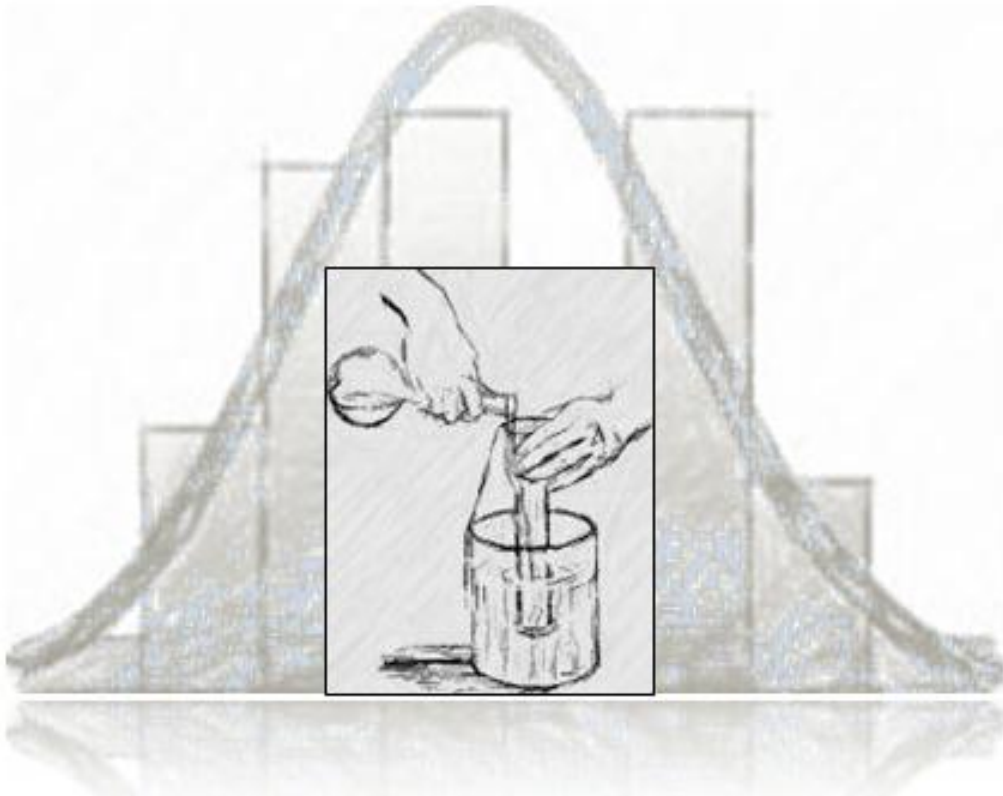




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**Διερεύνηση Γεωχημικών Χαρακτηριστικών σε εδάφη
και υπόγεια νερά παρουσία Χρωμίου**



Επιβλέπων Καθηγητής:
Δημήτρης Δερματάς, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Νεφέλη Μαρία Σ. Μπομπότη

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2014

Επιβλέποντες Καθηγητές: Δημήτρης Δερματάς

Μαρία Χρυσοχόου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές μου κ. Δημήτρη Δερματά και κα. Μαρίζα Χρυσοχόου για την απεριόριστη βοήθεια και την καθοδήγηση καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Η πολύτιμη βοήθεια καθώς και η βαθιά γνώση των επιστημονικών θεμάτων που μου χάρισαν απλόχερα, ήταν ιδιαίτερα σημαντικές για εμένα.

Επίσης, όλη η επιστημονική ομάδα του LIFE/Charm και συγκεκριμένα τον κ. Δανιήλ Μαμάη, τον κ. Ηρακλή Παναγιωτάκη, τον υποψήφιο διδάκτωρ Θανάση Μπούρα και την υποψήφια διδάκτωρ Ελίνα Θεολόγου για την βοήθεια και τον διαδραστικό ρόλο που έπαιξε στις εβδομαδιαίες συναντήσεις για την επίλυση των επιστημονικών θεμάτων που προέκυψαν κατά την διάρκεια της μελέτης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μητέρα μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη που μου περείχαν όλους αυτούς τους μήνες.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Abstract	2
1 Εισαγωγή – Σκοπός της Εργασίας	3
2 Χρώμιο στο περιβάλλον.....	4
2.1 Ιδιότητες Χρωμίου.....	4
2.1.1 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)	6
2.1.2 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)	7
2.1.3 Εύρος συγκεντρώσεων χρωμίου σε εδάφη και υπόγεια ύδατα	9
2.1.4 Νομοθεσία.....	9
2.2 Πηγές Χρωμίου	14
2.2.1 Γηγενής προέλευση χρωμίου	16
2.2.2 Ανθρωπογενής Προέλευση χρωμίου.....	20
2.3 Αντιδράσεις Χρωμίου στο Περιβάλλον	22
2.3.1 Οξειδοαναγωγή	22
2.3.2 Προσρόφησηση και καθίζηση χρωμίου	23
3 Προέλευση Δεδομένων	25
3.1 Δειγματοληψίες	25
3.1.1 Περιοχή Ασωπού.....	26
3.1.2 Περιοχή Θήβας-Νεχωράκι	30
3.1.3 Περιοχή Αυλώνα	33
3.1.4 Περιοχή Βεργίνας.....	34
3.1.5 Γερακινή.....	36
3.1.6 Θέρμη	36
3.2 Χημικές Αναλύσεις.....	38
3.2.1 Υπόγειο Νερό	38
3.2.2 Έδαφος	45
4 Μέθοδοι ανάλυσης Δεδομένων.....	46
4.1 Συσχετίσεις	46
4.2 Στατιστικό T-test	47
4.3 Πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση	51
4.3.1 Παραγοντική ανάλυση (Factor Analysis)	51

4.4	Διάγραμμα Piper.....	60
5	Ανάλυση δεδομένων	62
5.1	Συνολικά δεδομένα.....	62
5.1.1	Ανάλυση Δεδομένων εδάφους	62
5.1.2	Ανάλυση δεδομένων νερού	73
5.2	Ασωπός.....	83
5.2.1	Ανάλυση δεδομένων εδάφους.....	83
5.2.2	Ανάλυση δεδομένων νερού	89
5.3	Θήβα-Νεοχωράκι.....	95
5.3.1	Ανάλυση δεδομένων νερού	95
5.4	Βεργίνα	98
5.4.1	Ανάλυση δεδομένων εδάφους.....	98
5.4.2	Ανάλυση δεδομένων νερού	106
6	Συμπεράσματα.....	113
7	Βιβλιογραφικές Αναφορές	117
8	Παράρτημα.....	Error! Bookmark not defined.

Εικόνες

Εικόνα 1. Μορφές και ενώσεις του χρωμίου	4
Εικόνα 2. Κρύσταλλος χρωμίου.....	5
Εικόνα 3. Επίπεδα έκθεσης σε χρώμιο (10).....	12
Εικόνα 4: Κύκλος ζωής χρωμίου σε μολυσμένο περιβάλλον (11).....	14
Εικόνα 5. Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Cr) στο έδαφος (12).....	15
Εικόνα 6. Παγκόσμιος χάρτης σερπεντινιτικών εδαφών (9).....	17
Εικόνα 7. Κατανομή των μετάλλων στα σερπεντινιτικά εδάφη ανάλογα με το στάδιο διάβρωσης (15)	19
Εικόνα 13. Χάρτης Ασωπού.....	26
Εικόνα 14. Χάρτης Θήβας.....	30
Εικόνα 8. Παράδειγμα κατανομών με ίσες μέσες τιμές και διαφορετικές διακυμάνσεις.....	47
Εικόνα 9. Μηδενική απόφαση στη Κανονική κατανομή	49
Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση ανάλυσης σε κύριες συστατώσεις (PCA).....	52
Εικόνα 11. Scree plot	59
Εικόνα 12. Διάγραμμα Piper.....	61
Εικόνα 15. Box plots για τις συγκεντρώσεις Cr (mg/kg).....	63
Εικόνα 16. Box plots για τις συγκεντρώσεις Ni (mg/kg)	64
Εικόνα 17. Τριγωνικά διαγράμματα για όλα τα εδαφικά (α) και από δεδομένα μελετών με υπερμαφικά εδάφη (β).	66
Εικόνα 18. Γραφική αναπαράσταση των συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) ανάμεσα σε pH, βάθος, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	68
Εικόνα 19. Διάγραμμα 1 ^{ου} και 2 ^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα.....	70
Εικόνα 20. Διάγραμμα 1 ^{ου} και 3 ^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα.....	71
Εικόνα 21. Διάγραμμα 2 ^{ου} και 3 ^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα.....	71
Εικόνα 22. Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Crtot) (ppb).....	76
Εικόνα 23. Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr6) (ppb).....	77
Εικόνα 24. Συσχέτιση Crtot-Cr6 στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό).....	79
Εικόνα 25. Συσχετίσεις Cr6-Mg στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό).....	80
Εικόνα 26. Συσχετίσεις Mg-Ni στα συνολικά δεδομένα (όπου έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού).....	80
Εικόνα 27. Συσχετίσεις Cr6-EC στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό).....	81
Εικόνα 28. Συσχετίσεις Cr6-Cl στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό).....	81
Εικόνα 29. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων χρωμίου Cr και νικελίου Ni (mg/kg) στα εδάφη του Ασωπού.....	83
Εικόνα 30. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης χρωμίου Crtot για καθένα από τα 3 δείγματα.....	86
Εικόνα 31. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Νικελίου για καθένα από τα 3 δείγματα.....	86

Εικόνα 32. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού MgO για καθένα από τα 3 δείγματα	87
Εικόνα 33. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού MgO για καθένα από τα 3 δείγματα	87
Εικόνα 34. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού SiO ₂ για καθένα από τα 3 δείγματα	88
Εικόνα 35. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού Al ₂ O ₃ για καθένα από τα 3 δείγματα.....	88
Εικόνα 36. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού Fe ₂ O ₃ για καθένα από τα 3 δείγματα	89
Εικόνα 37. Ιστογράμματα συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (α), εξασθενούς χρωμίου (β) και χλωριόντων (γ) στις βιομηχανικές δειγματοληψίες.....	90
Εικόνα 38. Διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στην περιοχή των Οινοφύτων.....	91
Εικόνα 39. Σχηματική απεικόνιση διερευνητικών γεωτρήσεων INO-N στην περιοχή των Οινοφύτων	91
Εικόνα 40. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 5-2013	92
Εικόνα 41. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 11-2013	92
Εικόνα 42. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 1-2014	93
Εικόνα 43. Πρότυπο piper diagram για υπόγεια ύδατα	93
Εικόνα 44. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης πυριτίου Si για καθένα από τα 3 δείγματα	96
Εικόνα 45. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης όξινων ανθρακικών για καθένα από τα 3 δείγματα.....	96
Εικόνα 46. Λόγος Ασβεστίου - Μαγνησίου (Ca/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Θήβας.....	97
Εικόνα 47. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων χρωμίου Cr και νικελίου Ni (mg/kg) στα εδάφη του Ασωπού.....	98
Εικόνα 48. Λόγος εξασθενούς χρωμίου και ολικού χρωμίου (Cr ₆ /Cr _{tot}) σε σχέση με το βάθος.....	99
Εικόνα 49. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Ολικού Χρωμίου για καθένα από τα 3 δείγματα.....	100
Εικόνα 50. Διακύμανση Ολικού Χρωμίου με το βάθος.....	100
Εικόνα 51. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Εξασθενούς Χρωμίου για καθένα από τα 3 δείγματα.....	101
Εικόνα 52. Διακύμανση Εξασθενούς Χρωμίου με το βάθος.....	101
Εικόνα 53. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης SiO ₂ για καθένα από τα 3 δείγματα.....	102
Εικόνα 54. Διακύμανση SiO ₂ με το βάθος	102
Εικόνα 55. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης CoO για καθένα από τα 3 δείγματα	102
Εικόνα 56. Διακύμανση CoO με το βάθος.....	103
Εικόνα 57. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης CaO για καθένα από τα 3 δείγματα	103
Εικόνα 58. Διακύμανση CaO με το βάθος.....	103
Εικόνα 59. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης MgO για καθένα από τα 3 δείγματα	104
Εικόνα 60. Διακύμανση MgO με το βάθος.....	104
Εικόνα 61. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Al ₂ O ₃ για καθένα από τα 3 δείγματα ..	104
Εικόνα 62. Διακύμανση Al ₂ O ₃ με το βάθος.....	105
Εικόνα 63. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Fe ₂ O ₃ για καθένα από τα 3 δείγματα..	105
Εικόνα 64. Διακύμανση Fe ₂ O ₃ με το βάθος	105
Εικόνα 65. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου Cr και εξασθενούς χρωμίου Cr ₆ στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας (ppb)	106
Εικόνα 66. Piper diagram των γεωτρήσεων της Βεργίνας	107
Εικόνα 67. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Ca και HCO ₃ (meq/l).....	108
Εικόνα 68. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Ca και Na+K (meq/l).....	108
Εικόνα 69. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Si και HCO ₃ (meq/l).....	109

<i>Εικόνα 70. Λόγος Ασβεστίου - Μαγνησίου (Ca/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας.....</i>	<i>110</i>
<i>Εικόνα 71. Λόγος Ανθρακικών - Μαγνησίου (HCO₃/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας</i>	<i>110</i>
<i>Εικόνα 72. Μεταβολή ολικού χρωμίου (α) και εξασθενούς χρωμίου (β) σε σχέση με το βάθος</i>	<i>111</i>
<i>Εικόνα 73. Λόγος εξασθενούς χρωμίου με το ολικό χρώμιο στα ύδατα της Βεργίνας.....</i>	<i>111</i>

Πίνακες

Πίνακας 1. Ιδιότητες Χρωμίου (2)	4
Πίνακας 2. Χημικές Παράμετροι πόσιμου νερού (Παράρτημα Ι, Παράμετροι και Παραμετρικές τιμές, Μέρος Β).....	9
Πίνακας 3. Ενδεικτικές Παράμετροι πόσιμου νερού (Παράρτημα Ι, Παράμετροι και Παραμετρικές τιμές, Μέρος Γ).....	10
Πίνακας 4. Μέσες περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα εδάφη	18
Πίνακας 5. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Ασωπού.....	27
Πίνακας 6. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή του Ασωπού.....	28
Πίνακας 7. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Θήβας	31
Πίνακας 8. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Θήβας	32
Πίνακας 9. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αυλώνα	33
Πίνακας 10. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή του Αυλώνα	33
Πίνακας 11. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Βεργίνας	34
Πίνακας 12. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Βεργίνας	35
Πίνακας 13. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Γερακινής.....	36
Πίνακας 14. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Θέρμης.....	37
Πίνακας 15. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Θέρμης	38
Πίνακας 16. Φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάστηκαν στα δείγματα των υπόγειων νερών σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας	39
Πίνακας 17. Χαρακτηρισμός νερού ανάλογα με την σκληρότητα	43
Πίνακας 18. Φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάστηκαν στα εδαφικά δείγματα σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας	45
Πίνακας 19: Στατιστικά αποτελέσματα συγκέντρωσης Cr(mg/kg) για τα εδαφικά δείγματα κάθε περιοχής	63
Πίνακας 20. Στατιστικά αποτελέσματα συγκέντρωσης Ni (mg/kg) για τα εδαφικά δείγματα κάθε περιοχής	64
Πίνακας 21 Μέσες συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις για τα κύρια στοιχεία σε όλες τις περιοχές και στα σερπεντινιτικά εδάφη, υπερμαφικά πετρώματα και στα εδάφη παγκοσμίως. (SiO ₂ , MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ and CaO) (wt.%)	65
Πίνακας 22. Φορτίσεις των 3 παραγόντων για την κάθε μεταβλητή και communalities.....	68
Πίνακας 23 . Στατιστικά χαρακτηριστικά συγκεντρώσεων ολικού (Crtot) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου.....	74
Πίνακας 24. Εξωκείμενες τιμές συγκεντρώσεων ολικού (Crtot) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου στα υπόγεια ύδατα	75
Πίνακας 25. Ποσοστημόρια συγκεντρώσεων ολικού (Crtot) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου στα υπόγεια ύδατα	76
Πίνακας 26. Συσχετίσεις ανάμεσα στα στοιχεία νερού υπόγειων υδάτων	78
Πίνακας 30. Αποτελέσματα F-test για την διακύμανση των δύο δειγμάτων	84
Πίνακας 31. Αποτελέσματα t-test για την διακύμανση των δύο δειγμάτων.....	85
Πίνακας 32. Συσχετίσεις δειγμάτων νερού σε σκάμματα και υφιστάμενες γεωτρήσεις	89
Πίνακας 33. Συσχετίσεις δειγμάτων υπόγειου νερού στην Βεργίνα	106

Περίληψη

Η παρούσα εργασία μελετά την παρουσία ανθρωπογενούς και γηγενούς χρωμίου στα εδάφη και υπόγεια νερά της Ελλάδας σε περιοχές όπου ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Αποτελεί μέρος του χρηματοδοτούμενου προγράμματος Life+ CHARM (Chromium in Asopos groundwater system: Remediation Technologies and Measures) το οποίο, μεταξύ άλλων, έχει ως σκοπό την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του εδάφους και των υπογείων υδάτων στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), την ανάπτυξη μιας ορθολογικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των ανώτερων αποδεκτών τιμών καθώς και την εφαρμογή της οδηγίας πλαίσιο για τα υπόγεια ύδατα (Groundwater Directive GWD).

Στο 1^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο σκοπός της παρούσας εργασίας.

Στο 2^ο κεφάλαιο αναλύονται οι ιδιότητες του χρωμίου καθώς και η προέλευση του χρωμίου στο περιβάλλον τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρωπογενείς. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία το χρώμιο από συστατικό των πετρωμάτων μεταφέρεται στα εδάφη και υπόγεια νερά μέσω της διάλυσης αλλά και οι βιομηχανικές δραστηριότητες από τις οποίες μπορεί να απελευθερωθεί χρώμιο. Επιπλέον παρουσιάζεται και η χημική συμπεριφορά του χρωμίου στο περιβάλλον.

Στο 3^ο κεφάλαιο περιγράφονται οι περιοχές οι οποίες μελετήθηκαν καθώς και οι χημικές παράμετροι που εξετάστηκαν.

Στο 4^ο κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι ανάλυσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των συμπερασμάτων από τις δειγματοληψίες του υπόγειου νερού και των εδαφικών δειγμάτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στατιστικές μέθοδοι όπως οι συσχετίσεις του Pearson, το στατιστικό t-test και η Πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα απεικόνισης της ποιότητας των υδάτων, όπως τα διαγράμματα Piper, καθώς και τριγωνικά διαγράμματα για την σύσταση των εδαφών.

Στο 5^ο κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για όλες τις περιοχές που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα εξετάζονται αρχικά όλες οι δειγματοληψίες για τα εδάφη και τα υπόγεια νερά σε όλες τις περιοχές και έπειτα ακολουθούν αναλύσεις που εστιάζουν στην γεωχημεία της κάθε περιοχής.

Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα της ανάλυσης.

Abstract

This study investigates the presence of geogenic and anthropogenic chromium in soil and groundwater in several areas of Greece, where high chromium concentrations are detected. It was conducted in the frame of the EU-funded LIFE+ project CHARM (Chromium in Asopos groundwater system: Remediation Technologies and measures), whose main objective is to assess the environmental effects of high concentrations of hexavalent chromium (Cr(VI)) in the geologic background, to establish threshold values (TVs) for chromium in the Asopos river basin, as well as to comply with the Groundwater Directive objectives (GWD).

The 1st chapter includes the objective of the study.

The 2nd chapter examines chemistry of chromium as well as the origin of chromium in the environment, both from natural and anthropogenic sources. It also describes the Cr dissolution and transport processes from naturally occurring minerals in soil and groundwater and the chemical reactions that define its behavior in the environment.

The 3rd chapter describes the geographic areas of interest and the chemical parameters.

The 4th chapter describes the data analysis methods. In particular the employed statistical methods include Pearson's correlations, student t-tests and multivariate analysis. In addition, Piper and triangular diagrams were used to assess properties of groundwater and soil, respectively.

The 5th chapter presents the analysis results for the complete data set as well as for each individual geographic area.

Finally, in the 6th chapter provides a summary and discusses the conclusions of the study.

1 Εισαγωγή – Σκοπός της Εργασίας

Ο στόχος της παρούσας συγκεκριμένης μελέτης είναι η διερεύνηση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων και των εδαφών σε περιοχές της Ελλάδας όπου έχουν διαπιστωθεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου λόγω του γεωλογικού υποβάθρου αλλά και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η μελέτη αυτή επιτρέπει την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής κατάστασης του εδάφους και του υπόγειου νερού καθώς και την προέλευση της πιθανής ρύπανσης. Ο διαχωρισμός της πηγής προέλευσης του χρωμίου είναι απαραίτητος έτσι ώστε να επανακαθοριστούν τα επιτρεπτά όρια χρωμίου και άλλων βαρέων μετάλλων σε υπόγεια ύδατα σύμφωνα με την Οδηγία Πλαίσιο για τα νερά και πάνω σε αυτά να χαραχθούν πολιτικές και πρακτικές εφαρμογές απορρύπανσης και αποκατάστασης των υδάτινων πόρων.

Τα διαθέσιμα στοιχεία για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής κατάστασης είναι:

1. Χημικές αναλύσεις από δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων σε διάφορα βάθη και διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας από διαπιστευμένα εργαστήρια (Intergeo Environmental Technologies Ltd., Μεταλλειολόγων ΕΜΠ).
2. Αναλύσεις από δειγματοληψίες επιφανειακών και βαθύτερων εδαφικών δειγμάτων σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας από διαπιστευμένα εργαστήρια (Intergeo, Μεταλλειολόγων ΕΜΠ)
3. Στοιχεία ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως βιομηχανία, γεωργικές δραστηριότητες, αστικός ιστός κλπ. όπου αυτό ήταν δυνατόν.
4. Στοιχεία από βιβλιογραφία σε παγκόσμιο επίπεδο που αφορούν γηγενή ρύπανση από βαρέα μέταλλα.

2 Χρώμιο στο περιβάλλον

2.1 Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο (Chromium, Cr) είναι ένα σκληρό μέταλλο και ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στην βιομηχανία των μετάλλων παγκοσμίως, ενώ ταυτόχρονα η ύπαρξή του στο περιβάλλον μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στην υγεία του ανθρώπου.

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1798 από το γάλλο χημικό Vauquelin ο οποίος, αναμειγνύοντας το μέταλλευμα κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ παρήγαγε οξείδιο του χρωμίου (αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ) (1). Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα» και το οφείλει στην ιδιότητά του να προσδίδει διαφορετικά χρώματα στις ενώσεις του. (Εικόνα 1)



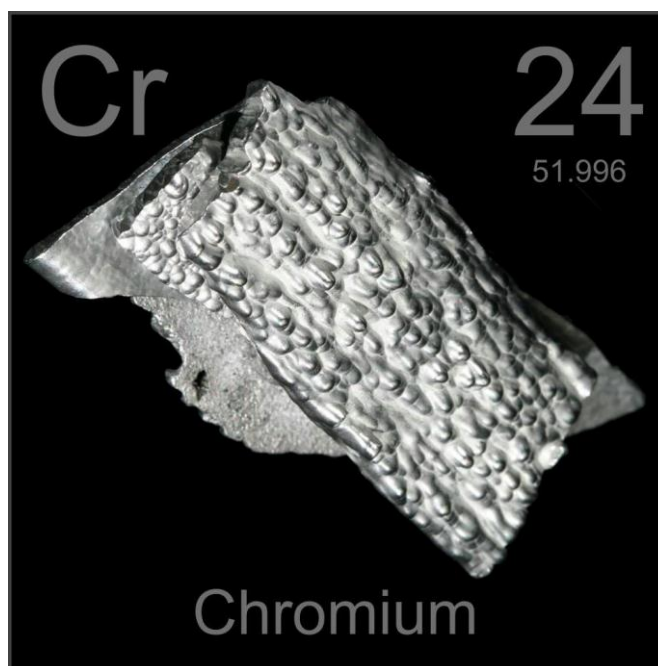
Εικόνα 1. Μορφές και ενώσεις του χρωμίου

Πίνακας 1. Ιδιότητες Χρωμίου (2)

Ιδιότητες Χρωμίου	
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό Βάρος	51,996 g·mol ⁻¹
Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm ⁻³
Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm ⁻³

Σημείο τήξης	1907 °C
Σημείο βρασμού	2672° C
Δυναμικό οξειδοαναγωγής	0.71 V (Cr III/ Cr)

Το χρώμιο στην μεταλλική του μορφή είναι γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο με αργυρόλευκο χρώμα (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Κρύσταλλος χρωμίου

Το χρώμιο πολύ σπάνια συναντάται ελεύθερο στη φύση και συνήθως εμφανίζεται σε μορφή μεταλλεύματος, συγκεκριμένα του χρωμίτη (FeCr_2O_4) (1). Ο χρωμίτης είναι οξείδιο του δισθενούς σιδήρου και του τρισθενούς χρωμίου. Ο χρωμίτης είναι γενικά σκληρός, λαμπερός και έχει μεταλλικό γκρι χρώμα. Ένα άλλο μέταλλευμα που χρησιμοποιείται δευτερευόντως για την παραγωγή χρωμίου είναι ο κροκοϊτης ή αλλιώς χρωμικός μόλυβδος με χημικό τύπο PbCrO_4 . (Εικόνα 1). Ο κροκοϊτης είναι λαμπερό πορτοκαλί-κόκκινο μέταλλευμα, όχι ιδιαίτερα σκληρό.

Το χρώμιο εμφανίζεται με στο περιβάλλον σε διάφορες μορφές και με διάφορους βαθμούς οξείδωσης από -2 έως $+6$. Οι συνηθέστερες στη φύση είναι οι ενώσεις (3):

- δισθενούς χρωμίου Cr^{+2} ή Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου)
- τρισθενούς χρωμίου Cr^{+3} ή Cr(III) . Το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) βρίσκεται στη μορφή στερεών χρωμιούχων οξειδίων (Cr_2O_3) και υδροξειδίων (Cr(OH)_3), ενώ στην υδατική φάση απαντάται ως διαλυτά κατιόντα (CrOH^{2+})
- εξασθενούς χρωμίου Cr^{+6} ή Cr(VI) . Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) βρίσκεται στην υδατική φάση με τη μορφή χρωμικών (CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντων και στη στερεή ως χρωμικός μόλυβδος, χρωμικό βάριο (BaCrO_4) ή διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

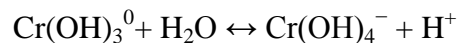
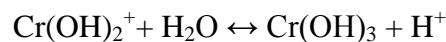
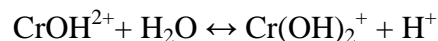
Στο γεωπεριβάλλον οι σημαντικές μορφές του χρωμίου είναι το Cr(III) και το Cr(VI) και οι ιδιότητές τους θα εξεταστούν περαιτέρω στις επόμενες ενότητες.

2.1.1 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)

Οι ενώσεις του Cr(III) συγκαταλέγονται μεταξύ των 10 πιο συνήθων ενώσεων στο φλοιό της γης, λόγω φυσικού σχηματισμού, ενώ οι συγκεντρώσεις τους αυξάνουν σε συγκεκριμένες περιοχές λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Το βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων Cr(III) είναι η σταθερότητά τους, η οποία γενικά οφείλεται στην ικανότητά του να σχηματίζει κρυσταλλικές εξαεδρικές ενώσεις με το οξυγόνο και άλλα στοιχεία (σίδηρο, μαγνήσιο).

Ένα από τα πιο σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά του χρωμίου είναι ότι αντιδρά έντονα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δημιουργώντας μια σκληρή, συμπαγή, μη-πορώδη στρώση από οξείδιο τρισθενούς χρωμίου (Cr₂O₃). Λόγω της συμπαγούς στρώσης οξειδίου του Cr(III) το μέταλλο προστατεύεται από οποιαδήποτε περαιτέρω αντίδραση με το οξυγόνο. Η ιδιότητα αυτή του χρωμίου το καθιστά μέταλλο ιδιαίτερα ανθεκτικό έναντι διάβρωσης.

Στο νερό το Cr(III) απαντάται ως κατιόν και οι κύριες σχετικές αντιδράσεις είναι (1):



Το Cr(OH)₂⁺ είναι η κύρια μορφή στα φυσικά υπόγεια ύδατα με pH μεταξύ 6-8, το Cr³⁺ κυριαρχεί σε pH<6, ενώ το Cr(OH)₃⁰ και το Cr(OH)₄⁻ σε pH>8. Το Cr(III) σχηματίζει σύμπλοκα με πολλούς οργανικούς υποκαταστάτες, καθώς και με φθοριούχα, αμμωνία, κυανιούχα, θειοκυανιούχα, οξαλικά και θειικά ιόντα.

Το Cr(III) θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr (III) για τους ενήλικες (4) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Επιπρόσθετα, το χρώμιο βοηθά στην ανάπτυξη των μυών.

Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για το καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr (III) στην ομάδα 3, οι οποίες δεν προκαλούν καρκινογένεση στους ανθρώπους. (5)Υπάρχουν κάποια στοιχεία όμως που δείχνουν ότι πρόσληψη πάνω από τη συνιστώμενη δόση μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις. Χρόνια έκθεση σε Cr(III) έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια βάρους, αναιμία, ηπατική δυσλειτουργία και νεφρική ανεπάρκεια.

Παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (Mn) οι ενώσεις του Cr(III) μπορούν να οξειδωθούν σε Cr(VI). Οι προϋποθέσεις, τα χαρακτηριστικά και η σημασία αυτής της μετατροπής θα παρουσιαστούν παρακάτω.

2.1.2 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο είναι γνωστό τοξικό στοιχείο και συγκριτικά με το Cr(III), το Cr(VI) είναι περίπου 100 φορές πιο τοξικό. Αυτή η διαφορά οφείλεται πρωτίστως στην ισχυρή οξειδωτική του δράση, την υψηλή διαλυτότητά του στο νερό, καθώς και στην κινητικότητά του.

Λόγω του ότι το Cr(VI) είναι ισχυρά οξειδωτικό, υπάρχει μόνο σε οξυγονωμένες μορφές (CrO₃ – χρωμικό οξύ, CrO₂Cl₂ – χλωριούχο χρωμύλιο και CrO₄²⁻ - χρωμικό ιόν). Το χρωμικό οξύ είναι πολύ υδατοδιαλυτό. Η διάλυση του σε βασικά διαλύματα δίνει το κίτρινο χρωμικό ιόν, ενώ η διάλυση του σε όξινα διαλύματα μπορεί να δηλώσει μια σειρά από μορφές ανάλογα με το pH και την συγκέντρωση του.

Συγκεκριμένα (6) :

- για pH < 0,6 η κύρια μορφή είναι το ισχυρό οξύ H₂CrO₄
- για pH μεταξύ 1 έως 6 η κύρια μορφή είναι το ασθενές οξύ HCrO₄⁻
- για pH > 6 η κύρια μορφή είναι το CrO₄²⁻

Οι επιπτώσεις του Cr (VI) στην ανθρώπινη υγεία είναι αντικείμενο προς διερεύνηση ακόμα και σήμερα. Ωστόσο, όλες οι ενδείξεις συμφωνούν στην τοξική δράση του Cr (VI) για τον άνθρωπο και για τον λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η τήρηση αυστηρών μέτρων προστασίας τόσο των εργαζομένων σε βιομηχανίες όσο και του περιβάλλοντος κοντά σε εργοστάσια, καθώς εκεί εντοπίζονται τα περισσότερα προβλήματα.

Οι πιθανές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από μακρόχρονη έκθεσή του σε χρώμιο εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως την ποσότητα του χρωμίου, τη χημική μορφή του, τη χρονική περίοδο έκθεσης του ατόμου, τον τρόπο απορρόφησης από τον οργανισμό (εισπνοή, τροφή, πόση, απορρόφηση από το δέρμα), την ηλικία του ατόμου, το φύλο, το βάρος και τη γενική εικόνα υγείας του. (5), (4)

Η επαφή με το χρώμιο μπορεί να προκύψει είτε απευθείας από το έδαφος, τα τρόφιμα, τα υπόγεια ύδατα, την εισπνοή νέφους από πύργους ψύξης, όπου το νερό ρέει πάνω από εμποτισμένη ξυλεία, την εισπνοή σκόνης από τσιμέντο και χρωμικά που παράγουν τα φυτά, και εισπνοή των εκπομπών από τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων (EPA, 2012). Καθώς επίσης βεβαρημένη είναι και η κατάσταση στους εργαζόμενους που εκτίθενται σε Cr(VI) μέσω εισπνοής και επαφής. Οι επιπτώσεις του Cr(VI) σε εργαζόμενους σε τέτοιους είδους βιομηχανίες είναι, λόγω της μακροχρόνιας έκθεσης, συχνότερες και εντονότερες και υπάρχει εκτενής επιστημονική έρευνα σε παγκόσμιο επίπεδο που ασχολείται με το θέμα.

Ο τρόπος με τον οποίο εισέρχεται το χρώμιο στο ανθρώπινο σώμα είναι η κατάποση, η εισπνοή και η δερματική απορρόφηση, με συχνότερες τις δύο τελευταίες. Αναλυτικότερα, ανάλογα με τον τρόπο που εισέρχεται ο ρύπος στον οργανισμό οι επιδράσεις είναι :

- **δερματικές:** Το Cr έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει δερματίτιδα που μπορεί να κυμαίνεται από ήπια έως σοβαρό ερεθισμό και εγκαύματα. (6) (NIOSH, 2010) Το Cr ταξινομείται στη Δερματική Κατηγορία 4 (επικινδυνότητα: Επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα), διάβρωση δέρματος κατηγορίας 1 (επικινδυνότητα: Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες), και ευαισθητοποίησης του δέρματος Κατηγορία 1 (επικινδυνότητα: Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση του δέρματος) (UNECE, 2007; NIOSH, 2009).
- **γαστρεντερικές:** Η κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου, γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο (6). Σύμφωνα με τη Διεθνή Υπηρεσία Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC), το Cr (VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr (III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr (III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. (5) Ωστόσο, ένας τέτοιος ισχυρισμός θεωρείται ήδη απαρχαιωμένος αφού πειραματικές έρευνες έδειξαν πως μετά τη χορήγηση νερού σε πειραματόζωα υψηλών περιεκτικότητας σε χρώμιο εμφάνισαν καρκίνο. Άλλωστε, η αυξανόμενη ποσότητα επιστημονικών δεδομένων ενισχύουν τη θεώρηση ότι το εξασθενές χρώμιο αποδεικνύεται καρκινογόνο και μέσω της κατάποσης. Για αυτό το λόγο η καρκινογόνος δράση του Cr (VI), όταν προσλαμβάνεται από το στόμα, είναι αμφιλεγόμενη.
- **αναπνευστική οδός:** η εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, αιμορραγία, κνησμό και φτάρνισμα.
- **καρκινογόνες:** Οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες, βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή, επικίνδυνες για το περιβάλλον, οξειδωτικές καθώς και ισχυρά τοξικές (με βάση την 92/32/ΕΟΚ). Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) κατατάσσει το Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες των ουσιών που έχουν σχηματιστεί με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ, ταξινομώντας το στην Α ομάδα για πρόκληση καρκίνου. Η επικινδυνότητα του Cr(VI), όταν αυτό εισπνέεται σε εργασιακούς χώρους, είναι απόλυτα τεκμηριωμένη.

2.1.3 Εύρος συγκεντρώσεων χρωμίου σε εδάφη και υπόγεια ύδατα

Το χρώμιο παρουσιάζει μια μέση συγκέντρωση 100 mg kg^{-1} στο φλοιό της Γης, ενώ το εύρος της συγκέντρωσης στο έδαφος είναι μεταξύ 1 και 250 mg kg^{-1} με μέσες συγκεντρώσεις 40 έως 70 mg/kg ανάλογα την περιοχή. (7) (8)

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα και μπορεί να φτάσουν τα $10,000 \text{ mg/kg}$ ή και $60,000 \text{ mg/kg}$. (9)

Τα φυσιολογικά επίπεδα του στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται μεταξύ $1 \mu\text{g/L}$ και $10 \mu\text{g/L}$, ενώ στο πόσιμο νερό μεταξύ $0,4 \mu\text{g/L}$ και $8 \mu\text{g/L}$.

2.1.4 Νομοθεσία

Σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ, τα όρια των χημικών παραμέτρων και οι ενδεικτικές τιμές για την ποιότητα του πόσιμου νερού παρουσιάζονται παρακάτω. (Πίνακας 2, Πίνακας 3)

«Σε περίπτωση μη τήρησης των παραμετρικών τιμών ή των προδιαγραφών του παραρτήματος Ι μέρος Γ, τα κράτη μέλη εξετάζουν κατά πόσον αυτή η μη τήρηση δημιουργεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Τα κράτη μέλη αναλαμβάνουν επανορθωτικές ενέργειες για την αποκατάσταση της ποιότητας του νερού εφόσον αυτό απαιτείται για την προστασία της ανθρώπινης υγείας.

« Όσον αφορά τις παραμέτρους του παραρτήματος Ι μέρος Γ, οι τιμές καθορίζονται μόνον για λόγους παρακολούθησης και για την τήρηση των υποχρεώσεων του άρθρου 8.»

Πίνακας 2. Χημικές Παράμετροι πόσιμου νερού (Παράρτημα Ι, Παράμετροι και Παραμετρικές τιμές, Μέρος Β)

Χημικές παράμετροι		
Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Ακρυλαμίδιο	0,1	μg/l
Αντιμόνιο	5	μg/l
Αρσενικό	10	μg/l
Βενζόλιο	1	μg/l
Βενζο-α-πυρένιο	0,01	μg/l
Βόριο	1	mg/l
Βρωμικά άλατα	10	μg/l
Κάδμιο	5	μg/l
Χρώμιο	50	μg/l
Χαλκός	2	mg/l
Κυανιούχα άλατα	50	μg/l
1,2-διχλωροαιθάνιο	3	μg/l
Επιχλωρυδρίνη	0,1	μg/l
Φθοριούχα άλατα	1,5	mg/l
Μόλυβδος	10	μg/l
Υδράργυρος	1	μg/l

Νικέλιο	20	µg/l
Νιτρικά άλατα	50	mg/l
Νιτρώδη άλατα	0,5	mg/l
Παρασιτοκτόνα	0,1	µg/l
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0,5	µg/l
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,1	µg/l
Σελήνιο	10	µg/l
Τετραχλωραιθένιο και Τριχλωραιθένιο	10	µg/l
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	µg/l
Βινυλοχλωρίδιο	0,5	µg/l

Πίνακας 3. Ενδεικτικές Παράμετροι πόσιμου νερού (Παράρτημα Ι, Παράμετροι και Παραμετρικές τιμές, Μέρος Γ)

Ενδεικτικές Παράμετροι		
Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Αργίλιο	200	µg/l
Αμμώνιο	0,5	mg/l
Χλωριούχα άλατα	250	mg/l
Clostridium perfringens (συμπεριλαμβανομένων των σπορίων)	0	αριθμός/100 ml
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αγωγιμότητα	2 500	µS cm ⁻¹ στους 20 °C
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	≥ 6,5 και ≤ 9,5	μονάδες pH
Σίδηρος	200	µg/l
Μαγγάνιο	50	µg/l
Οσμή	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Οξειδωσιμότητα	5	mg/l O ₂
Θειικά άλατα	250	mg/l
Νάτριο	200	mg/l
Γεύση	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αριθμός αποικιών σε 22°C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Κολοβακτηριοειδή	0	αριθμός/100 ml
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Θολότητα	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	

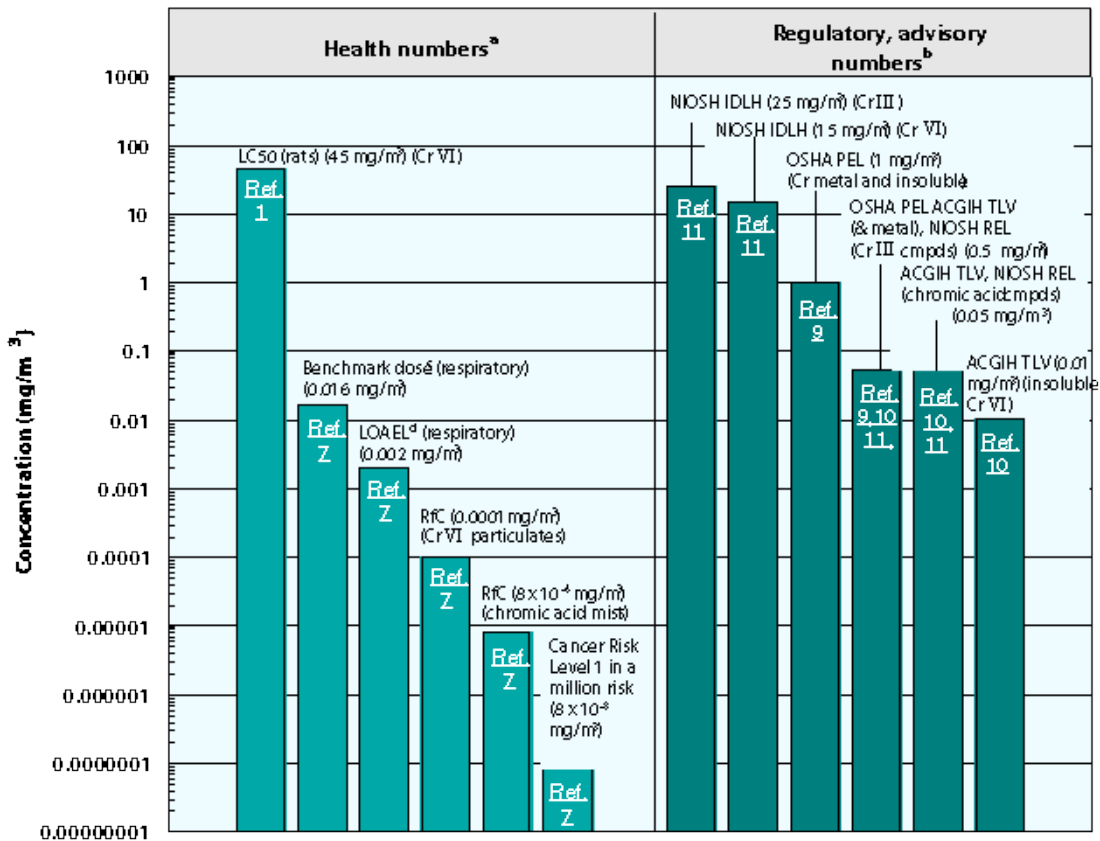
Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 50 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου. (10)

Σύμφωνα με την ελληνική και διεθνή εμπειρία, οι συγκεντρώσεις του γηγενούς χρωμίου συνήθως δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 100 µg/L, συνεπώς οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Cr(VI) που μετρήθηκαν υποδηλώνουν ανθρωπογενή ρύπανση, η οποία εκτιμάται ότι προκαλείται είτε από θαμμένα στερεά απόβλητα, με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr(VI), ή/και υγρές διαρροές που φτάνουν στο υπόγειο νερό.

Κανονισμοί για την έκθεση σε χρώμιο

Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και ο NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Η έκθεση σε Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Το νέο PEL για το Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ώρου) είναι 5 µg/m³, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση.

Chromium



Εικόνα 3. Επίπεδα έκθεσης σε χρώμιο (11)

(Οι τιμές που αναφέρονται παραπάνω ως όρια έκθεσης ελήφθησαν τον Δεκέμβριο του 1999.)

Η αριστερή στήλη (Health numbers) βασίζονται σε τοξικολογικές μελέτες από δοκιμές σε ζώα ή είναι τιμές εκτίμησης του κινδύνου που αναπτύχθηκε από την EPA.

Η δεξιά στήλη (Regulatory numbers) είναι τιμές που έχουν ενσωματωθεί σε Κυβερνητικούς κανονισμούς, ενώ οι «συμβουλευτικοί» (advisory numbers) είναι τιμές που παρέχονται από την κυβέρνηση ή άλλες ομάδες, σαν συμβουλευτικά όρια. Τα όρια με βάση τον OSHA είναι κανονιστικά, ενώ τα όρια με βάση τον NIOSH και τον ACGIH είναι συμβουλευτικά.

Σύμφωνα με τον οργανισμό **OSHA** (Occupational Safety and Health Administration's), το όριο της έκθεσης των εργαζόμενων σε χρώμιο για μία τυπική ημερήσιου εργασιακού ωραρίου, 8-h και 40h την εβδομάδα είναι 1mg/m³.

Σύμφωνα με το **NIOSH IDLH** (National Institute of Occupational Safety and Health's), το όριο έκθεσης σε χρώμιο πέραν το οποίου η ποσότητα έκθεσης μπορεί να οδηγήσει σε ακαριαίο θάνατο ή μη αντιστρέψιμες επιπτώσεις στην υγεία είναι 25 mg/m³. Η ανώτατη ημερήσια δόση, **NIOSH REL**, για 8-10h ημερήσιας έκθεσης είναι 15 mg/m³.

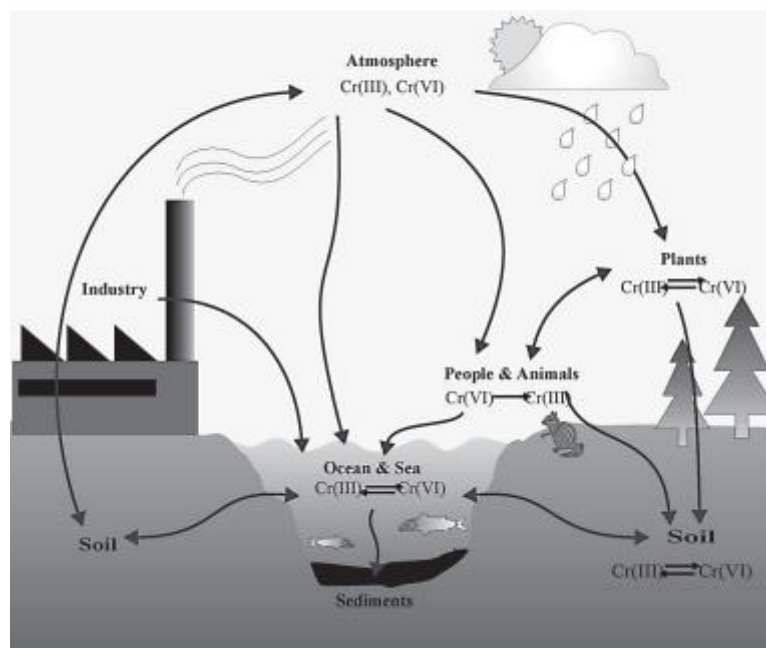
Σύμφωνα με τον, **ACGIH TLV** (American Conference of Governmental and Industrial Hygienists') το όριο είναι 0,05mg/m³.

Ενώ το **LC₅₀ (Lethal Concentration₅₀)**, δηλαδή η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στον αέρα κατά την οποία η έκθεσης για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο στο 50% με βάση πειράματα που έχουν γίνει σε ένα συγκεκριμένο πληθυσμό ζώων είναι 45mg/m³.

2.2 Πηγές Χρωμίου

Το χρώμιο κατά κύριο λόγο βρίσκεται στα εδαφικά συστήματα, με την τρισθενή μορφή, ενώ στο υδάτινο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον η παρουσία του είναι περιορισμένη και συγκεντρώσεις πάνω από τις συνήθειες αποδίδονται σε ανθρωπογενείς παράγοντες.

Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται μία απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του κύκλου ζωής του χρωμίου καθώς και του τρόπου μεταφοράς του μέσω της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του ύδατος.



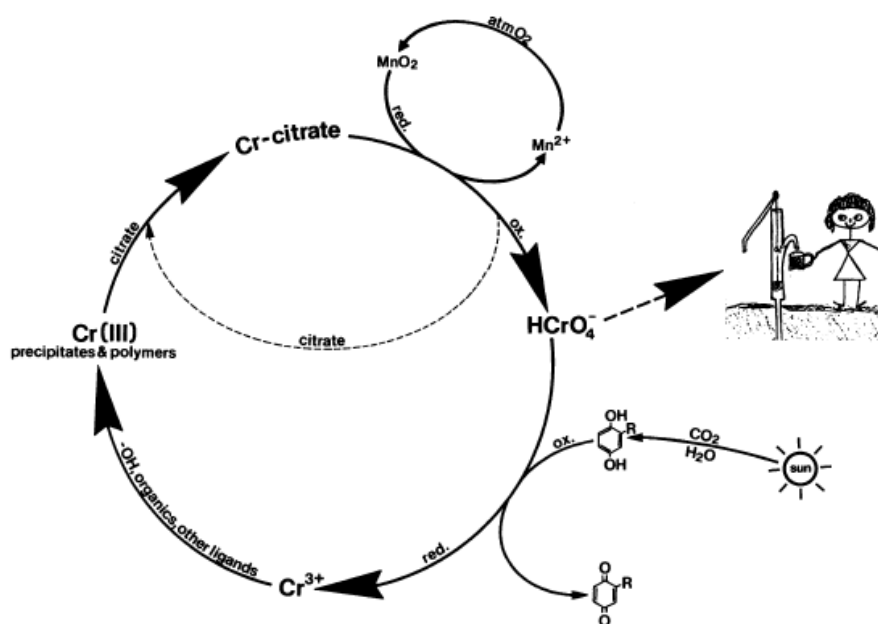
Εικόνα 4: Κύκλος ζωής χρωμίου σε μολυσμένο περιβάλλον (12)

Η μεταφορά των σωματιδίων του χρωμίου στην ατμόσφαιρα μπορεί να γίνει μέσω του ανέμου. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να προέρχονται είτε από την διάβρωση υπερμαφικών πετρωμάτων, τα οποία θα αναλύσουμε στην συνέχεια, είτε από απόβλητα βιομηχανιών. Μέσω του αέρα μπορούν να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις, ανάλογα με τον όγκο και το βάρος των σωματιδίων, τις τοπογραφικές και μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής, προτού διηθηθούν μέσω της βροχής στο έδαφος ή να εισέλθουν κατευθείαν στα υδάτινα σώματα (12).

Στο έδαφος και στα ύδατα η παρουσία και η κίνηση του Cr εξαρτάται από την μορφή στην οποία βρίσκεται το Cr. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μορφή αυτή είναι πολλοί αλλά οι οξειδοαναγωγικοί μηχανισμοί είναι αυτοί που κυρίως καθορίζουν το βαθμό οξείδωσης του χρωμίου και άρα την μορφή του χρωμίου, καθώς και την κινητικότητα και τις διεργασίες της προσρόφησης / εκρόφησης.

Εδαφικό Χρώμιο

Οι διαδικασίες της οξειδωσης, αναγωγής στον κύκλο του Cr στο έδαφος παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5. Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Cr) στο έδαφος (13)

Τα εδάφη έχουν την τάση να προσροφούν κάποιες ποσότητες χρωμίου λόγω είτε οργανικών ουσιών είτε οξειδίων του σιδήρου που περιέχουν. Συνεπώς οι ποσότητες χρωμίου στο έδαφος μειώνονται με αργούς ρυθμούς και αυτή αποτελεί μία πιθανή μέθοδο διαχείρισης της ρύπανσης (natural attenuation). Τις περισσότερες φορές όμως, η απόρριψη αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις χρωμίου στα εδάφη και συνήθως συνοδεύεται από ρύπανση των υπόγειων νερών.

Υδάτινο Χρώμιο

Η μεταφορά χρωμίου στα φυσικά ύδατα, δηλαδή σε ποτάμια, λίμνες και θάλασσες εξαρτάται από πολλές συνθήκες που επικρατούν στο εκάστοτε οικοσυστήματα, όπως είναι η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός ανάμιξης, οι οξειδωτικές συνθήκες και η ποσότητα της οργανικής ύλης. Μέχρι πρόσφατα, τα υψηλά επίπεδα Cr(VI) στο υδάτινο περιβάλλον αποδίδονταν σε ανθρωπογενείς πηγές αλλά πληθώρα σύγχρονων ερευνών έδειξε πως η απελευθέρωση χρωμίου στο περιβάλλον μπορεί να οφείλεται επίσης και σε γηγενείς πηγές, που παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

Συνεπώς λαμβάνοντας υπ' όψη την πολυπλοκότητα των διεργασιών του χρωμίου που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον, μεταβάλλοντας την μορφή και συνεπώς τις ιδιότητες του χρωμίου, η παρακολούθηση και ο εντοπισμός της πηγής ρύπανσης αλλά και της κίνησης του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον καθίστανται ιδιαίτερα δύσκολες ως διαδικασίες.

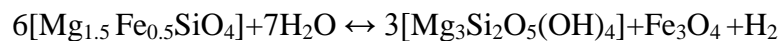
2.2.1 Γηγενής προέλευση χρωμίου

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου στο υπόγειο νερό και στο έδαφος μπορεί να οφείλεται σε φυσικές διεργασίες των πετρωμάτων. Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα υπερμαφικά πετρώματα και στους σερπεντίνες των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία αποτελούν το 1% της χερσαίας επικάλυψης της γης. Τα σερπεντινικά εδάφη είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει τα εδάφη που προέρχονται από υπερμαφικά πετρώματα (περιδοτίτες και πυροξενίτες) ή σερπεντίνες (μεταμορφωμένα υπερμαφικά πετρώματα). (9)

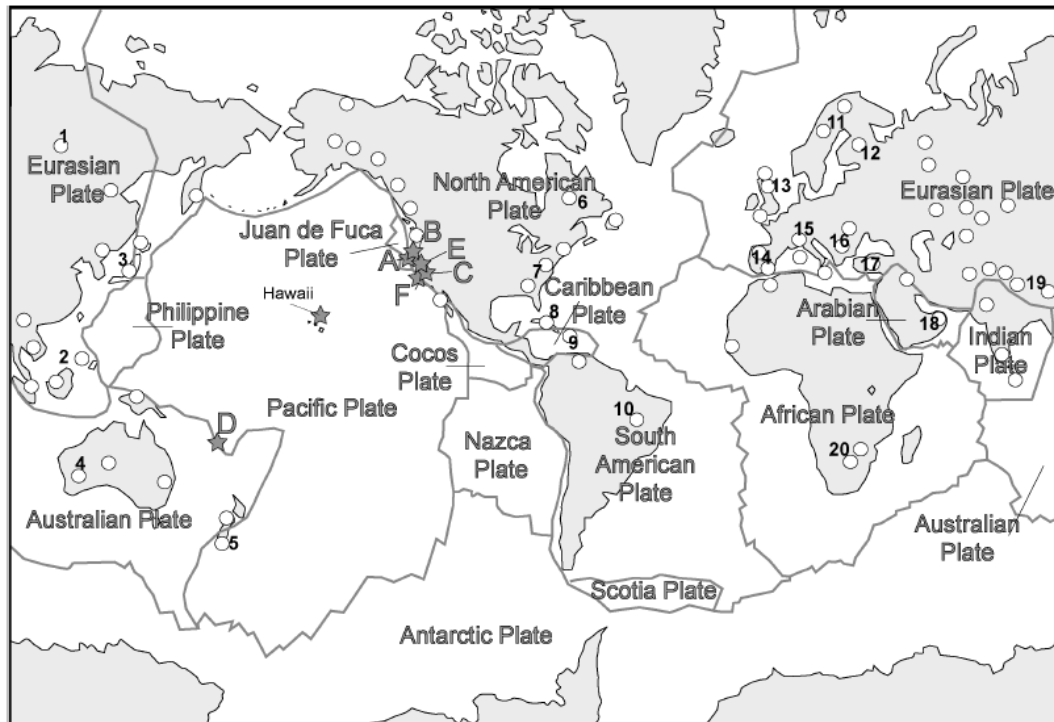
Σερπεντίνες και σερπεντινικά εδάφη

Τα σερπεντινικά εδάφη πήραν την ονομασία τους από την λατινική λέξη “serpens” που σημαίνει ερπετό, αφού τα πετρώματα πλούσια σε σερπεντίνη έχουν πράσινο-γκρίζο χρώμα το οποίο μοιάζει κατά πολύ με το χρώμα του δέρματος του φιδιού. Τα σερπεντινικά εδάφη προέρχονται από την διάβρωση των υπερμαφικών πετρωμάτων, τα οποία ονομάζονται έτσι από το Mg και τον Fe (“ma” stands for Mg and “f” for ferrum, Fe), ή από μεταμορφωμένα πετρώματα που αποτελούνται από τουλάχιστον 70% ένυδρα Mg-Fe-φυλλοπυριτικά ορυκτά, ή μαφικά ορυκτά με το γενικό τύπο $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ όπως ο αντιγορίτης και ο χρυσοτίλης. Τα σερπεντινικά εδάφη προέρχονται από τις μεταμορφωτικές διεργασίες του περιδοτίτη και του πυρόξενου. Η σερπεντινίωση (Serpentinization) είναι μια γεωλογική διαδικασία χαμηλής θερμοκρασιακής μεταμόρφωσης, κατά την οποία τα χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, μαφικά και τα υπερμαφικά πετρώματα οξειδώνονται και υδρολύονται σε σερπεντινίτη. (7)

Η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω αντίδραση



Τα οφιολιθικά πετρώματα βρίσκονται σε πολλά μέρη της γης. Όπως φαίνεται και στον χάρτη (Εικόνα 6), οι Ευρωπαϊκές χώρες (Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Γαλλία, Τσεχία και Πολωνία) έχουν πολλά οφιολιθικά συμπλέγματα, όπως και η Καλιφόρνια (δυτικές Η.Π.Α.) και η Νέα Καληδονία αλλά και κάποια μέρη στην Αφρική (Καμερούν).



Serpentine soil localities			Key	
1. Siberia	11. Norway	A. Eight Dollar Mountain, OR	—	Plate boundary
2. Philippines	12. Finland	B. Nickel Mountain, OR	■	Continental crust
3. Japan	13. Scotland	C. Harvard Mine, CA	□	Oceanic crust
4. Western Australia	14. Spain	D. New Caledonia	○	Ophiolite
5. New Zealand	15. Italy	E. Pillikin Mine, CA	★	Field site
6. Newfoundland	16. Greece	F. Jasper Ridge, CA		
7. Maryland	17. Turkey			
8. Cuba	18. Oman			
9. Puerto Rico	19. Burma			
10. Brazil	20. South Africa			

Εικόνα 6. Παγκόσμιος χάρτης σερπεντινιτικών εδαφών (9)

Τα κοιτάσματα χρωμίτη, που αποτελεί ειδική περίπτωση των υπερμαφικών πετρωμάτων με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου αντιπροσωπεύουν το 80% περίπου των καταγεγραμμένων αποθεμάτων χρωμίου στις Η.Π.Α., αλλά τα πιο πλούσια κοιτάσματα, από τα οποία προέρχεται και το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίτη που εξάγεται για τις ανάγκες των βιομηχανιών μετάλλου, βρίσκονται στο πυριγενές σύμπλεγμα πετρωμάτων Bushveld στη Δημοκρατία της Νότιας Αφρικής.

Κύρια στοιχεία (major elements)

Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία των εδαφών (Si, Mg, Fe, Ca, Al), τα υπερμαφικά πετρώματα και τα εδάφη που προέρχονται από αυτά εμφανίζουν παρόμοια σύσταση. Πιο συγκεκριμένα, τα υπερμαφικά εδάφη έχουν λιγότερο Si και Al και περισσότερο Mg και Fe σε σχέση με την μέση περιεκτικότητα των εδαφών.

Πίνακας 4. Μέσες περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα εδάφη

	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Σερπεντινικά εδάφη (14)	41.0	16.0	12.0	10.0	2.0
Υπερμαφικά πετρώματα (14)	41.0	35.0	6.8	3.5	1.1
Εδάφη παγκοσμίως (8)	70.6	0.8	5.7	13.4	2.1

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4, η αποσάθρωση του πετρώματος κυριαρχείται κυρίως από την έκπλυση του Mg και συγκέντρωση του Fe και του Al. Συνεπώς η περιεκτικότητα σε MgO (16%) μειώνεται συγχρόνως με την αύξηση του Fe₂O₃ (12.05%) και του Al₂O₃ (10%) σε σχέση με τα πετρώματα. Το ποσοστό του SiO₂ είναι περίπου το ίδιο με τα πετρώματα (41%). Οι διαδικασίες αυτές αντανακλώνται σε μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση του Mg και Si με Fe και Al, ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης του εδάφους και τη συμβολή των μη-υπερβασικών υλικών που προέρχονται από αιολικές ή αλλουβιακές εναποθέσεις.

Συγκεντρώσεις μετάλλων σε σερπεντινικά εδάφη

Οι φυσικές διεργασίες της αποσάθρωσης και της πεδογέννεσης που λαμβάνουν χώρα στα υπερμαφικά πετρώματα έχουν ως αποτέλεσμα την συσσώρευση ορυκτών που μπορούν να λειτουργήσουν ως «ξενιστές» μετάλλων όπως το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co). Η αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών ποικίλουν ανάλογα με διάφορους παράγοντες όπως π.χ. οι κλιματικές συνθήκες, το pH, η παρουσία των οργανικών οξέων και λιπασμάτων και η παρουσία μικροοργανισμών.

Σε αυτά τα εδάφη παρατηρείται αύξηση των στοιχείων φιλικών προς το σίδηρο [siderophile] όπως είναι το Cr και το Ni, για τον λόγο ότι η ιοντική ακτίνα του Ni(II)⁺ και του Cr(III)⁺ είναι πολύ κοντά σε αυτή του Mg(II)⁺ και του Fe(III)⁺, οπότε η ιοντική υποκατάσταση συμβαίνει πιο εύκολα σε ορυκτά που περιέχουν Mg (Mg-rich minerals), όπως είναι ο ολιβίνης και το πυρόξενο, τα οποία εμφανίζονται συχνά στα πετρώματα αυτά. Αν και οι συγκεντρώσεις Ni και Cr στα σερπεντινικά εδάφη είναι παρόμοιες, το χρώμιο είναι λιγότερο υδατοδιαλυτό από το Ni. Σύμφωνα με την παγκόσμια βιβλιογραφία, ο χρωμίτης και Cr-μαγνητίτης είναι οι κύριες πηγές χρωμίου στα σερπεντινικά εδάφη soils. (9)

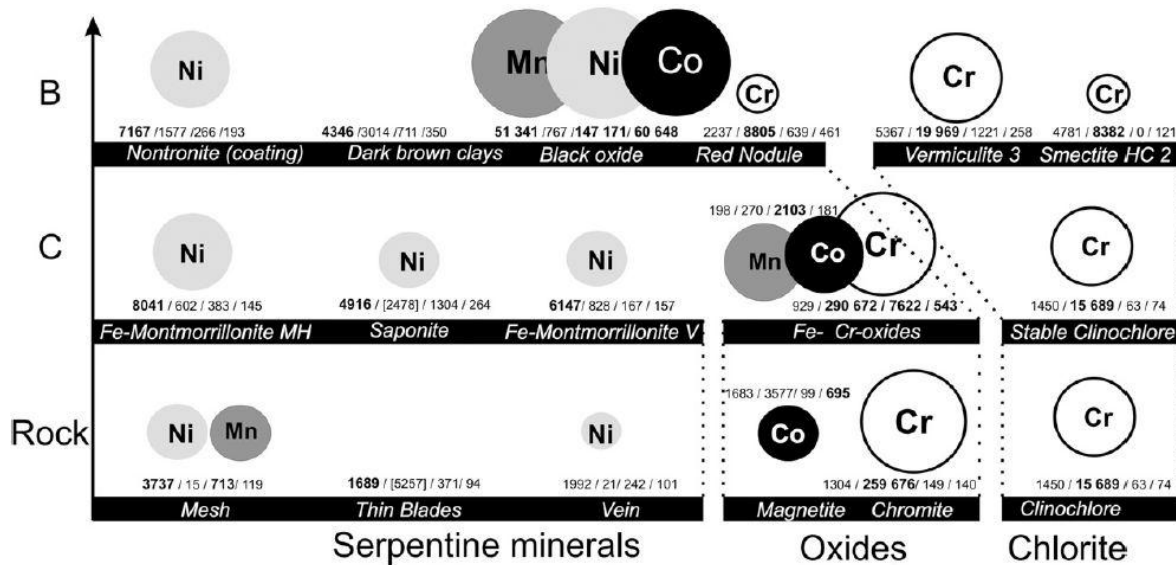
Υψηλές συγκεντρώσεις περίπου στα 2,000 mg kg⁻¹ και για το Ni και για Cr μπορούν να βρεθούν στα σερπεντινικά εδάφη. Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα εδάφη αυτά μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 80,600 mg/kg σε σχέση με τα μη –σερπεντινικά εδάφη (9). Η κατανομή και συγκέντρωση του χρωμίου στα σερπεντινικά εδάφη παγκοσμίως ποικίλει ανάλογα με την χημική σύνθεση και ορυκτολογία του μητρικού πετρώματος καθώς και ανάλογα με τους παράγοντες που επηρεάζουν την μορφολογία του εδάφους, όπως το κλίμα, οι ζωντανοί οργανισμοί, η τοπογραφία, η βροχοπτώση και ο η χρονική διακύμανση (15).

Η μέση περιεκτικότητα σε Cr είναι περίπου 2,262 mg/kg, του Ni 2,319 mg/kg και του Co 100 mg/kg και είναι χαρακτηριστικά μεγαλύτερες σε σχέση με άλλα πετρώματα. (14) Βέβαια στην κάθε περίπτωση, τα εξεταζόμενα εδάφη παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων καθώς η διαδικασία της πεδογέννεσης ποικίλει ανάλογα με την τοποθεσία, το κλίμα και την διάβρωση των πετρωμάτων. Τα προϊόντα της αποσάθρωσης των πετρωμάτων που περιέχουν

χρώμιο αναμιγνύονται με τα προϊόντα της διάβρωσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφορετική χημική και ορυκτολογική σύσταση των εδαφών σε σχέση με τα μητρικά πετρώματα.

Διαδικασία αποσάθρωσης υπερμαφικών πετρωμάτων

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανομή των μετάλλων στα σερπεντινικά εδάφη ανάλογα με τον βαθμό διάβρωσης. Τα βάθη που αναφέρονται στο διάγραμμα είναι τα εξής:



Εικόνα 7.Κατανομή των μετάλλων στα σερπεντινικά εδάφη ανάλογα με το στάδιο διάβρωσης (16)

Οι αρχικές φάσεις ελέγχονται από την διάβρωση των σερπεντινιτικών ορυκτών. Πράγματι, καθώς το Mg διατηρείται στο σύστημα, οι νέες φάσεις αποτελούνται από μαγνήσιο. Όταν το περιεχόμενο του διαθέσιμου Mg έχει εξαντληθεί, ο σχετικός εμπλουτισμός σε Fe και Al συνεπάγεται το σχηματισμό των πλούσιων σε σίδηρο αργιλικών ορυκτών, δηλαδή τόσο Fe-μοντοριλλονίτες και σμεκτίτες. (3)

Το Cr βρίσκεται κυρίως στους χλωρίτες και στους χρωμίτες. Οι μεταβολές στην συγκέντρωση του χρωμίου εξαρτώνται άμεσα από τις μεταβολές στα ορυκτά αυτά. Ο χλωρίτης διατηρείται στα πρώτα στάδια της διάβρωσης και συνεπώς το χρώμιο παραμένει στην πυριτική δομή ενώ στον χρωμίτη θα πρέπει να κινητοποιηθεί για να συνθέσει τα οξειδία του χρωμίου. Το χρώμιο που σχετίζεται κυρίως με τον χλωρίτη παραμένει συνδεδεμένο με τα ανθεκτικά αυτά ορυκτά και τα προϊόντα διάβρωσης (άργιλοι). Ενώ το κύριο ποσοστό του Ni βρίσκεται συγκεντρωμένο στις αργίλους που προέρχονται από τα σερπεντινικά ορυκτά και η συγκέντρωση του Ni αυξάνεται στα προϊόντα διάβρωσης σε σχέση με το πέτρωμα

Συμπερασματικά, παρατηρείται αύξηση του χρωμίου στα ανώτερα εδαφικά στρώματα ανάλογα με τον εμπλουτισμό των χλωριτών σε ένα λατεριτικό εδαφικό προφίλ. Ο διαφορετικός βαθμός διάβρωσης των εδαφικών φάσεων που φιλοξενούν το χρώμιο (σερπεντίνες, οξειδία, χλωρίτες) είναι αυτός που καθορίζει την κατανομή των μετάλλων. Η μεγαλύτερη διάβρωση των σερπεντίνων και των οξειδίων οδηγεί σε καταστροφή της δομής

τους στον Β ορίζοντα με αποτέλεσμα την ανακατανομή των μετάλλων στα προϊόντα διάβρωσης. Το Cr και το Ni βρίσκονται στα πιο βαθιά ορυκτά το ενώ Co και το Mn παγιδεύονται κυρίως σε οξυ-υδροξείδια.

Παρουσία εξασθενούς χρωμίου

Λόγω της παρουσίας Cr και της πιθανής εμφάνισης εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), τα σερπεντινιτικά εδάφη είναι πιθανές πηγές γηγενούς ρύπανσης από Cr και χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις Cr, Ni, Co, και Fe, αλλά χαμηλότερες συγκεντρώσεις φυτικών θρεπτικών συστατικών όπως το Ca, K, N, και P, μικρούς λόγους Ca/Mg, χαρακτηριστική χλωρίδα και φυσικές ιδιότητες (Brooks, 1987). Αυτές οι ιδιόμορφες συνθήκες, μαζί με την αυξημένη θερμοκρασία εδάφους και την ξηρασία, κάνουν τα εδάφη αυτά ιδιαίτερα τοξικά και ακατάλληλα για τα περισσότερα είδη φυτών και για πολλούς μικροοργανισμούς.

Το εξασθενές χρώμιο στα εδάφη μπορεί να προκύψει από την διάβρωση του χρωμίτη με παρουσία υψηλού σθένους οξείδια του Μαγγανίου Mn (μπιρνεσίτης), τα οποία μπορεί να δράσουν ως οξειδωτικοί παράγοντες του ελευθερωμένου Cr(III). Η οξείδωση του Cr(III) σε πηγές φυσικής προελεύσεως όπως ο χρωμίτης είναι πιο έντονη σε εδάφη με περιορισμένο οργανικό υλικό και υπό όξινες συνθήκες. (17)

Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν το ρυθμό και την έκταση αυτών των αντιδράσεων. Το pH είναι ουσιαστική παράμετρος, για χαμηλές τιμές pH (<5,5) οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για τη διάλυση του Cr (III) από το στερεό Cr(OH)₃ και επίσης για την παραγωγή του Cr (VI). Αντιθέτως, οι υψηλές τιμές pH είναι απαραίτητες για την κινητικότητα του Cr (VI). Άλλοι παράγοντες, όπως η παρουσία των οργανικών οξέων, τα λιπάσματα (με αμμώνιο ή με τα φωσφορικά) και η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να ενισχύσει είτε την διάλυση του Cr(III) που φέρουν τις φάσεις Cr ή την εκρόφιση του Cr (VI) από τις επιφάνειες που είναι προσροφημένο.

Η απελευθέρωση της Cr στην υδατική φάση και τη μεταφορά του στα υπόγεια ύδατα μπορεί να γίνει σε τρία στάδια: 1) με την απελευθέρωση του Cr (III) στο διάλυμα του εδάφους μέσω της χημικής διάβρωσης και διάλυσης ακόμα και των πιο ανθεκτικών μορφών χρωμίου Cr (III) (χρωμίτης) 2) οξείδωση του Cr (III) σε Cr (VI) μέσω προσρόφησης στην επιφάνεια του μικτού σθένους υψηλού Mn (IV/III)-οξείδια 3) απελευθέρωση του Cr (VI) στο διάλυμα, όταν οι συνθήκες pH είναι αλκαλικές και δεν είναι ευνοϊκές για την ρόφιση.

Φυσικές συγκεντρώσεις Cr(VI) μέχρι και 73μg/l έχουν παρουσιαστεί σε έδαφος και επιφανειακά ύδατα στις περιοχές της Νέας Καληδονίας, στην Καλιφόρνια, στην Ιταλία και στο Μεξικό. (17)

2.2.2 Ανθρωπογενής Προέλευση χρωμίου

Το χρώμιο χρησιμοποιείται σε πολλά είδη βιομηχανίας καθώς οι ιδιότητές του το καθιστούν ένα ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό.

Συγκεκριμένα το χρώμιο χρησιμοποιείται (6):

- **ως μέταλλο στις βιομηχανίες μεταλλουργίας**, λόγω της χαρακτηριστικής αντοχής του σε διάβρωση. Λόγω της σκληρότητας του χρωμίου χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τον ανοξείδωτο χάλυβα.
- **στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών**, (π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg) σε σιδηρούχα κράματα, κυρίως από ανοξείδωτο χάλυβα, που αποτελούν κύρια εφαρμογή του μεταλλικού χρωμίου καθώς συντελεί στην ανθεκτικότητα του κράματος σε διάβρωση και οξείδωση ακόμα και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα τα κράματα χυτοσίδηρου περιέχουν 0,5% έως και 30%. Τα μη σιδηρούχα κράματα στα οποία είναι διαδεδομένο το χρώμιο είναι κράματα νικελίου, κοβαλτίου, αλουμινίου, τιτανίου, χαλκού κλπ. (12)
- **ως χημικό στην παρασκευή χρωστικών ουσιών**, (χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματουργία, κλωστοϋφαντουργία κ.α.) οι οποίες χρησιμοποιούνται σε βαφές ή μελάνια. Άλλες εφαρμογές του χρωμίου εντοπίζονται σε βυρσοδεψεία, στην επεξεργασία ξύλου και νερού, στην παρασκευή τούβλων κλπ. (12)

Δευτερεύουσες χρήσεις χρωμίου:

- **στις μαγνητοταινίες**
- **ως καταλύτης**
- **στην παραγωγή τσιμέντου**

Η ρύπανση λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας προέρχεται από τις μη ελεγχόμενες εκπομπές των εργοστασίων μεταλλουργίας είτε από ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων από βαφεία, βυρσοδεψεία και βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας αλλά και από διάθεση λυματολάσπης σε γεωργικές εκτάσεις. Αν και η κυρίαρχη μορφή του χρωμίου είναι η τρισθενής, σημαντικά επίπεδα εξασθενούς χρωμίου έχουν βρεθεί σε διάφορα μέρη της γης (Ινδία, Κίνα) ιδιαίτερα σε περιοχές όπου δεν υπάρχει νομοθεσία για την προστασία του εδάφους. (7) Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του χρωμίου στα λύματα που απορρίπτονται εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του Cr(VI) που χρησιμοποιούνται κατά τη βιομηχανική διαδικασία αλλά και από το pH.

Άλλες πηγές ρύπανσης, πέραν της βιομηχανίας, είναι η άμεση κατείδυση στραγγισμάτων από χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων (ΧΑΔΑ) αλλά και η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων που περιέχουν χρώμιο στις γεωργικές δραστηριότητες. Ακόμα και η άρδευση με ήδη ρυπασμένο νερό πιθανολογείται ότι μπορεί να προκαλεί συσσώρευση Cr(VI) στο έδαφος αλλά καθώς επίσης και να διαλύει το γηγενές χρώμιο που υπάρχει ήδη εκεί.

Μία ακόμη πλευρά της ρύπανσης από χρώμιο σχετίζεται με τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων, σωματίδια μεγέθους $10^{-8} - 10^{-7}$ m, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή καινούριων υλικών όπως πολυμερή, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, σε καύσιμα και ηλιακής ενέργειας, σύνθετα υλικά, βιοδείκτες, διαγνωστικά και αισθητήρες. Τα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται διαφορετικά από τα στοιχεία λόγω των διαφορετικών φυσικο-χημικών ιδιοτήτων τους και την αντιδραστικότητά τους. Τα νανοσωματίδια του Ni και Cr παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από βιομηχανίες και διαδικασίες τήξης. Η εισπνοή τους μπορεί να οδηγήσει σε άσθμα, ίνωση και τελικά καρκίνο του πνεύμονα.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις νικελίου και χρωμίου σε εδάφη και ιζήματα έχουν αυξηθεί σε όλο τον κόσμο κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα λόγω των βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Απαιτείται, λοιπόν, συνεχής ερευνητική προσπάθεια, όχι μόνο να ελέγξει την εξάπλωση αυτών των μετάλλων στο περιβάλλον, αλλά κυρίως για να αξιολογήσουν την κινητικότητα στο περιβάλλον. Σε αυτό το πλαίσιο, η μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς του Ni και του Cr από το περιβάλλον στους ζωντανούς οργανισμούς έχει θεμελιώδη σημασία προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι οδοί έκθεσης στους έμβιους οργανισμούς και να προβλεφθούν οι σχετικές συνέπειες. Επιπλέον, μεγάλο μέρος της έρευνας πρέπει να αφιερώνεται τόσο στη μείωση των εκπομπών του Ni και Cr στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και με την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών, λαμβάνοντας υπ' όψιν την πληθώρα φυσικών προσροφητών των μετάλλων αυτών.

2.3 Αντιδράσεις Χρωμίου στο Περιβάλλον

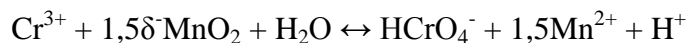
2.3.1 Οξειδοαναγωγή

Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον προέρχεται από την διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων και εμφανίζεται κυρίως ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είτε ως Cr(III) προσροφημένο στο έδαφος. Η πιο κοινή μορφή είναι το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, το οποίο βρίσκεται δεσμευμένο στις αργίλους σε $\text{pH} > 5.5$. Σε ουδέτερες ή αλκαλικές συνθήκες > 7.0 , το Cr καθιζάνει ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ενώ σε ισχυρά όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 4$), το εξασθενές $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{+6}$ είναι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου.

Οξείδωση Cr(III) σε Cr(VI)

Στη φύση η αντίδραση οξείδωσης του χρωμίου από τρισθενές σε εξασθενές δεν μπορεί να γίνει εύκολα λόγω της ενέργειας που απαιτείται. Εν τούτης παρουσία ισχυρών οξειδωτικών η αντίδραση αυτή μπορεί να λάβει χώρα. Κύρια οξειδωτικά του Cr(III) σε Cr(VI) στο γεωπεριβάλλον είναι τα υψηλού σθένους οξείδια του μαγγανίου (Mn(III, IV) που ανάγονται σε Mn(II), με χαρακτηριστικό παράδειγμα το οξείδιο βρουσίτης (birnessite)

Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από το ορυκτό πυρολουσίτης μπορεί να συμβεί σύμφωνα με την αντίδραση:

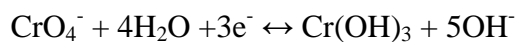
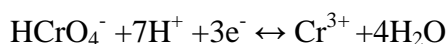


Εκτός από τα οξειδία μαγγανίου και το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να δράσει ως οξειδωτικό του Cr(III) σε Cr(VI), όμως η πολύ αργή εξέλιξη της αντίδρασης οδηγεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα (Schroeder and Lee, 1974).

Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III)

Βασικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την μορφή του χρωμίου είναι το επίπεδο οξύτητας (pH) και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh). Μέσω διάφορων γεωχημικών μηχανισμών, ενώσεις του Cr(III) οξειδώνονται σε ενώσεις του Cr(VI).

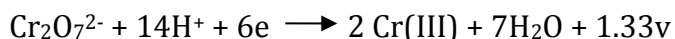
Η αναγωγή του Cr (VI) γίνεται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις (7):



Στους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου, η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) συμβαίνει αυτόματα στο εσωτερικό των κυττάρων στο κυτταρόπλασμα ή στον πυρήνα καθώς και στο αίμα, όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω.

Στο εργαστήριο η σταδιακή αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο γίνεται εμφανής με την αλλαγή χρώματος του συμβατικού χρωμικού διαλύματος καθαρισμού από το φωτεινό πορτοκαλί σε πράσινο, παρουσία οργανικής ύλης.

Μια απλοποιημένη αντίδραση αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) είναι η ακόλουθη (3):



Η έντονη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των δυο μελών της αντίδρασης υποδεικνύει και την ενέργεια που απαιτείται για την μετάβαση από το 2ο στο 1ο μέλος, ήτοι για την οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). Επίσης υπογραμμίζει τις ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες του εξασθενούς χρωμίου και άρα και τον μεγάλο βαθμό τοξικότητάς του.

2.3.2 Προσρόφηση και καθίζηση χρωμίου

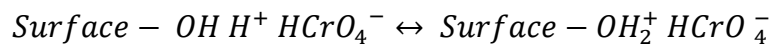
Πέραν των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων του χρωμίου, η προσρόφηση του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου αλλά και η καθίζηση του τρισθενούς είναι επίσης σημαντικές διαδικασίες.

Αυτές οι αντιδράσεις διέπονται από τη διαλυτότητα του χρωμίου καθώς και την διάλυσή του. Καθώς το Cr (III) είναι πολύ λιγότερο υδατοδιαλυτό σε σχέση με το Cr(VI), δεν συναντάται

εύκολα στο περιβάλλον και είναι ιδιαίτερα σταθερό. Η κύρια αντίδραση του Cr (III) στο νερό είναι ο σχηματισμός υδροξειδίων του χρωμίου Cr(OH)₃ με διαφορετικές διαλυτότητες. Έπειτα το Cr έχει την τάση να καθιζάνει σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα. (18) Η τάση αυτή προσανξάνεται κατά τον σχηματισμό του υδροξειδίου του χρωμίου-σιδήρου (Cr,Fe)(OH)₃, το οποίο είναι λογότερο υδατοδιαλυτό από το υδροξείδιο του χρωμίου.

Εν αντιθέσει με το τρισθενές χρώμιο Cr (III), τα χρωμικά (CrO₄²⁻) και τα διχρωμικά ιόντα (Cr₂O₇²⁻) είναι πολύ υδατοδιαλυτά σε όλα τα pH. Ωστόσο, το χρωμικό ιόν μπορεί να υπάρξει ως ένα αδιάλυτο άλας του Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ και Cu²⁺ και τα άλατα αυτά έχουν ένα ευρύ φάσμα διαλυτοτήτας. Η καθίζηση των χρωμικών, των διχρωμικών και των κατιόντων που προαναφέρθηκαν εξαρτάται ιδιαίτερα από το pH.

Το χρώμιο που βρίσκεται στο περιβάλλον αλλάζει μορφή μέσω των διαδικασιών της ρόφησης και της εκρόφησης. Οι διαδικασίες της ρόφησης, που περιλαμβάνουν την προσρόφηση και την απορρόφηση. Τα ιόντα του χρωμίου έχουν την δυνατότητα να προσροφούνται σε επιφάνειες, κυρίως στερεών σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (18):



Η απελευθέρωση του Cr στο διάλυμα προέρχεται από τη διάλυση των ορυκτών που περιέχουν Cr (III), ρόφηση του Cr (III) πάνω και έπειτα οξείδωση προς Cr (VI) παρουσία οξειδίων Mn και ακολούθως κινητοποίηση σε υψηλό pH που ευνοεί την εκρόφηση του Cr (VI) από λοξυ-υδροξείδια του σιδήρου και άλλες επιφάνειες. (14) Το Cr(III) προσροφάται πολύ εύκολα στο έδαφος από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου αλλά και από τα αργιλικά ορυκτά και ιδιαίτερα παρουσία υψηλού pH και οργανικού υλικού. Ενώ το Cr(VI) προσροφάται από τα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου, του σιδήρου και του αργιλίου καθώς και από αργιλικά ορυκτά καθώς το pH μειώνεται. (1)

Οι διαδικασίες της προσρόφησης εξαρτώνται από πολλές μεταβλητές, όπως το pH και η πυκνότητα της επιφάνειας που γίνεται η προσρόφηση.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να κατανοήσουμε τον μηχανισμό της καθίζησης αλλά και της ρόφησης καθώς σε αυτούς τους μηχανισμούς στηρίζονται πολλές τεχνικές απορρύπανσης υδάτων αλλά και εδάφους από Cr (I).

3 Προέλευση Δεδομένων

3.1 Δειγματοληψίες

Η έρευνα που εκπονήθηκε έχει βασιστεί σε δειγματοληψίες εδάφους και υπόγειου νερού που πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου αλλά και από την INTERGEO Τεχνολογία Περιβάλλοντος Ε.Π.Ε. στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος LIFE/CHARM : Χρώμιο στα υπόγεια νερά της λεκάνης του Ασωπού: τεχνολογίες και μέτρα αποκατάστασης.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά την περίοδο 2011-2013 και περιλαμβάνουν τις παρακάτω περιοχές της Ελλάδας:

- Ασωπός
- Θήβα – Νεοχωράκι
- Αυλώνα
- Βεργίνα
- Γερακινή
- Θέρμη

Η δειγματοληψία των δειγμάτων υπόγειου νερού πρέπει να είναι αντιπροσωπευτική της περιοχής που μελετάται, καλύπτοντας όλους τους γεωλογικούς σχηματισμούς, που φιλοξενούν υδροφόρους ορίζοντες, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση της ποιότητας. Αντιπροσωπευτική δειγματοληψία πρέπει να γίνεται και κατά βάθος, ακόμα και αν ο υδροφόρος ορίζοντας είναι ενιαίος.

Οι εργαστηριακές χημικές αναλύσεις της Intergeo πραγματοποιήθηκαν σε διαπιστευμένα εργαστήρια κατά EN ISO/IEC 17025 τα οποία συμμορφώνονται πλήρως με τα εθνικά και διεθνή πρότυπα χημικών αναλύσεων.

Οι χημικές αναλύσεις των υπόγειων υδάτων στις περιοχές του Ασωπού, Αυλώνα, Γερακινή, Θέρμη καθώς και η πλειοψηφία των αναλύσεων της Βεργίνας καθώς και οι αναλύσεις όλων των εδαφικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο επίσης διαπιστευμένο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Επιπλέον θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συμβατική δειγματοληψία υπόγειου νερού από υφιστάμενες γεωτρήσεις είναι συνήθως ανεπαρκής καθώς κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση του γεωλογικού υποβάθρου σε όλο το βάθος της γεώτρησης. Αυτό κρίνεται αναγκαίο ιδιαίτερα στις ρυπασμένες περιοχές όπου το περιβάλλον εμφανίζει μεγάλη ανομοιογένεια. Για παράδειγμα, στη ρυπασμένη περιοχή των Οινοφύτων, οι υφιστάμενες γεωτρήσεις αντλούν κατά κύριο λόγο από τον παραγωγικό υπόγειο υδροφόρο, ο οποίος βρίσκεται σε βάθη >100 m, με αποτέλεσμα τα φαινόμενα αραίωσης με τα υπόγεια ύδατα των υπερκείμενων υδροφορέων να διαστρεβλώνουν κατά πολύ την πραγματική εικόνα.

Για το λόγο αυτό, η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη δειγματοληψία υπόγειου νερού στις διερευνητικές γεωτρήσεις είναι αυτή του «discrete sampling». Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται δειγματολήπτης που έχει τη δυνατότητα να λαμβάνει νερό από συγκεκριμένο και γνωστό βάθος. Με τον τρόπο αυτό, οι μετρήσεις αντικατοπτρίζουν τα πραγματικά επίπεδα ρύπανσης συναρτήσει του βάθους καθώς αποφεύγεται η αραίωση, ενώ είναι επίσης δυνατή η συσχέτιση ποιοτικών παραμέτρων με το βάθος λήψης του δείγματος υπόγειου νερού.

3.1.1 Περιοχή Ασωπού

Ο Ασωπός είναι ποταμός που διατρέχει τα σύνορα των Νομών Βοιωτίας και Αττικής. Οι κύριες πηγές του βρίσκονται στον Κιθαιρώνα ενώ στην πορεία του συμβάλλουν και άλλα ρεύματα που προέρχονται από τους ορεινούς όγκους μεταξύ Πάρνηθας και Δερβενοχωρίων. Έχει συνολικό μήκος 57 χιλιόμετρα και διέρχεται από το Συκάμινο, τον Ωρωπό, το Σχηματάρι και τα Οινόφυτα, ώσπου χύνεται στον Νότιο Ευβοϊκό Κόλπο.



Εικόνα 8. Χάρτης Ασωπού

Στην συγκεκριμένη περιοχή υπάρχουν πολλές ενδείξεις βιομηχανικής ρύπανσης από χρώμιο. Η πρώτη όμως ένδειξη ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) στο υπόγειο νερό της περιοχής ήταν οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν σε αγωγό που διέρχεται από την υποδειχθείσα περιοχή και εκβάλλει νοτιότερα στον Ασωπό ποταμό (αγωγός Μαίλης - (PIP-1)), ο οποίος αποτελεί κατά κύριο λόγο αγωγό όμβριων υδάτων αλλά η έλλειψη χαρτογράφησης της διέλευσής του και η πλήρης απουσία δεδομένων που σχετίζονται με τις βιομηχανίες που τον χρησιμοποιούν, δεν επέτρεψε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την πηγή του Cr(VI) που όμως μετράται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό του αγωγού.

Στην περιοχή του Ασωπού καταγράφονται επίσημα 151 βιομηχανικές μονάδες που χρησιμοποιούν στην παραγωγική τους διαδικασία χρώμιο ή παράγουν απόβλητα χρωμίου και 385 δυνητικά ρυπογόνες βιομηχανίες (5). Η περιοχή επίσης διασχίζεται από το Εθνικό Σιδηροδρομικό Δίκτυο (γραμμές ΟΣΕ), το οποίο λόγω της περιεκτικότητας σε περιδοτική

στην υπόβαση, μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή ρύπανσης χρωμίου και να επιδεινώνει τη ποιότητα του υπόγειου νερού της περιοχής. Τέλος, στη λεκάνη του Ασωπού εντοπίζονται 12 Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Αποβλήτων (ΧΑΔΑ), δύο Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) και επτά ενεργά Ορυχεία – Μεταλλεία.

Δειματοληψίες Υπόγειων Υδάτων Ασωπού

Στην περιοχή του Ασωπού πραγματοποιήθηκαν 51 δειματοληψίες υπόγειων υδάτων στο διάστημα 03/2012 έως 05/2013. Όλες οι δειματοληψίες νερού φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 5)

Αναλυτικότερα:

- Οι 8 αναλύσεις δειγμάτων νερού έγιναν σε υφιστάμενες γεωτρήσεις.
- Οι 15 αναλύσεις δειγμάτων νερού έγιναν σε υφιστάμενα υδροσημεία (αγωγοί, πηγές), δηλαδή στην έξοδο του αγωγού (ΜΑΙ) και στα υφιστάμενα σκάμματα (ΣΚΑ).
- Οι 7 θέσεις δειματοληψίας έγιναν σε νέες γεωτρήσεις του CHARM στα Οινόφυτα (ΙΝΟ-Ν) και τα δείγματα υπόγειου ύδατος πάρθηκαν από διάφορα βάθη (10-35m). Το σύνολο των δειγμάτων είναι 28.

Πίνακας 5. Δειματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Ασωπού

Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας (1)	Ημερομηνία Δειγματοληψίας (2)	Ημερομηνία Δειγματοληψίας (3)	X (ΕΓΣΑ87)	Y (ΕΓΣΑ87)	Depth(m)	Είδος
KUR1	7/3/2012			461024	4244520		Υφιστάμενη Γεώτρηση
KUR2	7/3/2012			460908	4244743		Υφιστάμενη Γεώτρηση
Λύκειο	7/3/2012			462487	4244742		Υφιστάμενη Γεώτρηση
SKA-1	18/7/2012			466832	4240245		Υφιστάμενο Σκάμμα
MAI1	19/7/2012			466934	4239510		Ρέμα-έξοδος αγωγού
MAI2	19/7/2012			466934	4239510		Ρέμα-έξοδος αγωγού
ΑΡΜΟΣ 1b	16/10/2012			466848	4240289		Υφιστάμενη γεώτρηση
ΑΡΜΟΣ 2	16/10/2012			466547	4240370		Υφιστάμενη γεώτρηση
Αγωγός διάθεσης αποβλήτων EAB	16/10/2012			463167	4242049		Αγωγός διάθεσης αποβλήτων
NESTLE	30/10/2012			466944	4241351		Υφιστάμενη γεώτρηση
KORRES	30/10/2012			466663	4241375		Υφιστάμενη γεώτρηση
MONOSTIR	30/10/2012			466801	4241439		Υφιστάμενη γεώτρηση
PEMA (MAI1)	19/12/2012			466942	4239505		Ρέμα-έξοδος αγωγού
PEMA (MAI2)	19/12/2012			466942	4239505		Ρέμα-έξοδος αγωγού
MAI	29/1/2013			466942	4239505		Ρέμα-έξοδος αγωγού
EUR	30/1/2013			467741	4240542		Ρέμα-έξοδος αγωγού
BEN	30/1/2013			467479	4240578		Ρέμα-έξοδος αγωγού
PEMA (MAI)	22/3/2013			466942	4239505		Ρέμα-έξοδος αγωγού
SKA-1	17/4/2013			466831,61	4240245,31		Υφιστάμενο Σκάμμα
SKA-2	17/4/2013			very close to SKA-1	very close to SKA-1		Υφιστάμενο Σκάμμα
SKA-3	17/4/2013			very close to SKA-4	very close to SKA-4		Υφιστάμενο Σκάμμα
SKA-4	17/4/2013			466798,46	4240248,24		Υφιστάμενο Σκάμμα
SKA-6	17/4/2013			very close to SKA-1	very close to SKA-1		Υφιστάμενο Σκάμμα
INO-N1_01	14/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466573	4240372	34,5	Νέα γεώτρηση
INO-N1_02	14/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466573	4240372	30	Νέα γεώτρηση
INO-N1_03	14/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466573	4240372	14	Νέα γεώτρηση
INO-N3_01	13/5/2013	13/11/2013		466708	4240679	33	Νέα γεώτρηση
INO-N3_03	14/5/2013			466708	4240679	33	Νέα γεώτρηση
INO-N3_04	14/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466708	4240679	33	Νέα γεώτρηση
INO-N3_05	14/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466708	4240679	26	Νέα γεώτρηση
INO-N4_01	17/5/2013	12/11/2013	9/1/2014	467591	4240416	43	Νέα γεώτρηση
INO-N4_02	17/5/2013	12/11/2013	9/1/2014	467591	4240416	30	Νέα γεώτρηση
INO-N4_03	17/5/2013	12/11/2013	9/1/2014	467591	4240416	12	Νέα γεώτρηση
INO-N5_01	16/5/2013	12/11/2013	8/1/2014	466265	4240650	40	Νέα γεώτρηση
INO-N5_02	16/5/2013	12/11/2013	8/1/2014	466265	4240650	26,5	Νέα γεώτρηση
INO-N6_01	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466781	4240300	27	Νέα γεώτρηση
INO-N6_02	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466781	4240300	25	Νέα γεώτρηση
INO-N6_03	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466781	4240300	12	Νέα γεώτρηση
INO-N7_01	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466716	4240321	25	Νέα γεώτρηση
INO-N7_02	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466716	4240321	21	Νέα γεώτρηση
INO-N7_03	16/5/2013	13/11/2013	9/1/2014	466716	4240321	10,5	Νέα γεώτρηση

Δειγματοληψίες Εδαφικών δειγμάτων Ασωπού

Όσον αφορά τις δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν 54 δειγματοληψίες. Όλες οι δειγματοληψίες νερού φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 6)

- Οι 12 δειγματοληψίες επιφανειακού εδάφους που πάρθηκαν από περιοχές πέριξ των νέων γεωτρήσεων.
- Οι 42 δειγματοληψίες δειγμάτων εδάφους (drillcore) που πάρθηκαν κατά την διάνοιξη των νέων γεωτρήσεων (INO-N) σε βάθη 1,50-45m.

Πίνακας 6. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή του Ασωπού

Parameter	X(HDRS87)	Y(HDRS87)	Depth (m)	Parameter	X(HDRS87)	Y(HDRS87)	Depth (m)
INO-N2_A1	466945	4239549	0,1	INO-N2_05	466945	4239516	2,3
INO-N2_A3	466870	4239536	0,1	INO-N2_12	466945	4239516	7,5
INO-N2_A4	466931	4239501	0,1	INO-N2_20	466945	4239516	14,25
INO-N3_A1	466648	4240709	0,1	INO-N3_20	466708	4240679	9,25
INO-N3_A2	466632	4240693	0,1	INO-N3_41	466708	4240679	20,25

INO-N3_A3	466676	4240668	0,1	INO-N3_53	466708	4240679	26,5
INO-N4_A1	467666	4240495	0,1	INO-N3_60	466708	4240679	32,25
INO-N4_A4	467528	4240420	0,1	INO-N4_10	467591	4240416	4,7
INO-N4_A7	467628	4240418	0,1	INO-N4_33	467591	4240416	16,25
INO-N5_A1	466318	4240649	0,1	INO-N4_50	467591	4240416	24,25
INO-N5_A4	466197	4240588	0,1	INO-N4_69	467591	4240416	34,25
INO-N5_A7	466275	4240695	0,1	INO-N4_85	467591	4240416	42,75
INO-N1_04	466573	4240372	1,75	INO-N5_31	466265	4240650	15,2
INO-N1_08	466573	4240372	3,25	INO-N5_37	466265	4240650	21,65
INO-N1_12	466573	4240372	5,75	INO-N5_46	466265	4240650	25,75
INO-N1_14	466573	4240372	6,75	INO-N5_64	466265	4240650	35,25
INO-N1_19	466573	4240372	9,25	INO-N5_70	466265	4240650	39,25
INO-N1_28	466573	4240372	13,75	INO-N6_21	466781	4240300	10,35
INO-N1_30	466573	4240372	14,75	INO-N6_25	466781	4240300	12,65
INO-N1_35	466573	4240372	17,75	INO-N6_33	466781	4240300	16,75
INO-N1_40	466573	4240372	35,25	INO-N6_41	466781	4240300	20,7
INO-N1_45	466573	4240372	22,25	INO-N6_51	466781	4240300	25,9
INO-N1_49	466573	4240372	24,25	INO-N7_17	466716	4240321	10,25
INO-N1_65	466573	4240372	32,25	INO-N7_32	466716	4240321	17,25
INO-N1_71	466573	4240372	35,25	INO-N7_35	466716	4240321	18,75
INO-N1_89	466573	4240372	44,25	INO-N7_42	466716	4240321	22,1
INO-N2_01	466945	4239516	0,25	INO-N7_49	466716	4240321	25,75

3.1.2 Περιοχή Θήβας-Νεχωράκι

Η ευρύτερη περιοχή της Θήβας βρίσκεται στην Κεντρική Ελλάδα κοντά στον Ασωπό και την λίμνη Υλίκη. Στην συγκεκριμένη περιοχή βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες συνυπάρχουν οπότε η διερεύνηση της πηγής ρύπανσης καθίσταται αρκετά δύσκολη.



Εικόνα 9. Χάρτης Θήβας

Στην περιοχή της Θήβας έγιναν 61 δειγματοληψίες υπόγειων νερών από την INTERGEO το διάστημα 06/2010 έως 11/2010.

- Οι χρήσεις του υπόγειου ύδατος από τις υφιστάμενες γεωτρήσεις όπου έγινε η δειγματοληψία περιλαμβάνουν 12 γεωτρήσεις υδρευτική χρήσεως, 31 αρδευτικής και 18 βιομηχανικής.

Πίνακας 7. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Θήβας

Κωδικός	Περιοχή	Ημερομηνία	Χρήση	X	Y	Υψόμετρο Z	Βάθος
Θ-452	ΦΑΝΕΣΤΡΟΠΟΥΛΟΣ	8/6/2010	Υδρευτική	440673	4238401	304	210
Θ-453	ΑΓ.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ	8/6/2010	Υδρευτική	440446	4238526	311	210
Θ-450	ΑΓ.ΤΡΙΑΔΑ	8/6/2010	Υδρευτική	439681	4240783	204	200
Θ-458	Κ. ΚΥΡΑΔΕΣ	8/6/2010	Υδρευτική	441409	4240650	212	200
Θ-463	ΤΣΙΠΗ ΜΟΥΡΙΚΙΟΥ	15/6/2010	Υδρευτική	443250	4251456	93	150
Θ-470	ΣΥΝΕΤΑΙΡΙΣΜΟΣ ΜΟΥΡΙΚΙΟΥ	15/6/2010	Υδρευτική	444025	4252762	127	60
Θ-501	ΠΛΑΤΑΝΑΚΙ	15/6/2010	Υδρευτική	446756	4253336	213	180
Θ-523	ΥΠΑΤΟΣ	15/6/2010	Υδρευτική	447958	4248176	176	200
Θ-568	ΕΛΑΙΩΝΑΣ ΣΙΛΟ	15/6/2010	Υδρευτική	452614	4247191	171	245
Θ-567	ΕΛΑΙΩΝΑΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΣΗ	15/6/2010	Υδρευτική	451913	4247205	166	180
Θ-A1	ΑΜΠΕΛΟΧΩΡΙ	15/6/2010	Υδρευτική	436682	4237896	363	270
Θ-N1	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	15/6/2010	Υδρευτική	446762	4239852	334	245
ΑΡΔ.1	ΠΥΡΙ	7/7/2010	Αρδευτική	437742	4244847	108	
ΑΡΔ.2	ΠΥΡΙ	7/7/2010	Αρδευτική	437543	4245356	102	
ΑΡΔ.3	ΠΥΡΙ	7/7/2010	Αρδευτική	436446	4243047	123	
ΑΡΔ.4	ΠΥΡΙ	7/7/2010	Αρδευτική	437470	4242281	121	
ΑΡΔ.5	ΑΓΕΛΑΙΟΥΣ Α	7/7/2010	Αρδευτική	437190	4247494	105	
ΑΡΔ.6	ΣΤΕΝΗ	7/7/2010	Αρδευτική	441160	4248625	92	
ΑΡΔ.7	ΣΤΕΝΗ	7/7/2010	Αρδευτική	441781	4249286	90	
ΑΡΔ.8	ΣΤΕΝΗ	7/7/2010	Αρδευτική	442915	4250930	92	
ΑΡΔ.9	ΜΟΥΡΙΚΙ	7/7/2010	Αρδευτική	443333	4252021	63	
ΑΡΔ.10	ΜΟΥΡΙΚΙ	7/7/2010	Αρδευτική	442813	4252699	99	
ΑΡΔ.11	ΜΟΥΡΙΚΙ	7/7/2010	Αρδευτική	441706	4250503	96	
ΑΡΔ.12	ΘΗΒΑ	7/7/2010	Αρδευτική	441506	4247288	115	
ΑΡΔ.13	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	8/7/2010	Αρδευτική	444694	4237344	309	
ΑΡΔ.14	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	8/7/2010	Αρδευτική	445924	4238879	316	
ΑΡΔ.15	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	8/7/2010	Αρδευτική	446103	4237559	293	
ΑΡΔ.16	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	8/7/2010	Αρδευτική	446072	4236716	289	
ΑΡΔ.17	ΘΗΒΑ	9/7/2010	Αρδευτική	442286	4246688	116	
ΑΡΔ.18	ΕΛΑΙΩΝΑΣ	9/7/2010	Αρδευτική	452457	4249129	171	
ΑΡΔ.19	ΕΛΑΙΩΝΑΣ	9/7/2010	Αρδευτική	452966	4247806	160	
ΑΡΔ.20	ΕΛΑΙΩΝΑΣ	9/7/2010	Αρδευτική	448109	4245523	147	
ΑΡΔ.21	ΘΗΒΑ	9/7/2010	Αρδευτική	442039	4245438	122	
ΑΡΔ.22	ΘΗΒΑ	9/7/2010	Αρδευτική	442687	4245874	117	
ΑΡΔ.23	ΘΗΒΑ	23/7/2010	Αρδευτική	443694	4245363	119	
ΑΡΔ.24	ΥΠΑΤΟ	23/7/2010	Αρδευτική	446923	4247369	135	
ΑΡΔ.25	ΥΠΑΤΟ	23/7/2010	Αρδευτική	449675	4247881	150	
ΑΡΔ.26	ΕΛΑΙΩΝΑΣ	23/7/2010	Αρδευτική	452010	4247323	164	
ΑΡΔ.27	ΘΗΒΑ	23/7/2010	Αρδευτική	446729	4244146	150	
ΑΡΔ.28	ΘΗΒΑ	23/7/2010	Αρδευτική	444484	4243400	170	
ΑΡΔ.29	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	23/7/2010	Αρδευτική	444088	4237869	299	
ΑΡΔ.30	ΝΕΟΧΩΡΑΚΙ	23/7/2010	Αρδευτική	442203	4238535	322	
ΑΡΔ.31	ΑΜΠΕΛΟΧΩΡΙ	23/7/2010	Αρδευτική	434445	4239861	190	
B14	ΙΝΟ	8/9/2010	Βιομηχανική	441275	4232076	291	
B17	ΒΙΟΜΕΚ	8/9/2010	Βιομηχανική	441325	4236299	295	
B12	TUPPERWARE	8/9/2010	Βιομηχανική	4439278	4243621	159	
B7	MISKO	8/9/2010	Βιομηχανική	450417	4247569	146	
B3	ΛΙΜΠΑΝΤΖΗΣ	8/9/2010	Βιομηχανική	445745	4246646	127	
B13	ΕΛ. ΚΑΛΩΔΙΑ	8/9/2010	Βιομηχανική	443537	4243472	260	
B15	ΚΑΡΑΜΑΓΚΙΩΛΗΣ	8/9/2010	Βιομηχανική	441138	4236494	162	
B6	BLK	9/9/2010	Βιομηχανική	446572	4246994	126	
B1	ΠΛΑΝΤΑΣ	9/9/2010	Βιομηχανική	442714	4246560	122	
B11	ΕΛΒΑΛ COLOUR	9/9/2010	Βιομηχανική	444029	4244053	141	
B10	PIPE LIFE	9/9/2010	Βιομηχανική	445277	4244284	145	
B2	ΒΛΑΧΑΚΗΣ	9/9/2010	Βιομηχανική	445133	4247117	133	
B4	ΕΛΛΗΝ.Ε.Γ ΡΑ.	9/9/2010	Βιομηχανική	446440	4247752	94	
B5	ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΔΙΟΝΥ.	9/9/2010	Βιομηχανική	446125	4216015	134	
B8	ΠΑΛΟΓΛΟΥ	9/9/2010	Βιομηχανική	450337	4246801	161	
B16	ΜΕΤΡPLAST	14/9/2010	Βιομηχανική	441836	4236604	322	
B9	ΒΙΟΓΑΙΑ	14/9/2010	Βιομηχανική	452335	4246772	183	
B18	ΒΙΟΤΕΡ	1/11/2010	Βιομηχανική	444412	4246301	250	

Δειματοληψίες Εδαφικών δειγμάτων Θήβας-Νεοχωράκι

Οι δειματοληψίες εδάφους πραγματοποιήθηκαν στις 09/04/2013, είναι επιφανειακές, βάθους 0-0,05μ, και περιλαμβάνουν 7 δειματοληψίες στην περιοχή της Θήβας και 7 κοντά στην περιοχή Νεοχωράκι.

Πίνακας 8. Δειματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Θήβας

Parameter	Coordinates (N)	Coordinates (E)	Depth (m)
THI-1	441902	4245426	0-0,05
THI-2	441551	4244586	0-0,05
THI-4	441201	4243699	0-0,05
THI-7	441310	4245940	0-0,05
THI-9	440761	4246152	0-0,05
THI-10	442169	4246258	0-0,05
THI-15	442786	4245345	0-0,05
NEO-4	446088	4236824	0-0,05
NEO-5	445493	4236847	0-0,05
NEO-7	446019	4236500	0-0,05
NEO-10	446964	4236577	0-0,05
NEO-12	447234	4237003	0-0,05
NEO-13	446904	4236870	0-0,05
NEO-14	446611	4236853	0-0,05

3.1.3 Περιοχή Αυλώνα

Δειματοληψίες Υπόγειων Υδάτων Αυλώνα

Στην περιοχή της Αυλώνας έγιναν 5 δειματοληψίες υπόγειων υδάτων, 4 σε υφιστάμενες γεωτρήσεις και 1 σε μια πηγή.

Πίνακας 9. Δειματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή του Αυλώνα

Parameter	Ημερομηνία Δειματοληψίας	X (ΕΓΣΑ87)	Y (ΕΓΣΑ87)	Z (m)	Σημείο
AVL-1	21/4/2013	446538	4236392	241	Υφιστάμενη γεώτρηση
AVL-2	21/4/2013	473636	4236357	53	Υφιστάμενη γεώτρηση
AVL-3	21/4/2013	472410	4232777	246	Πηγή
AVL-4	21/4/2013	473755	4232667	185	Υφιστάμενη γεώτρηση
AVL-5	21/4/2013	476180	4232597	146	Υφιστάμενη γεώτρηση

Δειματοληψίες Εδαφικών δειγμάτων Αυλώνα

Οι αναλύσεις δειγμάτων εδάφους έγιναν στα περίξ των σημείων δειματοληψίας του νερού

Πίνακας 10. Δειματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή του Αυλώνα

Parameter	X(HGRS87)	Y(HGRS87)	Depth (m)
AVL1-1	446538	4236392	0,1
AVL2-1	473636	4236357	0,1
AVL3-3B	472410	4232777	0,1
AVL4-1	473755	4232667	0,1
AVL5-1	476180	4232597	0,1

3.1.4 Περιοχή Βεργίνας

Δειγματοληψίες Υπόγειων Υδάτων Βεργίνας

Στην περιοχή της Βεργίνας πραγματοποιήθηκαν 15 δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στο διάστημα 07/2012 έως 09/2013. Όλες οι δειγματοληψίες νερού φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 11)

Αναλυτικότερα:

- 6 δείγματα υπόγειων υδάτων προκαταρκτικής δειγματοληψίας από υφιστάμενες γεωτρήσεις στην περιοχή της Βεργίνας, εκ των οποίων τα 2 είναι σε επιφανειακά ύδατα
- 5 δείγματα από την νέα γεώτρηση VER-N1 (discrete sampling)
- 4 δείγματα από την νέα γεώτρηση VER-N1 της Intergeo, εκ των οποίων τα 2 είναι επαναληπτικά.

Πίνακας 11. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Βεργίνας

Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	X(HGRS87)	Y(HGRS87)	Σημείωση
VER-01f	4/7/2012	357332	4484115	
VER-02f	4/7/2012	356926	4484190	
VER-03f	4/7/2012	358000	4482721	
VER-04f	4/7/2012	356352	4482357	
VER-05af	4/7/2012	356351	4482354	επιφανειακά
VER-05Bf	4/7/2012	356323	4482412	
VER-01-1	18/1/2013	357332	4484115	
VER-N1-1	7/1/2013	357335	4484123	
VER-N1-2	7/1/2013	357335	4484123	
VER-N1-3	7/1/2013	357335	4484123	
VER-N1-4	7/1/2013	357335	4484123	
VER-N1-1	30/9/2013	357335	4484123	Intergeo
VER-N1-2	30/9/2013	357335	4484123	
VER-N1-3	30/9/2013	357335	4484123	
VER-N1-4	30/9/2013	357335	4484123	
VER-01-1	30/9/2013			
VER -01-1 Duplicate	30/9/2013			

Δειγματοληψίες Εδαφικών δειγμάτων Βεργίνας

Οι 20 δειγματοληψίες εδάφους που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή της Βεργίνας παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 12)

- 3 επιφανειακές αναλύσεις επιφανειακού εδάφους που πάρθηκαν περίξ της γεώτρησης VER-N1
- 17 δειγματοληψίες σε βάθη από 0,6μ έως 93,1μ εδάφους (drillcore) που πάρθηκαν κατά τη διάρκεια της διάνοιξης της γεώτρησης VER-N1

Πίνακας 12. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Βεργίνας

	Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	X(HGRS87)	Y(HGRS87)	Depth (m)
Surface soil	VER-A1	25/10/2012	357382	4484115	0-0,05
	VER-A9	25/10/2012	357207	4484126	0-0,05
	VER-A10	25/10/2012	357205	4484184	0-0,05
Drilling	VER-N1_01c	25/10/2012	357335	4484123	0,6
	VER-N1_03c	25/10/2012	357335	4484123	2,8
	VER-N1_07a	25/10/2012	357335	4484123	5,2
	VER-N1_10a	25/10/2012	357335	4484123	7,8
	VER-N1_14a	25/10/2012	357335	4484123	10,4
	VER-N1_63a	25/10/2012	357335	4484123	43,1
	VER-N1_65a	25/10/2012	357335	4484123	45
	VER-N1_67b	25/10/2012	357335	4484123	46,5
	VER-N1_71	25/10/2012	357335	4484123	48,1
	VER-N1_93b	25/10/2012	357335	4484123	56,6
	VER-N1_86a	25/10/2012	357335	4484123	59
	VER-N1_109a	25/10/2012	357335	4484123	75
	VER-N1_114a	25/10/2012	357335	4484123	79
	VER-N1_119b	25/10/2012	357335	4484123	82,6
	VER-N1_122a	25/10/2012	357335	4484123	83,6
VER-N1_137a	25/10/2012	357335	4484123	92,4	
VER-N1_138a	25/10/2012	357335	4484123	93,1	

3.1.5 Γερακινή

Δειγματοληψίες Υπόγειων Υδάτων Γερακινής

Στην περιοχή της Γερακινής υπάρχουν μόνο 3 δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων. Συγκεκριμένα στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13) φαίνονται τα δεδομένα αναλύσεων των διηθημένων (f) δειγμάτων νερού από 3 υφιστάμενες γεωτρήσεις στην περιοχή της Γερακινής.

Πίνακας 13. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Γερακινής

Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	X (ΕΓΣΑ87)	Y (ΕΓΣΑ87)
GER-01f	5/7/2012	451525	4460500
GER-02f	5/7/2012	451411	4459286
GER-03f	5/7/2012	448022	4464560

3.1.6 Θέρμη

Δειγματοληψίες Υπόγειων Υδάτων Θέρμης

Συνολικά 26 δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων έγιναν στην περιοχή της Θέρμης (Πίνακας 14). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι γεωτρήσεις από όπου λήφθηκε το δείγμα περιείχαν υφάλμυρο νερό.

Πιο αναλυτικά:

- 10 δειγματοληψίες της προκαταρκτικής δειγματοληψίας από υφιστάμενες γεωτρήσεις στην περιοχή της Θέρμης.
- 9 δείγματα από διαφορετικά βάθη στη νέα γεώτρηση THE-N1(discrete sampling) κατά την περίοδο του Ιανουαρίου 2013
- 7 δείγματα από διαφορετικά βάθη στη νέα γεώτρηση THE-N1(discrete sampling) κατά την περίοδο του Οκτωβρίου 2013, εκ των οποίων το ένα είναι επαναληπτικό.

Πίνακας 14. Δειγματοληψίες υπόγειων υδάτων στην περιοχή της Θέρμης

Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας (1)	X (ΕΓΣΑ87)	Y (ΕΓΣΑ87)	Depth, m
THE-01	20/4/2012	420217	4482963	
THE-02	20/4/2012	420501	4483139	
THE-03	20/4/2012	422185	4482428	
THE-04	20/4/2012	423385	4481401	
THE-05	20/4/2012	423502	4481845	
THE-06	20/4/2012	425030	4481375	
THE-07	20/4/2012	420038	4486138	
THE-08	20/4/2012	418980	4485432	
THE-09	20/4/2012	418650	4484556	
THE-10	20/4/2012	418569	4484218	
THE-N1-1	9/1/2013	418551	4484145	83
THE-N1-2	9/1/2013	418551	4484145	74
THE-N1-3	9/1/2013	418551	4484145	65
THE-N1-4	9/1/2013	418551	4484145	51
THE-N1-5	9/1/2013	418551	4484145	43
THE-N1-6	9/1/2013	418551	4484145	24
THE-N1-7	9/1/2013	418551	4484145	15
THE-N1-8	9/1/2013	418551	4484145	7
THE-10	9/1/2013	418551	4484145	
THE-N1_1	1/10/2013			7
THE-N1_2	1/10/2013			24
THE-N1_3	1/10/2013			43
THE-N1_4	1/10/2013			65
THE-N1_5	1/10/2013			83
THE-10	1/10/2013			
THE-10, duplicate	1/10/2013			

Δειγματοληψίες Εδαφικών δειγμάτων Θέρμης

Οι 20 δειγματοληψίες εδάφους που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή της Θέρμης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 15).

- 8 δειγματοληψίες επιφανειακού εδάφους που πάρθηκαν περίξ της γεώτρησης THE-N1
- 15 δειγματοληψίες εδάφους (drillcore) που πάρθηκαν κατά τη διάρκεια της διάνοιξης της γεώτρησης THE-N1 σε βάθη 0,15-98,25m.

Πίνακας 15. Δειγματοληψίες εδαφικών δειγμάτων στην περιοχή της Θέρμης

Parameter	Ημερομηνία Δειγματοληψίας (1)	X (ΕΓΣΑ87)	Y (ΕΓΣΑ87)	Depth (m)
THE-A1	41277	418615	4484138	0-0,05
THE-A3	41277	418698	4484192	0-0,05
THE-A5	41277	418569	4484230	0-0,05
THE-A7	41277	418631	4484287	0-0,05
THE-A9	41277	418462	4484270	0-0,05
THE-A11	41277	418415	4484146	0-0,05
THE-A13	41277	418480	4484122	0-0,05
THE-A15	41277	418591	4484078	0-0,05
THE-N1_01	41284	418551	4484145	0,15
THE-N1_12b	41284	418551	4484145	6,65
THE-N1_24	41284	418551	4484145	12,95
THE-N1_34	41284	418551	4484145	17,85
THE-N1_44a	41284	418551	4484145	22,95
THE-N1_47	41284	418551	4484145	24,75
THE-N1_78b	41284	418551	4484145	42,65
THE-N1_82a	41284	418551	4484145	44,55
THE-N1_95	41284	418551	4484145	51,75
THE-N1_98a	41284	418551	4484145	53,2
THE-N1_116a	41284	418551	4484145	62,25
THE-N1_125	41284	418551	4484145	67,3
THE-N1_141a	41284	418551	4484145	75,85
THE-N1_144	41284	418551	4484145	78,2
THE-N1_183	41284	418551	4484145	98,25

3.2 Χημικές Αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο έδαφος και στο υπόγειο νερό παρουσιάζονται παρακάτω.

3.2.1 Υπόγειο Νερό

Οι χημικές αναλύσεις υπόγειων υδάτων περιλαμβάνουν μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων, κύριων ιόντων (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, Cl, SO₄, NO₃) καθώς και πληθώρα ανόργανων ιχνοστοιχείων. Οι παράμετροι αυτοί παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 16)

Πίνακας 16. Φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάστηκαν στα δείγματα των υπόγειων νερών σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας

A/A	Παράμετρος	Μονάδα	A/A	Παράμετρος	Μονάδα
1	T (πεδίο)	°C	22	Αμμώνιο (NH ₄ ²⁻)	mg/l
2	pH (πεδίο)		23	Νάτριο (Na ⁺)	mg/l
3	pH (εργαστήριο)		24	Κάλιο (K ⁺)	mg/l
4	Δυναμικό οξειδαναγωγής Redox	mV	25	Ασβέστιο (Ca ²⁺) ¹	mg/l
5	Fe ²⁺	mg/l	26	Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	mg/l
6	S ²⁻	mg/l	27	Αργίλιο Al ³⁺	mg/l
7	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) (πεδίο)	μS/cm	28	Ψευδάργυρος (Zn ²⁺)	μg/L
8	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) (εργαστήριο)	μS/cm	29	Μαγγάνιο (Mn ²⁺)	μg/L
9	Διαλυμένο Οξυγόνο DO (πεδίο)	mg/l	30	Σίδηρος (Fe)	μg/L
10	Αιωρούμενα στερεά	mg/l	31	Πυρίτιο (Si)	mg/L
11	Συνολική σκληρότητα	(mg CaCO ₃ /l)	32	Αρσενικό (As)	μg/L
12	Σκληρότητα λόγω ανθρακικών αλάτων	(mg CaCO ₃ /l)	33	Κάδμιο (Cd)	μg/L
13	Μόνιμη σκληρότητα	(mg CaCO ₃ /l)	34	Κοβάλτιο (Co)	μg/L
14	Αλκαλικότητα	(mg CaCO ₃ /l)	35	Ολικό χρώμιο (Cr _{tot})	μg/L
15	Χλωριόντα (Cl ⁻)	mg/l	36	Εξασθενές χρώμιο (Cr 6 ⁺)	μg/L
16	Φθόριο (F ⁻)	mg/l	37	Εξασθενές χρώμιο (Cr 6 ⁺) (Intergeo lab)	μg/L
17	Ιόντα όξινης ανθρακικής ρίζας (HCO ₃ ⁻)	mg/l	38	Χαλκός(Cu)	μg/L
18	Θειικά ιόντα (SO ₄ ²⁻)	mg/l	39	Νικέλιο (Ni)	μg/L
19	Νιτρικά ιόντα (NO ₃ ⁻)	mg/l	40	Μόλυβδος (Pb)	μg/L
20	Νιτρώδη(NO ₂ ⁻)	mg/l	41	Σελήνιο (Se)	μg/L
21	Φωσφορικά (PO ₄ ³⁻)	mg/l			

Γενικές παράμετροι:

Χρώμα

Το χημικά καθαρό νερό είναι άχρωμο ενώ κίτρινες ή καστανές αποχρώσεις, που συχνά παρατηρούνται σε επιφανειακά νερά με ελώδη προέλευση, μαρτυρούν την παρουσία οργανικών ουσιών. Ακόμη και όταν η χρώση του πόσιμου νερού δεν αποτελεί κίνδυνο για την υγεία, η αισθητική εντύπωση είναι έντονα αρνητική.

Θολότητα

Το χημικά καθαρό νερό είναι και διαυγές. Θολότητα (ή θολερότητα) παρατηρείται συνήθως σε επιφανειακά νερά, που περιέχουν ουσίες σε αιώρηση, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του φωτός και τον περιορισμό της ορατότητας σε βάθος. Υπεύθυνες για την ύπαρξη θολότητας μπορεί να είναι κολλοειδείς ή αδρομερείς, ανόργανες ή οργανικές αιωρήσεις. Η υγιεινολογική σημασία ελέγχου της θολότητας είναι τριπλή και αφορά στην:

- αισθητική, όπου αντανακλάται η δικαιολογημένη από την εμπειρία εντύπωση, ότι το θολό νερό είναι και επικίνδυνο
- τη διηθησιμότητα, αφού η ύπαρξη υψηλής θολότητας, δυσχεραίνει τη λειτουργία των φίλτρων και ανεβάζει το κόστος της διύλισης
- και την απολύμανση, επειδή μεγάλες συγκεντρώσεις αιωρημάτων περιορίζουν την αποτελεσματικότητα της συνηθέστερα χρησιμοποιούμενης μεθόδου απολύμανσης, της χλωρίωσης.

Φυσικοχημικές μετρήσεις:

Οι φυσικοχημικές μετρήσεις της θερμοκρασίας, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγιναν επιτόπου στο πεδίο αλλά επαναλήφθηκαν και στο εργαστήριο

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν και είναι δείκτης της προέλευσης του. Οι θερμοκρασίες του υπόγειου νερού τείνουν να παραμείνουν σταθερές εν αντιθέσει με τα επιφανειακά νερά που παρουσιάζουν διακυμάνσεις ως αποτέλεσμα των μεταβολών της ηλιακής ενέργειας πάνω στην επιφάνεια της γης. Στους βαθύτερους υδροφόρους οι περιοδικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μειώνονται και εξαρτώνται κυρίως από την γήινη θερμότητα και την μεταβολή της με το βάθος, από το βαθμό ανανέωσής του ή από την άμεση κατείσδυση. Παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του νερού καθώς η αύξησή της μπορεί να επιφέρει και αύξηση μικροβίων και αλγών. Οι θερμοκρασίες των υπόγειων νερών κυμαίνονται από 17°C έως 20 °C με τις βαθύτερες γεωτρήσεις να εμφανίζουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

pH

Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Γενικά μειώνεται με το πέρασ του χρόνου, αρχικά είναι αλκαλική (pH>7) και σιγά σιγά γίνεται όξινο (pH<7). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στην συγκέντρωση του οργανικού υλικού που ελκύει CO₂ όταν αποσυντίθεται. Το pH των υπόγειων υδάτων αποτελεί σημαντικό παράγοντα αποσάθρωσης καθώς το όξινο περιβάλλον ευνοεί την αφαίρεση σιδήρου και αργιλίου από τα πετρώματα αλλά ταυτόχρονα συντελεί στην αύξηση του οξειδίου του πυριτίου.

Σε συνθήκες χαμηλού pH, τα βαρέα μέταλλα αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα και συνεπώς μπορεί να γίνουν ιδιαίτερα τοξικά για το περιβάλλον. Σύμφωνα πάντα με την Κ.Ο. 80/778 το προτεινόμενο ενδεικτικό επίπεδο του pH κυμαίνεται μεταξύ 6,50 και 8,50 με ανώτατη παραδεκτή τιμή 9,50.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μία φυσικοχημική παράμετρος που περιγράφει την συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων σε ένα υγρό διάλυμα. Η ικανότητα ενός διαλύματος να επιτρέπει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος εξαρτάται από την παρουσία ιόντων και την θερμοκρασία. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγονται και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γι' αυτό η μέτρησή της πρέπει να γίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C). Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C προκαλεί αύξηση της EC κατά 2%. Έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Το ενδεικτικό επίπεδο της αγωγιμότητας στο πόσιμο νερό είναι 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Αυξημένη αγωγιμότητα υποδηλώνει αυξημένες ποσότητες αλάτων.

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potential)

Προκειμένου να αξιολογηθούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, θα πρέπει να εξεταστεί το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος το οποίο αναφέρεται και ως Eh. Το δυναμικό μετριέται σε μονάδες τάσης (ή δυναμικού), υποδεικνύοντας την "μετακίνηση" των ηλεκτρονίων από το ένα σημείο στο άλλο (για παράδειγμα, από ένα αναγωγικό παράγοντα σε έναν οξειδωτικό παράγοντα). Όσο υψηλότερη είναι η τάση τόσο πιο έντονα τα ηλεκτρόνια θα μετακινηθούν μέσω του διαλύματος.

Είναι ένα μέτρο του πόσο εύκολα ένα μέταλλο (ή άλλο ιόν) θα ηλεκτρονιά ή να διατηρήσουν τα ηλεκτρόνια, και όχι η πιθανότητα να γίνει μία αντίδραση οξείδωσης/αναγωγής..

Η μεταβολή του pH στο περιβάλλον προκαλεί σημαντική μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, λόγω της συμμετοχής των ιόντων OH⁻ στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Γνωρίζοντας τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το pH, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορφών με τις οποίες βρίσκεται ένα χημικό στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον.

Με τη βοήθεια του Eh ενός υδάτινου περιβάλλοντος είναι δυνατόν να υπολογισθούν με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις ιόντων ή ενώσεων στο περιβάλλον αυτό. Χαμηλό Eh συμβάλλει στη διατήρηση οργανικής ύλης σ' ένα ίζημα.

Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S)- Αλατότητα του υπόγειου νερού

Το T.D.S εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό αλάτων, χωρίς να περιλαμβάνονται τα αιωρούμενα ιζήματα, τα κolloειδή και τα διαλυμένα αέρια. Δηλ. το T.D.S αποτελεί ένα δείκτη μεταλλικότητας (αλατότητας) και συνδέεται στενά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC). Η παρουσία των αλάτων στα υπόγεια νερά εξαρτάται από την φύση των πετρωμάτων, την ταχύτητα ροής του νερού και τον χρόνο παραμονής στους διαφόρους εδαφικούς σχηματισμούς.

Ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε ολικά διαλυμένα στερεά τα υπόγεια νερά διαχωρίζονται:

- <1.000 mg/L το νερό είναι γλυκό (fresh),
- μεταξύ 1.000-10.000 mg/L θεωρείται υφάλμυρο (brackish),
- μεταξύ 10.000-100.000 mg/L αλμυρό (salt or saline)
- και για τιμές μεγαλύτερες των 100.000 mg/L υπεραλμυρό (brine)

Για τον υπολογισμό του T.D.S. προστίθενται οι τιμές όλων των ιόντων, ενώ ο Hounslow (1995) προτείνει την κάτωθι αναλυτική έκφραση για το T.D.S.:

$$\text{T.D.S.} = \text{Σύνολο ιόντων} + \text{SiO}_2 - (0,5082 \times \text{HCO}_3^-)$$

Το T.D.S. μπορεί να επηρεασθεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση ορυκτής ύλης. Το πλεόνασμα του αρδευτικού νερού που διηθείται στον υδροφόρο αυξάνει το T.D.S.

Τα υπόγεια νερά έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυμένων αλάτων από τα επιφανειακά, λόγω φόρτισης με άλατα από τη διάλυση των πετρωμάτων. Η αλατότητα είναι μεγαλύτερη σε περιοχές, όπου η κίνηση του νερού είναι μικρότερη και σε ξηρές περιοχές με ασήμαντη έπλυση από τη βροχή. Γενικά, η αλατότητα αυξάνει με το βάθος.

Διαλυμένο Οξυγόνο

Πρόκειται για το οξυγόνο το οποίο δεσμεύεται από το νερό, όταν αυτό εκτίθεται στην ατμοσφαιρική επίδραση. Το οξυγόνο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία κυμαίνεται από 6 έως 15 ppm. Μικρές τιμές περιεκτικότητας σε οξυγόνο παρατηρούνται σε ύδατα που δεν ανανεώνονται, ενώ αντίθετα μεγάλες συγκεντρώσεις συναντώνται σε νερά, τα οποία δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στους υδροφόρους ορίζοντες και ανανεώνονται συνεχώς και για τον λόγο αυτό μπορεί να αποτελέσει δείκτη της περιβαλλοντικής κατάστασης του νερού. Λειτουργεί ουσιαστικά σαν δείκτης εμπλουτισμού των υδροφόρων με φρέσκα νερά. Το διαλυμένο οξυγόνο καταναλώνεται από τους αερόβιους οργανισμούς και συνεπώς μικρές τιμές του διαλυμένου οξυγόνου φανερώνουν έντονα ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες. Αυτό ισχύει σε γενικές γραμμές για τα υπόγεια νερά αλλά όχι απαραίτητα για τα υπόγεια καθώς το οξυγόνο μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας. Η έλλειψη οξυγόνου στα υδροσυστήματα προκαλεί αναερόβιες συνθήκες που βοηθούν στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη και των θεικών σε θειούχα.

Γενικά η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

- α) τη θερμοκρασία, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του νερού, τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
- β) την ποσότητα της οργανικής ύλης, η οποία αποσυντίθεται στο νερό.
- γ) την παρουσία ή απουσία φυτών (μικροσκοπικών και μακροσκοπικών)
- δ) το βαθμό της διείσδυσης του φωτός, που εξαρτάται από το βάθος.

Σκληρότητα (Hardness) (°dH)

Η σκληρότητα των νερών προέρχεται από την παρουσία δισθενών μεταλλικών κατιόντων, εκ των οποίων τα πιο συνηθισμένα είναι το Ca^{2+} και το Mg^{2+} , αλλά και άλλων πολυσθενών μετάλλων όπως του Στροντίου, του Σιδήρου, του Μαγγανίου του Αργιλίου και του Ψευδαργύρου. Τα στοιχεία Ca^{2+} και το Mg^{2+} είναι κυρίως γηγενούς προέλευσης και η παρουσία τους στα υπόγεια νερά συνδέεται με την αποσάθρωση πετρωμάτων.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτελεί κριτήριο καταλληλότητας για πολλές χρήσεις των νερών .

Η σκληρότητα διακρίνεται σε:

α) Ολική σκληρότητα (Total Hardness) που οφείλεται στο σύνολο των διαλυμένων αλάτων Ca^{2+} και Mg^{2+} , τα οποία συνδέονται με οποιοδήποτε άλλο στοιχείο μέσα στο διάλυμα.

β) Παροδική ή ανθρακική σκληρότητα που προέρχεται από την παρουσία όξινων ανθρακικών αλάτων του Ca^{2+} και Mg^{2+} δηλ. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Τα άλατα αυτά προέρχονται από τη διάλυση αλάτων Ca^{2+} και Mg^{2+} , που υπάρχουν στα διάφορα πετρώματα ή στο έδαφος μέσα από τα οποία διέρχεται το νερό.

γ) Μόνιμη σκληρότητα ή μη ανθρακική που προέρχεται από την παρουσία αλκαλικών γαιών, ενωμένων με το θειϊκό ιόν, το ιόν χλωρίου και το νιτρικό ιόν.

Εκφράζεται σε ισοδύναμο CaCO_3 (mg/L), αλλά και σε βαθμούς σκληρότητας.

Πίνακας 17. Χαρακτηρισμός νερού ανάλογα με την σκληρότητα

Ισοδύναμη Συγκέντρωση CaCO_3 (mg/l)	Χαρακτηρισμός νερού
0 - 50	μαλακό
50 - 100	μετρίως μαλακό
100 - 150	ελαφρώς σκληρό
150 - 200	μετρίως σκληρό
200 - 300	σκληρό
>300	πολύ σκληρό

Ο μηχανισμός σχηματισμού της σκληρότητας στο νερό είναι σχετικά απλός. Το νερό της βροχής, διηθούμενο στο έδαφος, εμπλουτίζεται σε διοξείδιο του άνθρακα, που απελευθερώνεται από τη δράση των βακτηριδίων. Στις όξινες συνθήκες που αναπτύσσονται, βασικές ενώσεις, όπως οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί, διαλύονται, δίδοντας ευδιάλυτα δισσανθρακικά άλατα. Επειδή εξάλλου οι ασβεστόλιθοι δεν είναι αμιγώς ανθρακικοί, αλλά περιέχουν θεικές, χλωριούχες, πυριτικές προσμίξεις, ανάλογα σχηματίζονται αντίστοιχα διαλυτά άλατα. Γενικά, σκληρά νερά σχηματίζονται εκεί όπου το επιφανειακό εδαφικό στρώμα έχει σημαντικό πάχος και το μητρικό πέτρωμα είναι ασβεστολιθικό, ενώ μαλακά, εκεί όπου το επιφανειακό έδαφος είναι λεπτό και οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί σποραδικοί ή απουσιάζουν. Ανάλογα με το ανιόν που συμμετέχει διακρίνονται δύο βασικές κατηγορίες

σκληρότητας: η ανθρακική και η μη ανθρακική. Η ανθρακική χαρακτηρίζεται ως παροδική, επειδή τα αντίστοιχα δισσάνθρακικά άλατα κατακρημνίζονται με παρατεταμένο βρασμό. Αντίθετα, η μη ανθρακική χαρακτηρίζεται και ως μόνιμη, επειδή δεν είναι δυνατόν να καταργηθεί απλά με βρασμό αλλά με ειδικές μεθόδους αποσκλήρυνσης.

Ασβέστιο

Το Ασβέστιο εμφανίζεται στο νερό υπό τη μορφή διαλυτών αλάτων :

- Δισσάνθρακικών $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ που προκαλούν παροδική σκληρότητα και
- θειϊκών CaSO_4 , Χλωριούχων CaCl_2 και Νιτρικών $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ που προκαλούν μόνιμη σκληρότητα. Το Ανθρακικό Ασβέστιο είναι πρακτικά αδιάλυτο και γιαυτό, όταν υπάρχει στο νερό, ή βρίσκεται σε αιώρηση ή καθιζάνει.

Από υγιεινολογική άποψη, η παρουσία στο πόσιμο νερό Ασβεστίου, δεν αποτελεί πρόβλημα, γιαυτό και η Κ.Ο. 80/778 περιορίζεται στον προσδιορισμό ενδεικτικού μόνο επιπέδου 100 ιτια/Ι 03 στο πόσιμο νερό. Η παρουσία του ασβεστίου στα υπόγεια νερά οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη ορυκτών που περιέχουν ασβέστιο, όπως ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο δολομίτης (MgCO_3), η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο ανυδρίτης (CaSO_4), το επίδοτο, το ολιγόκλαστο, οι άστριοι και τα αργιλικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά περιέχονται στα ανθρακικά πετρώματα όπως οι ασβεστιτικοί ψαμμίτες, οι μάργες, οι ασβεστόλιθοι κλπ.

Μαγνήσιο

Οι κύριες πηγές μαγνησίου στα υπόγεια νερά είναι τα μαγνησιούχα ορυκτά όπως ο δολομίτης ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), ο μαγνησίτης (MgCO_3), ο ολιβίνης (MgFeSiO_4), ο καρναλίτης ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ο πολυαλίτης $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, οι αμφίβολοι, οι πυρόξενοι, οι σερπεντίνες, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά. Τα πετρώματα που εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο είναι οι δολομιτικοί ψαμμίτες, οι δολομιτικές και μαγνησιούχες μάργες.

3.2.2 Έδαφος

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν στο έδαφος παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 18)

Πίνακας 18. Φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάστηκαν στα εδαφικά δείγματα σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας

A/A	Παράμετρος	Μονάδα
1	pH	
2	ORP _{Ag/AgCl (KCl sat)}	mV
3	Συνολικό Θείο	%
4	Συνολικός άνθρακας(LECO)	%
5	Οργανικός άνθρακας	%
6	Lost of ignition	%
7	Οξείδιο του Μαγνησίου (MgO)	%
8	Οξείδιο του Αργιλίου (Al ₂ O ₃)	%
9	Οξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂)	%
10	Οξείδιο του Καλίου (K ₂ O)	%
11	Οξείδιο του Ασβεστίου (CaO)	%
12	Οξείδιο του Τιτανίου (TiO ₂)	%
13	Οξείδιο του Χρωμίου (Cr ₂ O ₃)	%
14	Οξείδιο του Μαγγανίου (MnO)	%
15	Οξείδιο του Σιδήρου (Fe ₂ O ₃)	%
16	Οξείδιο του Νικελίου (NiO)	%
17	Οξείδιο του Χαλκού (CuO)	%
18	Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	%
19	Οξείδιο του Αρσενικού (As ₂ O ₃)	%
20	Οξείδιο του Στροντίου (SrO)	%
21	Οξείδιο του Βάριου (BaO)	%
22	Οξείδιο του Κοβαλτίου (CoO)	%
23	Οξείδιο του Μολύβδου (PbO)	%
24	Ύτριο (Y)	%
25	Μολυβδαίνιο (Mo)	%
26	Άργυρος (Ag)	%
27	Κάδμιο (Cd)	%
28	Σελήνιο (Se)	%
29	Αντιμόνιο (Sb)	%
30	Υδράργυρος (Hg)	%
31	Ουράνιο (U)	%
32	Συνολικό Χρώμιο Cr _{tot}	mg/kg
33	Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)	mg/kg

4 Μέθοδοι ανάλυσης Δεδομένων

4.1 Συσχετίσεις

Με σκοπό την εύρεση συσχετίσεων ανάμεσα στις μεταβλητές, οι οποίες υποδηλώνουν την κοινή προέλευση των στοιχείων υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης. Προκειμένου να ελέγξουμε την ύπαρξη γραμμικής σχέσης μεταξύ δύο ποσοτικών μεταβλητών, χρησιμοποιούμε συνήθως τον παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης του Pearson, r . (19)

Συντελεστής Γραμμικής Συσχέτισης

Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης δύο μεταβλητών X και Y ορίζεται με βάση ένα δείγμα n ζευγών παρατηρήσεων $(x_i, y_i) i=1,2,\dots,n$, συμβολίζεται με $r(X,Y)$ ή απλά με r και δίνεται από τον τύπο (19):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Ο συντελεστής συσχέτισης είναι καθαρός αριθμός, δηλαδή δεν εκφράζεται σε συγκεκριμένες μονάδες μέτρησης, επομένως είναι ανεξάρτητος των χρησιμοποιούμενων μονάδων μέτρησης των μεταβλητών X και Y . Επί πλέον ισχύει πάντοτε ότι:

$$-1 \leq r \leq +1.$$

Ερμηνεία και ιδιότητες του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης r

Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης r δίνει ένα μέτρο του μεγέθους της γραμμικής συσχέτισης μεταξύ δύο μεταβλητών. Παίρνει τιμές στο κλειστό διάστημα $[-1, 1]$

Πιο συγκεκριμένα όταν:

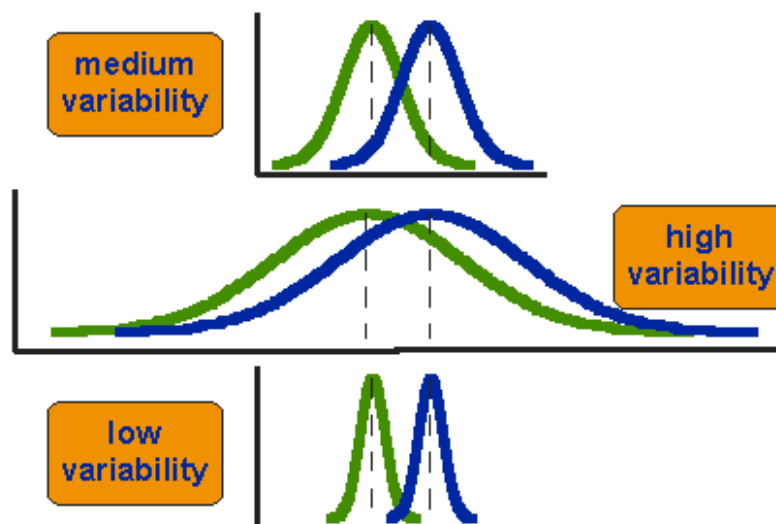
- $0 < r < +1$, τότε οι X, Y είναι θετικά γραμμικά συσχετισμένες
- $-1 < r < 0$, τότε οι X, Y είναι αρνητικά γραμμικά συσχετισμένες
- $r = +1$, τότε έχουμε τέλεια θετική γραμμική συσχέτιση και όλα τα σημεία βρίσκονται πάνω σε μια ευθεία με θετική κλίση, δηλαδή $y = a + \beta x, \beta > 0$
- $r = -1$, τότε έχουμε τέλεια αρνητική γραμμική συσχέτιση και όλα τα σημεία βρίσκονται πάνω σε μια ευθεία με αρνητική κλίση, δηλαδή $y = a + \beta x, \beta < 0$
- $r = 0$, τότε δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών. Οι μεταβλητές δηλαδή X, Y είναι γραμμικά ασυσχέτιστες

Αντί του συντελεστή συσχέτισης, συχνά χρησιμοποιείται ως κριτήριο καλής προσαρμογής ο συντελεστής προσδιορισμού (determination coefficient) r^2 , που λαμβάνει τιμές από 0 (καμία προσαρμογή) έως 1 (τέλεια προσαρμογή).

4.2 Στατιστικό T-test

Η Επαγωγική Στατιστική και πιο συγκεκριμένα οι έλεγχοι υποθέσεων, αποτελούν απαραίτητο εργαλείο της έρευνας καθώς επιτρέπουν την εξαγωγή συμπεράσματος για το σύνολο του πληθυσμού βασιζόμενοι σε πληροφορίες από τα δείγματα.

Ο Έλεγχος Υποθέσεων (hypothesis testing), χρησιμοποιείται για την επαλήθευση κάποιας υπόθεσης ή θεωρίας. Η υπόθεση αυτή ουσιαστικά αποτελεί την πρόβλεψη της επίδρασης που θα επιφέρει η αλλαγή της ανεξάρτητης μεταβλητής στην εξαρτημένη. Ένας από τους πιο διαδεδομένους ελέγχους υποθέσεων είναι το *t-test*. Συγκεκριμένα είναι μία παραμετρική στατιστική διαδικασία που ελέγχει εάν οι μέσοι όροι των τιμών που προέρχονται από δύο δείγματα διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (20). Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, μπορεί η διαφορά των μέσων τιμών να είναι ίδια και στις 3 περιπτώσεις αλλά η κατανομή/διακύμανση του δείγματος να είναι εντελώς διαφορετική. (21)



Εικόνα 10. Παράδειγμα κατανομών με ίσες μέσες τιμές και διαφορετικές διακυμάνσεις

Για τον έλεγχο υπόθεσης *t-test* έχουμε τις εξής υποθέσεις:

- την μηδενική υπόθεση (null hypothesis, H_0), η οποία προβλέπει ότι η αλλαγή της ανεξάρτητης μεταβλητής δεν έχει καμία επίδραση στην εξαρτημένη μεταβλητή, δηλαδή ότι οι μέσες τιμές των πληθυσμών είναι ίσες. ($H_0: \mu_1 = \mu_2$)
- και την ερευνητική/εναλλακτική υπόθεση (research / alternative hypothesis, H_A), όπου οι μέσες τιμές των πληθυσμών είναι σημαντικά διαφορετικές ($H_A: \mu_1 \neq \mu_2$).

Το *t-test* δίνει μια τιμή *t* που μπορεί να συγκριθεί με τη θεωρητική κατανομή των τιμών *t* (Student's distribution). Αν η τιμή που προέκυψε από τη στατιστική διαδικασία είναι πολύ κοντά στη μέση τιμή των *t*, τότε η διαφορά των μέσων τιμών δεν είναι σημαντική και μάλλον είναι αποτέλεσμα τυχαίων παραγόντων. Η τιμή *t* είναι ο λόγος των παρατηρούμενων διαφορών στους μέσους όρους και του τυπικού σφάλματος στη διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (standard error of the difference between means). Η τιμή αυτή απεικονίζει τη διαφορά

που θα προέκυπτε μεταξύ των μέσων όρων αν υπεισέρχονταν μόνο τυχαίοι παράγοντες. Στην ερμηνεία της τιμής t συνυπολογίζονται επίσης οι βαθμοί ελευθερίας, n (degrees of freedom)

Η ελεγχοσυνάρτηση είναι η $Z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} \sim N(0,1)$

Υπάρχουν 3 κατηγορίες t -test

- *One Sample t - test*, όπου το δείγμα τιμών προέρχεται από ένα πληθυσμό που ανήκει στην κανονική κατανομή.
- *Independent Samples t – test*, όπου τα δύο ανεξάρτητα δείγματα μας προέρχονται από δύο ανεξάρτητους πληθυσμούς οι οποίοι ανήκουν στην κανονική κατανομή.
- *Paired Samples t – test*, όπου οι διαφορές των ζευγαρωτών παρατηρήσεων προέρχονται από πληθυσμό ο οποίος ακολουθεί την κανονική κατανομή.

Στην δική μας περίπτωση εφαρμόστηκε το *Independent Samples t – test* καθώς οι έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν σε δύο πληθυσμούς στοιχείων.

Οι προϋποθέσεις εφαρμογής του $t - test$ ανεξάρτητων δειγμάτων είναι:

- τα δείγματα είναι αντιπροσωπευτικά και οι τιμές που τα απαρτίζουν οφείλονται σε ανεξάρτητες παρατηρήσεις
- η κατανομή των τιμών των δειγμάτων είναι κανονική. Στην περίπτωση που δεν ισχύει αυτό ο έλεγχος υποθέσεων μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλα δείγματα.
- οι δύο πληθυσμοί από τους οποίους έχουν επιλεγεί τα δύο δείγματα έχουν την ίδια διακύμανση (δηλαδή $\sigma_1 \approx \sigma_2$). Για το λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί το $F - test$.

Η παραμετρική δοκιμασία *Independent Samples t -test* είναι απολύτως αξιόπιστη όταν οι διακυμάνσεις των πληθυσμών είναι ίσες ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο όταν οι διακυμάνσεις δεν είναι ίσες. Όταν το ένα δείγμα έχει αρκετά μεγαλύτερη διακύμανση και αρκετά μικρότερο μέγεθος από το άλλο η χρήση της δοκιμασίας κρίνεται απαγορευτική και μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα τελικά συμπεράσματα.

Οι βασικές εξισώσεις του *Independent Samples t –test* είναι

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{S_{\bar{X} - \bar{X}}}, \text{ με } S_{\bar{X} - \bar{X}} = \sqrt{\frac{S_p^2}{n_1} + \frac{S_p^2}{n_2}} \text{ και } S_p^2 = \sqrt{\frac{SS_1 + SS_2}{df_1 + df_2}}$$

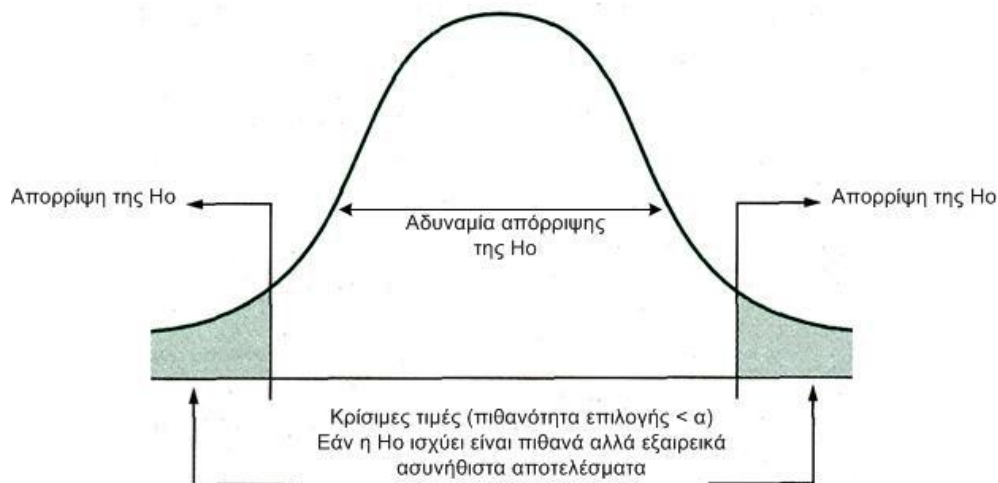
$$df = df_1 + df_2 = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) = n_1 + n_2 - 2$$

Για να αποφανθούμε αν η διαφορά ανάμεσα στην τιμή του στατιστικού δείκτη t και στην τιμή που προβλέπει η μηδενική υπόθεση (θεωρητική συνάρτηση t student) οφείλεται πραγματικά στην επίδραση της ανεξάρτητης μεταβλητής, ή απλά σε σφάλματα δειγματοληψίας, θα πρέπει να καθοριστεί η πιθανότητα τα αποτελέσματα της ανάλυσής να είναι εσφαλμένα. Η πιθανότητα αυτή ονομάζεται επίπεδο σημαντικότητας (level of significance), και καθορίζει τη

μέγιστη πιθανότητα το αποτέλεσμα μιας στατιστικής ανάλυσης να οφείλεται σε σφάλματα ή τυχαίους παράγοντες.

Συνήθως η **στατιστική σημαντικότητα** που θεωρείται ικανοποιητική είναι $\alpha < 0,05$ (5% πιθανότητα λάθους) ή $\alpha < 0,01$ (1% πιθανότητα λάθους)

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η κατανομή όλων των δυνατών μέσων τιμών των παρατηρήσεων που μπορούν να ληφθούν από τα δείγματα (sample means distribution) εάν ισχύει η μηδενική υπόθεση. Η κατανομή αυτή είναι κανονική, καθώς, εφόσον ισχύει η μηδενική υπόθεση, τα περισσότερα δείγματα αναμένεται να έχουν την ίδια μέση τιμή με τον αρχικό πληθυσμό, αφού η αλλαγή της ανεξάρτητης μεταβλητής δεν έχει καμία επίδραση. Είναι φανερό ότι οι περιοχές στις οποίες μπορεί να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση (ονομάζονται και κρίσιμες περιοχές) αντιστοιχούν σε μεγάλες τιμές του στατιστικού δείκτη ελέγχου, οι οποίες εξασφαλίζουν ότι τα αποτελέσματα που έλαβε ο ερευνητής είναι αρκετά ασυνήθιστα (έχουν μεγάλη διαφορά από τη μέση τιμή του αρχικού πληθυσμού) για το επίπεδο σημαντικότητας που έχει θέσει.



Εικόνα 11. Μηδενική απόφαση στη Κανονική κατανομή

Κατευθυνόμενος και Μη-κατευθυνόμενος Έλεγχος Υποθέσεων

Ο στόχος, όπως έχει παρουσιαστεί μέχρι στιγμής, είναι να εξετάσει αν η αλλαγή της ελεγχόμενης μεταβλητής έχει οποιαδήποτε επίδραση στην παρατηρούμενη μεταβλητή. Ωστόσο, πολλές φορές ο ερευνητής έχει κάποιο "προαίσθημα" για τα τελικά αποτελέσματα, και δε θέλει απλά να εξετάσει αν η ελεγχόμενη μεταβλητή επιδρά στην παρατηρούμενη, αλλά θέλει να εξετάσει και τον τρόπο με τον οποίο επιδρά. Σε αυτές τις περιπτώσεις διατυπώνει μία διαφορετική μηδενική πρόταση, που δηλώνει ότι η παρατηρούμενη μεταβλητή θα μειωθεί εάν έχει προαίσθημα ότι θα αυξηθεί, και αντίστοιχα ότι θα αυξηθεί εάν έχει προαίσθημα ότι θα μειωθεί. Αυτό το είδος ελέγχου υποθέσεων ονομάζεται κατευθυνόμενος έλεγχος υποθέσεων (directional or one-tailed hypothesis tests), σε αντιδιαστολή με το μη-κατευθυνόμενο έλεγχο υποθέσεων (non-directional or two-tailed hypothesis tests) ο οποίος εξετάζει απλά την επίδραση της ελεγχόμενης μεταβλητής στην παρατηρούμενη. Ωστόσο,

χρειάζεται να τονιστεί ότι ο κατευθυνόμενος έλεγχος υποθέσεων είναι γενικά λιγότερο αξιόπιστος από τον μη-κατευθυνόμενο (για το ίδιο επίπεδο σημαντικότητας) και μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένη απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης.

Συμπερασματικά

$p - value < \alpha$ ή $t_{obs} > t_{critical}$ ή $t_{obs} < -t_{critical}$	η αρχική υπόθεση H_0 απορρίπτεται	Οι μέσες τιμές των δύο πληθυσμών δεν είναι ίσες
$p - value > \alpha$ ή $t_{obs} < t_{critical}$	η αρχική υπόθεση H_0 δεν απορρίπτεται	Οι μέσες τιμές των δύο πληθυσμών είναι ίσες

Έλεγχος της ισότητας των διακυμάνσεων (F- test)

Η αρχική υπόθεση της δοκιμασίας αυτής είναι ότι οι διακυμάνσεις των δύο πληθυσμών είναι ίσες ($H_0: \sigma_1 = \sigma_2$). (22)

Το στατιστικό που πρέπει να υπολογιστεί από τα στοιχεία των δειγμάτων είναι το

$$F = \frac{S_L^2}{S_S^2}$$

Όπου \square_L^2 η μεγαλύτερη από τις δύο διακυμάνσεις και \square_S^2 η μικρότερη. Η F έχει 2 βαθμούς ελευθερίας df και γράφεται $F_{dfn, dfa}$.

Οι 2 βαθμοί ελευθερίας είναι :

- **Ο βαθμός ελευθερίας του αριθμητή df_n** Αν ο πληθυσμός του δείγματος του αριθμητή είναι n τότε οι βαθμοί ελευθερίας είναι $n-1$
- **Ο βαθμός ελευθερίας του παρονομαστή df_d** που ορίζεται αντίστοιχα με το πλήθος ή του δείγματος του παρονομαστή $m-1$

Συνεπώς,

$p - value < \alpha$ ή $F > F_{critical}$	η αρχική υπόθεση H_0 απορρίπτεται	Οι διασπορές των δύο πληθυσμών δεν είναι ίσες
$p - value > \alpha$ ή $F < F_{critical}$	η αρχική υπόθεση H_0 δεν απορρίπτεται	Οι διασπορές των δύο πληθυσμών είναι ίσες

4.3 Πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση

Ο σκοπός χρήσης των τεχνικών της πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης στην βάση δεδομένων των γεωχημικών χαρακτηριστικών που εξετάζουμε είναι η εξόρυξη γνώσης (data mining). (19) Μέσω των μεθόδων αυτών προσπαθούμε να συμπυκνώσουμε την πληροφορία σε λιγότερες διαστάσεις έτσι ώστε να μπορέσουμε πιο εύκολα να εξάγουμε συμπεράσματα.

Η Factor analysis, όπου περιλαμβάνεται και η (PCA), αποτελείται από μία οικογένεια διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση της ‘πλεονάζουσας’ πληροφορίας από ένα συσχετιζόμενο σετ δεδομένων και απεικονίζοντας τα δεδομένα μέσω λιγότερων μεταβλητών ή παραγόντων.

4.3.1 Παραγοντική ανάλυση (Factor Analysis)

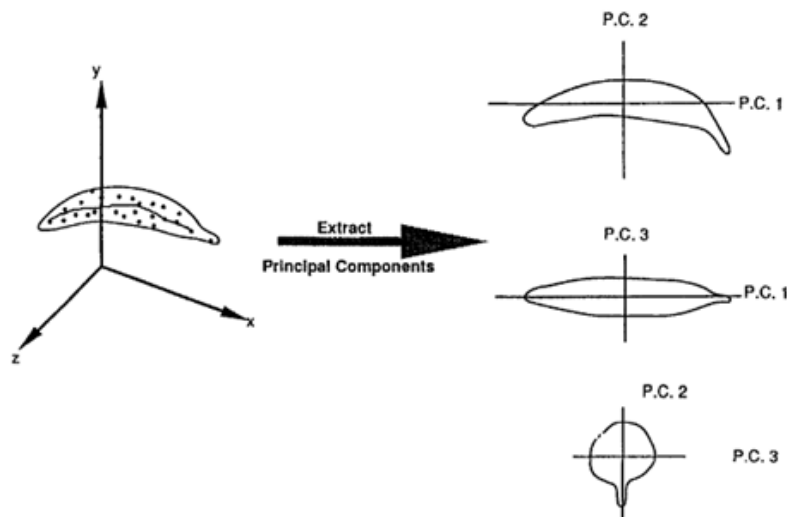
Ο αρχικός σκοπός της factor analysis είναι να εξηγήσει την δομή ενός σετ δεδομένων πολλαπλών μεταβλητών μέσω όσο το δυνατόν λιγότερων παραγόντων (factors) καθώς και να εξηγήσει τις συσχετίσεις των δεδομένων.

Με την παραγοντική ανάλυση μπορούμε να μειώσουμε την διαστάσεις του προβλήματος κατασκευάζοντας νέες μεταβλητές, τους παράγοντες, που διατηρούν την όσο γίνεται την πληροφορία που υπήρχε στις αρχικές μεταβλητές. Ακόμη μπορούμε να δημιουργήσουμε μεταβλητές για μη μετρήσιμες ποσότητες αλλά και να εξηγήσουμε συσχετίσεις που υπάρχουν στα δεδομένα.

Ανήκει σε μία ομάδα στατιστικών διαδικασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εντοπισμό μοτίβων σε σχετικά μεγάλα σύνολα δεδομένων με μεγάλους αριθμούς μεταβλητών. Οι παράγοντες είναι μεταβλητές που προκύπτουν εμπειρικά με βάση τα δεδομένα του πίνακα συσχετίσεων. Αποτελούνται από συνδυασμούς μεταβλητών που τείνουν να συσχετίζονται μεταξύ τους. Αν υποβάλουμε τον πίνακα συσχετίσεων σε μία παραγοντική ανάλυση, θα έχουμε έναν πίνακα φόρτισης παραγόντων. Οι «φορτίσεις παραγόντων» αποτελούνται από συντελεστές συσχέτισης. Σκοπός του ερευνητή είναι να κατανοήσει τί σημαίνει ο κάθε παράγοντας. (23)

Στην παραγοντική ανάλυση **προσπαθούμε να εκφράσουμε τις μεταβλητές ως γραμμικό συνδυασμό των παραγόντων F** , δηλαδή $X = f(F)$.

Γενικότερα επικρατεί μεγάλη σύγχυση στην βιβλιογραφία όσον αφορά τον διαχωρισμό της ‘factor analysis’(FA) και της ‘principal component analysis’ (PCA). Και οι δύο μέθοδοι ανάλυσης δεδομένων μπορούν να εφαρμοστούν βασιζόμενες είτε στο πίνακα συσχετίσεων των δεδομένων είτε στον πίνακα συνδιακύμανσης. Τα εισερχόμενα δεδομένα μπορούν να μετασχηματιστούν ή να κανονικοποιηθούν είτε πρώτα να μετασχηματιστούν και ύστερα να κανονικοποιηθούν. Η επιλογή αυτή παίζει ιδιαίτερο ρόλο στα αποτελέσματα της ανάλυσης.



Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση ανάλυσης σε κύριες συνιστώσες (PCA)

Η βασικότερη διαφορά μεταξύ των factor analysis (FA) και principal component analysis (PCA) βασίζεται στο γεγονός ότι στη PCA γίνεται μετατροπή των δεδομένων χωρίς στατιστικές υποθέσεις, ενώ η FA υποθέτει ένα στατιστικό μοντέλο με συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Η PCA εξηγεί/αντιστοιχεί την μέγιστη διακύμανση όλων των μεταβλητών ενώ η FA βασίζεται στη δομή των συσχετίσεων των μεταβλητών και δεν καθιστά δυνατή την επεξήγηση της συνολικής διακύμανσης των δεδομένων.

Αυτό προϋποθέτει ότι η FA καθιστά δυνατή την ύπαρξη κάποιων «μοναδικών» παραγόντων που έχουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά από την πλειοψηφία των υπόλοιπων. Εν αντιθέσει, η PCA θα δείχνει πάντα την συνολική δομή των δεδομένων (all variables are “forced” to the result). Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η FA προσφέρεται καλύτερα για την ανίχνευση δομών στα δεδομένα (common structures) (19) Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε η εφαρμογή της Factor Analysis στα γεωχημικά δεδομένα.

Το Ορθογώνιο Μοντέλο

Στο ορθογώνιο μοντέλο της παραγοντικής ανάλυσης υποθέτουμε ότι οι όποιες συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών οφείλονται αποκλειστικά στην ύπαρξη κάποιων κοινών παραγόντων τους οποίους θέλουμε να εκτιμήσουμε.

Υποθέτουμε ότι οι p μεταβλητές μπορούν να γραφτούν ως γραμμικός συνδυασμός των k παραγόντων (19):

$$X-\mu=LF+\varepsilon$$

όπου

- X είναι το διάνυσμα των αρχικών μεταβλητών μεγέθους $p \times 1$,
- μ είναι το διάνυσμα των μέσων μεγέθους $p \times 1$,

- L είναι ένας πίνακας $p \times k$ όπου το L_{ij} είναι η επιβάρυνση (loading) του παράγοντα L_j στη μεταβλητή X_i . Ονομάζεται πίνακας των επιβαρύνσεων (matrix of factor loadings),
- F είναι ένα $k \times I$ διάνυσμα με τους (κοινούς) παράγοντες (common factors) και
- ε είναι το σφάλμα (error) ή μοναδικός παράγοντας (specific factor). Το σφάλμα ε_i είναι ο μοναδικός παράγοντας της i μεταβλητής και είναι το μέρος της μεταβλητής το οποίο δεν μπορεί να εξηγηθεί από τους παράγοντες.

Μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλες οι μεταβλητές έχουν μέσο 0, οπότε διάνυσμα μ δεν χρειάζεται στο παραπάνω μοντέλο (στην περίπτωση που δεν ισχύει αυτό μπορούμε να αφαιρέσουμε την μέση τιμή από κάθε μεταβλητή). Επίσης, είναι προφανές ότι $k < p$, δηλαδή ο αριθμός των παραγόντων πρέπει να είναι μικρότερος του αριθμού των μεταβλητών, γιατί αλλιώς θα ήταν χωρίς νόημα να γίνει παραγοντική ανάλυση. Σύμφωνα με τα παραπάνω υποθέτουμε ότι κάθε μεταβλητή μπορούμε να τη γράψουμε με τη μορφή (19) (24)

$$\begin{cases} X_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 + \dots + L_{1k}F_k + \varepsilon_1 \\ X_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 + \dots + L_{2k}F_k + \varepsilon_2 \\ \dots \\ X_p = L_{p1}F_1 + L_{p2}F_2 + \dots + L_{pk}F_k + \varepsilon_p \end{cases}$$

Πρέπει να σημειώσουμε ότι:

- Το παραπάνω μοντέλο, αν και μοιάζει, με ένα γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης, έχει μερικές διαφορές. Πρώτον, τα X_i δεν είναι παρατηρήσεις αλλά μεταβλητές. Δεύτερον, το δεξί μέλος της εξίσωσης δεν είναι παρατηρήσιμο και έτσι πρέπει να εκτιμηθεί.
- Οι παράγοντες F_i μπορούν να γραφούν και αυτοί σαν γραμμικός συνδυασμός των μεταβλητών. Αυτό είναι χρήσιμο να γίνεται, όταν θέλουμε να δημιουργήσουμε νέες μεταβλητές. Αυτοί οι συντελεστές όμως διαφέρουν από τις επιβαρύνσεις. Οι συντελεστές κάθε παράγοντα, όταν εκφράζουμε τις μεταβλητές ως γραμμικό συνδυασμό των παραγόντων, καλούνται επιβαρύνσεις ενώ οι συντελεστές κάθε μεταβλητής όταν εκφράζουμε κάθε παράγοντα σαν γραμμικό συνδυασμό των μεταβλητών καλούνται συντελεστές των σκορ (factor scores coefficients).
- Οι παράγοντες έχουν την ίδια διακύμανση. Αυτό αποτελεί σημαντική διαφορά από την ανάλυση σε κύριες συνιστώσες.
- Τέλος μία ακόμη σημαντική διαφορά από την ανάλυση σε κύριες συνιστώσες είναι ότι εδώ το μοντέλο προσπαθεί να εκφράσει τις μεταβλητές ως γραμμικό συνδυασμό των παραγόντων, ενώ στην PCA θέλαμε να εκφράσουμε τις κύριες συνιστώσες ως γραμμικό συνδυασμό των αρχικών μεταβλητών.

Υποθέσεις του Ορθογώνιου Μοντέλου

Ένα πολύ βασικό κομμάτι του παραγοντικού μοντέλου είναι οι υποθέσεις που πρέπει να ισχύουν για την εφαρμογή του μοντέλου:

1. $E(F) = 0$
2. $Cov(F) = 1$, δηλαδή όλοι οι παράγοντες έχουν την ίδια διακύμανση

3. $E(\varepsilon) = 0$
4. $Cov(e) = \Psi$

Όπου Ψ είναι ένας διαγώνιος πίνακας $\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \psi_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \psi_p \end{bmatrix}$

5. Η υπόθεση ότι οι μοναδικοί παράγοντες, ε_i είναι ασυσχέτιστοι $Cov(e_i, F_j) = 0$ για κάθε $i \neq j$
6. Τα δεδομένα προέρχονται από κανονικούς πληθυσμούς ιδιαίτερα για την περίπτωση της μέγιστης πιθανοφάνειας. Δεν είναι όμως απαραίτητο αν δουλέψουμε με άλλες μεθόδους.

Από την υπόθεση (2) συμπεραίνουμε ότι οι παράγοντες είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους. Όμως αυτό δεν είναι ρεαλιστικό σε πραγματικές εφαρμογές και συνεπώς πρέπει να επιτρέψουμε στο μοντέλο κάποια μορφή συσχέτισης.

Από τις παραπάνω υποθέσεις μπορεί να δειχθεί ότι:

$$\Sigma = Cov(X) = Cov(LF + \varepsilon) = LCov(F)L' + Cov(\varepsilon) = LL' + \Psi$$

Συνεπώς βλέπουμε ότι ο πίνακας διακύμανσης μπορεί να διασπαστεί σε δύο μέρη διακύμανσης, το πρώτο είναι το κομμάτι που ερμηνεύουν οι κοινοί παράγοντες και ονομάζεται εταιρικότητα (communality) και το δεύτερο μέρος που οφείλεται στα σφάλματα και άρα το μοντέλο δεν μπορεί να ερμηνεύσει και ονομάζεται ιδιαιτερότητα (specificity). Επομένως, έχουμε

$$Var(X_i) = \text{εταιρικότητα} + \text{ιδιαιτερότητα}$$

Τα βήματα, για να κάνουμε παραγοντική ανάλυση, πρέπει να είναι τα εξής:

- Έλεγχος για το αν υπάρχουν συσχετίσεις ικανοποιητικές για να κάνουμε παραγοντική ανάλυση.
- Εύρεση του αριθμού των παραγόντων και εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου.
- Περιστροφή του μοντέλου με σκοπό να αυξήσουμε την ερμηνευτική του ικανότητα.
- Εκτίμηση των σκωρ των παραγόντων για περαιτέρω στατιστική χρήση.

Έλεγχος συσχετίσεων

Για την παραγοντική ανάλυση είναι σημαντικό να υπάρχουν συσχετίσεις ανάμεσα στις μεταβλητές καθώς αυτές οι συσχετίσεις είναι που θα πρέπει να εξηγήσουμε. Στην περίπτωση που τα δεδομένα είναι ασυσχέτιστα δεν θα μπορέσουμε να βρούμε κοινούς παράγοντες. Αν υπάρχουν ασυσχέτιστες μεταβλητές καλό είναι να τις αγνοήσουμε καθώς θα προκύψουν

μόνες τους ως ένας ξεχωριστός παράγοντας. Τιμές του συντελεστή συσχέτισης μεγαλύτερες του 0,40 κρίνονται ικανοποιητικές.

Όμως ο απλός συντελεστής συσχέτισης υπολογίζει την συσχέτιση μεταξύ 2 μεταβλητών αγνοώντας τις υπόλοιπες. Έτσι, μπορεί να εμφανίζει τη συσχέτιση μεταξύ δύο μεταβλητών απλά και μόνο επειδή κάποιες άλλες έχουν μεγάλη συσχέτιση με αυτές και όταν ακυρώσουμε την επίδρασή τους, οι αρχικές μεταβλητές να μην εμφανίζουν καμία συσχέτιση. Γι αυτό τον λόγο είναι χρήσιμος ο συντελεστής μερικής συσχέτισης, ο οποίος υπολογίζει τη συσχέτιση αφού αφαιρέσει την επίδραση των υπόλοιπων μεταβλητών.

Για την σύγκριση των μερικών συντελεστών συσχέτισης υπάρχει το Kaiser Meyer-Olkin στατιστικό που υπολογίζεται :

$$KMO = \frac{\sum \sum_{i \neq j} r_{ij}^2}{\sum \sum_{i \neq j} r_{ij}^2 + \sum \sum_{i \neq j} a_{ij}^2}$$

Όπου r_{ij} και a_{ij} είναι οι δειγματικοί συντελεστές συσχέτισης και μερικής συσχέτισης, αντίστοιχα. Αν η τιμή του KMO είναι μεγάλη $0,50 \leq KMO \leq 0,80$, τότε τα δεδομένα μας είναι κατάλληλα για παραγοντική ανάλυση. Τιμές κάτω από 0,50 αποτελούν ένδειξη ότι η ανάλυση δεν θα μας δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Αριθμός Παραγόντων και Εκτίμηση των Παραγόντων

Ένα πολύ βασικό βήμα στην παραγοντική ανάλυση είναι ο προσδιορισμός του αριθμού των παραγόντων που θα χρησιμοποιηθούν. Για την ανεύρεση του αριθμού των παραγόντων, πρέπει να χρησιμοποιηθούν διάφορες τεχνικές. Ο αριθμός των παραγόντων μπορεί να προσδιοριστεί από τις τιμές των ιδιοτιμών του πίνακα διακύμανσης, τις τιμές που εξηγούν κάποιο ποσοστό διακύμανσης ή το scree plot (το γράφημα των ιδιοτιμών ως προς τον αύξοντα αριθμό τους). (25)

Επειδή ο αριθμός παραγόντων χρειάζεται να εκτιμηθεί πριν γίνει ο υπολογισμός τους, κάποιος θα μπορούσε να δουλέψει με διαδοχικά αύξοντα αριθμό παραγόντων και να κρατήσει το μοντέλο με βάση κάποιο κριτήριο προσαρμογής.

Οι δύο βασικές μέθοδοι εκτίμησης των παραγόντων που χρησιμοποιούνται στην πράξη είναι η μέθοδος των κύριων συνιστωσών και η μέθοδος της μέγιστης πιθανοφάνειας.

Εκτίμηση με τη μέθοδο Κύριων Συνιστωσών

Η εκτίμηση με την μέθοδο των κύριων συνιστωσών βασίζεται στην φασματική ανάλυση του πίνακα διακύμανσης (συσχέτισης).

Έστω ο πίνακας Σ της συνδιακύμανσης:

Αν ο Σ έχει λ_i ιδιοτιμές και e_i τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα, τότε από τη φασματική ανάλυση γνωρίζουμε ότι

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} e_1 \\ \sqrt{\lambda_2} e_2 \\ \dots \end{pmatrix} \left(\sqrt{\lambda_1} e_1 \sqrt{\lambda_2} e_2, \dots, \sqrt{\lambda_p} e_p \right)^T$$

$$\Sigma = \lambda_1 e_1 e_1' + \dots + \lambda_p e_p e_p' =$$

$$\text{Όμως } \Sigma = LL' + O,$$

δηλαδή $\Psi = O$, και πρακτικά η παραγοντική ανάλυση δεν έχει νόημα γιατί δημιουργούνται τόσοι παράγοντες όσες και οι αρχικές μεταβλητές. Αν λοιπόν θεωρήσουμε $\kappa < p$ παράγοντες, τότε έχουμε:

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} e_1 \\ \sqrt{\lambda_2} e_2 \\ \dots \end{pmatrix} (\sqrt{\lambda_1} e_1, \sqrt{\lambda_2} e_2, \dots, \sqrt{\lambda_\kappa} e_\kappa) + \begin{bmatrix} \psi_1 & 0 & \dots \\ 0 & \psi_2 & 0 \\ \dots & \dots & \psi_p \end{bmatrix}$$

Δηλαδή αγνοούμε τους $p-\kappa$ όρους που έχουν μικρή συνεισφορά στον Σ . Για να ισχύει λοιπόν η ανάλυση της συνδιακύμανσης που περιγράφηκε προηγουμένως ορίζουμε τον πίνακα Ψ , όπου :

$$\psi_i = \sigma_u - \sum L_{ij}^2$$

Πολλές φορές προτιμάμε τον πίνακα συσχέτισης R , αντί για τον πίνακα συνδιακύμανσης Σ , έτσι ώστε μεταβλητές X με μεγάλη διακύμανση να μην επηρεάζουν χωρίς λόγο τον καθορισμό του L .

Άρα η εκτίμηση των παραμέτρων L του μοντέλου, με την μέθοδο των κυρίων συνιστωσών, δίνει ως λύσεις:

$$L = (L_{ij}) = (\sqrt{\lambda_1} e_1 \sqrt{\lambda_2} e_2 \dots \sqrt{\lambda_\kappa} e_\kappa)'$$

$$\psi_i = \sigma_u - \sum L_{ij}^2$$

Παρατηρήσεις:

- Όταν εκτιμούμε το μοντέλο με τη μέθοδο των κυρίων συνιστωσών, προσθέτοντας παράγοντες δεν αλλάζουν οι επιβαρύνσεις των παραγόντων που είχαμε πάρει πριν
- Η μέθοδος των κυρίων συνιστωσών εξαρτάται από τις μονάδες μέτρησης κι έτσι αν αλλάξουν μπορεί να αλλάξει ριζικά η λύση που έχουμε πάρει.
- Δεν βάζει περιορισμούς στον αριθμό των παραγόντων που μπορούμε να εκτιμήσουμε.
- Δουλεύει πάντα γιατί είναι ένας μαθηματικός μετασχηματισμός των δεδομένων

Εκτίμηση με την μέθοδο μέγιστης πιθανοφάνειας

Για την εφαρμογή της μεθόδου είναι απαραίτητες κάποιες υποθέσεις σχετικά με τον πληθυσμό από όπου προήλθαν τα δεδομένα μας. Συγκεκριμένα υποθέτουμε ότι τα σφάλματα (μοναδικοί όροι) ακολουθούν πολυμεταβλητή κανονική κατανομή με διάνυσμα μέσων το

μηδενικό διάνυσμα και πίνακα διακύμανσης το διαγώνιο πίνακα Ψ δηλαδή $\varepsilon \sim N_p(0, \Psi)$. Επίσης και οι παράγοντες πρέπει να ακολουθούν την πολυμεταβλητή κανονική κατανομή, δηλαδή $F \sim N_k(0, 1)$.

Με την μέθοδο μέγιστης πιθανοφάνειας υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των παραγόντων, $k < p/2$ όπου p το πλήθος των μεταβλητών.

Επιπλέον, προσθέτοντας παράγοντες αλλάζουν οι επιβαρύνσεις των προηγούμενων παραγόντων και άρα η ερμηνεία τους.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου μέγιστης πιθανοφάνειας είναι ότι μπορούμε **να κάνουμε ελέγχους καλής προσαρμογής** του μοντέλου βασισμένοι στον κλασικό έλεγχο λόγου πιθανοφανειών καθώς και ότι είναι ανεξάρτητη των μονάδων μέτρησης.

Περιστροφή

Με την περιστροφή των παραγόντων προσπαθούμε να κάνουμε τους παράγοντες πιο ερμηνεύσιμους χωρίς να αλλάξουμε κάποια από τα χαρακτηριστικά του μοντέλου, όπως η καλή του προσαρμοστικότητα και το ποσοστό της διακύμανσης που ερμηνεύει το μοντέλο, παρά μόνο οι τιμές των επιβαρύνσεων.

Κάνοντας, λοιπόν, την περιστροφή, ελπίζουμε ότι οι επιβαρύνσεις κάποιων παραγόντων θα είναι μεγάλες σε απόλυτη κλίμακα μόνο για κάποιες από τις μεταβλητές και έτσι, βλέποντας ποιες μεταβλητές εξαρτώνται με ποιους παράγοντες, να μπορέσουμε να δώσουμε ερμηνεία σε αυτούς. Οι βασικές μέθοδοι περιστροφής είναι:

- Varimax: Ελαχιστοποιεί τον αριθμό των μεταβλητών που έχουν μεγάλες επιβαρύνσεις για κάθε παράγοντα.
- Quartimax: Ελαχιστοποιεί τον αριθμό των παραγόντων που εξηγούν μια μεταβλητή.
- Equimax: Συνδυασμός των varimax και quartimax.
- Oblique: Μη ορθογώνια περιστροφή, οι άξονες που προκύπτουν δεν είναι πια ορθογώνιοι και άρα οι παράγοντες δεν είναι ανεξάρτητοι.

Υπολογισμός των Σκορ των παραγόντων

Κάθε νέος παράγοντας F εκφράζεται ως **γραμμικός συνδυασμός** των αρχικών μεταβλητών.

Κάθε παράγοντας μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\begin{cases} F_1 = \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \dots + \alpha_{1p}X_p \\ F_2 = \alpha_{21}X_1 + \alpha_{22}X_2 + \dots + \alpha_{2p}X_p \\ \dots \\ F_k = \alpha_{k1}X_1 + \alpha_{k2}X_2 + \dots + \alpha_{kp}X_p \end{cases}$$

Όπου οι συντελεστές α_{ij} είναι το σκορ της μεταβλητής X_j στον παράγοντα F_i . Όταν το μοντέλο έχει εκτιμηθεί με την μέθοδο κύριων συνιστωσών οι παράγοντες είναι ακριβείς ενώ για μοντέλα εκτιμημένα με την μέθοδο της μέγιστης πιθανοφάνειας χρησιμοποιούνται

προσεγγιστικές μέθοδοι. Οι νέες μεταβλητές έχουν, εξ ορισμού, μέση τιμή 0 και θα είναι ασυσχέτιστες.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για να γίνει αυτό:

- Η μέθοδος του Bartlett, χρησιμοποιεί τα γενικευμένα ελάχιστα τετράγωνα. Ο Bartlett πρότεινε να εκτιμηθούν οι όροι των παραγόντων F:

$$F = (\hat{L}'\hat{\Psi}^{-1}\hat{L})^{-1}\hat{L}'\hat{\Psi}^{-1}\hat{X}$$

- Η μέθοδος της παλινδρόμησης.

$$F = (\hat{L}'\hat{L})^{-1}\hat{X}$$

- Η μέθοδος του Anderson

$$F = (\hat{L}'\hat{\Psi}^{-1}\hat{L})^{-1}(I + (\hat{L}'\hat{\Psi}^{-1}\hat{L})^{-0,5}\hat{L}'\hat{\Psi}^{-1}\hat{X}$$

Εφαρμογή στα γεωχημικά δεδομένα

Στις αναλύσεις γεωλογικών υλικών όπου υπάρχει πληθώρα ανιχνεύσιμων στοιχείων σε πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις. (Τα χημικά στοιχεία των πετρωμάτων διαχωρίζονται σε “κύρια”(major), που μετρώνται % ή σε δέκατα τοις %, σε “δευτερεύοντα” (minor), που υπολογίζονται περίπου στο 1% και στα “ίχνη” (trace) που μετρώνται σε μονάδες ppm ή ppb.) Αυτό καθιστά ιδιαίτερο πρόβλημα στις τεχνικές αυτές καθώς η μεταβλητή με την μεγαλύτερη συκέντρωση θα έχει την μεγαλύτερη επίδραση. Συνεπώς, στις στατιστικές αυτές αναλύσεις θα πρέπει να γίνεται διαχωρισμός των μεταβλητών με διαφορετικές μονάδες μέτρησης (Rock, 1988). Βεβαίως η μετατροπή όλων των μεταβλητών στις ίδιες μονάδες μέτρησης δεν λύνει το πρόβλημα καθώς τα “κύρια” στοιχεία (major elements) εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συνεπώς, ο μετασχηματισμός και η κανονικοποίηση είναι τα μοναδικά εργαλεία. (26)

- Προτού πραγματοποιηθεί η FA, θα πρέπει να εξεταστεί να οι μεταβλητές ανήκουν στη κανονική κατανομή. Όπως και πολλές άλλες στατιστικές τεχνικές, η FA είναι αρκετά ευαίσθητη σε μη κανονικά δεδομένα (σε δεδομένα που δεν ακολουθούν κανονική κατανομή). Είναι όμως ευρέως γνωστό ότι τα γεωχημικά δεδομένα σχεδόν ποτέ δεν ακολουθούν την λογαριθμοκανονική κατανομή (Reimann and Filzmoser, 2000). Σε πολλές δημοσιευμένες εργασίες το γεγονός αυτό αγνοείται και αυτό συνεπάγεται μεροληπτικά αποτελέσματα (biased results). Συνεπώς, η κανονικοποίηση πρέπει να προηγείται της ανάλυσης ώστε τα δεδομένα να ακολουθούν κανονική κατανομή. Για την προσέγγιση την κανονική κατανομής, η Box-Cox μετατροπή είναι μία από τις λίγες προσφερόμενες. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα δεδομένα μετατρέπονται σε λογαριθμική μορφή.
- Οι εξωκείμενες μετρήσεις έχουν επίσης ιδιαίτερη επίδραση στη FA αφού οι εκτιμήσεις των παραμέτρων βασίζονται στις συσχετίσεις ή στην διακύμανση των μεταβλητών. Συνεπώς, θα πρέπει να αφαιρούνται πριν την εισαγωγή των δεδομένων (ή να

χρησιμοποιούνται στατιστικές μέθοδοι που να μπορούν τις διαχειριστούν). Για την ανίχνευση των εξωκείμενων τιμών, ο υπολογισμός των Mahalanobis distances (Garrett, 1989) είναι μία χρήσιμη τεχνική.

- Γεωγραφική απεικόνιση

Ο γεωλογικός χάρτης είναι απαραίτητος για την δημιουργία ομογενών υποσυνόλων από τα δεδομένα. Μετά τον υπολογισμό των συσχετίσεων προκύπτει ότι κάθε ένα από αυτά τα σύνολα έχει πολύ διαφορετικό πίνακα συσχετίσεων. Η FA υποθέτει ότι τα δεδομένα αντιπροσωπεύουν τυχαίες μετρήσεις και ανεξάρτητα δείγματα, κάτι το οποίο στην πραγματικότητα δεν ισχύει αφού συνήθως οι μεταβλητές αυτές έχουν **χωρική εξάρτηση**. Οι συσχετίσεις που θα προκύψουν από την FA θα αντικατοπτρίσουν την εξάρτηση αυτή. (Για την ορθότερη αντιμετώπιση του προβλήματος τα δεδομένα θα πρέπει να θεωρηθούν ως πραγματοποίηση της στοχαστικής διαδικασίας (Basilevsky, 1994))

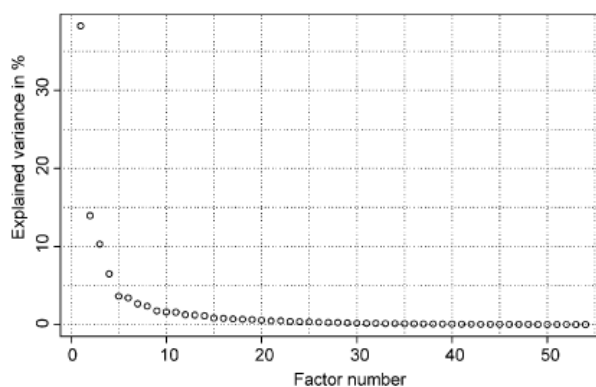
- Διαστατικότητα

Η FA εφαρμόζεται κυρίως ως μέθοδος μείωσης της διαστατικότητας του σετ δεδομένων. Γενικά, δεν έχει νόημα να εκτελέσετε μία παραγοντική ανάλυση με λιγότερους από 50 συμμετέχοντες αν και μπορεί να είναι διαφωτιστική ακόμη και αν βρεθείτε με το κατώτερο αποδεκτό πλήθος συμμετεχόντων. Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της FA απαραίτητη προϋπόθεση είναι ένας ικανός αριθμός δειγμάτων για τον εκάστοτε αριθμό μεταβλητών. Από την βιβλιογραφία διάφοροι κανόνες έχουν προταθεί όπως $n > p^2 + 3p + 1$ (ή $n > p^2$ ή $n > 9p$) όπου n , ο αριθμός των δειγμάτων και p ο αριθμός των μεταβλητών. Σε πολύ μεγάλα δείγματα η FA θα πρέπει να γίνεται αφού αφαιρεθούν κάποιες μεταβλητές.

- Βέλτιστος αριθμός παραγόντων (optimum number of factors)

Υπάρχουν πολλές διαθέσιμες διαδικασίες για τον προσδιορισμό του βέλτιστου αριθμού των παραγόντων που θα προκύψουν από τη FA.

- Επιλογή τόσων παραγόντων όσες είναι οι ιδιοτιμές που είναι μεγαλύτερες από την μέση τιμή
- Επιλογή ενός αριθμού παραγόντων ώστε να εξηγείται η προεπιλεγμένη διασπορά (π.χ 70%)
- Κατασκευή ενός scree plot (Cattell, 1966) όπου ο αριθμός των παραγόντων πλοττάρεται με το σύνολο της εκάστοτε διασποράς και το όριο επιλέγεται στο σημείο όπου η συνάρτηση τείνει να γίνει οριζόντια. (27)



Εικόνα 13. Scree plot

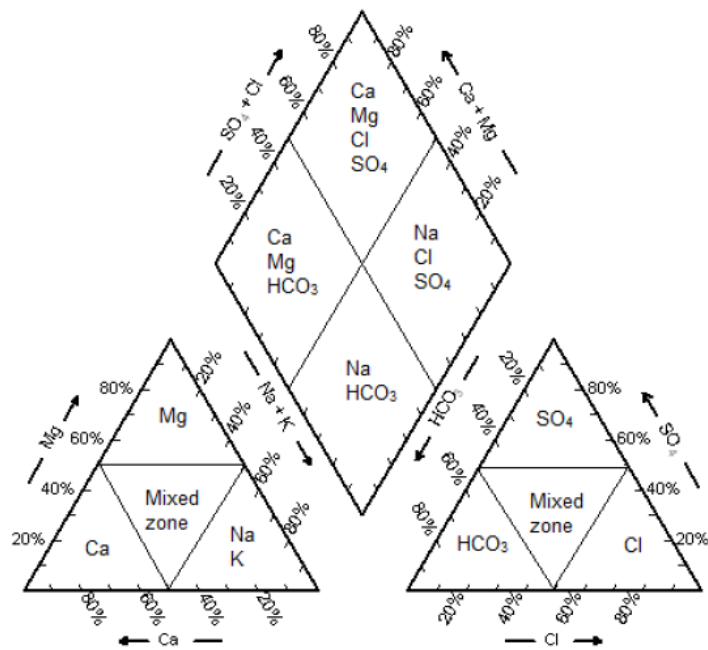
4.4 Διάγραμμα Piper

Το διάγραμμα Piper προτάθηκε από τον Piper το 1944 και αποτελεί μία σχετικά απλή και γρήγορη μέθοδο για την κατηγοριοποίηση και σύγκριση διάφορων τύπων νερού, η οποία βασίζεται στην ιοντική σύσταση των επιμέρους δειγμάτων. Το διάγραμμα Piper είναι ένα τριγραμμικό διάγραμμα (trilinear diagram). Τα τριγραμμικά διαγράμματα παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της άμεσης αναγνώρισης ομοιοτήτων και διαφορών ανάμεσα στα δείγματα των νερών μιας περιοχής, καθώς και στη σύγκριση ποιοτικών χαρακτηριστικών των νερών διαφόρων περιοχών. Από την προβολή των αποτελεσμάτων των αναλύσεων σε διάγραμμα Piper, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τον χημικό τύπο του νερού, τον σχηματισμό αλάτων ή την διάλυση αλάτων, την ανάμιξη νερών διαφορετικών υδροφόρων οριζόντων και την ιοντική ανταλλαγή. (28)

Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων και των ανιόντων προβάλλονται σε ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου η κάθε πλευρά διαιρείται σε 50 ίσα μέρη και με τον τρόπο αυτό προκύπτει ένα διάγραμμα με τους τρεις άξονες των συντεταγμένων παράλληλους προς τα ύψη του ισόπλευρου τριγώνου. Τα κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) και τα ανιόντα (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), είναι εκφρασμένα επί τοις εκατό των αντίστοιχων συνολικών συγκεντρώσεων σε meq. Στην Εικόνα 12 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα Piper. Μέσα σε κάθε ένα από τα τρίγωνα μπορούν να ορισθούν περιοχές όπου ένα ιόν επικρατεί και ένα πεδίο με μικτές συστάσεις (πεδίο χωρίς επικράτηση ιόντος), έτσι στο τρίγωνο των ανιόντων διακρίνεται το πεδίο των θειικών, χλωριούχων, ανθρακούχων και των μικτών νερών, ενώ στο τρίγωνο των κατιόντων διακρίνεται το πεδίο των μαγνησιούχων, ασβεστούχων, νατριούχων και των μικτών νερών. Από τις προβολές των συγκεντρώσεων, προκύπτει ένα σημείο στο ισόπλευρο τρίγωνο των ανιόντων και ένα δεύτερο σημείο στο ισόπλευρο τρίγωνο των κατιόντων. Τα δύο αυτά σημεία των δύο τριγώνων, προβάλλονται παράλληλα προς τις δύο άνω πλευρές του ρόμβου. Ο τύπος του νερού καθορίζεται από το σημείο τομής των δύο παραπάνω ευθειών.

Ο ρόμβος του διαγράμματος Piper κατηγοριοποιεί τα δείγματα του νερού σε 4 βασικούς τύπους, ανάλογα με τη θέση που έχει το κάθε δείγμα σε αυτόν. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα νερά τα οποία είναι πλούσια σε Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- και SO_4^{2-} και σε αυτήν αντιστοιχούν τα δείγματα τα οποία προβάλλονται στην άνω κορυφή του ρόμβου. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα νερά τα οποία είναι πλούσια σε Ca^{2+} , Mg^{2+} και HCO_3^- και σε αυτήν αντιστοιχούν τα δείγματα τα οποία προβάλλονται στην αριστερή γωνία του ρόμβου. Όσα δείγματα βρίσκονται στην δεξιά γωνία του ρόμβου είναι πλούσια σε Na^+ , Cl^- και SO_4^{2-} και αποτελούν την τρίτη κατηγορία νερού, ενώ στην τέταρτη κατηγορία περιλαμβάνονται τα νερά τα οποία είναι πλούσια σε Na^+ και HCO_3^- και τα αντίστοιχα δείγματα προβάλλονται στην κάτω γωνία του ρόμβου. (29)

Piper Diagram



Εικόνα 14. Διάγραμμα Piper

5 Ανάλυση δεδομένων

5.1 Συνολικά δεδομένα

Οι περιοχές του Ασωπού, Θήβας-Νεοχωράκι, Αυλώνα, Βεργίνας, Γερακινής και Θέρμης μελετήθηκαν ως προς την γεωχημική σύσταση εδαφών και υπόγειων υδάτων. Στις παραπάνω περιοχές έγιναν δειγματοληψίες τόσο επιφανειακών εδαφών, βαθύτερων εδαφικών στρωμάτων (έως 95μ.) αλλά και υπόγειων υδάτων. Από τις γεωχημικές αναλύσεις προέκυψε ότι οι περιοχές αυτές εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα ως προς την συγκέντρωση Cr. Από την διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την σύσταση των εδαφών και των υδάτων, οι περιοχές αυτές εμφανίζουν ετερογένεια όσον αφορά τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

5.1.1 Ανάλυση Δεδομένων εδάφους

Οι εδαφικές αναλύσεις των συνολικών δειγμάτων όλων των περιοχών, οι οποίες περιλαμβάνουν 14 επιφανειακά δείγματα στην περιοχή της Θήβας-Νεοχωράκι, 5 επιφανειακά δείγματα στον Αυλώνα και 11 επιφανειακά και 38 βαθύτερα δείγματα από τις 6 γεωτρήσεις INO-N του Ασωπού. Οι άλλες δύο περιοχές της Βεργίνας και της Θέρμης περιέχουν δείγματα από μία μόνο γεώτρηση και συγκεκριμένα η Βεργίνα περιλαμβάνει 3 επιφανειακά δείγματα και 17 βαθύτερα ενώ η Θέρμη αποτελείται από 8 επιφανειακά και 15 βαθύτερα δείγματα. Το συνολικό σετ δεδομένων αποτελείται από 113 δείγματα καθώς από τα αρχικά δεδομένα έχουν αφαιρεθεί οι παρακάτω δειγματοληψίες:

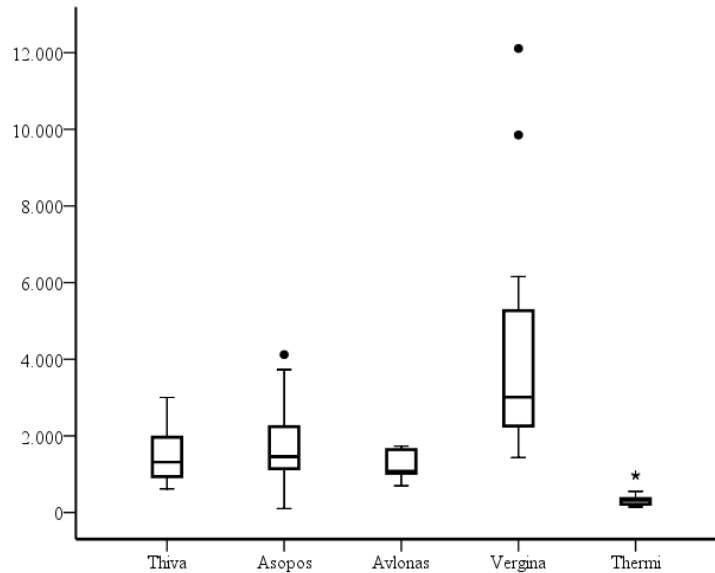
1. Η **INO-N4_A1**, λόγω πολύ υψηλής συγκέντρωσης χαλκού και ψευδάργυρου ($Cu > 1\%$, $Zn \approx 1\%$). Στην συγκεκριμένη περίπτωση είτε πρόκειται για κάποια σημειακή ρύπανση πολύ κοντά στην δειγματοληψία είτε πρόκειται για κάποιο σφάλμα του οργάνου. Σε κάθε περίπτωση οι τιμές του χαλκού και του ψευδάργυρου δεν μπορούν να εισαχθούν στην στατιστική ανάλυση γιατί απέχουν πάρα πολύ από τις τιμές των υπόλοιπων δειγμάτων και θεωρούνται outliers.
2. Το δείγμα **AVL3-3B** στην περιοχή του Αυλώνα, το οποίο έχει ληφθεί από περιοχή με βραχώδη σχηματισμούς πλησιάζοντας σε μορφή πιο πολύ αυτή του πετρώματος παρά του εδάφους. Η σύσταση του έχει ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις $Cr = 11,152.46 \text{ mg/kg}$, $Ni = 6,129.24 \text{ mg/kg}$, $Cr^{6+} = 53.33 \%$, $Fe = 29.76 \%$ υποδεικνύοντας καθαρή οφιολιθική προέλευση.

Πριν από την εισαγωγή των δεδομένων στην ανάλυση, ελέχθησαν όλες οι δειγματοληψίες για την εύρεση σφαλμάτων κατά την μέτρηση και οι τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης οργάνου (LOD) αντικαταστάθηκαν με το ήμισυ του LOD της εκάστοτε μεταβλητής. Οι μεταβλητές με πλήθος τιμών LOD πάνω από 30% του συνολικού δείγματος εξαιρέθηκαν από την ανάλυση καθώς η ύπαρξη πολλών τιμών LOD μπορεί να οδηγήσει σε αποτελέσματα που να μην απεικονίζουν την πραγματικότητα. Συνεπώς καταλήγουμε στην ανάλυση 19 μεταβλητών συμπεριλαμβανοντας το βάθος του δείγματος (Depth), pH, Mg, Al, Si, K, C, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Co, Y and Cr.

Συγκεντρώσεις Cr και Ni (trace elements)

Συγκέντρωση Cr

Τα περισσότερα δείγματα εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις Cr και Ni, οι οποίες φαίνονται στα παρακάτω boxplots (Εικόνα 15). Σε όλες τις περιοχές η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου υπερβαίνει σημαντικά την μέση συγκέντρωση στα **Error! Reference source not found**.εδάφη παγκοσμίως (70 mg/Kg) (8).



Εικόνα 15. Box plots για τις συγκεντρώσεις Cr (mg/kg)

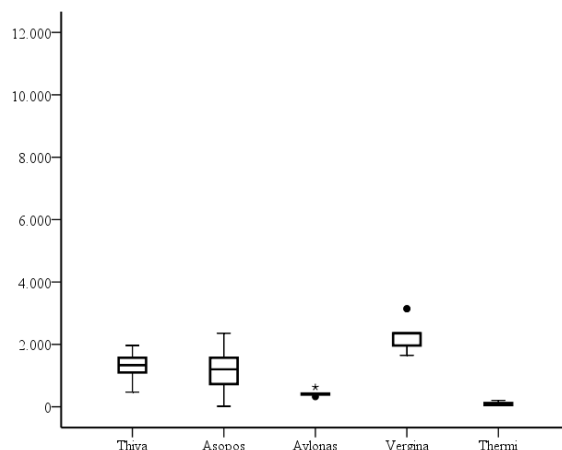
Η μεγαλύτερη συγκέντρωση (median concentration) Cr εμφανίστηκε στην Βεργίνα (3,000 mg/Kg) ενώ οι περιοχές του Ασωπού (1,500 mg/Kg), της Θήβας (1,300 mg/Kg) και του Αυλώνα (1,100 mg/Kg) έχουν παρόμοια επίπεδα συγκεντρώσεων χρωμίου. Η Θέρμη ήταν η μόνη περιοχή στην οποία το χρώμιο ήταν σημαντικά μικρότερο (300 mg/Kg). Η Βεργίνα επίσης παρουσίασε μεγάλη διακύμανση (Πίνακας 19) σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές το οποίο οφείλεται σε 6 δείγματα με πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμίου, ένα με 12,000 mg/Kg, ένα με 9000 mg/Kg και 4 δείγματα με 5,000 mg/Kg.

Πίνακας 19: Στατιστικά αποτελέσματα συγκέντρωσης Cr(mg/kg) για τα εδαφικά δείγματα κάθε περιοχής

Cr (mg/kg) - Descriptive Statistics						
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	Variance
Θήβα	14	615,78	3003,64	1512,42	737,36	543693,90
Ασωπός	49	102,63	4120,25	1691,60	854,52	730205,27
Αυλώνας	5	697,88	1731,03	1235,67	438,04	191878,73
Βεργίνα	20	1436,82	12110,34	4129,15	2728,08	7442411,25
Θέρμη	23	145,05	983,88	354,95	217,73	47404,42

Συγκέντρωση Ni

Όμοια με το Cr, όλες οι περιοχές παρουσίασαν συγκεντρώσεις σημαντικά υψηλότερες από την μέση συγκέντρωση του Νικελίου στα εδάφη παγκοσμίως (50 mg/Kg) (8). Οι συγκεντρώσεις Ni σε όλα τα δείγματα φαίνονται στα παρακάτω boxplots. (Εικόνα 16)



Εικόνα 16. Box plots για τις συγκεντρώσεις Ni (mg/kg)

Στην περιοχή της Βεργίνας και κατ' αντιστοιχία με το χρώμιο, το νικέλιο είχε την μεγαλύτερη διάμεσο (2,400 mg/Kg), ενώ η Θήβα και ο Ασωπός είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr (1,300 mg/Kg και 1,100 mg/Kg αντίστοιχα). Ο Αυλώνας είχε πολύ χαμηλότερα επίπεδα Ni (400 mg/Kg) και τέλος η Θέρμη είχε την μικρότερη συγκέντρωση Ni αντίστοιχα με τις συγκεντρώσεις χρωμίου (90 mg/Kg). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα στατιστικά χαρακτηριστικά για τις συγκεντρώσεις νικελίου. (Πίνακας 20)

Πίνακας 20. Στατιστικά αποτελέσματα συγκέντρωσης Ni (mg/kg) για τα εδαφικά δείγματα κάθε περιοχής

Ni(mg/kg) - Descriptive Statistics							
	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	Variance
Θήβα	14	1493,02	471,48	1964,50	1341,47	356,07	126787,30
Ασωπός	49	2341,68	15,72	2357,40	1148,16	566,15	320528,95
Αυλώνας	5	306,46	322,18	628,64	435,33	114,90	13201,60
Βεργίνα	20	1493,02	1650,18	3143,20	2263,10	376,94	142085,78
Θέρμη	23	175,23	29,86	205,09	92,42	46,05	2121,00

Τα σερπεντινιτικά εδάφη εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου, 2,000 mg/Kg και 1,872 mg/Kg αντίστοιχα (14). Όλες οι περιοχές εκτός της Θέρμης εμφανίζουν παρόμοιες συγκεντρώσεις με τις μέσες τιμές που αναφέρθηκαν παραπάνω, με την Βεργίνα να υπερβαίνει αρκετά τις συγκεντρώσεις αυτές. Η Θήβα και ο Ασωπός εμφανίζουν παρόμοιες συμπεριφορές σε σχέση με το Cr και το Ni αφού είναι περιοχές με παρόμοιο γεωλογικό υπόβαθρο.

Προηγούμενες μελέτες σε ελληνικά εδάφη με οφιολιθικό υπόβαθρο έδειξαν παρόμοιες συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Kelepertzis et al., 2013 στην Θήβα το Cr έφτασε τα 3442 mg/Kg και το Ni τα 3,800 mg/Kg και οφείλεται στην μεταφορά αποσαθρωμένου υλικού από υπερμαφικό πέτρωμα. (30) Στο Βέρμιο, σε μέρος όπου είναι πηγή λατεριτών κοντά την Βεργίνα, το Cr κυμαίνεται από 5,500 σε 21,900 mg/Kg και το Ni από 5,200 σε 15,000 mg/Kg (31). Τέλος, και σε άλλες περιοχές στην Ελλάδα σύμφωνα με μελέτη στην κεντρική Εύβοια το χρώμιο και το νικέλιο έχουν μέση τιμή περίπου 1300 mg/Kg και 2800 mg/Kg, αντίστοιχα (32). Συνεπώς σε όλες τις περιοχές εκτός από την Θέρμη εμφάνισαν συγκεντρώσεις χρωμίου που είναι συναφής με προηγούμενες μελέτες σε υπερμαφικά εδάφη με την Βεργίνα να εμφανίζει την πιο έντονη παρουσία οφιολιθικών πετρωμάτων.

Ποσοστό κύριων στοιχείων (Major elements)

Οι μέσες τιμές καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις των Si, Fe, Al, Mg και Ca δίνονται στον (Πίνακας 21), μαζί με την μέση περιεκτικότητα στα σερπεντινικά εδάφη και τα πετρώματα σε όλο τον κόσμο. (8), (14).

- Όπως παρατηρούμε η Βεργίνα παρουσιάζει αυξημένο ποσοστό MgO ενώ τα ποσοστά Al₂O₃ και CaO είναι μειωμένα σε σχέση με τα ποσοστά των σερπεντινικών, πλησιάζοντας πιο πολύ την περιεκτικότητα των οφιολιθικών πετρωμάτων. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η πλειοψηφία των εδαφικών δειγμάτων της Βεργίνας είναι από μεγάλο βάθος, είναι αναμενόμενο οι ιδιότητες του εδάφους να πλησιάζουν αρκετά αυτές του πετρώματος.
- Η Θέρμη έχει το μεγαλύτερο ποσοστό SiO₂ και Al₂O₃ ενώ τα επίπεδα MgO είναι πολύ χαμηλά και συνεπώς δεν παρομοιάζεται ούτε με τα υπερμαφικά εδάφη ούτε με τα πετρώματα αλλά είναι από κοντά στη μέση σύνθεση των εδαφών σε όλο τον κόσμο (8) με πιο έντονη την παρουσία αργιλοπιρυτικών.
- Ο Ασωπός έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ασβεστίου CaO, κάτι το οποίο υποδεικνύει την παρουσία ασβεστολιθικών πετρωμάτων στην περιοχή.
- Τα εδάφη της Θήβας έχουν ενδιάμεσες συγκεντρώσεις ασβεστίου CaO και μαγνησίου MgO, υποδεικνύοντας επιρροή και οφιολιθικών αλλά και ασβεστολιθικών.
- Στον Αυλώνα η παρουσία αργιλοπιρυτικών και ασβεστολιθικών είναι πιο έντονη με υψηλότερες συγκεντρώσεις CaO και Al₂O₃.

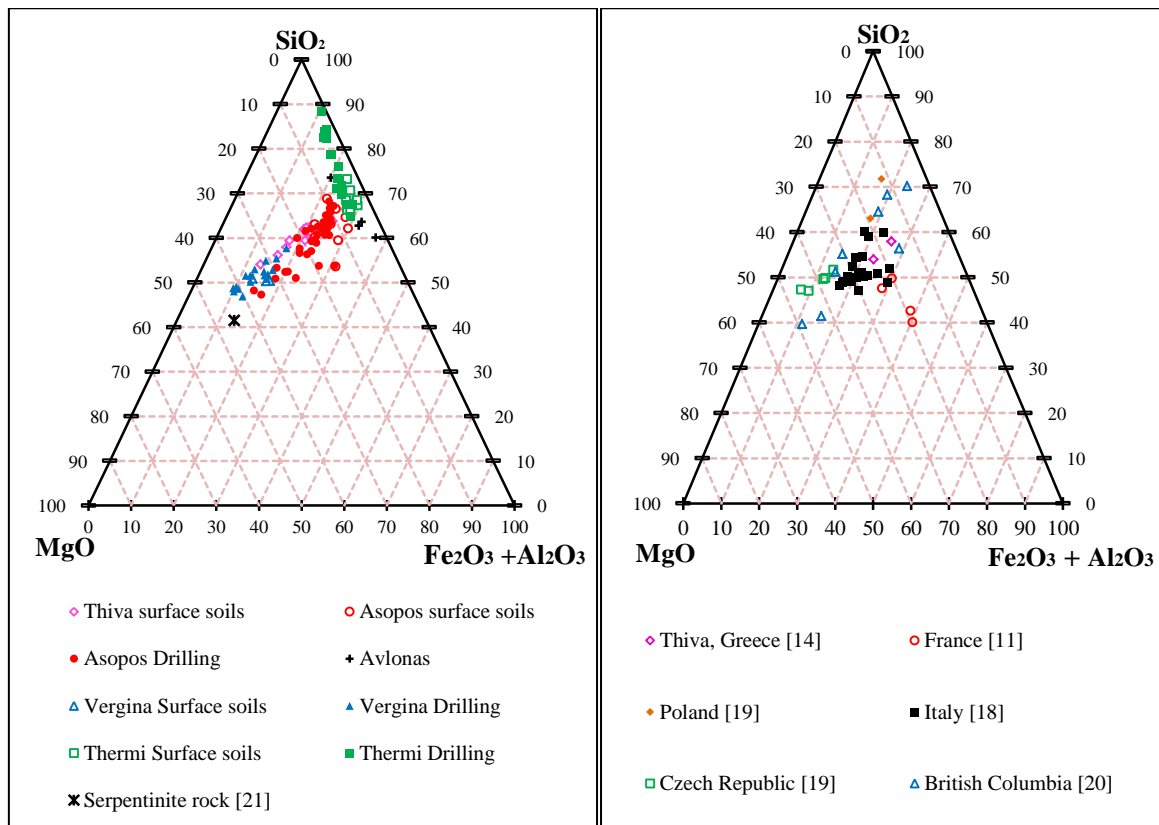
Πίνακας 21 Μέσες συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις για τα κύρια στοιχεία σε όλες τις περιοχές και στα σερπεντινικά εδάφη, υπερμαφικά πετρώματα και στα εδάφη παγκοσμίως. (SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ and CaO) (wt.%)

	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Θήβα	38.7 ± 6.3	12.2 ± 4.5	8.0 ± 1.4	5.0 ± 2.0	10.5 ± 8.1
Ασωπός	27.8 ± 10.6	7.2 ± 3.4	7.0 ± 2.6	3.7 ± 1.7	23.0 ± 10.8
Αυλώνας	37.1 ± 4.6	2.4 ± 0.7	6.7 ± 1.8	10.3 ± 2.6	12.6 ± 6.2
Βεργίνα	44.5 ± 2.2	30.3 ± 5.0	9.8 ± 1.1	2.2 ± 1.5	0.8 ± 0.3
Θέρμη	54.4 ± 8.00	2.9 ± 1.0	4.4 ± 1.5	12.0 ± 2.5	5.4 ± 2.0
Serpentine soils (14)	41.0	16.0	12.0	10.0	2.0
Ultramafic rocks (14)	41.0	35.0	6.8	3.5	1.1
Soils globally (8)	70.6	0.8	5.7	13.4	2.1

Εάν το Mg είναι το ενδεικτικό στοιχείο που περιέχουν τα υπερμαφικά εδάφη και πετρώματα οι 5 περιοχές σε φθίνουσα σειρά είναι :

1. Βεργίνα
2. Θήβα
3. Ασωπός
4. Αυλώνας, Θέρμη

Επιπλέον, το γεωλογικό υπόβαθρο σε εδάφη και πετρώματα διερευνήθηκε μέσω των τριγωνικών διαγραμμάτων. Στην Εικόνα 17 παρουσιάζονται τα τριγωνικά διαγράμματα τόσο για τα εδαφικά δείγματα όλων των περιοχών όσο και για τα δεδομένα από την βιβλιογραφία (33), (34), (35), (36). Τα τριγωνικά διαγράμματα δείχνουν την σχετική συνεισφορά των κύριων στοιχείων αφού δίνουν τον λόγο μεταξύ των οξειδίων των Si, Mg, Fe, Al, τα οποία καθορίζουν τον τύπο του εδάφους και του πετρώματος.



Εικόνα 17. Τριγωνικά διαγράμματα για όλα τα εδαφικά (α) και από δεδομένα μελετών με υπερμαφικά εδάφη (β).

Σε όλες τις περιοχές το ποσοστό του πυριτίου, SiO₂ δεν έχει ιδιαίτερη διακύμανση εκτός από την Θέρμη και τον Αυλώνα με το μεγαλύτερο ποσοστό SiO₂ σε σχέση με το ποσοστό του MgO. Ο Αυλώνας και η Θέρμη έχουν το λιγότερο ποσοστό MgO ενώ η Θήβα και η Βεργίνα έχουν υψηλότερο MgO και λιγότερο Fe₂O₃ και Al₂O₃.

- Τα εδαφικά δείγματα της Βεργίνας βρίσκονται κοντά στο σημείο του σερπεντινιτικού πετρώματος (37), το οποίο συμφωνεί με τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που παρατηρήθηκαν στην περιοχή.

- Η πλειοψηφία των δειγμάτων του Ασωπού και ειδικότερα τα επιφανειακά δείγματα έχουν λιγότερο MgO και περισσότερο SiO₂, Fe₂O₃ και Al₂O₃, κάτι το οποίο είναι σύνηθες φαινόμενο στους αποσαθρωμένους εδαφικούς ορίζοντες σε σχέση με το μητρικό πέτρωμα των υπερμαφικών. (37), (30), (16), (34).
- Τα εδαφικά δείγματα της Θήβας έχουν την ίδια σύνθεση με τα εδάφη από παρόμοιες μελέτες που έχουν γίνει στην περιοχή (30), οι οποίες έδειξαν ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις του Ni και Cr οφείλονται στην μεταφορά του διαβρωμένου μητρικού πετρώματος από υψηλότερες πηγές υπερμαφικών.
- Επιπλέον, η Θέρμη και ο Αυλώνας βρίσκονται πιο κοντά σε εδαφικά δείγματα με μεγαλύτερο βαθμό σερπεντινίωσης τα οποία μελετήθηκαν από τους Bulmer and Lavkulich στην περιοχή British Columbia (36). Συμπερασματικά, μικρότερες συγκεντρώσεις MgO με μια μικρή αύξηση σε Fe₂O₃ και Al₂O₃ υποδεικνύουν είτε ένα μεγαλύτερο βαθμό διάβρωσης του υπερμαφικού πετρώματος είτε κάποιο άλλο γεωλογικό background. Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων, η Θέρμη έχει μία μη οφιολιθική προέλευση ενώ ο Αυλώνας υφίσταται ένα μεγαλύτερο βαθμό διάβρωσης του οφιολιθικού μητρικού πετρώματος.

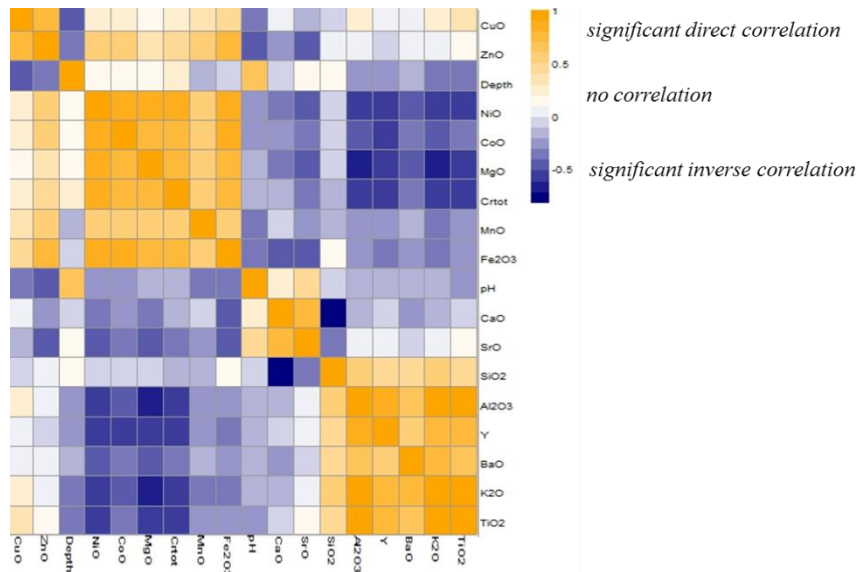
Στατιστική Ανάλυση

Τα εδαφικά δείγματα όλων των περιοχών εισήχθησαν στην στατιστική ανάλυση, και συγκεκριμένα υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης Pearson's καθώς και εφαρμόστηκε η R-mode Factor Analysis με σκοπό να διερευνηθούν οι σχέσεις μεταξύ των στοιχείων που μπορεί να σχετίζονται με το γεωχημικό background. Η πολυμεταβλητή ανάλυση και ιδιαίτερα η Factor Analysis έχει εφαρμοστεί σε πολλές μελέτες για την επεξεργασία γεωχημικών δεδομένων (27), (38), (39), (40) αφού διερευνά και εξετάζει κοινές τάσεις και συνεπώς κοινούς παράγοντες μέσα σε ένα σύνολο μεταβλητών με σκοπό να μειώσει την διαστατικότητα, να συγκρίνει μεταβλητές με διαφορετικές μονάδες και να εξηγήσει συσχετίσεις ανάμεσα στα δεδομένα. (19)

Η κατανομή των δεδομένων έχει θετικό συντελεστή ασυμμετρίας και συνεπώς τα δεδομένα μπορούν να κανονικοποιηθούν (με μέση τιμή ίση με το μηδέν και τυπική απόκλιση ίση με 1), κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την εφαρμογή της Factor analysis καθώς είναι μία ευαίσθητη μέθοδος σε δεδομένα που δεν ακολουθούν κανονική κατανομή και μπορεί να τελέσει σε μεροληπτικά αποτελέσματα (biased results) (27).

Συσχετίσεις ανάμεσα στα δεδομένα (Pearson's Correlation Factors)

Για να εξεταστεί η πηγή των μετάλλων στα εδάφη, υπολογίστηκαν οι συσχετίσεις μεταξύ κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων (major and trace elements) συμπεριλαμβάνοντας το pH και το βάθος ως επιπρόσθετοι παράμετροι (Εικόνα 18). Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις σημειώνονται με πιο έντονα γράμματα.



Εικόνα 18. Γραφική αναπαράσταση των συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) ανάμεσα σε pH, βάθος, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Παρατηρούμε ότι τα στοιχεία Cr, Mg, Ni και Fe εμφανίζουν πολύ καλές συσχετίσεις (Mg-Ni 0.8, Mg-Cr 0.7, Mg-Fe 0.6) και συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες σε σερπεντινιτικά εδάφη (40), (39). Η συσχέτιση ανάμεσα στο Mn και στο Co που συνήθως εμφανίζεται και έχει παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες (40) εδώ είναι σημαντικά μικρότερη ($R=0.3-0.4$), υποδεικνύοντας ότι τα στοιχεία αυτά δεν είναι αποκλειστικά συνδεδεμένα με τον υπερμαφικό γεωλογικό background. Ακόμα ένα γκρουπ θετικά συσχετισμένων στοιχείων είναι τα Al, Si, K, Ba και Y, τα οποία είναι επίσης αντίθετα συσχετισμένα με το Mg και τα υπόλοιπα στοιχεία. Αυτό δείχνει την ύπαρξη ενός διαφορετικού γεωλογικού υποβάθρου, πιθανώς αυτό των αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα της μελέτης του Prokisch et al. (41), το Y δεν συσχετίζεται με το Cr ούτε με τα υπόλοιπα στοιχεία που σχετίζονται με τα οφιολιθικά ορυκτά και συνεπώς δεν μπορεί να θεωρηθεί δείκτης γηγενούς μη ανθρωπογενούς προέλευσης του Cr.

Factor Analysis

Από την επεξεργασία των δεδομένων μέσω της Factor Analysis προέκυψαν 3 παράγοντες οι οποίοι εξηγούν το 72% της συνολικής διακύμανσης στο σετ των δεδομένων. Οι φορτίσεις των 3 παραγόντων και το ποσοστό της διακύμανσης της κάθε μεταβλητής το οποίο εξηγείται μέσω της ανάλυσης (communalities) (38) δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 22). Οι σημαντικότερες φορτίσεις για τον κάθε παράγοντα εμφανίζονται με πιο έντονη γραμματοσειρά.

Πίνακας 22. Φορτίσεις των 3 παραγόντων για την κάθε μεταβλητή και communalities

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Communalities
Depth	-0.12	0.40	-0.74	0.72
pH	-0.21	-0.24	-0.72	0.62
MgO	-0.49	0.78	-0.03	0.84

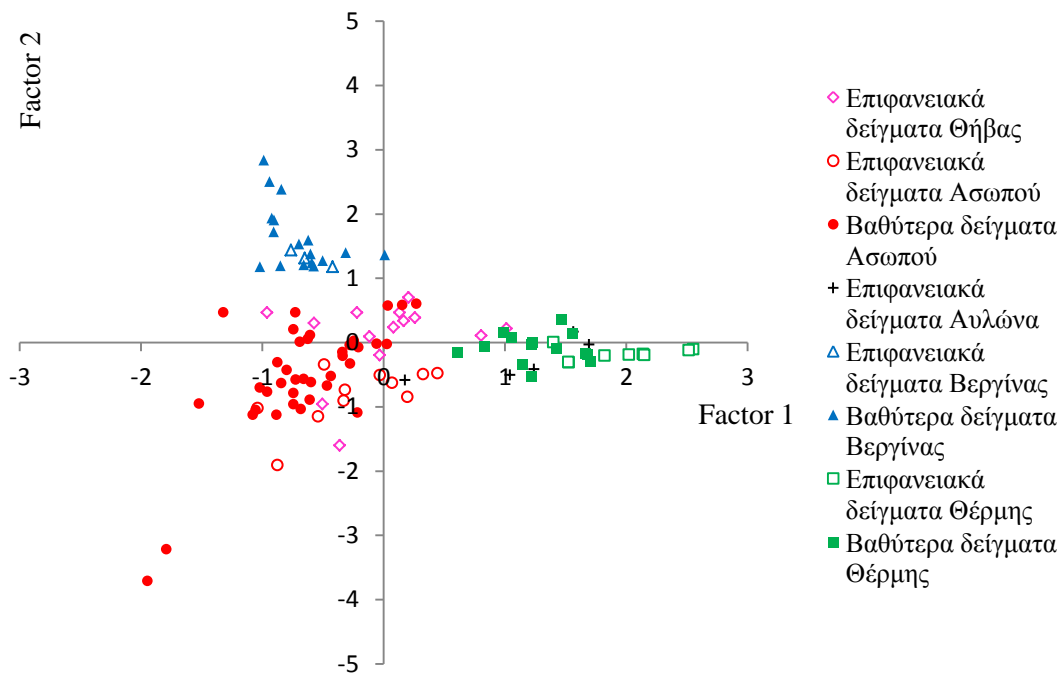
Al₂O₃	0.97	-0.11	0.02	0.94
SiO₂	0.66	0.61	-0.25	0.87
K₂O	0.97	-0.09	0.00	0.95
CaO	-0.46	-0.85	0.00	0.94
TiO₂	0.87	-0.19	0.28	0.88
MnO	-0.30	0.24	0.46	0.36
Fe₂O₃	-0.31	0.68	0.51	0.81
NiO	-0.62	0.66	0.26	0.88
CuO	0.03	-0.08	0.65	0.43
ZnO	0.03	0.29	0.72	0.61
SrO	-0.16	-0.80	-0.26	0.72
BaO	0.77	-0.01	0.03	0.60
CoO	-0.27	0.46	0.00	0.29
Y	0.88	-0.11	0.05	0.80
Cr	-0.47	0.65	0.00	0.64
% of Variance	32.50	23.87	15.34	
Cumulative %	32.50	56.37	71.71	

Ο πρώτος παράγοντας, ο οποίος εξηγεί το 33% της διακύμανσης κυριαρχείται από τα στοιχεία Al, Si, K, Ti, Ba, Y με θετικές φορτίσεις και από τα Mg, Ca, Ni, Cr, με αρνητικές. Ο παράγοντας αυτός απεικονίζει την παρουσία των αργιλοπυριτικών ορυκτών το οποίο συνοδεύει την περιορισμένη παρουσία των στοιχείων (Mg, Ni, Cr) που σχετίζονται με τα υπερβασικά πετρώματα.

Ο δεύτερος παράγοντας, ο οποίος εξηγεί το 24% της συνολικής διακύμανσης περιλαμβάνει τα Mg, Si, Fe, Ni, Co και Cr με θετικές φορτίσεις, ενώ το Ca και Sr έχουν αρνητικές φορτίσεις. Ο παράγοντας αυτός απεικονίζει την επιρροή των οφιολιθικών και των πυριτικών ορυκτών στα εδάφη, η οποία κυριαρχείται από έντονη απουσία των ασβεστολιθικών πετρωμάτων.

Ο τρίτος παράγοντας επηρεάζεται θετικά από τα στοιχεία Cu, Zn, Fe και Mn, με αρνητικές φορτίσεις για το βάθος και το pH και εξηγεί ένα μικρότερο ποσοστό της (15%). Ο παράγοντας αυτός έχει δεχθεί πολλές ερμηνείες από πολλές μελέτες με την πλειοψηφία να ισχυρίζεται ότι η παρουσία του Cu και του Zn σχετίζεται είτε με βιομηχανική ρύπανση (industrial pollution) είτε με την χρήση φωσφορικών λιπασμάτων (phosphate fertilizers, sewage sludge and pesticides in agriculture) (7). Δεδομένου ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις του Cu και του Zn είναι σχετικά μικρές (στα βαθύτερα εδαφικά δείγματα μπορεί να φτάσει τα 50 mg/Kg και 100 mg/kg αντίστοιχα και στα επιφανειακά τα 150 mg/Kg and 240 mg/Kg) οι γεωργικές δραστηριότητες είναι η πιθανότερη πηγή της αύξησης των συγκεντρώσεων αυτών, ιδιαίτερα στα επιφανειακά εδάφη. Το βάθος και το pH είναι δύο άμεσα συσχετιζόμενες παράμετροι αφού τα βαθύτερα δείγματα εμφανίζουν μία μικρή αύξηση στο pH, κάτι το οποίο εξηγείται από το φαινόμενο της υδρόλυσης καθώς το νερό της βροχής διηθείται στο έδαφος (9).

Με βάση την ανάλυση αυτή, τα αποτελέσματα των παραγόντων μπορούν να αναπαρασταθούν σε διαγράμματα που να απεικονίζουν τα scores για το κάθε εδαφικό δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο το γεωλογικό background της κάθε περιοχής μπορεί να διερευνηθεί (Εικόνα 19,Εικόνα 20,Εικόνα 21).



Εικόνα 19. Διάγραμμα 1^{ου} και 2^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα

Διάγραμμα 1^{ου} και 2^{ου} παράγοντα

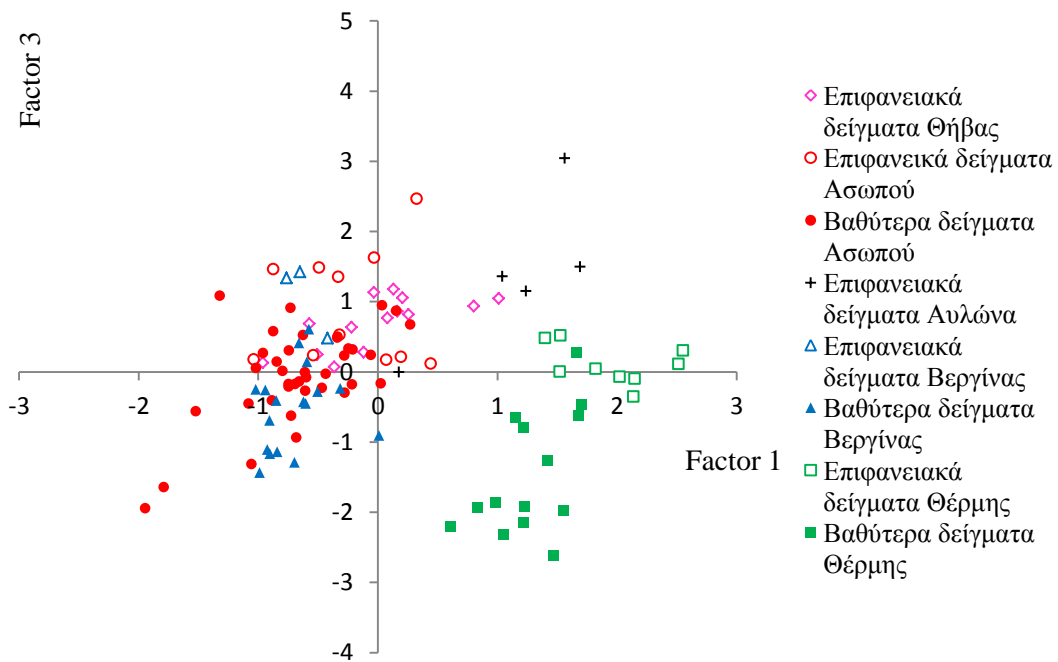
Τα δείγματα που πλοττάρουν στα θετικά του άξονα x και κοντά στο 0 του άξονα y είναι πλούσια σε αργιλοπυριτικά ορυκτά και έχουν περιορισμένη οφιολιθική (στα θετικά του y) ή ασβεστολιθική (στα αρνητικά του y) επιρροή.

Όλα τα δείγματα της Θέρμης πλοττάρουν σε αυτή την περιοχή και έχουν αρνητικές τιμές του y , υποδεικνύοντας αποκλειστικά το αργιλοπυριτικό background.

Ο Αυλώνας επίσης πλοττάρει σε αυτή την περιοχή αλλά έχει αρνητικές τιμές y δείχνοντας μία επιρροή των ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Τα δείγματα που βρίσκονται στο 3^ο τεταρτημόριο (αρνητικά και στους 2 άξονες) επηρεάζονται περισσότερο από τα ασβεστολιθικά πετρώματα. Σε αυτή την περιοχή βρίσκονται τα περισσότερα δείγματα του Ασωπού.

Το τέταρτο τεταρτημόριο (αρνητικό x , θετικό y) δείχνει μία σημαντική επιρροή των οφιολιθικών και περιλαμβάνει την πλειοψηφία των δειγμάτων της Βεργίνας, λίγα από τον Ασωπό και κάποια από την Θήβα. Αυτό δείχνει την ανάμικτη προέλευση του οφιολιθικού και κάποιον αργιλοπυριτικών. Υπάρχει ακόμα ένα μεμονωμένο στοιχείο με ισχυρή ασβεστολιθική επιρροή.

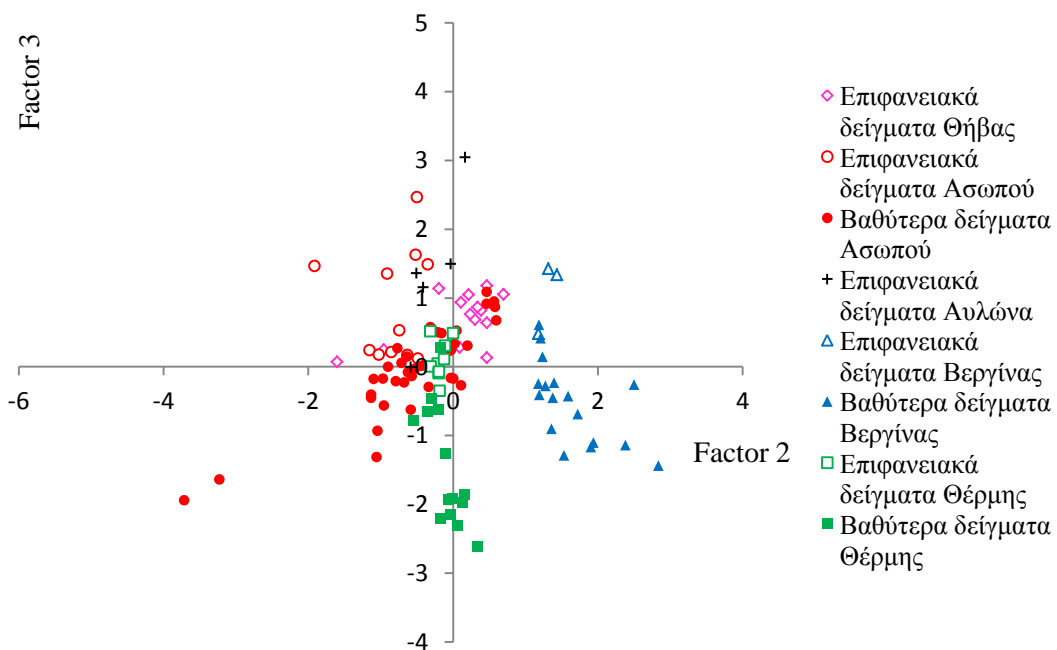
Μια γενικότερη παρατήρηση είναι ότι τα επιφανειακά εδάφη σε όλες τις περιοχές πλοττάρουν δεξιότερα των αντίστοιχων βαθύτερων δειγμάτων που σημαίνει ότι έχουν περισσότερα αργιλοπυριτικά σε σχέση με τα βαθύτερα.



Εικόνα 20. Διάγραμμα 1^{ου} και 3^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα

Διάγραμμα 1^{ου} και 3^{ου} παράγοντα

Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η επιρροή των αργιλοπυριτικών εδαφών (θετικά του άξονα χ) και των οφιολιθικών (αρνητικά του άξονα χ) συναρτήσεως του παράγοντα γεωργικής/βιομηχανικής ρύπανσης (θετικά του άξονα y). Τα δείγματα που βρίσκονται στα αρνητικά του άξονα y είτε επηρεάζονται λιγότερο από τα Cu, Zn, Fe και Mn είτε βρίσκονται πολύ βαθιά και έχουν υψηλό pH. Παρατηρούμε ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων του Ασωπού, της Θήβας και του Αυλώνα επηρεάζεται από τον 3^ο παράγοντα.



Εικόνα 21. Διάγραμμα 2^{ου} και 3^{ου} παράγοντα για κάθε εδαφικό δείγμα

Διάγραμμα 2^ο και 3^ο παράγοντα

Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η επιρροή των οφιολιθικών πετρωμάτων (θετικά του άξονα x) και των ασβεστολιθικών (αρνητικά του άξονα x) συναρτήσεων του παράγοντα γεωργικής/βιομηχανικής ρύπανσης (θετικά του άξονα y).

Εμφανίζεται ξεκάθαρα η επιρροή των οφιολιθικών στην Βεργίνα ενώ η Θέρμη φαίνεται να μην επηρεάζεται ούτε από τα οφιολιθικά ούτε από τα ασβεστολιθικά. Τα επιφανειακά δείγματα του Ασωπού έχουν ασβεστολιθική επιρροή καθώς και επίδραση ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Προέλευση Cr και Ni

Συμπερασματικά, βασιζόμενοι στην στατιστική ανάλυση και στην χημική σύνθεση των εδαφικών δειγμάτων αλλά και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περιοχή μπορούμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα σε σχέση με την προέλευση του Cr και του Ni.

- ❖ Στην Βεργίνα, όπου σημειώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά Cr και Ni, το γεωλογικό υπόβαθρο των οφιολιθικών πετρωμάτων συνάδει με τις αυξημένες τιμές των μετάλλων.
- ❖ Στον Αυλώνα, όπου σημειώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά Cr και Ni, το γεωλογικό υπόβαθρο των οφιολιθικών πετρωμάτων συνάδει με τις αυξημένες τιμές των μετάλλων.
- ❖ Στην Θήβα και στον Ασωπό, το οφιολιθικό προφίλ είναι ιδιαίτερα αποσαθρωμένο κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων γηγενούς προέλευσης.
 - Πιο συγκεκριμένα στον Αυλώνα, το γεωλογικό προφίλ έχει αναμιχθεί με τα αργιλοπυριτικά μειώνοντας έτσι τα ποσοστά μετάλλων στο έδαφος.
 - Η Θήβα ακολουθεί τον Αυλώνα με λιγότερο εμφανή την παρουσία αργιλοπυριτικών κάτι το οποίο επαληθεύει τις αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων.
 - Στον Ασωπό όπου το γεωλογικό υπόβαθρο επηρεάζεται περισσότερο από τα ασβεστολιθικά, τα επίπεδα των μετάλλων είναι περισσότερο ανθρωπογενούς προέλευσης αφού υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή.
- ❖ Τέλος, στη Θέρμη όπου οι ποσότητες Cr and Ni είναι οι χαμηλότερες, το γεωλογικό υπόβαθρο αποτελείται περισσότερο από τα αργιλοπυριτικά τα οποία έχουν μειωμένες συγκεντρώσεις μετάλλων.

5.1.2 Ανάλυση δεδομένων νερού

Τα δεδομένα από τις δειγματοληψίες του νερού στις περιοχές Ασωπός, Θήβα-Νεοχωράκι, Αυλώνα, Βεργίνα και Γερακινή εξετάστηκαν ως προς την ανεύρεση κοινών γεωχημικών χαρακτηριστικών. Η περιοχή της Θέρμης δεν εισήλθε στην ανάλυση των συνολικών δεδομένων καθότι στην περιοχή αυτή, η δειγματοληψία έγινε σε υφάλμυρο νερό και τα χαρακτηριστικά του υφάλμυρου νερού είναι διαφορετικά από αυτά των αρδευτικών και υδρευτικών γεωτρήσεων. Όσον αφορά, τα δείγματα της Γερακινής και της Βεργίνας τα δεδομένα που εισήλθαν στην ανάλυση αφορούσαν μόνο τα φιλτραρισμένα δείγματα. Σε όλες τις περιοχές που εξετάστηκαν η μέτρηση του Cr6 έγινε από την Intergeo εκτός από τον Ασωπό (δεν δίνονται πολλές τιμές) και την Αυλώνα (υπάρχει μόνο η μέτρηση του εργαστηρίου των Μεταλλειολόγων).

Συνολικά επίπεδα χρωμίου στα υπόγεια ύδατα

Η πρώτη και γενικότερη εικόνα των επίπεδων χρωμίου σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας 23).

Η μέση τιμή του ολικού χρωμίου (674,70ppb) και του εξασθενούς (606,89ppb) αντίστοιχα παρουσιάζονται αρκετά υψηλές αλλά αυτό οφείλεται σε κάποια μεμονωμένα δείγματα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται στους πίνακες των ποσοστημορίων, των εξωκείμενων τιμών και στα ιστογράμματα (Πίνακας 23 Εικόνα 22, Εικόνα 23).

Πίνακας 23 . Στατιστικά χαρακτηριστικά συγκεντρώσεων ολικού (Crtot) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου

Crtot	Mean		674,70
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound	364,69
		Upper Bound	984,72
	Median		28,00
	Variance		3892325
	Std. Deviation		1973
	Minimum		0,05
	Maximum		11620,00
	Range		11619,95
	Interquartile Range		123,68
	Skewness		3,86
	Kurtosis		15,12
	Cr6	Mean	
95% Confidence Interval for Mean		Lower Bound	335,94
		Upper Bound	877,85
Median		22,97	
Variance		2973342,86	
Std. Deviation		1724,34	
Minimum		0,50	
Maximum		10103,00	
Range		10102,50	
Interquartile Range		98,75	
Skewness		3,70	
Kurtosis		13,93	

Πίνακας 24. Εξωκείμενες τιμές συγκεντρώσεων ολικού (Crtot) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου στα υπόγεια ύδατα

Extreme Values				
		Case Number	Value	
Crtot	Highest	1	53	11620
		2	54	11190
		3	19	8680
		4	55	8490
		5	20	8240
	Lowest	1	184	0,05
		2	183	0,05
		3	182	0,05
		4	181	0,05
		5	180	0,05
Cr6	Highest	1	54	10103
		2	53	9450
		3	20	7270
		4	70	7190
		5	55	7127
	Lowest	1	159	0,50
		2	156	0,50
		3	150	0,50
		4	142	0,50
		5	139	0,50

Αντίστοιχα και τα διαστήματα εμπιστοσύνης αναφέρονται στην μέση τιμή του δείγματος καθότι είναι ένα διάστημα πραγματικών αριθμών που περιέχει την πραγματική τιμή της μέσης τιμής μ με πιθανότητα 0,95. Αυτό είναι ισοδύναμο με το να βρεθούν δύο τιμές XL και XU τέτοιες ώστε $P(XL \leq \mu \leq XU) = 0,95$.

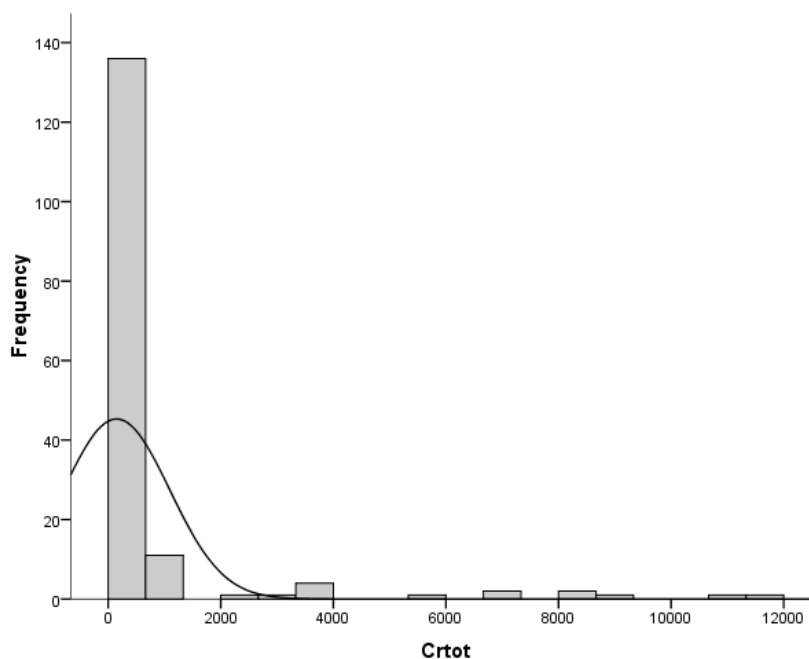
Αν και τις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η μέση τιμή σαν μέτρο κεντρικής τάσης, καθώς δίνει την πιο αντιπροσωπευτική εικόνα για ένα σύνολο δεδομένων, στην περίπτωση όπου οι μεταβλητές έχουν μεγάλη διακύμανση συνίσταται η εξέταση της τιμής της διαμέσου καθώς και των ποσοστημορίων.

Συγκεκριμένα:

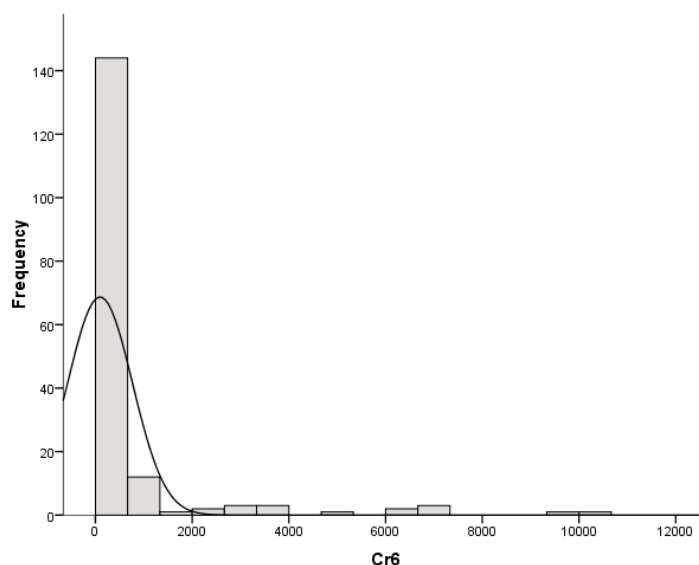
- Η διάμεσος αντιστοιχεί σε εκείνη την τιμή για την οποία το 50% των παρατηρήσεων έχει τιμή ίση ή μικρότερη. Για τον υπολογισμό της διαμέσου διατάσσουμε τις παρατηρήσεις σε αύξουσα σειρά, και αν το πλήθος τους είναι περιττό επιλέγουμε τη μεσαία παρατήρηση, ενώ αν είναι άρτιο η τιμή της διαμέσου δίνεται από το ημιάθροισμα των μεσαίων παρατηρήσεων. Έτσι βλέπουμε ότι η διάμεσοι και για το Cr_{tot} (28ppb) και για το εξασθενές (Cr(VI)) (23ppb) είναι πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις και απεικονίζουν καλύτερα την πραγματική κατάσταση.
- Τα ποσοστημόρια απεικονίζουν την τιμή των διατεταγμένων δεδομένων, όπου τουλάχιστον το 100 p% αυτών των δεδομένων είναι κάτω από αυτήν την τιμή και το 100 (1-p)% είναι τουλάχιστον πάνω από αυτήν την τιμή.

Πίνακας 25. Ποσοστημόρια συγκεντρώσεων ολικού (Cr_{tot}) και εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου στα υπόγεια ύδατα

	Percentiles						
	5	10	25	50	75	90	95
Cr_{tot}	0,50	2,93	6,60	28,00	130,27	1180,00	5611,50
Cr6	0,50	0,50	3,00	22,97	101,75	1264,50	5117,55



Εικόνα 22. Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (Cr_{tot}) (ppb)



Εικόνα 23. Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr6) (ppb)

Πίνακες Συσχετίσεων

Κατά την ανάλυση, εντοπίστηκαν οι εξωκείμενες τιμές και εξετάσαμε την επίδρασή τους στα αποτελέσματα. Οι εξωκείμενες αυτές τιμές έχουν προέλθει είτε από κάποιο λάθος κατά την δειγματοληψία είτε από λάθος κατά την ψηφιοποίηση των δεδομένων. Οι τιμές που ήταν λανθασμένες αφαιρέθηκαν ενώ οι υπόλοιπες στις οποίες δεν εντοπίστηκε κάποιο λάθος παρέμειναν ως έχουν. Η επίδρασή των εξωκείμενων αυτών τιμών ήταν πολύ μικρή συνεπώς κρατήσαμε τα συνολικά δεδομένα.

Οι μεταβλητές στις οποίες έλειπαν τιμές πάνω του 30% του συνολικού δείγματος εξαιρέθηκαν από την ανάλυση και συνεπώς η ανάλυση των συνολικών δεδομένων νερού περιέχει τις εξής μεταβλητές: pH, EC, DO, Cl, HCO₃, SO₄, NO₃, Na, K, Ca, Mg, Zn, Si, Cr_{tot}, Cr₆, Ni.

Οι πίνακες συσχετίσεων R περιέχουν τους συντελεστές συσχέτισης Pearson για κάθε ζευγάρι μεταβλητών. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι:

- Ο συντελεστής συσχέτισης του Pearson μετράει μόνο γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στις μεταβλητές και επομένως δεν μπορεί να μας δώσει πληροφορία για άλλης μορφής συσχέτιση.
- Υπάρχουν και άλλοι συντελεστές συσχέτισης στην βιβλιογραφία που μετρούν άλλης μορφής συσχέτιση π.χ. ο Spearman που είναι κατάλληλος για κάθε μορφή μονότονης συσχέτισης. Ο συντελεστής συσχέτισης του Pearson είναι κατάλληλος μόνο για ζεύγη ποσοτικών μεταβλητών.
- Η τιμή πρακτικής σημαντικότητας είναι συνήθως 0,70 αλλά στην δική μας περίπτωση όπου πρόκειται για δεδομένα με αρκετά μεγάλη στατιστική αβεβαιότητα λόγω των πολλών παραμέτρων και συνθηκών που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της

δειγματοληψίας, το επίπεδο σημαντικότητας ορίζεται κάθε φορά από το πρόγραμμα, ανάλογα με το πλήθος του δείγματος.

Οι τιμές που βρίσκονται κάτω από το όριο ανίχνευσης (LOD) δεν λήφθηκαν υπ' όψιν και αφαιρέθηκαν από τον υπολογισμό των συσχετίσεων για τον λόγο ότι έδιναν μία στρεβλή εικόνα για την σχέση ανάμεσα στις μεταβλητές.

Κατά την ανάλυση των δεδομένων εξετάστηκαν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί υποσυνόλων (συνολικά δεδομένα, συνολικά δεδομένα χωρίς να λάβουμε υπ' όψιν τις δειγματοληψίες στα σκάμματα και στον αγωγό του Μαΐλη, συνολικά δεδομένα χωρίς να λάβουμε υπ' όψιν τις δειγματοληψίες στα σκάμματα, στον αγωγό του Μαΐλη και στην Θήβα καθώς και για κάθε περιοχή μεμονωμένα) αλλά θεωρούμε πιο αντιπροσωπευτικό σύνολο δεδομένων αυτό των συνολικών δεδομένων μόνο του υπόγειου νερού και βγάζοντας εκτός δειγματοληψίες σε επιφανειακά νερά και σε σκάμματα του αγωγού Μαΐλη (σύνολο δεδομένων 104 δείγματα υπόγειου νερού)

Ο πίνακας των συσχετίσεων των στοιχείων υπόγειου νερού είναι ο παρακάτω:

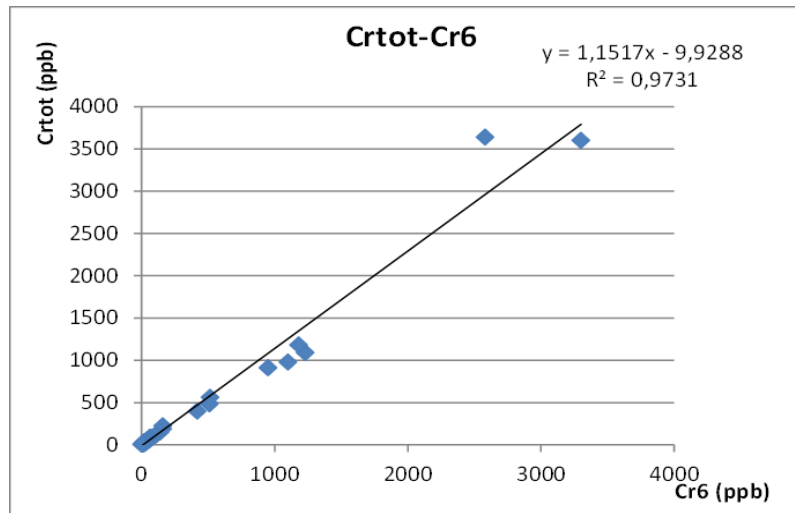
Πίνακας 26. Συσχετίσεις ανάμεσα στα στοιχεία νερού υπόγειων υδάτων

cor/cov	pH	EC	DO	Cl	HCO3	SO4	NO3	Na	K	Ca	Mg	Zn	Si	Crtot	Cr6	Ni
pH	1,00															
EC	-0,47	1,00														
DO	0,20	-0,47	1,00													
Cl	-0,24	0,86	-0,38	1,00												
HCO3	-0,09	0,25	-0,40	0,12	1,00											
SO4	0,02	0,77	-0,53	0,67	-0,11	1,00										
NO3	0,26	-0,15	0,29	-0,16	0,43	-0,21	1,00									
Na	-0,14	0,74	-0,32	0,85	-0,02	0,62	-0,22	1,00								
K	0,32	0,52	-0,02	0,79	-0,19	0,91	-0,16	0,85	1,00							
Ca	-0,46	0,38	0,15	0,14	-0,04	0,24	0,33	0,01	-0,12	1,00						
Mg	-0,43	0,57	-0,49	0,34	0,70	-0,13	0,36	0,08	-0,31	0,15	1,00					
Zn	-0,05	-0,16	-0,01	-0,14	-0,13	-0,14	0,09	-0,13	-0,13	-0,18	-0,04	1,00				
Si	-0,09	0,15	-0,09	0,07	0,24	-0,11	0,34	-0,02	-0,13	0,04	0,23	0,03	1,00			
Crtot	-0,46	0,60	-0,49	0,56	0,34	-0,11	0,12	0,28	-0,24	0,35	0,60	-0,04	0,14	1,00		
Cr6	-0,57	0,73	-0,52	0,65	0,33	-0,14	0,16	0,33	-0,34	0,49	0,68	-0,07	0,36	0,99	1,00	
Ni	-0,46	0,39	-0,53	0,25	0,64	-0,13	0,08	0,10	-0,19	0,05	0,73	0,36	0,06	0,30	0,47	1,00

Οι σημαντικότερες συσχετίσεις που προκύπτουν είναι οι εξής:

Συνολικό Χρώμιο (Crtot) - Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI))

Η σημαντικότερη συσχέτιση που εμφανίζεται είναι μεταξύ του συνολικού χρωμίου (Crtot) και του εξασθενούς (Cr(VI)), με $R=0,986 \approx 0,99$ και $R^2=0,97$ όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. (Εικόνα 24).

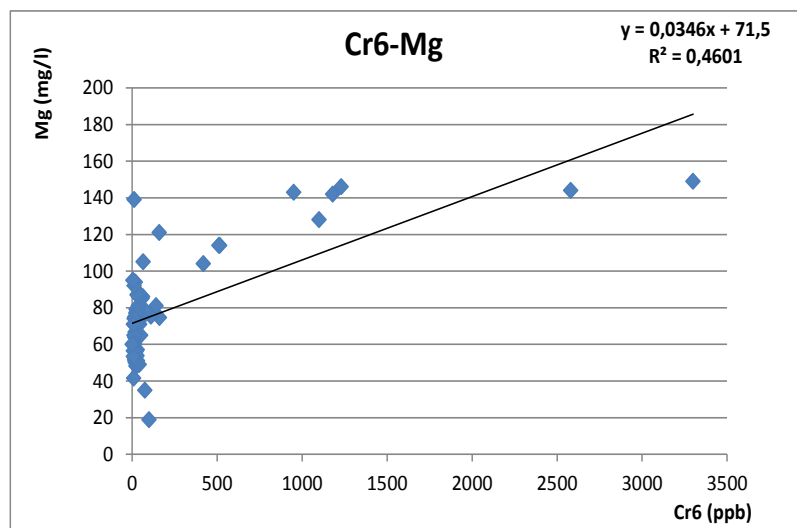


Εικόνα 24. Συσχέτιση Crtot-Cr6 στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό)

Όπως φαίνεται από την συσχέτιση του ολικού χρωμίου με το εξασθενές, το μεγαλύτερο μέρος του διαλυμένου χρωμίου στα υπόγεια ύδατα βρίσκεται υπό την μορφή εξασθενούς χρωμίου Cr6+. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες και είναι σύμφωνο με τους νόμους της θερμοδυναμικής, κατά τους οποίους τα ορυκτά που περιέχουν Cr(III) (χρωμίτης) είναι πολύ αδιάλυτα και συνεπώς η φυσική παρουσία του Cr στα υπόγεια ύδατα προϋποθέτουν την οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) και προκαλούν την απελευθέρωση του στοιχείου στην υδατική φάση. (σε επίπεδα που υπερβαίνουν τη θεωρητική διαλυτότητα των ενώσεων του Cr(III)). (42) Όπως έχει προαναφερθεί το Cr(III) οξειδώνεται παρουσία οξειδίων του μαγγανίου, MnO₂ και για τον λόγο αυτό, το Cr(VI) συχνά ανιχνεύεται ακόμα και σε βαθιά υδροφόρα στρώματα όπου επικρατούν ανοξικές συνθήκες.

Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI)) – Μαγνήσιο (Mg)

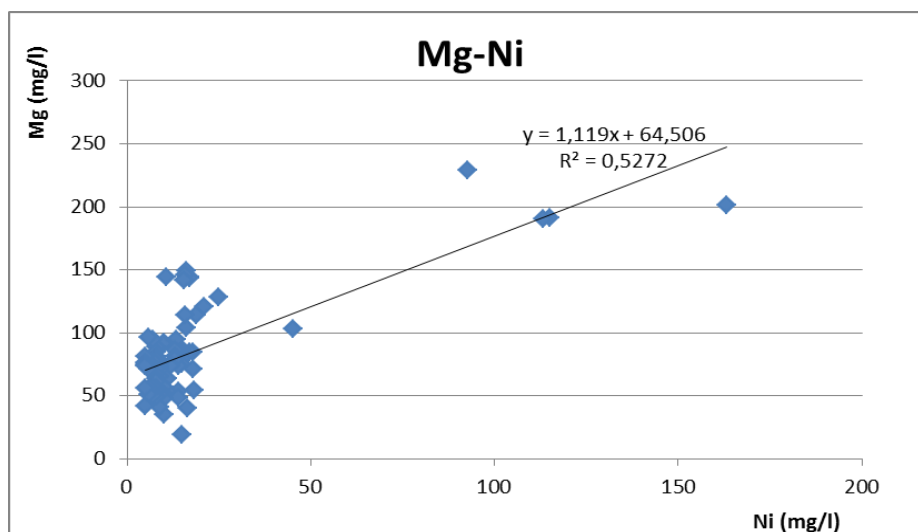
Η συσχέτιση εξασθενούς χρωμίου και μαγνησίου (Cr6-Mg ≈ 0,7) αλλά και συνολικού χρωμίου-μαγνησίου (Crtot-Mg ≈ 0,6) και όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 25) με R=0,46 είναι αρκετά σημαντική δεδομένου της ανομοιομορφίας των δεδομένων καθώς και των τρόπων δειγματοληψίας.



Εικόνα 25. Συσχετίσεις Cr6-Mg στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό)

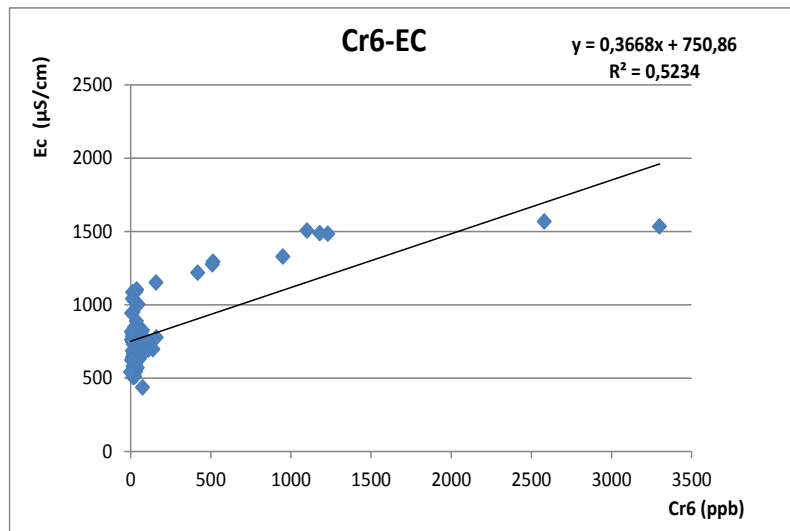
Μαγνήσιο (Mg)- Νικέλιο (Ni):

Η συσχέτιση Μαγνησίου – Νικελίου (Mg-Ni \approx 0,73) υποδηλώνει την κοινή προέλευση των δύο αυτών στοιχείων καθώς και την κοινή συμπεριφορά τους. Το μαγνήσιο εκπλύεται πολύ εύκολα από τον σερπεντίνη στους αποσαθρωμένους ορίζοντες .



Εικόνα 26. Συσχετίσεις Mg-Ni στα συνολικά δεδομένα (όπου έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού)

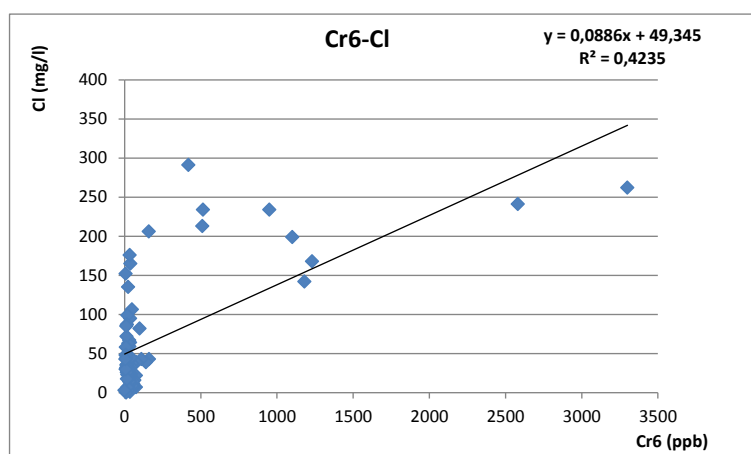
Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI)) - Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC):



Εικόνα 27. Συσχετίσεις Cr6-EC στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό)

Η συσχέτιση που προκύπτει μεταξύ του Cr(VI) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας EC, (Cr(VI)-EC \approx 0,73) εξηγείται από τις διαδικασίες ρόφησης καθώς η ιοντική ισχύς εξαρτάται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα και συνεπώς καθορίζει την ύπαρξη ιόντων στο διάλυμα. Επιπλέον, η ιοντική ισχύς του διαλύματος αποδείχτηκε ότι επηρεάζει τη ρόφηση εξαιτίας του ανταγωνισμού των κατιόντων των και των κατιόντων των αλάτων για τις αρνητικά φορτισμένες δραστικές θέσεις των στερεών.

Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI))- Χλώριο (Cl)



Εικόνα 28. Συσχετίσεις Cr6-Cl στα συνολικά δεδομένα (έχουμε αφαιρέσει τα σκάμματα και την έξοδο του αγωγού στον Ασωπό)

Εμφανίζεται συσχέτιση ανάμεσα στο εξασθενές χρώμιο και στο χλώριο (Cr(VI)- Cl \approx 0,65). Το χλώριο εξαρτάται και από την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Cl – EC \approx 0,85) το οποίο

σημαίνει ότι τα ιόντα του Cl και του Cr έχουν την ίδια τάση όσον αφορά την απελευθέρωσή τους στο διάλυμα.

Συσχετίσεις όξινων ανθρακικών αλάτων (HCO₃):

- Τα ύδατα με υψηλή συσχέτιση Mg–HCO₃ πιθανόν να παράγονται από διάλυση/αποσάθρωση σερπεντινιτών και υπερμαφικών πετρωμάτων
- Ενώ τα ύδατα με υψηλή συσχέτιση Ca–HCO₃ από την αλληλεπίδραση με πετρώματα που περιέχουν ασβέστιο (γάββρος, βασάλτες) (Fantoni et al.,2002)
- Ο Ασωπός εμφανίζει υψηλή συσχέτιση Ni - HCO₃- Mg - Co

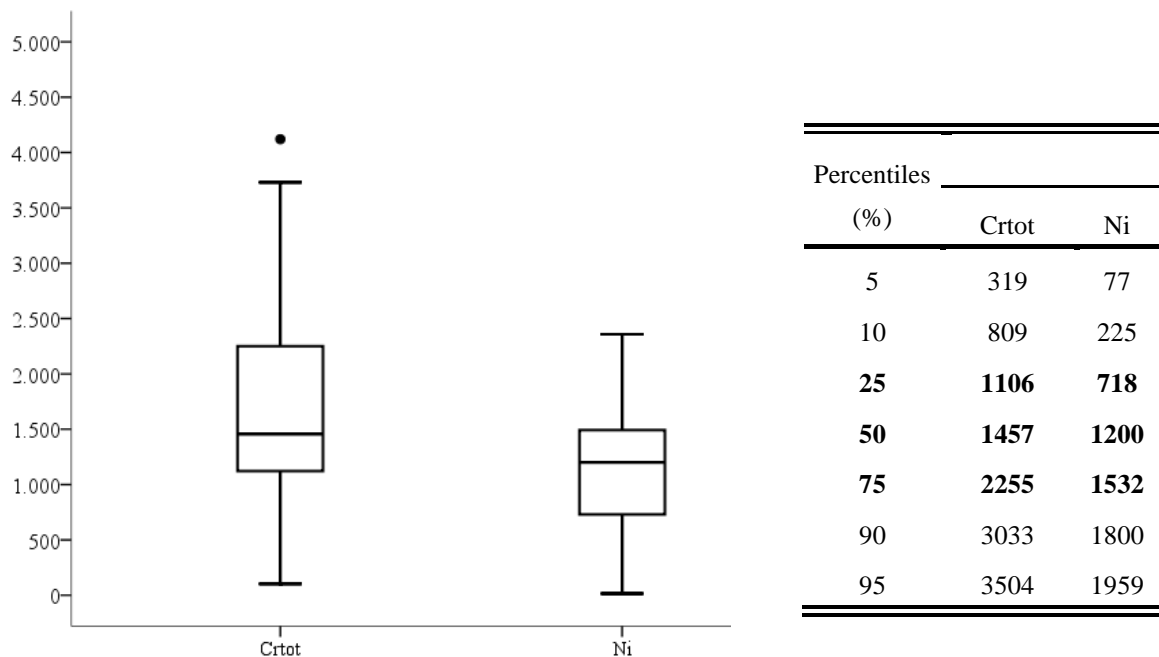
5.2 Ασωπός

5.2.1 Ανάλυση δεδομένων εδάφους

Τα εδαφικά δείγματα του Ασωπού παρουσιάζουν μία ιδιαίτερα πολύπλοκη κατάσταση καθώς επηρεάζονται ιδιαίτερα από την βιομηχανική δραστηριότητα που υπάρχει στα Οινόφυτα αλλά και από το γεωλογικό υπόβαθρο το οποίο συνεισφέρει στην συγκέντρωση των μετάλλων.

Όπως προαναφέρθηκε κατά την παραγοντική ανάλυση και σε σύγκριση με άλλες περιοχές η περιοχή του Ασωπού έχει αρκετά ασβεστολιθικά πετρώματα τα οποία συνυπάρχουν με τα οφιολιθικά.

Πιο αναλυτικά, τα επίπεδα Cr και Ni φαίνονται στα παρακάτω boxplots. (Εικόνα 29) Η διάμεσος (50% των τιμών και κάτω) έχει τιμή για το Cr ≈ 1460 mg/kg και το Ni ≈ 1200 mg/kg. Όπως βλέπουμε λίγες είναι οι πολύ υψηλές τιμές (>3000 mg/kg για το Cr >1800 mg/kg για το Ni αντίστοιχα) αφού μόλις 10% των τιμών υπερβαίνουν τις τιμές αυτές.



Εικόνα 29. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων χρωμίου Cr και νικελίου Ni (mg/kg) στα εδάφη του Ασωπού.

Συσχετίσεις ανάμεσα στα δεδομένα (Pearson's Correlation Factors)

Για να εξεταστεί η πηγή των μετάλλων στα εδάφη, υπολογίστηκαν οι συσχετίσεις μεταξύ κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων (major and trace elements) συμπεριλαμβάνοντας το pH και το βάθος ως επιπρόσθετοι παράμετροι. Ο πίνακας των συσχετίσεων βρίσκεται στο παράρτημα Α.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συσχετίσεων έχουμε:

- Συσχέτιση Cr – Ni - Fe –Co (Cr –Ni $\approx 0,54$, Cr-Fe $\approx 0,6$, Co – Fe $\approx 0,9$, Cr-Co $\approx 0,66$)
- Ni-Mg $\approx 0,6$
- Ti – Al – Si – K ($\approx 0,8 - 0,9$)
- Ca – Sr $\approx 0,75$

Διερεύνηση μεταβολής στοιχείων με το βάθος

Από την παραγοντική ανάλυση προέκυψε ότι η τα επιφανειακά δείγματα έχουν λιγότερο MgO και περισσότερο SiO₂, Fe₂O₃ και Al₂O₃, κάτι το οποίο είναι σύνηθες φαινόμενο στους αποσαθρωμένους εδαφικούς ορίζοντες σε σχέση με το μητρικό πέτρωμα των υπερμαφικών. Για τον λόγο αυτό και καθώς οι συσχετίσεις του Pearson εξετάζουν μόνο την γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στα δεδομένα, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία των non - parametric t-tests.

Συγκεκριμένα εξετάσαμε την επίδραση του βάθους στην μεταβολή των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων του εδάφους. Τα εδαφικά δείγματα χωρίστηκαν ανάλογα με το βάθος τους σε 3 κατηγορίες.

- *Depth < 10m*
- *10m < Depth < 25m*
- *Depth > 25m*

Η διαδικασία των t-test παρουσιάζεται παρακάτω για ένα από τα στοιχεία (Cr_{tot})

Αρχικώς κάνουμε το F-test for Variances:

Πίνακας 27. Αποτελέσματα F-test για την διακύμανση των δύο δειγμάτων

F-Test Two-Sample for Variances		
	<i>Depth<10m</i>	<i>10<Depth<25</i>
Mean	1733,91	1647,13
Variance	902091,22	764478,05
Observations	21	21
df	20	20
F	1,18	
P(F<=f) one-tail	0,35	
F Critical one-tail	2,12	

Από τα αποτελέσματα του F-test βλέπουμε ότι

$F < F_{crit}$ και $p > \alpha = 0,05 \rightarrow$ συμπεραίνουμε ότι οι διακυμάνσεις είναι στατιστικά ίδιες και για τα δύο δείγματα.

Έπειτα κάνουμε το t-test για ίδιες διακυμάνσεις μεταξύ των δειγμάτων

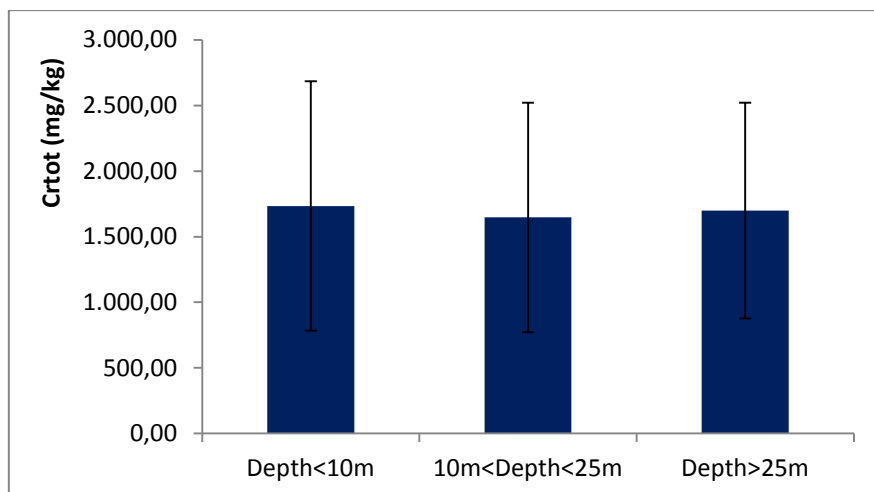
Πίνακας 28. Αποτελέσματα t-test για την διακύμανση των δύο δειγμάτων

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances		
	Depth<10m	10<Depth<25
Mean	1733,91	1647,13
Variance	902091,22	764478,05
Observations	21	21
Pooled Variance	833284,63	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	40	
t Stat	0,30	
P(T<=t) one-tail	0,37	
t Critical one-tail	1,68	
P(T<=t) two-tail	0,75	
t Critical two-tail	2,02	

Από τα αποτελέσματα του t-test βλέπουμε ότι

$t < t_{crit}$ και $p > \alpha = 0,05 \rightarrow$ συμπεραίνουμε ότι οι μέσες τιμές είναι στατιστικά ίδιες και για τα δύο δείγματα.

Αντίστοιχα ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τα δείγματα $10m < Depth < 25m$ και $Depth > 25m$. Τέλος, απεικονίζουμε τις μέσες τιμές των 3 δειγμάτων μαζί με την τυπική απόκλιση του κάθε δείγματος. (Εικόνα 30)

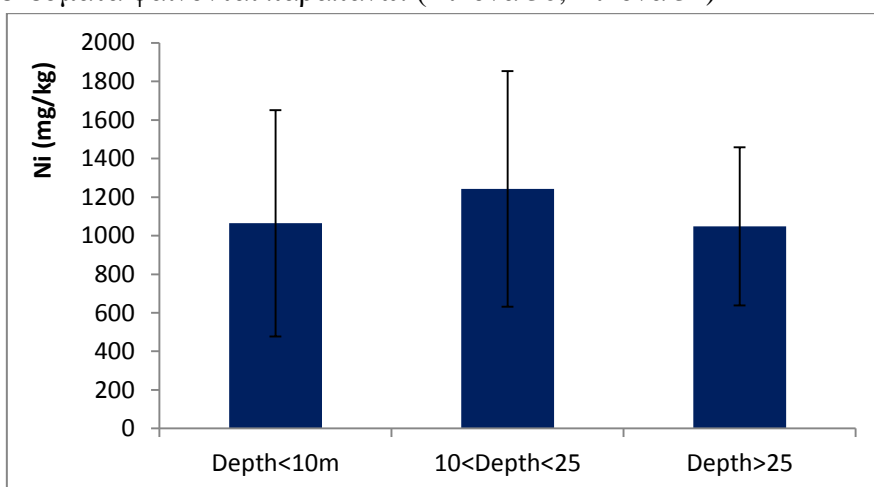


Εικόνα 30. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης χρωμίου Crtot για καθένα από τα 3 δείγματα.

Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να εξετάσουμε αν οι μεταβολές που βλέπουμε στην μέση τιμή αντιστοιχούν σε ουσιαστική μεταβολή της παραμέτρου σε όλο το δείγμα.

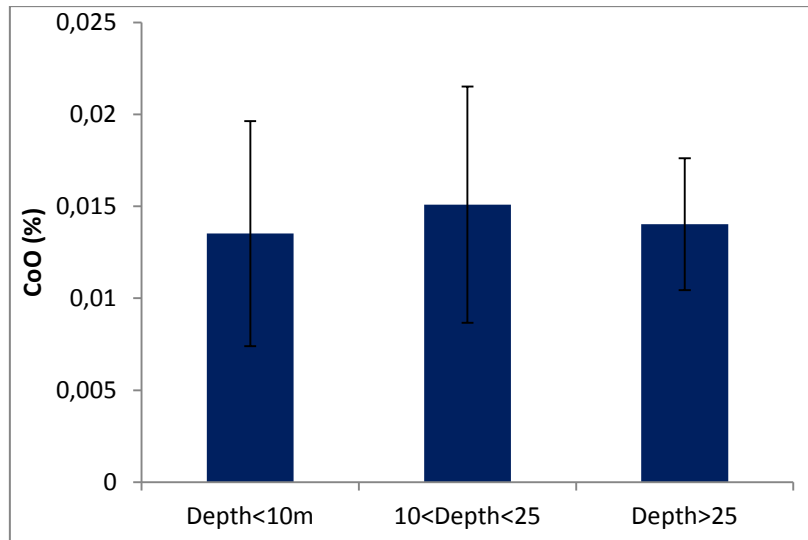
Συμπερασματικά έχουμε:

- Το ολικό χρώμιο και το νικέλιο δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος. Τα αποτελέσματα φαίνονται παραπάνω. (Εικόνα 30, Εικόνα 31)



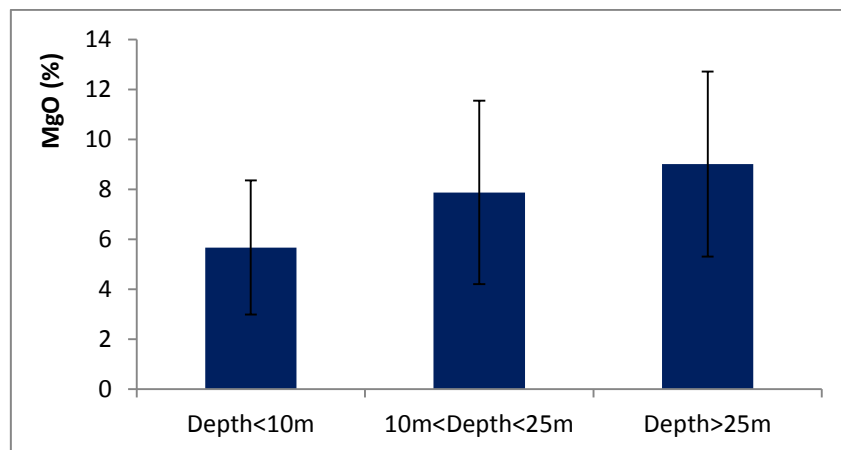
Εικόνα 31. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Νικελίου για καθένα από τα 3 δείγματα.

- Το κοβάλτιο δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. (Εικόνα 32)



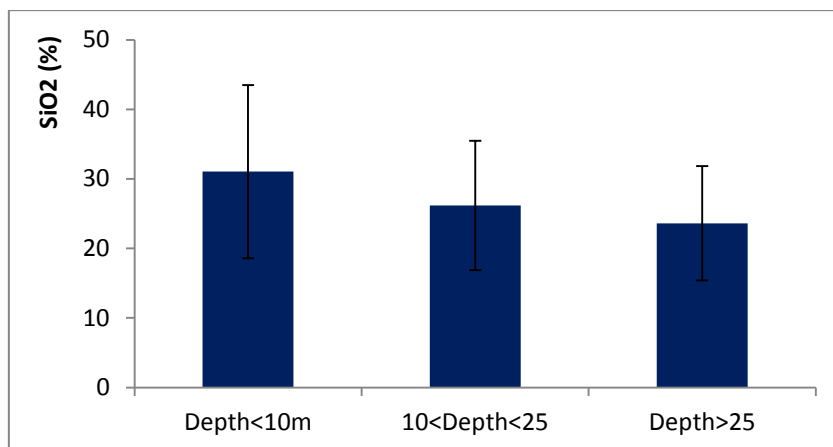
Εικόνα 32. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού MgO για καθένα από τα 3 δείγματα

- Το μαγνήσιο μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος μόνο στα 10m. Από εκεί και μετά θεωρείται σταθερό. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 33)



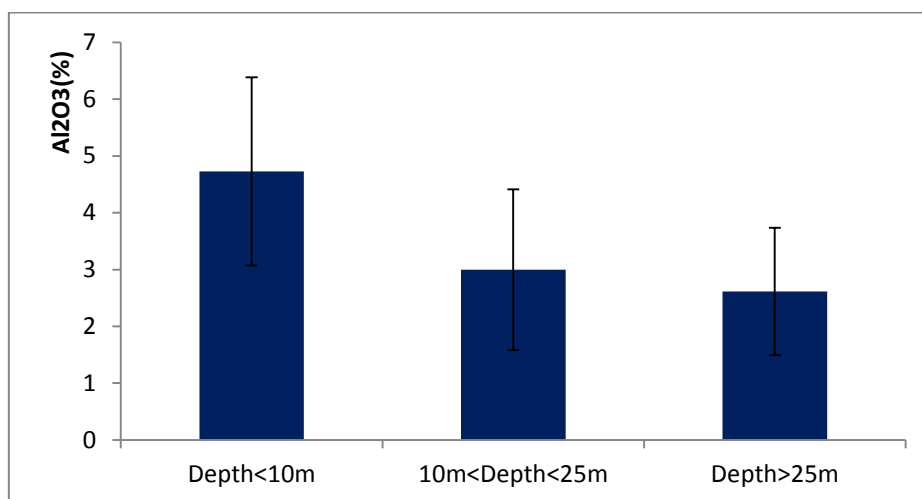
Εικόνα 33. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού MgO για καθένα από τα 3 δείγματα

- Το πυρίτιο SiO₂ δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. (Εικόνα 34)



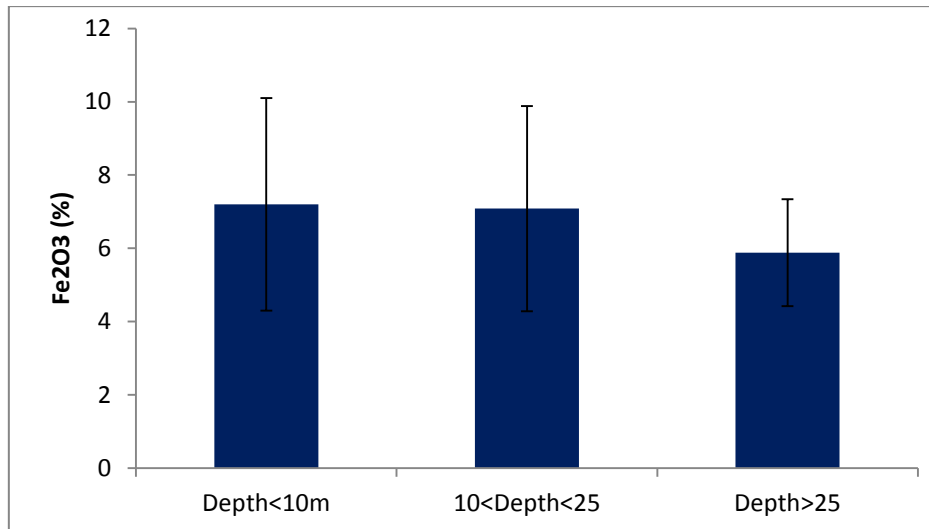
Εικόνα 34. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού SiO₂ για καθένα από τα 3 δείγματα

- Το Αργίλιο Al₂O₃ μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος μόνο στα 10m. Από εκεί και μετά θεωρείται σταθερό. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. (Εικόνα 35)



Εικόνα 35. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού Al₂O₃ για καθένα από τα 3 δείγματα

- Το πυρίτιο SiO₂ δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το βάθος. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω. (Εικόνα 36)



Εικόνα 36. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση ποσοστού Fe₂O₃ για καθένα από τα 3 δείγματα

Σε όλο το εδαφικό στρώμα η σύσταση του εδάφους διατηρείται σταθερή με σταθερές συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου. Το MgO αυξάνεται με το βάθος (λιγότερο μαγνήσιο στα επιφανειακά εδάφη) ενώ το Al₂O₃ μειώνεται με το βάθος (περισσότερο αργίλιο στα επιφανειακά εδάφη).

5.2.2 Ανάλυση δεδομένων νερού

Μπορούμε να διαχωρήσουμε τις αναλύσεις των δειγμάτων νερού σε βιομηχανικές, οι οποίες περιλαμβάνουν δειγματοληψίες σε σκάμματα, σε υφιστάμενες γεωτρήσεις εντός βιομηχανίας και σε αποχετευτικούς αγωγούς, και σε αυτές των διερευνητικών γεωτρήσεων.

Βιομηχανικές δειγματοληψίες

Από τις συνολικές δειγματοληψίες εδώ εξετάζουμε:

- τις 3 αναλύσεις δειγμάτων νερού έγιναν σε υφιστάμενες γεωτρήσεις.
- τις 5 αναλύσεις δειγμάτων νερού έγιναν στις εξόδους του αγωγού (ΜΑΙ)
- τις 6 αναλύσεις δειγμάτων σε υφιστάμενα σκάμματα (ΣΚΑ)

Από τον πίνακα συσχετίσεων (Πίνακας 29) έχουμε

Πίνακας 29. Συσχετίσεις δειγμάτων νερού σε σκάμματα και υφιστάμενες γεωτρήσεις

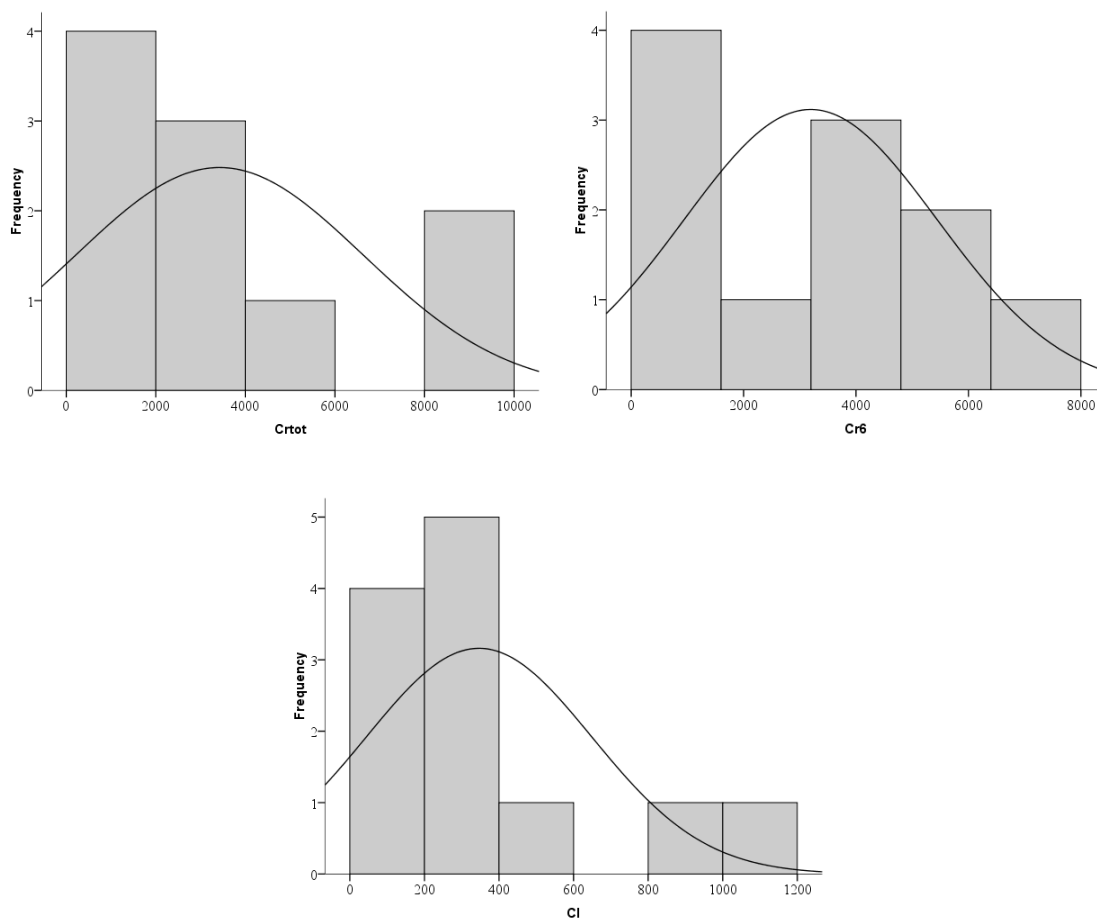
cor/cov	pH	EC	Cl-	HCO ₃ ⁻	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si	Crtot	Cr6+	Ni
pH	1,00											
EC	-0,06	1,00										
Cl-	-0,08	0,76	1,00									
HCO ₃ ⁻	0,02	0,05	-0,06	1,00								
Na+	-0,17	0,69	0,54	0,55	1,00							
K+	-0,11	-0,47	-0,41	-0,25	-0,47	1,00						
Ca ²⁺	0,31	0,58	0,67	-0,18	0,28	-0,50	1,00					

Mg²⁺	-0,07	0,88	0,75	0,27	0,84	-0,61	0,67	1,00				
Si	0,31	0,10	0,36	0,13	0,25	-0,04	0,72	0,36	1,00			
Crtot	-0,09	0,80	0,89	-0,14	0,41	-0,46	0,41	0,77	0,09	1,00		
Cr⁶⁺	0,04	0,70	0,88	-0,12	0,33	-0,44	0,48	0,70	0,25	0,98	1,00	
Ni	-0,64	0,08	0,25	-0,48	-0,20	-0,53	-0,01	0,04	-0,47	0,48	0,43	1,00

- Πολύ υψηλές συσχετίσεις Crtot- Cr₆ \approx 0,9
- Πολύ υψηλές συσχετίσεις Crtot- Cr₆ – EC - Cl \approx 0,9
- Σύσχετιση Crtot-Cr₆-Mg \approx 0,7

Από τον πίνακα συσχετίσεων βλέπουμε ότι η παρουσία των χλωριόντων συνάδει με αυτή του εξασθενούς χρωμίου και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εμφανίζοντας την έντονη παρουσία της ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Οι ιδιαίτερα μεγάλες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου, εξασθενούς και χλωριόντων φαίνονται στα παρακάτω ιστογράμματα (Εικόνα 37)



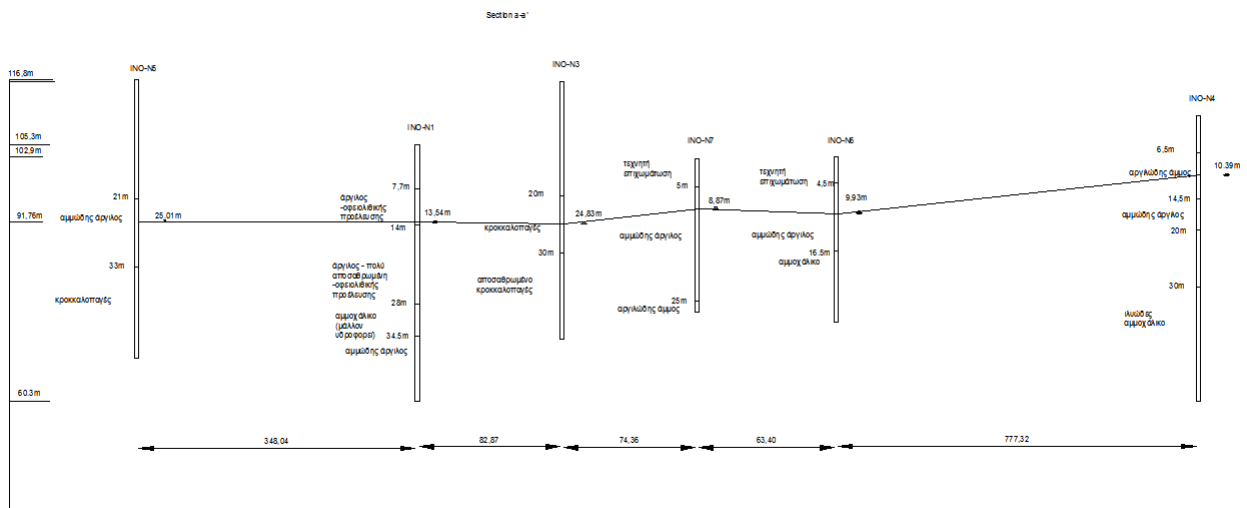
Εικόνα 37. Ιστογράμματα συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου (α), εξασθενούς χρωμίου (β) και χλωριόντων (γ) στις βιομηχανικές δειγματοληψίες

Διερευνητικές γεωτρήσεις

Οι διερευνητικές γεωτρήσεις περιλαμβάνουν τις INO-N1 - INO-N7 και οι οποίες απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 38, Εικόνα 39)



Εικόνα 38. Διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στην περιοχή των Οιοφύτων



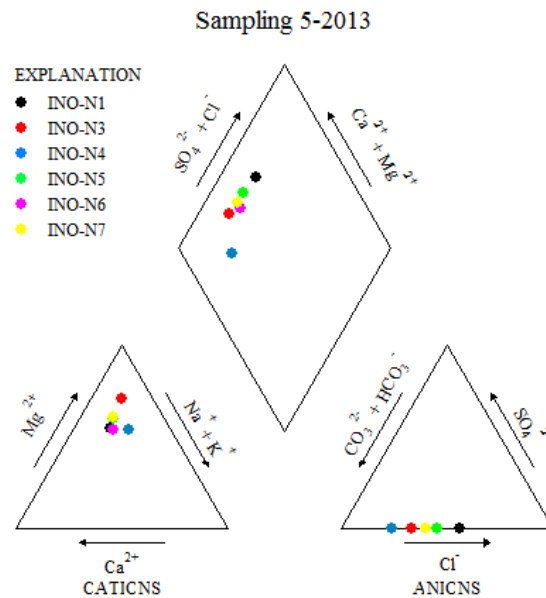
Εικόνα 39. Σχηματική απεικόνιση διερευνητικών γεωτρήσεων INO-N στην περιοχή των Οιοφύτων

Χαρακτηρισμός υδάτων

Για τον χαρακτηρισμό των υδάτων στις διερευνητικές γεωτρήσεις έγιναν τα Piper diagrams μόνο για τα τις δειγματοληψίες κοντά στον Υδροφόρο Ορίζοντα εξετάζοντας έτσι τον τύπο και την προέλευση των υδάτων. Από τα διαγράμματα αυτά εξάγονται συμπεράσματα σχετικά

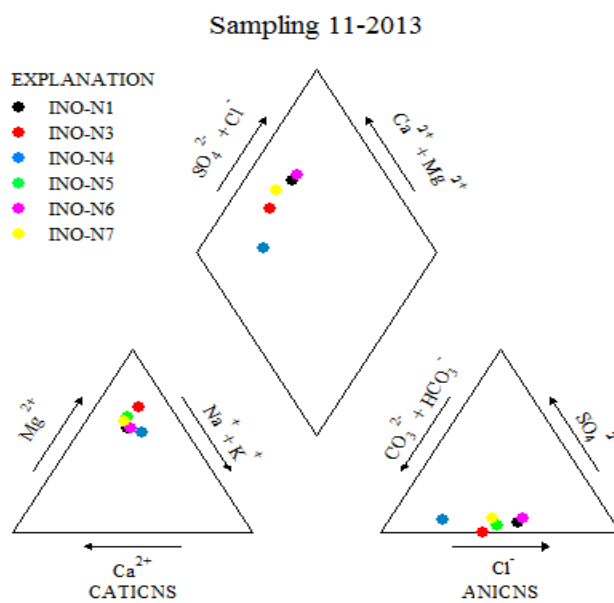
με τον χημικό τύπο του νερού, τον σχηματισμό αλάτων ή την διάλυση αλάτων, την ανάμιξη νερών διαφορετικών υδροφόρων οριζόντων και την ιοντική ανταλλαγή.

Συγκεκριμένα για τις 3 δειγματοληψίες και για τα δείγματα κοντά στον υδροφόρο ορίζοντα έχουμε:

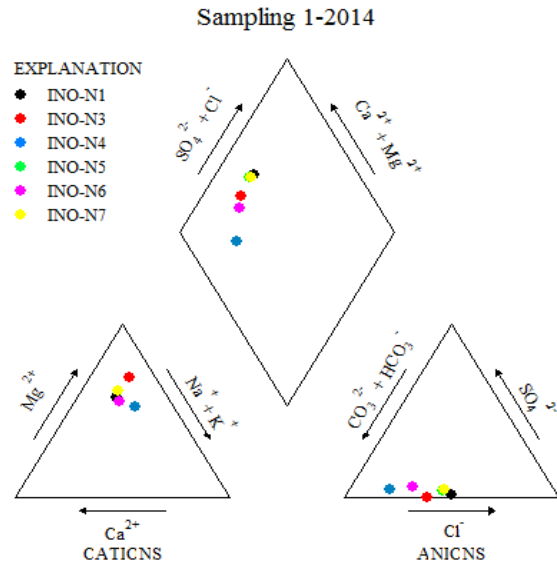


Εικόνα 40. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 5-2013

*Στην δειγματοληψία 5-2013 δεν έχουμε μετρήσεις SO4



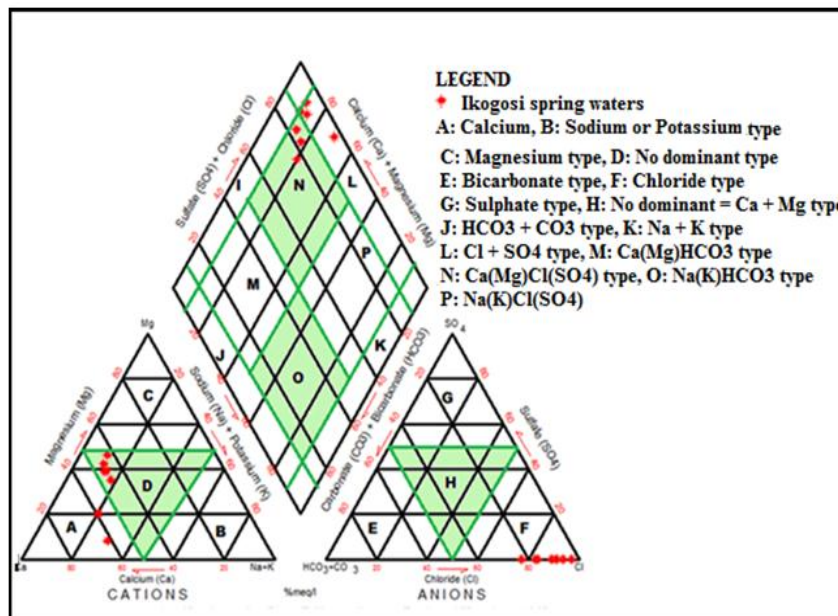
Εικόνα 41. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 11-2013



Εικόνα 42. Piper diagram για τις διερευνητικές γεωτρήσεις INO-N στις 1-2014

Σύμφωνα με το πρότυπο piper diagram (Εικόνα 43) τα υπόγεια ύδατα χαρακτηρίζονται ως

- Μαγνησιακού τύπου (Magnesium type) γιατί το επικρατέστερο κατιόν είναι το μαγνήσιο αν και τα εδάφη του Ασωπού εμφανίζουν έντονη ασβεστολιθική παρουσία.
- Bicarbonate type, εφόσον το επικρατέστερο ανιόν είναι τα ανθρακικά
- Temporary hardness
- Ca(Mg)HCO₃ type και Ca(Mg)Cl(SO₄) type
- Η INO-N1 και η INO-N6 συγκεκριμένα βρίσκεται πιο κοντά στον τύπο νερού όπου επικρατούν τα χλωρίοντα (chloride type)



Εικόνα 43. Πρότυπο piper diagram για υπόγεια ύδατα

Συμπερασματικά για τα ύδατα του Ασωπού :

- Υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στο υπόγειο νερό των νέων γεωτρήσεων παρακολούθησης (INO-N1, INO-N6 και INO-N7) που βρίσκονται εντός της βιομηχανίας προϊόντων σκυροδέματος και ανάντη των σκαμμάτων.
- Οι συγκεντρώσεις μάλιστα του Cr(VI) στο υπόγειο νερό της γεώτρησης INO-N6 παρουσιάζουν μεγάλη εποχιακή διακύμανση αλλά και διακύμανση με το βάθος, καθώς αυξάνονται όταν το βάθος των δειγμάτων αυξάνεται από 12 m στα 27 m.
- Επίσης σημαντική είναι η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) που παρατηρείται μεταξύ της γεώτρησης INO-N6 και INO-N7 που απέχουν μεταξύ τους μόνο 70 m. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την αντίστοιχη μεγάλη χωρική διακύμανση που παρατηρήθηκε και στα σκάμματα και ενισχύει περαιτέρω το ενδεχόμενο η πηγή ρύπανσης να είναι κοντά στην περιοχή των σκαμμάτων και των γεωτρήσεων INO-N6 και INO-N7.
- Η εικόνα αυτή ενισχύεται περαιτέρω από τις συγκεντρώσεις των χλωριόντων που βρέθηκαν να υπερβαίνουν σε πολλές περιπτώσεις τις ανώτερες αποδεκτές τιμές για το υπόγειο νερό (250 mg/L) στο σύνολο των γεωτρήσεων πλην της INO-N4. Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριόντων παρουσίαζαν τα δείγματα από τη γεώτρηση INO-N6, κάτι που ήταν αναμενόμενο, εξαιτίας της μικρής απόστασης της εν λόγω γεώτρησης από τα σκάμματα όπου επίσης μετρήθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων.
- Επιπροσθέτως, υψηλές συγκεντρώσεις που πολλές φορές υπερέβαιναν το όριο για το υπόγειο νερό (20 mg/L) παρουσίαζε το νικέλιο, με σημαντικότερη περίπτωση τη γεώτρηση INO-N3, στα δείγματα της οποίας μετρήθηκαν συγκεντρώσεις που έφτασαν τα 165 mg/L. Αίσθηση αποτελεί επίσης ότι σε ένα δειγματοληπτικό γεγονός (Μάιος 2013) η συγκέντρωση του νικελίου βρέθηκε να ξεπερνά κατά πολύ το ανώτατο επιτρεπτό όριο ακόμα και στα δείγματα της INO-N4, η οποία δεν παρουσίασε ποτέ σημαντικές συγκεντρώσεις Cr(VI).
- Σημαντικό επίσης εύρημα των μετρήσεων αυτών ήταν οι πολύ υψηλότερες, της ανώτερης αποδεκτής τιμής (25 mg/L), συγκεντρώσεις μολύβδου (93 mg/L) που μετρήθηκαν στα δείγματα της γεώτρησης INO-N5,
- Καθώς επίσης και οι πολύ υψηλές τιμές του μαγγανίου στην INO-N3 που έφταναν τα 900 mg/L.
- Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την τελευταία δειγματοληψία, ελήφθησαν δείγματα υπόγειου νερού και για την ανίχνευση συνθετικών οργανικών ουσιών στις γεωτρήσεις INO-N1, INO-N3, INO-N6 και INO-N7. Η παρουσία συνθετικών οργανικών ουσιών στο υπόγειο νερό, που παράγονται αποκλειστικά από βιομηχανικές δραστηριότητες, καταδεικνύει και επιβεβαιώνει την παρουσία ανθρωπογενούς ρύπανσης στην περιοχή
- Η INO-N3 έχει διαφορετικό εδαφικό προφίλ με κροκκαλοπαγές σε σχέση με τις υπόλοιπες γεωτρήσεις που έχουν αργιλικά εδάφη. Έχει πολύ Ni Mg, Co, Mn & HCO₃ και σχεδόν καθόλου SO₄.

- Η INO-N6 έχει και πολύ ασβέστιο (+ high total hardness)
- Το βάθος δεν δείχνει να έχει ιδιαίτερο ρόλο.
- Από τις συσχετίσεις (ο πίνακας βρίσκεται στο παράρτημα Α), παρατηρείται ιδιαίτερη συσχέτιση ανάμεσα στο Cr (ολικό και εξασθενές) με το χλώριο (Cr6- Cl \approx 0,6), το ασβέστιο (Cr6- Ca \approx 0,7) και το νάτριο (Cr6- Na \approx 0,7) και σε λιγότερο βαθμό με το μαγνήσιο (Cr6- Mg \approx 0,4). Ενώ το Νικέλιο συσχετίζεται με το μαγνήσιο (Ni – Mg \approx 0,6) και το κοβάλτιο (Ni – Co \approx 0,9) υποδεικνύοντας την κοινή τους προέλευση, το χρώμιο φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με εξωγενείς παράγοντες.

5.3 Θήβα-Νεοχωράκι

5.3.1 Ανάλυση δεδομένων νερού

Η ανάλυση εστίασε στο υπόγειο νερό καθώς είχαμε περισσότερες δειγματοληψίες νερού ενώ τα εδαφικά δείγματα ήταν πολύ λιγότερα.

Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της περιοχής αυτής είναι ότι δεν εμφανίζονται συσχετίσεις ανάμεσα στα χημικά στοιχεία. (Πίνακας 4, Παράρτημα) Για τον λόγο αυτό εξετάσαμε αν υπάρχουν κάποιες σχέσεις ανάμεσα στο εξασθενές χρώμιο και σε άλλα στοιχεία του υπόγειου νερού.

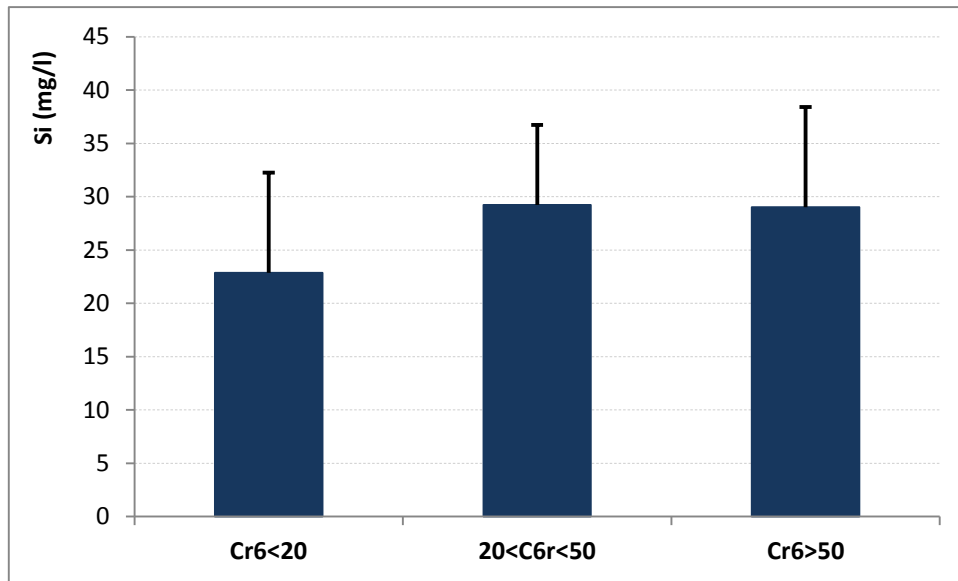
Εφαρμογή t-test

Τα non-detect εισήλθαν στην ανάλυση ως το ήμισυ του ορίου ανίχνευσης (Lod/2) και διαχωρίσαμε τα δείγματα σε 3 κατηγορίες

- Cr(VI) < 20 μ g/l
- 20 μ g/l < Cr(VI) < 50 μ g/l
- Cr(VI) > 50 μ g/l

Διερεύνηση σχέση Cr(VI) (μ g/l) και πυριτίου Si (mg/l)

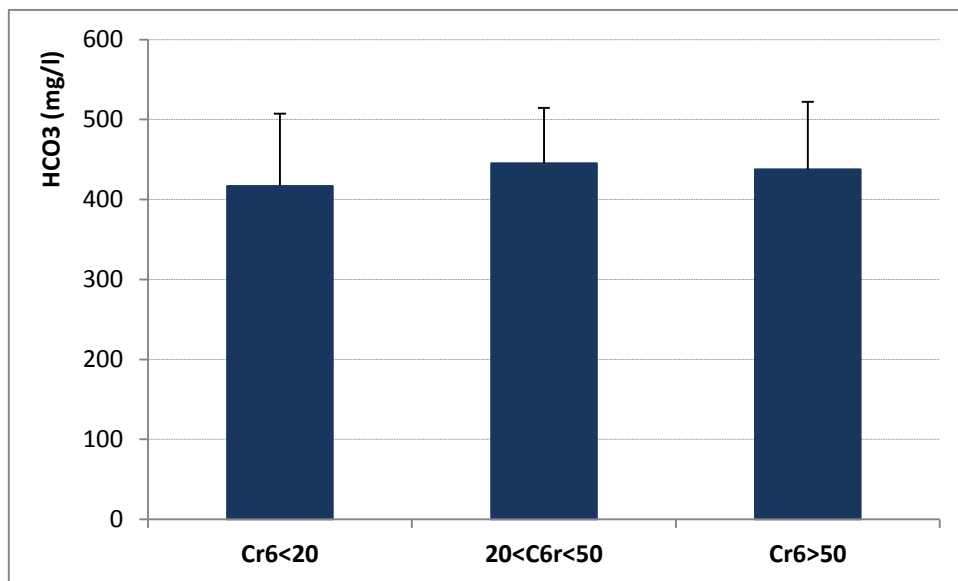
Εξετάσαμε το Si για τον λόγο ότι τα σερπεντινιτικά πετρώματα περιέχουν λιγότερο SiO₂ από τα υπόλοιπα εδάφη και συνεπώς αυτό σχετίζεται με την διάλυση του Si στο υπόγειο νερό. Από το t-test προκύπτει ότι το πυρίτιο διαφέρει στατιστικά μόνο στην περίπτωση που το χρώμιο είναι Cr(VI) < 20 μ g/l.



Εικόνα 44. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης πυριτίου Si για καθένα από τα 3 δείγματα

Από την παραμετρική διαδικασία μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) ($20\mu\text{g/l} < \text{Cr(VI)} < 50\mu\text{g/l}$ και $\text{Cr(VI)} > 50\mu\text{g/l}$) δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στο πυρίτιο ενώ συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του πυριτίου για $\text{Cr(VI)} < 20\mu\text{g/l}$ και για $20\mu\text{g/l} < \text{Cr(VI)} < 50\mu\text{g/l}$ παρατηρούμε ότι υπάρχει μία αυξητική τάση αντίστοιχη με τις συγκεντρώσεις χρωμίου. Στην περιοχή της Θήβας όπου η συσχέτιση του Cr(VI) με το πυρίτιο Si είναι 0,34 και η οποία δεν μας έδινε κάποια ιδιαίτερη πληροφορία, το t-test έδειξε ότι υπάρχει μία αυξητική τάση του πυριτίου σε σχέση με το εξασθενές χρώμιο.

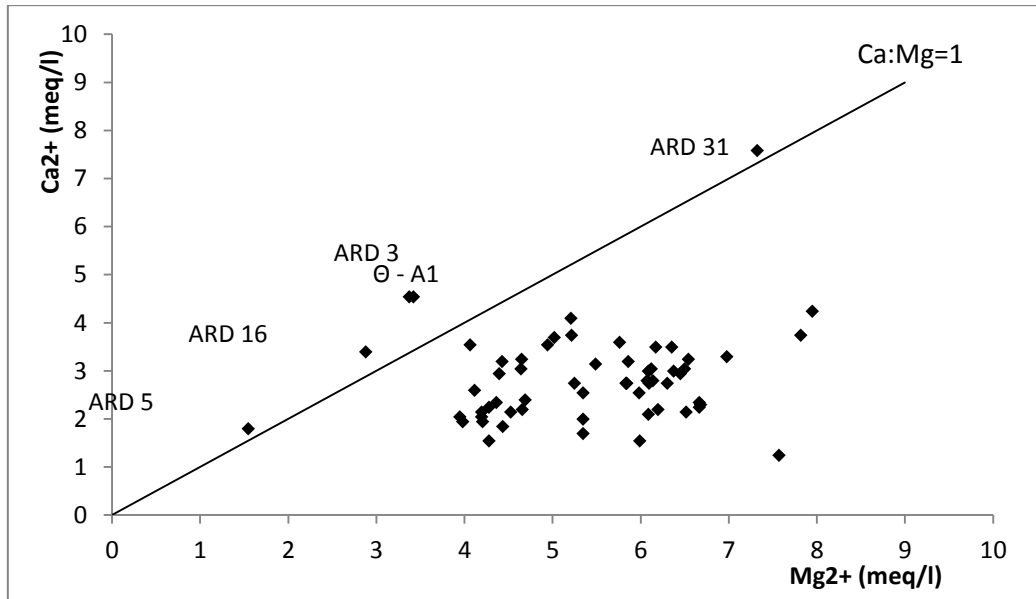
Διερεύνηση σχέση Cr(VI) (μg/l) και όξινων ανθρακικών HCO₃ (mg/l)



Εικόνα 45. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης όξινων ανθρακικών για καθένα από τα 3 δείγματα

Από τα στατιστικά *t - test* όσον αφορά το Cr(VI) και τα όξινα ανθρακικά HCO₃, δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερα εξάρτηση μεταξύ τους εφόσον και οι 3 κατηγορίες που εξετάστηκαν, Cr(VI) < 20μg/l , 20μg/l < Cr(VI) < 50μg/l και Cr(VI) > 50μg/l έχουν παρόμοιες μέσες τιμές. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από την συσχέτιση μεταξύ Cr(VI) και HCO₃.

Μπορούμε επίσης να χαρακτηρίσουμε τα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας ως μαγνησιούχα αφού όπως παρατηρούμε στο παρακάτω διάγραμμα η πλειοψηφία των δειγμάτων έχει λόγο Ca:Mg<1.



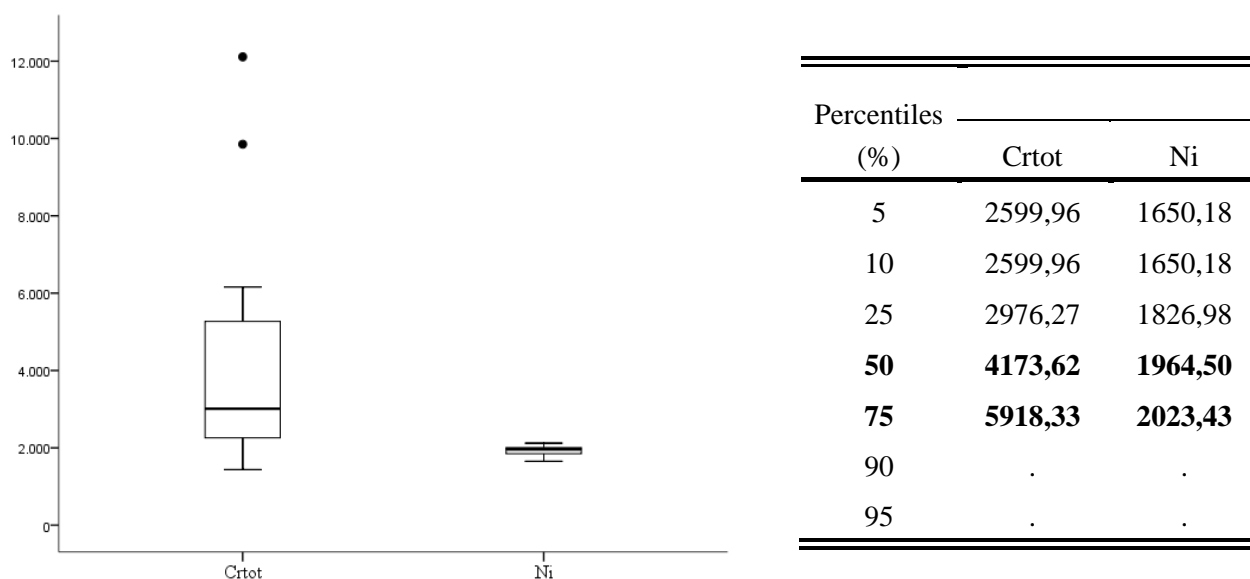
Εικόνα 46. Λόγος Ασβεστίου - Μαγνησίου (Ca/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Θήβας

5.4 Βεργίνα

5.4.1 Ανάλυση δεδομένων εδάφους

Στην Βεργίνα, όπου σημειώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά Cr και Ni, το γεωλογικό υπόβαθρο των οφιολιθικών πετρωμάτων είναι αρκετά έντονο όπως φαίνεται και από την παραγοντική ανάλυση (5.1.1) αλλά και από τις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων σε πολύ μεγάλο βάθος.

Πιο αναλυτικά, τα επίπεδα Cr και Ni φαίνονται στα παρακάτω boxplots. (Εικόνα 47) Η διάμεσος (50% των τιμών και κάτω) έχει τιμή για το Cr ≈ 4174 mg/kg και το Ni ≈ 1964 mg/kg. Όπως βλέπουμε λίγες είναι οι πολύ υψηλές τιμές (>6000 mg/kg για το Cr >2000 mg/kg για το Ni αντίστοιχα) αφού μόλις 10% των τιμών υπερβαίνουν τις τιμές αυτές.



Εικόνα 47. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων χρωμίου Cr και νικελίου Ni (mg/kg) στα εδάφη του Ασωπού.

Συσχετίσεις εδαφικών δειγμάτων

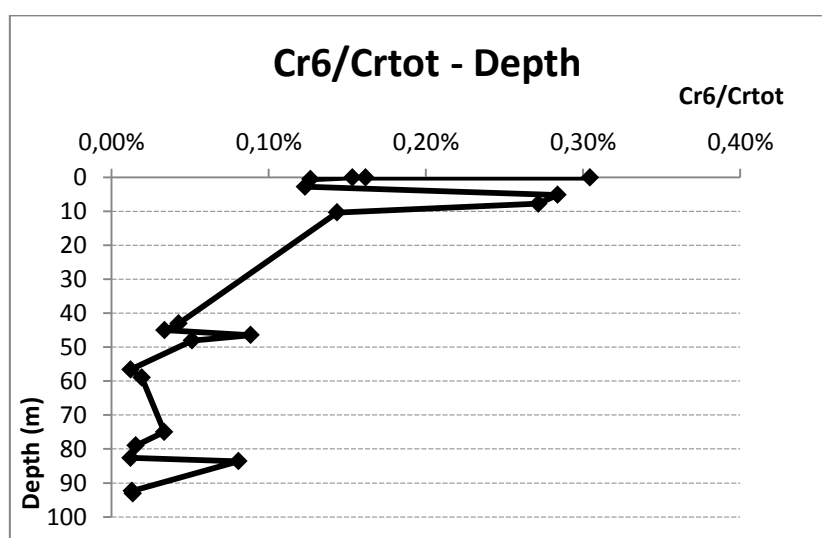
Οι συντελεστές συσχέτισης του Pearson δείχνουν τους συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων για τα 20 εδαφικά δείγματα της Βεργίνας. (Πίνακας στο παράρτημα Α)

- Υπάρχουν σημαντικές συσχέτισεις ανάμεσα στα Ti-K-Al και συγκεκριμένα TiO_2-K_2O (0,86), $TiO_2-Al_2O_3$ (0,94) και $K_2O-Al_2O_3$ (0,85)

- Το Ti-K-Al έχει αντίστροφη συσχέτιση με το Mg και συγκεκριμένα Al_2O_3 -MgO (-0,85), TiO_2 -MgO (-0,9) , K_2O -MgO -0,82)
- Η αρνητική συσχέτιση του εξασθενούς χρωμίου Cr6 με το οξείδιο του πυριτίου SiO_2 (-0,7) μπορεί να εξηγηθεί από την διάλυση του quartz.
- Μόνο στην Βεργίνα εμφανίζεται συσχέτιση του χρωμίου Crtot με το ύψριοY (0,66)

Διερεύνηση στοιχείων με το βάθος

Αρχικώς εξετάζουμε τον λόγο εξασθενούς χρωμίου και ολικού σε σχέση με το βάθος. (Εικόνα 48) Στα επιφανειακά δείγματα βλέπουμε ότι έχουμε μεγαλύτερους λόγους και συνεπώς μεγαλύτερα ποσοστά εξασθενούς χρωμίου αναλογικά με το ολικό χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο μειώνεται καθώς το βάθος αυξάνεται. (15)



Εικόνα 48. Λόγος εξασθενούς χρωμίου και ολικού χρωμίου (Cr6/Crtot) σε σχέση με το βάθος

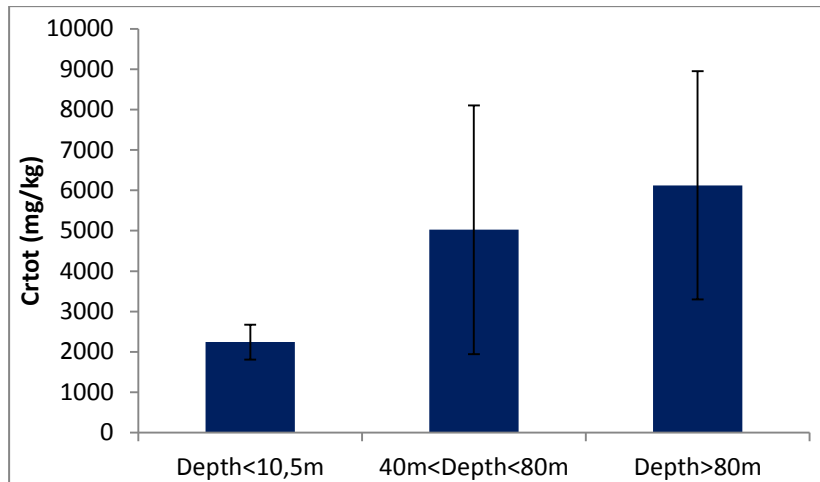
Συγκεκριμένα εξετάσαμε την επίδραση του βάθους στην μεταβολή των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων του εδάφους. Τα εδαφικά δείγματα χωρίστηκαν ανάλογα με το βάθος τους σε 3 κατηγορίες:

- $Depth < 10,4m$
- $40m < Depth < 80m$
- $Depth > 80m$

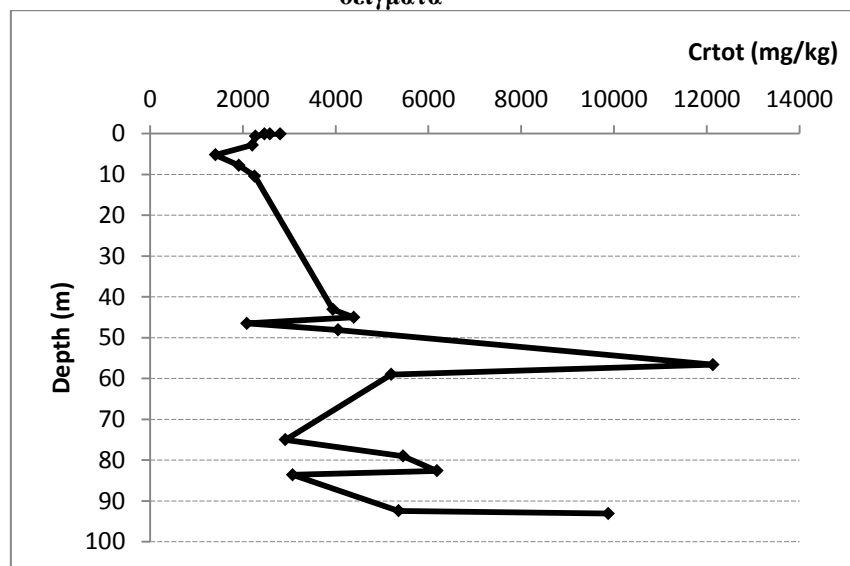
Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία των t-test

Συμπερασματικά έχουμε:

- Depth- Crtot
Για βάθος $< 10,4m$ παρατηρούμε ότι τόσο η μέση τιμή του χρωμίου όσο και η διακύμανση είναι μικρότερη. Για βάθος $> 40m$, η εικόνα είναι σταθερή, δηλαδή η μέση τιμή είναι αυξημένη και υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση.



Εικόνα 49. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Ολικού Χρωμίου για καθένα από τα 3 δείγματα

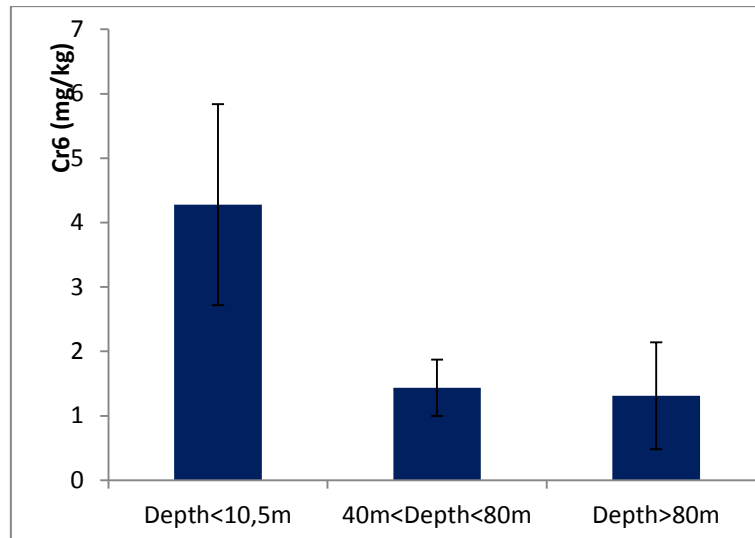


Εικόνα 50. Διακύμανση Ολικού Χρωμίου με το βάθος

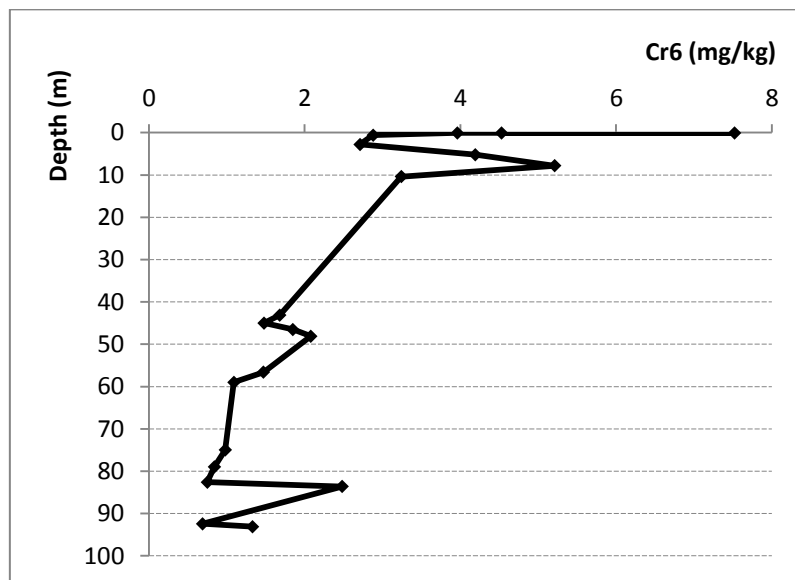
Το ολικό χρώμιο δεν συμβαδίζει με τα ευρήματα άλλων μελετών που ισχυρίζονται ότι το χρώμιο μειώνεται με το βάθος (15) (16)

- Depth- Cr6

Για βάθος < 10,4m παρατηρούμε ότι τόσο η μέση τιμή του εξασθενούς χρωμίου όσο και η διακύμανση είναι μεγαλύτερη. Για βάθος > 40μ, η εικόνα είναι σταθερή, δηλαδή η μέση τιμή είναι αυξημένη και υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση. (Εικόνα 51, Εικόνα 52)



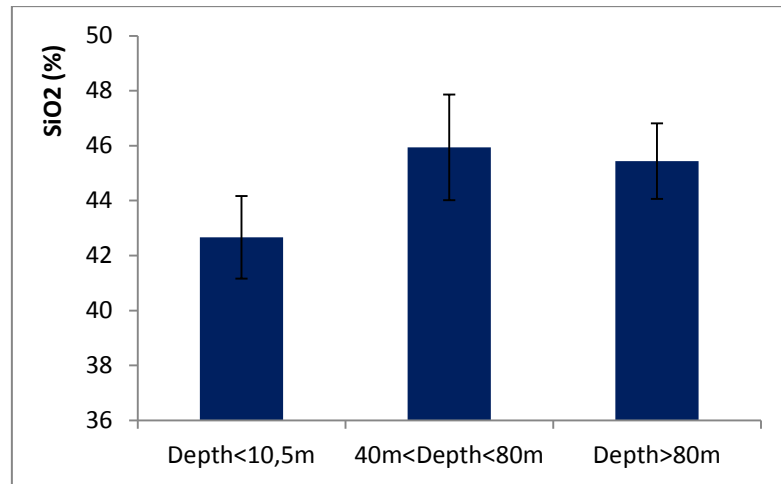
Εικόνα 51. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Εξασθενούς Χρωμίου για καθένα από τα 3 δείγματα



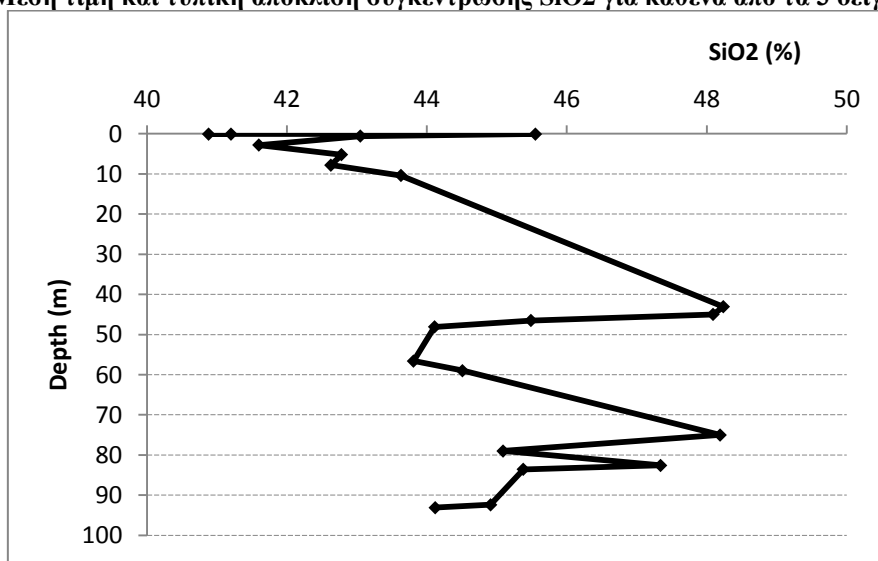
Εικόνα 52. Διακύμανση Εξασθενούς Χρωμίου με το βάθος

- Depth-SiO₂

Για βάθος <10,4μ το Si είναι αρκετά λιγότερο (Εικόνα 53,Εικόνα 54).Στις βαθύτερες ζώνες η μέση τιμή του SiO₂ δεν διαφέρει στατιστικά.



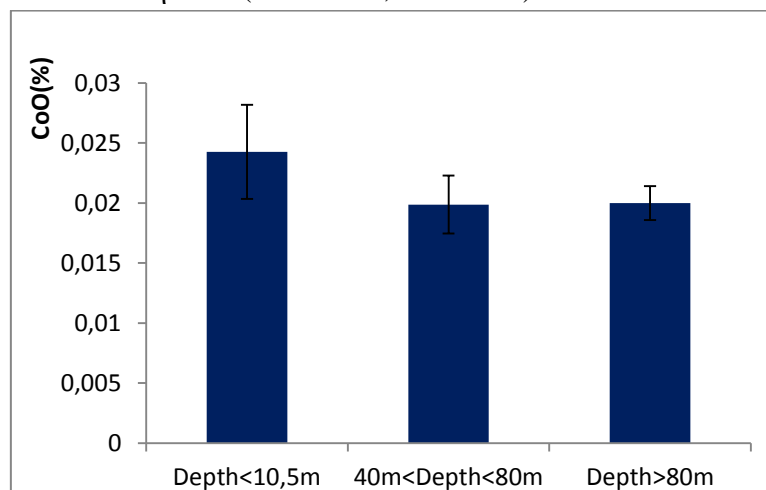
Εικόνα 53. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης SiO₂ για καθένα από τα 3 δείγματα



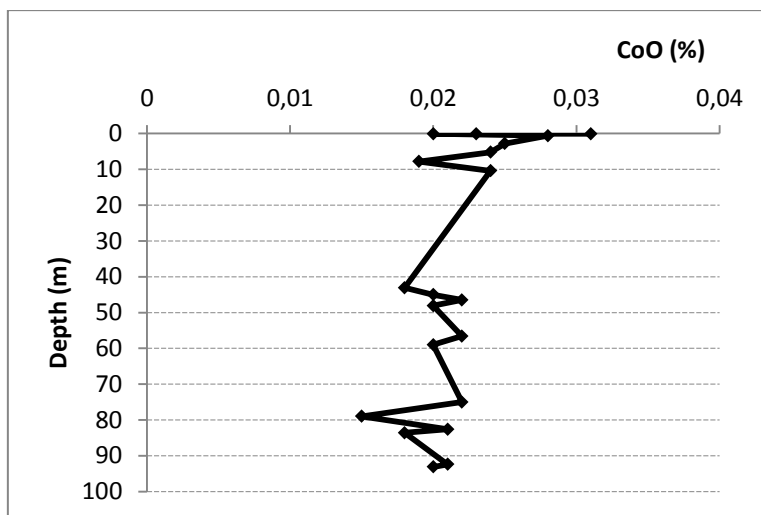
Εικόνα 54. Διακύμανση SiO₂ με το βάθος

- Depth-Co

Για τα πρώτα 10μ παρατηρούμε ότι έχουμε λίγο περισσότερο Co ενώ από τα 40μ και κάτω η εικόνα είναι η ίδια. (Εικόνα 55, Εικόνα 56)



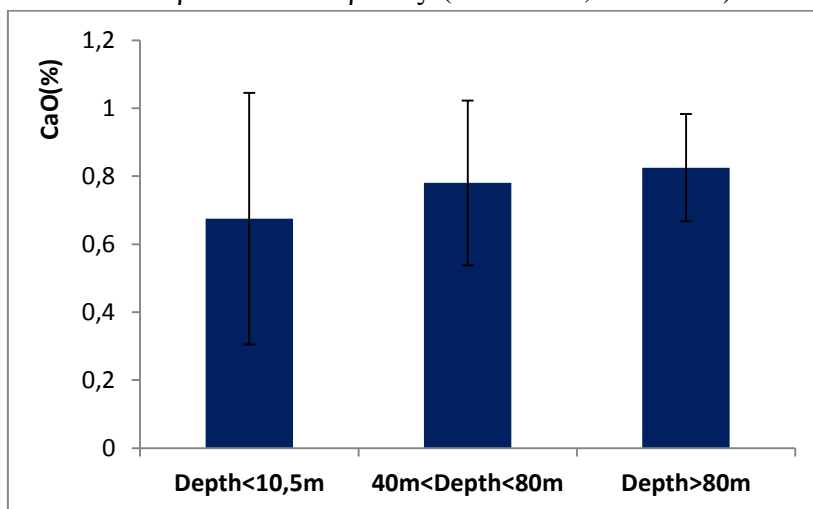
Εικόνα 55. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης CoO για καθένα από τα 3 δείγματα



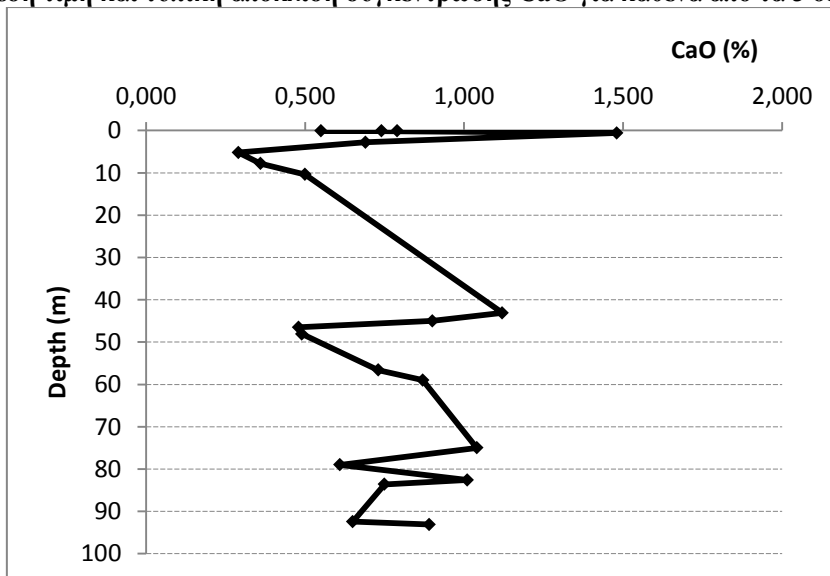
Εικόνα 56. Διακύμανση CoO με το βάθος

- Depth-CaO

Το ασβέστιο είναι σταθερό σε όλο το βάθος. (Εικόνα 57, Εικόνα 58)



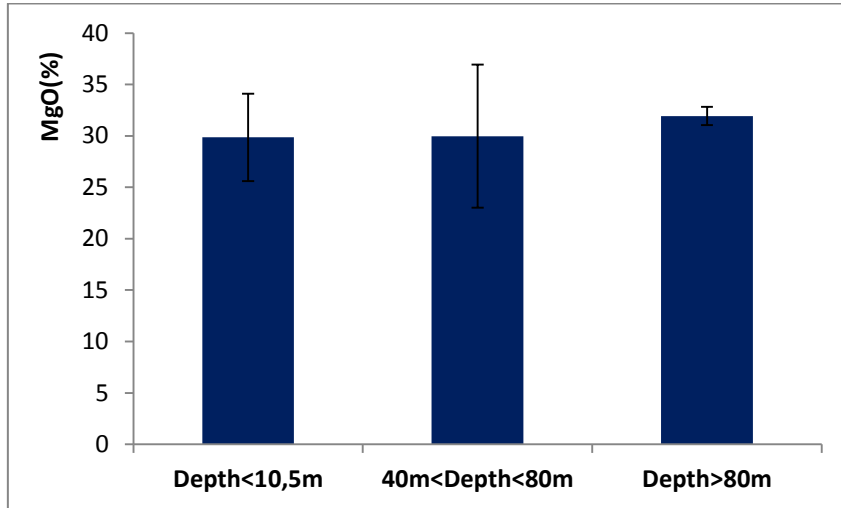
Εικόνα 57. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης CaO για καθένα από τα 3 δείγματα



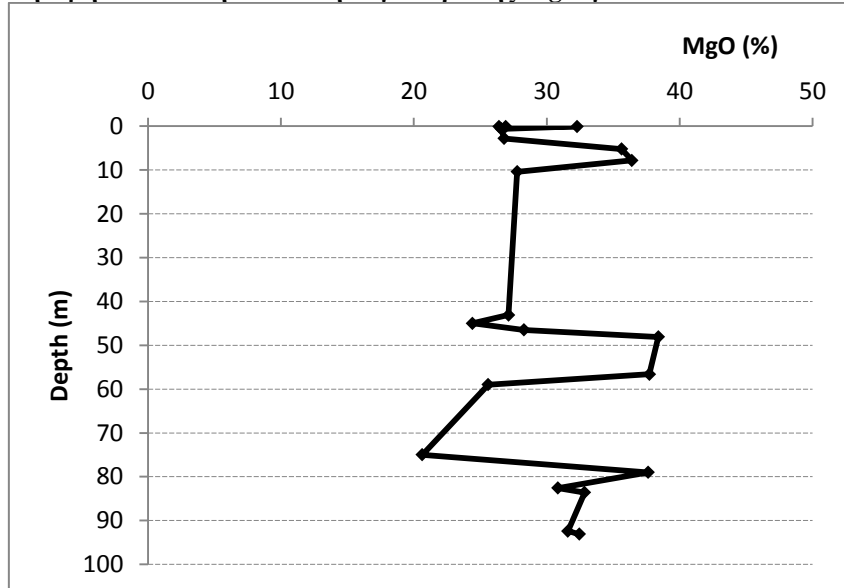
Εικόνα 58. Διακύμανση CaO με το βάθος

- Depth-Mg

Το μαγνήσιο είναι σταθερό σε όλο το βάθος (Εικόνα 59,Εικόνα 60)



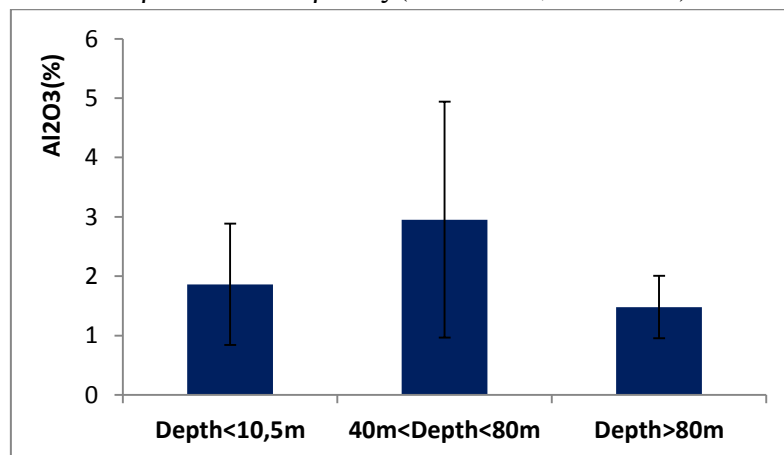
Εικόνα 59. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης MgO για καθένα από τα 3 δείγματα



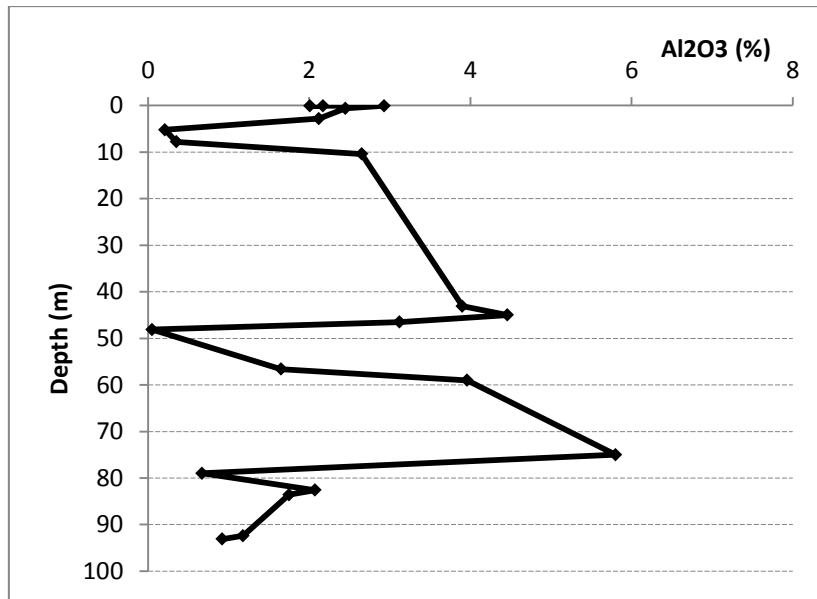
Εικόνα 60. Διακύμανση MgO με το βάθος

- Depth-Al

Το αργίλιο είναι σταθερό σε όλο το βάθος (Εικόνα 61,Εικόνα 62)

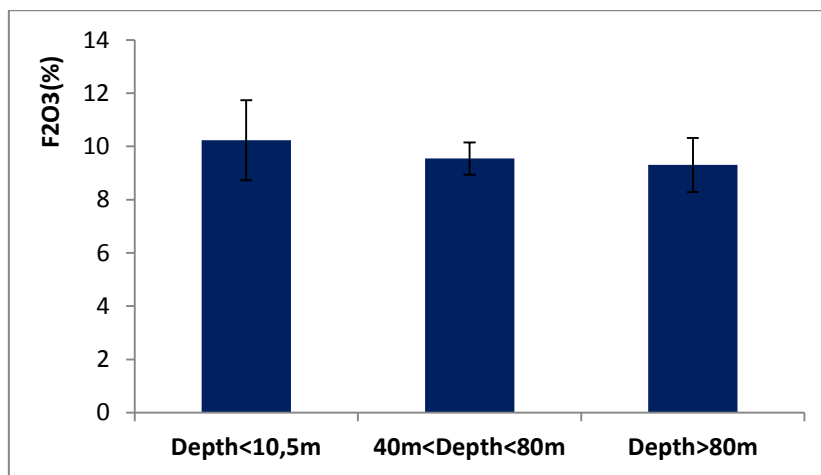


Εικόνα 61. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Al₂O₃ για καθένα από τα 3 δείγματα

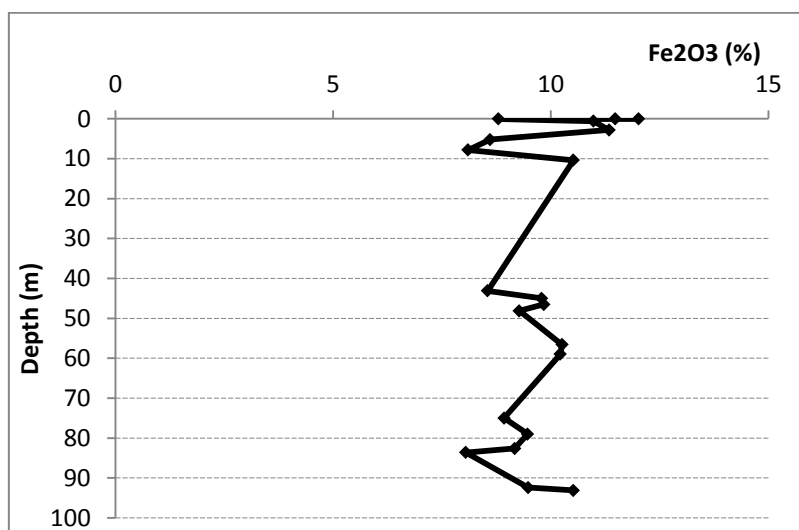


Εικόνα 62. Διακύμανση Al₂O₃ με το βάθος

- Depth-Fe
 Ίδια συγκέντρωση σιδήρου σε όλο το βάθος. (Εικόνα 63, Εικόνα 64)



Εικόνα 63. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση συγκέντρωσης Fe₂O₃ για καθένα από τα 3 δείγματα

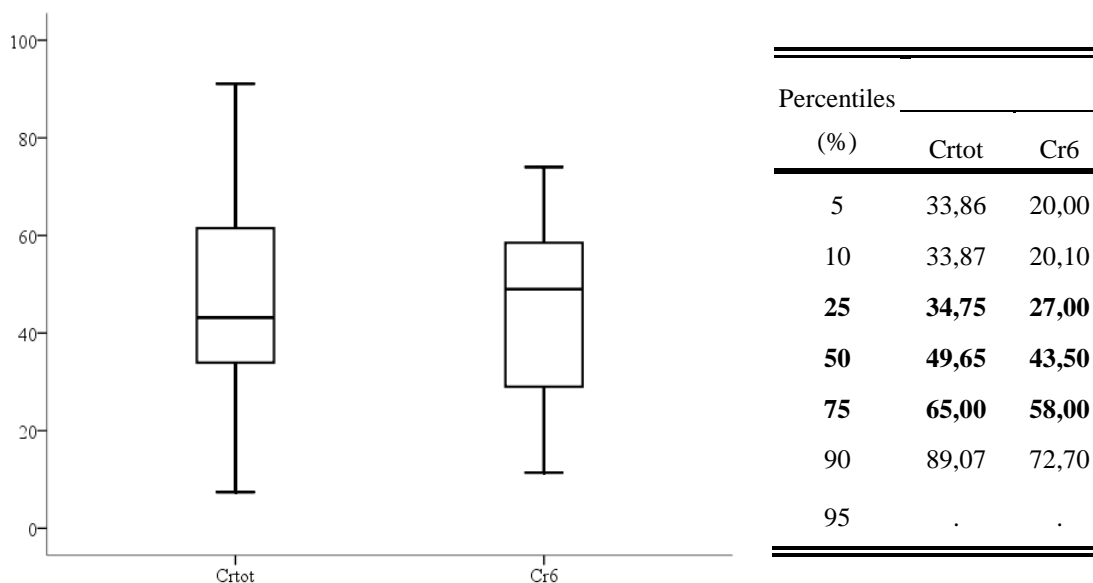


Εικόνα 64. Διακύμανση Fe₂O₃ με το βάθος

- Το ολικό χρώμιο (Cr_{tot}) και το εξασθενές (Cr^{6+}) εμφανίζουν την αντίθετη συμπεριφορά ως προς το βάθος. Το ολικό χρώμιο (Cr_{tot}) είναι περισσότερο στα βαθύτερα δείγματα ενώ το εξασθενές είναι περισσότερο στα επιφανειακά δείγματα.
- Από τα κύρια στοιχεία μόνο το πυρίτιο (SiO_2) εμφανίζει μία μικρή διακύμανση και είναι λιγότερο στα επιφανειακά δείγματα. Το κοβάλτιο (Co) είναι λίγο περισσότερο στα επιφανειακά.

5.4.2 Ανάλυση δεδομένων νερού

Πιο αναλυτικά, τα επίπεδα Cr και Ni φαίνονται στα παρακάτω boxplots. (Εικόνα 65) Η διάμεσος (50% των τιμών και κάτω) έχει τιμή για το Cr_{tot} ≈ 50 ppb και το Cr_6 ≈ 44 ppb. Όπως βλέπουμε λίγες είναι οι πολύ υψηλές τιμές (>90 ppb για το Cr_{tot} και >73 ppb για το Cr_6 αντίστοιχα) αφού μόλις 10% των τιμών υπερβαίνουν τις τιμές αυτές.



Εικόνα 65. Boxplots και ποσοστημόρια των συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου Cr και εξασθενούς χρωμίου Cr_6 στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας (ppb)

Συσχετίσεις δειγμάτων υπόγειου νερού

Οι συντελεστές συσχέτισης του Pearson μεταξύ των στοιχείων για τα 8 δείγματα υπόγειου νερού της Βεργίνας.

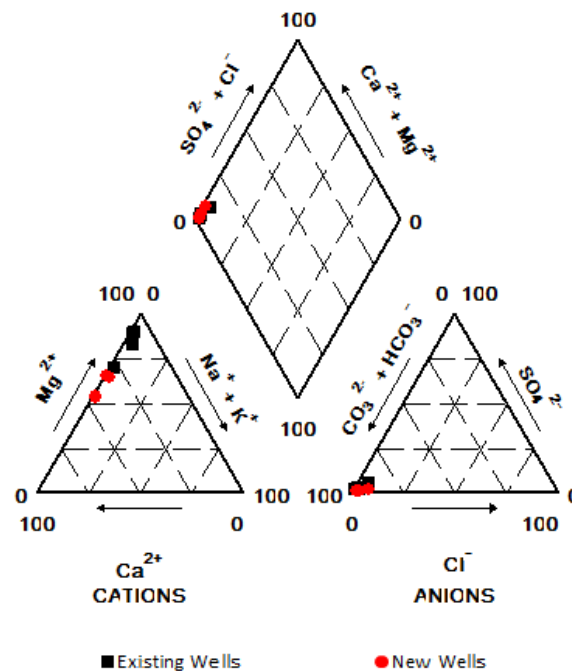
Πίνακας 30. Συσχετίσεις δειγμάτων υπόγειου νερού στην Βεργίνα

cor/cov	pH	EC	Cl	HCO ₃	SO ₄	NO ₃	NO ₂	NH ₄	Na	Ca	Mg	Cr_{tot}	Cr_6
pH	1,00												
EC	-0,40	1,00											
Cl	0,45	0,29	1,00										

HCO ₃	0,72	0,08	0,29	1,00									
SO ₄	-0,36	0,73	0,38	0,34	1,00								
NO ₃	0,76	0,08	0,60	0,80	0,26	1,00							
NO ₂	-0,92	0,39	-0,33	-0,83	0,44	-0,81	1,00						
NH ₄	-0,61	0,15	-0,59	-0,27	-0,46	-0,10	0,19	1,00					
Na	-0,36	0,76	0,36	0,07	0,99	0,14	0,34	-0,37	1,00				
Ca	0,78	-0,10	0,58	0,58	-0,21	0,88	-0,78	0,85	-0,22	1,00			
Mg	0,18	0,48	0,60	0,28	0,73	0,25	0,02	-0,75	0,68	-0,03	1,00		
Crtot	-0,22	0,71	0,19	0,40	0,97	0,21	0,10	-0,25	0,82	-0,13	0,53	1,00	
Cr6	0,01	0,61	0,20	0,62	0,91	0,46	-0,19	-0,07	0,67	0,14	0,38	0,94	1,00

Χαρακτηρισμός υδάτων

Για τον χαρακτηρισμό των υδάτων στις γεωτρήσεις της Βεργίνας έγιναν τα Piper diagrams εξετάζοντας έτσι τον τύπο και την προέλευση των υδάτων. Από τα διαγράμματα αυτά εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τον χημικό τύπο του νερού, τον σχηματισμό αλάτων ή την διάλυση αλάτων, την ανάμιξη νερών διαφορετικών υδροφόρων οριζόντων και την ιοντική ανταλλαγή.

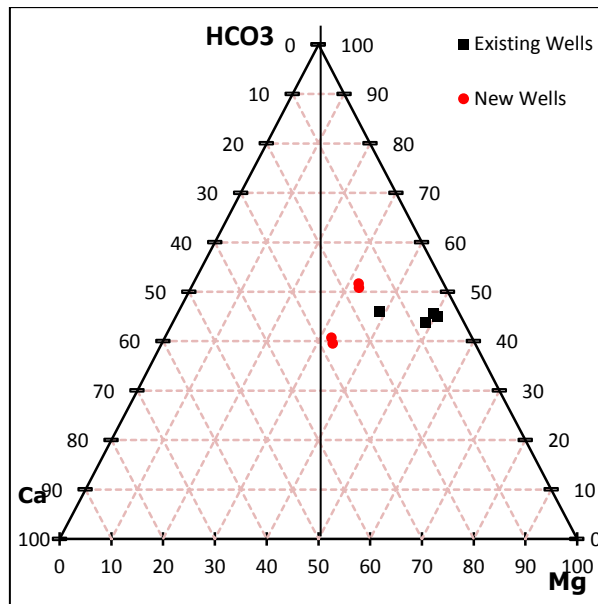


Εικόνα 66. Piper diagram των γεωτρήσεων της Βεργίνας

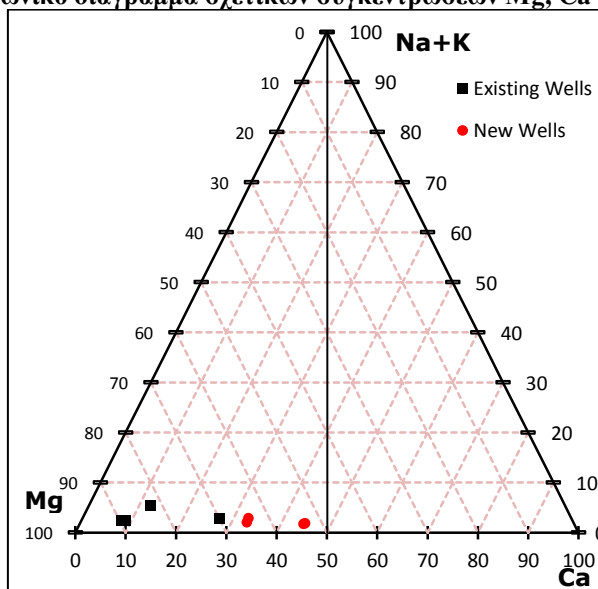
Όπως βλέπουμε από το piper διάγραμμα τα ύδατα της Βεργίνας βρίσκονται στην αριστερή γωνία του ρόμβου και είναι πλούσια σε $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ και HCO_3^- . Χαρακτηρίζονται από μη μόνιμη σκληρότητα και πιθανόν να προέρχονται από υδροφόρους που βρίσκονται σε δολομιτικά πετρώματα.

Στο αριστερό τρίγωνο του διαγράμματος εμφανίζεται η υπεροχή των νέων δειγμάτων σε συγκεντρώσεις ασβεστίου Ca και λιγότερο μαγνήσιο Mg σε σχέση με τις υφιστάμενες.

Ένας ακόμα τρόπος χαρακτηρισμού των υπόγειων υδάτων σύμφωνα με τους Fantoni et al., 2002 (43) και Margiotta et al., 2012 (44) μπορεί να γίνει ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε Mg και Ca. Στα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 67, Εικόνα 68) παρουσιάζεται ο τύπος των υδάτων σε σχέση με τον διαχωρισμό τους σε μαγνησιούχα ή ασβεστούχα.



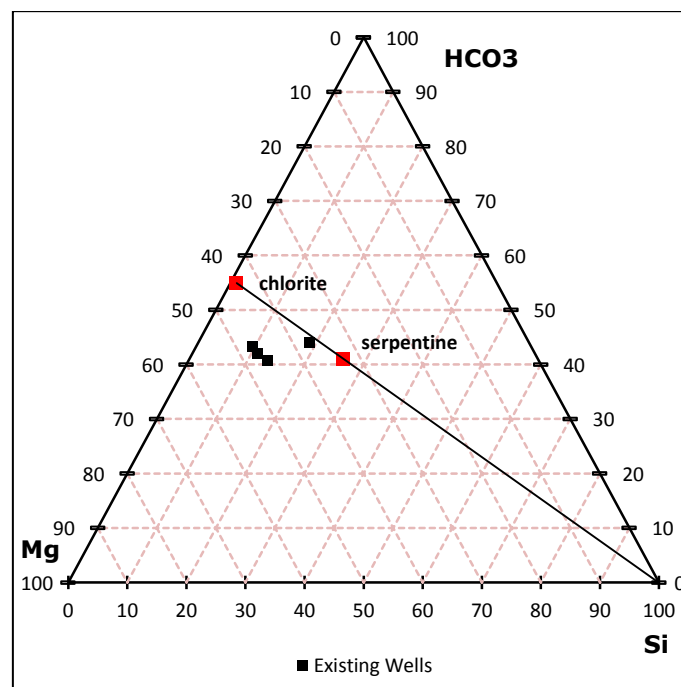
Εικόνα 67. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Ca και HCO₃ (meq/l)



Εικόνα 68. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Ca και Na+K (meq/l)

Και από τα δύο διαγράμματα είναι εμφανές ότι τα δείγματά του υπόγειου νερού της Βεργίνας βρίσκονται στην κατηγορία των μαγνησιούχων. Η προέλευση των υδάτων μπορεί να προσδιοριστεί με βάση την περιεκτικότητά τους σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Στην περίπτωση των μαγνησιούχων υδάτων, οι υπόγειοι υδροφόροι έρχονται σε επαφή με τα σερπεντινιτικά και τα υπερμαφικά πετρώματα. (43)

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει τις σχετικές συγκεντρώσεις των υπόγειων υδάτων σε Mg, Si και HCO₃. (Εικόνα 69) Τα κόκκινα σημεία του διαγράμματος απεικονίζουν χαρακτηριστικά υπόγεια ύδατα που βρίσκονται σε υδροφορείς που έρχονται σε επαφή με το πέτρωμα του σερπεντίνη και του χλωρίτη. (43) Η περιεκτικότητα των υδάτων σε πυρίτιο μπορεί να αποτελέσει ενδεικτικό στοιχείο της προέλευσής τους καθώς το πυρίτιο είναι σημαντικά λιγότερο στα υπερμαφικά πετρώματα. Τα ύδατα από τον υπόγειο υδροφόρα της Βεργίνας βρίσκονται κοντά στον σερπεντινίτη υποδεικνύοντας έτσι την προέλευσή τους. Απεικονίζονται μόνο τα δείγματα των υφιστάμενων γεωτρήσεων καθώς στις νέες γεωτρήσεις δεν υπήρχαν μετρήσεις πυριτίου.



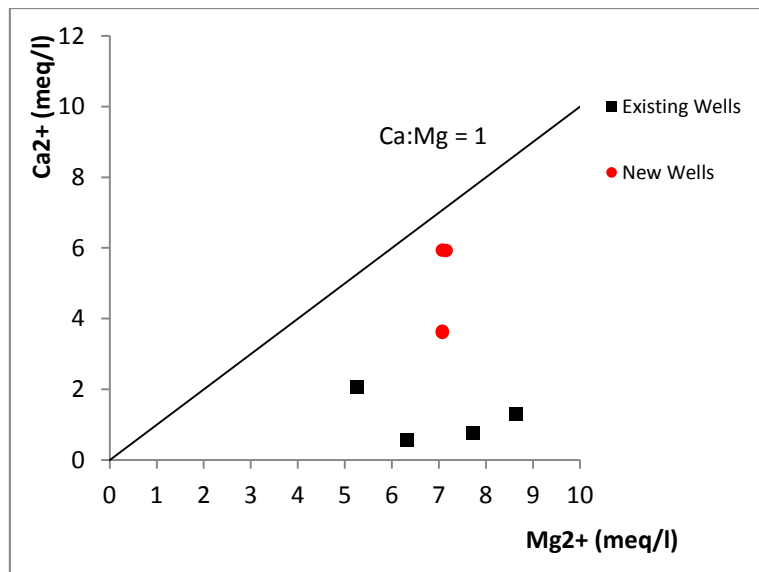
Εικόνα 69. Τριγωνικό διάγραμμα σχετικών συγκεντρώσεων Mg, Si και HCO₃ (meq/l)

Επιπλέον, σε πολλές μελέτες ο λόγος ασβεστίου – μαγνησίου αποτελεί δείκτη της προέλευσης των υδάτων. Σύμφωνα με τους Margiotta et al., 2012, τα μαγνησιούχα ύδατα (Mg-HCO₃) έχουν λόγους Ca/Mg < 1:3 ενώ στα ασβεστιούχα ύδατα (Ca-HCO₃) ο λόγος Ca/Mg > 1. (44)

Και συγκεκριμένα, ο λόγος Ca/Mg στα σερπεντινικά εδάφη:

$$\frac{Ca}{Mg} < 1$$

Τα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας χαρακτηρίζονται από λόγους Ca/Mg < 1 και συγκεκριμένα οι υφιστάμενες γεωτρήσεις έχουν λιγότερο Ca και συνεπώς μικρότερο λόγο Ca/Mg (< 0,5) ενώ οι καινούριες γεωτρήσεις εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Ca και συνεπώς μεγαλύτερους λόγους.

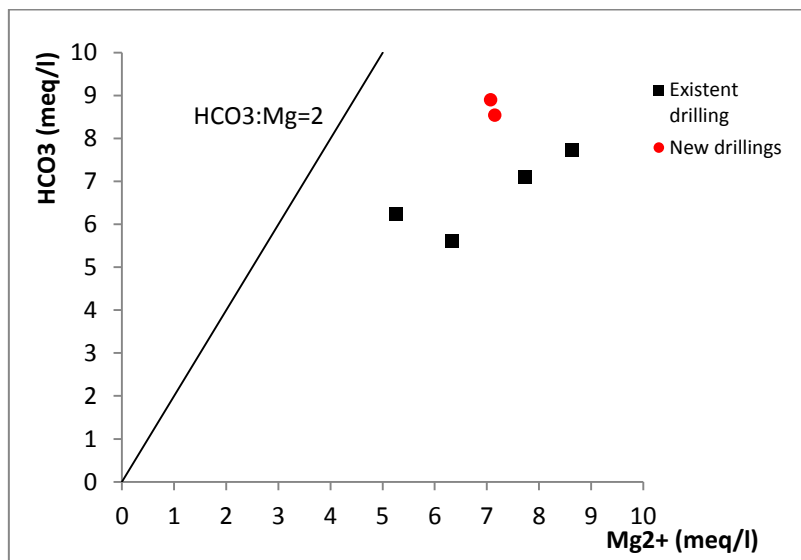


Εικόνα 70. Λόγος Ασβεστίου - Μαγνησίου (Ca/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας

Ακόμα ο λόγος HCO_3/Mg είναι ενδεικτικός της προέλευσης των υδάτων καθώς τα ανθρακικά ιόντα καθορίζονται και έρχονται σε ισορροπία από τα κατιόντα του ασβεστίου. Συνεπώς ο λόγος HCO_3/Mg στα μαγνησιούχα ύδατα είναι περίπου 2, υποθέτοντας ότι τα ύδατα αυτά προέρχονται από υδροφόρους που έρχονται σε επαφή με αποσαθρωμένα σερπεντινιτικά πετρώματα (43) (44)

Συγκεκριμένα στα ύδατα της Βεργίνας:

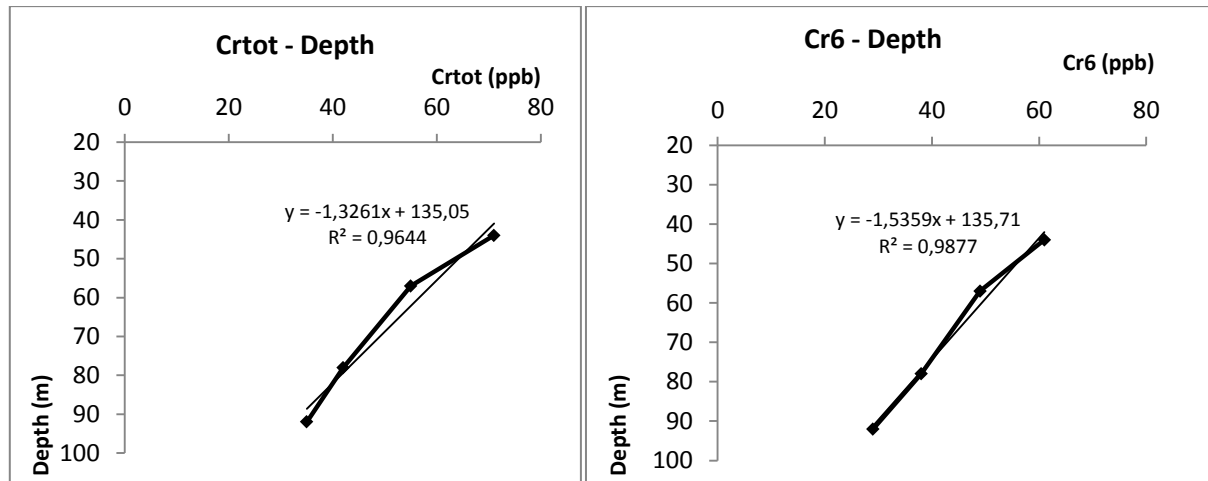
$$\frac{\text{HCO}_3}{\text{Mg}} < 2$$



Εικόνα 71. Λόγος Ανθρακικών - Μαγνησίου (HCO₃/Mg) στα υπόγεια ύδατα της Βεργίνας

Διερεύνηση συγκέντρωσης χρωμίου με το βάθος

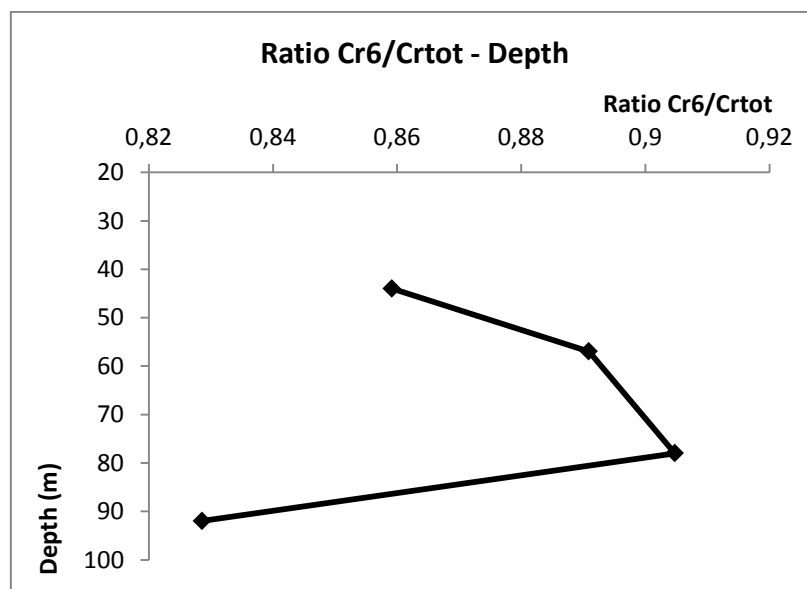
Στα δείγματα που γνωρίζαμε σε πιο βάθος έγινε η δειγματοληψία μπορούμε να διερευνήσουμε πως μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο νερό. (Εικόνα 72, Εικόνα 73)



Εικόνα 72. Μεταβολή ολικού χρωμίου (α) και εξασθενούς χρωμίου (β) σε σχέση με το βάθος

Όπως βλέπουμε από τα παραπάνω διαγράμματα το ολικό χρώμιο καθώς και το εξασθενές τείνει να μειώνεται με το βάθος του δείγματος σχεδόν γραμμικά.

Ενώ στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 73) όπου φαίνεται η μεταβολή της ποσότητας του Cr6 σε σχέση με το Cr6tot ανάλογα με το βάθος αρχικά φαίνεται ότι αναλογικά αυξάνεται η ποσότητα του εξασθενούς σε σχέση με το ολικό αλλά το τελευταίο δείγμα έχει σημαντικά μικρότερο ποσοστό Cr6/Cr6tot .



Εικόνα 73. Λόγος εξασθενούς χρωμίου με το ολικό χρώμιο στα ύδατα της Βεργίνας

Καθώς τα δείγματα υπόγειου νερού ξεκινούν από βάθος 40m ενώ στα εδαφικά δείγματα έχουμε περισσότερα δείγματα που συμπεριλαμβάνουν και βάθη μικρότερα των 10m δεν

μπορούμε να συγκρίνουμε άμεσα τις ποσότητες χρωμίου που υπάρχουν στο νερό σε σχέση με το έδαφος.

Για βάθη μεγαλύτερα των 40m η κατάσταση στο έδαφος είναι σταθερή όσον αφορά ολικό και εξασθενές χρώμιο (5000-6000mg/kg και 3mg/kg αντίστοιχα) ενώ βλέπουμε ότι η γενική τάση στα ύδατα είναι ότι το ολικό χρώμιο αλλά και το εξασθενές μειώνονται με το βάθος. Επίσης η ποσότητα του ολικού χρωμίου στο έδαφος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το εξασθενές γεγονός το οποίο επαληθεύεται από αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές και καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι στο έδαφος δεν υπάρχει εξασθενές χρώμιο. Στα υπόγεια ύδατα η κατάσταση αλλάζει καθώς το περισσότερο χρώμιο βρίσκεται στην μορφή του εξασθενούς χρωμίου.

6 Συμπεράσματα

Η συγκεκριμένη έρευνα εξετάζει την συμπεριφορά του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον καθώς και την αλληλεπίδρασή του με τα χημικά στοιχεία του εδάφους και του υπόγειου νερού. Η διερεύνηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική από άποψη προστασίας της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος καθώς η μορφή με την οποία βρίσκεται το χρώμιο στο περιβάλλον είναι κρίσιμη για την υγεία του ανθρώπου αλλά και την ποιότητα του φυσικού περιβάλλοντος.

Η παρουσία του χρωμίου στα εδάφη και στους υδροφόρους στις εξεταζόμενες περιοχές της Ελλάδας είναι αρκετά έντονη και οφείλεται τόσο σε γηγενή όσο και σε ανθρωπογενή αίτια. Ο προσδιορισμός της προέλευσης του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος και εξαρτάται από τις εκάστοτε τοπικές συνθήκες.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνα και ανάλυση των δειγματοληψιών:

Γηγενής προέλευση του χρωμίου

- Τα προϊόντα της αποσάθρωσης των πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο αναμιγνύονται με τα προϊόντα της διάβρωσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφορετική χημική και ορυκτολογική σύσταση των εδαφών σε σχέση με τα μητρικά πετρώματα.
- Οι αρχικές φάσεις της αποσάθρωσης ελέγχονται από την διάβρωση των σερπεντινιτικών ορυκτών. Αρχικά οι νέες φάσεις αποτελούνται από μαγνήσιο καθώς το Mg διατηρείται στο σύστημα (σαπονίτης και τριοκταεδρικό βερμικουλίτης). Όταν το διαθέσιμο Mg έχει εξαντληθεί, ο εμπλουτισμός σε Fe και Al συνεπάγεται το σχηματισμό των πλούσιων σε σίδηρο αργιλικών ορυκτών, δηλαδή τόσο Fe-μοντοριλλονίτες και σμεκτίτες.
- Τα σερπεντινιτικά εδάφη περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni) περίπου στα 2,000 mg kg⁻¹. Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα εδάφη αυτά μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 80,600 mg/kg σε σχέση με τα μη –σερπεντινιτικά εδάφη.
- Η απελευθέρωση του Cr στην υδατική φάση και τη μεταφορά του στα υπόγεια ύδατα μπορεί να γίνει σε τρία στάδια: 1) με την απελευθέρωση του Cr (III) στο διάλυμα του εδάφους μέσω της διάβρωσης και διάλυσης ακόμα και των πιο ανθεκτικών μορφών χρωμίου Cr (III) (χρωμίτης), 2) οξείδωση του Cr (III) σε Cr (VI) μέσω οξείδωσης από υψηλού σθένους οξείδια του Mn (IV/III), 3) απελευθέρωση του Cr (VI) στο διάλυμα, όταν οι συνθήκες pH είναι αλκαλικές και δεν είναι ευνοϊκές για την ρόφηση.

Αποτελέσματα Στατιστικής Ανάλυσης

Συμπερασματικά, βασίζομενοι στην στατιστική ανάλυση και στην χημική σύνθεση των εδαφικών δειγμάτων αλλά και λαμβάνοντας υπ'όψιν τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που

λαμβάνουν χώρα σε κάθε περιοχή μπορούμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα σε σχέση με την προέλευση του Cr και του Ni.

- Η μεγαλύτερη εδαφική συγκέντρωση (median concentration) Cr εμφανίστηκε στην Βεργίνα (3,000 mg/Kg) ενώ οι περιοχές του Ασωπού (1,500 mg/Kg), της Θήβας (1,300 mg/Kg) και του Αυλώνα (1,100 mg/Kg) έχουν παρόμοια επίπεδα συγκεντρώσεων χρωμίου. Η Θέρμη ήταν η μόνη περιοχή στην οποία το χρώμιο ήταν σημαντικά μικρότερο (300 mg/Kg).
- Στην περιοχή της Βεργίνας και κατ' αντιστοιχία με το χρώμιο, το νικέλιο είχε την μεγαλύτερη διάμεσο (2,400 mg/Kg), ενώ η Θήβα και ο Ασωπός είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr (1,300 mg/Kg και 1,100 mg/Kg αντίστοιχα). Ο Αυλώνας είχε πολύ χαμηλότερα επίπεδα Ni (400 mg/Kg) και τέλος η Θέρμη είχε την μικρότερη συγκέντρωση Ni αντίστοιχα με τις συγκεντρώσεις χρωμίου (90 mg/Kg).
- Στην Βεργίνα, όπου σημειώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά Cr και Ni, το γεωλογικό υπόβαθρο των οφιολιθικών πετρωμάτων συνάδει με τις αυξημένες τιμές των μετάλλων.
- Στον Αυλώνα, στην Θήβα και στον Ασωπό, το οφιολιθικό προφίλ είναι ιδιαίτερα αποσαθρωμένο κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων γηγενούς προέλευσης.
 - ✓ Πιο συγκεκριμένα στον Αυλώνα, το γεωλογικό προφίλ έχει αναμιχθεί με τα αργιλοπυριτικά μειώνοντας έτσι τα ποσοστά μετάλλων στο έδαφος.
 - ✓ Η Θήβα ακολουθεί τον Αυλώνα με λιγότερο εμφανή την παρουσία αργιλοπυριτικών κάτι το οποίο συνεισφέρει επαληθεύει τις αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων.
 - ✓ Στον Ασωπό όπου το γεωλογικό υπόβαθρο επηρεάζεται περισσότερο από τα ασβεστολιθικά, τα επίπεδα των μετάλλων είναι περισσότερο ανθρωπογενούς προέλευσης αφού υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή.
- Η Θέρμη όπου οι ποσότητες Cr and Ni είναι οι χαμηλότερες, το γεωλογικό υπόβαθρο αποτελείται περισσότερο από τα αργιλοπυριτικά τα οποία έχουν μειωμένες συγκεντρώσεις μετάλλων.
- Η συσχέτιση του ολικού χρωμίου με το εξασθενές ($Cr_{\text{tot}}-Cr^{6+} \approx 0,97$) στο σύνολο των δειγματοληψιών του υπόγειου νερού είναι ιδιαίτερα σημαντική υποδεικνύοντας ότι το μεγαλύτερο μέρος του διαλυμένου χρωμίου στα υπόγεια ύδατα βρίσκεται υπό την μορφή εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}). Η φυσική παρουσία του Cr στα υπόγεια ύδατα προϋποθέτει την οξείδωση του Cr(III) προς Cr^{6+} και προκαλούν την απελευθέρωση του στοιχείου στην υδατική φάση.
- Η συσχέτιση εξασθενούς χρωμίου και μαγνήσιου ($Cr^{6+}-Mg \approx 0,7$) και μαγνήσιου – νικελίου ($Mg-Ni \approx 0,73$) στο σύνολο των δειγματοληψιών του υπόγειου νερού δείχνει την κοινή προέλευση των στοιχείων αυτών αλλά δεν υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ χρωμίου – νικελίου.

Περιοχή Ασωπού

- Σε όλο το εδαφικό στρώμα η σύσταση του εδάφους διατηρείται σταθερή με σταθερές συγκεντρώσεις χρωμίου και νικελίου. Το MgO αυξάνεται με το βάθος (λιγότερο μαγνήσιο στα επιφανειακά εδάφη) ενώ το Al₂O₃ μειώνεται με το βάθος (περισσότερο αργίλιο στα επιφανειακά εδάφη).
- Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (Cr⁶⁺) στο υπόγειο νερό βρίσκονται στις γεωτρήσεις INO-N1 (μέχρι και 515ppb), INO-N6 (μέχρι και 3300ppb) και INO-N7 (μέχρι και 1230ppb), που βρίσκονται εντός της βιομηχανίας προϊόντων σκυροδέματος και ανάντη των σκαμμάτων.
- Οι συγκεντρώσεις μάλιστα του (Cr⁶⁺) στο υπόγειο νερό της γεώτρησης INO-N6 παρουσιάζουν μεγάλη εποχιακή διακύμανση (1100-3300ppb) αλλά και διακύμανση με το βάθος, καθώς αυξάνονται όταν το βάθος των δειγμάτων αυξάνεται από 12 m στα 27 m.
- Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων (Cl⁻) είναι πολύ υψηλές στα σκάμματα (μέχρι 1100mg/l) και υπερβαίνουν τις ανώτερες αποδεκτές τιμές για το υπόγειο νερό (250 mg/L). Επίσης υψηλές τιμές χλωριόντων βρέθηκαν και στο σύνολο των γεωτρήσεων πλην της INO-N4.
- Επιπροσθέτως, το Νικέλιο (Ni) είχε υψηλές συγκεντρώσεις που πολλές φορές υπερέβαιναν το όριο για το υπόγειο νερό (20 μg/L), με σημαντικότερη περίπτωση τη γεώτρηση INO-N3, στα δείγματα της οποίας μετρήθηκαν συγκεντρώσεις που έφτασαν τα 165 μg/L.
- Καθώς επίσης και οι πολύ υψηλές τιμές του μαγγανίου (Mn) στην INO-N3 που έφταναν τα 900 μg/L.
- Από τις συσχετίσεις (ο πίνακας βρίσκεται στο παράρτημα Α), παρατηρείται ιδιαίτερη συσχέτιση ανάμεσα στο Cr (ολικό και εξασθενές) με το χλώριο (Cr⁶⁺- Cl ≈ 0,6), το ασβέστιο (Cr⁶⁺- Ca ≈ 0,7) και το νάτριο (Cr⁶⁺- Na ≈ 0,7) και σε λιγότερο βαθμό με το μαγνήσιο (Cr⁶⁺- Mg ≈ 0,4). Ενώ το Νικέλιο συσχετίζεται με το μαγνήσιο (Ni – Mg ≈ 0,6) και το κοβάλτιο (Ni – Co ≈ 0,9) υποδεικνύοντας την κοινή τους προέλευση, το χρώμιο φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με εξωγενείς παράγοντες.

Περιοχή Βεργίνας

- Το ολικό χρώμιο (Cr_{tot}) και το εξασθενές (Cr⁶⁺) εμφανίζουν την αντίθετη συμπεριφορά ως προς το βάθος. Το ολικό χρώμιο (Cr_{tot}) είναι περισσότερο στα βαθύτερα δείγματα ενώ το εξασθενές είναι περισσότερο στα επιφανειακά δείγματα.
- Από τα κύρια στοιχεία μόνο το πυρίτιο (SiO₂) εμφανίζει μία μικρή διακύμανση και είναι λιγότερο στα επιφανειακά δείγματα. Το κοβάλτιο (Co) είναι λίγο περισσότερο στα επιφανειακά.
- Τα δείγματά του υπόγειου νερού της Βεργίνας βρίσκονται στην κατηγορία των μαγνησιούχων καθώς οι υπόγειοι υδροφόροι έρχονται σε επαφή με τα σερπεντινιτικά και τα υπερμαφικά πετρώματα.
- Το ολικό χρώμιο (Cr_{tot}) καθώς και το εξασθενές (Cr⁶⁺) τείνει να μειώνεται με το βάθος του δείγματος σχεδόν γραμμικά στα υπόγεια ύδατα.
- Επίσης η ποσότητα του ολικού χρωμίου (Cr_{tot}) στο έδαφος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το εξασθενές (Cr⁶⁺) καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι στο έδαφος

το εξασθενές χρώμιο είναι σημαντικά λιγότερο. Στα υπόγεια ύδατα η κατάσταση αλλάζει καθώς το περισσότερο χρώμιο βρίσκεται στην μορφή του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}).

7 Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Guertin J, Jacobs J, Avakian C. Chromium (VI) Handbook: CRC Press; 2000.
2. LaGrega M. Hazardous Waste Management: McGraw-Hill; 1994.
3. Thomaidis N, Valavanidis A, Efstathiou C.
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm. [Online].; 2007.
4. ATSDR. Toxicological Profile of Chromium. ; 2012.
5. Κώστας Τ. Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού. , National Technical University of Athens; 2012.
6. Saha R, Nandi R, Saha B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. Journal of Coordination Chemistry. 2011;: p. 1782-1806.
7. Alloway. Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability: third edition, Environmental Pollution; 2013.
8. Sparks DL. Environmental Soil Chemistry New York: second ed. Academic Press; 2003.
9. Oze c, Fendorf S. S, Bird KD, Coleman GR. Chromium geochemistry of serpentine soils. Int. Geol. Rev. 2004; 46: p. 97–126.
10. Public Health Goal for Hexavalent Chromium (Cr VI) in drinking water. , Pesticide and Environmental Toxicology Branch, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency; 2011.
11. EPA. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html>. [Online].
12. Bielicka A, Bojanowska I, Wiśniewski A. Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement. Polish Journal of Environmental Studies. 2005; 14: p. 5-10.
13. Bartlett RJ. Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods. Environmental Health Perspectives. 1991; 92: p. 17-24.
14. Chrysochoou M, Theologou E, Dermatas D, Panagiotakis I. Occurrence, origin and transformation processes of geogenic chromium: a review. Journal of Hazardous Materials. 2014.
15. Oze c, Fendorf S. S, Bird KD, Coleman GR. Chromium geochemistry of serpentine soils. International Geology Review. 2004; 46: p. 97–126.
16. Caillaud J, Proust D, Philippe S, Fontaine C, Fialin M. Trace metals distribution from a serpentinite weathering at the scales of the weathering profile and its related weathering

- microsystems and clay minerals. *Geoderma*. 2009; 149: p. 199–208.
17. Oze C, Bird DK, Fendorf S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. 2007.
 18. Kimbrough DE, Cohen Y, Winer AM, Creelman , Mabuni C. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 1999; 29: p. 1-46.
 19. Karlis. *Handbook Multivariate statistical Analysis*.
 20. Σ.Α. Μ. Σημειώσεις Στατιστικής..
 21. Κατσάνος Χ, Αβούρης Ν. Στατιστικές Μέθοδοι Ανάλυσης Πειραματικών Δεδομένων. In.
 22. Διαμαντόπουλος. Σημειώσεις Στατιστικής. ; 2012.
 23. Δ.Β. Π. Εισαγωγή στην Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων. , Βιοστατιστική.
 24. Ν. Μ. Μέθοδοι Πολυμεταβλητής Στατιστικής Ανάλυσης και εφαρμογές. 2002..
 25. The Truth about Principal Components and Factor Analysis. In *Data Mining*.; 2009.
 26. J.W. E, Soldt U. Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils—merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1999; 46: p. 79-91.
 27. Reimann C, Garrett R, Filzmoser P. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*. 2002; 17: p. 185–206.
 28. Τσακίρης Γ, ΑΔ. Ποιότητα νερού για ανθρώπινη κατανάλωση. In (Τόμος Ι): *Αστικά Υδραυλικά Έργα.: Συμμετρία*; 2010.
 29. A. Z. Graphical Interpretation of Water Quality Data. *Ground Water*. 1972; 10.
 30. Kelepertzis E, Galanos E, Mitsis I. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*. 2013; 125: p. 56–68.
 31. Economou-Eliopoulos M. Apatite and Mn, Zn, Co-enriched chromite in Ni-laterites of northern Greece and their genetic significance. *Journal of Geochemical Exploration*. 2003; 80: p. 41–54.
 32. Megremi I. Distribution and bioavailability of Cr in central Euboea, Greece. *Cent, Eur. J. Geosci*. 2009; DOI: 10,2478/v10085-009-0042-3.

33. Kierczak J, Neel C, Bril H, Puziewicz J. Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*. 2007; 142: p. 165–177.
34. D'Amico M, Julitta F, Previtali F, Cantelli D. Podzolization over ophiolitic materials in the western Alps (Natural Park of Mont Avic, Aosta Valley, Italy). *Geoderma*. 2008; 146: p. 129–137.
35. Quantin C, Ettler V, Garnier J, Sebek O. Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. *Geoscience*. 2008; 340(C.R.): p. 872–882.
36. Bulmer CE, Lavkulich LM. Pedogenic and geochemical processes of ultramafic soils along a climatic gradient in southwestern British Columbia. *Can, J, Soil Sci*. 1994; 74: p. 165-177.
37. Bonifacio E, Zanini E, Boero V, Franchini-Angela M. Pedogenesis in a soil catena on serpentinite in north-western Italy. *Geoderma*. 1997; 75: p. 33-51.
38. Kumru MN, Bakac M. R-mode factor analysis applied to the distribution of elements in soils from the Aydın basin, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*. 2003; 77: p. 81–91.
39. Antibachi D, Kelepertzis E, Kelepertzis A. Heavy Metals in Agricultural Soils of the Mouriki-Thiva Area (Central Greece) and Environmental Impact Implications. *Soil and Sediment Contamination*. 2012; 21: p. 434–450.
40. Kelepertzis A, Alexakis D, Kita I. Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*. 2001; 23: p. 117–135.
41. Prokisch J, Kovacs B, Palencsar AJ, Szegvari I, Gyori Z. Yttrium normalization: A new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environmental Geochemistry and Health*. 2000; 22: p. 317–323.
42. Papassiopi N. Chromium speciation in groundwaters..
43. Fantoni D, Brozzo G, Canepa M, Cipolli F, Marini L, Ottonello G, et al. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*. 2002; 42: p. 871–882.
44. Margiotta S, Mongelli G, Summa V, Paternoster M, Fiore S. Trace element distribution and Cr(VI) speciation in Ca-HCO₃ and Mg-HCO₃ spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*. 2012; 115: p. 1-12.

45. Caillaud J, Proust D, Right D. Weathering sequences of rock-forming minerals in a serpentinite: Influence of microsystems in clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*. 2006; 54: p. 87-100.
46. Reimann C, Filzmoser P, Garrett RG. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*. 2002; 17.

8 Παράρτημα

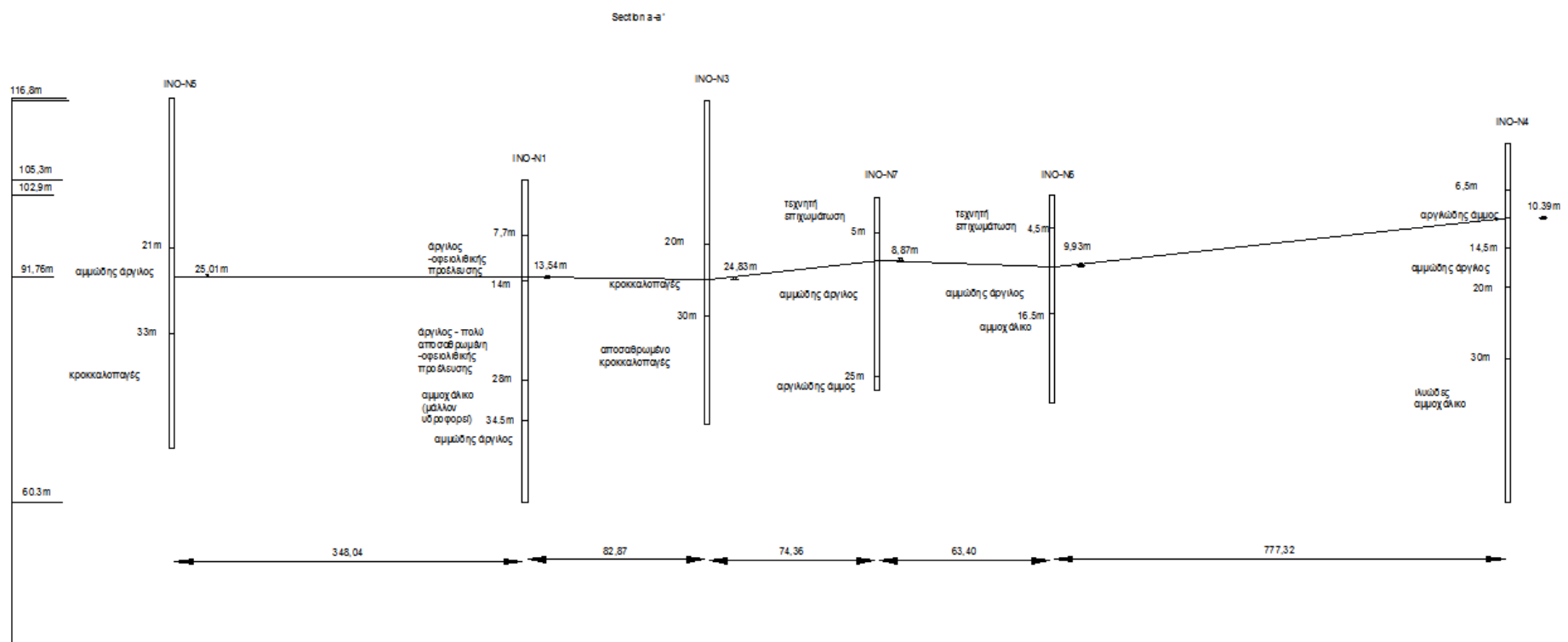
Πίνακας 1. Πίνακας συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) ανάμεσα σε pH, βάθος, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία για τα συνολικά δεδομένα

	Depth	pH	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	NiO	CuO	ZnO	SrO	BaO	CoO	Y	Crtot
Depth	1,00																	
pH	0,51	1,00																
MgO	0,32	-0,12	1,00															
Al2O3	-0,17	-0,15	-0,56	1,00														
SiO2	0,31	-0,11	0,13	0,55	1,00													
K2O	-0,14	-0,20	-0,54	0,95	0,57	1,00												
CaO	-0,23	0,30	-0,46	-0,35	-0,86	-0,35	1,00											
TiO2	-0,38	-0,30	-0,66	0,90	0,40	0,85	-0,23	1,00										
MnO	-0,14	-0,23	0,30	-0,28	-0,20	-0,31	-0,07	-0,17	1,00									
Fe2O3	-0,10	-0,38	0,61	-0,31	0,09	-0,36	-0,44	-0,18	0,47	1,00								
NiO	0,09	-0,21	0,81	-0,67	-0,05	-0,66	-0,30	-0,59	0,44	0,85	1,00							
CuO	-0,35	-0,24	-0,12	0,06	-0,13	0,02	0,06	0,20	0,14	0,22	0,05	1,00						
ZnO	-0,26	-0,52	0,16	0,01	-0,02	0,00	-0,21	0,16	0,30	0,49	0,28	0,48	1,00					
SrO	-0,07	0,41	-0,53	-0,02	-0,50	-0,06	0,75	-0,02	-0,18	-0,55	-0,45	-0,17	-0,37	1,00				
BaO	-0,11	-0,11	-0,35	0,72	0,42	0,77	-0,30	0,60	-0,04	-0,26	-0,46	-0,01	0,11	-0,06	1,00			
CoO	0,22	-0,01	0,41	-0,27	0,05	-0,27	-0,20	-0,26	0,21	0,39	0,40	0,00	0,14	-0,24	-0,19	1,00		
Y	-0,16	-0,18	-0,48	0,88	0,41	0,86	-0,30	0,80	-0,22	-0,32	-0,62	0,07	0,00	-0,04	0,66	-0,27	1,00	
Crtot	0,41	-0,03	0,70	-0,49	0,02	-0,48	-0,26	-0,51	0,30	0,56	0,62	-0,03	0,30	-0,38	-0,33	0,41	-0,40	1,00

Πίνακας 2. Πίνακας συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) ανάμεσα σε pH, βάθος, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία για τα εδαφικά δεδομένα του Ασωπού

	Depth	pH	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO	BaO	CoO	Y	Crot	Ni
Depth	1,00																	
pH	0,18	1,00																
MgO	0,34	-0,19	1,00															
Al2O3	-0,50	-0,48	-0,16	1,00														
SiO2	-0,23	-0,54	0,31	0,80	1,00													
K2O	-0,50	-0,44	-0,28	0,96	0,67	1,00												
CaO	0,08	0,51	-0,47	-0,67	-0,90	-0,57	1,00											
TiO2	-0,42	-0,53	-0,07	0,96	0,84	0,89	-0,75	1,00										
MnO	0,04	-0,23	0,62	-0,10	0,17	-0,14	-0,33	-0,02	1,00									
Fe2O3	-0,12	-0,50	0,48	0,52	0,86	0,36	-0,85	0,62	0,28	1,00								
CuO	-0,44	-0,20	0,00	0,31	0,24	0,29	-0,21	0,32	0,02	0,22	1,00							
ZnO	-0,35	-0,57	0,01	0,53	0,46	0,52	-0,47	0,54	0,12	0,35	0,41	1,00						
SrO	0,29	0,59	-0,21	-0,64	-0,64	-0,60	0,75	-0,68	-0,22	-0,62	-0,39	-0,48	1,00					
BaO	-0,10	-0,17	0,08	0,22	0,22	0,28	-0,21	0,20	0,31	0,08	0,04	0,41	-0,22	1,00				
CoO	0,08	-0,45	0,55	0,31	0,70	0,15	-0,75	0,43	0,48	0,90	0,14	0,24	-0,48	0,10	1,00			
Y	-0,23	-0,21	-0,06	0,43	0,21	0,43	-0,30	0,42	-0,02	0,03	0,20	0,13	-0,40	-0,05	-0,05	1,00		
Crot	0,02	-0,32	0,37	0,13	0,50	0,01	-0,52	0,26	0,41	0,63	0,07	0,26	-0,33	0,10	0,66	-0,19	1,00	

Ni	0,09	-0,39	0,60	0,23	0,66	0,07	-0,71	0,33	0,36	0,88	0,10	0,18	-0,42	0,09	0,85	-0,06	0,54	1,00
----	------	-------	-------------	------	-------------	------	--------------	------	------	-------------	------	------	-------	------	-------------	-------	-------------	------



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση των γεωτρήσεων INO-N στην περιοχή του Ασωπού

Πίνακας 3. Πίνακας συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) για τα υπόγεια ύδατα των γεωτρήσεων ΙΝΟ-Ν του Ασωπού

cor/cov	Depth(m)	pH	EC	Cl-	F-	HCO3-	SO42-	NO3-	NO2-	PO43-	NH4+	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Si	Co	Crtot	Cr6+	Ni
Depth(m)	1,00																			
pH	0,00	1,00																		
EC	0,05	0,26	1,00																	
Cl-	-0,05	0,13	0,65	1,00																
F-	-0,04	-0,56	0,11	0,13	1,00															
HCO3-	0,11	-0,36	0,15	0,14	0,30	1,00														
SO42-	-0,33	0,37	-0,25	-0,07	0,05	-0,30	1,00													
NO3-	-0,24	-0,23	0,18	0,21	0,34	-0,13	0,50	1,00												
NO2-	0,01	0,32	-0,16	-0,06	-0,15	-0,50	-0,07	-0,42	1,00											
PO43-	-0,13	-0,44	0,03	0,12	0,53	0,11	0,16	0,59	-0,21	1,00										
NH4+	0,03	-0,73	-0,05	-0,09	0,65	0,34	-0,11	0,23	-0,30	0,61	1,00									
Na+	-0,04	0,29	0,43	0,32	0,36	0,26	0,19	-0,04	-0,27	-0,25	-0,01	1,00								
K+	-0,27	-0,14	0,06	0,48	0,10	-0,16	-0,03	0,10	0,28	-0,18	-0,14	0,11	1,00							
Ca2+	-0,34	0,06	0,38	0,63	0,24	-0,31	0,43	0,59	0,04	0,16	-0,09	0,25	0,59	1,00						
Mg2+	0,06	0,06	0,70	0,77	0,00	0,42	-0,16	0,06	-0,24	-0,07	-0,21	0,39	0,10	0,31	1,00					
Si	-0,02	-0,14	-0,28	-0,33	0,17	-0,16	0,75	0,59	-0,03	0,39	0,13	-0,03	-0,20	-0,08	-0,34	1,00				
Co	0,39	-0,10	0,42	0,41	-0,45	0,65	-0,84	-0,70	-0,48	-0,57	-0,47	-0,09	-0,34	-0,51	0,76	-0,35	1,00			
Crtot	-0,18	0,20	0,50	0,59	0,23	-0,12	0,42	0,27	-0,11	-0,07	-0,13	0,70	0,35	0,73	0,41	-0,01	-0,45	1,00		
Cr6+	-0,17	0,20	0,52	0,60	0,25	-0,13	0,43	0,32	-0,13	-0,06	-0,13	0,70	0,35	0,74	0,41	-0,02	-0,45	1,00	1,00	
Ni	0,15	-0,30	0,21	0,28	-0,11	0,68	-0,60	-0,47	-0,14	-0,24	-0,04	0,06	-0,03	-0,33	0,63	-0,18	0,94	-0,20	-0,22	1,00

Πίνακας 4. Πίνακας συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) για τα υπόγεια ύδατα των γεωτρήσεων της Θήβας

cor/cov	pH	EC	DO	Cl	HCO3	SO4	NO3	Na	Ca	Mg2	Zn	Si	Crtot	Cr6	Ni
pH	1,00														
EC	-0,09	1,00													
DO	-0,27	-0,29	1,00												
Cl	-0,02	0,93	-0,25	1,00											
HCO3	-0,18	-0,01	0,27	-0,21	1,00										
SO4	-0,02	0,81	-0,54	0,67	-0,11	1,00									
NO3	0,16	-0,10	0,09	-0,15	0,18	-0,23	1,00								
Na	-0,04	0,90	-0,31	0,97	-0,19	0,67	-0,17	1,00							
Ca	-0,35	0,28	0,09	0,08	0,38	0,28	0,18	-0,02	1,00						
Mg2	0,14	0,05	0,32	-0,08	0,66	-0,11	0,33	-0,18	0,19	1,00					
Zn	-0,05	-0,16	-0,01	-0,14	-0,13	-0,14	0,09	-0,13	-0,18	-0,04	1,00				
Si	-0,06	-0,02	0,45	-0,03	0,41	-0,18	0,30	-0,10	0,16	0,52	0,03	1,00			
Crtot	0,07	-0,06	-0,04	-0,04	0,21	-0,15	0,04	0,15	-0,15	0,02	-0,04	0,30	1,00		
Cr6	0,13	-0,06	-0,02	-0,04	0,18	-0,16	0,09	0,12	-0,16	0,01	-0,07	0,35	1,00	1,00	
Ni	0,03	-0,11	-0,12	-0,07	0,19	-0,13	-0,17	0,03	-0,30	-0,11	0,36	-0,06	0,44	0,42	1,00

cor/cov	pH	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Cr2O3	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO	BaO	CoO	Y	Crtot	Cr(VI)
---------	----	-----	-------	------	-----	-----	------	-------	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	---	-------	--------

Πίνακας 5. Πίνακας συσχετίσεων (Pearson's correlation factor) για τα εδάφικα δείγματα της Βεργίνας

pH	1,00																		
MgO	0,18	1,00																	
Al2O3	-0,11	-0,84	1,00																
SiO2	0,79	0,07	0,05	1,00															
K2O	0,03	0,30	-0,22	0,10	1,00														
CaO	0,05	-0,55	0,46	0,14	-0,14	1,00													
TiO2	-0,06	0,23	-0,24	0,04	-0,11	-0,30	1,00												
Cr2O3	0,30	0,34	-0,13	0,25	-0,02	0,20	-0,21	1,00											
MnO	-0,35	-0,42	0,13	-0,42	-0,22	0,36	-0,30	-0,05	1,00										
Fe2O3	-0,23	-0,34	-0,02	-0,34	-0,11	0,26	-0,28	0,09	0,84	1,00									
CuO	-0,21	-0,40	0,44	-0,27	-0,15	0,40	-0,44	-0,04	0,23	0,00	1,00								
ZnO	0,27	-0,04	0,27	0,43	0,15	0,10	-0,02	-0,26	-0,57	-0,61	0,20	1,00							
SrO	-0,25	0,33	-0,41	-0,27	-0,21	0,04	-0,19	0,06	0,15	0,22	-0,07	-0,08	1,00						
BaO	0,30	0,60	-0,33	0,37	0,39	-0,37	0,05	0,38	-0,31	-0,25	-0,13	0,17	0,01	1,00					
CoO	0,09	-0,14	0,18	0,41	-0,15	0,39	-0,21	0,18	0,10	0,08	-0,12	0,08	0,05	0,08	1,00				
Y	-0,06	-0,36	0,19	-0,27	-0,31	-0,11	0,35	-0,59	0,29	0,21	-0,12	-0,01	0,07	-0,40	-0,36	1,00			
Crtot	0,30	0,34	-0,13	0,25	-0,02	0,20	-0,21	1,00	-0,05	0,09	-0,04	-0,26	0,06	0,38	0,18	-0,59	1,00		
Cr(VI)	-0,58	0,00	-0,24	-0,72	-0,13	-0,30	0,36	-0,51	0,40	0,25	0,07	-0,45	0,14	-0,35	-0,49	0,52	-0,51	1,00	