Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

Μορφολογική και κρυσταλλοχημική μελέτη σιαλόλιθων με ορυκτολογικές μεθόδους έρευνας.

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Κετικίδου Σοφία

Πτυχιούχος Γεωλόγος

Θεσσαλονίκη 2020

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

[Λευκή σελίδα]

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία', Ειδίκευση 'Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον'.

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 26/08/2020

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αν. Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Επιβλέπουσα

Αν. Καθηγητής Σολδάτος Τριαντάφυλλος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Αν. Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

© Κετικίδου Σοφία, Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΙΑΛΟΛΙΘΩΝ ΜΕ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΡΕΥΝΑΣ– *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Ketikidou Sofia, Geologist, 2020

All rights reserved.

MORPHOLOGY AND CRYSTAL CHEMISTRY STUDY OF SIALOLITHS WITH THE USE OF MINERALOGICAL ANALYTICAL METHODS – *Master Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ……7

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ……9

1.1. ΙΑΤΡΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ……9

1.2. ΒΙΟΟΡΥΚΤΑ……11

1.2.1. Εναποθέσεις ορυκτών στο ανθρώπινο σώμα και επιπτώσεις τους στην υγεία….12

1.2.2. Σύσταση βιοορυκτών……15

1.2.3. Δομή βιοορυκτών……18

2. ΣΙΑΛΟΛΙΘΟΙ……22

2.1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ……25

2.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΣΙΑΛΟΛΙΘΩΝ……29

3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ……33

3.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (SEM-EDS)…… 34

3.2. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (FTIR)……35

3.3. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)……38

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ……39

4.1. ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ…… 39

4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM-EDS)…….42

4.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR)…… 59

4.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)…….. 67

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ……72

ΠΕΡΙΛΗΨΗ……76

ABSTRACT ……77

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ……78

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΜΕ ΠΙΝΑΚΕΣ……84

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

[Λευκή σελίδα]

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ύπαρξη λίθων στο ανθρώπινο σώμα είναι γνωστή εδώ και χιλιάδες χρόνια. Μάλιστα από τα αρχαία χρόνια είχαν γίνει προσπάθειες θεραπείας τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση λίθων είναι ποικίλοι. Συνήθως είναι παθολογικοί και πιο σπάνια μη παθολογικοί. Μέχρι τώρα δεν έχουν συσχετισθεί με γενετική προδιάθεση, ωστόσο έχουν συσχετισθεί με τη συνύπαρξη άλλων ασθενειών. Γενικά αναπτύσσονται στους αγωγούς που υπάρχουν στο σώμα, μιας και εκεί βρίσκουν τον κατάλληλο χώρο και τις συνθήκες ώστε να αναπτυχθούν σιγά σιγά. Από τους πιο κοινούς λίθους είναι αυτοί που εμφανίζονται στο ουρογεννητικό σύστημα, ενώ από τους πιο σπάνιους είναι αυτοί που εμφανίζονται στη ρινική κοιλότητα. Οι περισσότεροι από τους λίθους, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, φαίνεται να αποτελούνται από άλατα οξαλικού ασβεστίου και φωσφόρου, μιας και τα ανόργανα μέταλλα αυτά είναι τα πιο συχνά απαντώμενα στον ανθρώπινο οργανισμό. Βέβαια στον σχηματισμό τους, όπως έχει προταθεί στους μηχανισμούς συμμετέχουν οργανικά συστατικά, αλλά και μικροοργανισμοί που διαβιούν στους αγωγούς που αναπτύσσονται οι λίθοι.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αναλυθούν οι σιαλόλιθοι. Στο πρώτο κεφάλαιο, θα πραγματοποιηθεί μια εισαγωγή στην Ιατρική Γεωλογία και στα βιοορυκτά, τους ποικίλους λίθους που σχηματίζονται στο ανθρώπινο σώμα. Εν συνεχεία, στο δεύτερο κεφάλαιο θα δοθούν περισσότερες πληροφορίες για τους σιαλόλιθους. Αυτές θα αφορούν τον μηχανισμό δημιουργίας τους και τη χημική τους σύσταση, αλλά και τα βασικά μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν οι μικροαναλύσεις των δειγμάτων όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS), η Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και η Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (XRD). Στο τέταρτο κεφάλαιο δίνονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων που μελετήθηκαν αρχικά στο στερεοσκόπιο, στη συνέχεια στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), στο φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και στο περιθλασίμετρο σκόνης (XRD). Οι μικροαναλύσεις επεξεργάστηκαν, ώστε να διαπιστωθεί αν υπάρχει μεταβολή στις περιεκτικότητες των στοιχείων. Στο πέμπτο κεφάλαιο συζητούνται τα αποτελέσματα και δίνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των δειγμάτων. Τέλος, ακολουθεί η βιβλιογραφία και ένα παράρτημα, το οποίο αποτελείται από πίνακες χημικών αναλύσεων με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» του κλάδου «Ορυκτοί Πόροι & Περιβάλλον» του Τμήματος Γεωλογίας, με επιβλέπουσα καθηγήτρια την κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου και ακολουθούν οι ευχαριστίες.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω αυτούς που με βοήθησαν στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, επιβλέπουσα της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, για το αμείωτο ενδιαφέρον της στη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής, καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά της στην παρασκευή και μελέτη των τομών, στη χρήση μεθόδων έρευνας και στις χημικές αναλύσεις. Χωρίς τη στήριξη και την υπομονή της η εργασία αυτή δεν θα είχε υλοποιηθεί.

Θερμές ευχαριστίες στα δύο άλλα μέλη τις Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Σολδάτο για τις διάφορες συζητήσεις που είχαμε σε θέματα ορυκτολογίας και τον κ. Νικόλαο Καντηράνη για την ανάλυση των δειγμάτων με χρήση της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων –Χ (XRD) καθώς και της χρήσης του προγράμματος APD για τον υπολογισμό του άμορφου υλικού.

Επιπλέον, να ευχαριστήσω την κ. Τριανταφυλλιά Ζορμπά, μέλος ΕΔΙΠ για το εργαστηριακό κομμάτι στον τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του τμήματος Φυσικής, ειδικότερα για τις αναλύσεις στο φασματοσκόπιο FTIR. Η βοήθεια της και οι γνώσεις τις όσον αφορά τη Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier ήταν ανεκτίμητες.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω στον στενό οικογενειακό και φιλικό μου κύκλο, ο οποίος με ενθάρρυνε, με συμβούλευε και μου έδινε δύναμη προκειμένου να επιτύχω όσο το δυνατό καλύτερο αποτέλεσμα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΙΑΤΡΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Ιατρική Γεωλογία ονομάζεται η επιστήμη που διερευνά την επίδραση των γεωλογικών διεργασιών και υλικών στην υγεία των έμβιων οργανισμών. Είναι ένα δυναμικά εξελισσόμενο διεπιστημονικό πεδίο που φέρνει κοντά τις επιστήμες της γεωλογίας, της βιοϊατρικής και της δημόσιας υγείας, για να επιλυθεί ένα μεγάλο φάσμα περιβαλλοντικών προβλημάτων (Bunnell et al. 2007). Η ιστορία της Ιατρικής Γεωλογίας φτάνει χιλιάδες χρόνια πριν. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια τείνει να ευδοκιμεί το ενδιαφέρον των επιστημόνων στον επαναπροσδιορισμό της και στη χρήση της σε πολλούς τομείς. Σύμφωνα με τα υπάρχοντα δεδομένα η Ιατρική Γεωλογία εμπλέκει την ιατρική με τη γεωλογία και υπάρχει μια άρρηκτη σύνδεση μεταξύ τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τα μεταλλικά ορυκτά για τη θεραπεία ασθενειών, παρά το γεγονός ότι εκείνη την εποχή δεν υπήρχαν έρευνες που να αποδεικνύουν τις ευεργετικές τους ιδιότητες. Με την πάροδο του χρόνου, η χρήση των ορυκτών έγινε ευρέως διαδεδομένη και περίπου τη δεκαετία του 1870 εμφανίζεται για πρώτη φορά ο όρος λιθοθεραπεία.

Ο συσχετισμός του τρόπου με τον οποίο τα μεγάλης κλίμακας φαινόμενα, όπως για παράδειγμα οι εκρήξεις ηφαιστείων ή πυρηνικών αντιδραστήρων, μπορούν να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία άρχισε να μελετάται αργότερα, όταν έγινε κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να δράσουν οι ηφαιστειακές εκρήξεις ή οι ραδιενεργές εκρήξεις στην ανθρώπινη υγεία. Οι επιπτώσεις τους και οι μηχανισμοί πρόκλησης βέβαια μελετώνται ακόμη και σήμερα.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει επαναπροσπάθεια συνδυασμού της Γεωλογίας με την Ιατρική για την εξακρίβωση του τρόπου που επηρεάζουν οι γεωλογικοί παράγοντες την υγεία των ανθρώπων. Ωστόσο, η Γεωλογία δεν χρησιμεύει μόνο σε αυτόν το σκοπό, αλλά και στην ανάλυση διαφόρων ορυκτών που εμφανίζονται στο ανθρώπινο σώμα. Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να μελετηθούν ενώσεις όπως οι νεφρικοί λίθοι και τα άλατα ουρικού οξέος που δημιουργούνται σε ειδικές καταστάσεις στο σώμα. Επιπλέον, μπορούν να πραγματοποιηθούν μελέτες και σε λίθους που σχηματίζονται σε άλλα σημεία του σώματος όπως το έντερο, η ουροδόχος κύστη, η χοληδόχος κύστη, ο προστάτης, το πάγκρεας ακόμη και το στόμα. Η γνώση της σύστασης τους είναι σημαντική, γιατί με αυτό τον τρόπο μπορούν να ανιχνευτούν άλλα οργανικά προβλήματα που μπορεί να υπάρχουν. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα ασχοληθούμε κυρίως με τους λίθους που σχηματίζονται στο στόμα, τους σιαλόλιθους.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Σχετικά με το σχηματισμό λίθων στον οργανισμό και αυτός ο τομέας της Ιατρικής Γεωλογίας είναι αρκετά παλιός. Οι πρώτοι λίθοι που μελετήθηκαν ήταν αυτοί της ουροδόχου κύστης και για αυτό θα αναφερθούμε σε αυτούς στην παρούσα ιστορική αναδρομή. Η ιστορία των ουρολίθων αρχίζει σχεδόν παράλληλα με την ιστορία του πολιτισμού. Οι ρίζες της σύγχρονης επιστήμης και φιλοσοφίας πηγαίνουν πίσω στους αρχαίους Αιγυπτίους, στους οποίους σημειώνονται τα πρώτα σημάδια κοινωνικών και επιστημονικών εξελίξεων. Το 1901, ο Άγγλος αρχαιολόγος E. Smith βρήκε μια πέτρα ουροδόχου κύστης από μια μούμια 4500-5000 ετών στο El Amrah της Αιγύπτου. Θεραπείες για λιθιάσεις αναφέρθηκαν στα αρχαία αιγυπτιακά ιατρικά γραπτά από το 1500 π.Χ. (Tefekli & Cezayirli 2013).

Οι πρώτες λογοτεχνικές αναφορές για ασθένειες που οφείλονται σε σχηματισμό λίθων, που περιγράφουν συμπτώματα και προτείνουν θεραπείες για τη διάλυση της πέτρας, παρατηρούνται στα ιατρικά κείμενα του Asutu στη Μεσοποταμία μεταξύ 3200 και 1200 π.Χ. Οι πρώτες περιγραφές της "κοπής για την πέτρα" βρίσκονται στα ινδουιστικά και ελληνικά γραπτά. Κατά τη μεσαιωνική περίοδο στην Ευρώπη (1096-1438), υπήρξε μικρή δραστηριότητα στη διαχείριση της ασθένειας των λίθων. Στην εποχή αυτή, οι λιθοτομείς ήταν ουσιαστικά έμποροι-ταξιδιώτες που μετακόμιζαν από πόλη σε πόλη αναζητώντας επιχειρήσεις και θεράπευαν όσους έπασχαν από ασθένειες των λίθων. Η διαδικασία διεξαγόταν γενικά στο κοινό χωρίς αναισθησία και διαρκούσε μερικά λεπτά. Ωστόσο, στη συνέχεια η εν λόγω πρακτική απορρίφθηκε. Κατά την Αναγέννηση, άρχισαν να παρουσιάζονται και άλλες τεχνικές και με την εισαγωγή του πρώτου μηχανήματος ESWL (Extracorporeal Shock Wave Lithotripsy = Εξωσωματική Λιθοτριψία Ωστικού Κύματος), Dornier HM-3, το 1980, παρατηρήθηκε μια δραματική αλλαγή στη διαχείριση των λίθων. Πιθανώς, αυτή ήταν η εξαιρετική εφεύρεση για τη διαχείριση των ουρόλιθων. Η αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων ενέκρινε τη χρήση μηχανών ESWL το 1984 και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε όλο τον κόσμο (Tefekli & Cezayirli 2013).

Όλες αυτές οι βελτιώσεις στη διαχείριση της ασθένειας των λίθων στα ούρα έχουν αποτρέψει σε μεγάλο βαθμό τη νεφρική βλάβη και τη σχετιζόμενη νεφρική ανεπάρκεια λόγω της ύπαρξης λίθων. Επί του παρόντος, η ασθένεια που σχετίζεται με ουρόλιθους δεν αποτελεί μείζονα παράγοντα κινδύνου για χρόνια νεφρική νόσο στις ανεπτυγμένες χώρες. Ανάλογες ήταν και οι εξελίξεις και για την αντιμετώπιση αντίστοιχων λιθιάσεων. Η ιστορία της σιαλολιθίασης, που απασχολεί τη συγκεκριμένη εργασία, θα αναφερθεί αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

1.2. ΒΙΟΟΡΥΚΤΑ

Ο οργανισμός μας δεν απαρτίζεται μόνο από οργανικές ενώσεις, αλλά υπάρχουν περίπου 50 ανόργανα χημικά στοιχεία, ίδια με αυτά που συναντάμε στα πετρώματα και τα οποία αποτελούν το 5% του βάρους του ανθρώπου. Σχεδόν τα 27 από αυτά είναι απαραίτητα για τη ζωή. Το σώμα μας αποτελείται 95% κατά βάρος από οξυγόνο, υδρογόνο, άνθρακα και άζωτο. Αυτά τα στοιχεία συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό στη σύνθεση των μορίων που αποτελούν τα δομικά ή λειτουργικά συστατικά των οργανισμών. Στο υπόλοιπο 5% συμμετέχουν τα εξής ανόργανα στοιχεία κατά σειρά περιεκτικότητας: Ca, P, K, S, Cl, Na, Mg, Fe, Zn, I και F. Υπάρχουν όμως και κάποια σε πολύ μικρότερες ποσότητες (ιχνοστοιχεία), όπως Cu, Mn, Se, Mo. Όλα τα προαναφερθέντα στοιχεία είναι απαραίτητα για να είμαστε υγιείς. Ο οργανισμός μας δεν μπορεί όμως να τα συνθέσει και έτσι τα λαμβάνουμε με τις τροφές. Όταν αυτό δεν αρκεί, τότε καταφεύγουμε σε φαρμακευτικά σκευάσματα που παρασκευάζονται από τα αντίστοιχα ανόργανα στοιχεία που βρίσκονται στο φλοιό της γης υπό μορφή ορυκτών.

«*Το ανθρώπινο σώμα έχει τη δικιά του οικογένεια ορυκτών. Μπορούν να θεωρηθούν ως ένα ανθρώπινο υποσύνολο των ορυκτών που παράγονται από τα ζωντανά πλάσματα. Ανεξάρτητα με τη βιολογική θέση, σύσταση ή μορφή, αυτές οι ορυκτές ύλες είναι γνωστές ως βιοορυκτά και ο κλάδος που τα μελετά ονομάζεται βιοορυκτολογία*» (Lowenstam and Weiner 1989).

Τα βιοορυκτά είναι φυσικά σύνθετα υλικά που βασίζονται σε βιομόρια (όπως πρωτεΐνες) και ανόργανες ουσίες που παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς μέσω διαδικασιών γνωστών ως βιοορυκτοποίηση (bio-mineralization) και σχηματίζονται υλικά με εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες όπως οστά, κελύφη και δόντια (Hardy et al. 2010). Τα οστά και τα δόντια είναι ζωντανοί ιστοί που είναι μεταβολικά ενεργοί κατά τη διάρκεια της ζωής. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από το ότι τα οστά αναγεννώνται και στα δόντια η οδοντίνη μπορεί να ανταποκριθεί με αμυντικό τρόπο. Τα περισσότερα οστά υφίστανται συνεχή αναδιαμόρφωση μέσω της διαδικασίας απορρόφησης από οστεοκλάστες και σχηματισμό νέου οστού από οστεοβλάστες (Elliott 2002).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σύνολο των βιοορυκτών, εντάσσονται και οι παθολογικές ορυκτολογικές φάσεις όπως οι λίθοι, οι οποίοι είναι μια ιζηματοποίηση υλικού που σχηματίζεται σε ένα όργανο ή αγωγό του σώματος. Ο σχηματισμός των λίθων είναι γνωστός ως λιθίαση και μπορεί να προκαλέσει ποικίλες ιατρικές παθήσεις. Σχηματίζονται κυρίως λόγω της συσσώρευσης ανόργανων αλάτων, αν και οι μηχανισμοί τους δεν έχουν ακόμη εξακριβωθεί πλήρως. Φαίνεται πως ο σχηματισμός τους εξαρτάται και από τοπικούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα κάποια λοίμωξη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

1.2.1. Εναποθέσεις ορυκτών στο ανθρώπινο σώμα και επιπτώσεις τους στην υγεία

Εναποθέσεις ορυκτών μπορούν να παρατηρηθούν σε ποικίλα σημεία του σώματος. Σε κάποια βέβαια η δημιουργία λίθων είναι πιο κοινή, ενώ αλλού σχηματίζονται σπάνια. Σε επόμενα υποκεφάλαια θα αναλύσουμε τη δομή και τη χημική σύσταση κάποιων βασικών λίθων, οι οποίοι συναντώνται στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα βιοορυκτά αυτά, ανάλογα με τη θέση και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους έχουν και διαφορετικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, που είναι μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις κρίσιμο να αφαιρεθούν. Βέβαια να αναφερθεί ότι πολλές φορές οι λίθοι σχηματίζονται δευτερευόντως λόγω άλλων προβλημάτων στον οργανισμό. Οι πιο συνηθισμένοι λίθοι στην κλινική πρακτική, οι λίθοι ασβεστίου συνδέονται με μια σειρά μεταβολικών διαταραχών (Πίν. 1.1), η πιο συνηθισμένη από τις οποίες είναι η υπερασβεστιουρία. Αρκετές σπάνιες μονογενείς ασθένειες συνδέονται με την υπερασβεστιουρία, ωστόσο η πλειοψηφία των περιπτώσεων σχηματισμού των λίθων οφείλονται είτε σε ιδιοπαθή υπερασβεστιουρία είτε σε πρωτοπαθή υπερπαραθυρεοειδισμό.

Ο Ghom (2016) υποστηρίζει ότι οι πιο κοινοί λίθοι στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι οι λίθοι στο ουροποιητικό σύστημα και ονομάζονται ουρόλιθοι. Περιλαμβάνουν λίθους στους νεφρούς (επίσης αποκαλούμενες νεφρικές λίθοι ή νεφρόλιθοι) και πέτρες της ουροδόχου κύστης (που ονομάζονται επίσης φλεβικές πέτρες). Αν ένας λίθος μεγαλώσει αρκετά μπορεί να συγκρατηθεί στο νεφρό ή στον ουρητήρα (τον σωλήνα που αποστραγγίζει το νεφρό στην κύστη). Αν συμβεί κάτι τέτοιο μπορεί να εμποδίσει εν μέρει ή εντελώς τη ροή των ούρων. Αυτή η απόφραξη προκαλεί πόνο, που συνήθως γίνεται αισθητός στο μέσο της πλάτης ή των πλευρών και μπορεί να ακτινοβολήσει προς τη βουβωνική χώρα. Μερικές φορές ο πόνος μπορεί να είναι τόσο σοβαρός που προκαλεί ναυτία και έμετο. Οι πυρετοί και το ρίγος ενδέχεται να συνοδεύουν ένα λίθο που σχετίζεται με λοίμωξη. Εάν μια πέτρα που εμποδίζει τη ροή των ούρων αφεθεί χωρίς θεραπεία μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο νεφρό ή στον ουρητήρα (University of Iowa).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

Πίνακας 1.1. Ασθένειες που έχουν συσχετισθεί με το σχηματισμό λίθων στο ανθρώπινο σώμα.

May Cause Either Calcium Oxalate or Calcium Phosphate Stones

- Hypercalciuria with normocalcemia
  - Idiopathic hypercalciuria
  - Granulomatous diseases (sarcoid)
- Hypercalciuria with hypercalcemia
  - Primary hyperparathyroidism
  - Granulomatous diseases (sarcoid)
  - Vitamin D excess
  - Malignancy (rare)
  - Hyperthyroidism
- Hypocitraturia
  - Secondary to hypokalemia
  - Secondary to metabolic acidosis
  - Idiopathic

Causes primarily Calcium oxalate stones

- Hyperoxaluria
  - Primary hyperoxaluria – Type 1, Type 2
  - Enteric hyperoxaluria
    - Small bowel resection
    - Bariatric surgery
    - Fat malabsorption from any cause
  - Dietary hyperoxaluria
    - Low calcium diet

Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι οι τύποι των σχηματιζόμενων λίθων εξαρτώνται κυρίως από τη χημική σύσταση των ούρων, η οποία με τη σειρά της αντικατοπτρίζει τον τύπο της διατροφής που καταναλώνεται στις περιοχές. Για παράδειγμα, το πρόβλημα στις τροπικές περιοχές είναι επιδεινωμένο από τους μικρούς όγκους ούρων και την κακή κατανάλωση υγρών. Στη Νότια Πολωνία οι λίθοι ασβεστίου είναι συχνότεροι. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από τις σχετικές συγκεντρώσεις ορισμένων χημικών ουσιών στα ούρα (σε πολλά ασβέστιο και οξαλικό, πολύ μικρό ποσοστό κιτρικού) ή πολύ συγκεντρωμένα ούρα λόγω μειωμένης πρόσληψης υγρών. Άλλες πιο σπάνιες αιτίες του σχηματισμού λίθων ασβεστίου περιλαμβάνουν την κατάποση υπερβολικών ποσοτήτων βιταμίνης D ή ασβεστίου, υπερδραστικοί παραθυρεοειδείς αδένες, σαρκοείδωση, χειρουργική επέμβαση εντερικής παράκαμψης ή χρόνια φλεγμονή του εντέρου.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Οι λίθοι φωσφορικών αλάτων σχηματίζονται στα ούρα που είναι πολύ αλκαλικά, μια κατάσταση που συχνά προκαλείται με τη νεφρική σωληναριακή οξέωση. Επιπλέον, τα αλκαλικά ούρα μπορούν επίσης να προκύψουν από τη χρόνια λήψη μεγάλων ποσοτήτων αντιοξειδωτικών. Οι λίθοι στρουβίτη είναι σχεδόν πάντα το αποτέλεσμα χρόνιων λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος, που προκαλούνται από συγκεκριμένα στελέχη βακτηρίων. Αυτά τα βακτήρια παράγουν ένζυμα που αλλάζουν τη συγκέντρωση της αμμωνίας και το pH. Η προκύπτουσα αμμωνία και το πλούσιο αλκαλικό περιβάλλον ευνοούν το σχηματισμό φωσφορικών κρυστάλλων αμμωνιακού μαγνησίου. Ένα μικρό ποσοστό των λίθων αποτελείται από ουρικό οξύ, ένα υποπροϊόν του μεταβολισμού των πρωτεϊνών. Αυτού του είδους οι λίθοι συνδέονται με πρώιμα στάδια διαβήτη, δίαιτα με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και χρόνια διάρροια.

Οι λίθοι της χοληδόχου κύστης και των χολικών αγωγών ονομάζονται χολόλιθοι και αναπτύσσονται κυρίως από χολικά άλατα και παράγωγα χοληστερόλης. Όταν ένας χολόλιθος εμποδίζει τον αγωγό όπου η χολή μετακινείται από τη χοληδόχο κύστη, μπορεί να προκαλέσει φλεγμονή και μόλυνση στη χοληδόχο κύστη. Αυτό είναι γνωστό ως οξεία χολοκυστίτιδα. Πρόκειται για μια κατάσταση που χρειάζεται επείγουσα ιατρική περίθαλψη. Ο κίνδυνος ανάπτυξης οξείας χολοκυστίτιδας από συμπτωματικούς χολόλιθους είναι 1 έως 3%. Τα συμπτώματα που σχετίζονται με την οξεία χολοκυστίτιδα περιλαμβάνουν έντονο πόνο στο άνω στομάχι ή στη μέση-δεξιά της πλάτης, πυρετό, κρυάδα, απώλεια όρεξης, ναυτία και έμετο. Αν οι χολόλιθοι παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς θεραπεία τότε μπορεί να προκαλέσουν ποικίλες επιπλοκές όπως ίκτερο (μια κιτρινωπή απόχρωση στο δέρμα ή στα μάτια), λοίμωξη της χοληδόχου κύστης, χολαγγειίτιδα, λοίμωξη από χοληφόρο πόρο, σηψαιμία, λοίμωξη αίματος, παγκρεατική φλεγμονή ακόμη και σε πιο σπάνιες βέβαια περιπτώσεις καρκίνο της χοληδόχου κύστης
(https://www.healthline.com/health/gallstones#complications).

Οι λίθοι στα ρινικά περάσματα (ρινόλιθοι) είναι αρκετά πιο σπάνιοι. Τα ρινικά ξένα σώματα που έχουν παραμείνει στη ρινική κοιλότητα για αρκετά χρόνια οδηγούν στο σχηματισμό των ρινόλιθων. Πρόκειται για τη συσσώρευση ασβεστίου, σιδήρου, μαγνησίου και φωσφόρου γύρω από έναν κεντρικό πυρήνα με επακόλουθη αύξηση του μεγέθους. Οι ρινόλιθοι δεν εμφανίζουν συμπτώματα σε αρχικό στάδιο αλλά μπορούν να προκαλέσουν μικρά συμπτώματα λόγω της βαθμιαίας αύξησης του μεγέθους τους. Ωστόσο, με σημαντική αύξηση του μεγέθους του ρινόλιθου, παρατηρείται ρινική εκκένωση και απόφραξη με την επακόλουθη εσφαλμένη διάγνωση όπως ρινίτιδα ή παραρρινοκολπίτιδα. Εκτός από την μονομετατροπή των συμπτωμάτων, άλλα προβλήματα που προκαλούνται από την ύπαρξη ρινόλιθων

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

περιλαμβάνουν επίσταξη και διάβρωση του ρινικού διαφράγματος και του μεσαίου τοίχωματος του τοξοειδούς κόλπου και διάτρηση του σκληρού ουρανίσκου (Yaroko, Mohamad & Hashim 2014).

Σε άλλα σημεία του σώματος που μπορούν να εντοπιστούν λίθοι είναι στο γαστρεντερικό σωλήνα (εντερόλιθοι). Συνήθως πρόκειται για έναν μόνο που μπορεί να έχει μεγάλο μέγεθος. Μεμονωμένοι εντερόλιθοι που ζυγίζουν πολλά κιλά, έχουν αναφερθεί σε άλογα. Επίσης, υπάρχει περίπτωση να εμφανιστούν και λίθοι στο στομάχι που ονομάζονται γαστρικοί λίθοι, οι σιαλόλιθοι που εντοπίζονται στους σιελογόνους αδένες και θα ασχοληθούμε με αυτούς περαιτέρω καθώς και λίθοι στις αμυγδαλές, στις φλέβες και στους ιδρωτοποιούς αδένες. Οι τελευταίοι είναι πάρα πολύ σπάνιοι και εμφανίζονται περιστασιακά (Ghom. 2016).

Οι λίθοι είναι συνήθως ασυμπτωματικοί και οι μεγάλοι σε μέγεθος λίθοι μπορεί να χρειάζονται πολλά χρόνια για να μεγαλώσουν και να φτάσουν στο κανονικό μέγεθος τους.

1.2.2. Σύσταση βιοορυκτών

Έχουν βρεθεί και δοκιμαστεί ποικίλες τεχνικές για την ανάλυση των λίθων του ανθρώπινου σώματος. Αρχικά, η σπειροειδής μη επεμβατική σάρωση CT (αξονική τομογραφία) με διαλείψεις 5 mm παραμένει το χρυσό πρότυπο για τη διάγνωση ποικίλων λίθων. Αποτελεί την πιο χρήσιμη τεχνική στην ανάλυση ουρόλιθων και πραγματοποιείται με επακόλουθη ανάλυση ούρων, ηλεκτρολύτες ορού και δοκιμές νεφρικής λειτουργίας παρέχοντας επιπρόσθετες πληροφορίες. Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν μη επεμβατικές μέθοδοι για τον ακριβή προσδιορισμό της σύνθεσης των λίθων. Άλλες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι η FTIR και οι υπέρηχοι. Τέλος, έχουν βρεθεί και πιο σύγχρονες τεχνικές που βασίζονται στον φθορισμό.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των βιοορυκτών που απαντούν στο ανθρώπινο σώμα, ποικίλει ανάλογα με την περιοχή στην οποία εντοπίζονται. Από τα βασικά ανόργανα άλατα που απαντώνται στα βιοορυκτά είναι αυτά που περιέχουν ασβέστιο και φωσφόρο. Επίσης, σε μικρότερες συγκεντρώσεις φαίνεται να υπάρχουν και οξαλικά άλατα. Στη συνέχεια, θα αναφερθούν τα βασικά συστατικά των πιο κοινών ορυκτών που συναντώνται στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στους ουρόλιθους, το φωσφορικό αμμωνιακό μαγνήσιο NH_4MgPO_4 (71,2%) είναι το κυρίαρχο συστατικό (Proteus sp, Klebsiella sp), ενώ η παρουσία οξαλικού ασβεστίου CaC_2O_4

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

(68,8%) και ανθρακικού ασβεστίου (64%) ήταν τα επόμενα πιο κοινά συστατικά σε όλους τους λίθους που αναλύθηκαν (Gavin et al. 2016).

Μεταξύ των φωσφορικών ορυκτών, ο υδροξυαπατίτης $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, ο ανθρακικός απατίτης $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(O,F)$, και ο μπρουσίτης $Ca(HPO_4)\ 2H_2O$ είναι τα κοινά ορυκτά φωσφορικού ασβεστίου, ενώ το εξαϋδρικό φωσφορικό μαγνήσιο αμμώνιο $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ γνωστό ως στρουβίτης και φωσφορικά τριυδρικά άλατα του μαγνησίου $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, δηλαδή νεμπρεγίτης, είναι τα κοινά συστατικά των φωσφορικών κρυστάλλων. Από αυτά ο νεμπρεγίτης είναι ένα δυσεύρετο κρυσταλλικό συστατικό των ουρόλιθων, ενώ ο στρουβίτης βρίσκεται κυρίως στα ούρα. Ο στρουβίτης είναι επίσης γνωστός ως κρύσταλλος μόλυνσης, επειδή σχηματίζεται λόγω λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος με ουρεολιθικούς μικροοργανισμούς σε ανθρώπους και ζώα. Αναφέρονται μια σειρά ορθορομβικών κρυστάλλων στρουβίτη (MM 'με M = Mg, Zn, Cd και M' = K, Ti, NH_4, Rb) λόγω της βιοϊατρικής τους σημασίας. Μία από τις ανάλογες ενώσεις του στρουβίτη είναι το εξαϋδρικό φωσφορικό κάλιο μαγνήσιο ($KMg\text{-}PO_4 \cdot 6H_2O$), γνωστό ως κρύσταλλος στρουβίτη-k, το οποίο έχει εγκριθεί ως νέο ανόργανο φωσφορικό ορυκτό. Οι κρύσταλλοι στρουβίτη-k βρίσκονται σε φυσικά ορυκτά καθώς και σε ουρόλιθους (Suryawanshi et al. 2014).

Σε ενήλικες, η συνηθέστερη σύνθεση λίθων της ουροδόχου κύστης είναι το ουρικό οξύ, το οποίο αντιπροσωπεύει περίπου το 50% των περιπτώσεων. Άλλες χημικές ουσίες που σχηματίζουν λίθους της ουροδόχου κύστης περιλαμβάνουν οξαλικό ασβέστιο, φωσφορικό ασβέστιο, ουρικό αμμώνιο, κυστίνη και φωσφορικό ασβέστιο-αμμώνιο-μαγνήσιο (Leslie et al. 2019). Στα παιδιά, οι πιο συνηθισμένοι τύποι λίθων της ουροδόχου κύστης είναι το οξαλικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο και ενδεχομένως το ουρικό αμμώνιο (Leslie et al. 2019). Χαρακτηριστικό παράδειγμα λίθων των ουροφόρων σωλήνων αποτελούν οι λίθοι του Jackstone, που σχεδόν πάντα συνίστανται από διένυδρο οξαλικό ασβέστιο ($CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Διαθέτουν ένα συνεκτικό κεντρικό πυρήνα και ακτινωτές δομές στην περιφέρεια. Είναι συνήθως ανοικτού καστανού χρώματος και υπάρχουν σκοτεινότερα τμήματα (Σχ. 1.1). Συνήθως βρίσκονται στην ουροδόχο κύστη και σπάνια στην άνω ουροφόρο οδό. (Singh, Tiwari & Goyal 2011).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Σχήμα 1.1. Μετεγχειρητική εικόνα που δείχνει τον ανακτημένο λίθο του Jackstone (Singh et al. 2011)

Σε μια μελέτη βρέθηκε μεταξύ 8854 διαδοχικών ασθενών που είχαν αναλυθεί οι νεφρικοί λίθοι, ότι το 79,0% ήταν από άλατα ασβεστίου (οξαλικό και φωσφορικό), ακολουθούμενο από ουρικό οξύ ($C_5H_4N_4O_3$) σε ποσοστό 16,5%, άλατα ασβεστίου σε 2,0%, άλλα άλατα σε 1,9% και κυστίνη σε 0,6%. Στη μελέτη τους οι λίθοι είχαν χαμηλότερη συγκέντρωση ασβεστίου από το 93,8% που βρέθηκαν από τους Jing et al. (2010) σε 625 πέτρες που αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπέρυθρων κατά Fourier (FTIR), και επίσης χαμηλότερη από τη σύνθεση 90% των αλάτων ασβεστίου. Το ποσοστό ήταν παρόμοιο με αυτά που βρέθηκαν σε δύο σειρές με περισσότερους από 10.000 σπουδαστές. Έτσι, τα αποτελέσματά τους επιβεβαιώνουν την υψηλή συχνότητα των αλάτων ασβεστίου ως κύρια σύνθεση των νεφρικών λίθων (Spivacow et al. 2016).

Σχετικά με τη σύσταση μιας άλλης κατηγορίας λίθων, των χολικών, αυτή είναι αρκετά διαφορετική από τις προαναφερθείσες. Αυτού του είδους οι λίθοι ταξινομούνται σε ποικίλες κατηγορίες ανάλογα με το ποσοστό της χοληστερόλης. Έτσι υπάρχουν οι λίθοι χοληστερόλης με ποσοστό χοληστερόλης ≥70%, οι λίθοι χρωστικής ουσίας (περιεκτικότητα χοληστερόλης ≤30%) και οι μικτοί λίθοι (30% ≤ περιεκτικότητα σε χοληστερόλη ≤70%) (Angwafo, Takongmo & Griffith 2004).

Όσον αφορά τους λίθους του προστάτη, υπάρχουν λίγες μελέτες και επομένως ανεπαρκή δεδομένα σχετικά με τα συστατικά των λίθων στον προστάτη. Οι Sfanos et al. (2009) έδειξαν ότι το φωσφορικό ασβέστιο αντιπροσώπευε το 82,6% των λίθων του προστάτη. Το φωσφορικό ασβέστιο αντιπροσώπευε 8,7%, το μονοϋδρικό οξαλικό ασβέστιο αντιστοιχούσε στο 4,4%,

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ενώ τα μεικτά σκευάσματα φωσφορικού ασβέστιού και οξαλικού ασβεστίου αντιστοιχούσαν σε 4,4%. Οι Dessombz et al. (2004) ανέφεραν ότι ένας συνδυασμός φωσφορικού ασβεστίου, και φωσφορικού ανθρακικού ασβεστίου ήταν η πλέον άφθονη σύνθεση που βρέθηκε σε 23 προστατικούς λίθους (Kodaka et al. 2008).

Η χημική σύνθεση των πρωτογενών εντερόλιθων ποικίλλει ανάλογα με τη θέση του σχηματισμού τους, το μήκος της μετανάστευσης στο έντερο και, τέλος, τη θέση του τόπου της πρόσκρουσης. Υπάρχουν διάφορα άλατα ασβεστίου, όπως οξαλικό ασβέστιο, φωσφορικό ασβέστιο, ανθρακικό ασβέστιο και θειικό ασβέστιο, με τη σειρά της μείωσης της συχνότητας εμφάνισης. Επίσης, αναφέρθηκαν λίθοι διένυδρου ασβεστίου και ουρικού οξέος. Η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και ουδέτερα λίπη κυμαίνεται από 9,6% εγγύς έως 0,6% περιφερικά. Από την άλλη πλευρά, η σύνθεση αλάτων ασβεστίου των εντερόλιθων αυξάνει αναλογικά με τη θέση τους στο απομακρυσμένο λεπτό έντερο. Ενώ οι εντερόλιθοι που περιέχουν ασβέστιο δεν εμφανίζονται στο εγγύς έντερο, η συγκέντρωσή τους αγγίζει το 85% στο απομακρυσμένο τμήμα του οργάνου (Gurvits & Lan 2014).

1.2.3. Δομή βιοορυκτών

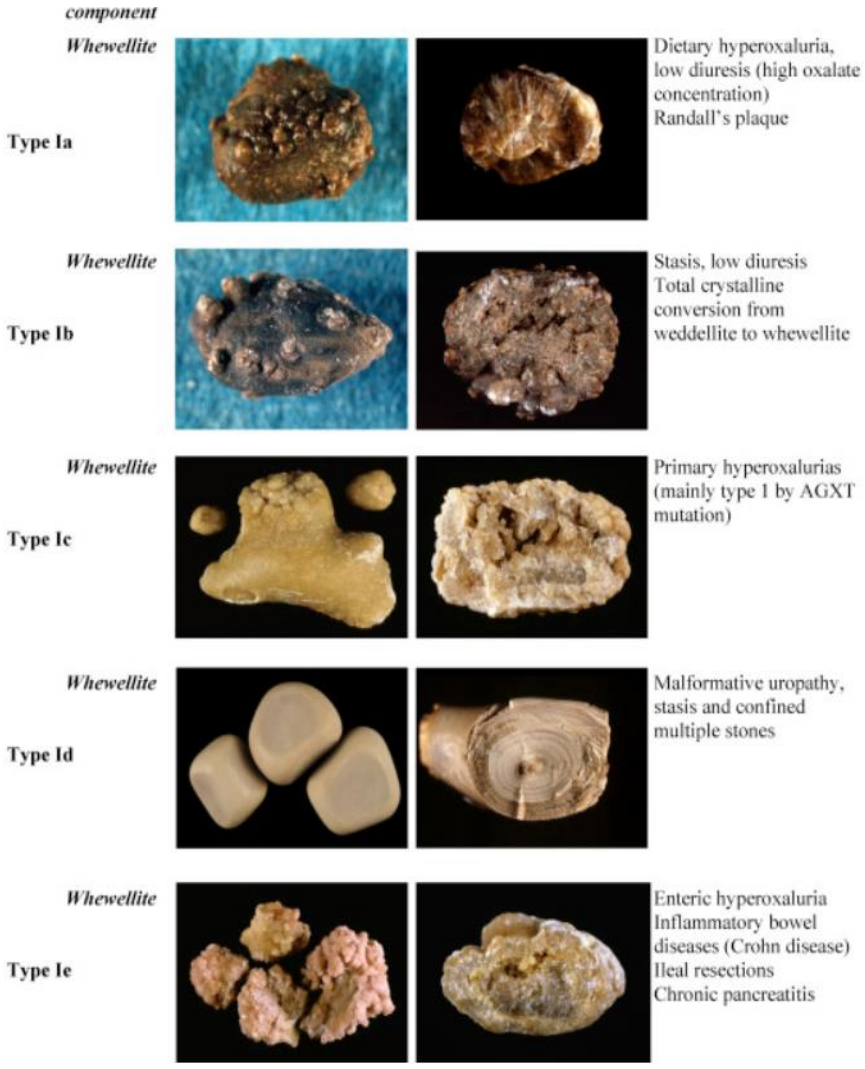
Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα, είναι περιορισμένος ο αριθμός των βιοορυκτών που έχει καθοριστεί η πλήρης δομή τους. Σε καμία περίπτωση δεν μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τη δομή ως κανονική, καθότι σε κάθε ασθενή διαφέρει και έχει ακανόνιστο σχήμα. Η δομή εξαρτάται και από το μηχανισμό σχηματισμού. Ο μηχανισμός σχηματισμού λίθων περιλαμβάνει πυρήνωση κρυστάλλων με συστατικά που διασπώνται εύκολα, ανάπτυξη ή συσσωμάτωση αυτών σε μέγεθος που μπορεί να αλληλεπιδράσει με κάποια εσωτερική δομή, συγκράτηση τους στο σύστημα συλλογής και περαιτέρω συσσωμάτωση και / ή δευτερογενής πυρήνωση για να σχηματιστεί η κλινική πέτρα.

Από έρευνες που έχουν γίνει τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι λίθοι στους νεφρούς αποτελούνται από έναν πυρήνα με ένα ομόκεντρο στρώμα και ένα στρώμα αποτελούμενο από ραβδόμορφους κρυστάλλους μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου (whewellite = $CaC_2O_4 \cdot H_2O$) (Σχ. 1.2). Στη μελέτη των Giannossi et al. (2009) ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην αναγνώριση της θέσης του πυρήνα, που δεν βρίσκεται στο κέντρο και αποτελείται κυρίως από οργανικό υλικό και μικρούς κρυστάλλους βεβελλίτη (whewellite). Λόγω της σύνθεσης, της καλής εσωτερικής τους δομής καθώς και της εμφάνισης ενός πυρήνα μετατοπισμένου από το κέντρο, τέτοιες πέτρες στους νεφρούς μπορούν να ταξινομηθούν ως θηλώδη (papillary) ορυκτά τύπου

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

βεβελλίτη. Ο σχηματισμός αυτού του είδους πυρήνα αντιπροσωπεύει το πρώτο και ίσως το σημαντικότερο βήμα στην ανάπτυξη του ορυκτού βεβελλίτη και επιπλέον παρέχει πληροφορίες για μια σαφώς διακριτή θέση προσκόλλησης στο τοίχωμα των νεφρών. Αυτός ο τύπος πυρήνα μπορεί να σχηματιστεί μόνο σε θέσεις με αλλοιωμένο (κατεστραμμένο ή ελαφρώς τραυματισμένο) επιθήλιο. Τα κύτταρα του κατεστραμμένου επιθηλίου τείνουν να συσσωρεύουν ασβέστιο, δημιουργώντας έτσι ευνοϊκές συνθήκες για τον περαιτέρω σχηματισμό κρυστάλλων βεβελλίτη στους νεφρούς (Giannossi et al. 2009).



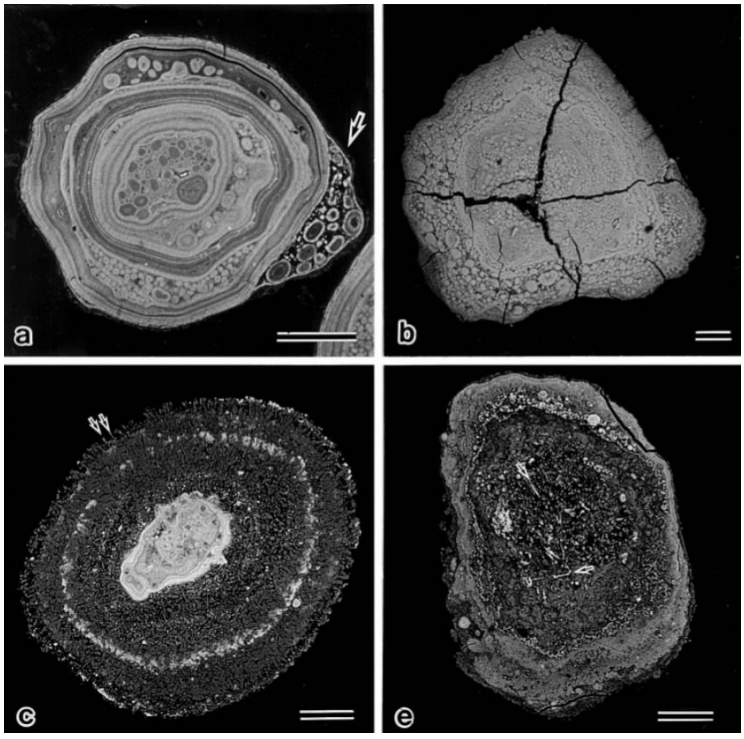
Σχήμα 1.2. Δομές κάποιων τύπων ουρόλιθων (Daudon et al. 2016).

Όσον αφορά τις δομές κρυστάλλων προστάτη έχουν αναλυθεί και εξεταστεί από τους Kodaka et al. (2008) και έχουν ταξινομηθεί στους τύπους (I-IV). Ο τύπος I έχει λίγο ακανόνιστο σχήμα και αποτελείται από πολλαπλές συγκεντρικές δομές (confetto shapes), όπου ανά διαστήματα εμφανίζονται σφαιρικοί (ή βολβοειδείς) σχηματισμοί. Ο τύπος II έχει ακανόνιστο σχήμα και επίσης αποτελείται από ένα συνεκτικό πυρήνα με σφαιρικές δομές προς την περιφέρεια. Ο τύπος III είναι σπανιότερος, έχει ωοειδές σχήμα και εμφανίζει βελονοειδείς

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

μορφές προς την περιφέρεια. Επιπλέον συναντώνται κάποιες συγκεντρικές ζώνες γύρω από τον πυρήνα, ο οποίος είναι ασβεστοποιημένος. Ο τύπος IV είναι εξίσου σπάνιος, έχει ακανόνιστο προς ωοειδές σχήμα. Ο πυρήνας του είναι κοκκώδης με λίγες πρισματικές μορφές και με μεγέθυνση εντοπίστηκαν κυβικές δομές, ενώ η περιφέρεια είναι πιο συμπαγής. Το ανόργανο υλικό το οποίο αποτελούνται οι πρωτογενείς λίθοι προστάτη διακρίνεται σε τρεις τύπους (HA: τύπος υδροξυαπατίτη, WH: τύπος γουιτλοκίτη (whitlockite) και CX: τύπου οξαλικού ασβεστίου). Ο τύπος HA εμφανίζει εναποθέσεις ομόκεντρων δομών που είναι συνεκτικές και κοκκώδεις. Ο τύπος WH εμφανίζει εναποθέσεις μικρών εξαεδρικών δομών, οι οποίες σπανίως βρίσκονταν στους πυρήνες σαν μικρές κυβικές δομές και περιστασιακά μεταξύ των λίθων τύπου I και II. Ο τύπος CX δείχνει εναποθέσεις δομών που είναι βελονοειδείς. Στις μικρογραφίες SEM των τύπων HA και WH, βρέθηκαν μεγάλες ποσότητες Ca και P με μικρές ποσότητες S (στον τύπο HA) και Mg (στον τύπο WH). Στο σχήμα 1.3 φαίνονται οι δομές των λίθων προστάτη που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 1.3. Δομές λίθων προστάτη. Οι λίθοι a (τύπος I), b (τύπος II), c (τύπος III) και e (τύπος IV) διακρίνονται στις τέσσερις ομάδες (I-IV) ανάλογα με τη δομή τους. Ο λίθος a έχει ασβεστοποιημένες σφαιρικές δομές, προσκολλημένες ανά διαστήματα στην περιφέρεια του. Τα μικρά βέλη στους λίθους c και e δείχνουν βελονοειδείς δομές. (Kodaka et al. 2008).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Σχετικά με τους εντερόλιθους, μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος και αριθμό, καθώς κυμαίνονται από μερικά χιλιοστά έως 10 cm σε μεγαλύτερη διάσταση. Μπορούν να εμφανιστούν ως μια ενιαία πέτρα, ως μια συσσωμάτωση ενός συμπαγούς υλικού ή σε δεκάδες διασπορές σε όλο το έντερο.

Οι εντερόλιθοι είναι κλασικά στρογγυλοί, ωοειδείς, δισκοειδείς ή πολύπλευροι, μπορεί να φαίνονται τριγωνικοί ή ορθογώνιοι και ένας μικρός αριθμός λίθων ενδέχεται να έχει σχήμα βελόνας ή πιθανώς να σχετίζεται με τον αρχικό "πυρήνα" του λίθου, την προέλευσή του και τη διαδρομή "μετανάστευσης". Τέλος, το μέγεθος και η χημική σύνθεση ενός εντερόλιθου μπορεί να επηρεάσει το βάρος του, με συμπαγείς ωοειδείς λίθους που ενδεχομένως φθάνουν κάτω από 100 gr (Gurvits & Lan 2014).

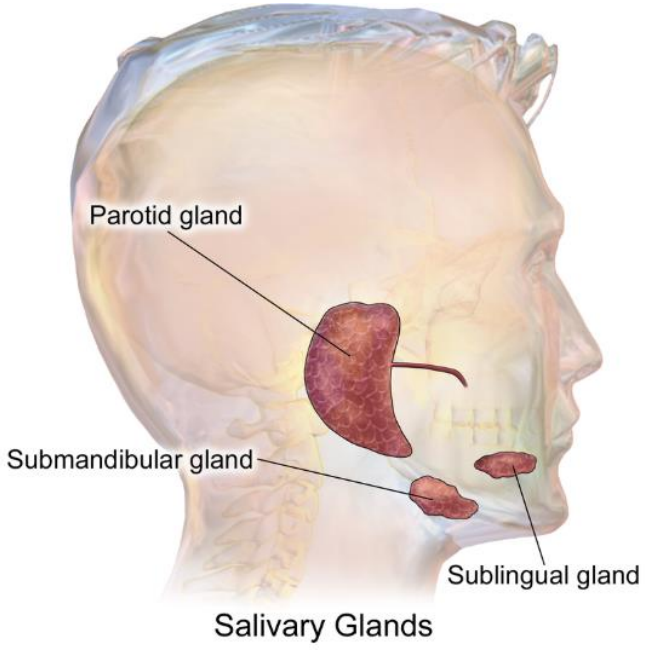
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

2. ΣΙΑΛΟΛΙΘΟΙ

Οι σιαλόλιθοι είναι ασβεστοποιημένες μάζες που αναπτύσσονται στο ενδογλωσσικό ή εξωαγγειακό σύστημα αγωγών των σιελογόνων αδένων. Η σιαλολιθίαση συνιστά περισσότερο από το 50% των ασθενειών που σχετίζονται με μεγάλους σιελογόνους αδένες και είναι η συνηθέστερη αιτία των οξείων και χρόνιων λοιμώξεων. Συχνά συνοδεύεται από περιόδους υποτροπής πόνου και πρήξιμο στον εμπλεκόμενο σιελογόνο αδένα. Ο πόνος και το πρήξιμο επέρχονται κατά κύριο λόγο με τη μάσηση. Επειδή είναι συνήθως συμπτωματικοί, οι ασθενείς αναζητούν ιατρική φροντίδα πολύ πριν καταστούν μεγάλοι (Leung et al. 1999). Ο επιπολασμός στους άνδρες είναι διπλάσιος από ότι στις γυναίκες. Η εμφάνιση της σιαλολιθίασης έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, από 15 περιπτώσεις / εκατομμύριο / έτος έως 60 περιπτώσεις / εκατομμύριο / έτος. Ωστόσο, η ακριβής αιτία της σιαλολιθίασης παραμένει ακόμη και σήμερα ασαφής (Kraaij et al. 2018).

Οι σιαλόλιθοι εμφανίζονται κυρίως στους υπογνάθιους αδένες (80-90%), σε μικρότερο ποσοστό (5-20%) στον παρωτιδικό αδένα και σπανιότερα στον υπογλώσσιο αδένα ή σε μικρούς σιελογόνους αδένες (Σχ. 2.1). Οι δευτερεύοντες αδένες σπάνια εμπλέκονται. Οι λίθοι είναι πιο πιθανοί στους δευτερεύοντες αδένες να εμφανιστούν στο στοματικό βλεννογόνο και στον ανώτερο βλεννογόνο των δοντιών. Ταξινομούνται περαιτέρω ως πρόσθιοι ή οπίσθιοι σιαλόλιθοι σε σχέση με μια φανταστική εγκάρσια γραμμή μεταξύ των πρώτων μοριακών δοντιών της κάτω γνάθου.



Σχήμα 2.1. Οι σιελογόνοι αδένες του ανθρώπου. Ο υπογνάθιος (submandibular), υπογλώσσιος (sublingual) και παρωτιδικός αδένας (parotid gland) (Blaus 2014).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Οι σιαλόλιθοι μπορεί να εμφανίζονται σε συμβατικές ακτινογραφίες ή να μην εμφανίζονται σε ακτινογραφίες (αν και ορισμένες από τις επιδράσεις τους στον αδένα μπορεί να είναι ακόμα ορατές). Μπορούν επίσης να είναι συμπτωματικοί ή ασυμπτωματικοί, ανάλογα με το αν προκαλούν προβλήματα ή όχι.

Πολλές θεωρίες έχουν οριστεί για να εξηγήσουν το σχηματισμό σιαλόλιθων, όπως ασβεστοποίηση γύρω από ξένα σώματα, απολεπισμένα επιθηλιακά κύτταρα και παρουσία μικροοργανισμών στον αγωγό. Η γένεση των λίθων βρίσκεται στη συγγενή στασιμότητα του πλούσιου σε ασβέστιο σάλιου. Εμφανίζονται ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης αλάτων ασβεστίου γύρω από έναν αρχικό οργανικό πυρήνα που αποτελείται από αλλοιωμένες βλεννίνες, βακτήρια και αποκομμένα επιθηλιακά κύτταρα. Οι Harrison et al. (1997) ανέφεραν ότι ο σχηματισμός σιαλολιθικών πυρήνων στους υπογνάθιους αδένες είναι δευτερεύον σύμπτωμα της σιαναδενίτιδας και σχετίζεται με τη διάρκεια των συμπτωμάτων. Προηγούμενες μελέτες SEM σε σιαλόλιθους έχουν περιγράψει την ανάπτυξη και το σχηματισμό πυρήνα από οργανική ύλη και μικροοργανισμούς

Υπάρχουν παράγοντες κινδύνου που έχουν συσχετισθεί με την εμφάνιση σιαλόλιθων. Οι παράγοντες που εμπλέκονται στον σχηματισμό σιαλόλιθων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες:

- κατακράτηση σάλιου λόγω μορφοανατομικών παραγόντων (στένωση του σιελογόνου αγωγού, σαλπιγγική εκτροπή κλπ.)
- συντελεστές σύνθεσης σάλιου (υψηλή συγκέντρωση αλάτων)

Το κάπνισμα έχει προταθεί ως πιθανή αιτία φλεγμονής του σιελικού αγωγού που οδηγεί σε σιαλολιθίαση. Επιπροσθέτως, το κάπνισμα έχει αποδειχθεί προηγουμένως ότι επηρεάζει δυσμενώς την κυτταροτοξική δράση του σάλιου και τη μείωση της σιαλικής αμυλάσης. Εάν το κάπνισμα προκαλεί μείωση του αντιμικροβιακού δυναμικού στο σάλιο, αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε μικρόβια μέσα στο στόμα που μπορεί να παρέχουν το υπόστρωμα για σχηματισμό σιαλόλιθων. Επίσης, φάρμακα όπως τα διουρητικά που μειώνουν τον όγκο του ενδοαγγειακού και του εξωαγγειακού υγρού μπορεί να προκαλέσουν μείωση στη ροή του σάλιου. Στον πληθυσμό σε μια μελέτη, το 20% των ασθενών λάμβαναν μια μορφή διουρητικής φαρμακευτικής αγωγής. Αυτό αντιπροσωπεύει ένα ποσοστό περισσότερο από δύο φορές το ποσοστό χρήσης διουρητικών στο γενικό πληθυσμό (Huoh & Eisele 2011). Επιπλέον, το τοπικό τραύμα, η ακτινοθεραπεία κεφαλής και τραχήλου, η ηλικία και η νεφρική δυσλειτουργία μπορεί επίσης να προδιαθέσουν τους ασθενείς στον σχηματισμό σιαλόλιθων.

Υπάρχουν κάποια συμπτώματα που προκαλούνται από την ύπαρξη των σιαλόλιθων. Σε αυτά περιλαμβάνονται το ξερό στόμα, η δυσκολία στην κατάποση, η δυσκολία στο άνοιγμα

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

του στόματος, η ερυθρότητα στην περιοχή του αγωγού, η κακή γεύση στο στόμα και ο πυρετός. Να αναφερθεί βέβαια ότι ο πυρετός εμφανίζεται μόνο όταν οι αγωγοί μολυνθούν λόγω της συσσώρευσης σάλιου.

Η πιο επεμβατική θεραπεία είναι η χειρουργική αφαίρεση. Ένας στοματολόγος - γναθοχειρούργος μπορεί να φτάσει με σωληνάριο στον αγωγό για να απομακρύνει την πέτρα. Ένας χειρούργος μπορεί να κάνει μια μικρή τομή κοντά στην πέτρα για να την αφαιρέσει. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν οι πέτρες επανεμφανίζονται συνεχώς, ο σιελογόνος αγωγός αφαιρείται τελείως. Βέβαια σε όλες τις περιπτώσεις απαιτείται υποστήριξη της θεραπείας για να αποφευχθεί η μόλυνση, ενώ όταν ο λίθος είναι ακόμη στον αγωγό, μερικές φορές χρησιμοποιούνται αντιβιοτικά (Bhansali & Sarrami 2016).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

2.1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Σε γενικές γραμμές, οι σιαλόλιθοι συνίστανται από οργανικό και ανόργανο υλικό. Αποτελούνται από ένα κεντρικό πυρήνα, περιμετρικά του οποίου αποτίθενται στρώσεις που έχουν ως κύριο συστατικό το φωσφορικό ασβέστιο. Οι σιαλόλιθοι του σιελογόνου αδένα συντίθενται κυρίως από στοιχεία που περιλαμβάνουν Ca, P και μικρές ποσότητες Mg, Na, Cl, Si, Fe και K. Μελέτες κρυστάλλων σε κύστες των σιελογόνων αγωγών και στον μικρό σιελογόνο αδένα έχουν δείξει ότι ένα από τα κύρια συστατικά τους είναι οι ενώσεις θείου (Riesco et al. 1999).

Η ιστορία της μελέτης της χημικής τους σύστασης είναι πολύ παλιά. Από τις αρχές του δέκατου ένατου αιώνα, έχουν αναλυθεί οι σιαλόλιθοι ως προς τα χημικά τους συστατικά. Από το 1935, όταν μελετήθηκε ο πρώτος σιαλόλιθος από τους Glock και Murray, βρέθηκε ότι η χημική του σύσταση εξαρτάται από τη σύνθεση του σάλιου και την επίδραση των βλεννών. Στη σχετική έρευνά τους χρησιμοποίησαν ποσοτικές χημικές αναλύσεις για ασβέστιο, φωσφόρο και μαγνήσιο, σε συνδυασμό με φασματογραφική ανάλυση. Ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου ήταν αρκετά παρόμοιος με την αναλογία που βρέθηκε πειραματικά για το φωσφορικό τριασβέστιο. Η ανάλυση με χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έδειξε ότι το κύριο άλας φωσφορικού ασβεστίου ήταν υδροξυαπατίτης $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Άλλες αναλύσεις έδειξαν την παρουσία ανθρακικής CO_3 ομάδας, σε ποσοστό λιγότερο από 2%. Πιο συγκεκριμένα, ο υδροξυαπατίτης μπορεί να φιλοξενήσει στο μόριό του την CO_3 ομάδα σε δύο θέσεις: είτε να γίνει αντικατάσταση του υδροξυλίου $(OH)^-$, όπου προκύπτει ο τύπος Α ανθρακικού υδροξυαπατίτη (α CO_3 –HAp) ή να γίνει αντικατάσταση της φωσφορικής ομάδας $(PO_4)^{3-}$ και να σχηματιστεί ο τύπος Β ανθρακικού υδροξυαπατίτη (β CO_3 –HAp), ο οποίος συνήθως κυριαρχεί έναντι του Α τύπου (Vallet-Regí et al. 2008, Liu et al. 2013). Συνεπώς, η παρουσία της CO_3 ομάδας υποδηλώνει ότι υπάρχει και άλλος τύπος απατίτη και όχι καθαρός υδροξυαπατίτης.

Στη συνέχεια, η τυπική μορφολογία των σιαλόλιθων περιγράφηκε ως ένας αρκετά στρογγυλός πυρήνας, που περιβάλλεται από λεπτά στρώματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από βλεννίνη, πρωτεΐνες και ανόργανα συστατικά. Οι διαφορετικές οργανικές στιβάδες αποτελούνται από υδατάνθρακες, πρωτεϊνικά σύμπλοκα ως βλεννίνες που σχετίζονται με άλλες πρωτεΐνες. Στους λίθους, οι γλυκοπρωτεΐνες μπορεί να αντιπροσωπεύουν το 65% των οργανικών υλικών. Άλλες πρωτεΐνες γενικά που βρέθηκαν προέρχονταν από βακτήρια και εξειδικευμένες χημικές αντιδράσεις.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

Ο σχηματισμός αλάτων προκαλείται από τη συσσώρευση ασβεστίου και την αύξηση του pH, η οποία στη συνέχεια μειώνει τη διαλυτότητα του φωσφορικού ασβεστίου στο σάλιο. Οι σιαλόλιθοι αποτελούνται από ένα ετερογενές μίγμα διαφορετικών φωσφορικών αλάτων του ασβεστίου, κυρίως απατίτη, που είναι και το πιο συχνό συστατικό που υπάρχει σε αυτούς. Το οργανικό υλικό, μπορεί να αποτελείται από κυτταρικά θραύσματα, βλέννα, βακτήρια, γλυκοπρωτεΐνες, λιπίδια και πολυσακχαρίτες. Οι Osuoji και Rowland (2005) ανέφεραν σάκχαρα και πρωτεΐνη πλούσια σε γλυκίνη, αλανίνη, γλουταμικό και ασπαρτικό, αλλά χωρίς κολλαγόνο και κερατίνη. Πιστεύεται ότι το οργανικό υλικό χρησιμεύει ως κορμός για το σχηματισμό πυρήνα και ανάπτυξη των προαναφερθέντων αλάτων ασβεστίου (Li et al. 2016).

Η οργανική φάση των υποαδένιων σιαλόλιθων μπορεί να περιέχει περίπου 10% λιπίδια κατά βάρος. Με βάση την περιεκτικότητα και τη σύνθεση των λιπιδίων έχει προταθεί ότι τα πρωτεολιπίδια, και τα σύμπλοκα ασβεστίου με όξινα φωσφολιπίδια, πιθανώς συστατικά προερχόμενα από τους σιελογόνους αδένες, διαδραματίζουν έναν καταλυτικό ρόλο στη διαδικασία της δημιουργίας σιαλόλιθων. Η υψηλή περιεκτικότητα του σάλιου σε ασβέστιο, χαμηλή συγκέντρωση μαγνησίου συσχετίζονται με την τάση προς την σιαλολιθίαση, όχι το pH και το κιτρικό οξύ (Li et al. 2016).

Επιπλέον, οι σιαλόλιθοι περιέχουν υψηλές αναλογίες πρωτεϊνών του σιελογόνου που τυπώνονται από τη σταθερίνη. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πλούσιες σε προλίνη πρωτεΐνες σάλιου σε απατιτικούς σιαλόλιθους παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς ορισμένες από αυτές λειτουργούν ως αναστολείς κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου (Li et al. 2016). Επίσης, τα ξένα σώματα μπορούν να μεταναστεύσουν από τη στοματική κοιλότητα στον σιελογόνο αδένα και να λειτουργήσουν ως ένας πυρήνας για τον περαιτέρω σχηματισμό λίθων.

Σε μια μελέτη των Rakesh et al. (2014), βρέθηκε ότι τα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνουν τον απατίτη $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, γουιτλοκίτη $Ca_3(PO_4)_2$, και μπρουσίτη (brushite) $CaHPO_4\ 2H_2O$. Σε μια άλλη μελέτη από τους Faklaris et al. (2013), 20 από τους 22 (90%) σιαλόλιθους βρέθηκαν να αποτελούνται από ανθρακικό απατίτη.

Στις υπόλοιπες 2 περιπτώσεις (9%), βρέθηκε ότι το οργανικό υλικό αποτελεί την κύρια μάζα των λίθων με τον ανθρακικό απατίτη να βρίσκεται σε μικρότερο ποσοστό. Αυτό είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που ανέφεραν οι Grases et al. (2003), όπου 18 από τους 21 (86%) σιαλόλιθους που εξετάστηκαν, αποτελούνται κυρίως από υδροξυαπατίτη και οι υπόλοιποι 3 (14%) από οργανικό υλικό. Η ύπαρξη απατίτη σε σιαλόλιθους τεκμηριώνεται επίσης και από άλλους ερευνητές. Οι Kasaboğlu et al. (2004), για παράδειγμα, εξέτασαν 6 υπογνάθιους σιαλόλιθους και τους βρήκαν όλους να αποτελούνται από υδροξυαπατίτη που έχει ίχνη Mg, Na, Cl, Si, Fe και K. Οι Burstein et al. (1979) έδειξαν με περίθλαση ακτίνων X

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

και χημική ανάλυση ότι σε 32 από τις 38 (85%) ανθρώπινες υπογνάθιες πέτρες, ο υδροξυαπατίτης και ο γουιτλοκίτης ($Ca_9Mg(PO_4)_6(HPO_4)$) ήταν οι συχνότερα παρατηρούμενες φάσεις, ενώ το φωσφορικό οκτα-ασβέστιο σπάνια υπήρχε (Faklaris et al. 2013).

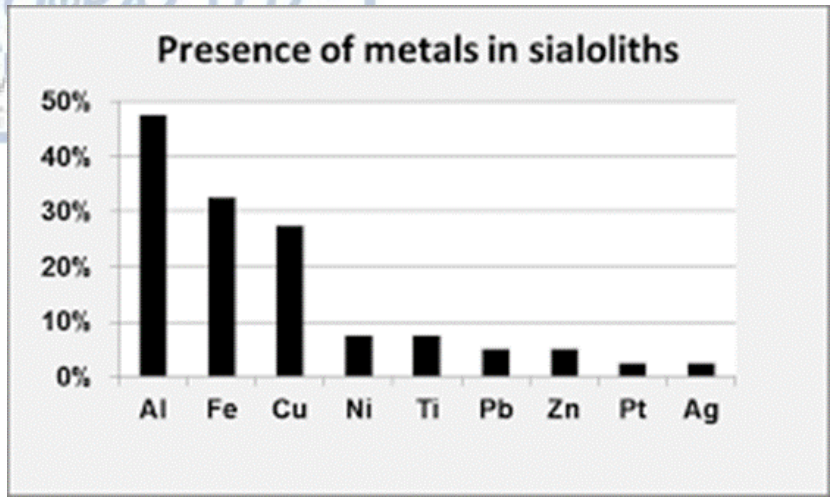
Οι Sabot et al. (2012) βασίστηκαν σε 74 σιαλόλιθους, και με φασματοσκοπική μελέτη μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR, infrared) κατέδειξαν ότι ο υδροξυαπατίτης δεν είναι το κύριο συστατικό, αλλά εμφανίζονται άλλες ασβεστοφωσφορικές φάσεις, μεταξύ αυτών το άμορφο ανθρακικό φωσφορικό ασβέστιο, ο ανθρακικός απατίτης, ο μπρουσίτης και ο γουιτλοκίτης. Το εσωτερικό μέρος των σιαλόλιθων είναι λεπτές ενστρώσεις από απατίτες και πρωτεΐνες, όπως η λευκωματίνη (albumin). Βρέθηκαν επίσης ινώδεις πρωτεΐνες, όπως οι βλεννίνες, σε σχετική αφθονία. Περισσότερο από 60% οι σιαλόλιθοι περιέχουν τέτοιες πρωτεΐνες, και ορισμένα δείγματα μπορεί να είχαν και 95% (Sabot et al. 2012). Συνεπώς, το ποσοστό σε οργανικό υλικό είναι τόσο αυξημένο, διότι οι βλεννίνες είναι ανθεκτικές πρωτεΐνες, οι οποίες δεν διασπώνται εύκολα.

Σε μια μελέτη από τους Kasaboğlu et al. (2004), οι σιαλόλιθοι που εξετάστηκαν και προερχόταν από τον υπογνάθιο σιελογόνο αδένα περιείχαν κυρίως Ca και P σε όλες τις επιφάνειες. Ωστόσο, βρέθηκαν στις εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες των σιαλόλιθων μικρές ποσότητες από Na, Mg, Cl, Si, Fe και K, σε υψηλότερη συγκέντρωση από ότι στα κέντρα των λίθων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι εξωτερικές επιφάνειες δεν εμφανίζουν κανονική κρυσταλλική δομή όπως στο κέντρο. Κοκκώδεις, ακανόνιστοι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη στους υπογνάθιους αδένες περιέχουν ιχνοστοιχεία όπως Al, Si, Mg, Na, Cl, K και Fe, αλλά δεν περιέχουν Ca ή P (Kasaboğlu et al. 2004).

Σε υπογνάθιους σιαλόλιθους βρέθηκε ότι σχεδόν το 70% περιέχει ουσίες που σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι επιβλαβείς για το ανθρώπινο σώμα όπως Al, Fe, Cu, Ni, Pb, Ti και Zn. Ορισμένα μέταλλα βρέθηκαν ως νανοσωματίδια, τα οποία υποδηλώνουν την αρνητική επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον και την ανθρώπινη ζωή. Στο σχήμα 2.2 δίνεται η παρουσία μετάλλων σε σιαλόλιθους σιελογόνων αδένων.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 2.2. Παρουσία μετάλλων και ιχνοστοιχείων σε σιαλόλιθους.

Πρόσφατα στο σχηματισμό και στη σύσταση των σιαλόλιθων φαίνεται να συμμετέχουν τα νανοβακτηρίδια. Τα νανοβακτηρίδια ή αλλιώς τα νανοσωματίδια ασβεστοποίησης (CNPs = calcifying nanoparticles), συμβάλλουν στην παθολογική ασβεστοποίηση στο ανθρώπινο σώμα, συμπεριλαμβανομένων ασθενειών όπως πέτρες οδοντικού πολφού (dental pulp stones), πέτρες σιελογόνων αδένων, πέτρες στους νεφρούς. Τα νανοσωματίδια ασβεστοποίησης είναι τα πρώτα σωματίδια που περιέχουν ασβεστοφωσφορικά ορυκτά που έχουν απομονωθεί από το ανθρώπινο αίμα και έχουν ανιχνευθεί σε πολλές ασθένειες που σχετίζονται με παθολογική ασβεστοποίηση. Όταν τα νανοβακτήρια δεχτούν χημική ή περιβαλλοντική επίθεση εκκρίνουν ένα ασβεστοποιημένο βιοϋμένιο (biofilm) το οποίο είναι ισχυρή ενδοτοξίνη και αιτία φλεγμονής και οιδήματος. Με άλλα λόγια, το σώμα μας αντιδρά επιθετικά στην παρουσία αυτού του βιοϋμενίου με οίδημα και ερεθισμό, με απελευθέρωση κυτοκινών, ιντερλευκινών, λευκοκυττάρων, μαστοκυττάρων και κολλαγενάσης. Όταν τα νανοβακτήρια βρίσκονται σε μια περιορισμένη περιοχή, προκαλούν χρόνια φλεγμονή και οίδημα και αποτελούν τη βάση για το σχηματισμό των λίθων (Aleksova, 2015).

Μελέτες της σύστασης αποκαλύπτουν τις διαφορές μεταξύ παρωτιδικών και υπογνάθιων λίθων. Σε σχέση με τη σύνθεση των παρωτιδικών λίθων, στη μελέτη που διεξήχθη από τους Slomiany et al. αναφέρθηκε ένα συνολικό λιπιδικό συστατικό της τάξης του 8,5% και ένα ανόργανο συστατικό 20,2%. Ωστόσο δεν έχουν γίνει περαιτέρω μελέτες που να αφορούν την αναλυτική χημική σύσταση και τη δομή αυτή της κατηγορίας των λίθων. Γενικά, έχει βρεθεί ότι περίπου το 20% των σιαλόλιθων των υπογνάθιων αδένων και το 40% των παρωτίδων ραδιοαίρετοι, δεν ανιχνεύονται σε ακτινογραφίες, εξαιτίας του χαμηλού ανόργανου συστατικού της έκκρισης, ειδικά στην περίπτωση των παρωτιδικών θρόμβων.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

2.2. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΣΙΑΛΟΛΙΘΩΝ

Όσον αφορά τη μορφολογία των σιαλόλιθων, δεν είναι σταθερή αλλά ποικίλει ανάλογα με τον ασθενή. Γενικά, οι σιαλόλιθοι που βρίσκονται στον αγωγό είναι συνήθως επιμήκεις, ενώ εκείνοι που βρίσκονται στον αδένα ή στο χιτώνα τείνουν να είναι στρογγυλοί ή ωοειδείς (Σχ. 2.3). Το μέγεθος των σιαλόλιθων μπορεί να κυμαίνεται από <1 mm έως μερικά cm σε μεγαλύτερη διάμετρο. Οι περισσότεροι λίθοι (88%) έχουν μέγεθος <10 mm, ενώ μόνο το 7,6% είναι μεγαλύτερο από 15 mm.

Σχήμα 2.3. Σιαλόλιθος σιελογόνου αγωγού (Aleksova 2015).

Οι γιγάντιοι σιαλόλιθοι (άνω των 3,5 cm) έχουν αναφερθεί περιστασιακά. Σε μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας από τους Ledesma-Montes et al. (2002) βρέθηκαν μόνο 16 αναφερόμενες περιπτώσεις σιαλόλιθων με μέγεθος 3,5 cm ή μεγαλύτερο. Οι γιγάντιοι σιαλόλιθοι είναι ένα σπάνιο εύρημα (Σχ. 2.4). Τα μεγέθη τους ποικίλλουν περίπου από 1,5 έως 7 εκατοστά και το βάρος τους ποικίλει στη βιβλιογραφία. Ο υπογνάθιος αδένας φιλοξενεί τις μεγαλύτερες πέτρες με το μεγαλύτερο αναφερόμενο σιαλόλιθο να έχει μήκος 6 cm. Οι Manjunath Rai και Richi Burman (2009) ασχολήθηκαν με μια περίπτωση ηλικίας 60 ετών, η οποία είχε υπογνάθιο σιαλόλιθο μεγέθους 7,2 cm και βάρους 45,8 g, η οποία είναι και η πιο ακραία περίπτωση που έχει βρεθεί μέχρι τώρα (Parkar et al. 2012). Στην παρακάτω εικόνα δίνεται ένας σιαλόλιθος σε πραγματικό χρόνο κατά την αφαίρεση του (Σχ. 2.4).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

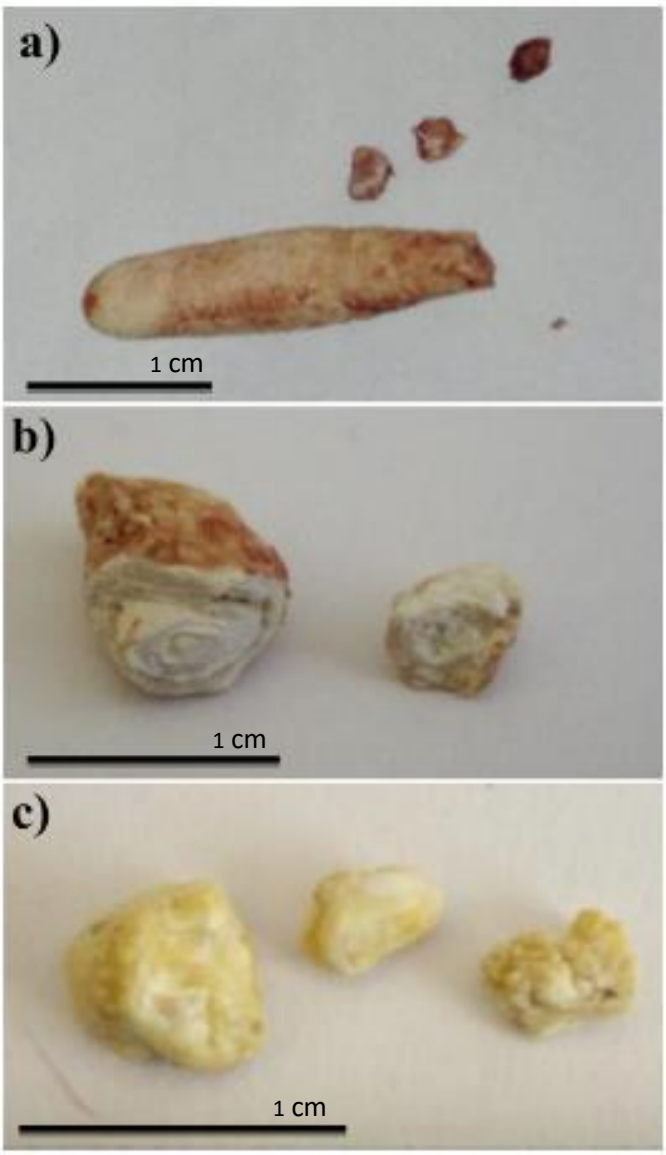
Σχήμα 2.4. Σιαλόλιθος υπογνάθιου αδένα με μεγάλο μέγεθος. (http://www.dentalnews.com/2015/06/12/unusual-large-calculus/)

Σε μια μελέτη από τους Faklaris et al. (2013), η μακροσκοπική εξέταση των σιαλόλιθων αποκάλυψε διαφορές στην εμφάνισή τους. Στο σχήμα 2.5 απεικονίζονται φωτογραφίες τριών σιαλόλιθων με διαφορετικά μορφολογικά και χαρακτηριστικά υφής. Οι σιαλόλιθοι ήταν χρώματος λευκού, κίτρινου ή καστανού, ενώ το σχήμα τους στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν ωοειδές ή επίμηκες. Όσον αφορά το βάρος και το μέγεθος, οι σιαλόλιθοι έδειξαν μια μεγάλη ποικιλία. Το βάρος τους κυμαινόταν από 5mg έως 790mg με μέση τιμή 198,4mg και τυπική απόκλιση 210,4mg. Το πλευρικό τους μέγεθος κυμαίνονταν από 180μm έως 22mm. Οι σιαλόλιθοι αποτελούνταν από παράλληλους ή τυχαία προσανατολισμένους φυλλόμορφους κρυστάλλους.

Σε τέσσερις περιπτώσεις στη μελέτη των Faklaris, η απεικόνιση SEM αποκάλυψε περιοχές με μοναδικούς ρομβοεδρικούς κρυστάλλους ή κρυσταλλικά συσσωματώματα. Αυτές οι περιοχές βρίσκονταν στο εσωτερικό μέρος του λίθου και όχι στην επιφάνειά του. Η EDS ανάλυση επαλήθευσε την παρουσία ασβεστίου και μαγνησίου χωρίς ενδείξεις χλωριούχων ιόντων ή άλλων στοιχείων. Οι ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι είναι παρόμοιοι με αυτούς του ασβεστίτη, ο οποίος είναι το πιο σταθερό πολύμορφο ανθρακικού ασβεστίου σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Το μέγεθος των ρομβοεδρικών κρυστάλλων που βρέθηκαν στους σιαλόλιθους της μελέτης ήταν περίπου 300 nm έως 500 nm (Faklaris et al. 2013).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 2.5. Σιαλόλιθοι με διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά: a) με το υποτυπώδες επίμηκες σχήμα, b) με εγκάρσια τομή, όπου φαίνονται οι ενστρώσεις και η ζώνωση c) αποτέλεσμα πολλαπλών λιθιάσεων, όπου προκύπτουν τρείς σιαλόλιθοι με ακανόνιστο σχήμα και τραχιά επιφάνεια. (Faklaris et al. 2013).

Σε δεκατρείς περιπτώσεις οι σιαλόλιθοι εμφάνιζαν σπογγώδη ή πορώδη δομή, που αναπτύσσονταν σε ολόκληρο το λίθο. Αυτή η μορφολογία υποδηλώνει ότι οι οπές ήταν θέσεις που είχαν καταληφθεί από επιμήκη ή σφαιρικά βακτήρια, τα οποία στη συνέχεια αποσυντέθηκαν (Faklaris et al. 2013).

Οι Sabot et al. (2012) έδειξαν ότι η χωρική οργάνωση των σιαλόλιθων είναι συχνά περίπλοκη. Κάποιοι είχαν ένα καθαρό πρωτεϊνικό πυρήνα, που περιβάλλεται από απατίτες. Μερικοί είχαν μικροκρυσταλλικό και ελασματώδες σώμα, με λεία ή ινώδη περιφέρεια, ενώ άλλοι παρουσίαζαν ακανόνιστες στρωματώδεις δομές, ανάλογα με την ύπαρξη τοπικής

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

μόλυνσης και φλεγμονής και ανεπαρκούς σιάλωσης, σε συνδυασμό με στένωση ή διαστολή των σιελογόνων αδένων και αγωγών. Αυτά τα γεγονότα μπορεί να είναι υπεύθυνα και για τη μηχανική ανθεκτικότητα των σιαλόλιθων και την αδιαλυτότητα τους στους σιελογόνους αγωγούς, και κατά συνέπεια, την τακτική προσφυγή για την απομάκρυνσή τους (Sabot et al. 2012).

Οι λίθοι του παρωτιδικού αδένα είναι συνήθως μονόπλευροι και βρίσκονται στον αγωγό. Το μέγεθός τους είναι μικρότερο από τους υπογνάθιους σιαλόλιθους, οι περισσότεροι από τους οποίους είναι <1 cm. Είναι πιο σπάνιοι ωστόσο έχουν βρεθεί και μελετηθεί κλινικές περιπτώσεις με αυτού του είδους τους σιαλόλιθους.

Συνεπώς, υπάρχουν πολύ περιορισμένα δεδομένα για τη σύνθεση και τη μικροδομή των σιαλόλιθων. Η λεπτομερής γνώση της σύνθεσης των σιαλόλιθων μπορεί να συμβάλει στην περαιτέρω κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού και ενδεχομένως να αποτελέσει τη βάση για διάλυση ή πρόληψη της επανεμφάνισης των λίθων (Faklaris et al. 2013).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τη μελέτη των σιαλόλιθων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αναλυτικές μέθοδοι. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

α) Η σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM, Scanning Electron Microscopy) συνδεδεμένη με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS, Energy Dispersive Spectrometer), η οποία προσφέρει εικόνες υψηλής ανάλυσης, ώστε να προσδιοριστούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σιαλόλιθων, κυρίως αυτά που αφορούν τις επιφάνειες του δείγματος, καθώς και μέσω των χημικών αναλύσεων να καθοριστεί η χημική σύστασή τους.

β) Χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (FTIR), με την οποία λαμβάνουμε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου FTIR είναι μια πολύ γρήγορη και ταυτόχρονα μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού ενός υλικού. Η ευαισθησία της είναι μεγαλύτερη από αυτή της συμβατικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου και είναι τεχνικά βελτιωμένη με λιγότερα λάθη (Sing et al. 2014). Είναι μια κοινή τεχνική για το χαρακτηρισμό λίθων, ακολούθως και των σιαλόλιθων.

γ) Τέλος, για το χαρακτηρισμό των σιαλόλιθων εφαρμόστηκε η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD, X-Ray Diffraction), που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση φάσης κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας που αποτελεί βασικό τμήμα του κρυστάλλου. Επίσης, γίνεται ποιοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης, αλλά και ποσοτικοποίηση (Sing et al. 2014). Και αυτή όπως και οι προηγούμενες είναι μια γρήγορη τεχνική ταυτοποίησης των υλικών με εύκολη και γρήγορη προετοιμασία των δειγμάτων που δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα.

Να αναφερθεί ότι συνήθως για τη μελέτη διαφόρων υλικών επιλέγονται δύο ή και περισσότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού και μελέτης της μορφολογίας, ώστε να είναι δυνατός ο καλύτερος χαρακτηρισμός του υλικού. Στη συνέχεια περιγράφονται πιο αναλυτικά οι παραπάνω αναλυτικές μέθοδοι.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

3.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (SEM-EDS)

Οι. αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, SEM) τύπου JEOL JSM-840A συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) τύπου OXFORD INCA 300 (Σχ.3.1). Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω :

- Τάση λειτουργίας: 20 kV
- Ρεύμα δέσμης: 0.4 mA
- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: ~ 1 μm

Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και για αυτό επικαλύπτονται με άνθρακα. Η επικάλυψη γίνεται με εξάχνωση σε συνθήκες κενού ενός αγώγιμου υλικού, δηλαδή του άνθρακα, από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν πρέπει να ξεπερνά τα 200 Å, ώστε να επιτευχθεί η ιδανική αγωγιμότητα, χωρίς όμως να επηρεαστεί η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού (Γεωργιάδης 2010).

Σχήμα 3.1. Ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (SEM) τύπου JEOL JSM-840A.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Για να μελετηθεί η ζώνωση των κρυστάλλων των ορυκτών, έγιναν αναλύσεις κατά μήκος μιας γραμμής από την περιφέρεια προς το κέντρο του κρυστάλλου ή αντίστροφα. Κατά την παρατήρηση των κρυστάλλων με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια αναγνωρίστηκαν περιοχές με διαφορετική απόχρωση του τεφρού χρώματος. Αυτή η χρωματική διαφορά οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των περιοχών αυτών. Γι' αυτό το λόγο έγιναν χημικές αναλύσεις στις περιοχές αυτές. Οι χημικές αναλύσεις δίνουν την ακριβή σύσταση του ορυκτού, ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για το εκάστοτε δείγμα.

3.2. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (FTIR)

Η φασματοσκοπία FTIR είναι μία ταχύτατη μέθοδος χαρακτηρισμού μιας ευρείας γκάμας ανόργανων και οργανικών υλικών.

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας στο μόριο με βάση την συνθήκη του Bohr, $\Delta E=h\nu$, όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Οι απορροφήσεις στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος οφείλονται σε ταλαντώσεις (δονήσεις) των ατόμων σε ένα μόριο. Επειδή οι συχνότητες ταλάντωσης είναι χαρακτηριστικές των ατόμων που συμμετέχουν στο μόριο, οι θέσεις εμφάνισης των κορυφών στα φάσματα υπερύθρου μπορούν να οδηγήσουν στην ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων που συμμετέχουν στο μόριο.

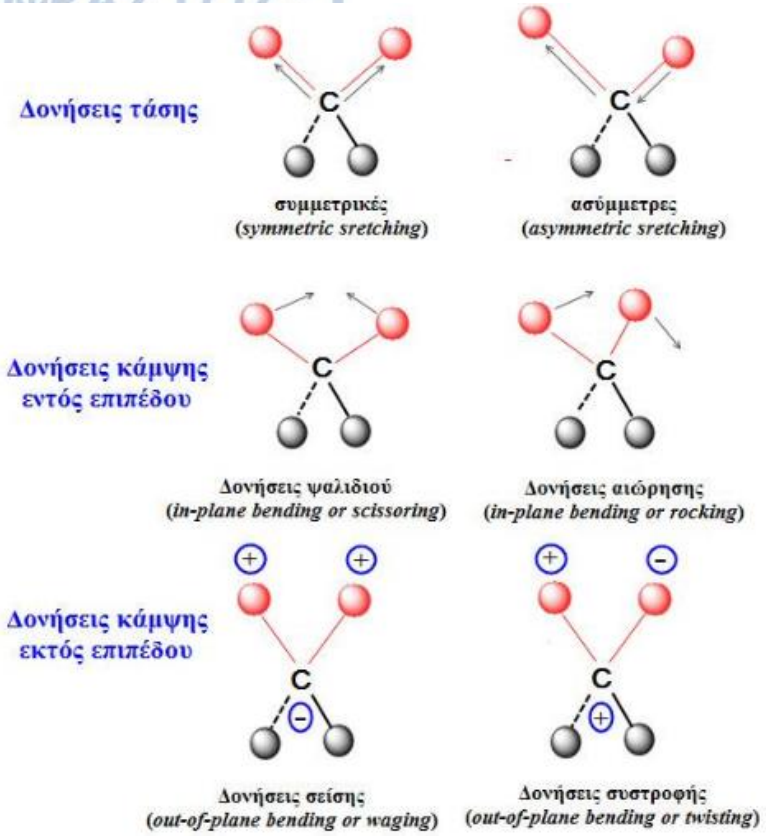
Βασική αρχή, για να είναι μια δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο είναι να μεταβάλλεται η διπολική του ροπή κατά την δόνηση. Για το λόγο αυτό ομοατομικά μόρια και καθαρά μέταλλα δεν δίνουν απορροφήσεις στο υπέρυθρο.

Οι εξής βασικοί τύποι δονήσεων των ατόμων στα μόρια παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχ. 3.2).:

A. Δονήσεις τάσης (stretching vibrations). Παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στο δεσμό O−H, είτε να είναι συζευγμένες, όπως ισχύει για την ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (symmetric stretching) και ασύμμετρες (asymmetric stretching).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 3.2. Βασικοί τύποι δονήσεων κάμψης στην IR φασματοσκοπία. Κατά τον συμβολισμό, το (+) σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας ενώ το (–) σημαίνει κίνηση έξω από αυτό.(Κουή κ.ά. 2015)

Β. Δονήσεις κάμψης (bending vibrations). Χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται σε τέσσερις τύπους:

1. Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations). Παράγονται όταν δύο άτομα, τα οποία είναι συνδεδεμένα σε ένα κεντρικό άτομο, κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in plane) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

2. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations). Πραγματοποιούνται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα που αποτελείται από τρία άτομα, δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in plane), το οποίο δημιουργείται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.

3. Δονήσεις σείσης (wagging vibrations). Δημιουργούνται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα που αποτελείται από τρία άτομα, δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out of plane), το οποίο δημιουργείται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.

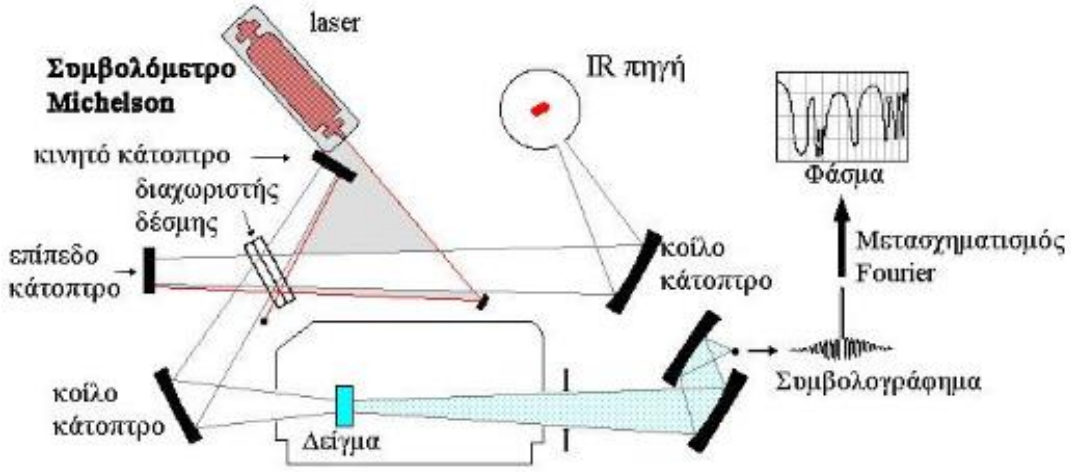
4. Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations). Συμβαίνουν όταν μία δομική μονάδα που αποτελείται από τρία άτομα, συστρέφεται γύρω από το δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out of plane).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Οι δονήσεις τάσης, που συμβολίζονται με το γράμμα ν ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα όπως π.χ. ν(C=O), χρειάζονται συνήθως μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης, οι οποίες συμβολίζονται με το γράμμα δ, όπως π.χ. δ(C−H). Επιπρόσθετα, τα συμμετρικά μόρια εμφανίζουν λιγότερες ενεργά υπέρυθρες (IR-active) δονήσεις σχετικά με τα ασύμμετρα μόρια. Το παραπάνω συνεπάγεται ότι οι συμμετρικές δονήσεις αναμένονται να είναι σε γενικές γραμμές πιο ασθενείς συγκριτικά με τις ασύμμετρες δονήσεις, εξαιτίας της μικρής μεταβολής της διπολικής ροπής των μορίων.

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σημαντικότατα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας και στη χρήση των υπολογιστών και σε θέματα φασματοσκοπίας. Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR spectroscopy), η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με τη χρήση μονοχρωμάτωρα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά τις συχνότητες ν+Δν, όπου το Δν καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Αντίθετα, στη φασματοσκοπία FTIR το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί βασικό μέρος της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα που είναι κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι σταθερό και το άλλο μετακινείται και από ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter), ο οποίος παρεμβάλλεται μεταξύ τους σε γωνία 45° (Σχ. 3.3).



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου FTIR με συμβολόμετρο (Κουή κ.ά. 2015).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

3.3. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) είναι μια από τις πιο διακεκριμένες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της σύστασης ενός πετρώματος, καθώς προσδιορίζει την κρυσταλλική δομή μιας φάσης. Εξελίχθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα και χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα με τη βοήθεια ηλεκτρονικών βάσεων δεδομένων (πχ. rruff database), οι οποίες έχουν μειώσει σημαντικά το χρόνο επεξεργασίας και εξαγωγής αποτελέσματος που αφορά την ορυκτολογική σύσταση του κάθε δείγματος.

Η αρχή λειτουργίας του μηχανήματος βασίζεται στην εξέταση και μέτρηση της έντασης της δέσμης ακτίνων Χ, η οποία ούσα ελαστικά σκεδαζόμενη προσπίπτει πάνω στο δείγμα, υπό καθορισμένη γωνία, πόλωση και μήκος κύματος. Τα δείγματα θα πρέπει να είναι υπό μορφή σκόνης τοποθετημένη πάνω σε ένα πλακίδιο-φορέα. Στους φορείς το δείγμα για να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια, συμπιέζεται με μια αντικειμενοφόρο πλάκα.

Όσον αφορά την ανάλυση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου Philips PW 1820/00 με μικροεπεξεργαστή PW 1710/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. (Σχ.3.4). Εφαρμόστηκε το λογισμικό πρόγραμμα APD (1994) για να ληφθούν τα δεδομένα της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή. Στη συνέχεια επεξεργάστηκαν με χρήση της βάσης πρότυπων καρτελών του Διεθνούς Κέντρου Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ (ICDD). Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 35 kV
- Ρεύμα δέσμης: 25 mA
- Ακτινοβολία χαλκού (CuKα) και φίλτρο Ni
- Περιοχή σάρωσης 2θ: από 3° ως 63°
- Ταχύτητα σάρωσης: 1,2° /min

Σχήμα 3.4. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου Philips PW 1820/00.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για να εξεταστεί η χημική σύσταση των σιαλόλιθων αναλύθηκε μικρός αριθμός δειγμάτων που παραχωρήθηκαν από τον κ.Χατζηαβραμίδη. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από 6 δείγματα. Κάποια δείγματα δεν συμπεριλήφθηκαν, λόγω του μικρού τους μεγέθους (<2mm). Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από ~ 2-14 mm και το χρώμα τους είναι από κιτρινόλευκο έως γαλακτόχρωμο- λευκό.

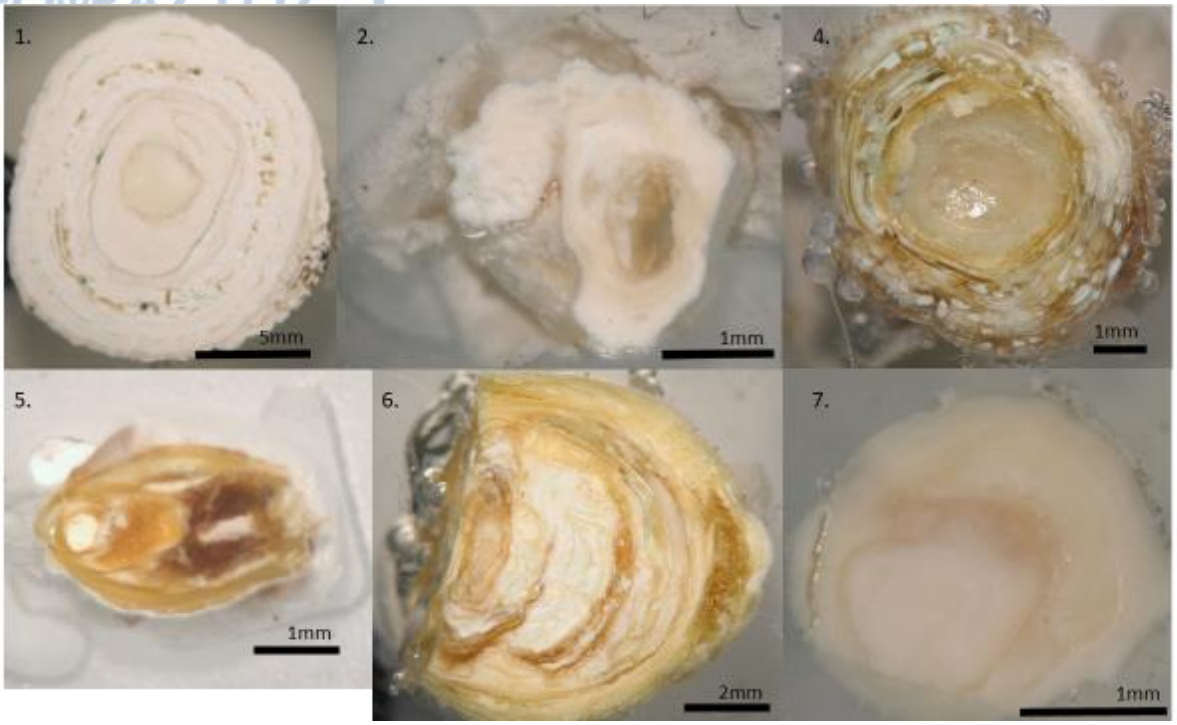
4.1. ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Πριν από τις παρατηρήσεις μικροσκοπίας, τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν κατά το ήμισυ σε ρητίνη και διαχωρίστηκαν στο μέσο, καθώς κόπηκαν εγκάρσια. Το εγκιβωτισμένο τμήμα χρησιμοποιήθηκε για παρατηρήσεις στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία δειγμάτων για τις μεθόδους περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Ο εγκιβωτισμός διατήρησε την ακεραιότητα των σιαλόλιθων και βοήθησε στον χειρισμό τους. Η μελέτη των δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης γίνεται σε συνθήκες υψηλού κενού και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε μια εποξειδική ρητίνη με ένα σχετικά υψηλό ιξώδες και γρήγορο χρόνο σκλήρυνσης. Επιπλέον, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε κατά τη λείανση και τη στίλβωση, για την αποτροπή της επιμόλυνσης των οργανικών δομών. Αυτή η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων επέτρεψε μια σαφή παρατήρηση και σωστή αποτίμηση των εγκάρσιων τομών των δειγμάτων.

Η στερεοσκοπική μελέτη πραγματοποιήθηκε για να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της δομής, του χρώματος, καθώς και της υφής των σιαλόλιθων. Στη συνέχεια απεικονίζονται στο στερεοσκόπιο μακροσκοπικές φωτογραφίες από εγκάρσιες τομές των λίθων, ώστε να φανεί πως είναι εσωτερικά η μορφολογία τους (Σχ. 4.1). Η μικρο-μορφολογία των δειγμάτων παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και περιγράφεται στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.1. Στερεοσκοπικές φωτογραφίες των εξεταζόμενων σιαλόλιθων.

Αναφορικά με την εξωτερική μορφολογία και την υφή, τα δείγματα περιγράφονται ως λεία και αποστρογγυλεμένα. Υπάρχει διαφοροποίηση ως προς το χρώμα, το οποίο στα δείγματα 1,2 και 7 κυμαίνεται από λευκό ως γαλακτόχρωμο, ενώ στα δείγματα 4,5 και 6 υπάρχουν και κάποιες ζώνες κίτρινου - κιτρινόλευκου - υποκίτρινου χρώματος. Χαρακτηριστική είναι η ζωνώδης ανάπτυξη των κρυστάλλων. Οι τομές των σιαλόλιθων δείχνουν ότι τα δείγματα αναπτύσσονται περιμετρικά γύρω από έναν πυρήνα. Για τα δείγματα 1 και 4 ο πυρήνας ανάπτυξης εντοπίζεται στο κέντρο του σιαλόλιθου, ενώ για τα δείγματα 2, 5, 6 και 7 ο πυρήνας εντοπίζεται στην μία άκρη του δείγματος.

Γενικά υπάρχουν συνεκτικές ζώνες, αλλά και ζώνες που δεν είναι πλήρως αναπτυγμένες. Το δείγμα 1 έχει το μεγαλύτερο μέγεθος, με διάμετρο 14mm και παρουσιάζει ζωνώδη ανάπτυξη γύρω από ένα κεντρικό πυρήνα. Στο δείγμα αυτό φαίνεται μια εναλλαγή μεταξύ συνεκτικών και λιγότερο συνεκτικών ζωνών. Το δείγμα 2 έχει ακανόνιστο σχήμα, με διάμετρο που κυμαίνεται από 2-4 mm, παρόλα αυτά είναι συνεκτικό και διαθέτει πυρήνα. Στο δείγμα 4, διαμέτρου 6,5 mm είναι ευδιάκριτες οι ζώνες ανάπτυξης και παρουσιάζει συγκεντρική συμμετρία. Το δείγμα 5 εμφανίζει ατρακτοειδές σχήμα και έχει μήκος 3mm, με τον πυρήνα να βρίσκεται στη μία πλευρά και όχι στο κέντρο. Επίσης παρατηρείται ότι έχει συγκεντρώσεις από υλικό καστανού-καστανοκόκκινου χρώματος. Στο δείγμα 6, το οποίο είναι συνεκτικό και έχει διάμετρο 7mm, παρατηρείται πλευρική ανάπτυξη των ζωνών, με το χρώμα τους να εναλλάσσεται από λευκό σε υποκίτρινο - κίτρινο. Το δείγμα 7 είναι το μικρότερο σε μέγεθος

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

δείγμα και έχει διάμετρο 1,7mm, φαίνεται ιδιαίτερα συνεκτικό και ο πυρήνας είναι ακανόνιστου σχήματος και ελαφρώς μετατοπισμένος προς τη μία πλευρά. Σε αυτό το δείγμα οι ζώνες δεν παρουσιάζουν χρωματική διαφορά. Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι είναι διακριτά τα όρια του πυρήνα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

4.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM-EDS)

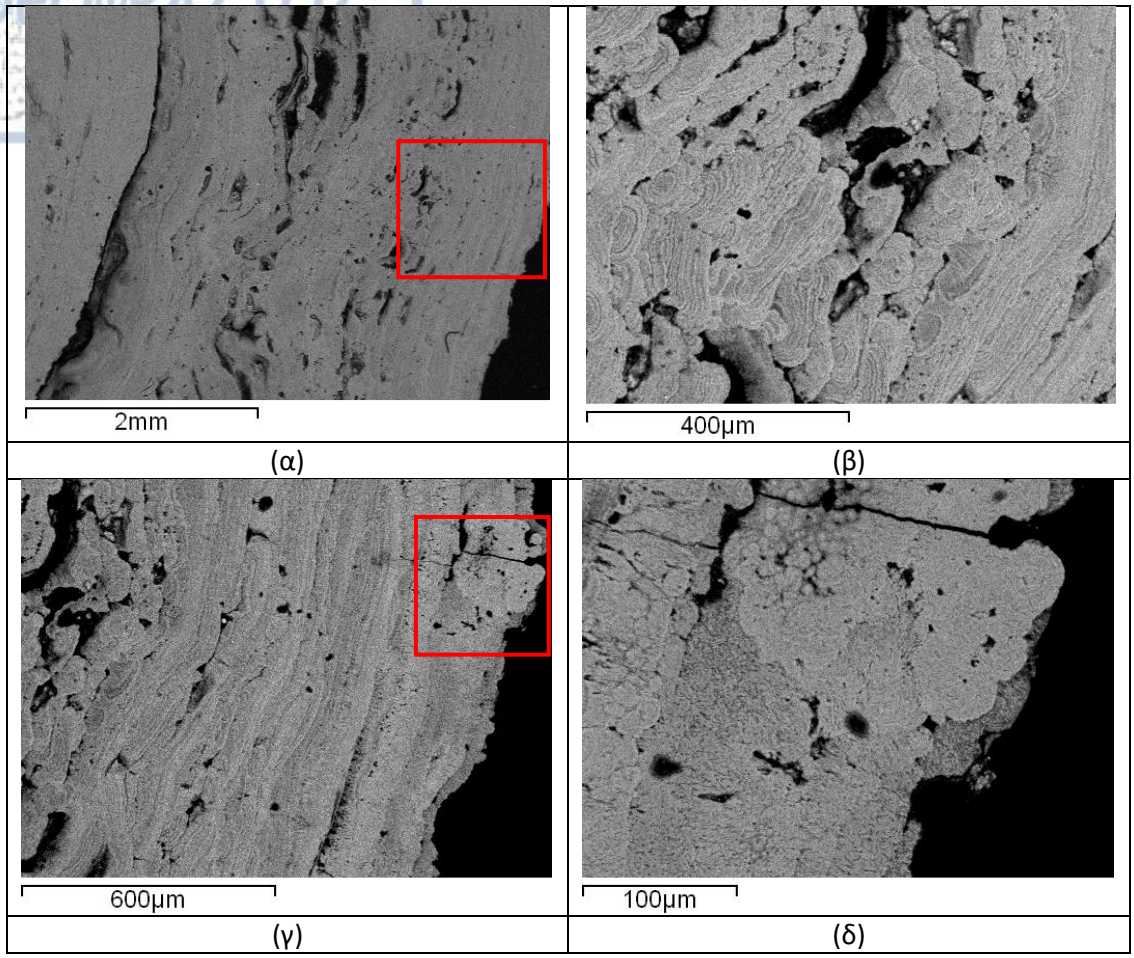
Η μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των σιαλόλιθων έγινε με χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και της Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς (EDS), όπου εξετάστηκε η περιεκτικότητά τους στο ανόργανο υλικό, εφόσον δεν μπορούν να αναλυθούν οι οργανικές φάσεις των δειγμάτων. Επιπλέον, μέσω των μικροφωτογραφιών παρουσιάζονται οι επιφάνειες των εγκάρσιων τομών των δειγμάτων, όπου μελετώνται οι ζώνες. Στη συνέχεια σε κάθε δείγμα ακολουθεί η μορφολογική περιγραφή των ζωνών αυτών, παρατίθενται οι χημικές τους αναλύσεις, καθώς και οι λόγοι ασβεστίου-φωσφόρου Ca/P, οι οποίοι προβλήθηκαν σε διαγράμματα. Οι αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των δειγμάτων δίνονται στο Παράρτημα, στους Πίνακες από 1 έως 12.

ΔΕΙΓΜΑ 1

Στο σχήμα 4.2 απεικονίζονται περιοχές του δείγματος 1 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στη μικροφωτογραφία α φαίνεται το μεγαλύτερο μέρος του σιαλόλιθου και γίνεται αντιληπτή η συγκεντρική συμμετρία, καθώς και οι ζώνες που εντοπίστηκαν. Στις μικροφωτογραφίες β, δ παρουσιάζονται με περισσότερη λεπτομέρεια οι ζώνες α και γ αντίστοιχα, οι οποίες δεν εμφανίζουν το ίδιο πάχος. Παρατηρείται ζώνωση από το κέντρο προς την περιφέρεια με αποχρώσεις του τεφρού χρώματος. Επιπλέον, έγιναν μετρήσεις για να προσδιοριστεί η χημική σύσταση της κάθε ζώνης (Παράρτημα, Πίν. 1). Στην περιοχή 4a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε έξι σημεία, στην περιοχή 7a σε εννέα σημεία, στην περιοχή 8a σε δύο σημεία και στην περιοχή 9a σε τέσσερα σημεία. (Παράρτημα, Πίν. 1, Πίν. 2). Σε όλες τις περιοχές, επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 36,07 έως 46,63 % κ.β. ενώ ο P κυμαίνεται από 14,43 έως 20,96 % κ.β. Το Mg, αν και βρίσκεται σε μικρό ποσοστό, κυμαίνεται από 0,05 έως 0,45 % κ.β., το ίδιο και το S που κυμαίνεται από 0,03 έως 0,55% κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,73 έως 2,42. Εξαίρεση αποτελεί η ανάλυση των περιοχών 8a και 14a, που παρουσιάζουν μεγάλη τιμή του λόγου Ca/P, 3,23 και 5,04 αντίστοιχα και πιθανόν να πρόκειται για ασβεστιτική φάση.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

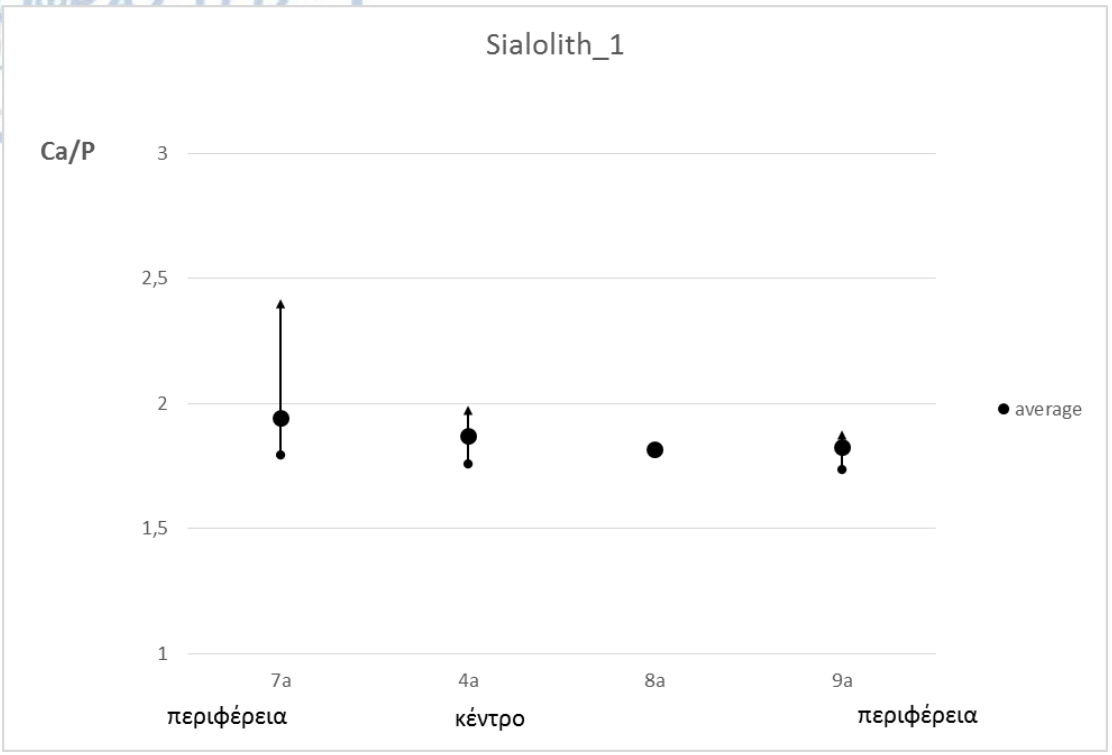


Σχήμα 4.2. Μικροφωτογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που δείχνουν τη ζώνωση που παρουσιάζει το δείγμα 1 σε 2 διαφορετικές θέσεις, α και γ. Οι μικροφωτογραφίες β και δ αποτελούν λεπτομέρειες των α και γ, αντίστοιχα. Διακρίνεται η ζωνώδης δομή του δείγματος. Οι ζώνες δεν εμφανίζουν το ίδιο πάχος.

Από τη χημική ανάλυση του δείγματος 1 υπολογίστηκε ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) από τις τέσσερις εκ των πέντε περιοχών για κάθε σημείο της εκάστοτε περιοχής (Παράρτημα Πίν.1, Πίν.2). Στο διάγραμμα του σχήματος 4.3 προβλήθηκαν οι μέγιστες (max), οι ελάχιστες (min) και οι αριθμητικοί μέσοι όροι (average) του λόγου Ca/P. Οι μέγιστες τιμές του λόγου Ca/P κυμαίνονται από 1,89 μέχρι 2,42 (Πίν.4.1). Στο σχήμα 4.3 παρατηρούνται με ευθείες γραμμές τάσης, οι ανώτερες και κατώτερες τιμές και με κουκίδα συμβολίζεται ο αριθμητικός μέσος όρος. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα υπάρχει μια γραμμική τάση, αφού ο μέσος όρος κυμαίνεται από 1,82 έως 1,94 (Πίν.1). Άρα δεν υπάρχει έντονη μεταβολή της περιεκτικότητας ως προς το ασβέστιο και το φώσφορο. Αυτό συμπίπτει και με την εικόνα που έχει το δείγμα μακροσκοπικά, αφού είναι συνεκτικό και το χρώμα του δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα. Αν υπήρχε ποσοτική μεταβολή των στοιχείων, αυτό ίσως φαινόταν και με κάποια αλλαγή στο χρώμα και την υφή του σιαλόλιθου.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.3. Διάγραμμα λόγου Ca/P του δείγματος 1.

Πίνακας 4.1. Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και ο αριθμητικός μέσος (average) των τιμών του λόγου Ca/P του δείγματος 1.

	7a	4a	8a	9a
max	2,42	1,99		1,89
average	1,94	1,87	1,82	1,83
min	1,79	1,76	1,82	1,73

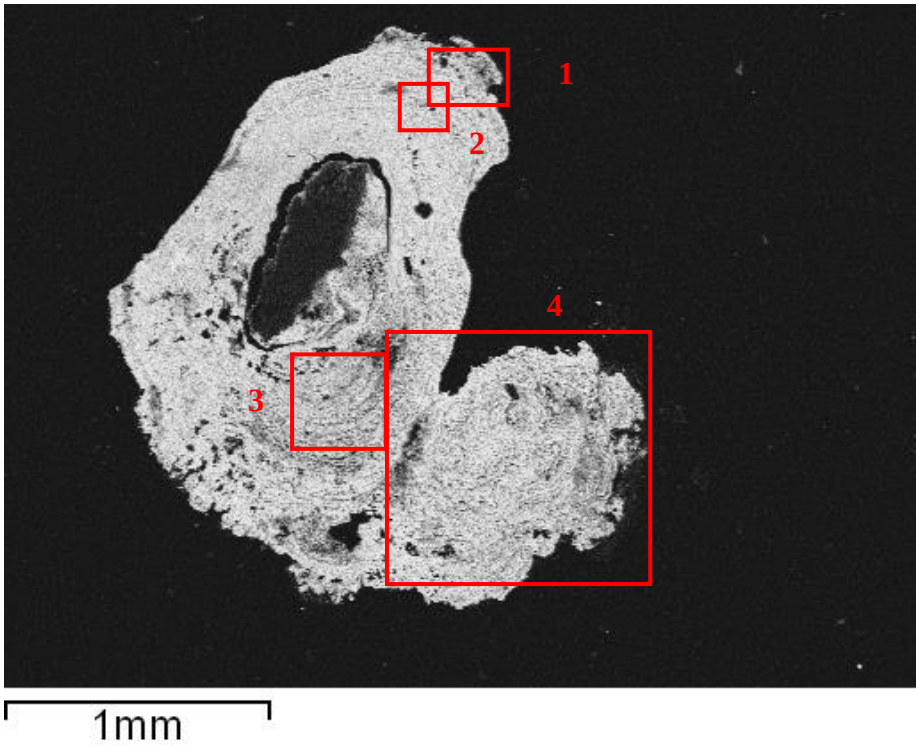
ΔΕΙΓΜΑ 2

Στο σχήμα 4.4 απεικονίζεται ολόκληρη η τομή του δείγματος 2 (μικροφωτογραφία α) καθώς και περιοχές της τομής από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η μορφολογία του δείγματος δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς εμφανίζονται ζώνες με συμμετρική και ασύμμετρη ανάπτυξη. Στη μικροφωτογραφία β διακρίνονται εναλλασσόμενα στρώματα με διαφορετική υφή. Οι μικροφωτογραφίες γ και δ αποτελούν λεπτομέρειες της μικροφωτογραφίας α. Στη μικροφωτογραφία ε παρατηρούνται στρώματα συγκεντρικά με ακανόνιστη ανάπτυξη, τα οποία παρουσιάζονται με περισσότερη λεπτομέρεια στις μικροφωτογραφίες στ και ζ, στην οποία διαπιστώνονται σφαιρόμορφοι και ινώδεις σχηματισμοί. Ακόμη, το δείγμα έχει ζώνωση με αποχρώσεις λευκού και ανοικτού τεφρού χρώματος. Έχουν γίνει μετρήσεις της χημικής σύστασης κυρίως της λευκής φάσης, αλλά υπάρχουν και μετρήσεις της τεφρής φάσης

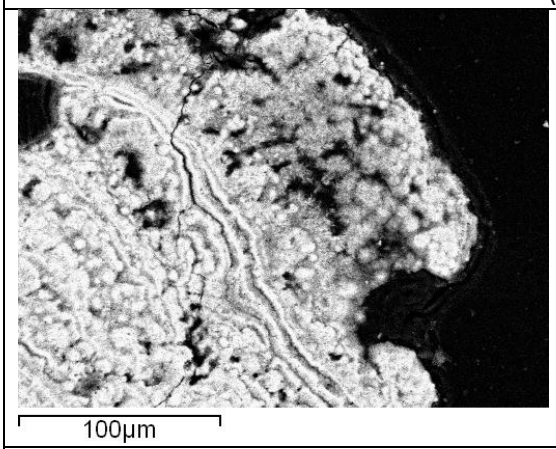
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

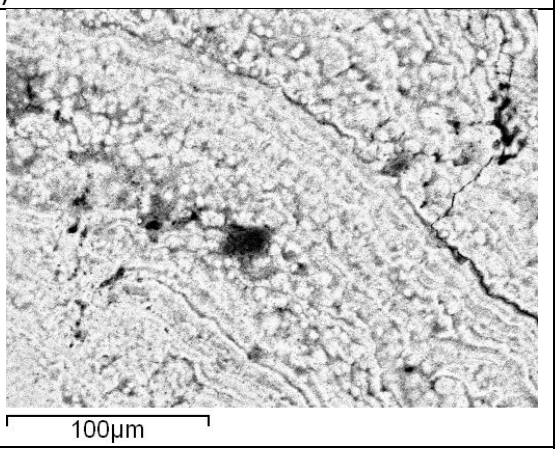
(Παράρτημα Πίν. 3 - Πίν. 5). Στην περιοχή 3a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε οκτώ σημεία, στην περιοχή 4a σε πέντε σημεία, στην περιοχή 5a σε έξι σημεία, στην περιοχή 6a σε δέκα σημεία και στις περιοχές 7a και 12a σε τρία σημεία.



(α)



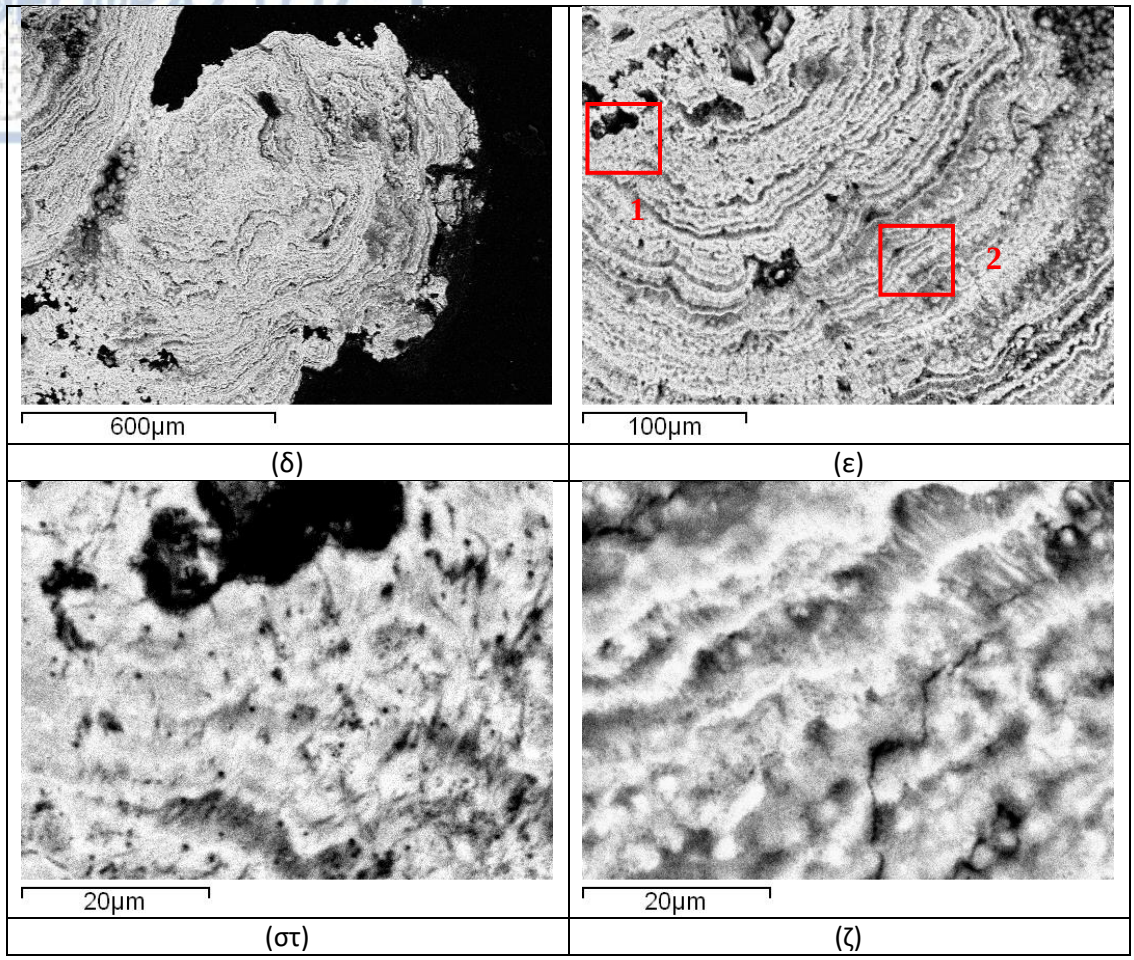
(β)



(γ)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.4. α) Μικροφωτογραφία SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος 2, β) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνονται εναλλασσόμενα στρώματα με διαφορετική υφή, γ) η περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση, δ) η περιοχή 3 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση, ε) η περιοχή 4 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνονται συγκεντρικά στρώματα με ακανόνιστη ανάπτυξη, στ) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας ε σε μεγέθυνση. Διακρίνονται θέσεις όπου υπήρχαν βακτήρια και ζ) η περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας ε σε μεγέθυνση. Διακρίνονται σφαιρόμορφοι και ινώδεις σχηματισμοί.

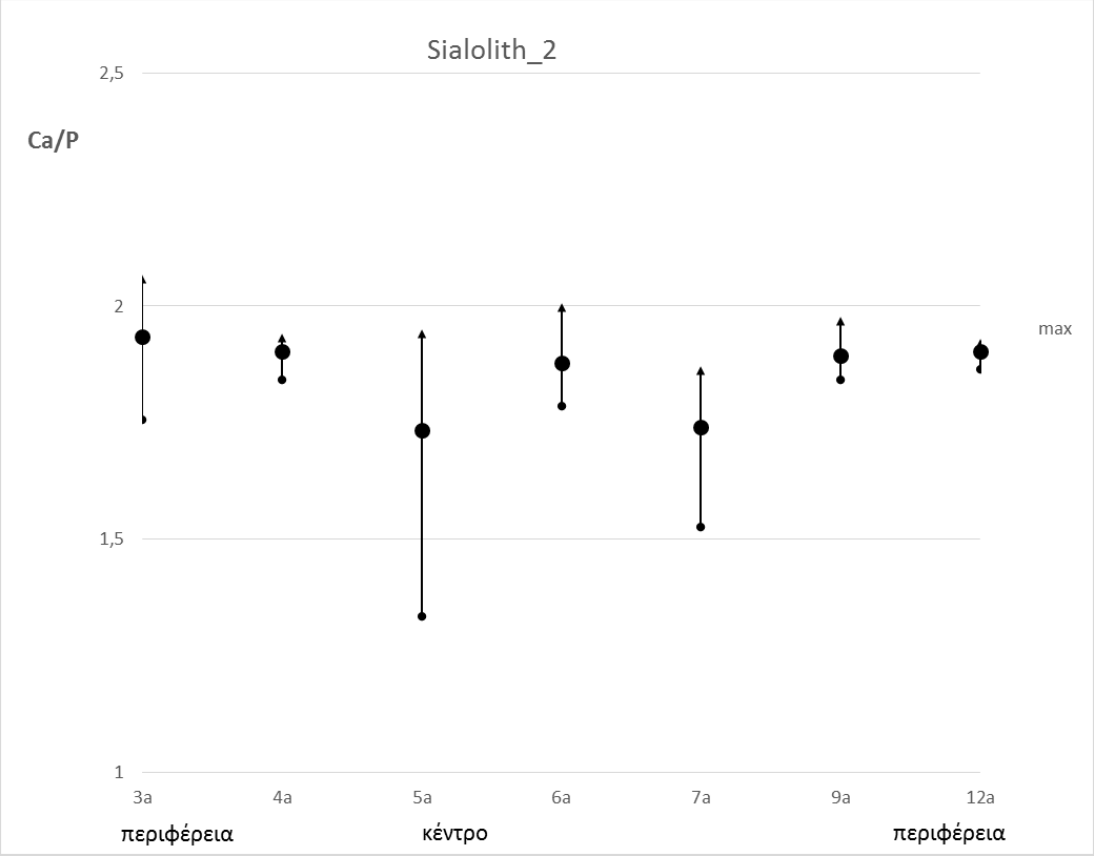
Σε όλες τις περιοχές, επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 13,99 έως 40,27 % κ.β, ενώ ο P κυμαίνεται από 10.49 έως 20,89% κ.β. Ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,33 έως 2,06 (Παράρτημα Πίν. 3 - Πίν. 5). Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι στο δείγμα 2 δεν ανιχνεύτηκε μαγνήσιο και θείο.

Στο δείγμα 2 υπολογίστηκε ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) από τις επτά περιοχές για κάθε σημείο της εκάστοτε περιοχής (Πίν.4.2). Στη συνέχεια οι λόγοι αυτοί προβλήθηκαν στο διάγραμμα του σχήματος 4.5. Οι μέγιστες τιμές του λόγου Ca/P κυμαίνονται από 1,87 μέχρι 2,07. Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα (Σχ.4.5) υπάρχει μια μικρή διακύμανση των τιμών, αφού ο αριθμητικός μέσος όρος κυμαίνεται από 1,73 έως 1,93 (Πίν.4.2).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Όπως παρατηρήθηκε η διακύμανση των τιμών μεταξύ της μέγιστης και ελάχιστης του λόγου Ca/P δεν είναι σημαντική, γεγονός που συμπίπτει με τη μακροσκοπική εικόνα του δείγματος, το οποίο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη χρωματική μεταβολή. Βάσει των μετρήσεων και με χρήση των μικροφωτογραφιών SEM, φαίνεται ότι το δείγμα είναι πιο συνεκτικό προς το κέντρο, ενώ στην περιφέρεια συγκεντρώνεται μεγαλύτερο μέρος των σφαιροειδών μορφών.



Σχήμα 4.5. Διάγραμμα του λόγου Ca/P του δείγματος 2.

Πίνακας 4.2. Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και ο αριθμητικός μέσος (average) των τιμών του λόγου Ca/P του δείγματος 2.

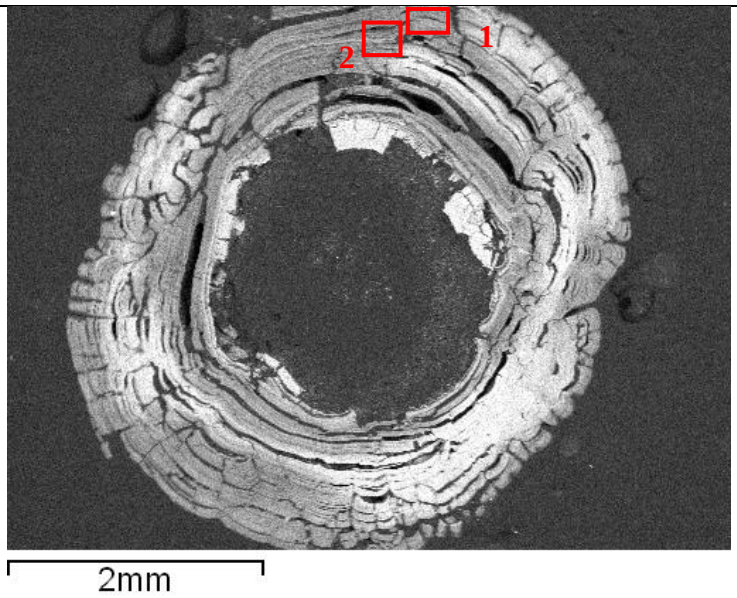
	3a	4a	5a	6a	7a	9a	12a
max	2,07	1,94	1,95	2,01	1,87	1,98	1,93
average	1,93	1,90	1,73	1,88	1,74	1,89	1,90
min	1,76	1,84	1,33	1,79	1,53	1,84	1,86

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΔΕΙΓΜΑ 4

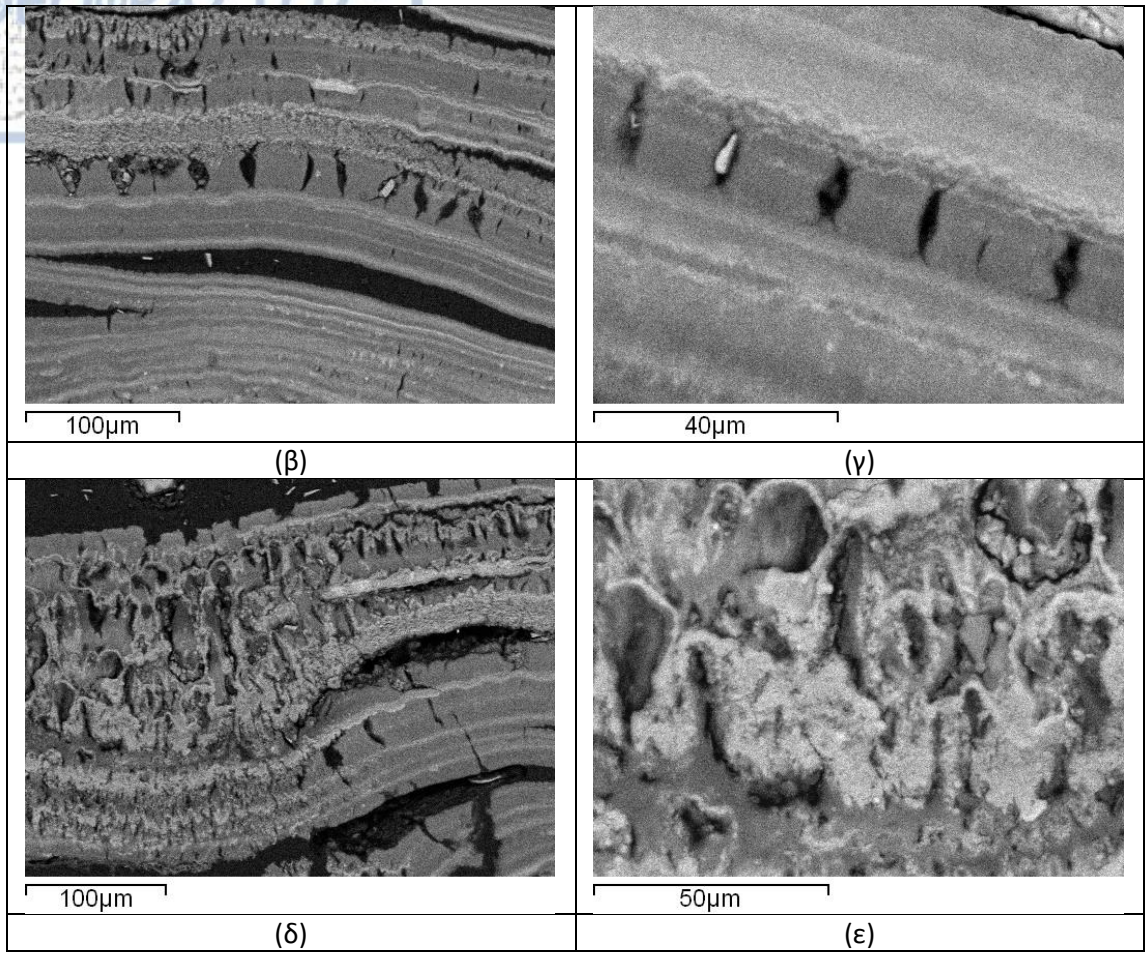
Στο σχήμα 4.6 απεικονίζονται περιοχές του δείγματος 4 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στη μικροφωτογραφία α φαίνεται ολόκληρος ο σιαλόλιθος και διακρίνονται οι ζώνες που εντοπίστηκαν. Παρατηρείται ζώνωση από το κέντρο προς την περιφέρεια, παρότι λείπει ο πυρήνας, με αποχρώσεις του λευκού και κυρίως τεφρού χρώματος. Στις μικροφωτογραφίες β έως ε παρουσιάζονται μεγεθυμένες με περισσότερη λεπτομέρεια οι ζώνες. Πιο συγκεκριμένα, στη μικροφωτογραφία β διακρίνονται εναλλαγές στρωμάτων διαφορετικής σύστασης, στη μικροφωτογραφία γ φαίνεται ένα στρώμα με κάθετες διαρρήξεις μεταξύ συμπαγών στρωμάτων, στη μικροφωτογραφία δ διακρίνεται μια διατάραξη της συνέχειας των στρωμάτων και εμφάνιση πορώδους περιοχής και τέλος, στη μικροφωτογραφία ε παρουσιάζεται με λεπτομέρεια η πορώδης δομή της μικροφωτογραφίας δ. Στους πίνακες 6 και 7 του Παραρτήματος δίνονται οι μετρήσεις των περιοχών 2a, 5a, 7a, 10a και 15a. Στην περιοχή 2a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε δέκα σημεία, στην 5a σε επτά σημεία, στην περιοχή 7a σε τέσσερα σημεία, ενώ στην περιοχή 15a σε έξι σημεία. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην περιοχή 10a έγινε μια μέτρηση, η οποία παρουσίασε μεγάλο ποσοστό σε θείο.



(α)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.6. α) Μικροφωτογραφία SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος 4. β) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνονται εναλλαγές στρωμάτων διαφορετικής σύστασης, γ) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας β όπου διακρίνεται στρώμα με κάθετες διαρρήξεις μεταξύ συμπαγών στρωμάτων, δ) η περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνεται διατάραξη της συνέχειας των στρωμάτων και εμφάνιση πορώδους περιοχής, ε) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας δ.

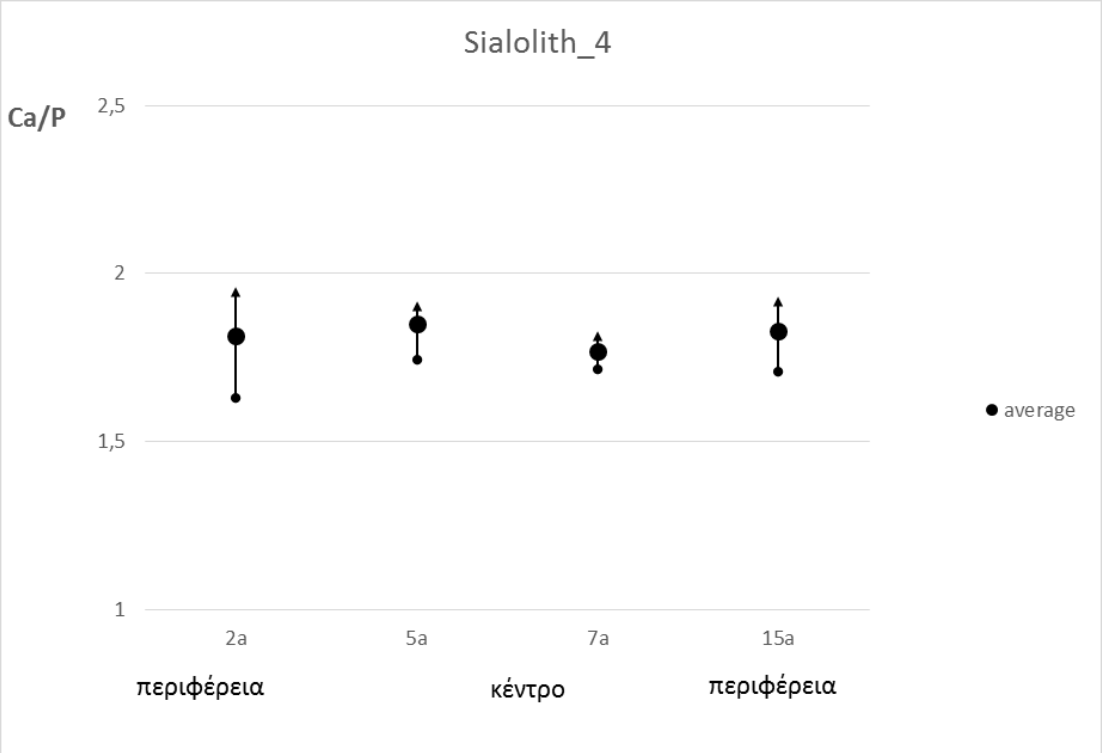
Σε όλες τις περιοχές, επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 32,59 έως 37,95 % κ.β, ενώ ο P κυμαίνεται από 17.06 έως 20.86% κ.β. Η περιεκτικότητα του Mg κυμαίνεται από 0,13 έως 1% κ.β. Ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,63 έως 1,83 (Πίν.4.3).

Στο δείγμα 4 υπολογίστηκε ο λόγος ασβεστίου/ φωσφόρου (Ca/P) από τις τέσσερις εκ των πέντε περιοχών για κάθε σημείο (Πίν.4.3) και οι τιμές του προβλήθηκαν στο διάγραμμα του σχήματος 4.7. Οι μέγιστες τιμές του λόγου Ca/P κυμαίνονται από 1,83 μέχρι 1,96 (Πίν.4.3). Στο διάγραμμα (Σχ.4.7) παρατηρείται μια γραμμική τάση, αφού ο αριθμητικός μέσος όρος (average) κυμαίνεται από 1,77 έως 1,85 (Πίν.4.3). Άρα ο λόγος Ca/P δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα. Τέλος, στο συγκεκριμένο δείγμα βρέθηκε η ύπαρξη θείου S. Ενδεικτικά, στην περιοχή 10a, η περιεκτικότητα σε S είναι 26,97% κ.β. συνεπώς, όπως φαίνεται και στο

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

παράρτημα (Πίν.7), οι τεφρές περιοχές έχουν αρκετή ποσότητα S, συγκριτικά με τη ποσότητα σε Ca και P. Πιθανόν οι θέσεις αυτές να συνδεονται και με την παρουσία οργανικού υλικού.



Σχήμα 4.7. Διάγραμμα του λόγου Ca/P του δείγματος 4.

Πίνακας 4.3. Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και ο αριθμητικός μέσος (average) των τιμών του λόγου Ca/P του δείγματος 4.

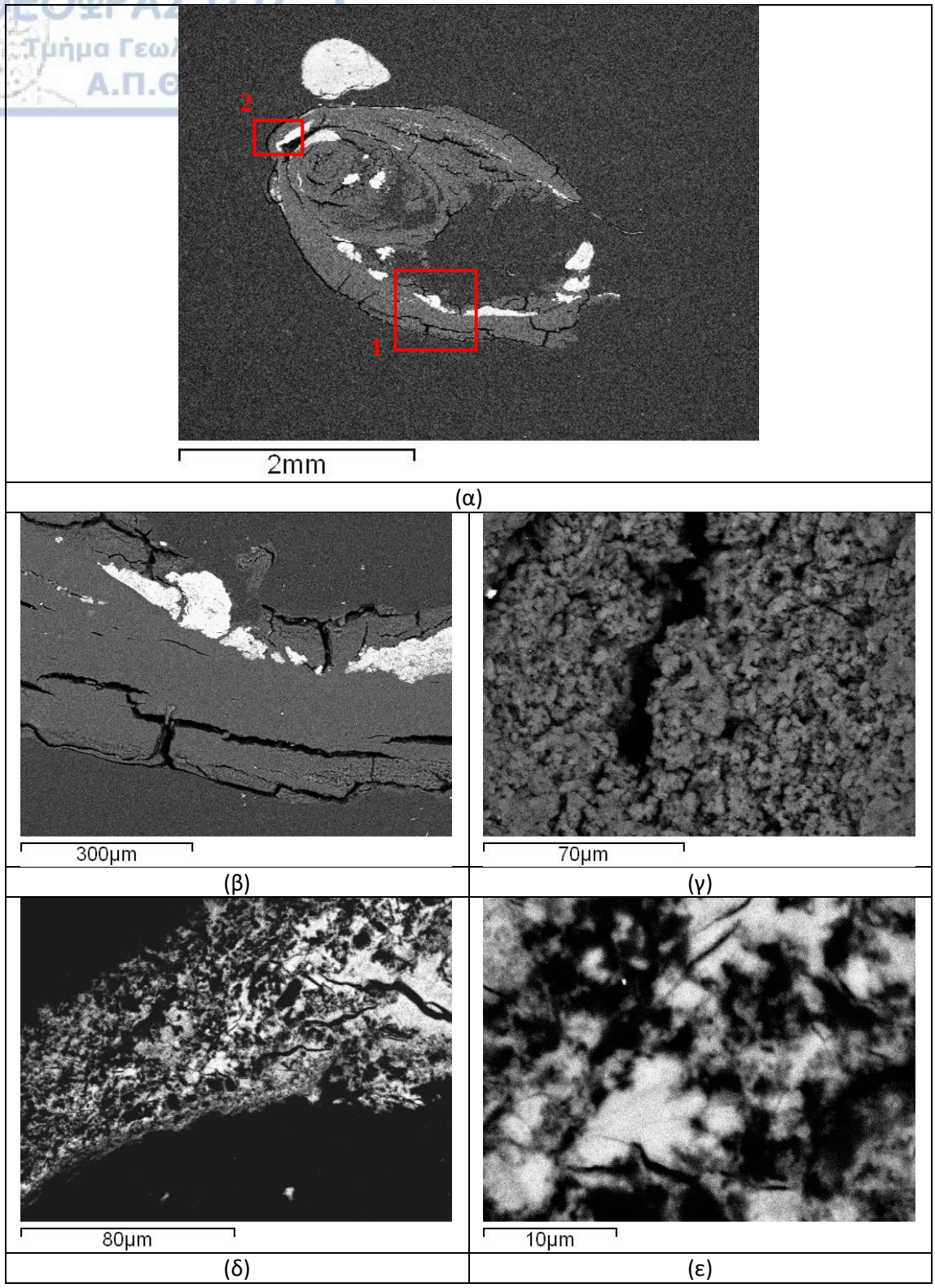
	2a	5a	7a	15a
max	1,96	1,92	1,83	1,93
average	1,82	1,85	1,77	1,83
min	1,63	1,74	1,71	1,71

ΔΕΙΓΜΑ 5

Στο σχήμα 4.8 απεικονίζονται περιοχές του δείγματος 5 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το δείγμα 5 (μικροφωτογραφία α), έχει σχήμα ατρακτοειδές, με τον πυρήνα να βρίσκεται στη μία πλευρά και όχι στο κέντρο. Στην περιοχή του πυρήνα υπάρχουν κάποιες μικρές περιοχές λευκού χρώματος καθώς και μία ζώνη λευκού χρώματος προς την περιφέρεια του δείγματος. Κυριαρχούν αποχρώσεις του τεφρού χρώματος. Στις μικροφωτογραφίες β έως ε παρουσιάζονται με περισσότερη λεπτομέρεια οι ζώνες. Πιο αναλυτικά, στη μικροφωτογραφία γ διακρίνεται η πορώδης υφή στην περιοχή με οργανική σύσταση και στη μικροφωτογραφία ε φαίνεται η πορώδης υφή της ανόργανης περιοχής του δείγματος. Στον πίνακα 8 του Παραρτήματος, στην περιοχή 2a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε πέντε σημεία, στην περιοχή 3a σε τέσσερα σημεία και στην περιοχή 7a σε τρία σημεία.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλ
Α.Π.Θ



Σχήμα 4.8. α) Μικροφωτογραφία SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος 5. β) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση, γ) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας β όπου διακρίνεται η πορώδης υφή στην περιοχή με οργανική σύσταση, δ) η περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση, ε) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας δ, όπου διακρίνεται η πορώδης υφή της ανόργανης περιοχής του δείγματος.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Σε όλες τις περιοχές, επικρατέστερο στοιχείο είναι το S με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 2,44 έως 35,93 % κ.β, ενώ εξίσου σημαντικό παραμένει το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 2,08 έως 38,96 % κ.β. και ο P που κυμαίνεται από 2,58 έως 21,05 % κ.β. Η περιεκτικότητα σε Mg είναι αυξημένη, συγκριτικά με τα άλλα δείγματα, καθώς κυμαίνεται από 0,07 έως 9,66% κ.β. Η μέγιστη τιμή της περιεκτικότητας του Mg βρίσκεται στην περιοχή 3a στο σημείο 1. Στο συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζεται και αυξημένη περιεκτικότητα σε Si, του οποίου η μέγιστη τιμή βρίσκεται στο σημείο 1 της περιοχής 3a και φτάνει το 14,09% κ.β. (Παράρτημα Πίν.8). Εξαίρεση αποτελούν οι λευκές φάσεις του δείγματος, όπου ο λόγος Ca/P κυμαίνεται από 1,68 έως 2,16. Συμπερασματικά, με βάση τις χημικές αναλύσεις και τις μικροφωτογραφίες SEM, οι λευκές περιοχές έχουν πολύ ασβέστιο και φώσφορο, ενώ οι τεφρές περιοχές έχουν πολύ θείο. Συγκεκριμένα, στον πίνακα 8 του Παραρτήματος επισημαίνεται ότι οι λευκές φάσεις που έχουν πολύ ασβέστιο και φώσφορο εντοπίζονται στην περιοχή 2a στα σημεία 4 και 5, στην περιοχή 3a στα σημεία 3 και 4, στην περιοχή 7a σε όλα τα σημεία, ενώ τα υπόλοιπα σημεία ανήκουν σε τεφρές περιοχές που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε θείο.

ΔΕΙΓΜΑ 6

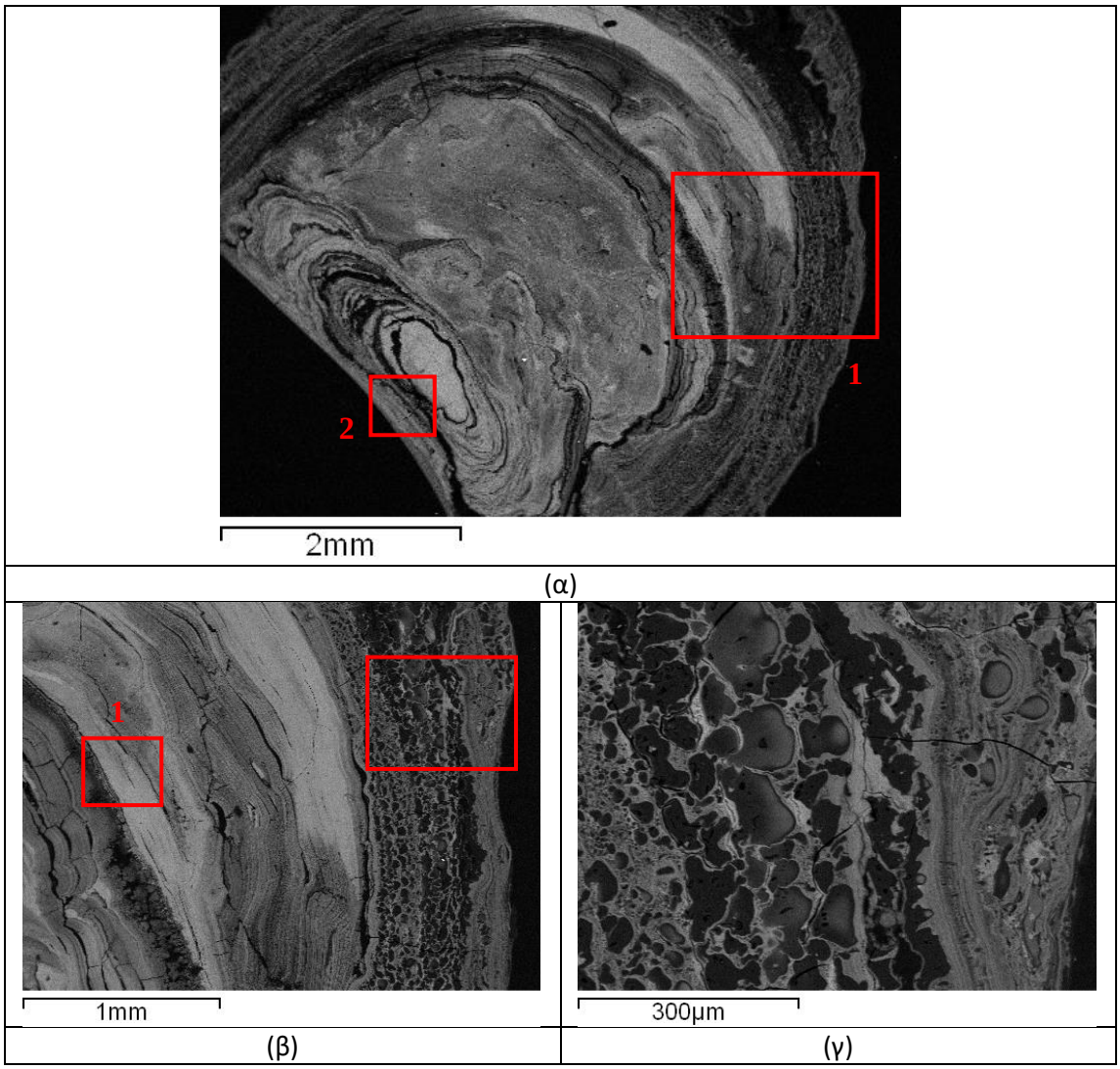
Στο σχήμα 4.9 στις μικροφωτογραφίες α έως ζ απεικονίζονται περιοχές του δείγματος 6 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ολόκληρο το δείγμα δίνεται στη μικροφωτογραφία α, όπου φαίνεται ο πυρήνας του σιαλόλιθου και γίνεται αντιληπτή η συγκεντρική συμμετρία, καθώς και οι ζώνες-στρώσεις που εντοπίστηκαν. Παρατηρείται ζώνωση από το κέντρο προς την περιφέρεια με αποχρώσεις κυρίως του τεφρού χρώματος. Στη μικροφωτογραφία β διακρίνεται η διαφορετική υφή των συγκεντρικών στρωμάτων, ενώ στις γ και δ, που είναι λεπτομέρειες της μικροφωτογραφίας β, ξεχωρίζει η σπογγώδης μορφή του στρώματος γ και στη μικροφωτογραφία δ διακρίνεται η επαφή συμπαγούς - πορώδους στρώματος. Επιπλέον, στη μικροφωτογραφία ε που είναι μεγεθυμένη περιοχή της μικροφωτογραφίας δ, υπάρχουν ινώδεις σχηματισμοί στο πορώδες στρώμα. Τέλος, στην περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας α, στην περιοχή του πυρήνα υπάρχουν εναλλαγές ζωνών με διαφορετική μορφολογία (μικροφωτογραφία στ) και εναλλαγές στρωμάτων με σπογγώδη, συμπαγή και ινώδη μορφή (μικροφωτογραφία ζ).

Στους πίνακες 9 έως 11 του Παραρτήματος, δίνονται οι μετρήσεις για να προσδιοριστεί η χημική σύσταση της κάθε ζώνης. Στην περιοχή 2a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε δεκαπέντε σημεία, στην περιοχή 3a σε δέκα σημεία, στις περιοχές 4a και 9a σε πέντε σημεία,

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

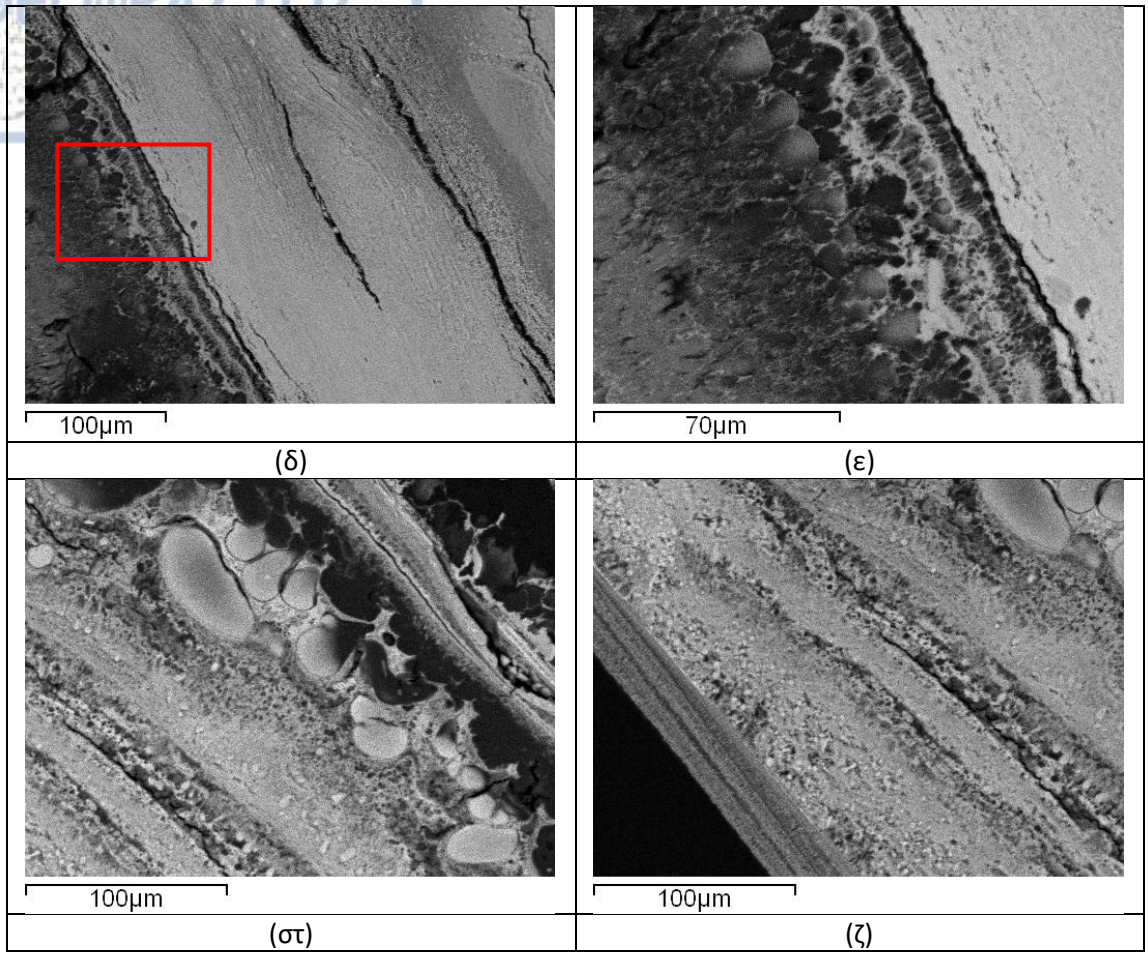
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

στις περιοχές 5a και 7a σε οκτώ σημεία και στην περιοχή 6a σε τέσσερα σημεία. Σε όλες τις περιοχές, επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 21,29 έως 38,51 % κ.β., ενώ ο P κυμαίνεται από 11 έως 21,62 % κ.β. Η περιεκτικότητα σε Mg κυμαίνεται από 0,06 έως 1,79 % κ.β., όπου η μέγιστη τιμή του συναντάται στην περιοχή 7a στο σημείο 3. Το S κυμαίνεται από 0,08 έως 17,35% κ.β., με τη μέγιστη περιεκτικότητα να συναντάται στην περιοχή 6a στο σημείο 2 (Παράρτημα Πίν. 9 - Πίν. 11). Ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,56 έως 2,04 .



Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

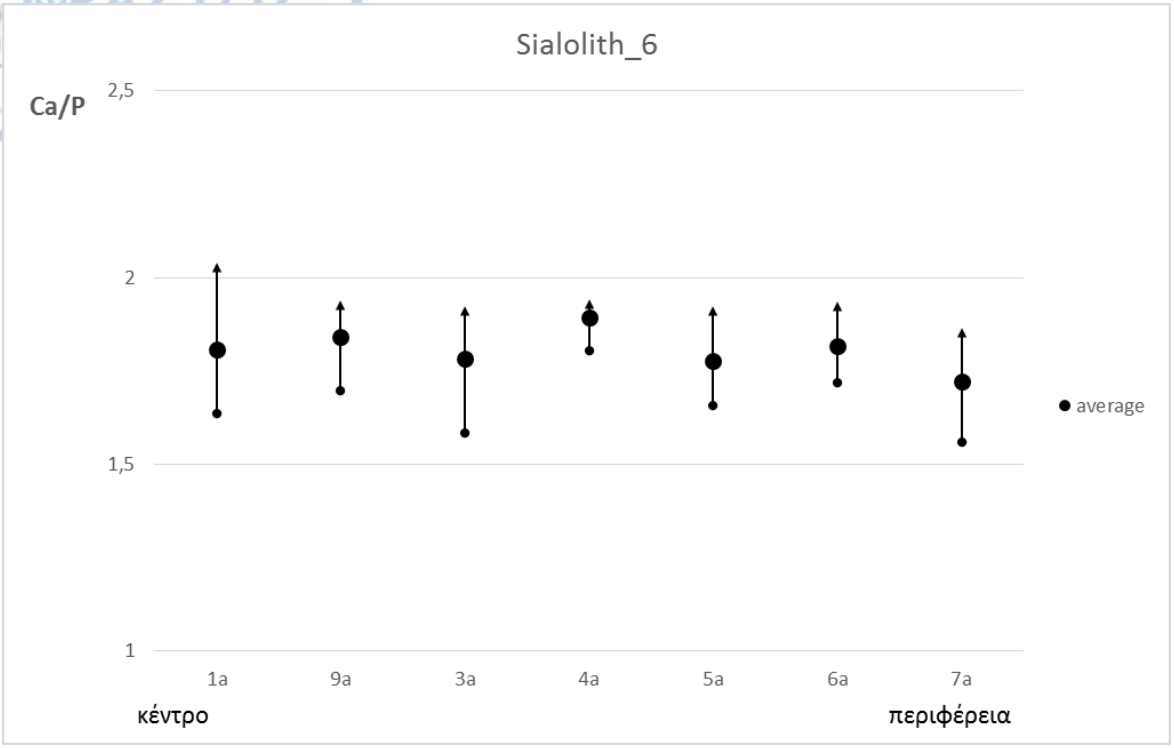


Σχήμα 4.9. α) Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος 6. β) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνεται η διαφορετική υφή των συγκεντρικών στρωμάτων, γ) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας β όπου διακρίνεται η σπογγώδης μορφή του στρώματος, δ) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων όπου διακρίνεται η επαφή συμπαγούς και πορώδους στρώματος, περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας β, ε) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας δ όπου διακρίνονται ινώδεις σχηματισμοί στο πορώδες στρώμα, στ) και ζ) εναλλαγές στρωμάτων με σπογγώδη, συμπαγή και ινώδη μορφή, περιοχή 2 της μικροφωτογραφίας α.

Στο δείγμα 6 ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) προέρχεται από επτά περιοχές για κάθε σημείο (Παράρτημα Πίν. 9 - Πίν. 11). Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα του σχήματος 4.10, υπάρχει περίπου μια γραμμική τάση, αφού ο μέσος όρος κυμαίνεται από 1,72 έως 1,89 (Πίν. 4.4). Συνεπώς, δεν υπάρχει έντονη μεταβολή της περιεκτικότητας ως προς το ασβέστιο και το φώσφορο.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.10. Διάγραμμα του λόγου Ca/P του δείγματος 6.

Πίνακας 4.4. Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και ο αριθμητικός μέσος (average) των τιμών του λόγου Ca/P του δείγματος 6.

	1a	9a	3a	4a	5a	6a	7a
max	2,04	1,94	1,92	1,94	1,92	1,94	1,86
average	1,81	1,84	1,78	1,89	1,78	1,82	1,72
min	1,64	1,70	1,59	1,81	1,66	1,72	1,56

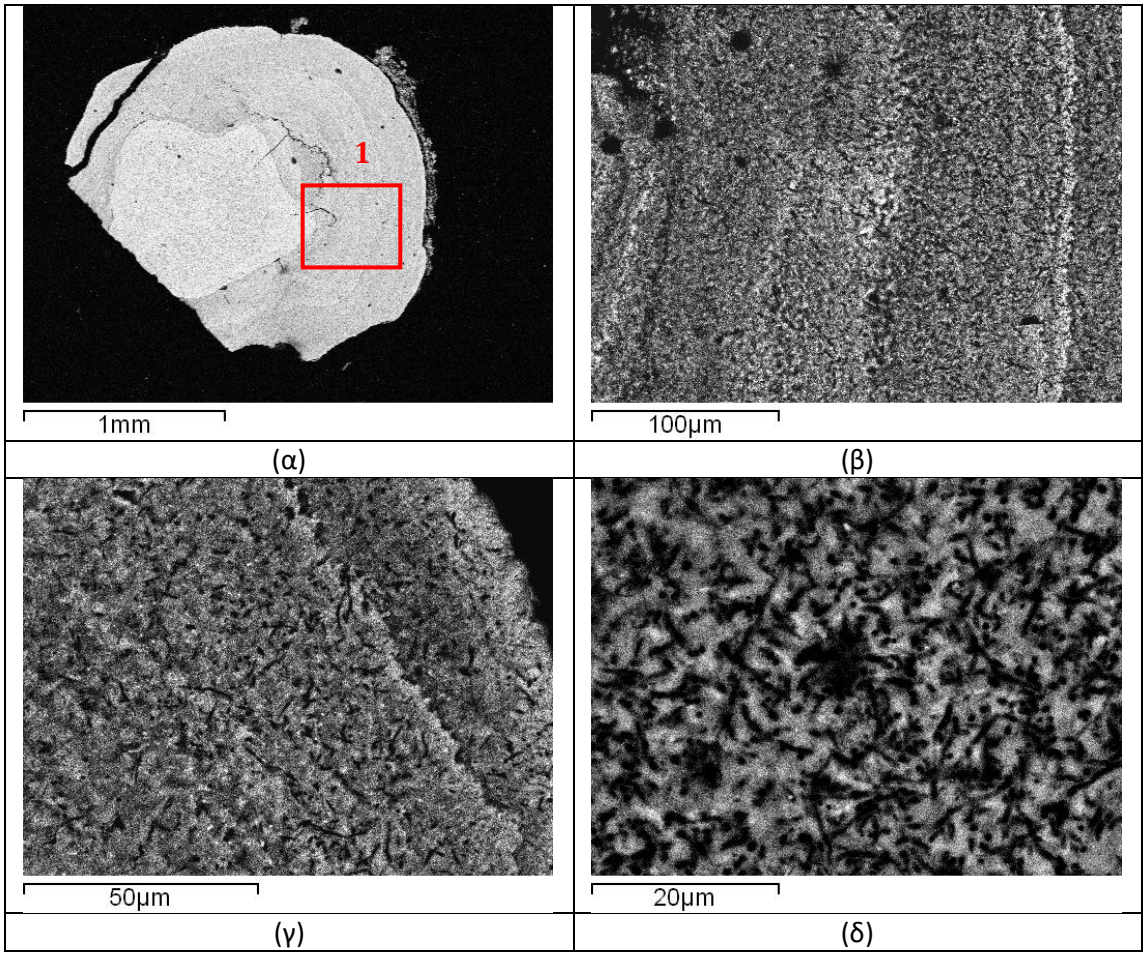
ΔΕΙΓΜΑ 7

Στο σχήμα 4.11 στη μικροφωτογραφία α απεικονίζονται περιοχές του δείγματος 7 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο δείγμα 7 γίνεται αντιληπτή η συγκεντρική συμμετρία, με διαχωρισμό σε ένα λευκού χρώματος πυρήνα, ο οποίος αναπτύσσεται στην μια πλευρά και μιας ανοικτού τεφρού χρώματος ζώνης, στην οποία διακρίνονται κάποιες διαφοροποιήσεις. Στη μικροφωτογραφία β, η οποία αντιστοιχεί στην περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση, διακρίνονται εναλλαγές στρωμάτων με παρόμοια υφή. Η ίδια εικόνα επικρατεί και στην περιφέρεια του δείγματος (μικροφωτογραφία γ). Τέλος, στη μικροφωτογραφία δ, που είναι λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας γ, φαίνεται μια χαρακτηριστική πορώδης υφή του δείγματος.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

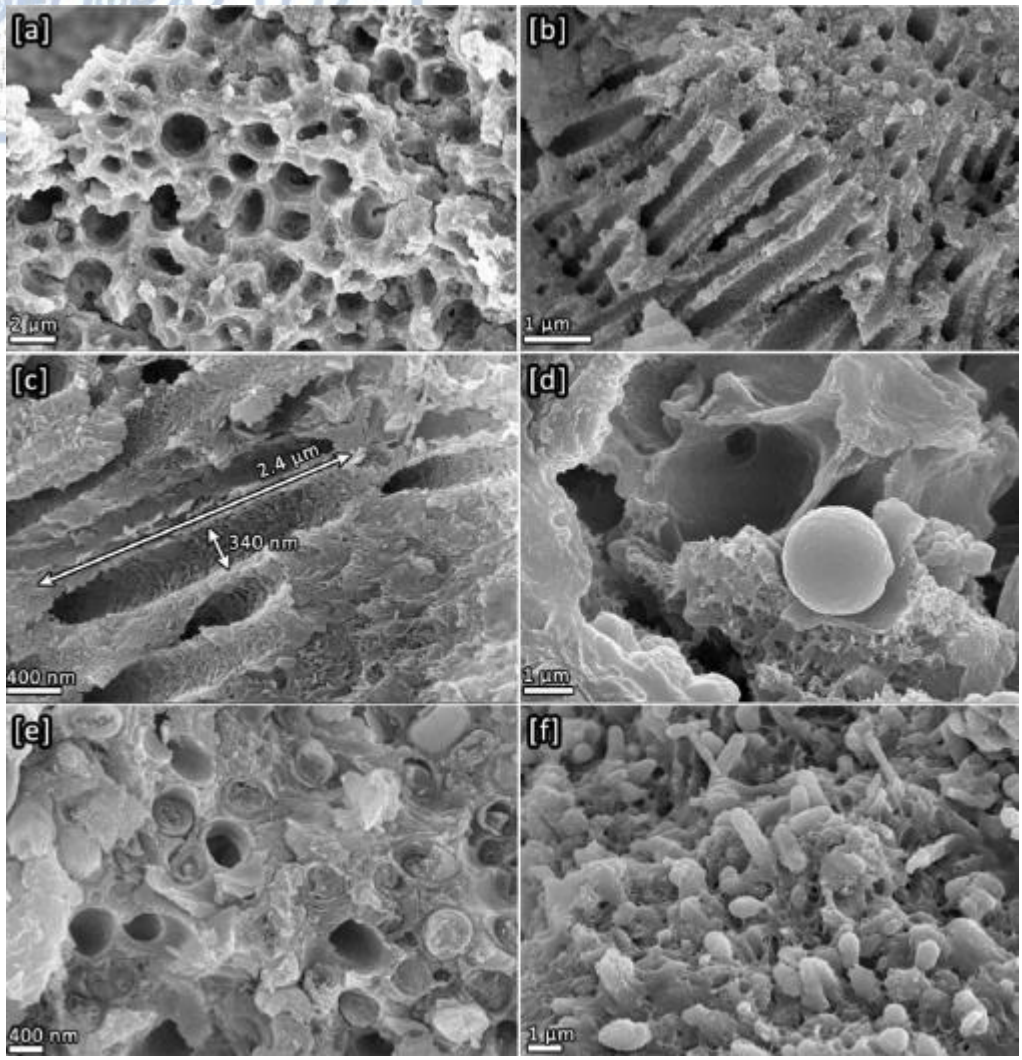
Αυτή η χαρακτηριστική πορώδης υφή οφείλεται στην παρουσία βακτηρίων. Σύμφωνα με τους Faklaris et al. (2013), αυτή η μορφολογία υποδηλώνει ότι οι πόροι που διακρίνονται είχαν καταληφθεί από επιμήκη ή σφαιρικά βακτήρια που έχουν αποσυντεθεί. Τα βακτήρια που εισχωρούν, δημιουργούν διάκενα και σχηματίζουν μια πορώδη δομή στους σιαλόλιθους, παρατηρούνται στο σχήμα 4.12 d, e. Επιπλέον, στην τελευταία εικόνα (Σχ. 4.12 f), είναι εμφανής η αποικία των επιμηκών και σφαιρικών βακτηρίων (Faklaris et al. 2013)



Σχήμα 4.11. α) Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος 7. β) η περιοχή 1 της μικροφωτογραφίας α σε μεγέθυνση όπου διακρίνονται εναλλαγές στρωμάτων με παρόμοια υφή, γ) η ίδια εικόνα επικρατεί και στην περιφέρεια του δείγματος, δ) λεπτομέρεια της μικροφωτογραφίας γ όπου διακρίνεται η πορώδης υφή του δείγματος λόγω βακτηριδίων.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.12. Μικροφωτογραφίες SEM που δείχνουν μια πλήρη εικόνα από τα διάκενα των βακτηρίων (a, b, c) και σε μεγέθυνση τα εκμαγεία τους (d, e), καθώς και μια τωρινή αποικία των σφαιρικών-επιμηκών βακτηρίων (Faklaris et al. 2013).

Στη μελέτη των Faklaris et al. (2013), οι απεικονίσεις λήφθηκαν με πολύ μεγάλη μεγέθυνση, σε θραύσματα σιαλόλιθων. Παρόλα αυτά, συγκριτικά οι εικόνες που λήφθηκαν παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες, συνεπώς το δείγμα 7 μπορεί να συμπεριληφθεί στους σιαλόλιθους που έχουν "μολυνθεί" από βακτήρια.

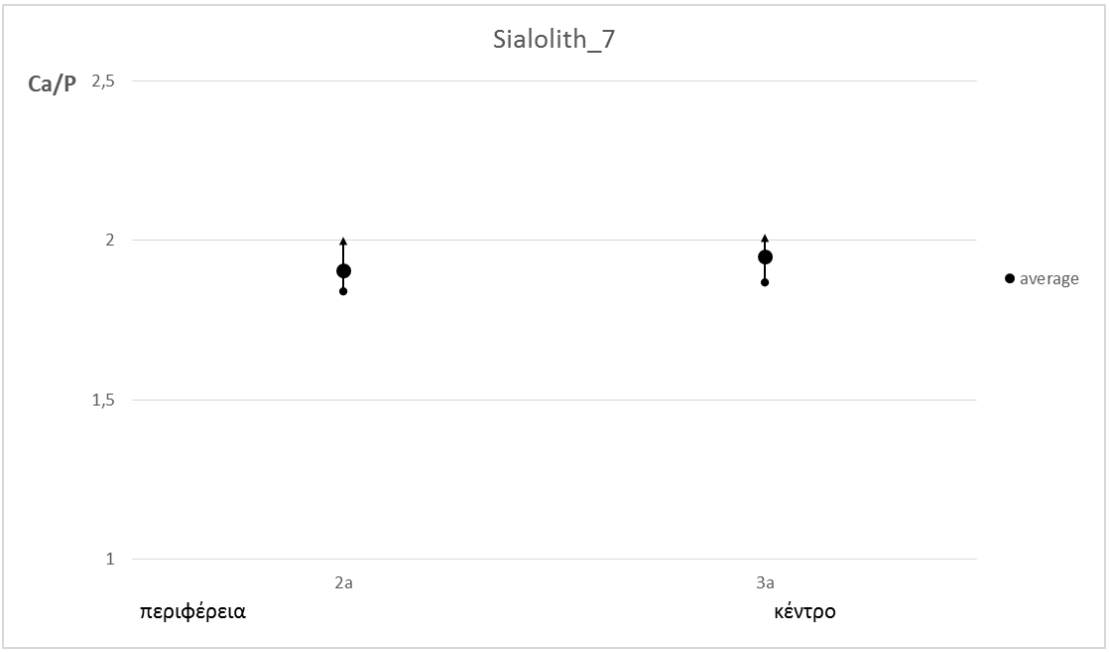
Όσον αφορά τις χημικές αναλύσεις του δείγματος, αυτές δίνονται στον πίνακα 12 του Παραρτήματος, όπου στις περιοχές 2a και 3a γίνονται μετρήσεις της χημικής σύστασης σε πέντε σημεία αντίστοιχα. Σε όλες τις περιοχές επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 36,89 έως 39,31 % κ.β., ενώ ο P κυμαίνεται από 19,21 έως 20,24 % κ.β. Το Mg κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά, καθώς η μέγιστη περιεκτικότητά του είναι 0,65% κ.β., το ίδιο και το S που απουσιάζει από την περιοχή 3a και κυμαίνεται από 0,26

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

έως 0,61% κ.β. στην περιοχή 2a (Παράρτημα Πίν. 12). Ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,84 έως 2,02.

Στο δείγμα 7 ο λόγος ασβεστίου/φωσφόρου (Ca/P) προέκυψε από δύο περιοχές για κάθε σημείο της εκάστοτε περιοχής, οι οποίοι προβλήθηκαν στο διάγραμμα του σχήματος 4.13. Οι μέγιστες τιμές του λόγου Ca/P είναι 2,01 και 2,02 (Πίν. 4.5). Όπως παρατηρείται και στο σχήμα 4.13 ο μέσος όρος κυμαίνεται από 1,90 έως 1,95. Άρα οι περιεκτικότητες του ασβεστίου και του φωσφόρου, μεταξύ των περιοχών του δείγματος 7, μεταβάλλονται ελάχιστα.



Σχήμα 4.13. Διάγραμμα του λόγου Ca/P του δείγματος 7.

Πίνακας 4.5. Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και ο αριθμητικός μέσος (average) των τιμών του λόγου Ca/P του δείγματος 7.

	2a	3a
max	2,01	2,02
average	1,90	1,95
min	1,84	1,87

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

4.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR)

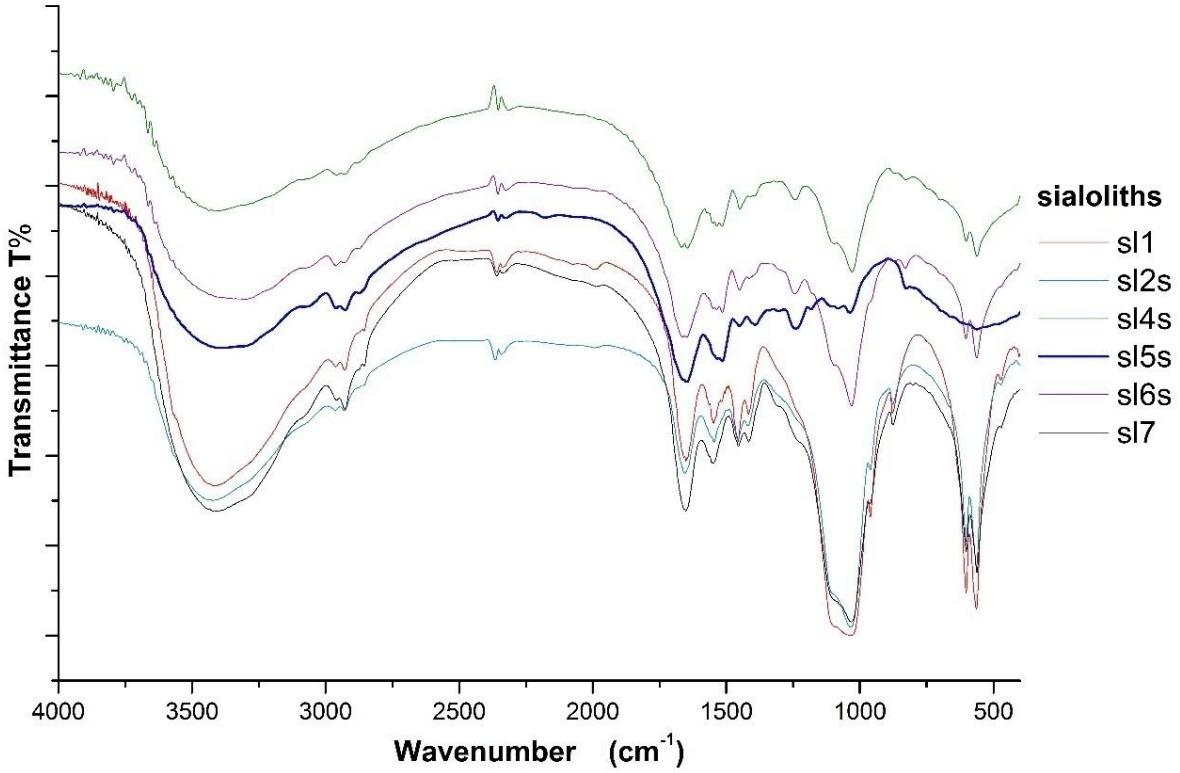
Η Φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ανόργανων και των οργανικών φάσεων που υπάρχουν στα δείγματα. Τα φάσματα υπέρυθρου λήφθηκαν με την τεχνική της διαπερατότητας (T%). Οι μετρήσεις έγιναν στο φασματοσκόπιο FTIR Spectrum 1000 Perkin Elmer, όπου τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή του μεσαίου υπέρυθρου (MIR) 4000-400 cm^{-1} (1/λ). Σε κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκαν 32 σαρώσεις και η διακριτική ικανότητα (resolution) ήταν 4 cm^{-1}. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν με την τεχνική των δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr pellets), όπου το ποσοστό του εξεταζόμενου δείγματος στο δισκίο είναι περίπου 1%. Σαν αναφορά χρησιμοποιήθηκε δισκίο καθαρού KBr. Στα φάσματα που προέκυψαν από τα δείγματα 2, 4, 5 και 6 έγινε εξομάλυνση (smoothing), ώστε να μειωθεί ο θόρυβος που εμφάνισαν.

Τα φάσματα διαπερατότητας των δειγμάτων λήφθηκαν στη περιοχή του μεσαίου υπερύθρου (4000-400cm^{-1}) βλ. σχήμα 4.14. Για λόγους καλύτερης ευκρίνειας στο σχήμα 4.15 παρατίθεται το φάσμα στην περιοχή 2000-400 cm^{-1}. Στο σχήμα 4.14 στην περιοχή από 4000-2000 cm^{-1} είναι οι δονήσεις των οργανικών φάσεων.

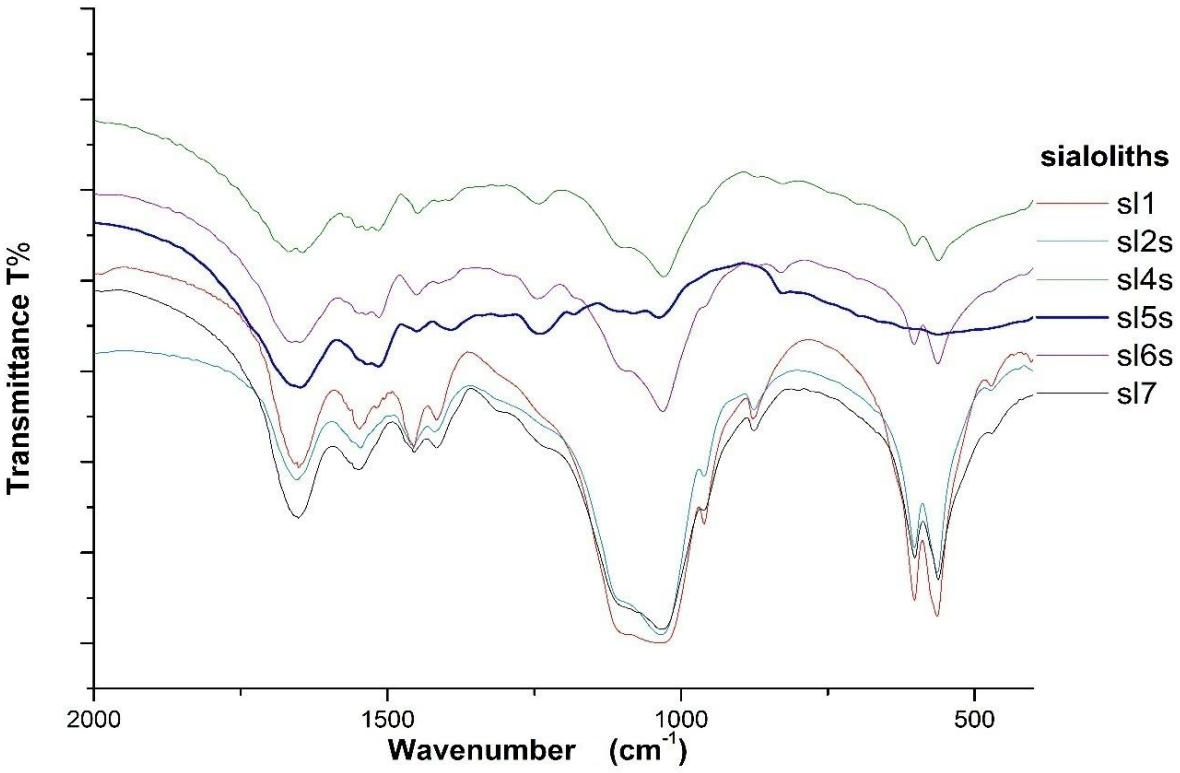
Στην περιοχή ~2800-3000cm^{-1} εμφανίζουν κορυφές τα οργανικά υλικά, οι οποίες προκύπτουν από τις δονήσεις των δεσμών C-H στις ανθρακικές αλυσίδες που υπάρχουν. Οι ασθενείς κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα όλων των δειγμάτων είναι ένδειξη συμμετοχής οργανικού υλικού. Οι κορυφές στα ~2350 cm^{-1}, αφορούν δονήσεις του CO_2 που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Το οργανικό κομμάτι αφορά κάποια πρωτεΐνη που από ότι φαίνεται βάσει των καρτελών data, οι κορυφές ταιριάζουν με την albumin –λευκωματίνη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.14. FTIR των δειγμάτων με εύρος μήκους κύματος από 4000-500 cm^{-1}.



Σχήμα 4.15. FTIR των δειγμάτων εύρος μήκους κύματος από 2000-400 cm^{-1} .

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Το σχήμα 4.15 είναι συνοπτικό και περιγράφει μια μεγεθυμένη περιοχή των φασμάτων FTIR, όπου εξηγούνται οι δονήσεις για τα φωσφορικά που υπάρχουν σε όλα τα φάσματα από 2000- 400 cm^{-1} και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίν.4.6), δίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Με μία πρώτη εκτίμηση τα δείγματα φαίνεται να έχουν πολλές ομοιότητες.

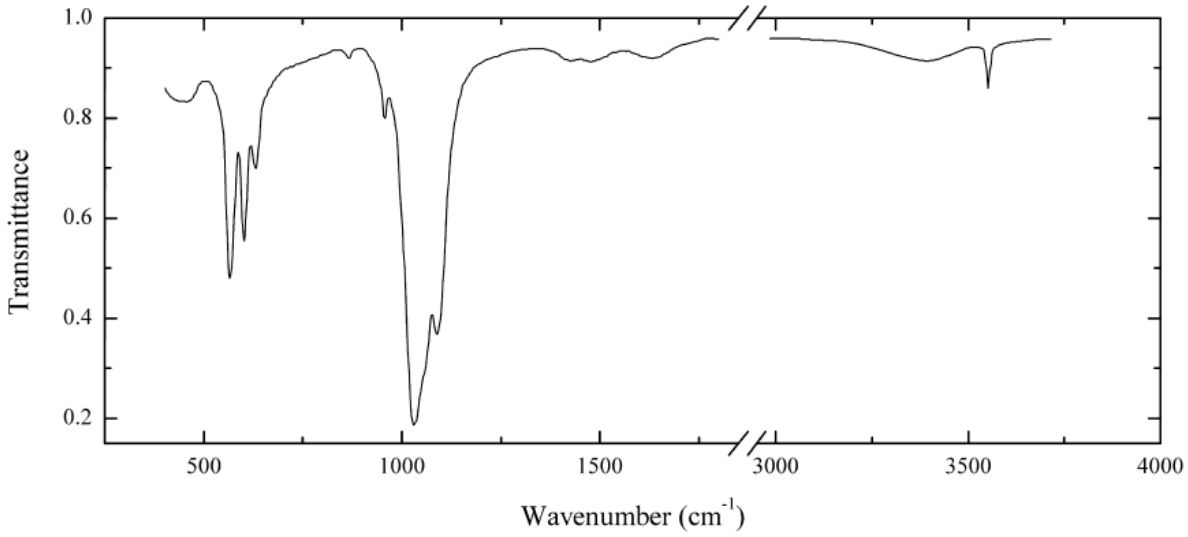
Πίνακας 4.6. Κυματάριθμοι των κορυφών διαπερατότητας των δειγμάτων 1,2,4,5,6,7.

Sample	1	2	4	5	6	7
	1650	1654	1653	1651	1640	1650
	1550	1545	1543	1533	1541	1548
			1513	1513		
	1456	1458	1446	1453	1458	1456
	1416	1416		1394		1416
	1236		1240	1242		1235
	1100	1100	1100	1179	1102	
	1036	1032	1029	1108	1035	1034
	960	960	957	1034	960	957
	876	876	876	827		876
	667				663	
	602	602	602		602	602
	564	563	561	481	562	561
	470	471	466	466	470	
	455		454	455		
	419	423	420	420	419	419
			405	407		

Στο σχήμα 4.16 παρουσιάζεται το φάσμα διαπερατότητας του καθαρού συνθετικού HAp (Chukanov 2013). Από τη σύγκριση του φάσματος αυτού με αυτά που λήφθηκαν ταυτοποιείται πλήρως η ύπαρξη του HAp σε όλα τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, οι τρεις κύριες κορυφές του HAp που αποδίδονται στη φωσφορική ομάδα, εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα. Η ισχυρή κορυφή στα ~1035 cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις τάσης (stretching) του δεσμού P-O και οι κορυφές στα 610-600 και 560-550 cm^{-1} όπου πρόκειται για δονήσεις κάμψης (bending) P-O (Papadopoulou et al. 2003). Σύμφωνα με τους Faklaris et al. (2003) υποδηλώνουν αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης (asymmetric stretching) της φωσφορικής ομάδας PO_4. Σύμφωνα με τους Cant et al. (1971) η –OH δόνηση του HAp βρίσκεται στα 3573 cm^{-1}. Η ασθενής κορυφή του -OH στα 3573 cm^{-1} δεν εμφανίζεται, γιατί επικαλύπτεται από την ευρεία κορυφή (3650-3100 cm^{-1}) του προσροφημένου νερού (Σχ. 4.14).

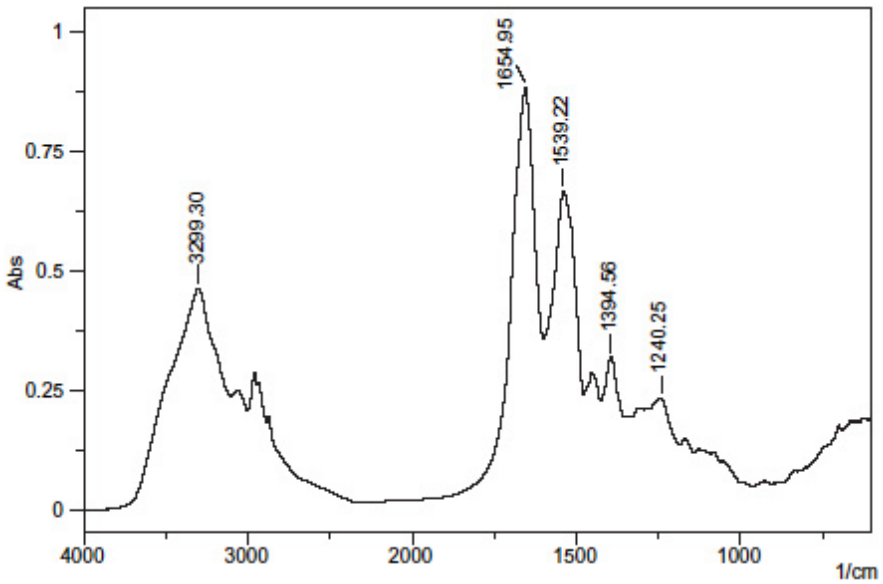
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.16. Φάσμα FTIR καθαρού συνθετικού HAp (Chukanov 2013)

Οι κορυφές στα ~1450 και 874 cm^{-1} που συναντώνται σε όλα τα δείγματα υποδηλώνουν τη συμμετοχή CO_3 ιόντος στο μόριο του υδροξυαπατίτη. Επομένως, ο υδροξυαπατίτης έχει προσροφημένα ανθρακικά ιόντα, το οποίο είναι μια σημαντική ένδειξη ύπαρξης βιολογικού υδροξυαπατίτη στα δείγματα. Τέλος, οι κορυφές στην περιοχή 1200-1700cm^{-1} αφορούν κυρίως οργανικό υλικό και συγκεκριμένα πρωτεΐνη τύπου λευκωματίνης (albumin). Στο σχήμα 4.17, η κορυφή στα ~1650 cm^{-1} αφορά το αμίδιο I (-$CONH_2$) και αποδίδεται στη δόνηση έκτασης της ομάδας >C=O του πεπτιδίου, ενώ αυτές στα 1540 cm^{-1} και 1240 cm^{-1} αφορούν δονήσεις (N-H bending vibration/C-N stretching vibration) αμιδίων τύπου II και III αντίστοιχα. Η κορυφή στα ~1412 cm^{-1} αποδίδεται στη ομάδα –COO- της πρωτεΐνης.



Σχήμα 4.17. Φάσμα FTIR serum albumin
https://www.shimadzu.com/an/industry/pharmaceuticallifescience/proteome0205005.htm

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Αναφορικά για τις κορυφές στους μικρούς κυματάριθμους στα δείγματα 1 έως 7, πχ. στα 602 cm^{-1} και στα 560-564 cm^{-1}, αυτές αφορούν δονήσεις του ορυκτού γουιτλοκίτη. Στον πίνακα 4.7 δίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων που αφορούν τα ανόργανα συστατικά υδροξυαπατίτη και γουιτλοκίτη ($Ca_9Mg(PO_4)_6(HPO_4)$). Ο γουιτλοκίτης εντοπίστηκε κυρίως με βάση τις μικρές κορυφές. Συμπερασματικά, στα δείγματα που μελετήθηκαν υπάρχει υδροξυαπατίτης, γουιτλοκίτης και κάποιες πρωτεΐνες που είναι το οργανικό υλικό.

Πίνακας 4.7. Χαρακτηριστικές κορυφές σε φάσματα διαπερατότητας γουιτλοκίτη και υδροξυαπατίτη, σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, που συνάδουν με τα δείγματα 1 έως 7 των σιαλόλιθων.

Synthetic whitlockite Pechkovskii et al. (1981)	Whitlockite Qi et al. (2016)	Whitlockite Hu et al. (2019)	HAp Sabot et al.(2012)	HAp Mondal et al.(2014)	Trinkunaite-Felsen et al.(2014)
	3420		3573	1655	1650
	1633			1451	1590
				1412	1457
				1384	1402
1118	1150	1120	1092	1095	1099
1038/1020	970	1057/1020	1033	1053	1033
969	962	961	962	964	955
942	881	926		876	869
			633	632	670
600/ 590	606	602	602	599	603
549	559		564	574	555

Στις 3 πρώτες στήλες του πίνακα 4.7 παρατίθενται οι κορυφές από φάσματα γουιτλοκίτη, ενώ στα σχήματα 4.18 έως 4.20 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα. Επειδή ο γουιτλοκίτης βρίσκεται σε μικρή ποσότητα είναι δύσκολο να ξεχωρίσει από τον υδροξυαπατίτη. Όπως φαίνεται από τις βιβλιογραφικές αναφορές ο υδροξυαπατίτης παρουσιάζει κορυφές που συμπίπτουν με αυτές του γουιτλοκίτη.

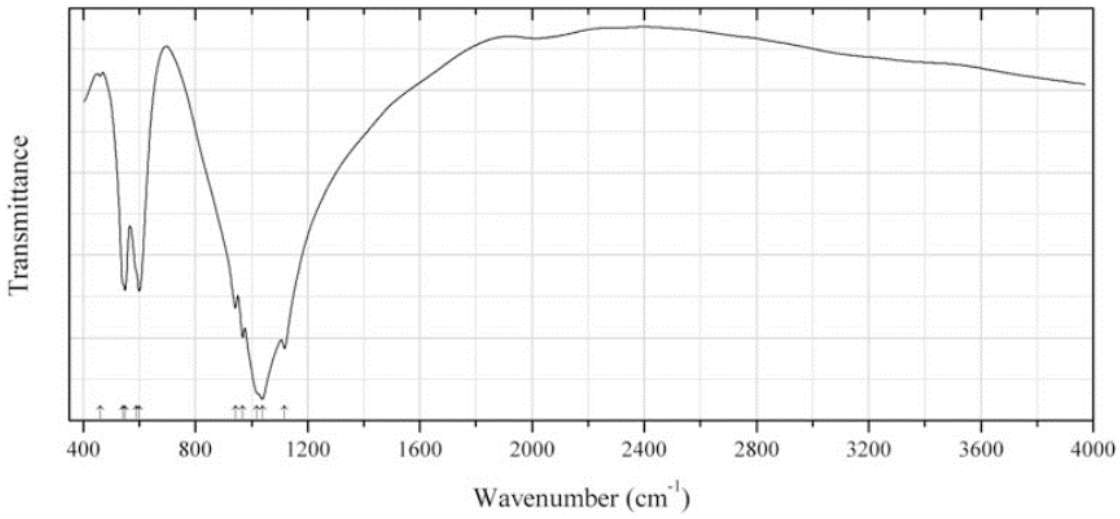
Αρχικά, στην έρευνα των Qi et al. (2016) παραθέτονται τα αποτελέσματα της σύνθεσης γουιτλοκίτη με χρήση φρουκτόζης 1,6-διφωσφορικού άλατος τρινατρίου (FBP, fructose 1.6-bisphosphate trisodium salt). Οι μετρήσεις τους έρχονται σε συμφωνία με τα δείγματα της

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

παρούσας εργασίας. Κατά τους Qi et al. (2016), οι ζώνες απορρόφησης στα 3240 cm^{-1} και 1633 cm^{-1} αποδίδονται στο προσροφημένο νερό, στην περιοχή των 1150 – 970 cm^{-1} και στα 962 cm^{-1}, βρίσκονται οι δονήσεις που αφορούν τη δόνηση O – P της φωσφορικής ομάδας, ενώ οι δονήσεις στα 606 και 559 cm^{-1} αφορούν δονήσεις κάμψης των δεσμών O – P – O . Τέλος, η κορυφή στα 881 cm^{-1} αφορά τον τρόπο δόνησης του ανθρακικού ιόντος που προέρχεται από την υδρόλυση του μορίου FBP (Σχ. 4.19).

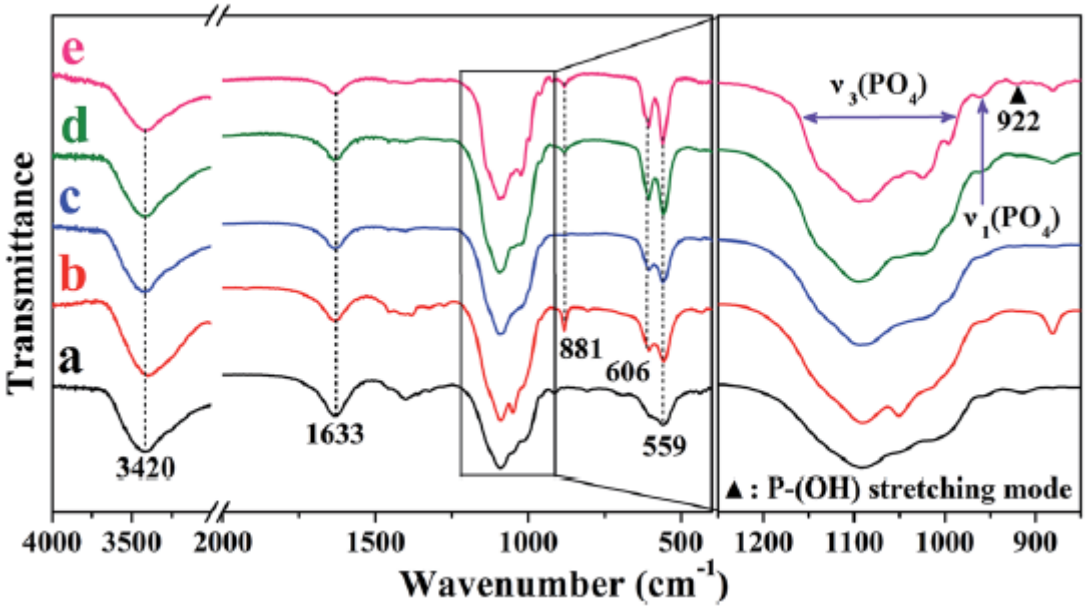
Στην συνέχεια, στην τέταρτη στήλη του πίνακα 4.7, οι τιμές πάρθηκαν από μελέτη των Mondal et al. (2014), οι οποίοι χρησιμοποίησαν λέπια του ψαριού Labeorohita και συμπέραναν ότι η συμπεριφορά του υδροξυαπατίτη που συνίστανται τα λέπια είναι όμοια με αυτή του βιολογικού υδροξυαπατίτη (biological apatite). Ακόμη, με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) μελετήθηκαν περαιτέρω τα φάσματα σκόνης υδροξυαπατίτη εύρους 4000-400 cm^{-1}, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.21. Πιο αναλυτικά, τα χαρακτηριστικά των κορυφών των φασμάτων FTIR στην περιοχή των κυματάριθμων 570-632 cm^{-1} μοιάζουν με αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης (resemble asymmetric bending vibration) φωσφόρου-οξυγόνου P-O του HAp, ενώ η κορυφή στα 960-965 cm^{-1} οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης (symmetric stretching vibration) P-O του φωσφορικού ανιόντος PO_4^{-3} (Σχ. 4.21). Τα φασματικά δεδομένα στις κορυφές 876, 1412 και 1451 cm^{-1} υποδηλώνουν την παρουσία ανθρακικού ιόντος στον υδροξυαπατίτη. Οι ισχυρές κορυφές στα 1053 και 1095 cm^{-1} αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης (asymmetric stretching mode of vibration) P-O των τετραέδρων PO_4 (Panda et al. 2003, Fathi et al. 2008).



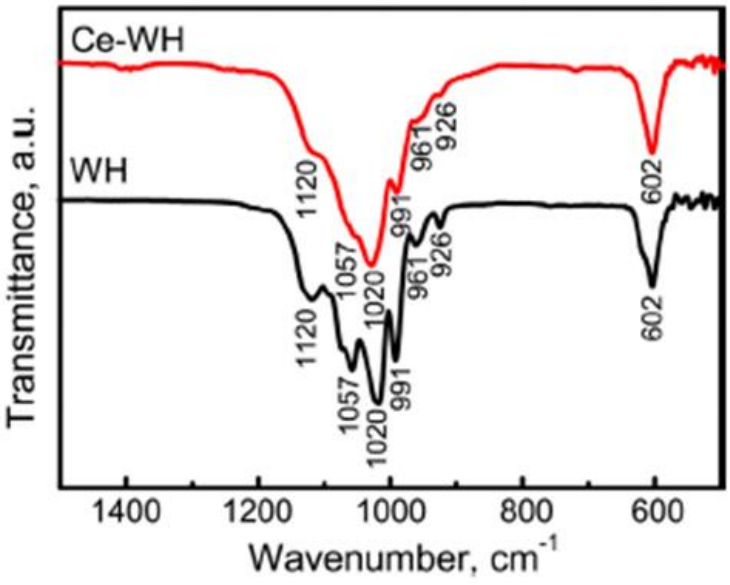
Σχήμα 4.18. Φάσμα IR γουιτλοκίτη, ο οποίος είναι πλούσιος σε ασβέστιο από Pechkovskii et al. (1981).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

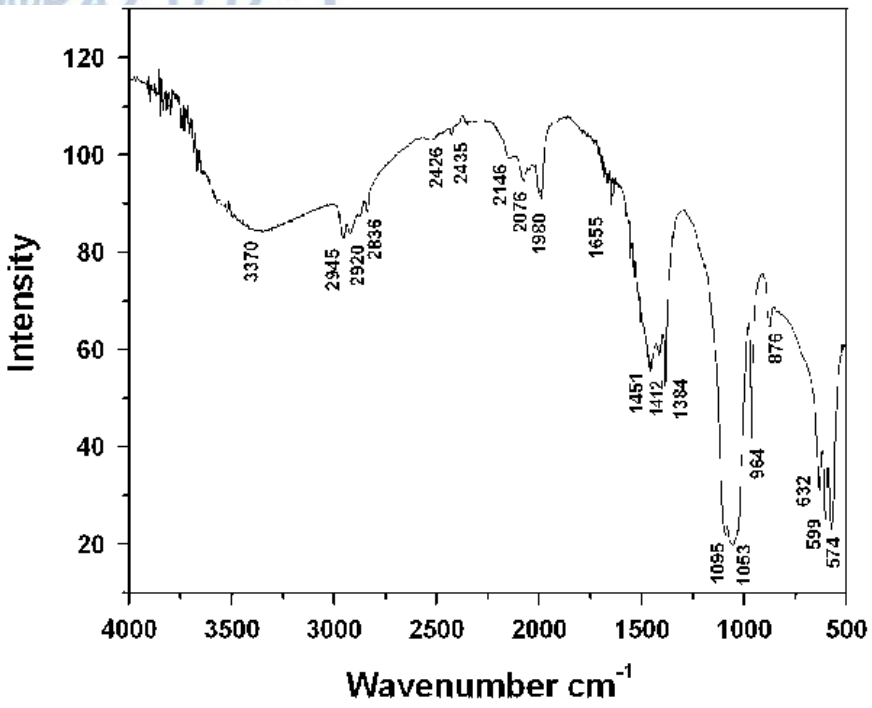


Σχήμα 4.19. Φάσματα FTIR των προϊόντων που συντίθενται χρησιμοποιώντας $CaCl_2$, $MgCl_2$ και FBP (φρουκτόζη 1,6- δισφωσφορικό άλας τρινατρίου- Fructose 1,6-bisphosphate trisodium salt) σε υδατικό διάλυμα μέσω υδροθερμικής μεθόδου, υποβοηθούμενης από μικροκύματα : (a) - (e) αντιστοιχούν στα δείγματα M-1 έως M-5 (Qi et al. 2016).



Σχήμα 4.20. Φάσματα FTIR Ce-doped (νανοϋβριδικού γουιτλοκίτη με Δημήτριο (cerium)) και Nanosized γουιτλοκίτη από Hu et al. (2019). Οι ζώνες στην περιοχή των 991 έως 1057 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις του φωσφορικού ανιόντος PO_4^{3-}.Οι δονήσεις στα 961 cm^{-1} και 602 cm^{-1} αποδόθηκαν σε δονήσεις τάσης (stretching) του δεσμού P – O και δονήσεις κάμψης (bending) του δεσμού O – P – O, ενώ ασύμμετρες δονήσεις PO_4 εντοπίστηκαν στα 1120 cm^{-1}.

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.21. Φάσμα FTIR σκόνης υδροξυαπατίτη, που είναι πυρωμένη (calcined) στους 700° C (Mondal et al. 2014).

Στην πέμπτη στήλη του πίνακα 4.7, οι κυματάριθμοι προέρχονται από την εργασία των Trinkunaite-Felsen et al. (2014), οι οποίοι παρουσιάζουν τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό του υδροξυαπατίτη και του γουιτλοκίτη από γαλακτοκομικά προϊόντα. Στην έρευνά τους ισχυρίζονται ότι οι ζώνες απορρόφησης των δονήσεων που βρίσκονται στα 1033 cm^{-1} και 1099 cm^{-1} μπορεί να αποδοθούν στην διάσπαση της PO_4 ομάδας. Οι ζώνες που παρατηρήθηκαν στα 955 cm^{-1} και οι διπλές κορυφές στα 555-603 cm^{-1} αντιστοιχούν σε ν1 και ν4 συμμετρικές δονήσεις τάσης P-O (symmetric stretching vibration), άρα τα αποτελέσματά τους έρχονται σε συμφωνία με αυτά των Liu et al. (2013).

Οι κορυφές στα 1.655 και 3.370 cm^{-1} που σχετίζονται κυρίως με δονήσεις O-H στο μόριο του υδροξυαπατίτη, κυριαρχούν έναντι των δονήσεων C-O. Επίσης, η FTIR ανάλυση των Trinkunaite-Felsen et al. (2014) έδειξε ότι το δείγμα τους περιέχει ιοντικό CO_3 στα 1457 cm^{-1} καθώς και στα 1402 και 869 cm^{-1}. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των σιαλόλιθων των δειγμάτων 1 έως 7 της παρούσας εργασίας, που προέκυψαν από τη Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR), είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών (Πίν. 4.7).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

4.4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) είναι μια από τις πιο διακεκριμένες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της σύστασης των λίθων, συνεπώς και των σιαλόλιθων. Τα αποτελέσματα προβάλλονται με τη μορφή ενός περιθλασιογράμματος, με την εξέταση της μορφολογίας του οποίου γίνεται αντιληπτή η παρουσία άμορφου υλικού, αφού χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu (Cuka) παρουσιάζεται μια ανοδική κάμψη, σαν μια ευρεία πλατύκυρτη κορυφή στην περιοχή 2θ από 10 ως 50^o αναλόγως της σύστασης της άμορφης φάσης. Συχνότερα όμως η άμορφη φάση είναι μεταξύ 10-18^o (Kantiranis et al. 1999).

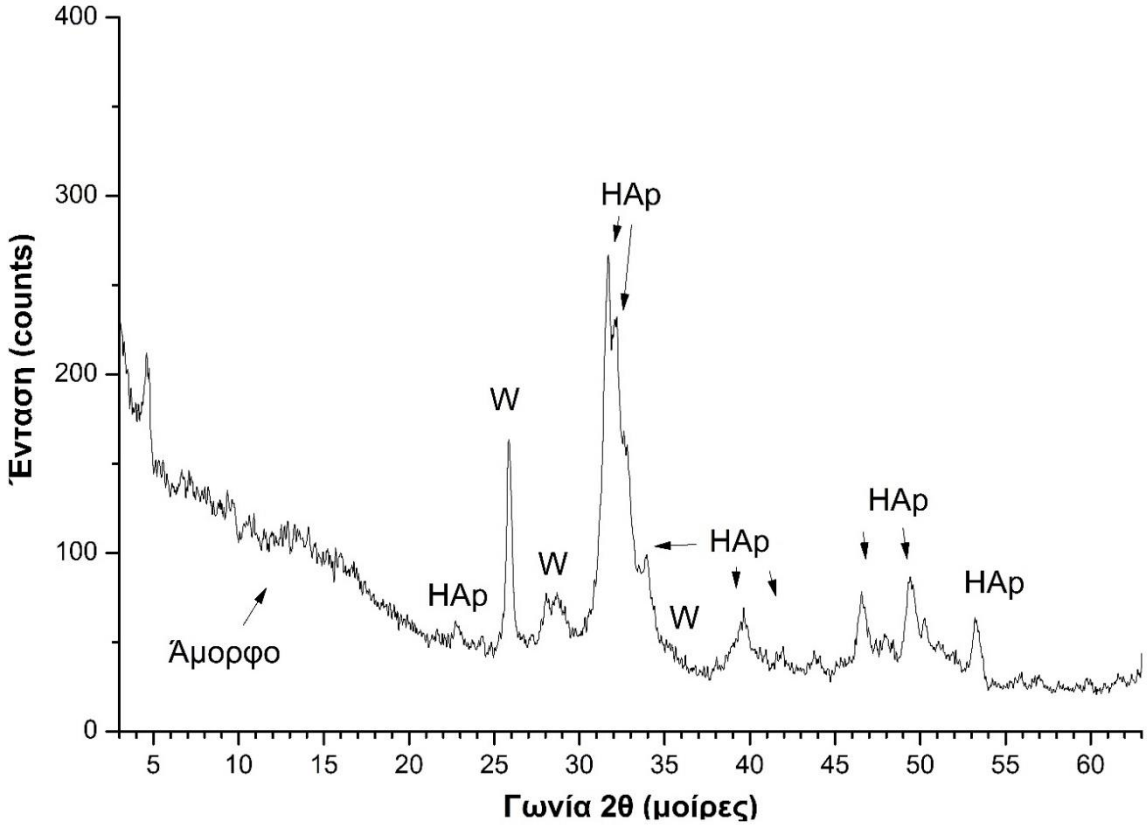
Σύμφωνα με τους Vasely and Pekarek (1972) και Kantiranis et al. (2002) η παρουσία άμορφης φάσης επηρεάζει τη δεσμευτική ικανότητα ενός δείγματος και αυτό παίζει σημαντικό ρόλο ειδικά αν πρόκειται πχ. για ένα βιομηχανικό ορυκτό, όπως επίσης και την ποζολανικότητά του. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι συχνά παραβλέπεται αυτό το στάδιο, δηλαδή ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού, το οποίο είναι λάθος διότι οι τιμές των κρυσταλλικών φάσεων είναι παραπάνω από τις πραγματικές τιμές και αυτό οδηγεί σε μη αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα της ορυκτολογικής σύστασης του εξεταζόμενου δείγματος. Στα σχήματα 4.22 έως 4.25 απεικονίζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων 1, 4, 6 και 7. Επιγραμματικά να αναφερθεί ότι στα δείγματα 2 και 5 δεν υπήρχε διαθέσιμο υλικό γιατί χρησιμοποιήθηκε στις άλλες μεθόδους, για αυτό το λόγο και δεν εξετάστηκαν, λόγω του μικρού τους μεγέθους,. Με βέλη σημειώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον υδροξυαπατίτη (HAp) και γουιτλοκίτη (W). Επιπλέον, σε όλα τα περιθλασιογράμματα XRD σημειώνεται η παρουσία άμορφου υλικού, που όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζεται σαν μια καμπή σε γωνίες 2θ μικρότερες των 20^o (Σχ. 4.22 - Σχ. 4.25). Στον πίνακα 4.8 δίνεται ο υπολογισμός του άμορφου υλικού και των ορυκτών που συμμετέχουν στην κρυσταλλική φάση των δειγμάτων 1,4,6,7.

Πίνακας 4.8. Υπολογισμός του άμορφου υλικού και των ορυκτών που συμμετέχουν στην κρυσταλλική φάση των δειγμάτων 1,4,6,7.

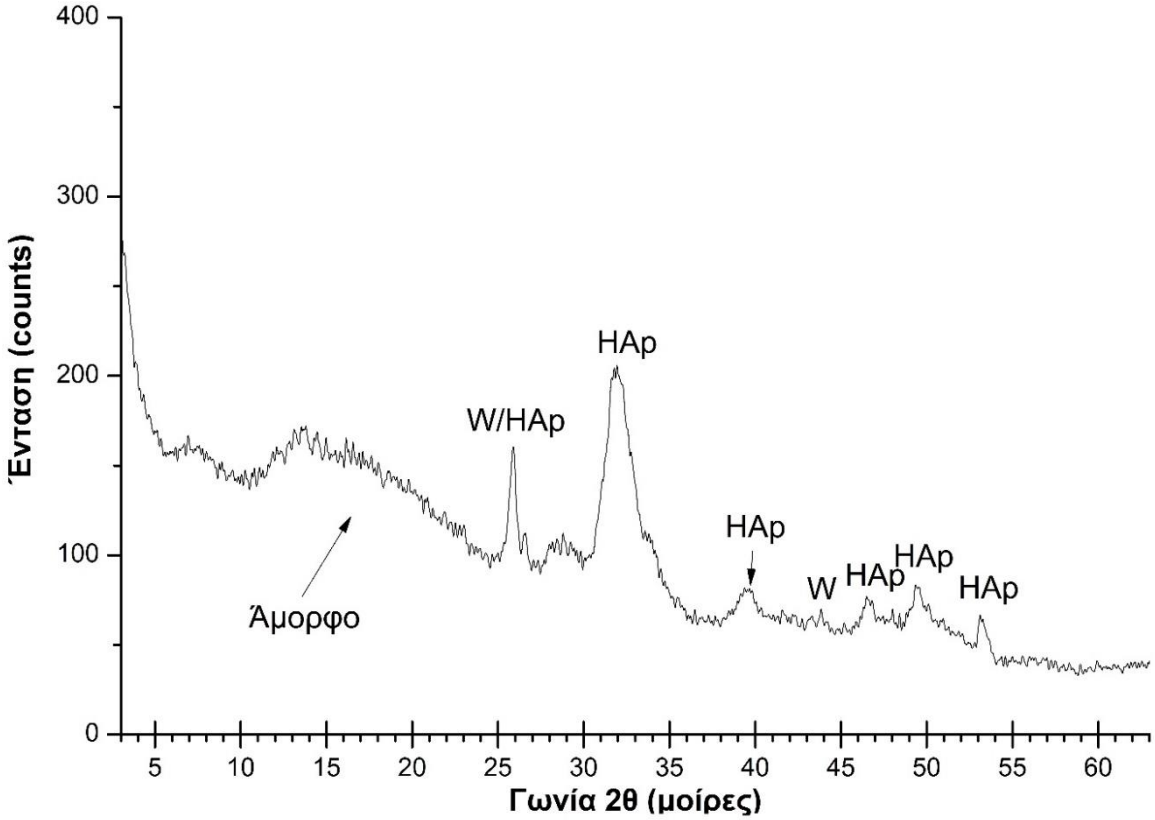
	Κρυσταλλικές φάσεις (% κ.β.)		Άμορφο (% κ.β.)
Δείγμα	HAp	W	Μέθοδος PXRD
1	63	25	12
4	50	13	37
6	47	18	35
7	47	10	43

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



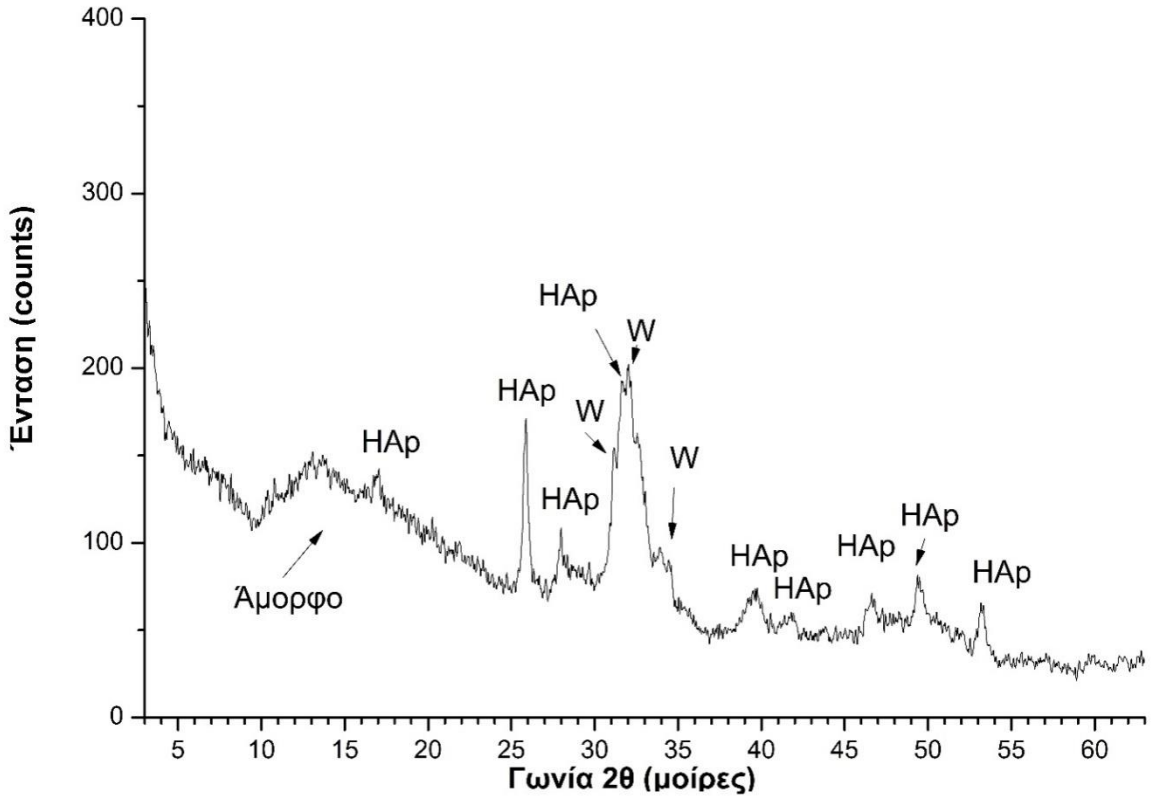
Σχήμα 4.22. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος 1.



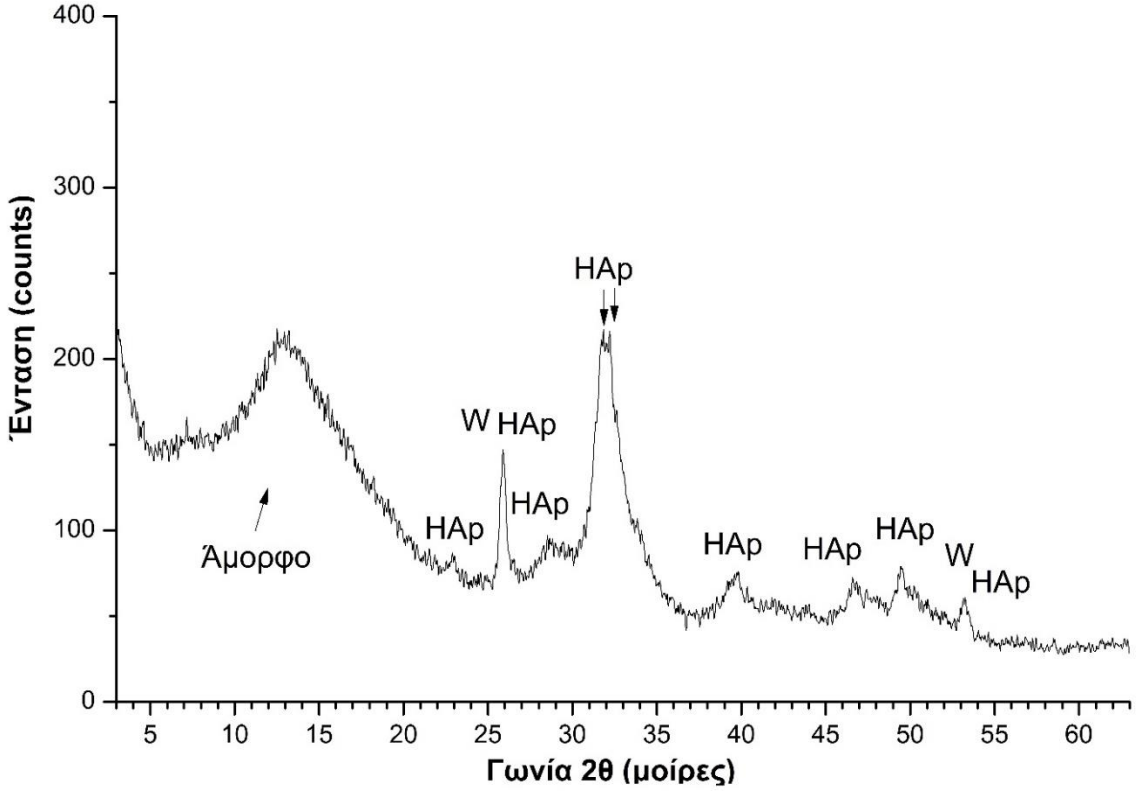
Σχήμα 4.23. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος 4.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 4.24. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος 6.



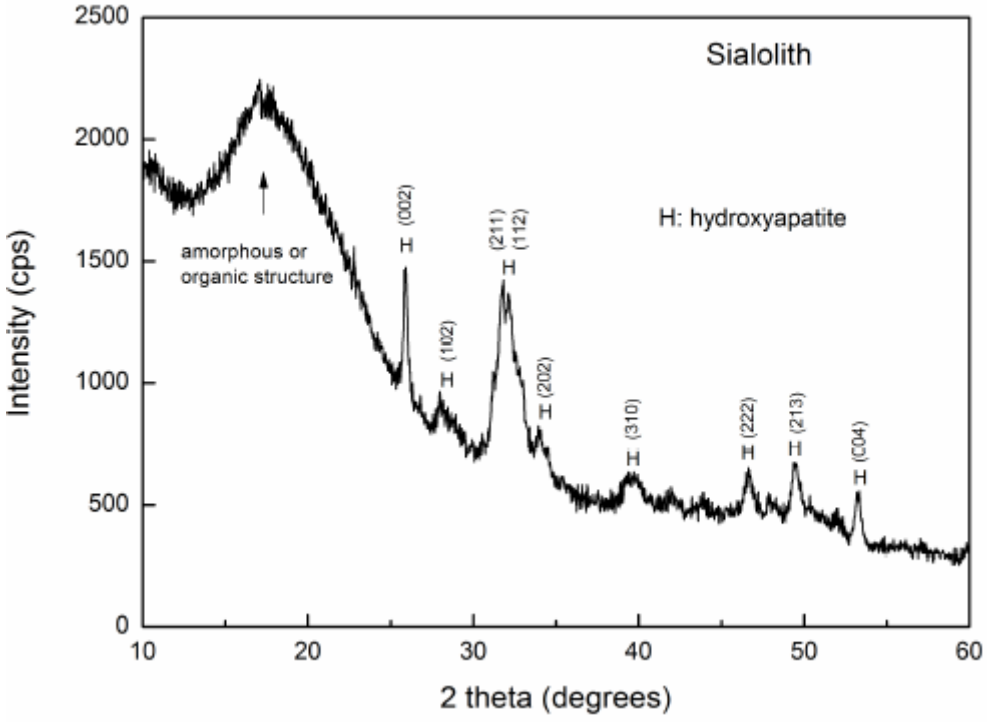
Σχήμα 4.25. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος 7.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ (XRD) επαληθεύουν τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν (SEM, FTIR). Ειδικότερα, επικυρώνουν την ύπαρξη υδροξυαπατίτη ως κύρια φάση, όπως επίσης και του γουιτλοκίτη ως δευτερεύουσα κρυσταλλική φάση.

Συγκριτικά, παρατίθενται περιθλασιογράμματα XRD που παρουσιάζουν ομοιότητες με τα παραπάνω δείγματα της παρούσας εργασίας. Αρχικά, στο σχήμα 4.26 δίνεται το περιθλασιόγραμμα του σιαλόλιθου από την έρευνα των Im et al. (2017). Σε αυτό είναι διακριτές οι ομοιότητες εν συγκρίσει όλων των δειγμάτων, ιδίως του δείγματος 1 (Σχ. 4.22 - Σχ. 4.25), όπου διακρίνεται η παρουσία υδροξυαπατίτη ως κύρια φάση του ανόργανου υλικού, καθώς και η παρουσία άμορφου υλικού-οργανικής φάσης.

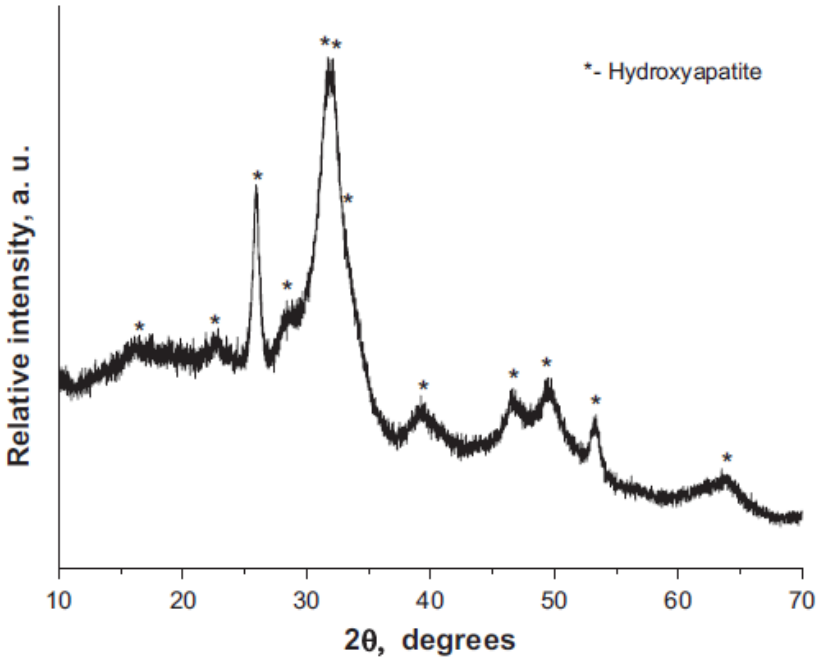


Σχήμα 4.26. Περιθλασιόγραμμα XRD σιαλόλιθου σιελογόνου αδένα (Im et al. 2017)

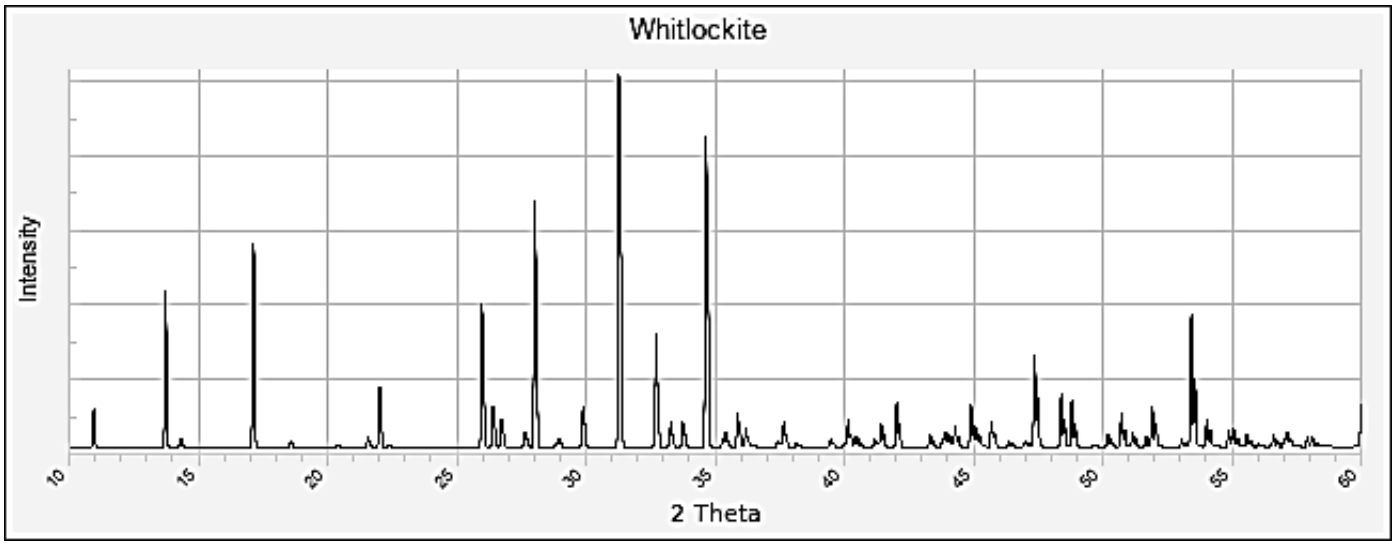
Στη συνέχεια, οι κύριες φάσεις των περιθλασιογραμμάτων XRD των δειγμάτων 1 ως 7 φαίνεται να συσχετίζονται με αυτά των Trinkunaite-Felsen et al. (2014), καθώς στην εργασία τους παρουσιάζουν τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό του υδροξυαπατίτη και του γουιτλοκίτη από γαλακτοκομικά προϊόντα. Στο περιθλασιόγραμμα XRD σημειώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε υδροξυαπατίτη δείγματος γαλακτώδους σκόνης ασβεστίου (DCP= dairy calcium powder), ο οποίος είναι το βασικό ανόργανο συστατικό και οι κορυφές του συμπίπτουν με τα δικά μας δείγματα 1 έως 7 (Σχ. 4.27). Τέλος, παρουσιάζεται δείγμα καθαρού γουιτλοκίτη από το Palermo mine, North Groton, New Hampshire, USA, όπου οι κύριες κορυφές του ορυκτού εμφανίζονται ως δευτερεύουσα κρυσταλλική φάση στα δείγματα 1 έως 7 (Σχ. 4.28).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας



Σχήμα 4.27. Περιθλασιόγραμμα XRD του δείγματος DCP. Με αστερίσκο σημειώνονται οι κορυφές υδροξυαπατίτη (Trinkunaite-Felsen et al. 2014).



Σχήμα 4.28. Τροποποιημένο περιθλασιόγραμμα καθαρού whitlockite από Palermo mine, North Groton, New Hampshire, USA. (https://rruff.info/whitlockite/display=default/R070675.)

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι σιαλόλιθοι είναι λίθοι που όταν είναι μεγάλοι εντοπίζονται συνήθως στους εκφορητικούς πόρους στους σιελογόνους αδένες. Συχνότερα εμφανίζονται στον υπογνάθιο αδένα, όπως επίσης και στους παρωτιδικούς αδένες. Ανέκαθεν ο σιαλόλιθος δημιουργείται στον αδένα της μιας πλευράς του προσώπου, δεν παίζει ρόλο η ηλικία του ασθενή και η συχνότητα εμφάνισης στους άντρες είναι διπλάσια από ότι στις γυναίκες.

Για να εξεταστεί η χημική σύσταση των σιαλόλιθων αναλύθηκαν 6 δείγματα που παραχωρήθηκαν από τον κ.Χατζηαβραμίδη. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από ~ 2-14 mm, από κόκκο σουσαμιού ως καρυδιού και το χρώμα τους είναι από κιτρινόλευκο έως γαλακτόχρωμο- λευκό. Ζυγίζουν περίπου 1-3 gr και συχνά είναι περισσότεροι από ένας.

Οι σιαλόλιθοι κόπηκαν εγκάρσια, λειάνθηκαν και εγκιβωτίστηκαν σε εποξειδική ρητίνη. Για τη μελέτη τους χρησιμοποιήθηκε φωτογραφική κάμερα, στερεοσκόπιο, σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM-EDS, περιθλασίμετρο σκόνης XRD, όπως επίσης και φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνιστούν ότι ο εκάστοτε σιαλόλιθος αποτελείται από έναν πυρήνα από οργανικό υλικό, για παράδειγμα ενώσεις λιπιδίων, καθώς ανόργανα υλικά αποτίθενται και ασβεστιοποιούνται κατά εναλλασσόμενες στρώσεις με τα οργανικά. Τα ανόργανα συστατικά που εντοπίστηκαν είναι ο υδροξυαπατίτης (HAp) και ο γουιτλοκίτης (WH), τα οποία είναι κύρια ανόργανα συστατικά μέσα στο ανθρώπινο σώμα, στους ιστούς, με τα ποσοστά τους στα οστά και τα δόντια να φτάνουν περίπου 25% κ.β. και 35% κ.β., αντίστοιχα (Cheng et al. 2018). Συγκεκριμένα ο γουιτλοκίτης ($Ca_9Mg(PO_4)_6(HPO_4)$), αποτελείται από ιόντα Ca^{2+}, Mg^{2+} και PO_4^{3-}. Σύμφωνα με τους Im et al. (2017) είναι πιθανόν ο αρχικός WH να μετατρέπεται σε ένα πιο σταθερό ορυκτό, τον HAp ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$). Οι συνεκτικές, σφαιροειδείς δομές υποδεικνύουν μέσω χημικών αναλύσεων, ότι ασβεστοφωσφορικά ορυκτά που περιέχουν μαγνήσιο, όπως ο γουιτλοκίτης, σχηματίστηκαν στο αρχικό στάδιο και σταδιακά μετατρέπονται σε κρυσταλλίτες υδροξυαπατίτη, καθώς αναπτύσσονται οι σιαλόλιθοι.

Τα αποτελέσματα από το SEM αφορούν το χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των σιαλόλιθων. Ωστόσο στο SEM, δεν μπορεί να προσδιοριστεί η χημική σύσταση των οργανικών φάσεων. Επίσης, να επισημανθεί ότι, με την παρούσα μεθοδολογία δεν γινόταν κατά μήκος ανάλυση σε όλη την έκταση των δειγμάτων, διότι οι ζώνες των σιαλόλιθων, οι ενστρώσεις από οργανικό και ανόργανο υλικό, δεν είχαν το ίδιο πάχος και έτσι θα χανόταν πληροφορία. Για αυτό σε κάθε περίπτωση επιλέχτηκαν συγκεκριμένες περιοχές, στις οποίες έγιναν σημειακές αναλύσεις.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Το FTIR υπερτερεί στην ταυτοποίηση των οργανικών φάσεων εφόσον μετρά τις δονήσεις των ιοντικών δεσμών. Οι ισχυρές δονήσεις βρίσκονται στα ανόργανα υλικά γεγονός που δηλώνει ότι αυτά βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα, ενώ στα οργανικά οι δονήσεις είναι πιο αδύναμες. Το μειονέκτημα στο FTIR είναι ότι συχνά μπορεί να υπάρξει αλληλεπικάλυψη των φασμάτων ειδικά όταν πρόκειται για μίγμα υλικών.

Με το XRD έγινε εκτός από την ταυτοποίηση των φάσεων και ο υπολογισμός του άμορφου υλικού. Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν επικυρώνουν την ύπαρξη υδροξυαπατίτη ως κύρια φάση, όπως επίσης και του γουιτλοκίτη ως δευτερεύουσα κρυσταλλική φάση. Συνεπώς, αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ (XRD) επαληθεύουν τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν (SEM, FTIR). Επομένως, οι τεχνικές πρέπει πάντα να είναι συνδυαστικές, ώστε τις ελλείψεις της μιας μεθόδου να τις συμπληρώνει η άλλη.

Η μελέτη των Sabot et al. (2012), αποτελεί μια εκτενή έρευνα για τους σιαλόλιθους με παρόμοια μεθοδολογία και αποτελέσματα με αυτά που εφαρμόστηκαν και παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με αυτούς, λήφθηκαν 74 σιαλόλιθοι από 72 ασθενείς (46 άντρες, 26 γυναίκες) με μέσο όρο ηλικίας στα 45.3 χρόνια. Από κάθε σιαλόλιθο πάρθηκαν τέσσερα μικρότερα δείγματα, από την περιφέρεια, τον πυρήνα, ένα ενδιάμεσο κομμάτι αυτών και ένα μείγμα από όλες τις περιοχές μαζί. Από πρωτεΐνες βρέθηκαν albumin, immunoglobulin G και IgA, ενώ στα μελετούμενα δείγματα εντοπίστηκε η λευκωματίνη (albumin) και ίσως βλεννίνες (γενική κατηγορία mucins).

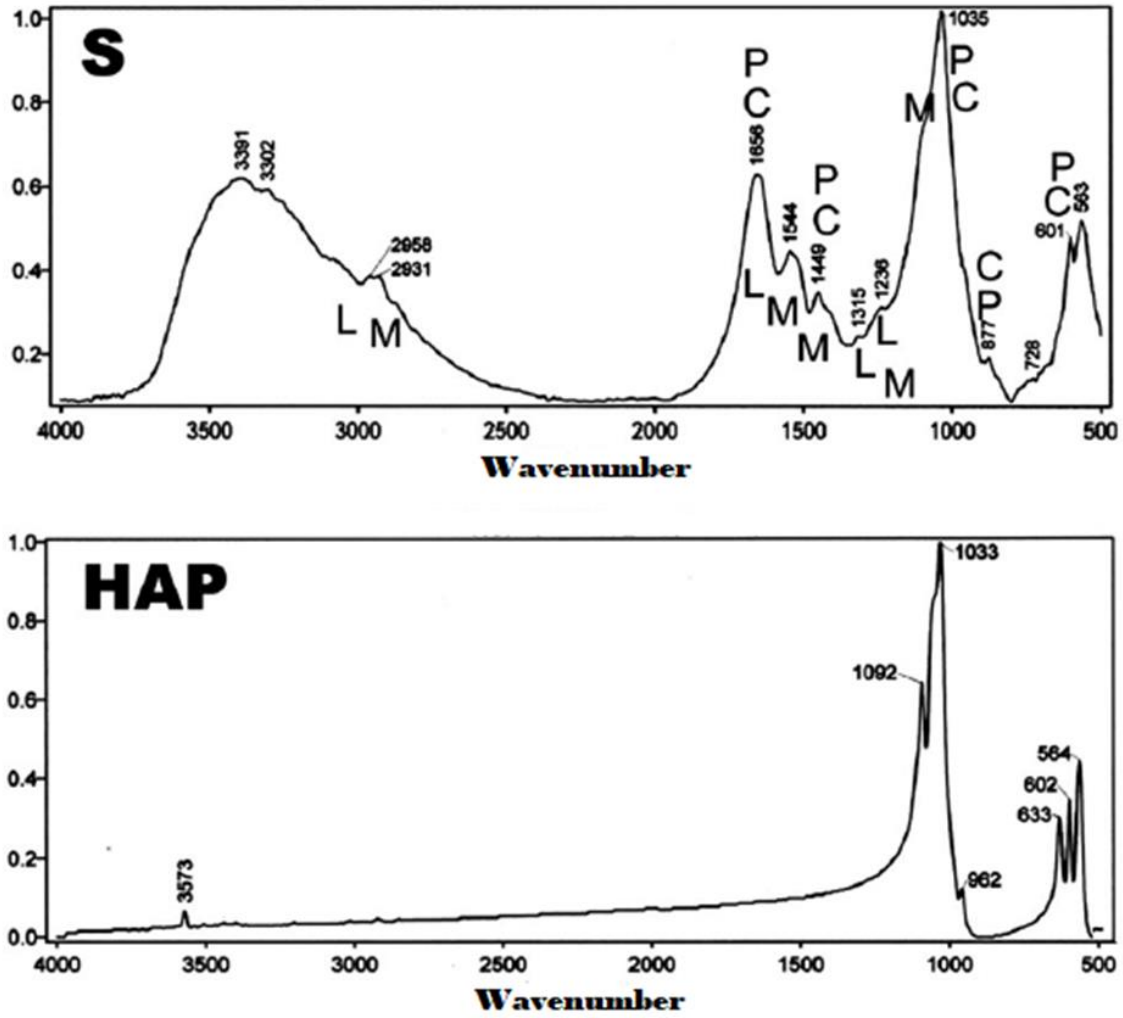
Η μελέτη των Sabot et al. (2012) αποκάλυψε μέσω XRD την παρουσία (κατά μέσο όρο): 30,7% άμορφο ανθρακικό φωσφορικό ασβέστιο (ACCP), 26,3% ανθρακικό απατίτη (CA, carbapatite, dahllite), 24.9% βλεννοπρωτεΐνες (MU, mucins), 8.6% άλλες πρωτεΐνες (albumin, immunoglobulin G=ανοσοσαφαιρίνη), 6.4% πενταένυδρο φωσφορικό οκταοξικό ασβέστιο (octocalcium phosphate pentahydrate=OCPP), 1.2% φωσφορικό τριασβέστιο, 0,7% γουιτλοκίτης (whitlockite) και 1,1% μπρουσίτης (brushite). Στους 74 σιαλόλιθους το 7%, δηλαδή πέντε σιαλόλιθοι συνίστανται από δύο κύριες φάσεις, το 66%, δηλαδή 49 από τρεις και το 27%, δηλαδή 20 σιαλόλιθοι από τέσσερεις ή περισσότερες φάσεις. Οι μετρήσεις των δειγμάτων μας συμπίπτουν με την τελευταία κατηγορία, αφού υπάρχουν τέσσερις φάσεις: το άμορφο υλικό, υδροξυαπατίτης, γουιτλοκίτης και πρωτεΐνες, τη λευκωματίνη.

Συγκεκριμένα, στο σχήμα 5.1 υπάρχουν κορυφές που αποδίδονται στη λευκωματίνη στα 2958, 1656, 1315 και 1236 cm^{-1} , οι οποίες συμπίπτουν πολύ με το δείγμα 7 (Πίν. 4.6). Επιπλέον, οι κορυφές στα 2958 και 1656 cm^{-1} εντοπίζονται και στα υπόλοιπα δείγματά μας, όπως επίσης η κορυφή στα 1236 cm^{-1} συναντάται στα δείγματα 1, 4 και 5.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Όσον αφορά τον υδροξυαπατίτη, οι κορυφές στα 1033, 962, 602 και 564 cm^{-1} συναντώνται σε όλα τα δείγματα (Πίν. 4.6 , Σχ. 5.1).



Σχήμα 5.1. Φάσμα τυπικού σιαλόλιθου (S) και υδροξυαπατίτη (HAP)=φάσμα αναφοράς. Οι χαρακτηριστικές κορυφές για τα συστατικά συμβολίζονται: λευκωματίνη (albumin): L, βλεννίνες (mucins): M, ανθρακικό απατίτη: C, άμορφο ανθρακικό φωσφορικό ασβέστιο (ACCP): P. Τροποποιημένο διάγραμμα FTIR από Sabot et al. (2012).

Η ακριβής αιτία που να εξηγεί το πώς και γιατί σχηματίστηκαν οι σιαλόλιθοι, δεν έχει εξακριβωθεί. Πιθανές αιτίες είναι οι εξής: 1) Εξαιτίας κάποιου τραύματος ή μηχανικής αιτιολογίας υπάρχει κάποια στένωση στον εκφορητικό πόρο του αδένα η οποία εμποδίζει τη ροή του σάλιου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη λίμναση αυτού, γεγονός που ευνοεί το σχηματισμό αλάτων και αυτό έχει ως επακόλουθο τη δημιουργία των σιαλόλιθων. 2) Όταν εισέλθει κάποιο ξένο σώμα στον εκφορητικό πόρο ή στον αδένα, τότε εναποθέτονται ενστρώσεις από ανόργανο και οργανικό υλικό και έτσι σχηματίζεται ο λίθος. 3) Λόγω κάποιας φλεγμονής, πόσο μάλλον

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

όταν αυτή η φλεγμονή είναι χρόνια, του εκφορητικού πόρου του αδένα. Αυτή μπορεί να προξενήσει στένωση, συνεπώς μειωμένη ροή σάλιου, άρα δημιουργία του σιαλόλιθου. Επιπλέον λόγω της φλεγμονής μειώνεται το pH (γίνεται όξινο το σάλιο), πράγμα που επίσης συμβάλλει στο σχηματισμό των λίθων.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας,

- Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ζώνωση από το κέντρο προς την περιφέρεια, παρότι σε κάποια δείγματα όπως π.χ. το 4 ο πυρήνας απουσιάζει.
- Για τα δείγματα 1 και 4 ο πυρήνας ανάπτυξης εντοπίζεται στο κέντρο του σιαλόλιθου, ενώ για τα δείγματα 2, 5, 6 και 7 ο πυρήνας εντοπίζεται στη μία πλευρά του δείγματος.
- Υπάρχει διαφοροποίηση ως προς το χρώμα, το οποίο στα δείγματα 1, 2 και 7 κυμαίνεται από λευκό ως γαλακτόχρωμο, ενώ στα δείγματα 4, 5 και 6 υπάρχουν και κάποιες ζώνες κίτρινου - κιτρινόλευκου - υποκίτρινου χρώματος.
- Τα δείγματα αποτελούνταν από ένα πυρήνα, στον οποίο αποτίθενται και ασβεστιοποιούνται περιμετρικά, κατά εναλλασσόμενες στρώσεις ανόργανο και οργανικό υλικό, διαφορετικής σύστασης.
- Το οργανικό υλικό όπως προέκυψε από το FTIR συνίστανται γενικά από ενώσεις λιπιδίων, κυρίως από λευκωματίνη, ενώ στο XRD αναγνωρίστηκαν ως ανόργανες κρυσταλλικές φάσεις ο υδροξυαπατίτης και ο γουιτλοκίτης.
- Οι φάσεις παρουσιάζονται στο SEM με αποχρώσεις του λευκού και τεφρού χρώματος. Συνήθως οι λευκές φάσεις αντιπροσωπεύουν θέσεις με περισσότερο ασβέστιο και φώσφορο, ενώ οι τεφρές φάσεις με περισσότερο θείο και πιθανόν οργανικό υλικό.
- Επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 13,99 έως 46,63 % κ.β., ενώ ο φώσφορος κυμαίνεται από 10,49 έως 21,62 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου–φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,33 έως 2,42. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 5, στο οποίο σε κάποιες περιοχές επικρατέστερο στοιχείο είναι το S με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 2,44 έως 35,93 % κ.β.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ορυκτολογία, χημική σύσταση και η μορφολογία των σιαλόλιθων, οι οποίοι είναι λίθοι που σχηματίζονται στους σιελογόνους αδένες. Οι σιαλόλιθοι αποτελούν βιοορυκτά, ορυκτές ανόργανες φάσεις που σχηματίζονται στο ανθρώπινο σώμα. Οι σιαλόλιθοι πάρθηκαν από 6 ασθενείς, οι διάμετροί τους κυμαίνονται από 2-14 mm και το χρώμα τους διαβαθμίζεται από κιτρινόλευκο έως γαλακτόχρωμο- λευκό.

Για τη μελέτη των σιαλόλιθων, παρασκευάστηκαν 6 στιλπνές εγκάρσιες τομές, οι οποίες μελετήθηκαν στο στερεοσκόπιο, στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, στο περιθλασίμετρο σκόνης XRD και στο φασματοσκόπιο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR.

Από τη μορφολογική και στοιχειομετρική ανάλυση με χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου προέκυψε ότι τα δείγματα εμφανίζουν ζωνώδη ανάπτυξη, αποτελούμενα από ένα πυρήνα, γύρω από τον οποίο αναπτύσσονται εναλλασσόμενες ζώνες διαφορετικής σύστασης. Σε όλα τα δείγματα επικρατέστερο στοιχείο είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 13,99 έως 46,63 % κ.β., ενώ ο φώσφορος κυμαίνεται από 10,49 έως 21,62 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) μεταβάλλεται από 1,33 έως 2,42. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 5, στο οποίο σε κάποιες περιοχές επικρατέστερο στοιχείο είναι το S με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 2,44 έως 35,93 % κ.β.

Από τη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier διαπιστώθηκε εκτός των ανόργανων συστατικών και οργανικό υλικό, η λευκωματίνη albumin. Στα ανόργανα συστατικά εντοπίστηκαν οι δονήσεις που σχετίζονται με τα φωσφορικά, τα ανθρακικά, καθώς και τα υδροξύλια. Από τη μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων- Χ αναγνωρίστηκε άμορφο υλικό και υπολογίστηκε το ποσοστό του σε όλα τα δείγματα, το οποίο υπερτερεί στο δείγμα 7 με ποσοστό 43% κ.β., καθώς και υδροξυαπατίτης και γουιτλοκίτης ως κρυσταλλικές φάσεις. Τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων συνάδουν μεταξύ τους και επιβεβαιώνουν την ύπαρξη υδροξυαπατίτη και γουιτλοκίτη ως τις βασικές ορυκτολογικές φάσεις των σιαλόλιθων και της λευκωματίνης ως η κύρια οργανική φάση.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ABSTRACT

The subject of this thesis is the study of the mineralogy, chemical composition and morphology of sialoliths which are stones that form within a salivary gland. Sialoliths are considered biominerals, inorganic mineral phases that occur inside the human body. Sialoliths were obtained from 6 patients, their diameters range from 2- 14 mm and their colour diversifies from yellowish white to milky-white.

Regarding the study of the sialoliths, 6 cross-sections of the specimens were prepared and analyzed using the following methods: stereoscopy, scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The morphological and stoichiometric analyses of the specimens with the use of the scanning electron microscope revealed that the specimens show zonation consisting of a core surrounded by concentric zones of alternating composition. In all specimens, Ca is the predominant element, with contents ranging from 13.99 to 46.63 wt%, while P ranges from 10.49 to 21.62 wt%. The ratio of calcium to phosphorus (Ca / P) varies from 1.33 to 2.42. Sample 5 is an exception, in which the predominant element in some areas is S, with contents ranging from 2.44 to 35.93 wt%.

Fourier-transform infrared spectroscopy established that inorganic and organic matter co-existed, with albumin detected as the main organic phase. Inorganic phases consist of phosphates, carbonates and hydroxyl as the major constituents. X-ray diffraction study identified amorphous material and its percentage was calculated in all samples, which excels with a percentage of 43 wt% at sample 7, as well as hydroxyapatite and whitlockite as crystalline phases. The results of these methods are consistent and confirm the existence of hydroxyapatite and whitlokite as the primary mineral phases and albumin as the main organic phase of the sialoliths.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

1. Γεωργιάδης, Ι. Κ. (2010). Πετρολογική και γεωχημική μελέτη γρανατούχων ιζηματογενών σχηματισμών της Ενότητας Βερτίσκου (No. GRI-2010-5864). Aristotle University of Thessaloniki, 22-23.
2. Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., & Χειλάκου, Ε. (2015). Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση.

Ξενόγλωσση

1. Aleksova P. (2015). Nanobacteria can be the Reason for Creating Sialoliths. International Journal of Science and Research, 4(3), 2248-2250.
2. Angwafo, F. F., 3rd, Takongmo, S., & Griffith, D. (2004). Determination of chemical composition of gall bladder stones: basis for treatment strategies in patients from Yaounde, Cameroon. *World journal of gastroenterology*, 10(2), 303–305. doi:10.3748/wjg.v10.i2.303.
3. Bhansali, S., & Sarrami, N. (2016). Oral surgery: Self-milking the sialolith. *BDJ*, 220, 154-154.
4. Blaus, B. (2014). Medical gallery of Blausen medical 2014. Wiki J Med, 1(2), 10. DOI:10.15347/wjm/2014.010. ISSN 2002-4436.
5. Bunnell, J. E., Finkelman, R. B., Centeno, J. A. and Selinus O., (2007). Medical Geology: a globally emerging discipline, Geologica Acta, Vol.5, Nº 3, 273-281.
6. Burstein, L. S., Boskey, A. L., Tannenbaum, P. J., Posner, A. S., & Mandel, I. D. (1979). The crystal chemistry of submandibular and parotid salivary gland stones. Journal of Oral Pathology & Medicine, 8(5), 284-291.
7. Cant, N. W., Bett, J. A. S., Wilson, G. R., & Hall, W. K. (1971). The vibrational spectrum of hydroxyl groups in hydroxyapatites. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 27(3), 425-439.
8. Cheng, H., Chabok, R., Guan, X., Chawla, A., Li, Y., Khademhosseini, A., & Jang, H. L. (2018). Synergistic interplay between the two major bone minerals, hydroxyapatite and whitlockite nanoparticles, for osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. Acta biomaterialia, 69, 342-351.

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

9. Chukanov, N. V. (2013). Infrared spectra of mineral species: extended library. Springer Science & Business Media, 1160.
10. Daudon, M., Dessombz, A., Frochot, V., Letavernier, E., Haymann, J. P., Jungers, P., & Bazin, D. (2016). Comprehensive morpho-constitutional analysis of urinary stones improves etiological diagnosis and therapeutic strategy of nephrolithiasis. Comptes Rendus Chimie, 19(11-12), 1470-1491.
11. Elliott, J. C. (2002). Calcium phosphate biominerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48(1), 427-453.
12. Faklaris, I., Bouropoulos, N., & Vainos, N. A. (2013). Composition and morphological characteristics of sialoliths. *Crystal Research and Technology*, n/a–n/a. doi:10.1002/crat.201300201.
13. Fathi M. H., Hanifi A., & Mortazavi V., (2008). Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. Journal of materials processing technology, 202(1-3), 536-542.
14. Gavin, C. T., Ali, S. N., Tailly, T., Olvera-Posada, D., Alenezi, H., Power, N. E., … Leong, H. S. (2016). Novel Methods of Determining Urinary Calculi Composition: Petrographic Thin Sectioning of Calculi and Nanoscale Flow *Cytometry Urinalysis. Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep19328.
15. Giannossi, M. L., Mongelli, G., & Summa, V. (2009). The mineralogy and internal structure of kidney stones. NDT plus, 2(5), 418–419. doi:10.1093/ndtplus/sfp066.
16. Ghom. (2016). Textbook of Oral Radiology - E-BookElsevier.
17. Glock, G. E., & Murray, M. M. (1938). Chemical investigation of salivary calculus. Journal of Dental Research, 17(4), 257-264.
18. Grases F., Santiago C., Simonet B. M., & Costa-Bauzá A., (2003). Sialolithiasis: mechanism of calculi formation and etiologic factors. Clinica Chimica Acta, 334(1-2), 131-136.
19. Gurvits, G. E., & Lan, G. (2014). Enterolithiasis. World journal of gastroenterology, 20(47), 17819–17829. doi:10.3748/wjg.v20.i47.17819.
20. Hardy, J. G., & Scheibel, T. R. (2010). Composite materials based on silk proteins. Progress in Polymer Science, 35(9), 1093-1115.
21. Harrison, J. D., Epivatianos, A., & Bhatia, S. N. (1997). Role of microliths in the aetiology of chronic submandibular sialadenitis: a clinicopathological investigation of 154 cases. Histopathology, 31(3), 237-251.

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

22. Hu, M., Xiao, F., Ke, Q. F., Li, Y., Chen, X. D., & Guo, Y. P. (2019). Cerium-doped whitlockite nanohybrid scaffolds promote new bone regeneration via SMAD signaling pathway. Chemical Engineering Journal, 359, 1-12.
23. Huoh, K. C., & Eisele, D. W. (2011). Etiologic Factors in Sialolithiasis. Otolaryngology-Head and Neck Surgery, 145(6), 935–939. doi:10.1177/0194599811415489.
24. Im Y. G., Kook M. S., Kim B. G., Kim J. H., Park Y. J., & Song H. J., (2017). Characterization of a submandibular gland sialolith: micromorphology, crystalline structure, and chemical compositions. Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology, 124(1), e13-e20.
25. Jing, Z., GuoZeng, W., Ning, J., JiaWei, Y., Yan, G., & Fang, Y. (2010). Analysis of urinary calculi composition by infrared spectroscopy: a prospective study of 625 patients in eastern China. *Urological research*, *38*(2), 111-115.
26. Kasaboğlu, O., Er, N., Tümer, C., & Akkocaoğlu, M. (2004). Micromorphology of sialoliths in submandibular salivary gland: A scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 62(10), 1253–1258. doi:10.1016/j.joms.2003.11.018.
27. Kraaij, S., Brand, H. S., van der Meij, E. H., & de Visscher, J. G. (2018). Biochemical composition of salivary stones in relation to stone- and patient-related factors. Medicina oral, patologia oral y cirugia bucal, 23(5), e540–e544. doi:10.4317/medoral.22533.
28. Kodaka, T., Hirayama, A., Sano, T., Debari, K., Mayahara, M., & Nakamura, M. (2008). Fine structure and mineral components of primary calculi in some human prostates. *Journal of Electron Microscopy*, 57(4), 133–141. doi:10.1093/jmicro/dfn013
29. Ledesma-Montes, C., & Garces-Ortiz, M. (2002). Salivary gland tumours in a Mexican sample. A retrospective study. *Medicina oral: organo oficial de la Sociedad Espanola de Medicina Oral y de la Academia Iberoamericana de Patologia y Medicina Bucal*,*7*(5), 324-330.
30. Leung, A. K. C., Choi, M. C. K., & Wagner, G. A. L. (1999). Multiple sialoliths and a sialolith of unusual size in the submandibular ductA case report. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, *Oral Radiology, and Endodontology*, 87(3), 331–333. doi:10.1016/s1079-2104(99)70218-0.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

31. Li, Y., Reid, D. G., Bazin, D., Daudon, M., & Duer, M. J. (2016). Solid state NMR of salivary calculi: Proline-rich salivary proteins, citrate, polysaccharides, lipids, and organic–mineral interactions. *Comptes Rendus Chimie*, 19(11-12), 1665–1671. doi:10.1016/j.crci.2015.07.001.
32. Liu Q., Huang S., Matinlinna J. P., Chen Z., & Pan H., (2013). Insight into biological apatite: physiochemical properties and preparation approaches. BioMed research international, 2013.
33. Leslie S. W., Sajjad H., & Murphy P. B. (2019). Bladder Stones.
34. Lowenstam H. A. and Weiner S., 1989. On biomineralization. New York (N. Y.): Oxford Univ. Press.
35. Mondal S., Mondal A., Mandal N., Mondal B., Mukhopadhyay S. S., Dey A., & Singh S., (2014). Physico-chemical characterization and biological response of Labeo rohita-derived hydroxyapatite scaffold. Bioprocess and biosystems engineering, 37(7), 1233-1240.
36. Panda R. N., Hsieh M. F., Chung R. J., & Chin T. S., (2003). FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64(2), 193-199.
37. Papadopoulou, L., Kontonasaki, E., Zorba, T., Chatzistavrou, X., Pavlidou, E., Paraskevopoulos, K., ... & Koidis, P. (2003). Dental ceramics coated with bioactive glass: Surface changes after exposure in a simulated body fluid under static and dynamic conditions. physica status solidi (a), 198(1), 65-75.
38. Parkar, M. I., Vora, M. M., & Bhanushali, D. H. (2012). A Large Sialolith Perforating the Wharton's Duct: Review of Literature and a Case Report. *Journal of maxillofacial and oral surgery*, 11(4), 477–482. doi:10.1007/s12663-010-0127-3.
39. Qi, C., Chen, F., Wu, J., Zhu, Y. J., Hao, C. N., & Duan, J. L. (2016). Magnesium whitlockite hollow microspheres: a comparison of microwave-hydrothermal and conventional hydrothermal syntheses using fructose 1, 6-bisphosphate, and application in protein adsorption. RSC advances, 6(40), 33393-33402.
40. Rakesh N., Bhoomareddy Kantharaj Y. D., Agarwal M., & Agarwal K., (2014). Ultrastructural and elemental analysis of sialoliths and their comparison with nephroliths. Journal of investigative and clinical dentistry, 5(1), 32-37.

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

41. Riesco, J. M., Juanes, J. A., Diaz-Gonzalez, M. P., Blanco, E. J., Riesco-Lopez, J. M., & Vazquez, R. (1999). Crystalloid architecture of a sialolith in a minor salivary gland. Journal of oral pathology & medicine, 28(10), 451-455.
42. Sabot, J.-F., Gustin, M.-P., Delahougue, K., Faure, F., Machon, C., & Hartmann, D.-J. (2012). Analytical investigation of salivary calculi, by mid-infrared spectroscopy. *The Analyst*, 137(9), 2095. doi:10.1039/c2an15924d.
43. Sfanos, K. S., Wilson, B. A., De Marzo, A. M., & Isaacs, W. B. (2009). Acute inflammatory proteins constitute the organic matrix of prostatic corpora amylacea and calculi in men with prostate cancer. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(9), 3443-3448.
44. Singh, V. K., & Rai, P. K. (2014). Kidney stone analysis techniques and the role of major and trace elements on their pathogenesis: a review. *Biophysical reviews*, 6(3-4), 291–310. doi:10.1007/s12551-014-0144-4.
45. Singh, K. J., Tiwari, A., & Goyal, A. (2011). Jackstone: A rare entity of vesical calculus. Indian journal of urology *: IJU : journal of the Urological Society of India*, 27(4), 543–544. doi:10.4103/0970-1591.91449.
46. Spivacow F., Del Valle E., Lores E., Rey P., (2016). Kidney stones: composition, frequency and relation to metabolic diagnosis. *Medicin*. 76:343-348.
47. Suryawanshi V., Chaudhari M., (2014). Synthesis and Characterization of Struvite-k Crystals by Agar Gel. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 4, 212-224.
48. Trinkunaite-Felsen, J., Stankeviciute, Z., Yang, J. C., Yang, T. C., Beganskiene, A., & Kareiva, A. (2014). Calcium hydroxyapatite/whitlockite obtained from dairy products: Simple, environmentally benign and green preparation technology.*Ceramics International*,*40*(8), 12717-12722.
49. Tefekli, A., & Cezayirli, F. (2013). The history of urinary stones: in parallel with civilization. *The Scientific World Journal*. 423964.
50. Vallet-Regí, M., Navarrete, D. A., & Arcos, D. (2008). Biomimetic nanoceramics in clinical use: from materials to applications (Vol. 5). Royal Society of Chemistry.
51. Yaroko, A., Mohamad, I., & Hashim, H. (2014). Rhinolith: An important cause of foul-smelling nasal discharge. *Malaysian family physician : the official journal of the Academy of Family Physicians of Malaysia*, 9(1), 30–32.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ιστότοποι

52. University of Iowa, https://uihc.org/health-topics/kidney-stones.

53. https://www.healthline.com/health/gallstones#complications.

54. https://www.shimadzu.com/an/industry/pharmaceuticallifescience/proteome02005005.htm

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΜΕ ΠΙΝΑΚΕΣ

Κεντρική Βιβλιοθήκη "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Πίνακας 1. Μικροαναλύσεις των σιαλόλιθων. Κατανομή των στοιχείων (% κ.β.) του δείγματος 1 για τις περιοχές 4a και 7a. Συνίσταται από τεφρές περιοχές και ελάχιστη παρουσία οργανικού υλικού. Σε όλους τους πίνακες που ακολουθούν υπάρχει η εξής συντομογραφία: (Abbreviation: bdl= below detection limit).

Περιοχή 4a

	1	2	3	4	5	6
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	1,04	bdl	0,45	0,82	bdl	bdl
Na	0,31	0,61	0,46	0,12	0,62	0,56
Mg	0,28	0,28	bdl	0,21	0,31	bdl
Si	0,1	0,21	bdl	0,13	0,06	0,24
P	19,43	20,08	19,18	20,37	20,6	19,98
S	0,1	0,19	0,15	bdl	bdl	bdl
Cl	0,12	0,12	0,35	0,38	0,21	bdl
K	bdl	0,2	0,32	0,42	0,2	bdl
Ca	37,68	37,55	38,23	36,08	36,19	38,08
Fe	0,21	bdl	0,34	0,25	0,46	bdl
Ca/P	1,94	1,87	1,99	1,77	1,76	1,91

Περιοχή 7a

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
Na	0,44	0,7	0,11	bdl	0,45	0,29	0,41	0,54	0,31
Mg	0,39	bdl	0,45	0,38	bdl	0,05	bdl	0,08	bdl
Si	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,27	0,08	0,07	0,03
P	19,69	20,96	19,96	19,85	17,32	19,68	20,68	19,89	20,14
S	bdl	bdl	0,2	0,32	0,11	0,34	0,42	bdl	0,07
Cl	0,22	0,22	0,19	0,06	0,35	0,11	bdl	bdl	0,09
K	0,19	bdl	0,06	0,04	0,4	bdl	0,03	0,22	0,21
Ca	37,51	37,59	38,42	38,39	41,85	38,02	37,63	37,93	37,59
Fe	0,3	0,15	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,42	bdl
Ca/P	1,91	1,79	1,92	1,93	2,42	1,93	1,82	1,91	1,87

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πίνακας 2. Κατανομή των στοιχείων (% κ.β.) του δείγματος 1 για τις περιοχές 8a, 9a και 14a. Στις τεφρές περιοχές ανήκουν τα σημεία 1 , 2 της περιοχής 8a και 1, 2, 4 της περιοχής 9a. Η περιοχή 14a υποδεικνύει την ύπαρξη ασβεστιτικής φάσης.

Περιοχή 8a			Περιοχή 9a				Περιοχή 14 a
	1	2	1	2	3	4	1
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	bdl	bdl	0,47	0,59	0,66	0,35	bdl
Mg	0,11	bdl	0,39	0,28	0,37	0,19	0,43
Si	0,32	0,3	bdl	0,07	0,19	0,01	0,19
P	14,43	20,65	20,61	19,86	19,95	20,79	10,53
S	0,55	0,25	0,13	0,33	bdl	0,34	0,03
Cl	bdl	0,06	0,12	0,12	0,2	0,14	Bdl
K	0,45	0,05	0,15	0,36	0,21	0,03	0,52
Ca	46,63	37,54	36,97	37,62	37,47	36,07	53,04
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,44
Ca/P	3,23	1,82	1,79	1,89	1,88	1,73	5,04

Πίνακας 3. Μικροαναλύσεις του δείγματος 2 για τις περιοχές 3a και 4a. Συνίστανται κυρίως από λευκές φάσεις, καθώς δεν υπάρχει ένδειξη οργανικού υλικού.

Περιοχή 3a									Περιοχή 4a			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	1,43	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,32	bdl	bdl	0,62	0,59	0,9	0,57	bdl	0,57	bdl	bdl	bdl
Si	0,18	0,49	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,35	bdl	bdl
P	19,74	19,28	20,38	18,84	19,21	19,04	20,62	20,89	19,62	19,5	20,18	20,2
Cl	0,24	bdl	0,53	bdl	bdl	0,46	0,41	bdl	0,23	bdl	bdl	0,37
K	0,17	0,4	0,49	bdl	0,25		0,32	bdl	bdl	bdl	bdl	0,4
Ca	40,27	38,22	35,78	38,94	38,99	39,14	36,74	36,77	38,06	37,87	37,18	38,59
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,74	bdl
Ca/P	2,04	1,98	1,76	2,07	2,03	2,06	1,78	1,76	1,94	1,94	1,84	1,91

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ

Πίνακας 4. Μικροαναλύσεις του δείγματος 2 για τις περιοχές 5a και 6a. Συνίστανται κυρίως από λευκές φάσεις. Δεν υπάρχει ένδειξη οργανικού υλικού.

Περιοχή 5a

	1	2	3	4	5	6
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	3,05
Na	bdl	0,52	0,37	0,45	0,58	0,74
Si	0,3	bdl	bdl	26,12	bdl	bdl
P	20,61	19,27	20,2	10,49	20,6	20,69
Cl	0,5	0,44	bdl	0,55	bdl	bdl
K	0,03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	36,62	37,56	37,81	13,99	36,65	34,98
Fe	bdl	0,38	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,78	1,95	1,87	1,33	1,78	1,69

Περιοχή 6a

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,66	0,81	0,6	0,58	0,77	bdl	bdl	0,44	bdl	0,63
Si	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,31
P	20,34	19,95	20,32	19,01	20,17	19,99	19,93	20,1	20,24	19,15
Cl	bdl	bdl	0,29	0,56	0,3	0,68	bdl	bdl	0,57	0,25
K	bdl	bdl	bdl	bdl	0,33	bdl	0,67	bdl	0,48	bdl
Ca	36,84	37,36	37,44	38,07	37,6	35,69	37,98	37,9	36,46	38,41
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,62	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,81	1,87	1,84	2,00	1,86	1,79	1,91	1,89	1,80	2,01

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πίνακας 5. Μικροαναλύσεις του δείγματος 2 για τις περιοχές 7a, 9a και 12a. Οι τεφρές φάσεις εντοπίζονται στα σημεία 1, 2 της περιοχής 7a και στο σημείο 1 της περιοχής 12a. Δεν υπάρχει θείο, συνεπώς και οργανικό υλικό.

Περιοχή 7a				Περιοχή 9a			Περιοχή 12a		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	7,41	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,97	bdl	bdl
Na	bdl	bdl	bdl	0,66	bdl	0,42	0,89	bdl	0,58
Si	bdl	0,47	bdl	bdl	0,52	bdl	0,31	0,3	bdl
P	20,32	20,4	20,36	20,39	20,25	19,35	19,38	19,54	20,43
Cl	bdl	0,45	bdl	bdl	bdl	0,82	bdl	bdl	bdl
K	1,49	bdl	bdl	bdl	0,36	0,27	bdl	0,38	bdl
Ca	31,03	37,17	38,1	37,91	37,31	38,26	37,15	37,7	38,07
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,43	bdl
Ca/P	1,53	1,82	1,87	1,86	1,84	1,98	1,92	1,93	1,86

Πίνακας 6. Μικροαναλύσεις του δείγματος 4 για την περιοχή 2a. Οι λευκές φάσεις εντοπίζονται στα σημεία 4, 5, 6, και 10.

Περιοχή 2a										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	1,65	2,28	bdl	bdl	bdl	bdl	1,59	bdl	bdl	bdl
Na	0,23	1,14	bdl	0,51	0,36	0,46	0,29	1,32	0,27	0,14
Mg	0,38	bdl	0,33	0,09	1	0,83	bdl	bdl	0,25	1,4
Si	0,25	0,15	bdl	0,02	0,19	bdl	bdl	0,08	0,41	0,21
P	19,99	19,04	19,71	19,76	20,05	19,71	20,46	20,13	18,74	20,86
S	1,53	0,38	1,09	0,43	0,35	0,35	0,59	0,33	1,45	0,23
Cl	0,26	0,58	0,42	0,85	0,41	0,36	0,29	0,82	0,11	0,09
K	0,57	0,37	0,21	0,02	0,34	0,34	0,04	0,13	bdl	0,26
Ca	32,59	35,86	36,26	37,06	35,8	37,91	35,88	36,57	36,74	35,32
Fe	0,53	0,15	0,56	0,06	0,48	0,37	bdl	0,33	0,16	bdl
Ca/P	1,63	1,88	1,84	1,88	1,79	1,92	1,75	1,82	1,96	1,69

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πίνακας 7. Μικροαναλύσεις του δείγματος 4 για τις περιοχές 5a, 7a, 10a και 15a. Στο σημείο 1 της περιοχής 5a, στο σημείο 3 της 7a και στα σημεία 2, 3 της περιοχής 15a συναντώνται οι πιο ανοιχτού τεφρού φάσεις.

Περιοχή 5a

	1	2	3	4	5	6	7
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	2,17	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,42	0,27	0,73	1,13	0,52	1,13	0,43
Mg	0,13	bdl	0,48	0,53	bdl	bdl	0,2
Si	0,18	bdl	0,27	0,28	0,41	0,77	0,59
P	20,86	19,95	19,17	19,82	19,75	19,32	19,25
S	0,3	bdl	0,18	0,66	1,13	1,11	0,74
Cl	0,11	0,46	0,74	0,29	bdl	0,79	0,45
K	0,01	0,24	0,41	0,04	bdl	0,33	0,17
Ca	36,79	37,95	35,39	34,58	37,3	37,03	36,24
Fe	0,03	0,3	0,27	0,44	bdl	bdl	0,21
Ca/P	1,76	1,90	1,85	1,74	1,89	1,92	1,88

Περιοχή 7a

	1	2	3	4
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	1,65	1,89
Na	0,44	0,35	0,04	0,4
Mg	0,65	0,31	0,13	0,71
Si	0,09	0,25	bdl	0,1
P	20,43	20,26	20,71	20,38
S	0,12	0,12	bdl	0,13
Cl	0,51	0,23	0,05	bdl
K	0,21	0,33	0,14	0,21
Ca	36,41	37,09	36,15	34,95
Fe	0,21	bdl	0,09	0,08
Ca/P	1,78	1,83	1,75	1,71

Περιοχή 15a

	1	2	3	4	5	6
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	bdl	1,51	0,94	0,53	bdl	0,61
Mg	0,44	0,19	0,29	bdl	0,22	bdl
Si	0,54	0,04	0,49	bdl	0,54	0,54
P	17,06	20,36	19,73	20,35	18,79	18,46
S	3,86	0,74	0,33	2,07	2,26	2,62
Cl	0,89	0,43	1,33	0,19	1,88	bdl
K	0,83	0,39	0,25	bdl	bdl	0,24
Ca	32,68	35,4	35,82	34,73	36,28	34,55
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	0,11	bdl
Ca/P	1,92	1,74	1,82	1,71	1,93	1,87

Περιοχή 10a

	1
Element	Wt.%
Al	2,48
Si	3,33
P	2,9
S	26,97
Ca	10,15
Ca/P	3,5

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Πίνακας 8. Μικροαναλύσεις του δείγματος 5 για τις περιοχές 2a, 3a και 7a. Σε συνδυασμό με τις μικροφωτογραφίες SEM επισημαίνεται ότι οι λευκές φάσεις που έχουν πολύ ασβέστιο και φώσφορο εντοπίζονται στην περιοχή 2a στα σημεία 4 και 5, στην περιοχή 3a στα σημεία 3 και 4, στην περιοχή 7a σε όλα τα σημεία, ενώ τα υπόλοιπα σημεία ανήκουν σε τεφρές περιοχές και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε θείο .

Περιοχή 2a						Περιοχή 3a				Περιοχή 7a		
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,72	2,36	bdl
Na	bdl	bdl	bdl	0,27	0,57	bdl	bdl	0,16	bdl	0,47	0,47	0,51
Mg	bdl	bdl	bdl	bdl	0,19	9,66	bdl	0,57	0,41	0,07	0,24	0,33
Si	1,01	2,09	1,64	0,3	0,26	14,09	2,38	0,29	0,37	0,02	bdl	0,44
P	2,58	2,58	3	20	18,67	bdl	2,99	19,32	20,91	21,05	19,22	17,16
S	33,85	34,73	35,93	bdl	bdl	19,92	33,01	bdl	bdl	bdl	bdl	2,44
Cl	bdl	bdl	bdl	0,06	0,25	4,08	1,53	0,27	0,06	0,23	0,36	0,2
K	bdl	bdl	bdl	0,14	0,32	bdl	1,01	0,47	0,32	bdl	0,35	0,25
Ca	5,29	2,08	bdl	37,12	38,96	bdl	2,08	38,94	36,36	35,43	37	37,06
Fe	bdl	bdl	bdl	0,62	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,38	0,03	0,05
Ca/P				1,86	2,09			2,02	1,74	1.68	1,93	2,16

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πίνακας 9. Μικροαναλύσεις του δείγματος 6 για την περιοχή 1a. Σε όλες τις περιοχές υπάρχει μια διακύμανση του τεφρού χρώματος. Στα σημεία 3, 4, 6, 7, 10, 12, 13 υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και πρόκειται για τις πιο ανοιχτές τεφρές φάσεις.

Περιοχή 1a

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	2,42	bdl	bdl	bdl	1,06
Na	0,54	0,44	0,46	0,55	0,59	0,36	0,61	0,47	0,09	0,1	0,32	0,98
Mg	0,07	0,18	0,55	0,57	1,28	1,59	1,13	1,12	0,21	0,11	0,26	0,32
Si	bdl	bdl	bdl	0,3	bdl	bdl	bdl	0,26	bdl	bdl	bdl	0,2
P	18,66	18,52	19,53	20,55	21,21	20,86	21,07	20,35	19,68	20	19,67	20,08
S	2,71	1,17	0,3	0,14	0,29	bdl	0,2	0,43	0,27	bdl	0,53	bdl
Cl	0,66	bdl	0,57	0,24	0,25	0,33	bdl	0,41	0,54	0,27	0,7	0,85
K	bdl	bdl	0,49	bdl	0,35	bdl	0,26	bdl	bdl	0,34	0,3	0,33
Ca	35,38	37,8	36,52	36,76	35,65	34,12	35,73	33,29	38,51	37,32	36,8	34,69
Fe	0,28	0,15	0,28	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,2	bdl	0,39
Ca/P	1,90	2,04	1,87	1,79	1,68	1,64	1,70	1,64	1,96	1,87	1,87	1,73

	13	14	15
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%
Na	0,7	1,04	1,43
Mg	0,55	0,84	bdl
Si	bdl	bdl	bdl
P	20,49	20,11	17,84
S	bdl	0,26	3,67
Cl	0,21	0,17	1,06
K	bdl	0,34	0,6
Ca	36,49	35,71	33,31
Ca/P	1,78	1,78	1,87

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Πίνακας 10. Μικροαναλύσεις του δείγματος 6 για τις περιοχές 3a, 4a και 5a. Οι ανοιχτού τεφρού περιοχές εντοπίζονται στις θέσεις 1, 5, 7 και 9 της περιοχής 3a, όπου υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, στην περιοχή 4a στα σημεία 3 και 5, καθώς και στην περιοχή 5a στα σημεία 1 και 6.

Περιοχή 3a

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
Na	0,14	0,73	bdl	bdl	0,48	0,59	bdl	bdl	0,35	0,56	0,55	0,81
Mg	0,74	0,51	0,56	0,2	1,44	0,09	0,43	0,46	0,73	0,4	0,12	0,06
Si	0,22	0,42	0,24	0,51	0,24	bdl	bdl	bdl	0,18	bdl	0,55	bdl
P	19,94	19,33	20,57	18,54	21,28	19,69	21,29	19,89	20,79	20,51	18,2	19,04
S	0,4	0,44	0,41	3,02	0,08	1,36	0,37	1,16	0,46	1,08	2,51	2,07
Cl	bdl	bdl	0,36	1,44	bdl	0,3	bdl	0,42	bdl	bdl	0,66	1,07
K	0,26	0,4	0,17	0,52	bdl	0,24	0,23	0,29	0,22	bdl	bdl	bdl
Ca	36,05	37,19	36,64	33,41	33,73	35,2	36,28	36,54	34,93	36,42	34,61	34,32
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	0,32	0,37	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,33
Ca/P	1,81	1,92	1,78	1,80	1,59	1,79	1,70	1,84	1,68	1,78	1,90	1,80

Περιοχή 4a

	1	2	3	4	5
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
Na	bdl	0,68	0,33	bdl	0,92
Mg	0,31	bdl	0,2	0,34	bdl
Si	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
P	18,78	19,15	20,62	17,42	18,04
S	1,99	1,34	0,24	4,02	3,26
Cl	0,21	0,48	0,13	1,02	bdl
K	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	35,26	36,59	37,22	33,85	34,76
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,88	1,91	1,81	1,94	1,93

Περιοχή 5a

	1	2	3	4	5	6	7
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
Na	bdl	bdl	1,04	0,57	bdl	0,5	bdl
Mg	0,99	0,33	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Si	bdl	bdl	0,84	0,25	0,26	0,21	0,5
P	19,58	20,34	16,92	19,4	18,54	20,07	18,9
S	1,87	1,45	6	1,82	2,81	0,4	3,72
Cl	0,31	0,83	0,75	0,91	1,29	0,19	0,41
K	bdl	0,35	0,57	0,34	0,27	bdl	0,37
Ca	34,16	34,29	29,51	33,73	35,67	36,54	31,32
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,48
Ca/P	1,74	1,69	1,74	1,74	1,92	1,82	1,66

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Πίνακας 11. Μικροαναλύσεις του δείγματος 6 για τις περιοχές 6a, 7a και 9a. Οι ανοιχτού τεφρού περιοχές είναι στα σημεία 4 της περιοχής 6a, στα σημεία 2, 3, 4, και 5 της περιοχής 7a, καθώς και στο σημεία 1 της περιοχής 9a. Επιπλέον σε αυτές τις περιοχές η περιεκτικότητα σε θείο είναι χαμηλή.

Βιβλιοθήκη

Περιοχή 6a

	1	2	3	4
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	5,64	bdl
Na	bdl	2,95	bdl	bdl
Mg	0,11	bdl	bdl	0,12
Si	0,39	bdl	1,31	bdl
P	18,16	13,61	11	21,29
S	2,97	17,35	13,49	bdl
Cl	0,92	8,63	3,76	0,31
K	0,36	bdl	bdl	0,27
Ca	34,37	23,42	21,29	36,6
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,89	1,72	1,94	1,72

Περιοχή7a

	1	2	3	4	5	6	7	8
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,88	0,31	0,34	0,34	0,29	0,59	0,35	bdl
Mg	0,13	0,86	1,79	0,96	1,43	0,31	0,24	bdl
Si	bdl	0,44	bdl	bdl	0,17	bdl	0,24	1,73
P	19,76	20,96	21,62	20,45	20,92	19,82	19,51	16,49
S	0,49	0,11	0,11	0,43	0,42	1,87	1,38	7,14
Cl	0,36	0,6	bdl	0,18	bdl	0,34	bdl	1,94
K	bdl	bdl	0,1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	36,4	34,39	33,7	35,21	34,52	35,75	36,37	27,94
Fe	bdl	0,3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,84	1,64	1,56	1,72	1,65	1,80	1,86	1,69

Περιοχή 9a

	1	2	3	4	5
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	2,04	bdl	bdl
Na	bdl	0,57	bdl	0,61	0,45
Mg	0,36	0,66	1,68	0,39	0,51
Si	0,25	bdl	bdl	bdl	bdl
P	19,75	19,27	19,14	18,88	18,15
S	0,35	0,99	1,68	1,8	3,04
Cl	0,55	0,67	1,17	0,51	bdl
K	0,3	0,26	bdl	0,26	0,41
Ca	37,65	34,47	32,46	35,32	35,2
Ca/P	1,91	1,79	1,70	1,87	1,94

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

Πίνακας 12. Μικροαναλύσεις του δείγματος 7 για τις περιοχές 2a και 3a. Σε συνδυασμό με τις μικροφωτογραφίες SEM επισημαίνεται ότι οι λευκές φάσεις εντοπίζονται στην περιοχή 2a στα σημεία 1, 4 και 5, στην περιοχή 3a στα σημεία 1 και 3, ενώ τα υπόλοιπα σημεία ανήκουν σε τεφρές περιοχές. Να επισημανθεί ότι και οι δύο περιοχές έχουν πολύ ασβέστιο και φώσφορο και η περιοχή 3a δεν έχει περιεκτικότητα σε θείο .

Περιοχή 2a						Περιοχή 3a					
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Element	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%	Wt.%
F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	F	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,45	0,42	0,32	0,46	0,28	Na	0,13	0,48	1,09	0,43	0,59
Mg	0,17	0,39	0,29	0,19	0,3	Mg	0,08	0,32	0,22	bdl	0,65
Si	bdl	0,21	bdl	0,13	0,29	Si	bdl	bdl	bdl	0,22	0,38
P	20,24	19,39	19,41	20,02	20,15	P	19,63	19,85	19,73	19,21	19,94
S	0,35	bdl	0,61	0,26	0,49	S	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cl	bdl	0,24	bdl	0,26	bdl	Cl	0,22	bdl	0,32	0,2	bdl
K	bdl	0,25	0,3	0,28	bdl	K	bdl	bdl	0,22	bdl	bdl
Ca	37,45	37,47	39,04	37,85	37,07	Ca	39,31	38,76	36,89	38,82	37,9
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca/P	1,85	1,93	2,01	1,89	1,84	Ca/P	2,00	1,95	1,87	2,02	1,90

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης