματα αυτά είναι μειοκαινικής, πλειοκαινικής και τεταρτογενούς ηλικίας. Εντός των πλειοκαινικών μαργών, εκτός της Ιεράπετρας, απαντώνται ιδιαίτερα αξιόλογα κοιτάσματα γύψου.

Τόσο εντός του ημιμεταμορφωμένου συστήματος, όσο και εντός των πετρωμάτων της σειράς Τριπόλεως, βρίσκονται εκρηξιγενή πετρώματα τα οποία υπήρξαν και οι φορείς της μεταλλοφορίας της Κρήτης. Με αυτά συνδέονται γενετικά τα σιδηρομεταλλεύματα της δυτικής και κεντρικής Κρήτης.

Στο γεωλογικό χάρτη της Κρήτης ολόκληρη η βουνοσειρά των Αστερουσίων αποτελείται από: α) φλύσχη της Αδριατικοϊονίου ζώνης, ένα υλικό που αποτελείται από ένα σύνολο από ψαμμιτικά αργιλικά πετρώματα, που τα πιο πολλά σχίζονται (σχιστολιθικά πετρώματα), β) φλύσχη της ζώνης Τριπόλεως και γ) συμπαγή ασβεστόλιθο με ιππουρίτες. Ολόκληρο το τοπίο της περιοχής του Λέντα είναι σχεδόν γυμνό. Το έδαφος αποτελείται από μαργαϊκές προσχώσεις και δίνει πολλές δυνατότητες για την ανάπτυξη και την καλλιέργεια φυτών, που μπορούν να ευνοήσουν και οι κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής (Makris, K, and Masmanidou, Z, 1958).

4.3 Κλιματολογικά στοιχεία

Η Κρήτη απλώνεται από τα δυτικά προς τα ανατολικά, σε μήκος $23^{\circ} 30' - 26^{\circ} 20'$ ανατολικά του Greenwich και σε πλάτος $34^{\circ} 54' 40'' - 35^{\circ} 41' 34''$. Διασχίζεται από βουνοσειρές ψηλότερες στα δυτικά και χαμηλότερες στα ανατολικά με αποτέλεσμα να παρουσιάζει σημαντικές κλιματικές διαφορές στις διάφορες περιοχές της. Η βόρεια πλευρά είναι πλουσιότερη σε βροχές σε σχέση με τη νότια πλευρά. Στην Κρήτη κυριαρχούν οι νότιοι άνεμοι. Συγκεκριμένα οι νότιοι άνεμοι που παρουσιάζονται στην Ιεράπετρα σαν Ν.Δ. αλλάζουν κατεύθυνση από το δυτικό άνεμο που κυριαρχεί στη νότια θάλασσα της Κρήτης. Ο νότιος άνεμος κυριαρχεί ακόμα και στη βόρεια πλευρά σαν βορειοδυτικός. Γενικά όμως στα νότια της Κρήτης η δύναμη του ανέμου δεν είναι μεγάλη.

Στη νοτιοανατολική περιοχή της Κρήτης το κλίμα παρουσιάζει μεταβατικό τύπο απ' το Μεσογειακό προς το ερημικό. Η μέση θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ($19 - 19,5^{\circ}$), Τα υδροαποβλήματα κυμαίνονται από 1100 mm στους μέσους ορεινούς όγκους μέχρι 200 mm στο ΒΑ τμήμα της Κρήτης. Η πτώση τους γίνεται μόνο στις υγρές χειμωνιάτικες ημέρες. Όπως και στην Αττική και στην περιοχή αυτή της Κρήτης μετά τη θερμή και ξερή περίοδο του καλοκαιριού έρχεται η υγρή και σχετικά θερμή περίοδος του χειμώνα. Ανάλογα το έδαφος υγραίνεται πολύ το χειμώνα και ξεραίνεται το καλοκαίρι. Στο ανατολικό τμήμα της Κρήτης τα υδροαποβλήματα φτάνουν σε ύψος 400 mm και λιγότερο, ενώ στο μεγαλύτερο μέρος φτάνουν τα 600 mm και περισσότερο. Αυτό σημαίνει ότι πέφτει μια σημαντική ποσότητα νερού. Το ανάγλυφο της Κρήτης παρουσιάζεται στις περισσότερες θέσεις, κάπως κομματιασμένο, πράγμα που ευνοεί πιο πολύ την αποψίλωση από τη διαμόρφωση εδάφους με τυπικό προφίλ. Εξάιρεση αποτελούν μερικές περιοχές με πιο ομαλό ανάγλυφο.

Ημέρες με παγωνιές είναι ελάχιστες στην Κρήτη. Σε γενικές γραμμές οι κλιματικές συνθήκες ευνοούν την καλλιέργεια φυτών των νότιων περιοχών. Για τον άνθρωπο το κλίμα της Κρήτης

είναι πιο ευχάριστο το χειμώνα. Το καλοκαίρι το κλίμα είναι πιεστικό, γιατί υπάρχει μικρή κίνηση των ανέμων, ενώ η υγρασία είναι μεγάλη.

Μετεωρολογικά στοιχεία για την περιοχή του Λέντα, που είναι στα πιο νότια ελληνικά παράλια δεν υπάρχουν. Όσοι επισκέφθηκαν και έμειναν στο Λέντα χαρακτηρίζουν το κλίμα πολύ ξηρό και δροσερό το καλοκαίρι και θερμό το χειμώνα (Makris, K, and Masmanidou, Z, 1958).

4.4 Υδρογραφικά στοιχεία

Στην Κρήτη δεν υπάρχουν μεγάλα μόνιμα ποτάμια, παρά μόνο μερικά ρυάκια και πηγές που έχουν όλο το χρόνο νερό. Εξαιρετικά αναπτυγμένες υδρογραφικές περιοχές εμφανίζονται όπου υπάρχουν σχιστολιθικά πετρώματα. Μόνο στις πεδιάδες κοντά στις θαλάσσιες ακτές βρίσκει κανείς πηγές, με ασήμαντη όμως ροή στις ξηρές περιόδους. Στις καρστικές περιοχές αντίθετα, δεν υπάρχει υδρογραφικό δίκτυο. Οι πηγές αποτελούν εξαίρεση και έχουν τα χαρακτηριστικά κεφαλόβρυσης, δηλαδή μετά την εμφάνισή τους στην επιφάνεια, χάνονται και ξαναπαρουσιάζεται το νερό σε χαμηλότερα ύψη, τις περισσότερες φορές κοντά στις ακτές της θάλασσας. Σε μερικές περιπτώσεις τα βρόχινα νερά τροφοδοτούν μεγάλες καρστικές χωνοειδείς καθιζήσεις (Dolinen), όπως στον Ομαλό, στην Ίδη και στο Λασίθι. Σε τέτοιες χωνοειδείς διαμορφώσεις βρίσκονται πολλές πηγές. Αυτές είναι οι μοναδικές θέσεις που είναι πλούσιες σε νερό μέσα στις καρστικές περιοχές. Πεδιάδες που πέφτουν απότομα στη θάλασσα και παρουσιάζουν φαράγγια με απόκρημνες πλαγιές, εμφανίζουν την ίδια δράση με τις καρστικές περιοχές (Makris, K, and Masmanidou, Z, 1958).

5 Δείγματα και χημικές αναλύσεις

5.1 Εισαγωγή

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

Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα πορώδους 0,45μm, αποθηκεύτηκαν σε μπουκάλια υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (HDPE) και συντηρήθηκαν με οξύνιση (HNO₃ 2%). Τα κλάσματα αναλύσεων των κύριων στοιχείων (Ca, Mg, Na, Cl, K, HCO₃, SO₄, F) και των ιχνοστοιχείων (B, Cu, Zn, Cr, Ni) διεξήχθη με φασματοσκοπία επαγωγικώς συζευγμένης μάζας πλάσματος (ICPMS 7500cx με Autosampler Series 3000, Agilent Technologies (Santa Clara, USA)), ενώ των ανιόντων με φασματοφωτομετρία (Hach DR2800).

Επιπλέον στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των δεδομένων. Σχολιάζονται οι πίνακες με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία καθώς και τα ραβδογράμματα που δείχνουν για κάθε δείγμα την συγκέντρωση

των κύριων ιόντων και ιχνοστοιχείων του. Παράλληλα δημιουργήθηκαν υδροχημικά διαγράμματα τα οποία δίνουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των νερών και τις μεταβολές της σύστασής τους, ως προς τα κύρια ανιόντα και κατιόντα και γίνεται προσπάθεια για την εκτίμηση της σύστασης των πηγών. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκε διάγραμμα *river* από το οποίο μπορούν να προκύψουν τέσσερα βασικά συμπεράσματα σχετικά με το νερό, τα οποία αφορούν τους τύπους νερών, τη διάλυση, την ανάμειξη και την ιοντοανταλλαγή, καθώς και διάγραμμα Schoeller το οποίο απεικονίζει σε λογαριθμική κλίμακα την περιεκτικότητα των κύριων ιόντων και κατιόντων για κάθε δείγμα νερού. Αυτές οι τιμές ενώνονται με μία γραμμή της οποίας το σχήμα επιτρέπει μια «οπτική» σύγκριση των διαφόρων τύπων νερού. Τέλος υπολογίζεται ο δείκτης κορεσμού για διάφορα ορυκτά (ασβεστίτης, χαλκηδόνιος, χαλαζίας, γκαϊτίτης, αιματίτης, τάλκης).

5.2 Δείγματα από την πηγή Λέντας

5.2.1 Πρόσφατες μετρήσεις από την πηγή Λέντας

Από την πηγή Λέντας πάρθηκαν από την συλλογή της Ερευνητικής Μονάδας γεωλογία πέντε δείγματα. Οι περίοδοι της δειγματοληψίας χωρίζονται σε θερινές και χειμερινές περιόδους. Το πρώτο δείγμα λήφθηκε από τον κ. Μανούτσογλου στις 24 Μαρτίου 2018, το δεύτερο στις 24 Σεπτεμβρίου 2018, το τρίτο στις 31 Μαρτίου 2019, το τέταρτο στις 31 Αυγούστου του 2019 και τέλος το πέμπτο στις 7 Νοεμβρίου 2020.

Ιστορικά η πηγή του Λέντα χαρακτηρίζεται απλή, υπόθερμη. Η χημική σύσταση του νερού δείχνει ότι η πηγή είναι αλκαλική από τα υδροανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Η σχέση του ασβεστίου προς το μαγνήσιο είναι περίπου 2:1, δηλαδή το μαγνήσιο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία από το ποσό που περιέχουν συνήθως τα κοινά πόσιμα νερά. Σχετικά μεγαλύτερη είναι και η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, που έγιναν στην περίοδο 42 ετών (1915 – 1957) δείχνουν ότι είναι αρκετά σταθερή η σύσταση του νερού της πηγής του Λέντα. Ένα σχετικά νεότερο στοιχείο αποτελεί η διαπίστωση της παρουσίας αρσενικού, το οποίο σε πολύ μικρές ποσότητες δεν είναι σπάνιο στα μεταλλικά νερά.

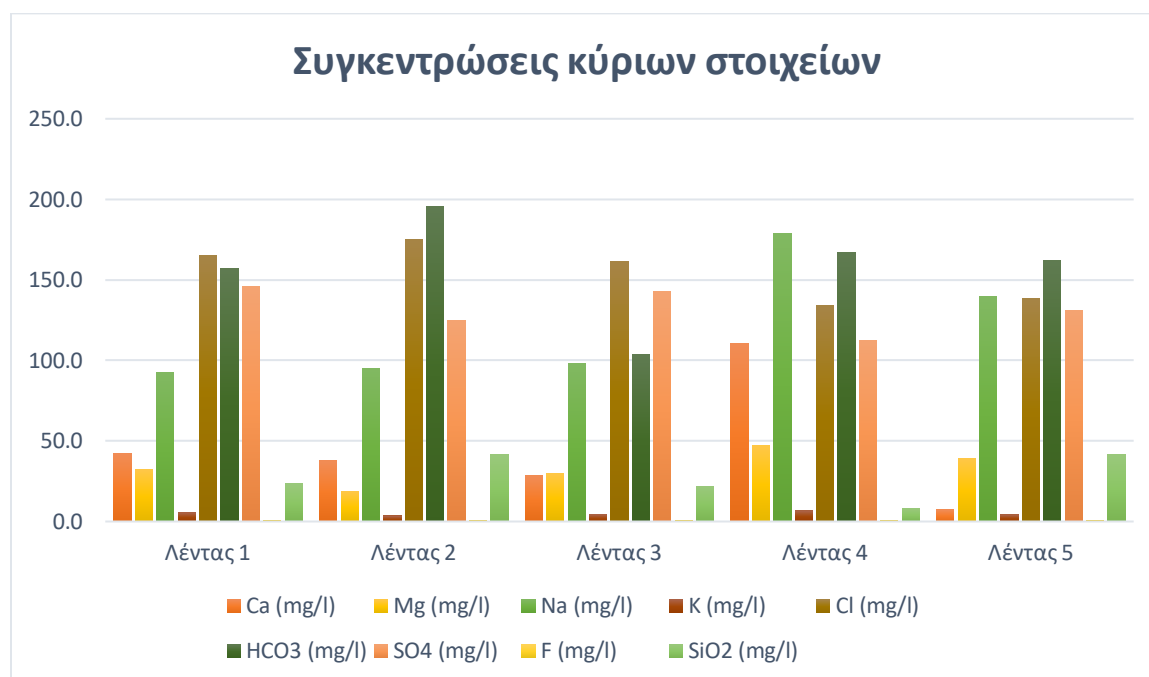
Η θερμοκρασία των δειγμάτων κυμαίνεται από 19,7 °C έως 26 °C, το pH από 6,9 έως 7,7, το Eh έχει τις τιμές από 134 έως 245 mV, η ηλεκτρική αγωγιμότητα από 900 έως 1190 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), το TDS κυμαίνεται μεταξύ 440 και 50 mg/L, ενώ τέλος η σκληρότητα λαμβάνει τιμές από 8,5 έως 16,0 mg/L.

Ως προς τα κύρια στοιχεία παρατηρήθηκε περιεκτικότητα σε Ca που κυμαίνεται από 7,4 μέχρι 110,7 mg/L, Mg από 18,9 έως 47,1 mg/L, Na από 92,4 έως 179,1 mg/L, K από 3,6 έως 6,8 mg/L, Cl από 133,9 μέχρι 175,0 mg/L, HCO_3 από 104,0 μέχρι 195,6, SO_4 από 112,4 μέχρι 145,7, F από 0,26 έως 0,41 mg/L και SiO_2 από 8,26 έως 41,50 mg/L.

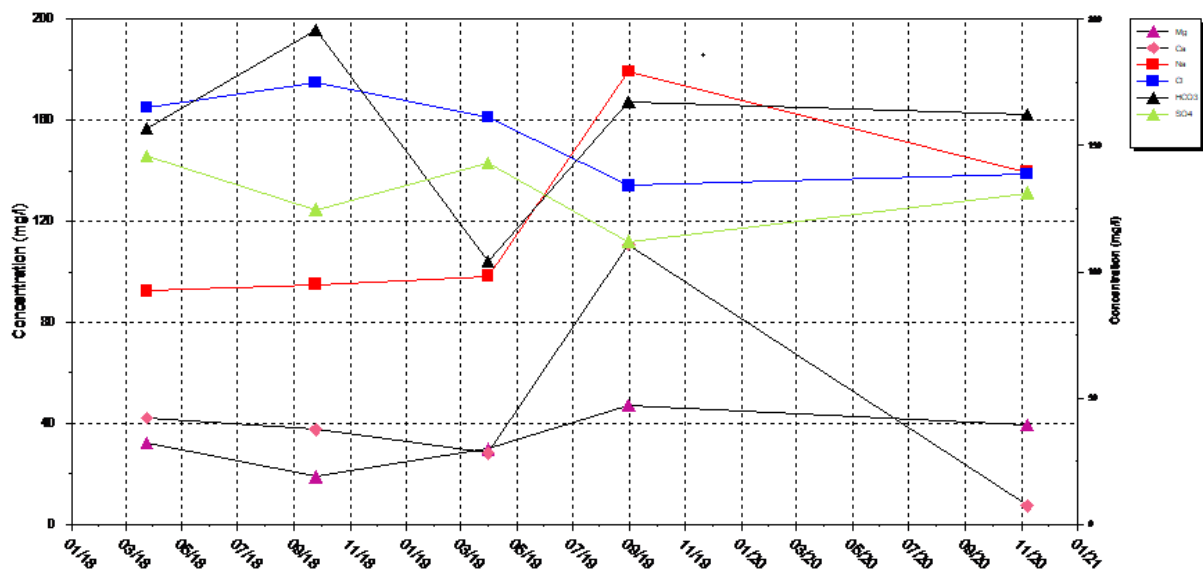
Πίνακας 5.1 Μετρήσεις πηγής Λέντα – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)

Δείγμα	Ημ/νια	X	Y	Z	T	pH	Eh	Αγωγιμότητα	Σκληρότητα	TDS	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	F	SiO ₂
		m	m	m (asl)	°C		mV	μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Λέντας 1	24/03/2018	584239	3865688	35	22	6,9	191,7	1190	12,8	580	42,2	32,2	92,4	5,6	165,0	156,8	145,7	0,35	23,32
Λέντας 2	24/09/2018	584239	3865688	35	24,6	7,3	146,5	1160	16,0	570	37,6	18,9	95,0	3,6	175,0	195,6	124,6	0,26	41,48
Λέντας 3	31/03/2019	584239	3865688	35	19,7	7,7	245	1000	8,5	480	28,3	29,9	98,3	4,5	161,2	104,0	142,6	0,35	21,82
Λέντας 4	31/08/2019	584239	3865688	35	26	7,5	134	900	13,6	440	110,7	47,1	179,1	6,8	133,9	167,0	112,4	0,41	8,26
Λέντας 5	07/11/2020	584239	3865688	35	24,6	7,3	163	1060	13,2	520	7,4	39,3	139,5	4,4	138,6	162,1	131,2	0,31	41,50

Παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του Ca από την πρώτη έως την τρίτη μέτρηση είχαν φθίνουσα τάση, ενώ στην τέταρτη μέτρηση υπήρξε απότομη αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο και στην πορεία έως την πέμπτη μέτρηση απότομη μείωση. Το Mg, το K και το F παρουσίασαν μείωση στη δεύτερη μέτρηση καθώς και στην πέμπτη, ενώ στις ενδιάμεσες μετρήσεις παρατηρήθηκε αύξηση. Το Na είχε μικρή μεταβολή έως και την τρίτη μέτρηση, ενώ στην τέταρτη σχεδόν διπλασιάστηκε και στην πέμπτη υπήρξε σχετική μείωση του. Οι τιμές στο Cl και στο SiO₄ έδειξαν αύξηση στη δεύτερη μέτρηση, ενώ στην πορεία είχαν σταδιακή μείωση, με την πέμπτη μέτρηση το Cl να παραμένει σχεδόν σταθερή ενώ το SiO₄ παρουσίασε απότομη άνοδο. Τέλος HCO₃ τους χειμερινούς μήνες είχε χαμηλότερες τιμές σε σχέση με το καλοκαίρι σε αντίθεση με το SO₄ που τους θερινούς μήνες παρουσίασε πτώση.



Εικόνα 5.1 Συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων στην πηγή Λέντας

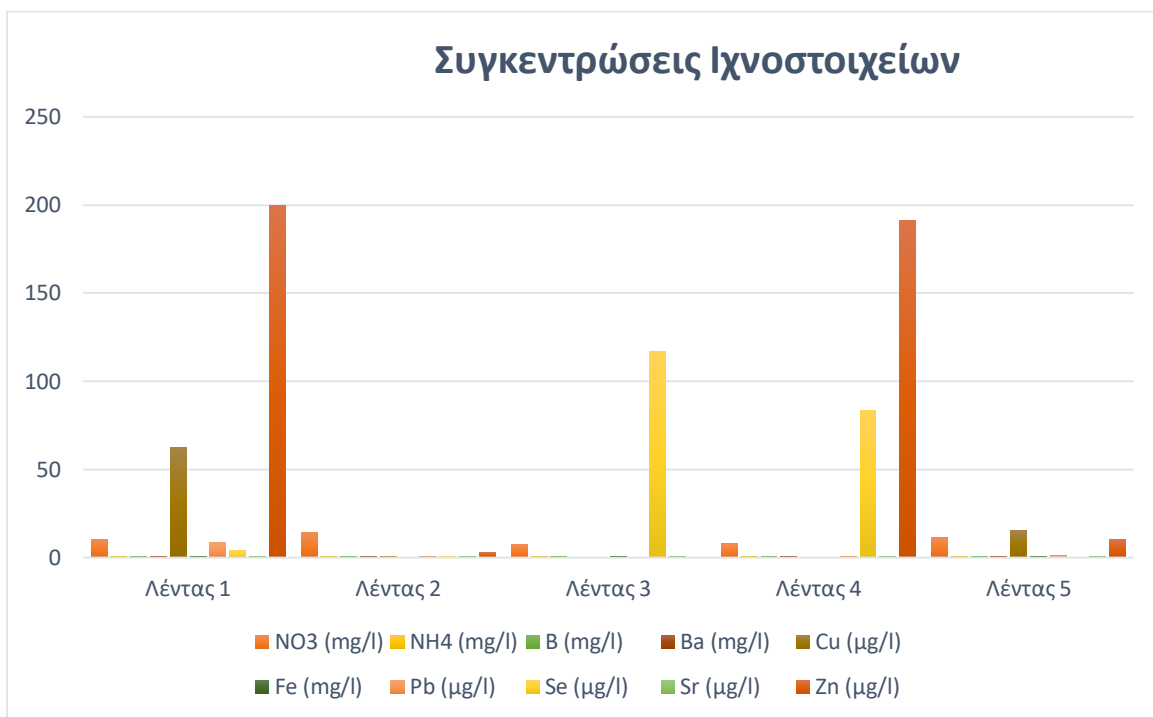


Εικόνα 5.2 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO₃, SO₄ σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας

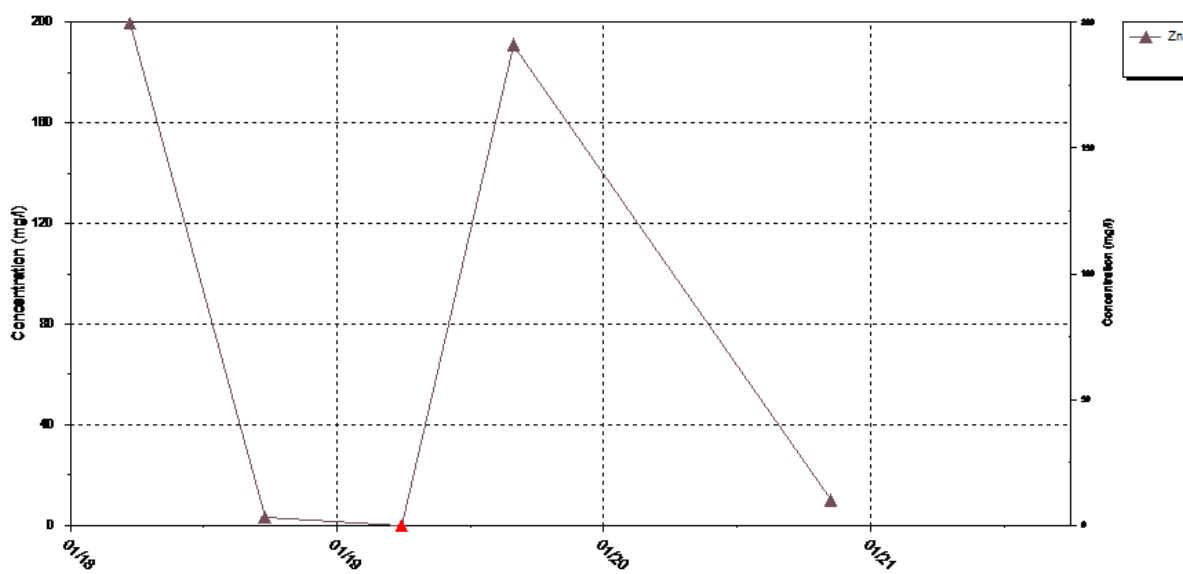
Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του NO₃ από 7,62 έως 14,20 mg/l, του NH₄ από 0,05 έως 0,11 mg/l, του B από 0,06 έως 0,24 mg/l, του Ba από 0,01 έως 0,08 mg/l, του Cu από 0,71 έως 62,49 µg/l, του Fe από 0 έως 0,14 mg/l, του Pb 0,10 έως 8,54 µg/l, του Se από 0,75 έως 116,9 µg/l, του Sr από 0,21 έως 0,45 mg/l και τέλος του Zn από 3,17 έως 199,68 µg/l. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιεκτικότητα σε Zn που κατά τους χειμερινούς μήνες εμφανίζεται αρκετά υψηλή με απότομη μείωση στα δείγματα που λήφθηκαν κατά τη θερινή περίοδο.

Πίνακας 5.2 Μετρήσεις πηγής Λέντα – ιχνοστοιχεία

Δείγμα	NO2 mg/L	NO3 mg/L	NH4 mg/ L	Al μg/L	B mg/ L	Ba mg/ L	Cu μg/L	Fe mg/ L	Li mg/ L	Mn mg/L	Mo μg/L	Ni μg/L	Pb μg/L	Sb μg/L	Se μg/L	Sr mg/ L	U μg/L	V μg/L	Zn μg/L
Λέντας 1	0,00 3	10,30	0,05	<DL	0,11	0,08	62,5	0,05	0,00	0,01		<DL	8,5	1,47	4,1	0,26	<DL	7,7	199,7
Λέντας 2	0,00 8	14,20	0,11	0,3	0,11	0,01	0,7	0,00	0,01	<DL	0,7	1,23	0,1	<DL	0,7	0,21	0,6	4,4	3,2
Λέντας 3	0,01 4	7,62	0,10	<DL	0,06	<DL	<DL	0,04	<DL	<DL	2,9	<DL	<DL	<DL	116,9	0,36	<DL	<DL	<DL
Λέντας 4	0,00 4	7,77	0,06	<DL	0,20	0,06	<DL	<DL	<DL	<DL	7,3	<DL	0,5	<DL	83,3	0,30	8,9	<DL	191,0
Λέντας 5	<DL	11,21	0,10	<DL	0,24	0,02	15,2	0,14	0,02	20,36	10,6	3,11	0,9	0,20	<DL	0,45	0,5	3,1	10,1



Εικόνα 5.3 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στην πηγή Λέντας



Εικόνα 5.4 Συγκέντρωση Zn σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας

Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με στοιχεία για τον τύπο του νερού στην πηγή Λέντας και την αλκαλικότητα της πηγής.

Πίνακας 5.3 Δείγματα πηγής Λέντα – τύπος νερού, αλκαλικότητα.

Sample ID	Water Type	Αλκαλικότητα
Λέντας 1	Na-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -HCO ₃	0,002571
Λέντας 2	Na-Ca-Cl-HCO ₃ -SO ₄	0,003208
Λέντας 3	Na-Mg-Cl-SO ₄	0,001705
Λέντας 4	Na-Ca-Mg-Cl-HCO ₃	0,002739
Λέντας 5	Na-Mg-Cl-SO ₄ -HCO ₃	0,002658

5.2.2 Ιστορικές μετρήσεις από την πηγή Λέντας

Η πηγή του Λέντα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποκαλύφθηκε στις πρώτες ανασκαφές που έκανε η Ιταλική Αρχαιολογική Αποστολή. Το νερό της πηγής μεταφέρθηκε από τους εργάτες με τη βοήθεια των χωρικών του Μιαμού σε μαρμάρινη βρύση, σε απόσταση εννέα μέτρων από την πηγή. Από τη βρύση αυτή το νερό τρέχει σε μια τσιμέντινη γούρνα και περνάει σε μια δεξαμενή για να ποτίζονται οι μικροί λαχανόκηποι της περιοχής.

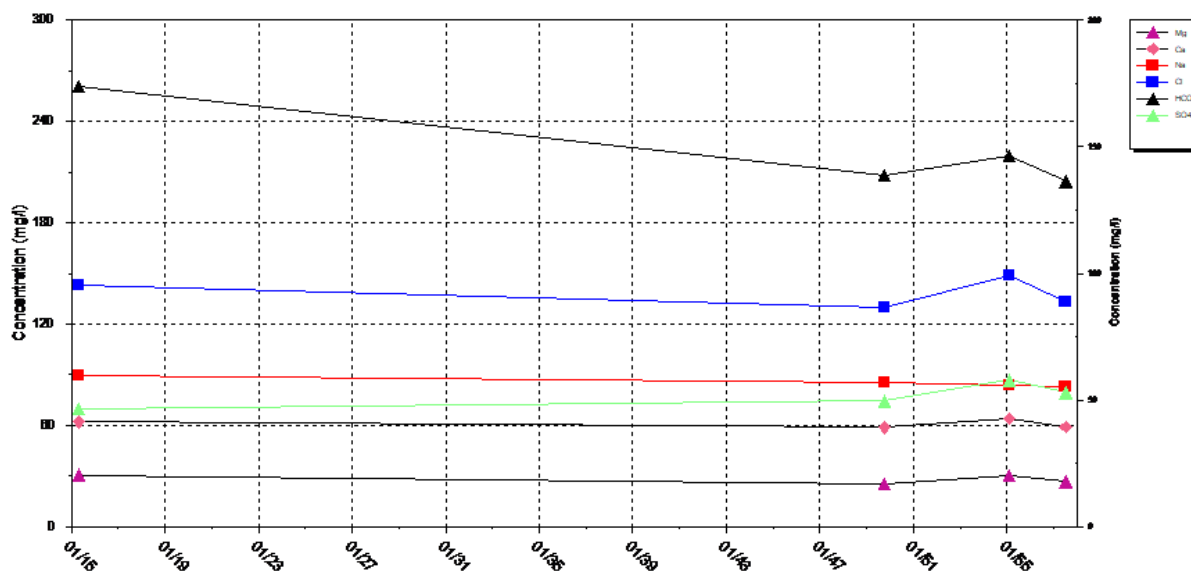
Διάφορες μετρήσεις έλαβαν χώρα σε διαφορετικές δεκαετίες, τα δεδομένα των οποίων δίνουν μια ευρύτερη εικόνα για το νερό της πηγής αλλά και την εξέλιξη της σύστασης του νερού στην πάροδο του χρόνου.

Η θερμοκρασία για τα δείγματα που πάρθηκαν το 1949, το 1955 και το 1957 κυμάνθηκε από 22 °C έως 23,5 °C ενώ για το δείγμα του 1915 ήταν 0 °C, το pH από 0 έως 7,8, για τις τιμές του Eh δεν υπάρχουν ενδείξεις, ομοίως και για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το TDS και την σκληρότητα.

Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία η τιμή του Ca ήταν από 58,8 έως 64 mg/l παρουσιάζοντας έτσι μικρότερες διακυμάνσεις σε σχέση με τα νεότερα δείγματα που εξετάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η τιμή του Mg κυμάνθηκε από 25,3 έως 30,7 mg/l, του Na από 82,8 έως 89,6 mg/l, του K από 0 έως 8,6 mg/l και του Cl από 129,8 έως 148,9 mg/l, παρουσιάζοντας σχετική ομοιότητα με τα νεότερα δείγματα. Οι τιμές για το HCO_3 ήταν αυξημένες σε σχέση με το σήμερα από 204,4 έως 260,5 mg/l, ενώ μείωση παρουσίασαν οι τιμές του SO_4 από 69,8 έως 86,8 mg/l. Για το F και το SiO_2 δεν υπάρχουν δεδομένα.

Πίνακας 5.4 Μετρήσεις πηγής Λέντα – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις) η παρουσία αυτού του πίνακα μόνο χάλια μπορεί να χαρακτηριστεί

Δείγμα	Ημ/νια	X	Y	Z	T	pH	Eh	Αγωγιμότητα	Σκληρότητα	TDS	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	F	SiO ₂
		m	m	M (asl)	°C		mV	μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Λέντας1915	5/1/1915	584239	3865688	35	0	0	N M	NM	NM	NM	62,1	30,7	89,6	8,6	143,0	260,5	69,8	NM	<DL
Λέντας1949	10/1/1949	584239	3865688	35	23,5	7,8	N M	NM	NM	NN	58,8	25,3	85,3	5,3	129,8	207,9	74,4	NM	<DL
Λέντας1955	2/1/1955	584239	3865688	35	22,5	0	N M	NM	NM	NM	64,0	30,2	83,6	0,0	148,9	219,6	86,8	NM	<DL
Λέντας1957	7/1/1957	584239	3865688	35	22	7,35	N M	NM	NM	NM	59,1	26,7	82,8	4,5	133,0	204,4	79,4	NM	<DL



Εικόνα 5.5 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO₃, SO₄ σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Λέντας

Για τα ιχνοστοιχεία τα δεδομένα που υπάρχουν από τις παλαιότερες μετρήσεις είναι σχετικά φτωχά. Οι πλειονότητα των στοιχείων που εξετάστηκαν ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου. Εξαιρέση αποτέλεσαν το NO₃ με τιμές από 0 έως 15 mg/l, το NH₄ από 0 έως 0,3 mg/l, το Al από 0 έως 1,693 και το Sr από 31,90 έως 35,30 mg/l. Σημαντική διαφορά εντοπίζεται μονάχα στο Sr του οποίου οι τιμές κατά τις παλαιότερες δεκαετίες ήταν ιδιαίτερα αυξημένες σε σχέση με σήμερα.

Πίνακας 5.5 Μετρήσεις πηγής Λέντα – ιχνοστοιχεία

Δείγμα	NO2 mg/L	NO3 mg/L	NH4 mg/L	Al μg/L	B mg/L	Ba mg/L	Cu μg/L	Fe mg/L	Li mg/L	Mn mg/L	Mo μg/L	Ni μg/L	Pb μg/L	Sb ug/L	Se μg/L	Sr mg/L	U μg/L	V μg/L	Zn μg/L
Λέντας 1915	NM	0,4	0,3	0,3	<DL	<DL	<DL	0,90	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	35,30	<DL	<DL	<DL
Λέντας 1949	NM	15	0,01	0	<DL	<DL	<DL	0,03	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	32,50	<DL	<DL	<DL
Λέντας 1955	NM	0	0	1,693	<DL	<DL	<DL	1,96	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	32,70	<DL	<DL	<DL
Λέντας 1957	NM	5,82	0,01	0,42	<DL	<DL	<DL	0,27	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	31,90	<DL	<DL	<DL

Ο δείκτης κορεσμού και στοιχεία για τον τύπο του νερού κατά τις δεκαετίες από 1915-1957 ουσιαστικά δεν υπάρχουν.

5.3 Δείγματα από την πηγή Κρότος

Κοντά στον Λέντα, με κατεύθυνση προς τις Μοίρες βρίσκεται το χωρίο Κρότος. Εκεί υπάρχει φυσική πηγή, γνωστή για τις θεραπευτικές της ιδιότητες. Από την πηγή αυτή ακόμα και σήμερα κόσμος επισκέπτεται το μέρος για να γεμίζει δοχεία με το θεραπευτικό όπως λέγεται νερό. Από την πηγή αυτή λήφθηκαν δείγματα με διαφορά ενός έτους κατά τα έτη 2018, 2019.

Η θερμοκρασία κατά την περίοδο των δειγματοληψιών ήταν από 18,3 έως 19,7 °C, το pH κυμάνθηκε από 8,3 – 8,4, το Eh από 176 – 244 mV, η αγωγιμότητα από 510 έως 630 $\mu\text{S}/\text{cm}$, η σκληρότητα από 19,3 έως 28,8 mg/l και το TDS από 250 – 310 mg/l.

Τα δεδομένα που λήφθηκαν για τα κύρια στοιχεία παρουσίασαν περιεκτικότητα σε Ca από 3,2 έως 5,2 mg/l, σε Mg από 80,5 – 94,1 mg/L, Na από 22,8 έως 25,8 mg/L, K από 1,4 έως 3,0 mg/L, Cl από 46,0 μέχρι 46,1 mg/L, HCO_3 από 236,5 μέχρι 353,2, SO_4 από 8,0 μέχρι 40,5, F από 0 έως 0,05 mg/L και SiO_2 από 15,83 έως 12,19 mg/L.

Πίνακας 5.6 Μετρήσεις πηγής Κρότος – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)

Δε ίγ μα	Ημ /νι α	X	Y	Z	T	pH	Eh	Αγ ωγ μ ότ ητ α	Σκ λη ρό τη τα	TDS	Ca	Mg	Na	K	Cl	HC O ₃	SO ₄	F	SiO ₂
		m	m	M (as l)	°C		m V	μS /c m	m g/ L	Mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	m g/ L	mg/L	mg/L	mg/L
Κρ ότ ος 1	24 /0 3/ 20 18	58 68 85	38 68 85 9	42 6	18 ,3	8, 3	17 6	63 0	28 ,8	310	3,2	80,5	22,8	3,0	46,0	35 3, 2	8,0		15,83
Κρ ότ ος 2	31 /0 3/ 20 19	58 68 85	38 68 85 9	42 6	19 ,7	8, 4	24 4	51 0	19 ,3	250	5,2	94,1	25,8	1,4	46,1	23 6, 5	40,5	0,05	12,19

Ως προς τα ιχνοστοιχεία μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του NO_3 από 1,86 έως 1,88 mg/l, του NH_4 από μη ανιχνεύσιμο έως 0,04 mg/l, του B από 0,02 mg/l, του Cu από μη ανιχνεύσιμο έως 0,73 µg/l, του Fe 0,01 mg/l, του Pb από μη ανιχνεύσιμο έως 0,26 µg/l, του Se από μη ανιχνεύσιμο έως 1,34 µg/l, του Sr από 0,04 έως 0,05 mg/l και τέλος του Zn από μη ανιχνεύσιμο έως 4,16 µg/l.

Πίνακας 5.7 Μετρήσεις πηγής Κρότος – ιχνοστοιχεία

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

Παράλληλα μετρήθηκαν και ο τύπος του νερού αλλά και η αλκαλικότητα για την πηγή Κρότος.

Πίνακας 5.8 Δείγματα πηγής Κρότος – τύπος νερού και αλκαλικότητα.

Sample ID	Water Type	Αλκαλικότητα
Κρότος 1	Mg-HCO ₃	0,00579144
Κρότος 2	Mg-HCO ₃	0,00388583

5.4 Δείγματα από την πηγή Κεφαλοβρύσια

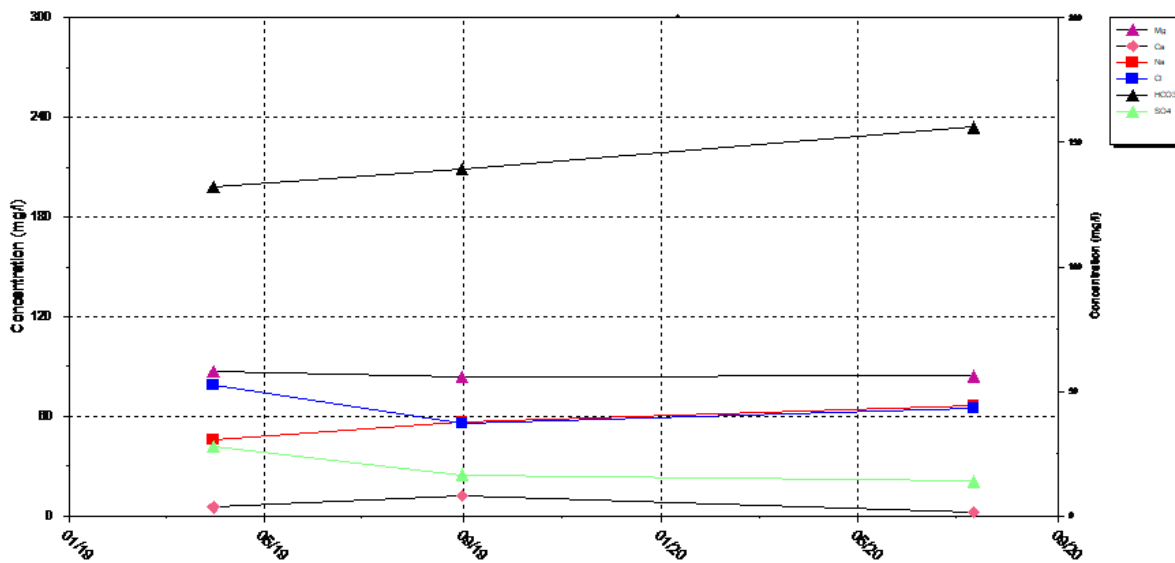
Κοντά στην περιοχή του Λέντα βρίσκεται και η πηγή Κεφαλοβρύσια από την οποία και λήφθηκαν δείγματα για μελέτη. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 21,4 έως 23,1 °C, το pH από 7,6 έως 8,4, το Eh από 117 έως 232 mV, η αγωγιμότητα από 550 έως 660 $\mu\text{S}/\text{cm}$, η σκληρότητα από 16,1 έως 19,1 mg/l και το TDS από 270 έως 330 mg/l.

Για τα κύρια στοιχεία, οι μετρήσεις του Ca από 2,6 μέχρι 12,5 mg/L, Mg από 83,6 έως 87,0 mg/L, Na από 46,0 έως 66,4 mg/L, K από 2,7 έως 6,5 mg/L, Cl από 56,2 μέχρι 78,5 mg/L, HCO_3 από 197,5 μέχρι 234,0, SO_4 από 20,9 μέχρι 42,5, F από 0,05 έως 0,17 mg/L και SiO_2 από 4,49 έως 27,38 mg/L.

Από τα δεδομένα προκύπτει ότι το Ca υπερδιπλασιάστηκε στη δεύτερη δειγματοληψία, ενώ στην πορεία έως το τρίτο δείγμα η τιμή του μειώθηκε ραγδαία. Τα στοιχεία Mg, Na, Cl, HCO_3 και F δεν παρουσίασαν μεγάλες μεταβολές στα διαστήματα μεταξύ των τριών δειγματοληψιών. Αύξηση παρατηρήθηκε από τη μετάβαση του χειμώνα στο καλοκαίρι για το στοιχείο του K και του SiO_2 , ενώ αντίθετα για το SO_4 σημειώθηκε μείωση κατά τους θερινούς μήνες.

Πίνακας 5.9 Μετρήσεις πηγής Κεφαλοβρύσια – κύρια στοιχεία (συντεταγμένες, ημερομηνίες δειγματοληψιών, επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις)

Δείγμα	Ημ/νια	X	Y	Z	T	pH	Eh	Αγωγιμότητα	Σκληρότητα	TDS	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	F	SiO ₂
		m	m	M (asl)	°C		mV	μS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Κεφαλοβρύσια 1	31/03/2019				23,1	8,4	232	550	16,1	270	5,4	87,0	46,0	2,8	78,5	197,5	42,5	0,07	4,49
Κεφαλοβρύσια 2	31/08/2019				21,4	8,3	117	560	17,0	270	12,5	83,6	56,5	2,7	56,2	208,8	24,7	0,17	5,65
Κεφαλοβρύσια 3	07/11/2020				21,7	7,6	141	660	19,1	330	2,6	84,3	66,4	6,5	65,0	234,0	20,9	0,05	27,38

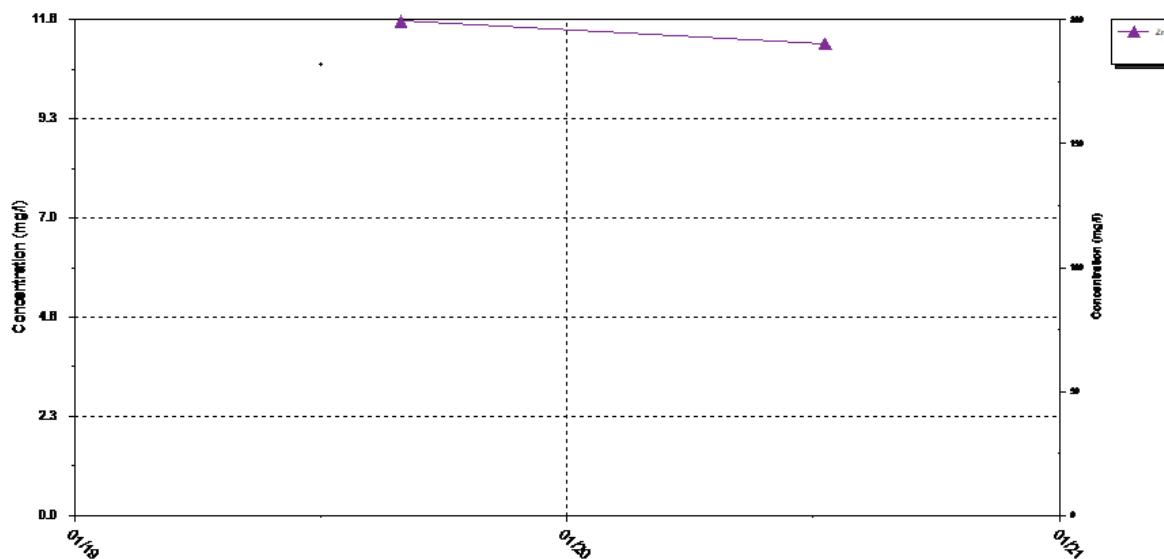


Εικόνα 5.6 Συγκεντρώσεις Mg, Ca, Na, Cl, HCO₃, SO₄ σε συνάρτηση με το χρόνο στην πηγή Κεφαλοβρύσια

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, σύμφωνα με τις μετρήσεις η τιμή του NO₃ κυμάνθηκε από 2,91 έως 4,20 mg/l, του NH₄ από μη ανιχνεύσιμο έως 8300 mg/l, του B από 0,02 mg/l έως 0,08, του Cu από μη ανιχνεύσιμο έως 11,87 μg/l, του Fe από μη ανιχνεύσιμο έως 0,09 mg/l, του Mn από μη ανιχνεύσιμο έως 18,05 mg/l, του Mo από 2,01 έως 10,50 mg/l, του Pb μη ανιχνεύσιμο έως 1,08 μg/l, του Se από μη ανιχνεύσιμο έως 35,82 μg/l, του Sr από 0,05 έως 0,12 mg/l και τέλος του Zn από μη ανιχνεύσιμο έως 11,56 μg/l.

Πίνακας 5.10 Μετρήσεις πηγής Κεφαλοβρύσια – ιχνοστοιχεία

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

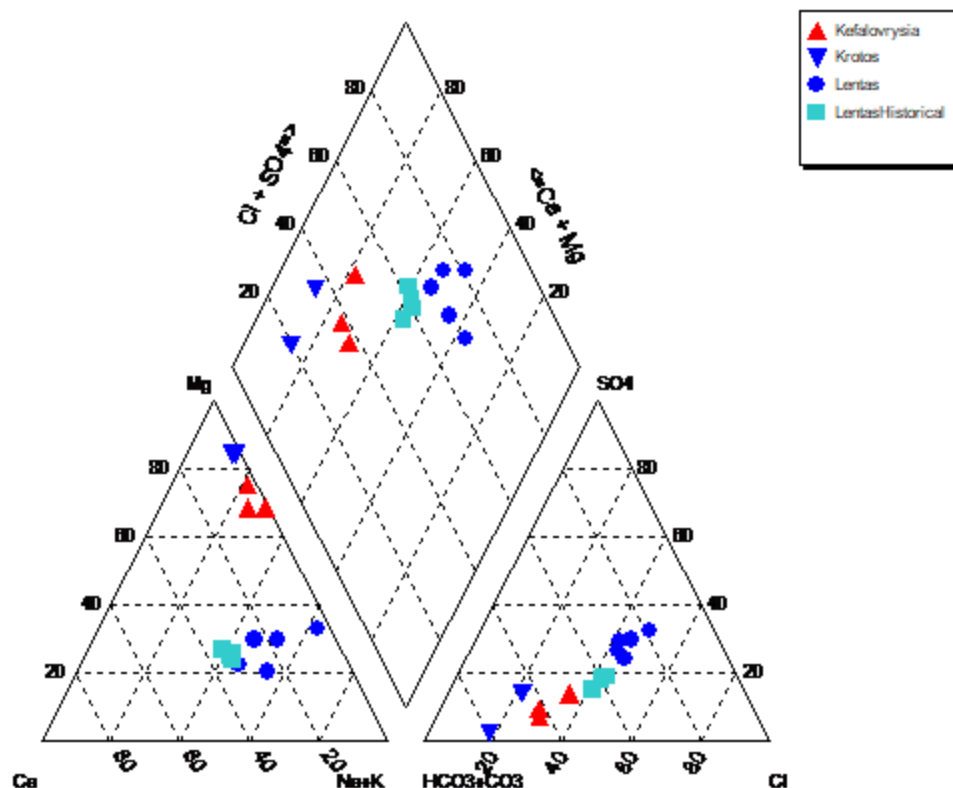


Εικόνα 5.7 Συγκέντρωση Zn σε συνάρτηση με το χρόνο.

5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων μετρήσεων από τις πηγές Λέντας, Κρότος και Κεφαλοβρύσια – Συμπεράσματα

Μετά την επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τις μετρήσεις στις πηγές Λέντας, Κρότος και Κεφαλοβρύσια, προκύπτει μια αναλυτικότερη εικόνα σε σχέση με τον τύπο του νερού για την εκάστοτε πηγή και την περιεκτικότητά τους στα διάφορα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Παρακάτω αναλύονται τα σχετικά διαγράμματα Piper και Scholler αλλά και διαγράμματα σχετικά με την αλατότητα των πηγών και την περιεκτικότητά τους σε νάτριο.

+



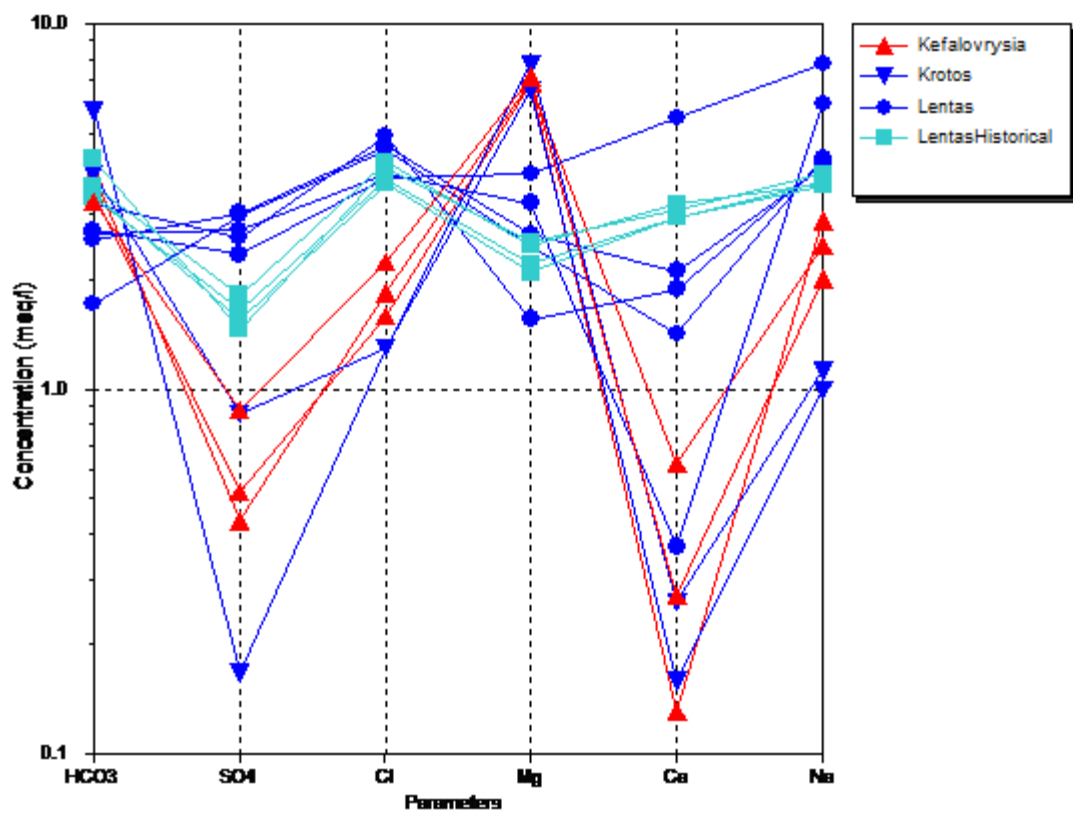
Εικόνα 5.8 Διάγραμμα Piper για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια

Καταρχάς οι θερμοκρασία όλων των πηγών ανεξάρτητα από την εποχή της δειγματοληψίας (υγρή – ξηρή), σύμφωνα με τις επιτόπιες μετρήσεις, κυμάνθηκαν από 18,3 έως 26 °C.

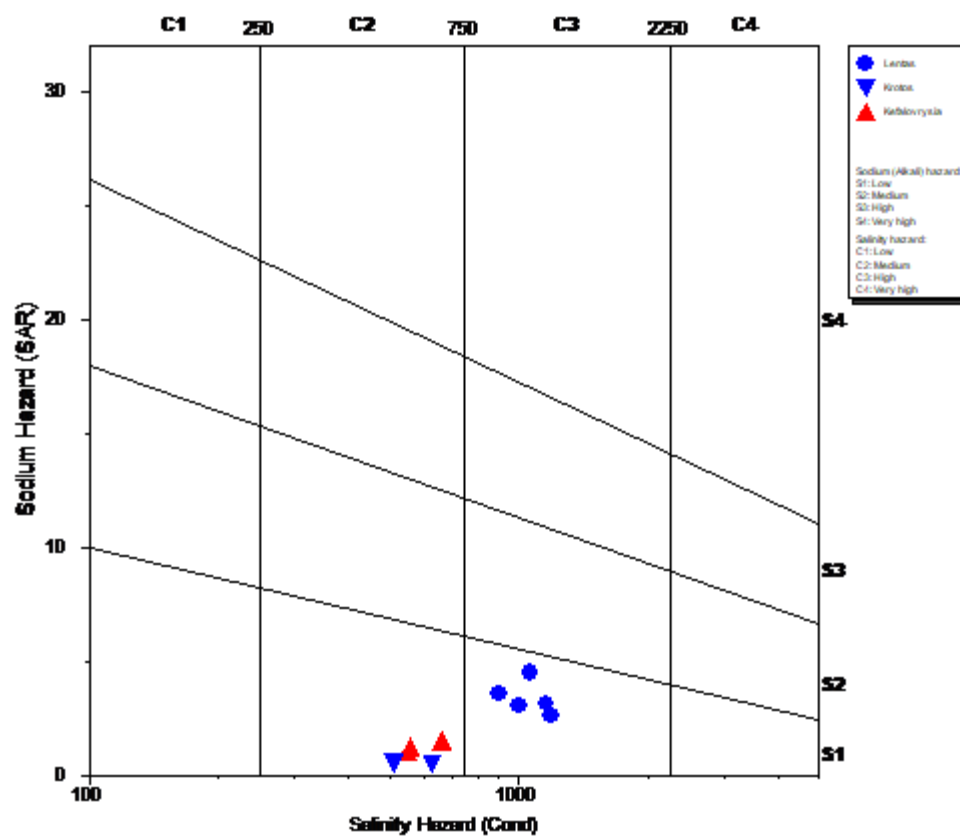
Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper (Εικόνα 5.8) στο οποίο προβάλλονται τα νερά από όλες τις πηγές τα οποία μελετήθηκαν, προκύπτει ότι είναι διαφορετικού τύπου νερά. Τα δείγματα που λήφθηκαν από την πηγή του Λέντα, τόσο τα ιστορικά όσο και τα νεότερα, ανήκουν στην κατηγορία ασβέστιο-χλωριούχο-νάτριο-καλιούχα, με ποσοστό σε Na + K μεγαλύτερο από 60%, ενώ τα δείγματα Κρότος και Κεφαλοβρύσια στην κατηγορία ασβεστίο-χλωριούχο-μαγνησιούχα, με ποσοστό μεγαλύτερο από 80% σε Mg.

Όσον αφορά το διάγραμμα Schoeller, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 5.9) δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μεταβολές στη σύσταση των δειγμάτων.

Τέλος, για την πηγή Λέντας και σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.10, ο κίνδυνος αλατότητας είναι υψηλός, εν αντιθέσει με τον κίνδυνο νατρίου που είναι χαμηλός. Για τις πηγές Κρότος και Κεφαλοβρύσια, ο κίνδυνος αλατότητας είναι ομοίως με την περίπτωση της πηγής του Λέντα υψηλός και ο κίνδυνος νατρίου κυμαίνεται σε μέτρια επίπεδα.



Εικόνα 5.9 Διάγραμμα Schoeller για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια



Εικόνα 5.10 Κίνδυνος αλατότητας – νατρίου για τις πηγές Λέντας, Κρότος, Κεφαλοβρύσια\

6 Βιβλιογραφία

Γεώργιος Ζαχαριάδης, 2016. *Τα μεταλλικά στοιχεία στον οργανισμό*. s.l.:s.n.

A.W. Mann and R.L. Deutscher Csiro, 1980. Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions.. *Chemical geology*, pp. 293-311.

Alvarez-Ayuso, E et al., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water research* 37.20, pp. 4855-4862.

Appelo, C et al., 2004. *Geochemistry, groundwater and pollution*. s.l.:s.n.

Barton, P. B, 1957. Some limitations on the possible composition of the ore-forming fluid. *Economic Geology*, pp. 333-353.

Ch.Bimola Devi et al., 2014. Zinc in Human health. *IOSR Journal of Dental and Medical Sciences*, pp. 18-23.

E.M Cameron, 1977. Geochemical dispersion in mineralized soils of a permafrost environment. *Journal of Geochemical Exploration*, pp. 301-326.

Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. , 1996. Groundwater geochemistry and health: an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, pp. 91-105.

ELINDER, C.G, 1986. Zinc. *Handbook in the Toxicology of Metals*, pp. 664-675.

Grandjean, AC and Bartram, JK, 2011. Essential nature of water for health: water as part of the dietary intake for nutrients and the role of water in hygiene. *Elsevier*.

Grandjean, Ann and Campbell, Sheila M, 2004. *Hydration: fluids for life*. s.l.:s.n.

Makris, K, and Masmanidou, Z, 1958. The mineral spring of Leda.

Mann, A. W., and R. L. Deutscher, 1980. Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. *Chemical geology* 29.1-4, pp. 293-311.

McPhail, DC et al., 2003. The geochemistry and mobility of zinc in the regolith. *Advances in regolith*, pp. 287--291.

Neumann, Henrich, 1949. Notes on the mineralogy and geochemistry of zinc. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, pp. 575--581.

O'Hare, D et al., 1991. Electrochemical method for direct measurement of oxygen concentration and diffusivity in the intervertebral disc: electrochemical characterization and tissue-sensor interactions. *Journal of biomedical engineering*.

Rink, L. , 2011. *Zinc in human health*. s.l.:s.n.

Series, IUPAC-NIST Solubility Data, 2007. Solubility Data Series. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, pp. 133--190.

Sillen, L. G., & Martell, A. E, 1964. Stability constants of metal-ion complexes: Chem.

Skinner, B. J., & Barton Jr, P. B, 1973. Genesis of mineral deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pp. 183-211.

White, D. E., 1968. Environments of generation of some base-metal ore deposits. *Economic Geology*, pp. 301-335.

Wikipedia, 2004. *Wikipedia*. s.l.:s.n.

World Health Organization, 1984. Health criteria and other supporting information. *Health criteria and other supporting information*.

Ασπρούδη Μαριαλένα, 2019. Διερεύνηση κατανομής φθορίου σε ιστορικά καταγεγραμμένες ιαματικές πηγές της Δυτικής Κρήτης. s.l.:s.n.

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

Χρυσοσπάθης, Αθανάσιος, 2002. Η μελέτη της αξιολόγησης και εφαρμογής των θεραπευτικών ιδιοτήτων ιαματικών λουτρών στις δερματοπάθειες. s.l.:s.n.