ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ) «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΝΕΡΑ ΤΩΝ ΨΑΧΝΩΝ ΕΥΒΟΙΑΣ

Φιλίππου Αγγελική
Γεωλόγος Πανεπιστημίου Πατρών

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για το Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Δίπλωμα Ειδίκευσης του Δ.Π.Μ.Σ του Ε.Μ.Πολυτεχνείου «Περιβάλλον και Ανάπτυξη»

Περιβάλλον και Ανάπτυξη

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Επιβλέπουσα: Αναπλ. Καθ. Ε. Ρεμουντάκη

Επιβλέπουσα

- Εμμανουέλα Ρεμουντάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Τριμελής Επιτροπή

- Εμμανουέλα Ρεμουντάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
- Μαρία Περράκη, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
- Δημήτρης Δαμίγος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

Πρόλογος

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν, ώστε το αποτέλεσμα να είναι αξιόλογο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, για την ανάθεση του θέματος αλλά και για το ενδιαφέρον της και το χρόνο που διέθεσε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Για την ανάθεση του θέματος, οφείλω επίσης να ευχαριστήσω και την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Μαρία Περράκη, η καθοδήγηση της και οι συμβουλές της ήταν πολύτιμές για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτρη Δαμίγο, ευχαριστώ για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή και τις παρατηρήσεις του για το χειρόγραφο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Δρ. Ελένη Βασιλείου, οι γνώσεις της και οι συμβουλές της ήταν καθοριστικής σημασίας για τη σωστή διεξαγωγή τόσο της δειγματοληψίας αλλά και όλων των επεξεργασιών των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας. Η κ. Βασιλείου προθυμοποιήθηκε να με βοηθήσει σημαντικά και με βοήθησε ουσιαστικά στη διεξαγωγή της δειγματοληψίας, ενός μέρους των προσδιορισμών, καθώς και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Χωρίς τη συμμετοχή της η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας κ. Σταματάκη Μιχάλη, τόσο για το ενδιαφέρον του αλλά και για τις συμβουλές του, που αφορούσαν το κομμάτι της βιβλιογραφικής έρευνας της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ευάγγελο Μαντά, για τη διεξαγωγή των προσδιορισμών του ιοντικού περιεχομένου των δειγμάτων, αλλά και τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Βασίλη Σκληρό, για τη βοήθεια του κατά την πετρογραφική εξέταση. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Κωνσταντίνο Μαρκαντώνη για τη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή κάποιων μετρήσεων της «τελευταίας στιγμής». Για τους προσδιορισμούς των μετάλλων στα δείγματα, ζητήσαμε τη βοήθεια της κ. Μιμάντας Χαροκόπου, την οποία ευχαριστούμε θερμά.

Σημαντική ήταν η συμβολή του Αντιδημάρχου του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων κ. Ράζου, κατά τη διεξαγώγη της δειγματοληψίας, τον οποίο ευχαριστώ για τη συνεργασία του.

Επιπλέον, ευχαριστώ το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου, τον Δρ. Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν και την Δρ. Παυλίνα Κούση για τις συμβουλές τους και την συμπαράσταση τους σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη που μου παρείχαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη

Abstract

Εισαγωγή **1**

Μέρος Ι. Περιγραφή Υφιστάμενης Κατάστασης **2**

1. Η Περιοχή Μελέτης **2**

1.1 Γεωγραφικά Χαρακτηριστικά και Διοικητική Διαίρεση 2

1.2 Γεωμορφολογικά Χαρακτηριστικά και Χρήσεις Γης 3

1.3 Γεωλογία της Ευρύτερης Περιοχής της Κεντρικής Εύβοιας 7

1.3.1 Στρωματογραφία 9

1.3.2 Τεκτονική 13

1.3.3 Χαρακτηριστικά των πετρωμάτων της περιοχής 14

1.4 Υδρογεωλογία της ευρύτερης περιοχής έρευνας 16

1.5 Επιστημονικά στοιχεία για την περιοχή έρευνας 19

2. Το χρώμιο (Cr) **21**

2.1 Γενικά 21

2.2 Γενική αναφορά στη συμπεριφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χρωμίου στο περιβάλλον 23

2.3 Οξείδωση -Αναγωγή του Χρωμίου 25

2.3.1 Οξείδωση του Cr(III) στα φυσικά νερά 25

2.3.2 Αναγωγή του Cr(VI) 26

2.4 Το Χρώμιο στα Υδάτινα Περιβάλλοντα 27

2.4.1 Επιφανειακά Νερά 27

2.4.2 Υποεπιφανειακά Νερά 28

2.5 Το Χρώμιο στο Έδαφος 29

2.6 Ανθρωπογενείς Δραστηριότητες 29

2.6.1 Λιπάσματα 30

2.7 Νομοθετικό Πλαίσιο για το Χρώμιο 34

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας 35

Μέρος ΙΙ. Μεθοδολογία 36

3.1 Δειγματοληψία 36

3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι 39

3.2.1 Ιοντική Χρωματογραφία (IC) 39

3.2.2 Φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS) 45

Μέρος ΙΙΙ. Αποτελέσματα & Συζήτηση 46

4.1 Πετρογραφική Εξέταση 46

4.1.1 Οπτική Μικροσκοπία 46

4.1.2 Συνοπτική Ανασκόπηση των Ευρημάτων από την Πετρογραφική Εξέταση 51

5.1 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Υδάτων 52

5.1.1 Ποιότητα Υπογείων Υδάτων 53

Θερμοκρασία 53

Ενεργός Οξύτητα (pH) 54

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potetial) 56

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC) 58

Διαλυμένο Οξυγόνο (D.O.) 59

Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.) 61

5.1.2 Συνοπτική ανασκόπηση των κυριότερων ευρημάτων για τις φυσικοχημικές παραμέτρους 63

5.1.3.1 Ανιόντα 65

Χλώριο(Cl^-) 65

Όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) 67

Νιτρικά ιόντα (NO_3^-) 69

Θειϊκά ανιόντα (SO_4^{-2}) 72

5.1.3.2 Κατιόντα 74

Ασβέστιο-Μαγνήσιο 74

Νάτριο-Κάλιο 78

Αμμώνιο (NH^{4+}) 82

5.1.4 Συνοπτική ανασκόπηση των κυριότερων ευρημάτων από την εικόνα του ιοντικού περιεχομένου 84

5.1.5 Βαρέα Μέταλλα 86

Μαγγάνιο (Mn) 87

Νικέλιο (Ni) 87

Χαλκός (Cu) 90

Ψευδάργυρος (Zn) 92

Ολικό χρώμιο ($Cr_{(Total)}$) 94

Εξασθενές χρώμιο (Cr^{+6}) 96

5.1.6 Συνοπτική Ανασκόπηση των Κυριότερων Ευρημάτων των Βαρέων Μετάλλων 98

6. Επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων 100

6.1 Υδροχημικός τύπος νερών 100

6.2 Υδροχημικά διαγράμματα 101

6.2.1 Διάγραμμα Piper 101

6.2.2 Διάγραμμα Durov 103

6.2.4 Διάγραμμα Schoeller 107

6.2.5 Διάγραμμα Wilcox 108

6.3 Διαγράμματα συσχέτισης Cr(VI) και ιόντων 109

Μέρος IV. Συμπεράσματα 111

Συμπεράσματα 111

Βιβλιογραφία 114

Παράρτημα I 120

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν και αναλύθηκαν δείγματα υπογείων νερών από αρδευτικές γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών Ευβοίας και των γύρω περιοχών, με σκοπό τον προσδιορισμό της ποιότητας τους, υπολογίζοντας τις συγκεντρώσεις του ιοντικού περιεχομένου και των βαρέων μετάλλων.

Βασικός στόχος της εργασίας, ήταν η συμπλήρωση και η επιβεβαίωση των ήδη υπαρχόντων στοιχείων που αφορούν τις υψηλές συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, που εντοπίζονται στην περιοχή τα τελευταία χρόνια, αλλά και τους παράγοντες που συμβάλλουν στην οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI), και υποβαθμίζουν την ποιότητα των νερών της περιοχής.

Το Cr(III) υπάρχει φυσικά στα νερά, λόγω της αποσάρθρωσης των οφιολιθικών σχηματισμών που αφθονούν στην περιοχή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσδιορισμών, υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκαν σε όλα τα δείγματα από την περιοχή του κάμπου των Ψαχνών και Καστέλλας, αλλά και στο δείγμα από την Περιοχή της Τριάδας, με το ποσοστό του ολικού χρωμίου που βρίσκεται στην εξασθενή μορφή, να αγγίζει έως και το 100% σε ορισμένα δείγματα. Αντίθετα, στα δείγματα από την περιοχή των Πολιτικών, οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά χαμηλότερες έως μηδενικές.

Όπως είναι ήδη γνωστό, ο κύριος φυσικός οξειδωτικός παράγοντας του χρωμίου είναι τα οξείδια του Mn. Τα ποσοστά των νιτρικών ιόντων, τα οποία αποτελούν έναν από τους ανθρωπογενείς παράγοντες οξείδωσης του χρωμίου, βρίσκονται σε αφθονία στην πλειονότητα των δειγμάτων, και παρουσιάζουν καλή συσχέτιση με τις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Τα νιτρικά ιόντα προέρχονται από την εντατική χρήση λιπασμάτων, αυτό επιβεβαιώνεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις θειικών και αμμωνιακών ιόντων που προσδιορίστηκαν σε ορισμένα δείγματα. Επιπλέον, η εικόνα συμπληρώνεται και από την έρευνα που έγινε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, και αφορά τις ποσότητες των λιπασμάτων που διατέθηκαν στους παραγωγούς την προηγούμενη χρονιά, και οι οποίες είναι μεγάλες.

Τέλος, οι υψηλές τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των ολικά διαλελυμένων στερεών σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις των χλωριόντων και των ιόντων νατρίου και ασβεστίου, υποδεικνύουν ότι τα νερά έχουν υποστεί υφαλμύρωση, γεγονός το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία συντελεί στην οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές.

Abstract

In this thesis groundwater samples were analyzed from irrigation drillings of the plain of Psachna Evia and the surrounding areas in order to determine their quality, by calculating the concentrations of the ionic content and heavy metals.

The main objective of the work was the completion and confirmation of existing data on high concentrations of hexavalent chromium, which are located in the region in recent years, and the factors that contribute to the oxidation of Cr (III) to Cr (VI) , and degrade the quality of the water in the area.

The Cr (III) is naturally present in water, due to the disintegration of the ophiolitic formulations abound in the region. According to the results of calculations, high concentrations of total and hexavalent chromium were determined in all samples from the area of the plain of Psachna and Kastella but also in the sample from the area of Ag. Triada, the percentage of the total chromium in the hexavalent form, touch up to 100% in some samples. In contrast, in the samples from the area of Politika, concentrations were significantly lower, even zero.

As is already known, the main natural oxidizing agent of chromium are Mn oxides. The levels of nitrate ions, which are among the anthropogenic factors of the oxidation of chromium, were found in abundance in most samples, and show good correlation with high concentrations of hexavalent chromium. The nitrates come from the intensive use of fertilizers, which is confirmed by the high concentrations of sulfate and ammonium ions that were also identified in some samples. Moreover, the picture is completed by the research conducted as part of this study, concerning the quantities of fertilizer available to producers in the previous year, which are huge.

Finally, the high values of electrical conductivity, total dissolved solids in combination with high concentrations of chloride and sodium ions, and calcium, indicate that the water has been under salinization, which according to the literature contributes to the oxidation of trivalent chromium in hexavalent.

Εισαγωγή

Ένα από τα πολυτιμότερα αγαθά πόρους του πλανήτη μας, είναι τα υπόγεια νερά. Τα υπόγεια νερά βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια της Γης, εντός των πόρων κορεσμένων γεωλογικών σχηματισμών, και ενώ κανείς θα σκεφτόταν ότι χάρη σε αυτό είναι προστατευμένα, οι εντατικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν προκαλέσει σημαντική υποβάθμιση των υπόγειων υδροφορέων.

Η ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα του πλανήτη σήμερα, μιας και τα αποθέματα γλυκού νερού ολοένα και μειώνονται, λόγω του υπερπληθυσμού, της κλιματικής αλλαγής κτλ. Ειδικά, αν αναλογιστούμε πώς λόγω της λειψυδρίας, οι ποσότητες των επιφανειακών νερών έχουν περιοριστεί σημαντικά, πάνω από το μισό του παγκόσμιου πληθυσμού εξαρτάται από τα υπόγεια νερά για πόσιμο νερό. Και στην Ελλάδα, σε πολλές περιοχές, όπως στην Αττική, στην Ανατολική Πελοπόννησο, στην Κρήτη και στην Εύβοια οι υπόγειοι υδροφόροι είναι το ίδιο σημαντικοί με τα επιφανειακά νερά.

Η χρήση του υπόγειου νερού παίζει κρίσιμο ρόλο στην πρωτογενή παραγωγή (γεωργία και κτηνοτροφία), ενώ φαίνεται να κερδίζει διαρκώς έδαφος σε σχέση το επιφανειακό. Η οικονομία της Ελλάδας, στηρίζεται κυρίως στην πρωτογενή παραγωγή, επομένως οι εντατικές πρακτικές στις καλλιέργειες σε συνδυασμό με την έλλειψη υδατικής πολιτικής, έχουν οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα στην ποιότητα των υπόγειων υδροφορέων (νιτρορύπανση, υφαλμύρινση κτλ), τα οποία εντοπίζονται και στην περιοχή μελέτης.

Συνεπώς, είναι κρίσιμο οι άνθρωποι να αντιληφθούν τη σημασία αυτού του πολύτιμου αγαθού και να λάβουν μέτρα εγκαίρως, διαφορετικά οι επόμενες γενιές θα μάχονται για μία «σταγόνα νερού».

Μέρος Ι. Περιγραφή Υφιστάμενης Κατάστασης

1. Η Περιοχή Μελέτης

1.1 Γεωγραφικά Χαρακτηριστικά και Διοικητική Διαίρεση

Ο νομός της Εύβοιας είναι ένας από τους 51 νομούς της Ελλάδας και διοικητικά ανήκει στην περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας. Ο νομός περιλαμβάνει τα νησιά της Εύβοιας και της Σκύρου, καθώς και ένα μικρό τμήμα της ηπειρωτικής Στερεάς Ελλάδας.

Η Εύβοια είναι το δεύτερο μεγαλύτερο νησί της Ελλάδας μετά την Κρήτη. Το νησί χωρίζεται από την κυρίως χώρα της Ελλάδας από την Ευβοϊκή Θάλασσα, η οποία αποτελείται από δύο μεγάλους κόλπους.

Το νησί της Εύβοιας, μετά την εφαρμογή του «Καλλικράτη», αποτελείται από 8 δήμους. Η περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας εντοπίζεται κυρίως στην Κεντρική Εύβοια και πιο συγκεκριμένα στο Δήμο Διρφύων-Μεσσαπίων (εικόνα 1.1.1).

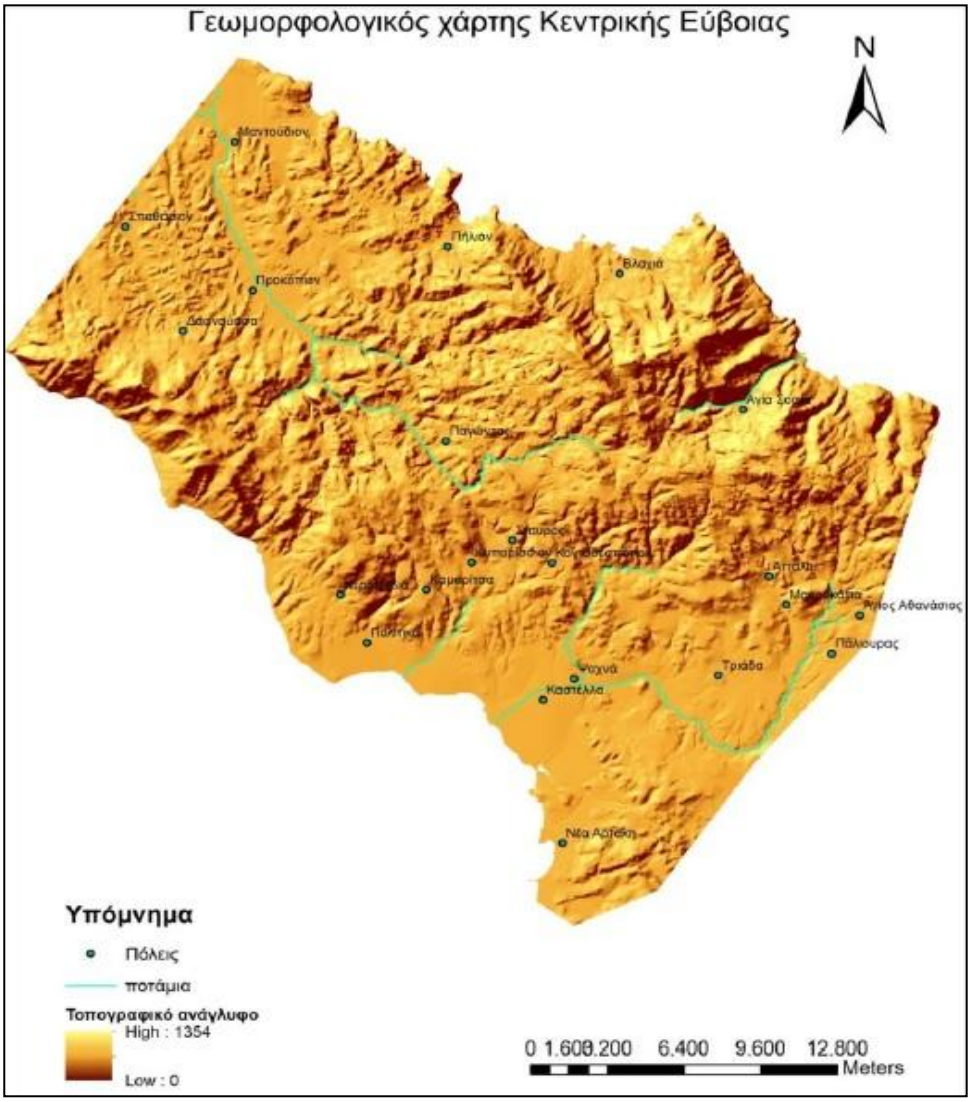
Εικόνα 1.1.1. Δήμος Διρφύων-Μεσσαπίων.

Ο Δήμος Διρφύων-Μεσσαπίων καλύπτει έκταση 779,86 km^2, καθιστώντας τον μεγαλύτερο σε έκταση δήμο της Εύβοιας, ενώ ο πληθυσμός του δήμου ανέρχεται σε 18.800 κατοίκους, σύμφωνα με την απογραφή της ΕΣΥΕ του 2011. Έδρα του δήμου είναι τα Ψαχνά.

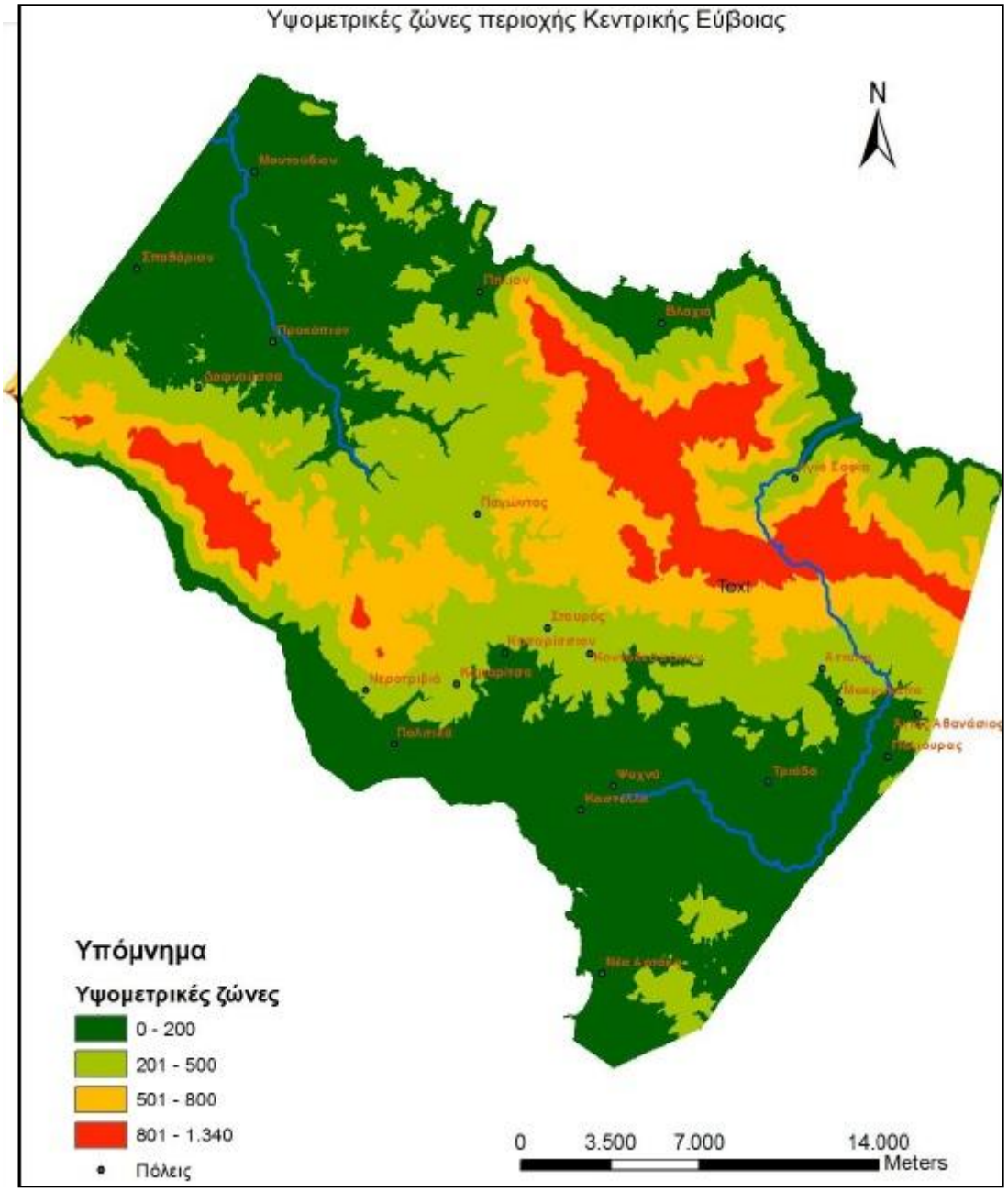
Αξίζει να σημειωθεί ότι κεντρικά του δήμου, απλώνεται η Μεσσαπία πεδιάδα, που αποτελεί κέντρο πολλών δραστηριοτήτων των κατοίκων της περιοχής, ενώ την πεδιάδα διασχίζει και ο Μεσσάπιος ποταμός.

1.2 Γεωμορφολογικά Χαρακτηριστικά και Χρήσεις Γης

Παρατηρώντας τους χάρτες 1.2.1 και 1.2.2, διακρίνεται ότι στο νότιο τμήμα της Κεντρικής Εύβοιας, γύρω από τις περιοχές Πολιτικών, Ψαχνών, Καστέλας και Αγ. Τριάδας, οι κλίσεις είναι αρκετά ήπιες, ενώ το μέσο υψόμετρο της περιοχής είναι 335 m και η μέση κλίση του τοπογραφικού ανάγλυφου είναι 28% (Βασιλείου, 2013).



Εικόνα 1.2.1 Γεωμορφολογικός χάρτης Κεντρική Εύβοιας (Βασιλείου, 2013).



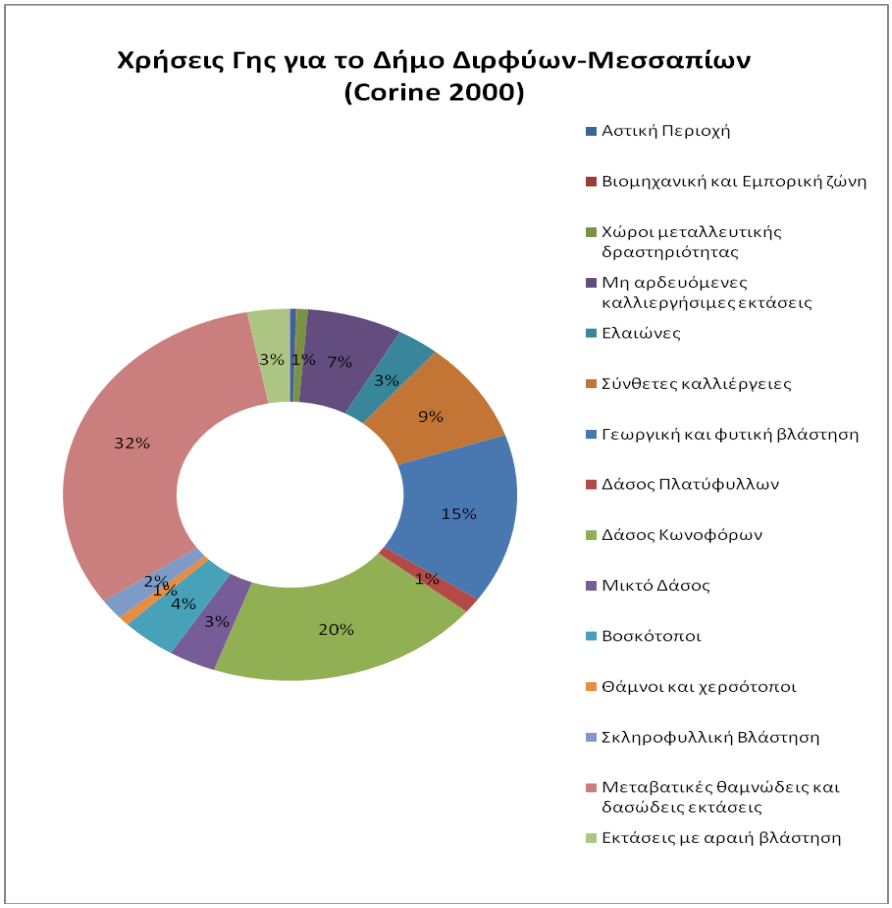
Εικόνα 1.2.2 Χάρτης Υψομετρικών ζωνών της Κεντρικής Εύβοιας (Βασιλείου, 2013).

Αντίθετα, στα βόρεια και δυτικά το ανάγλυφο είναι αρκετά πιο ορεινό (500-800 m), ενώ, νότια και δυτικά απαντάται το μεγαλύτερο υψόμετρο της περιοχής (800-1340 m).

Όσον αφορά τις χρήσεις γης της περιοχής μελέτης, χάρη στη μορφολογία του εδάφους, οι περισσότεροι κάτοικοι της περιοχής απασχολούνται στη γεωργία και την κτηνοτροφία, που εντοπίζονται κατά κύριο λόγο στον κάμπο των Ψαχνών αλλά και των γύρω χωριών της Καστέλλας και Μακρυκάπα. Επιπλέον, στην περιοχή υπάρχει έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα, η οποία έχει επιβαρύνει το περιβάλλον σποραδικά. Στον πίνακα 1.2.1 προβάλλονται ποσοτικά οι εκτάσεις των χρήσεων γης του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων (Corine 2000).

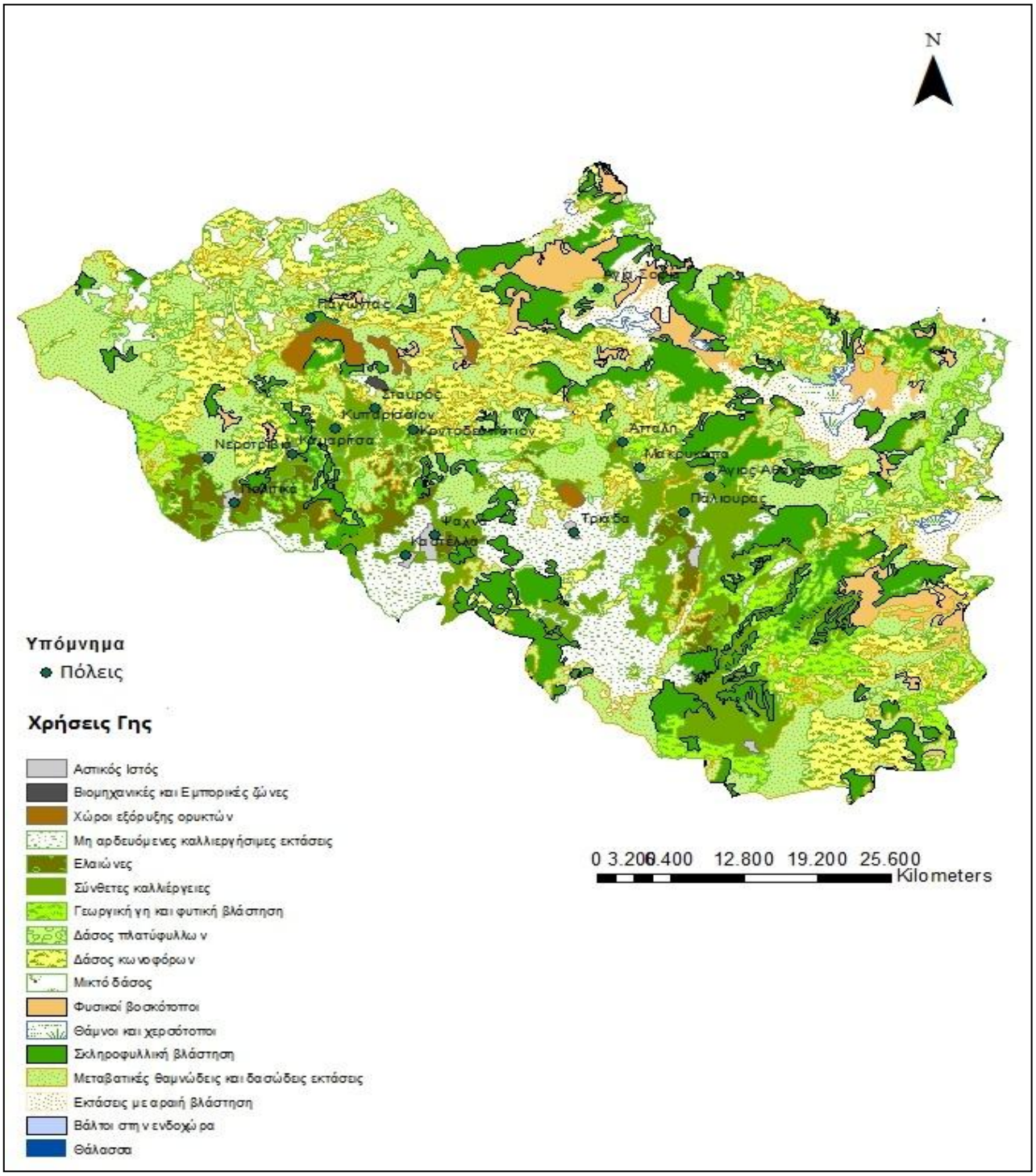
Πίνακας 1.2.1 Χρήσεις Γης του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων (Corine 2000).

Χρήσεις Γης	Έκταση (km^2)	Έκταση (%)
Αστική Περιοχή	3,79	0,43
Βιομηχανική και Εμπορική ζώνη	0,44	0,05
Χώροι μεταλλευτικής δραστηριότητας	6,86	0,78
Μη αρδευόμενες καλλιεργήσιμες εκτάσεις	60,00	6,79
Ελαιώνες	26,68	3,02
Σύνθετες καλλιέργειες	77,15	8,73
Γεωργική και φυτική βλάστηση	129,85	14,70
Δάσος Πλατύφυλλων	11,77	1,33
Δάσος Κωνοφόρων	173,18	19,61
Μικτό Δάσος	29,68	3,36
Βοσκότοποι	34,55	3,91
Θάμνοι και χερσότοποι	7,16	0,81
Σκληροφυλλική Βλάστηση	15,91	1,80
Μεταβατικές θαμνώδεις και δασώδεις εκτάσεις	279,44	31,64
Εκτάσεις με αραιή βλάστηση	26,10	2,95
Βάλτοι	0,72	0,08
Θάλασσα	0,02	0,00



Εικόνα 1.2.3 Διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής των χρήσεων γης του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων (Corine 2000).

Στις εικόνες 1.2.3 και 1.2.4 προβάλλονται σε χάρτη αλλά και διαγραμματικά οι χρήσεις γης του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων.



Εικόνα 1.2.4 Χάρτης χρήσεων γης του Δήμου Διρφύων-Μεσσαπίων (Corine 2000).

1.3 Γεωλογία της Ευρύτερης Περιοχής της Κεντρικής Εύβοιας

Η περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας χαρακτηρίζεται από πληθώρα παλαιοτεκτονικών ενοτήτων, οι οποίες έχουν ομογενοποιηθεί χάρη στην Άνωκρητιδική επίκλυση (Παπανικολάου, 1986). Ειδικότερα, η Κεντρική Εύβοια ανήκει στην «Υποπελαγονική» ζώνη, η οποία βρίσκεται στη δυτική πλευρά της Πελαγονικής ζώνης και εμφανίζεται στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα, Βόρεια Αττική, Αργολίδα, Κεντρική και Βόρεια Εύβοια, Όθρυ, ορεινό όγκο της Πίνδου και σε μερικά νησιά των Κυκλάδων (Μουντράκης, 1985, Κατσικάτσος, 1992, Βούτσης, 2011), αλλά και στην Πελαγονική ζώνη.

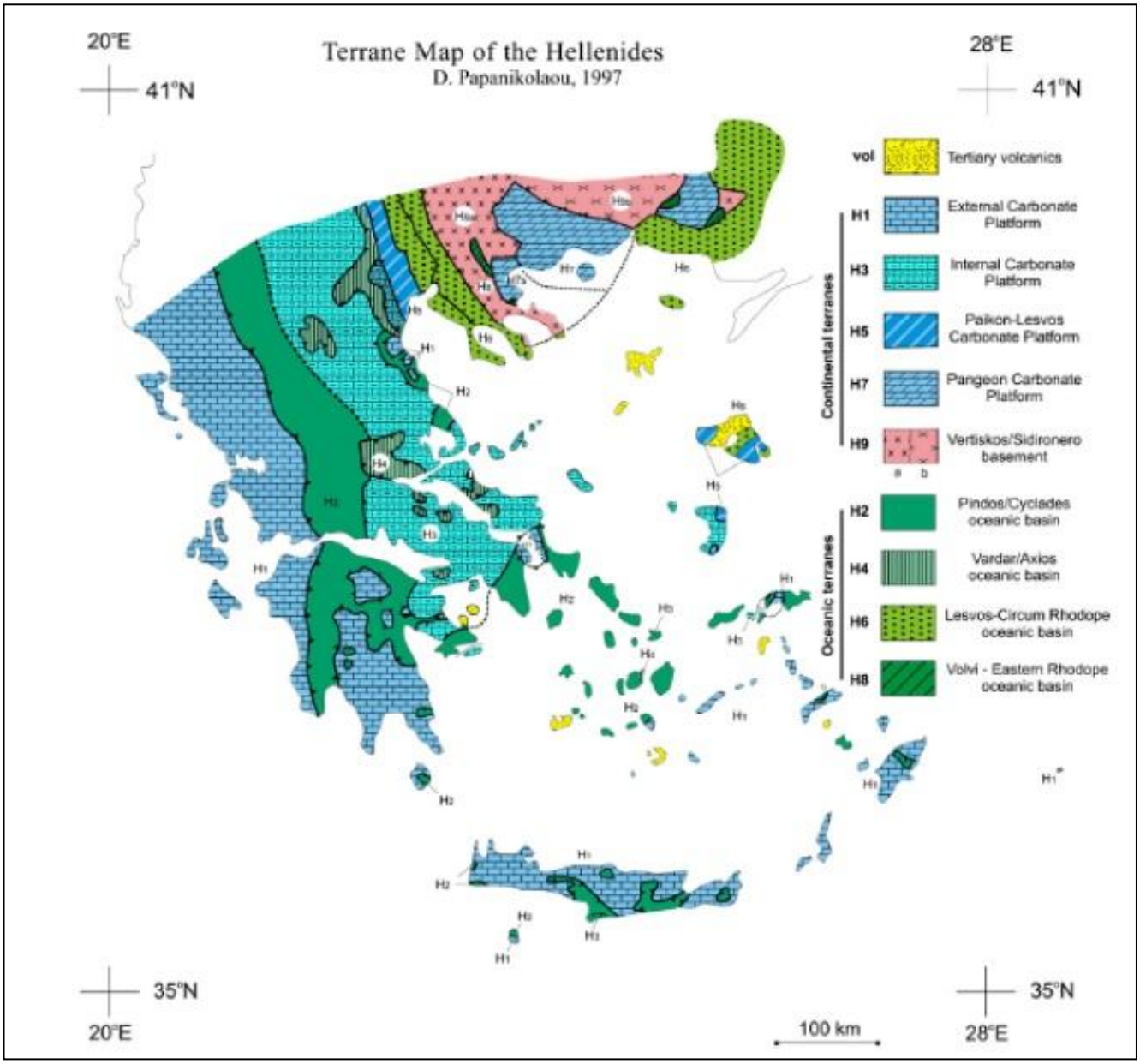
Η ύπαρξη της «Υποπελαγονικής» ενότητας περιορίζεται στο Τριαδικό-Ιουρασικό (μέχρι το Κάτω Κρητιδικό), οπότε για την μεταγενέστερη περίοδο εντάσσεται στην ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας.

Ο όρος «Υποπελαγονική» δόθηκε από τον Aubouin (1959), για να τονιστεί η στενή σύνδεσή της με την Πελαγονική ενότητα. Παρολ'αυτά σύμφωνα με τον Παπανικολάου (1986), ο όρος είναι άστοχος καθώς δεν αντιστοιχεί στον παλαιογεωγραφικό χώρο που όρισε ο Aubouin (1959), όταν χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο. Συγκεκριμένα, ο παλαιογεωγραφικός χώρος της Υποπελαγονικής ζώνης είχε οριστεί ως η προς τα δυτικά μεταβατική περιοχή του Πελαγονικού υβώματος προς τη λεκάνη της Πίνδου, κατά μήκος της οποίας λάμβανε χώρα η έκχυση οφιολίθων. Μέτα τη διαπίστωση ότι οι οφιόλιθοι αποτελούν τεκτονικό κάλυμμα πάνω στα υποκείμενα Τριαδικο-Ιουρασικά πετρώματα και ότι η Πελαγονική περιελάμβανε και αρκετές μεταμορφωμένες αλπικές ενότητες, ο όρος «Υποπελαγονική» έφθινε και έχασε την αρχική του σημασία (Μεγρεμή, 2011). Πολλές φορές αντικαταστάθηκε από τον όρο «Μη μεταμορφωμένη Πελαγονική» (Celet and Ferriere, 1978, Παπανικολάου, 1986).

Νεότερες έρευνες απέδειξαν ότι, η παλαιογεωγραφική οργάνωση των Ελληνίδων και η πιθανή σχέση μεταξύ του προαλπικού υποβάθρου και των αλπικών καλυμμάτων επέτρεψε την ανάλυση των Ελληνίδων στα παρακάτω τεκτονο-στρωματογραφικά πεδία (Papanikolaou, 1989a; 1997; 2009; Papanikolaou et al., 2004) (εικόνα 1.3.1) :

- H1: Πλατφόρμα Εξωτερικών Ελληνίδων συμπεριλαμβανομένων προ-αλπικών πετρωμάτων υποβάθρου και αλπικών καλυμμάτων.
- H2: Ωκεανός Πίνδου- Κυκλάδων
- H3: Πλατφόρμα Εσωτερικών Ελληνίδων συμπεριλαμβανομένων προ-αλπικών πετρωμάτων υποβάθρου και απλικών καλυμμάτων
- H4: Ωκεανός Vardar-Αξιού
- H5: Πάικο και Αυτόχθονο Λέσβου

- H6: Περιροδοπική ζώνη και Αλλόχθονο Λέσβου
- H7: Μάζα Ροδόπης (Ενότητα Παγγαίου- Αυτόχθονο Ροδόπης)
- H8: Οφιόλιθοι Βόλβης-Ανατολικής Ροδόπης
- H9: Ενότητες Σιδηρόνερου-Βερτίσκου (Αλλόχθονο Ροδόπης).



Εικόνα 1.3.1 Χάρτης των τεκτονοστρωματογραφικών πεδίων των Ελληνίδων (Papanikolaou, 2009, τροποποιημένο από Papanikolaou, 1997) (**H1:** Πλατφόρμα Εξωτερικών Ελληνίδων συμπεριλαμβανομένων προ-αλπικών πετρωμάτων υποβάθρου και αλπικών καλυμμάτων, **H2:** Ωκεανός Πίνδου-Κυκλάδων, **H3:** Πλατφόρμα Εσωτερικών Ελληνίδων συμπεριλαμβανομένων προ-αλπικών πετρωμάτων υποβάθρου και απλικών καλυμμάτων, **H4:** Ωκεανός Vardar-Αξιού, **H5:** Πάικο και Αυτόχθονο Λέσβου, **H6:** Περιροδοπική ζώνη και Αλλόχθονο Λέσβου, **H7:** Μάζα Ροδόπης (Ενότητα Παγγαίου- Αυτόχθονο Ροδόπης), **H8:**

Οφιόλιθοι Βόλβης-Ανατολικής Ροδόπης, **Η9:** Ενότητες Σιδηρόνερου-Βερτίσκου (Αλλόχθονο Ροδόπης).

Τα πεδία Η1, Η3, Η5, Η7, Η9 αντιπροσωπεύουν ηπειρωτικά λιθοσφαιρικά θραύσματα Γκοντβανικής προέλευσης, εκτός πιθανά από το Η9 του οποίου η προέλευση είναι αβέβαιη. Τα πεδία Η2, Η4, Η6 και Η8 αντιστοιχούν σε τμήμα του ωκεανού της Τυθήος. Το σημερινό νοτιότερο υπόλειμμα της Τυθήος στη λεκάνη της Ανατολικής Μεσογείου, το οποίο βρίσκεται σε καθεστώς υποβύθισης στο Ελληνικό Τόξο, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως το μελλοντικό ωκεάνιο τεκτονοστρωματογραφικό πεδίο (Η0).

Σύμφωνα με τον παραπάνω διαχωρισμό τεκτονοστρωματογραφικών πεδίων των Ελληνίδων, η περιοχή της Κεντρική Εύβοιας ανήκει στα πεδία Η3 και Η4 (Πλατφόρμα Εσωτερικών Ελληνίδων και Ωκεανός Αξιού-Vardar).

1.3.1 Στρωματογραφία

Στρωματογραφικά, σύμφωνα με τον Κατσικάτσο (1992), στην περιοχή της Βόρειας και Κεντρικής Εύβοιας από κάτω προς τα πάνω απαντώνται οι εξής σχηματισμοί (εικόνα 1.3.1.1):

- Το ***κρυσταλλικό υπόβαθρο*** ηλικίας προ-μέσο-Λιθαναθρακοφόρου, που αποτελείται κυρίως από βιοτιτικούς και διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους και γνευσιοσχιστόλιθους, που κατά θέσεις μεταπίπτουν σε μειγματίτες.

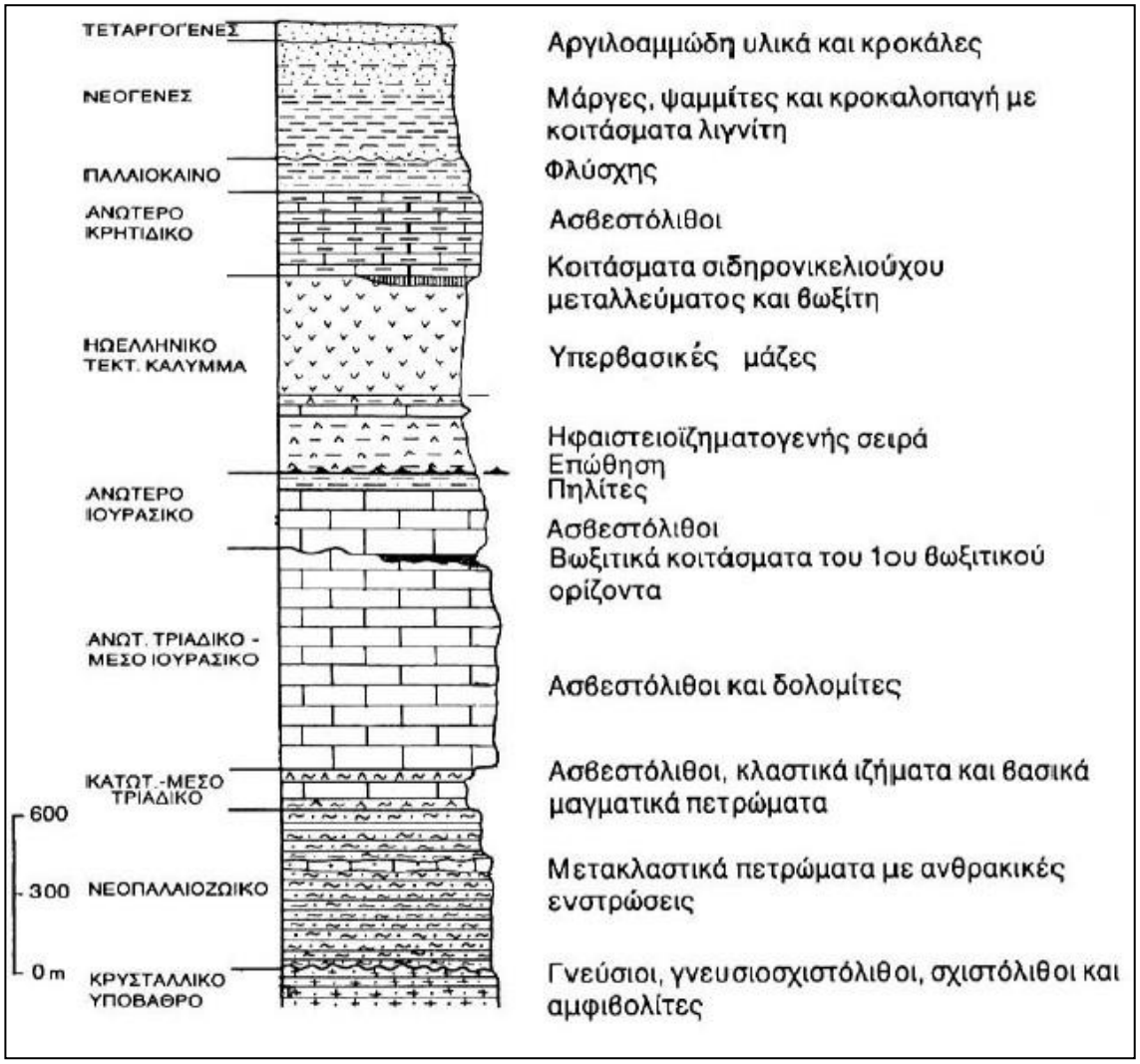
- ***Νεοπαλαιοζωικής ηλικίας σχηματισμοί*** (μέσο-άνω Λιθανθρακοφόρου) με σχιστοψαμμίτες, σερικιτικούς σχιστόλιθους και κλαστικά πετρώματα με πολλές ανθρακικές ενστρώσεις του Περμίου.

- ***Ασβεστόλιθοι, κλαστικά ιζήματα και βασικά μαγματικά πετρώματα*** του Κατώτερου-μέσου Τριαδικού.

- ***Άνω Τριαδικά-άνω Ιουρασικά κυρίως νηριτικού τύπου ανθρακικά ιζήματα*** (ασβεστόλιθοι και δολομίτες) μεγάλου πάχους, που διακόπτονται κατά ορισμένες περιόδους (σε κάποια σημεία) από τις γνωστές σαν σχιστοψαμμιτοκερατολιθικές διαπλάσεις. Στη βάση των επικλυσιγενών Άνω Ιουρασικών με Cladocoropsis mirabilis ασβεστόλιθων του Κιμμερίδιου, απαντώνται βωξιτικά κοιτάσματα μικρών διαστάσεων.

  Η σχιστοκερατολιθική διάπλαση αποτελείται από πηλίτες, μάργες, ψαμμίτες, κερατολίθους, ραδιολαρίτες, ασβεστόλιθους και οφιολιθικά τεμάχη στα ανώτερα μέλη της, κατά το πλείστον σερπεντινιωμένα.

  Οι Valeton et al. (1987) επιβεβαιώνουν τα παραπάνω, ενώ όπως φαίνεται στην εικόνα 1.3.1.2 η σχιστοκερατολιθική διάπλαση στο ανώτερο τμήμα της παίρνει τη μορφή τεκτονικού μίγματος (mélange) που υπόκεινται του καλύμματος των οφιολίθων.



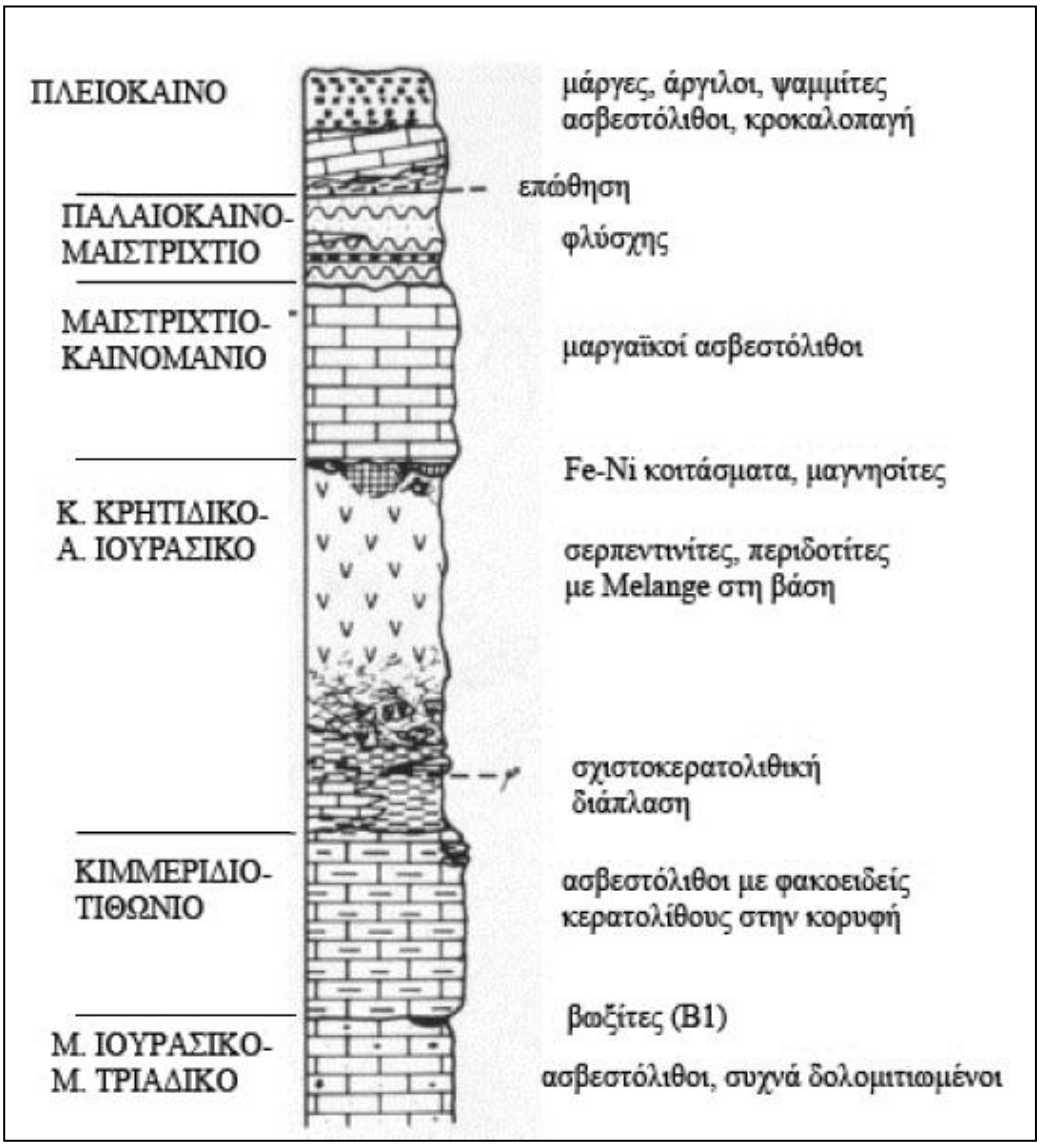
Εικόνα 1.3.1.1 Στρωματογραφική στήλη της Πελαγονικής της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας (Katsikatsos et al., 1986).

Το τεκτονικό αυτό μείγμα αποτελείται από σερπεντίνιτες στη κύρια μάζα και από ένα μπλοκ πετρωμάτων όπως κερατόλιθοι, αμφιβολίτες, ψαμμίτες και ασβεστόλιθοι, το οποίο είναι όμοιο με άλλες αποθέσεις mélange στην Ελλάδα (Κεντρική Ελλάδα, περιοχή Όθρυος, Δειναρίδες). Στην Εύβοια, η πιο χαρακτηριστική εμφάνιση αυτού του μείγματος είναι στην περιοχή Παγώντας (Pagodas mélange) (Robertson, 1991, Daniellian and Robertson, 2001, Βούτσης, 2011).

Οι οφιόλιθοι της Εύβοιας έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, και έχουν περιγραφεί μάζες που περιλαμβάνουν βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Από πετρολογικής άποψης, ο βασικός τύπος που επικρατεί στο οφιολιθικό σύμπλεγμα της Εύβοιας είναι σερπεντινιωμένοι περιδοτίτες, οι οποίοι εγκλείουν κοιτάσματα λευκόλιθου και μερικές φορές κοιτάσματα χρωμίτη (Κατσικάτσος, 1992). Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι τα υπερβασικά πετρώματα της Εύβοιας διακρίνονται σε σερπεντινίτες,

δουνίτες, χαρτζβουργίτες και λερζόλιθους (Valeton et al., 1987, Δημάκος, 1993, Γκάρτζος κ.ά., 1994).

Σύμφωνα με τον Παπανικολάου (2009) οι οφιόλιθοι της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας ανήκουν στο τεκτοστρωματογραφικό πεδίο Η4 (Πεδίο Vardar-Αξιού) και η τεκτονική τοποθέτηση τους έλαβε χώρα κατά το Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό.



Εικόνα 1.3.1.2 Στρωματογραφική θέση των σερπεντινιτών, περιδοτιτών, του mélange στο κάτω μέρος του οφιολιθικού καλύμματος και των Fe-Ni κοιτασμάτων (Valeton et al., 1987).

- Ακολουθούν οι ***Ανωκρητιδικοί επικλυσιγενείς ασβεστόλιθοι***, η απόθεση των οποίων άρχισε στο Κενομάνιο και συνεχίστηκε μέχρι και το Μαιστρίχτιο. Στη βάση αυτών των ασβεστολίθων απαντώνται συχνά μεγάλα κοιτάσματα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος (Κατσικάτσος, 1992). Οι ασβεστόλιθοι του ορίζονται αυτού είναι άλλοτε νηριτικοί (με ρουδιστές) και άλλοτε πελαγικοί

μαργαϊκοί κονδυλώδεις, μέσα στους οποίους παρεμβάλλονται μικτού μήκους ψαμμιτικά και μαργαϊκά στρώματα (Μουντράκης, 1985).

- ***Φλύσχης.*** Οι μαιστριχτιακοί ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν βαθμιαία προς τα πάνω σε ιζήματα φλύσχη. Σύμφωνα με τον Αλμπαντάκη (1974) η επαφή των Ανωκρητιδικών ασβεστόλιθων και του φλύσχη είναι κυρίως τεκτονική. Οι Κατσικάτσος κ.ά. (1969) ισχυρίζονται ότι τα ιζήματα του φλύσχη αναπτύσσονται σύμφωνα επί της Άνω-Κρητιδικής ασβεστολιθικής σειράς στην Κεντρική Εύβοια. Ο φλύσχης αποτελείται κυρίως από ψαμμίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους και σπανιότερα κροκαλοπαγή. Στα κατώτερα στρώματα του φλύσχη, τοπικά απαντώνται μπλοκ νηριτικών και ημιπελαγικών ασβεστολίθων (Guernet, 1975, Robertson, 1990, Βούτσης, 2011).

- ***Νεογενή Ιζήματα.*** Οι Katsikatsos et al. (1981) ομαδοποιούν τις Νεογενείς αποθέσεις της Εύβοιας σε τρεις κύριες ιζηματογενείς λεκάνες : τη λεκάνη Αλιβερίου-Κύμης, τη λεκάνη Πάλιουρα-Γίδες και τη λεκάνη Λίμνης-Ιστιαίας. Και οι τρεις λεκάνες παρουσιάζουν παρόμοια λιθολογία με μία κατώτερη ακολουθία λιμναίων ιζημάτων συχνά με λιγνιτικές ενδιαστρώσεις και μία ανώτερη ακολουθία από ποτάμια ιζήματα. Τα νεογενή αυτά ιζήματα συχνά εγκλείουν κοιτάσματα λιγνίτη.

- Τέλος, σύμφωνα με τον Κατσικάτσο κ.ά. (1978, 1980, 1981, 1984), οι ***Τεταρτογενείς αποθέσεις*** της Εύβοιας διακρίνονται σε : αλλουβιακές αποθέσεις, παλαιούς και νέους κώνους κορημάτων, υλικά χειμαρρωδών αναβαθμίδων και από διάφορους παράκτιους σχηματισμούς.

Ειδικότερα, στις περιοχές ***Αρτάκης-Αφράτης-Ψαχνών-Πολιτικών*** που αφορούν τη συγκεκριμένη μελέτη, απαντώνται Μεσοτριαδικοί-Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, στους οποίους υπέρκεινται οι σχηματισμοί του Προ-ΑνωΚρητιδικού καλύμματος. Διαμελισμένες μάζες υπερβασικών πετρωμάτων (σερπεντινιωμένοι χαρτζβουργίτες και κάποιοι λερζόλιθοι) βρίσκονται έντονα επωθημένες πάνω στους ασβεστόλιθους. Ενώ, οι ΑνωΚρητιδικοί επικλυσιγενείς ασβεστόλιθοι υπέρκεινται των υπερβασικών πετρωμάτων.

1.3.2 Τεκτονική

Από τεκτονικής απόψεως, η ζώνη μεταξύ των τεκτονοστρωματογραφικών πεδίων Η3 και Η4 (εικόνα 1.3.1) χαρακτηρίζεται από τεκτονική τοποθέτηση (obduction) του ωκεάνιου τεκτονοστρωματογραφικού πεδίου Η4 πάνω στην εσωτερική πλατφόρμα του Η3, κατά την περίοδο Ανώτερο Ιουρασικό-Κατώτερο Κρητιδικό και μία δεύτερη φάση παραμόρφωσης στο Κατώτερο Τριτογενές, κατά την τοποθέτηση των Η3 και Η4 πάνω στα Η1 και Η2 (Αλμπαντάκης, 1974).

Η κύρια φάση παραμόρφωσης του Ανώτερου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού παρατηρείται με επιφανειακές ρωγματώσεις στα Η3 και Η4 και με βαθιά τεκτονομεταμορφικά γεγονότα στα υπόλοιπα πεδία (Αλμπαντάκης, 1974).

Λεπιώσεις και τοπικά φαινόμενα επωθήσεων συνέβησαν κατά την Αλπική ορογένεση. Στην Κεντρική Εύβοια, η λεπίωση που παρατηρείται έχει διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και ή Δ-Α και κλίση ΝΔ ή Ν. Λόγω αυτού του φαινομένου, οι οφιόλιθοι Άνω Ιουρασικής – Κάτω Κρητιδικής ηλικίας, υπέρκεινται των ασβεστόλιθων Κάτω Ιουρασικού-Μέσο Ιουρασικού στις περιοχές Χαλκίδας και Νέας Αρτάκης. Επίσης, παρατηρείται εφίππευση της οφιολιθικής μάζας της περιοχής Κοντοδεσπότη μαζί με τους επικλυσιγενείς ασβεστόλιθους του όρους Κοτρώνι (Αλμπαντάκης, 1974).

Ισοστατικές κινήσεις έλαβαν χώρα μεταξύ Μειοκαίνου και Τεταρτογενούς κατά την Μεταλπική περίοδο, που είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρηγμάτων ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ διευθύνσεως. Επίσης, Μειοκαινικές διαρρήξεις οδήγησαν στο σχηματισμό λεκανών, όπου αποτέθηκαν μάργες, κροκαλοπαγή, άργιλοι, ψαμμίτες και κοιτάσματα λιγνιτών.

Τέλος, ρήγματα του Τεταρτογενούς προκάλεσαν τη βύθιση κάποιων περιοχών και την ανύψωση κάποιων άλλων, με αποτέλεσμα τα Νεόγενη ιζήματα να παρατηρούνται ακόμα και σε υψόμετρο 600-700 m (Αλμπαντάκης, 1974).

1.3.3 Χαρακτηριστικά των πετρωμάτων της περιοχής

Τα υπερβασικά μέλη των οφιολιθικών πετρωμάτων, καθώς και οι λατερίτες που προκύπτουν από την λατεριτίωση των υπερβασικών πετρωμάτων, αποτελούν πετρώματα πλούσια σε χρώμιο, οπότε και πηγή φυσικής προέλευσης του. Στην περιοχή μελέτης απαντώνται τέτοιου είδους πετρώματα, γι' αυτό το λόγο κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μικροσκοπική εξέταση κάποιων δειγμάτων πετρωμάτων αλλά και εδαφικών σχηματισμών.

Υπερβασικά Πετρώματα

Στην ομάδα των υπερβασικών πετρωμάτων περιλαμβάνονται πετρώματα που χαρακτηρίζονται από τη συμμετοχή μαφικών ορυκτών σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90%, ενώ αντίθετα το ποσοστό του SiO_2 δεν υπερβαίνει το 45% του βάρους.

Με βάση τη χημική τους σύσταση χαρακτηρίζονται ως υπερβασικοί μαγματικοί τύποι πετρωμάτων. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε σκοτεινόχρωμα (σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά) έχει ως αποτέλεσμα να διακρίνονται τα πετρώματα αυτής της σειράς για την ολομελανοκρατική τους εμφάνιση. Κύρια ορυκτά που απαντώνται στα υπερβασικά πετρώματα είναι ο ολιβινής, ο πυρόξενος, η κεροστίλβη και άλλα μελανοκρατικά ορυκτά όπως ο βιοτίτης, ο χρωμίτης, ο μαγνητίτης, ο σπινέλιος κ.λ.π. (Χατζηπαναγιώτου, 2009).

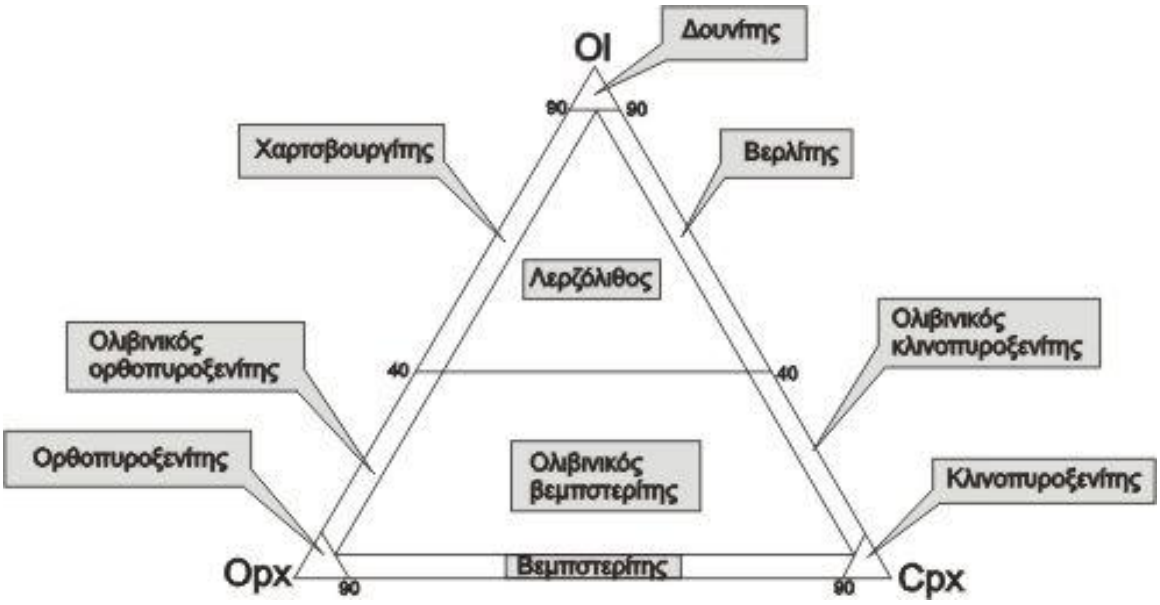
Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του ολιβινή στα υπερβασικά πετρώματα, αυτά διακρίνονται σε περιδοτίτες (>40% Ολιβίνη) και σε πυροξενίτες ή κεροστιλβίτες (<40% Ολιβίνη), ανάλογα αν επικρατεί ο πυρόξενος ή η κεροστίλβη.

Αντίστοιχα οι περιδοτίτες σύμφωνα με την ορυκτολογικής τους σύσταση διακρίνονται σε : δουνίτες, χαρτζβουργίτες, βερλίτες και λερζόλιθους (εικόνα 1.3.3.1).

- *Δουνίτης*: αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ολιβίνη, ο οποίος τις περισσότερες φορές έχει τη χημική σύσταση του φορστερίτη (Mg_2SiO_4).
- *Χαρτσβουργίτης*: αποτελείται κυρίως από ολιβίνη και ορθοπυρόξενο.
- *Βερλίτης*: αποτελείται από ολιβίνη και κλινοπυρόξενο.
- *Λερζόλιθος*: είναι ενδιάμεσος τύπος περιδοτίτη μεταξύ χαρτσβουργίτη και βερλίτη. Περιέχει ολιβίνη αλλά και κλινοπυρόξενο και ορθοπυρόξενο σε περίπου ίση αναλογία.

Η εξαλλοίωση των ορυκτών ολιβίνη και πυροξένου στους περιδοτίτες οδηγεί στο σχηματισμό σερπεντίνη. Με την εξέλιξη της εξαλλοίωσης (σερπεντινίωση), σταδιακά σχηματίζονται σερπεντιωμένοι περιδότητες και τελικά σερπεντίνες. Η διαδικασία της σερπεντινίωσης ξεκινά ήδη από τα στάδια σχηματισμού των υπερβασικών

πετρωμάτων, στις μεσωκεάνειες ράχες κατά την επαφή τους με το θερμό θαλασσινό νερό. Ενώ είναι δυνατόν να συνεχίζεται και έπειτα από την επώθηση των οφιολιθικών μαζών, αν βρεθούν πλησίον όξινης μαγματικής εστίας (Χατζηπαναγιώτου, 2009).



Εικόνα 1.3.3.1. Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης περιοδοτιτών.

Ανάλογα με τη σύσταση της ρευστής φάσης, κατά τη σερπεντινίωση των περιδοτιτών συμβαίνουν οι παρακάτω αντιδράσεις:

$2MgSiO_4$ (ολιβίνης) + $3H_2O \rightarrow Mg_3SiO_5(OH)_4$ (σερπεντίνης) +$Mg(OH)_2$

$2MgSiO_4$(ολιβίνης)+ $2H_2O$+ CO2$\rightarrow Mg_3SiO_5(OH)_4$ (σερπεντίνης) +$MgCO_3$ (μαγνησίτης)

Σιδηρονικελιούχα Πετρώματα

Τα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα σχηματίστηκαν από τη λατεριτική (χημική) αποσάθρωση των οφιολίθων της ζώνης της ανατολικής Ελλάδας κατά την περίοδο της ανάδυσής τους στη διάρκεια του Κάτω Κρητιδικού. Το κοίτασμα είτε παρέμεινε στην αρχική του θέση, είτε μεταφέρθηκε κατά τη διάρκεια της άνω κρητιδικής επίκλυσης. Οι ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι κάλυψαν αμέσως τα μεν πρωτογενή κοιτάσματα ασύμφωνα, τα δε δευτερογενή με συμφωνία στρώσεως.

Η ορυκτολογική σύσταση των Fe-Ni λατεριτών της Εύβοιας είναι αιματίτης, λειμωνίτης (γκαιτίτης, λεπιδοκροκίτης), χλωρίτης, χαλαζίας, χρωμίτης ± μαγνητίτης και ίχνη μαλαχίτη. Βασικότερο ορυκτό συστατικό είναι ο αιματίτης που συναντάται με τη μορφή πισόλιθου ή με τη μορφή συνδετικής ύλης, ενώ κύριος φορέας του νικελίου είναι ο νικελιούχος χλωρίτης ο οποίος συμμετέχει στην συνδετική κυρίως ύλη του μεταλλεύματος με περιεχόμενο νικέλιο 5% (Αλμπαντάκης, 1974).

1.4 Υδρογεωλογία της ευρύτερης περιοχής έρευνας

Δύο κύριες ομάδες πετρωμάτων διακρίνονται στην περιοχή έρευνας από υδρολογικής απόψεως. Στην πρώτη ομάδα, εντάσσονται τα κοκκώδη πετρώματα, η διαπερατότητα των οποίων οφείλεται στα κενά μεταξύ των κόκκων των πετρωμάτων και είναι σχηματισμοί του Τεταρτογενούς-Νεογενούς. Ενώ στη δεύτερη ομάδα, εντάσσονται τα συμπαγή πετρώματα όπως οι οφιόλιθοι και οι ασβεστόλιθοι της περιοχής, των οποίων η διαπερατότητα οφείλεται στις ρωγματώσεις, διαρρήξεις, στους καρστικούς αγωγούς και σε άλλες ασυνέχειες που υπάρχουν στη μάζα τους.

Επομένως, με βάση τις ενότητες πετρωμάτων εντός των οποίων αναπτύσσονται, οι υδροφόροι της περιοχής είναι οι παρακάτω (εικόνα 1.4.1) (Βασιλείου, 2013):

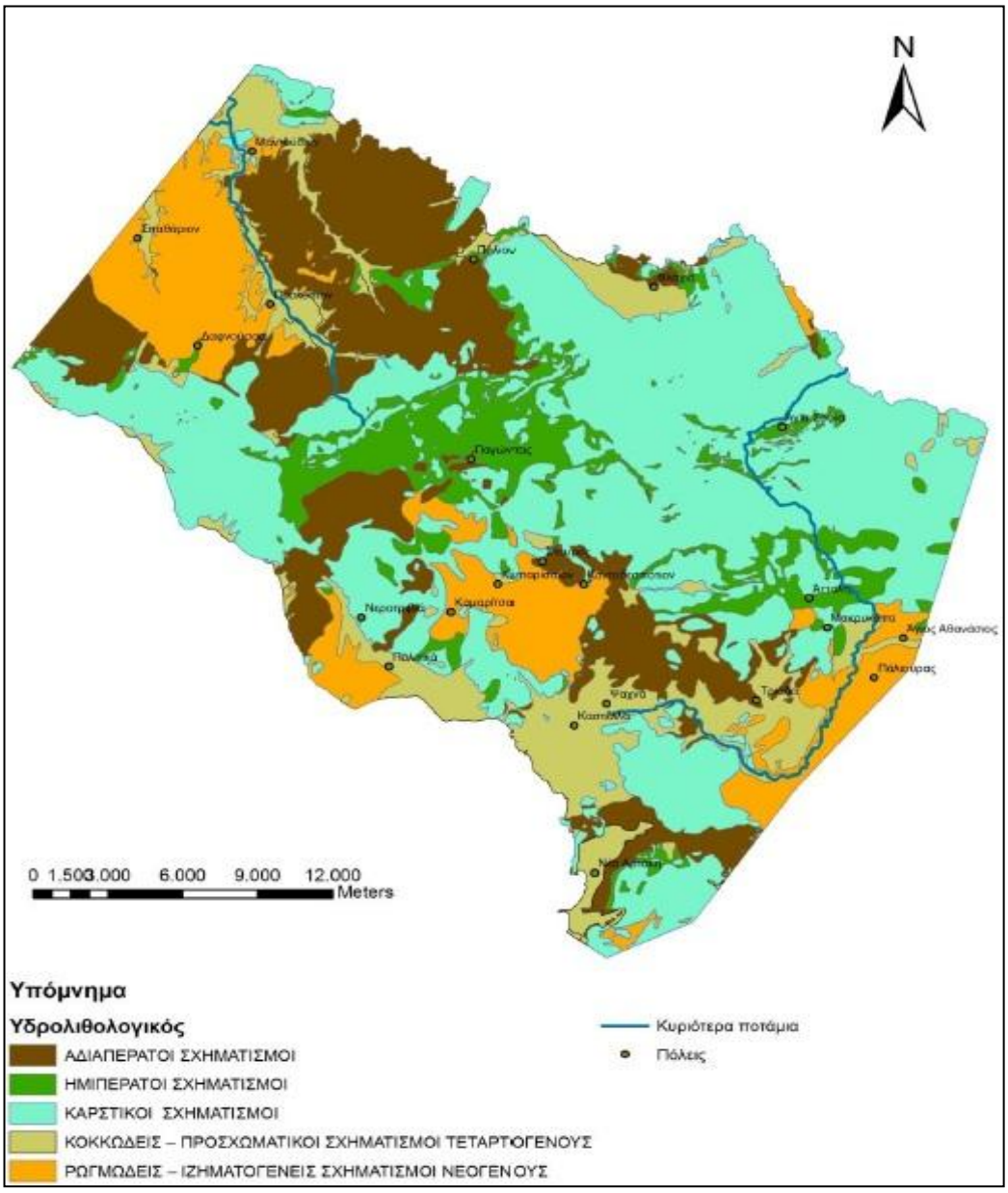
Οι ***υδροφόροι προσχωματικών αποθέσεων***, οι οποίοι αναπτύσσονται στην περιοχή του δέλτα των ποταμών Μεσσάπιου και Λίλαντα. Ορίζοντες μικρής δυναμικότητας, διαμορφώνονται στις Τεταρτογενείς αποθέσεις που συναντώνται σε μεγάλα υψόμετρα και έχουν ως υπόβαθρο υδροστεγανούς σχηματισμούς. Οι υδροφόροι των Τεταρτογενών αποθέσεων είναι γενικά ελεύθεροι και μόνο όταν μεταπίπτουν στην περιοχή του δέλτα, μετατρέπονταιj σε υπό πίεση

Οι ***υδροφόροι συνεκτικών πετρωμάτων του Νεογενούς***, πρόκειται για επάλληλους υδροφόρους, υπό πίεση, μικρής έως μέτριας δυναμικότητας. Οι Νεογενείς σχηματισμοί εντοπίζονται νότια του χωριού Κοντοδεσπότι, ενώ οι Τεταρτογενείς σχηματισμοί μεταξύ των οικισμών Ψαχνών και Καστέλλας, αλλά και στα Πολιτικά. Οι συγκεκριμένοι σχηματισμοί διακρίνονται από έντονη υδροφορία σε ρηγματογενείς ζώνες και ιδιαίτερα όταν πρόκειται για κροκαλοπαγή ή ψαμμίτες (Μεγρεμή, 2010).

Καρστικοί υδροφόροι. Οι υδροφόροι ορίζοντες των ανθρακικών πετρωμάτων και συγκεκριμένα των Άνω Κρητιδικών ασβεστόλιθων της περιοχής, είναι αρκετά δυναμικοί (Τσιούμα και Ζόραπα, 2002). Οι ορίζοντες αυτοί, μεταγγίζουν νερό στις προσχώσεις της περιοχής, εντός των οποίων τα διανοιχθέντα αβαθή φρέατα παρουσιάζουν μεγάλη υδροδυναμικότητα και καλή ποιότητα νερού (Κακαβάς, 1978). Η δυναμικότητα του σχηματισμού καθορίζεται από το δευτερογενές πορώδες, και κυρίως από την τεκτονική καταπόνηση και των μορφών ανάπτυξης καρστικής διάβρωσης (Βασιλείου, 2013). Αντίστοιχα, οι Ιουρασικοί-Τριαδικοί ασβεστόλιθοι εκφορτίζονται κυρίως μέσω μεγάλων πηγών, ενώ το καρστικό

σύστημα που αναπτύσσεται εντός αυτών, το εκμεταλλεύεται ο Δήμος Χαλκιδέων, μέσω γεωτρήσεων (Κακαβάς, 1978).

Υδροφόροι σχιστοκερατολιθικής διάπλασης με οφιόλιθους. Όσον αφορά, τους υδροφόρους ορίζοντες των οφιολίθων, η περατότητά τους είναι μικρή, και εντοπίζεται είτε στα ανώτερα στρώματα λόγω της αποσάρθρωσης (μανδύας αποσάρθρωσης), είτε στα βαθύτερα στρώματα κατά μήκος τεκτονικών διαρρήξεων. Γενικά το βάθος τους δεν υπερβαίνει τα 50 m, και ενώ πολλά πηγάδια των Ψαχνών και της Αγ. Τριάδας εκμεταλλεύονται αυτούς τους υδροφόρους, η απόδοσή τους είναι μικρή.



Εικόνα 1.4.1 Υδρολιθολογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας (Βασιλείου, 2013).

Προσχωματική Λεκάνη Ψαχνών

Στην περιοχή των προσχώσεων της λεκάνης των Ψαχνών, ο προσχωματικός υδροφόρος που αναπτύσσεται στην παράκτια ζώνης της λεκάνης έχει υψόμετρο περίπου 40 m και έκταση περίπου 23,98 km^2. Δύο τμήματα μπορούμε να διακρίνουμε μορφολογικά στην περιοχή: το χαμηλό πεδινό έως ημιορεινό τμήμα, με χαμηλό ανάγλυφο και στο υψηλό ορεινό, με ισχυρό ανάγλυφο (Βασιλείου, 2013).

Στις Τεταρτογενείς αποθέσεις, όπου αυτές εμφανίζουν σημαντικός πάχος και σύσταση αδρομερούς υλικού, αναπτύσσονται προσχωματικοί υδροφόροι ορίζοντες, ικανοποιητικής απόδοσης (Βασιλείου, 2013). Οι προσχωματικοί υδροφόροι τροφοδοτούνται μέσω των διάφορων μετεωρικών κατακρημνίσεων, από τις επιφανειακές απορροές χειμάρρων και από υπόγειες μεταγγίσεις νερών από παράπλευρους καρστικούς σχηματισμούς.

Στους νεογενείς σχηματισμούς, αναπτύσσονται υδροφόροι επάλληλοι, υπό πίεση, μικρής δυναμικότητας, με κατά τόπους κατακόρυφη και πλευρική επικοινωνία. Οι απολήψεις πραγματοποιούνται με μεγάλο αριθμό φρεατών και γεωτρήσεων μέγιστου βάθους 70 m. Στους νεογενείς σχηματισμούς, αναπτύσσεται υδροφορία μέτριας δυναμικότητας, η οποία εκδηλώνεται με την εμφάνιση πηγών. Ειδικά στα κροκαλοπαγή, οι γεωτρήσεις που έχουν διανοιχθεί είναι 150-200 m και είναι κυρίως υδρευτικές (ΙΓΜΕ Γ’ ΚΠΣ, 2010).

Τέλος, οι προσχωματικοί υδροφόροι βρίσκονται υπό καθεστώς εντατικής εκμετάλλευσης λόγω αρδεύσεως, από μεγάλο αριθμό γεωτρήσεων και πηγαδιών. Οι υπεραντλήσεις έχουν προκαλέσει υφαλμύρινση των νερών στην παράκτια ζώνη (ΙΓΜΕ Γ’ΚΠΣ, 2010).

1.5 Επιστημονικά στοιχεία για την περιοχή έρευνας

Η παρούσα μελέτη, αφορά την ποιότητα υδάτων της ευρύτερης περιοχής των Ψαχνών, και αποτελεί τη συνέχεια μιας σειράς αναλύσεων που έχουν γίνει στα νερά της περιοχής, στα πλαίσια διαφόρων διπλωματικών και διδακτορικών διατριβών, ώστε να εντοπιστεί η προέλευση του ολικού χρωμίου που βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική κατάσταση.

Παρακάτω γίνεται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των μέχρι σήμερα δεδομένων.

Το πρόβλημα του εξασθενούς χρωμίου που εντοπίζεται στα νερά της περιοχής, αναδύθηκε για πρώτη φορά από τη Μεγρεμή το 2009, στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής, όπου 17 δείγματα υπογείων νερών, έδωσαν τιμές ολικού χρωμίου μεγαλύτερες από 50 μg/lt, που είναι το επιτρεπτό όριο σύμφωνα με την οδηγία 98/83/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αντίστοιχα, οι Vasilatos et al. (2010), εντόπισαν σε διάφορα δείγματα, συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου πάνω από το επιτρεπτό όριο και το απέδωσαν κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη των οφιολίθων και των Fe-Ni λατεριτών στην περιοχή.

Υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου στα νερά της περιοχής εντοπίστηκαν και στις μετρήσεις που πραγματοποίησε η Βασιλείου (2013), στα πλαίσια μεταπτυχιακής διατριβής. Στη συγκεκριμένη έρευνα, ελήφθησαν δείγματα τόσο από τις ορεινές περιοχές της Κεντρικής Εύβοιας αλλά και από την ευρύτερη περιοχή του κάμπου των Ψαχνών. Σε όλα τα δείγματα το χρώμιο ήταν αρκετά αυξημένο, εκτός από εκείνα που προέρχονταν από τις ορεινές περιοχές της Κεντρικής Εύβοιας. Παρολ'αυτά από το σύνολο των δειγμάτων, εκείνα που προέρχονταν από τον κάμπο (εικόνα 1.5.1) περιείχαν εξασθενές χρώμιο έως και 3 φορές μεγαλύτερο από το επιτρεπτό όριο. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι η ύπαρξη του, οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες της περιοχής.

Επιπρόσθετα, τους μήνες Οκτώβριο-Νοέμβριο του 2014, στα πλαίσια μεταπτυχιακής διατριβής, πραγματοποιήθηκαν πάλι μετρήσεις στα νερά της περιοχής από τη Χίου, όπου οι συγκεντρώσεις ήταν κάπως μειωμένες, όμως και πάλι πάνω από το επιτρεπτό όριο. Και σε αυτή τη περίπτωση, το σύνολο των δειγμάτων με συγκεντρώσεις πάνω από το όριο, εντοπίστηκε στον κάμπο των Ψαχνών.

Στην παρακάτω εικόνα, απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας της Βασιλείου (ΠΓ) και της Χίου (W) που αφορούν την ευρύτερη περιοχή του κάμπου. Ειδικότερα με λευκό χρώμα προβάλλονται τα σημεία με συγκεντρώσεις σε εξασθενές χρώμιο κάτω των 4 μg/lt, με πορτοκαλί χρώμα τα σημεία με συγκεντρώσεις μεταξύ 4 και 50 μg/lt και με κόκκινο τα σημεία με συγκεντρώσεις άνω των 50 μg/lt.

Εικόνα 1.5.1 Δορυφορική εικόνα απεικόνισης των σημείων δειγματοληψίας των Βασιλείου (σημεία : ΠΓ) και Χίου (σημεία: W) στην ευρύτερη περιοχή του κάμπου των Ψαχνών.

2. Το χρώμιο (Cr)

2.1 Γενικά

Το χρώμιο (Chromium) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό (Z) 24. Είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 του περιοδικού πίνακα (πρώην VI_B), ενώ αποτελεί το 22° σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης με μέση συγκέντρωση της τάξης των 100 ppm. Μπορεί να συνδυαστεί με αρκετά μη μεταλλικά στοιχεία (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά.) και πολυατομικά ανιόντα (όπως νιτρικά, θειικά κ.ά.) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις, με ποικίλα χρώματα.

Η αφθονία του χρωμίου στη χέρσο συνδέεται κατά κύριο λόγο με την παρουσία μαφικών και υπερμαφικών πετρωμάτων, στα οποία εντοπίζεται στην τρισθενή του μορφή. Παρολ'αυτά εμφανίζεται σε όλες τις φάσεις του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένου του αέρα αλλά και σε δευτερογενή περιβάλλοντα όπως τα εδάφη, τα ιζήματα και τα νερά ποταμών και λιμνών.

Η διεθνής ένωση ορυκτών έχει αναγνωρίσει 82 ορυκτά του χρωμίου, τα οποία βρίσκονται στο φυσικό περιβάλλον, κάποια από τα οποία είναι πολύ σπάνια ή απαντώνται μόνο σε μία περιοχή ή κοίτασμα. Από τα 82 αυτά ορυκτά, τα 23 είναι ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου (Motzer, 2005).

Το χρώμιο παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα αριθμών οξείδωσης, το οποίο κυμαίνεται από -2 έως +6, όμως μόνο οι βαθμίδες οξείδωσης +3 και +6 είναι σταθερές στις περισσότερες συνθήκες του επιφανειακού περιβάλλοντος. Παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα υδροδιαλυτό, σχετικά αδιάλυτο στα μικρά σθένη στα οποία κυρίαρχες ενώσεις είναι κατιοντικές (Cr(III) και οι ενώσεις υδρόλυσης) και περισσότερο διαλυτό και ευκίνητο στα υψηλότερα σθένη οξείδωσης (Cr(VI)) στα οποία οι υψηλότερες ενώσεις είναι ανιονικές (π.χ. CrO_4^{-2}) (Hossner et al., 1998).

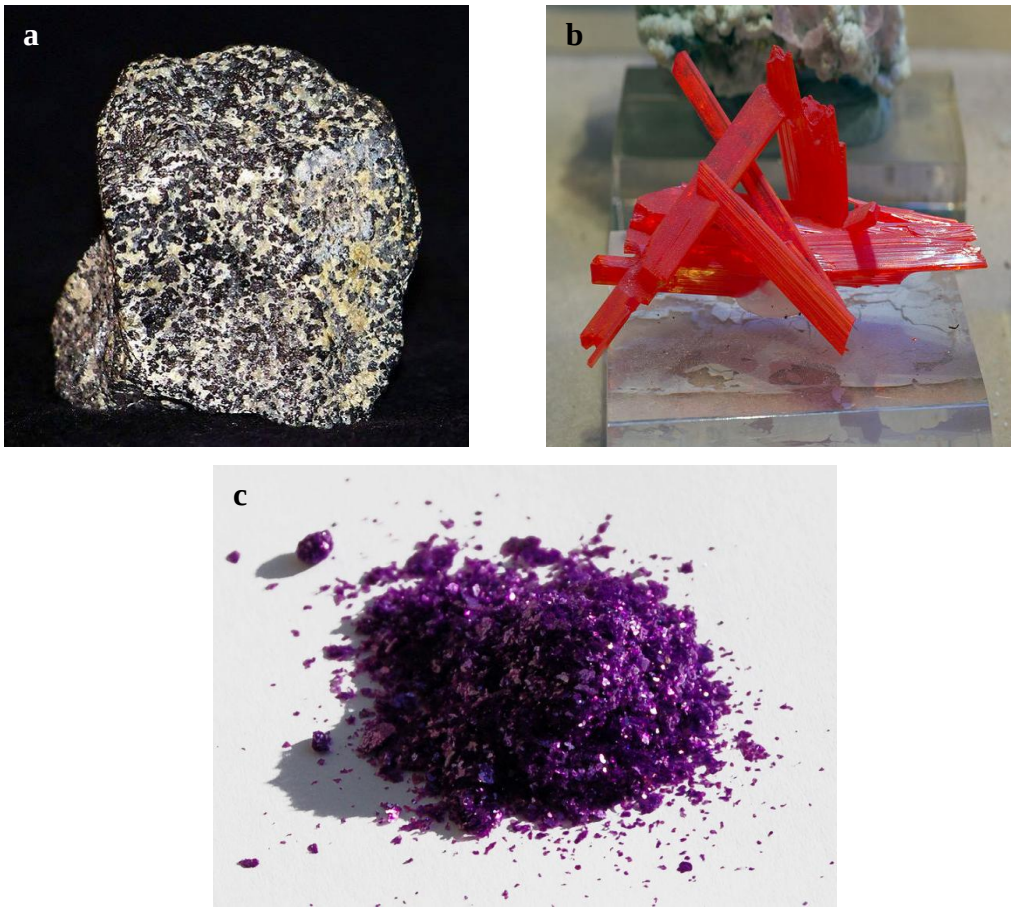
Στην τρισθενή του μορφή το χρώμιο (Cr(III)) απαιτείται σε μικροποσότητες από τον ανθρώπινο οργανισμό, για το μεταβολισμό της γλυκόζης, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών, ενώ η απώλεια του μπορεί να προκαλέσει αρρώστια αποκαλούμενη ως «απώλεια χρωμίου». Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) είναι πολύ τοξικό, καρκινογόνο, ιδιαίτερα οξειδωτικό και διαβρωτικό και είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταλλάξεις όταν καταπίνεται, ή ακόμα και θάνατο αν η ποσότητα είναι μεγαλύτερη από 1 mg/g (Mertz, 1974).

Η τρισθενής μορφή του χρωμίου επικρατεί κυρίως σε αναγωγικά περιβάλλοντα, και εντοπίζεται στο ορυκτό χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) και σε άλλες δομές ορυκτών της ομάδας των σπινελίων, αντικαθιστώντας το Fe^{3+} ή το Al^{3+}, αφού έχουν ίδια ιοντική ακτίνα. Ο χρωμίτης λόγω της μεγάλης αντίστασης του στην αποσάθρωση, φιλοξενεί το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο υπολειμματικό υλικό.

Σύμφωνα με πολλές έρευνες, στο έδαφος το χρώμιο απαντάται στην τρισθενή του μορφή, εντός διαφόρων ορυκτολογικών δομών. Η διαλυτότητα του στο έδαφος εξαρτάται από το pH και μειώνεται σημαντικά σε pH>4,5, ενώ σε pH 5,5 καθιζάνει τελείως.

Η εξασθενής μορφή του χρωμίου θεωρείται πολύ ασταθής και ιδιαίτερα ευκίνητη στα αλκαλικά εδάφη, εξαιτίας των ανιόντων που σχηματίζει. Το εξασθενές χρώμιο υφίσταται σε διάλυση ως χρωμικό ιόν, ως $HCrO_4^-$ σε pH<6,5 ή ως CrO_4^{2-} σε pH=6,5. Για τιμές pH 2 έως 5 ως $Cr_2O_7^{2-}$, ενώ σε pH< 1 ως H_2CrO_4 χρωμικό οξύ (Bartlett et al., 1976, Eary et al., 1991, Μανουσάκης, 1987, Eary et al., 1991, Fendorf, 1995, Μεγρεμή, 2010).

Τέλος, σε ότι αφορά τις χρήσεις του χρωμίου, οι διάφορες ενώσεις του, χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία. Πιο συγκεκριμένα, το Cr(III) χρησιμοποιείται στη βυρσοδεψία, στην επικάλυψη δομικών υλικών, σε επιμεταλλώσεις και στην υφαντουργία, ενώ οι ενώσεις του Cr(VI), στη βιομηχανία χρωμάτων και βερνικιών, στη κλωστουφαντουργία, στο μελάνι του φωτοτυπικών και στη τσιμεντοβιομηχανία (Jacobs and Testa, 2005, Testa, 2005).



Εικόνα 2.1.1 Χαρακτηριστικές εικόνες ενώσεων του χρωμίου: a)Χρωμίτης, b) Κροκοΐτης και c) Χλωριούχο χρώμιο (Πηγή: Wikipedia).

2.2 Γενική αναφορά στη συμπεριφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χρωμίου στο περιβάλλον

Η οξείδωση και η αναγωγή του χρωμίου στο περιβάλλον έχει συζητηθεί από αρκετούς συγγραφείς, συμπεριλαμβανομένων των Kimbrough et al. (1999), Richard και Bourg (1991) και Calder (1988). Οι εργασίες τους συνοψίζονται παρακάτω:

Η κατανομή μεταξύ Cr (III) και Cr (VI) στο περιβάλλον, περιλαμβανομένων και των υπόγειων νερών, ρυθμίζονται από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής (Richard και Bourg, 1991). Για να κατανοηθεί η κατανομή του Cr (III) και Cr (VI), χρησιμοποιούνται συνήθως διαγράμματα Eh-pH για το χρώμιο σε υδατικά περιβάλλοντα.

Η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του Cr (III) προς Cr (VI), η οξείδωση του Cr (III), ή η αναγωγή του Cr (VI) σε Cr (III), απαιτεί ένα άλλο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (οξειδωτικό/αναγωγικό μέσο), το οποίο δέχεται ή παρέχει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια (Stanin and Prinie, 2004).

Στο φυσικά υδάτινα περιβάλλοντα, τα σημαντικότερα ζευγάρια οξειδοαναγωγής (αναγωγικά μέσα /οξειδωτικοί παράγοντες) είναι (Richard και Bourg, 1991):

- H_2O/O_2
- Mn(II)/Mn(VI)
- NO_2/NO_3
- Fe(II)/Fe(III)
- S^{2-}/SO_4^{2-}
- CH_4/CO_2

Για παράδειγμα, στην περίπτωση όπου το O_2 είναι ο οξειδωτικός παράγοντας, η οξείδωση του χρωμίου απαιτεί τη δωρεά των ηλεκτρονίων στο οξυγόνο, ενώ η μείωση του οξυγόνου απαιτεί την αποδοχή ηλεκτρονίων από το χρώμιο. Αρκετές αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής του χρωμίου, με κοινούς περιβαλλοντικούς παράγοντες δίνονται σε διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των Kimbrough et al. (1999).

Παράδειγμα οξείδωσης:

$$\text{Cr (III)} \rightarrow \text{Cr (VI)}$$

$$2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4CrO_3$$

Πολλοί οξειδωτικοί παράγοντες είναι γνωστοί για την οξείδωση του Cr (III) σε Cr (VI), αλλά μόνο μερικοί βρίσκονται στο περιβάλλον σε επαρκή συγκέντρωση. Αντίθετα, πολλοί αναγωγικοί παράγοντες για το Cr (VI) βρίσκονται τυπικά σε επαρκή επίπεδα στο περιβάλλον.

Το Cr (VI) μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις στα υπόγεια ύδατα, αυτό οφείλεται εν μέρει στην υψηλή διαλυτότητα του, απ 'όπου μπορεί να μετατραπεί με αναγωγή σε Cr (III) και καταβυθίστεί , εάν το μεταφερόμενο Cr (VI) εισέρθει σε μία περιοχή με σχετικά χαμηλό Eh.

Το Cr (VI) μπορεί να αναχθεί εύκολα σε Cr (III) με την παρουσία οργανικών θέμα, ιδίως όταν το pH είναι χαμηλό (Bartlett και Kimble, 1976, Bloomfield και Pruden, 1980). Το Cr (VI) μπορεί επίσης να αναχθεί από το Fe (II) και διαλυτά σουλφίδια (Schroeder and Lee, 1975).

Το Cr (III) γενικά δεν μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις στα υπόγεια ύδατα, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του. Ωστόσο, το Cr (III) μπορεί να μετατραπεί προς το περισσότερο διαλυτό Cr (VI), εφόσον οι συνθήκες οξειδοαναγωγής κατά μήκος της οδού μεταφοράς αλλάξουν. Υπό φυσικές συνθήκες, το Cr (III) έχει βρεθεί ότι να οξειδώνεται προς Cr (VI) με μαγγάνιο (Schroeder and Lee, 1975, Bartlett και James, 1979). Αναλυτικότερα για τις διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής του χρωμίου, στις επόμενες παραγράφους.

2.3 Οξείδωση -Αναγωγή του Χρωμίου

2.3.1 Οξείδωση του Cr(III) στα φυσικά νερά

Σημαντικοί οξειδωτικοί παράγοντες που συμβάλλουν καθοριστικά στην οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI), είναι το διαλελυμένο οξυγόνο και τα οξείδια του μαγγανίου.

Η διαδικασία οξείδωσης του Cr(III) σε Cr(VI) από το διαλελυμένο οξυγόνο, είναι μία βραδεία αντίδραση και απαιτεί αρκετούς μήνες, ενώ προϋποθέτει ελαφρώς όξινα έως βασικά περιβάλλοντα (Palmer and Wittbrodt, 1990). Η αργή φύση της διαδικασίας οδηγεί το τρισθενές σε γρηγορότερες αντιδράσεις, όπως η προσρόφηση ή η καθίζηση, με αποτέλεσμα η οξείδωση από το διαλελυμένο οξυγόνο να είναι σχεδόν απίθανη (Μεγρεμή, 2010).

Αντίθετα, η οξείδωση από τα οξείδια του μαγγανίου, αναφέρεται ως μία ταχύτατη διαδικασία, και αποτελεί το βασικό παράγοντα οξείδωσης του Cr(III) σε Cr(VI) στα υπόγεια νερά (Eary et al., 1987), ενώ την ίδια παρατήρηση έκαναν και οι Shroeder & Lee (1975), αφότου πειραματίστηκαν προσθέτοντας οξείδια του μαγγανίου σε μία λίμνη, και παρατήρησαν το Cr(III) να μετατρέπεται σε Cr(VI). Στα εδάφη, η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) συμβαίνει σε pH>5, και πλούσια σε οξείδια του μαγγανίου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι τα εδαφικά δείγματα, να μην έχουν ξηρανθεί και αποθηκευτεί, διότι με την ξήρανση μειώνεται το pH (Μεγρεμή, 2010).

Αναφορικά, παρατίθενται η εξίσωση της οξείδωσης του Cr(III) από το MnO_2:

$$Cr(OH)^{2+} + 1.5\ MnO_2 \Longleftrightarrow HCrO_4^- + 1.5\ Mn^{2+}$$

Ο ρυθμός οξείδωσης του Cr(III) σχετίζεται με την ποσότητα και την ειδική επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου. Πολλές μελέτες υποδεικνύουν πως ο ρυθμός οξείδωση είναι ταχύτατος στην αρχή της διαδικασίας, ενώ προς το τέλος επιβραδύνει σημαντικά. Ωστόσο, μείωση του pH, επιταχύνει και πάλι την οξείδωση.

Περιληπτικά, η οξείδωση του Cr(III), ολοκληρώνεται σε 3 βασικά στάδια (Amacher and Baker, 1982, Eary and Rai, 1987, Μεγρεμή, 2010):

1. Το Cr(III) προσροφάται στις επιφανειακές θέσεις του MnO_2
2. Το Cr(III) οξειδώνεται σε Cr(VI) από τα ιόντα τετρασθενούς Mn(IV) σε αυτές τις θέσεις
3. Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης Cr(III) και Mn(II) απομακρύνονται από τις θέσεις προσρόφησης.

Ένας ακόμα οξειδωτικός παράγοντας του χρωμίου, ο οποίος όμως χρησιμοποιείται για την κινητοποίηση του Cr(III) σε εργαστηριακές μελέτες, είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, αλλά και το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, που παράγεται από την αποσύνθεση του μαγνησίτη. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα αρκετά ισχυρό

οξειδωτικό και σε κατάλληλη αναλογία με το Cr(III), η οξείδωση είναι ταχεία. Παρολ'αυτά η παρουσία των οξυ-υδροξειδίων σαν μέσο οξείδωσης διερευνάται ακόμα (Βασιλείου, 2013).

2.3.2 Αναγωγή του Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο είναι αρκετά οξειδωτικό και αντιδρά άμεσα σε πολλούς αναγωγικούς παράγοντες παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως είναι η οργανική ύλη και ανόργανες ενώσεις σε αναγωγική μορφή, πολλές από τις οποίες βρίσκονται στο περιβάλλον. Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ σημαντική για τον περιορισμό της επικινδυνότητάς του (Rai et al., 1989).

Το pH αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) στα εδάφη, από την οργανική ύλη. Όσο πιο όξινο το έδαφος, τόσο πιο γρήγορα γίνεται η αναγωγή (Hossner et al., 1998). Η παρουσία όμως αυτών των οργανικών χημικών συμπλόκων ευνοεί τον σχηματισμό νέων διαλυτών οργανικών ενώσεων του Cr(III) (Fendorf, 1995). Στη συνέχεια, ο σχηματισμός των νέων αυτών οργανικών ενώσεων διευκολύνει την μεταφορά του Cr(III), καθιστώντας την επανοξείδωση του σε Cr(VI), πολύ πιθανή αν βρεθούν στο κατάλληλο περιβάλλον.

Σε νερά, όπου η παρουσία της οργανικής ύλης φθίνει, ο δισθενής σίδηρος παίζει το ρόλο του αναγωγικού μέσου. Αντίθετα, από τις οργανικές ενώσεις του Cr(III), οι οποίες είναι πολύ δυσδιάλυτες, τα προϊόντα της αντίδρασης με τον δισθενή σίδηρο, είναι πολύ σταθερά. Με αυτό τον τρόπο, το χρώμιο απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση, μηδενίζοντας έτσι την πιθανότητα επανοξείδωσης του. Ο τρόπος αυτός αναγωγής του χρωμίου είναι πολύ κοινός για την εκφόρτιση βιομηχανικών λυμάτων πλούσιων σε Cr(VI) (Fendorf, 1995).

Ο δισθενής σίδηρος είναι ένα πολύ καλό αναγωγικό μέσο, σε αναερόβια συστήματα, με pH ουδέτερο έως αλκαλικό. Σε όξινα περιβάλλοντα, άλλα μέσα είναι πιο αποτελεσματικά (Fendorf, 1995). Η γενική εξίσωση αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), από το δισθενή σίδηρο, είναι η παρακάτω:

$$Cr(VI)\ (aq) + Fe(II)\ (aq) \rightarrow Cr(III) + 3Fe(III) \qquad (1)$$

Ο Fe(II) οξειδώνεται σε Fe(III), παρουσία O_2, σε οποιεσδήποτε συνθήκες, εκτός από πολύ όξινα περιβάλλοντα. Σε αυτή την περίπτωση ο Fe(II) δεν ανάγει ιδιαίτερα το χρώμιο. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι το χρώμιο οξειδώνει το Fe(II) γρηγορότερα από το O_2, σε καλά αεριζόμενα συστήματα με υψηλό pH(Fendorf, 1995).

Επιπλέον, κάποιες ανηγμένες μορφές του θείου θεωρούνται πολύ σημαντικά αναγωγικά μέσα για το Cr(VI). Η πλειοψηφία των σουλφιδίων δεν είναι διαλυτά, κάποια όμως διαλυμένα ιόντα S^{2-} είναι παρόντα χάρης σε διαδικασίες όπως η εκφόρτιση βιομηχανικών αποβλήτων, η αποσύνθεση της οργανικής ύλης, η αναγωγή των θειικών SO_4^{2-}. Η αναγωγή από σουλφίδια είναι μία πολύ γρήγορη διαδικασία

στην αρχή, στη συνέχεια επιβραδύνει και ολοκληρώνεται έπειτα από μία μέρα (Stanin and Primie, 2004).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οξειδώνει το χρώμιο σε τιμές pH>7,5. Σε pH από 1 έως 5 λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο, όπου είναι θερμοδυναμικώς δυνατόν.

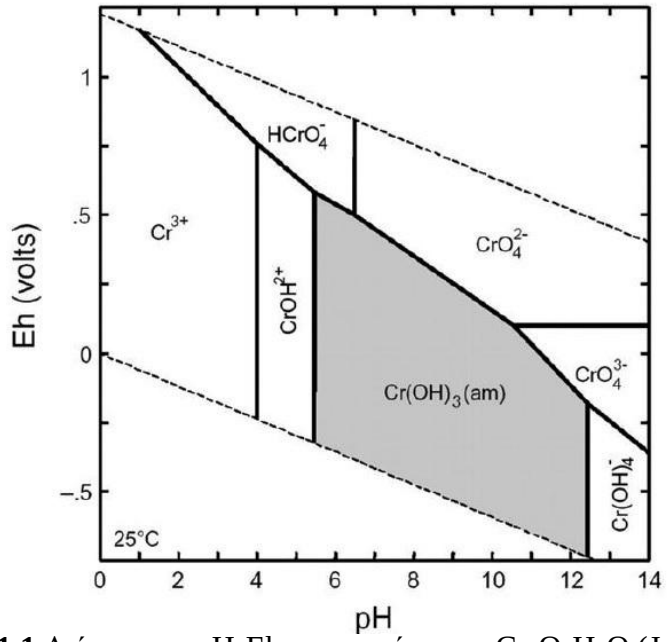
Τέλος, το Cr(VI) είναι δυνατόν να αναχθεί σε Cr(III) και με βιολογικές διαδικασίες. Γενικότερα, η χημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), παρουσία είτε Fe(II) είτε σουλφιδίων, αποτελεί την επικρατέστερη διαδικασία αναγωγής (Stanin, 2005, Μεγρεμή, 2010).

2.4 Το Χρώμιο στα Υδάτινα Περιβάλλοντα

2.4.1 Επιφανειακά Νερά

Στα φυσικά νερά, το χρώμιο απαντάται σε δύο σταθερές καταστάσεις οξείδωσης, το Cr(III) και το Cr(VI) (Εικόνα 2.4.1.1). Η παρουσία αυτών των δύο μορφών εξαρτάται από ποικίλες διαδικασίες, όπως η οξειδοαναγωγή, οι αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης, προσρόφησης και απορρόφησης. Σε αναερόβιες συνθήκες, το τρισθενές είναι η επικρατούσα μορφή, ενώ σε αερόβιες είναι το εξασθενές.

Το pH παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση του χρωμίου. Σε ουδέτερο έως βασικό pH, το Cr(III) τείνει να καθιζάνει, ενώ σε όξινο pH διαλύεται. Το Cr(VI) είναι διαλυτό ανεξαρτήτως του pH, είναι πιθανό όμως να καθιζάνει παρουσία κάποιων δισθενών κατιόντων. Παρολ'αυτά στα επιφανειακά νερά, η κυρίαρχη μορφή είναι το Cr(III), λόγω της παρουσίας διαφόρων μέσων αναγωγής και συμπλοκοποίησης.



Εικόνα 2.4.1.1 Διάγραμμα pH-Eh για το σύστημα Cr-O-H_2O (Jacobs et al., 2004).

Η μεταφορά του χρωμίου στα επιφανειακά νερά, γίνεται μέσω των ποταμών, των λιμνών, των ωκεανών και του αέρα. Ωστόσο, το μέσο μεταφοράς του χρωμίου καθορίζεται από τις εκάστοτε συνθήκες, όπως τη θερμοκρασία, το βάθος, το βαθμό ανάμιξης, τις συνθήκες οξείδωσης και την παρουσία οργανικής ύλης.

Τέλος, η ηλιακή ακτινοβολία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη χημεία των επιφανειακών νερών, καθώς έμμεσα βοηθά στην αναγωγή του σιδήρου, η οποία καταλήγει στον σχηματισμό H_2O_2 και οξειδίων του Mn, επηρεάζοντας το οξειδωτικό καθεστώς του χρωμίου (Μεγρεμή, 2010).

2.4.2 Υποεπιφανειακά Νερά

Η κινητικότητα του χρωμίου στα υπόγεια νερά εξαρτάται από τη διαλυτότητα του και την τάση να προσροφάται ή απορροφάται στα εδάφη ή τα υλικά των υδροφόρων. Ωστόσο, η χημική σύσταση του υπόγειου νερού και τα χαρακτηριστικά του εδάφους και των υδροφορέων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο για τα παραπάνω (Μεγρεμή, 2010).

Σε υδροφόρους από περατούς σχηματισμούς (άμμος, χαλίκι, διαρηγμένα πετρώματα κτλ), όπου οι ταχύτητες του νερού είναι σχετικά υψηλές, παρατηρείται κυρίως η επιβάρυνση των υπογείων νερών με χρώμιο.

Το Cr(VI) έχει μειωμένη κινητικότητα στα υπόγεια νερά, αφού καθιζάνουν πολλές ενώσεις του χαμηλής διαλυτότητας (π.χ. $Cr(OH)_3$, $FeCr_2O_4$), σε τιμές pH>4 . Σε τιμές pH<4 απομακρύνεται από το διάλυμα μέσω ρόφησης, η οποία αυξάνεται ανάλογα με το pH (Βλ. εικόνα 2.3.1.1).

Το Cr(VI) είναι πολύ διαλυτό και ευκίνητο, και αυτό οφείλεται σε δύο βασικούς παράγοντες στην απουσία περιορισμών διαλυτότητας και στη μικρή έως μέτρια ρόφηση των ανιονικών του μορφών σε ουδέτερα έως αλκαλικά νερά (Μεγρεμή, 2010). Η ρόφηση του Cr(VI) αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με το pH.

Επιπλέον, η σχέση του χρωμίου με το Mn είναι πολύ σημαντική, καθώς επηρεάζει τη μεταφορά του χρωμίου στα υπόγεια νερά. Σε όξινες συνθήκες το Cr(VI) εμφανίζεται διαλελυμένο με τη μορφή χρωμικών ιόντων, ενώ το Mn(IV) είναι δεσμευμένο ως MnO_2. Σε αναγωγικές συνθήκες το Cr(III) απομακρύνεται μέσω της ρόφησης, ενώ το Mn υπάρχει με τη μορφή Mn^{2+}.

Τέλος, η σερπεντινίωση αποτελεί μία πολύ οξειδωτική διαδικασία και συνδέεται πολλές φορές με την εμφάνιση του Cr(VI), καθώς προάγει την οξείδωση του Cr(III) εντός αλκαλικών νερών πόρων. Αντίθετα, τα πλούσια σε Fe λατεριτικά κοιτάσματα έχουν την τάση να ανάγουν το Cr(VI) (Stanin, 2005, Μεγρεμή, 2010).

2.5 Το Χρώμιο στο Έδαφος

Η κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη είναι από τη διάβρωση μητρικών πετρωμάτων. Εξαιτίας της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του χρωμίου, οι ποσότητες που απελευθερώνονται από το έδαφος, είναι πολύ μικρές. Ένα μέρος του χρωμίου προσκολλάται στους κόκκους, και ένα άλλο μέρος κατεισδύει στον υπόγειο υδροφόρο (Βασιλείου, 2013).

Η μορφή του χρωμίου που απαντάται στο έδαφος είναι κυρίως η τρισθενής. Η εξασθενής μορφή εμφανίζεται σπανιότερα ($HCrO_4^-$ και CrO_4^{-2})και εξαρτάται από τον ξενιστή, τις συνθήκες οξείδωσης και το pH. Οι δύο παραπάνω μορφές παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος, οπότε ένα ποσοστό τους απορροφάται από τα φυτά και το υπόλοιπο διέρχεται στον υπόγειο υδροφόρο, προκαλώντας ρύπανση (Economou et al., 2013).

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο επηρεάζει την προσρόφηση του χρωμίου στο έδαφος. Μέρος του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος υφίσταται αναγωγή κατά τη φωτοσύνθεση, ή από την μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους ή από την παρουσία συστατικών όπως Fe^{+2} και S^{-2} (Leita et al., 2009, Βασιλείου, 2013).

Τέλος, είναι δυνατόν να μεταφερθεί ποσότητα διαλυτού και μη απορροφημένου εξασθενούς χρωμίου και συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά, μέσω των διηθήσεων του εδάφους (Βασιλείου, 2013).

2.6 Ανθρωπογενείς Δραστηριότητες

Η παρουσία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, στο νερό και στο έδαφος είναι πιθανό να προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αυξημένα επίπεδα του τρισθενούς χρωμίου στον αέρα, προέρχονται κυρίως από τη καύση γαιανθράκων ή από την διαδικασία παραγωγής χάλυβα. Το εξασθένες χρώμιο στον αέρα μπορεί να προέρχεται από ηλεκτροσυγκολλήσεις ή από τη χρήση χημικών ενώσεων Cr(VI) (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Όσον αφορά το νερό, η ρύπανση του από ανθρωπογενείς δραστηριότητες , μπορεί να προκληθεί από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) ή από τη διήθηση στραγγισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή ακόμα και από στραγγίσματα αποβλήτων εξόρυξης. Οι συγκεκριμένες περιπτώσεις ρυπαίνουν και το έδαφος. Επίσης, τα επίπεδα του χρωμίου στο έδαφος και στο νερό μπορεί να ανέβουν από την απόθεση τέφρας από την καύση γαιανθράκων (Jacobs and Testa, 2004).

Επιπλέον, υψηλή συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να προέρχεται από τις γεωργικές δραστηριότητες, δηλαδή από τη χρήση λιπασμάτων που περιέχουν χρώμιο. Επειδή η περιοχή μελέτης, αποτελεί χώρο γεωργικών δραστηριοτήτων, εκτενέστερη αναφορά στη συγκεκριμένη πηγή χρωμίου γίνεται στην επόμενη παράγραφο (Βλ. 2.6.1).

Τέλος, επειδή οι ενώσεις του Cr(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικές, είναι απαραίτητο τα απόβλητα που τις περιέχουν, να υποστούν ειδική επεξέργασία πριν την απόθεση τους στο περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή, αφορά την αναγωγή των ενώσεων του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III), η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου ή του ασβεστίου (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

2.6.1 Λιπάσματα

Η περιοχή μελέτης και ειδικότερα ο κάμπος των Ψαχνών και Καστέλλας, χαρακτηρίζονται από έντονη γεωργική δραστηριότητα. Οι κυριότερες καλλιέργειες είναι σιτηρά, διάφορα εποχιακά λαχανικά (πατάτα, καρότα, σκόρδα, λάχανα, μαρούλια, κουνουπίδια, μπρόκολα, μπάμιες, πιπεριές, μελιτζάνες και βλήτα) και ελιές. Μεγάλες καλλιεργήσιμες εκτάσεις αρδεύονται κυρίως από τον Μεσσάπιο ποταμό και από ιδιωτικές γεωτρήσεις.

Κατόπιν συνεντεύξεων με τα κεντρικότερα τοπικά γεωπονικά κέντρα της περιοχής αλλά και με το παράρτημα του Αγροτικού Συνεταιρισμού Εύβοιας στα Ψαχνά, στον παρακάτω πίνακα (2.6.1) παρατίθενται οι ποσότητες των λιπασμάτων που διατέθηκαν στους παραγωγούς για το έτος 2014.

Η προσθήκη των λιπασμάτων πρέπει να αποβλέπει στην κάλυψη των αναγκών των φυτών, με στόχο την άριστη παραγωγή προϊόντων. Σε πολλές περιπτώσεις , με την ανεξέλεγκτη προσθήκη μάκρο-θρεπτικών στοιχείων, έχει σαν αποτέλεσμα την περίσσεια αυτών με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται τόσο το κόστος, να προκαλείται ανισσόροπη ανάπτυξη των φυτών αλλά και να υπάρχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (Ασημακόπουλος, 2014).

Για να επιτευχθεί ο επιθυμητός στόχος, είναι αναγκαίο η λίπανση να γίνεται ορθολογικά, δηλαδή με βάση ορισμένους κανόνες, που αποβλέπουν στη σωστή διαχείριση του εδάφους, του νερού, στη γνώση των αναγκών των φυτών και των ιδιοτήτων των λιπασμάτων και στη σωστή εφαρμογή των αναγκαίων ποσοτήτων. Οι κανόνες αυτοί, δεν αρκεί να είναι γνωστοί στους ειδικούς και πρακτικά να εφαρμόζονται από τους παραγωγούς (Ασημακόπουλος, 2014).

Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις, για την παρασκευή λιπασμάτων, πέρα από τις κλασσικές πρώτες ύλες (βλ. αζωτούχα λιπάσματα) που προέρχονται από φυσικές πηγές, γίνονται και προσμίξεις με άλλα «ανεπιθύμητα» ιχνοστοιχεία όπως βαρέα μέταλλα (χρώμιο, κάδμιο, μόλυβδο κτλ). Τα συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία εντοπίζονται κυρίως σε διάφορα είδη λιγνιτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παρασκευή οργανικών λιπασμάτων αλλά και στους φωσφορίτες, οι οποίοι αποτελούν την πρώτη ύλη των φωσφορικών λιπασμάτων (Ασημακόπουλος, 2014).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι, μία πρόσθετη πηγή χρωμίου στην περιοχή μπορεί να είναι τα λιπάσματα. Αυτό αναφέρεται και στη διεθνή βιβλιογραφία, στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται ανατροφοδότηση των υδροφορέων με αρδευτικά νερά τα οποία

μπορεί να περιέχουν διαλυτές ουσίες που επηρεάζουν τους ρυθμούς παραγωγής Cr(VI) αλλά και την κινητικότητα του (Dawson et al., 2008).

Ειδικότερα, οι Becquer et al. (2003) παρατήρησαν υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) έως 700 μg L^{-1} σε νερό εντός εδαφικών πόρων σε λιπασμένες γεωργικές εκτάσεις με φωσφορικά λιπάσματα, ενώ σε αντίστοιχα εδάφη τα οποία δεν καλλιεργούνταν η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν ίση με 20 μg L^{-1}. Αυτό ήταν το αποτέλεσμα της ανταλλαγής του φωσφόρου με το απορροφώμενο Cr(VI).

Στην ίδια εργασία επισημαίνεται ότι πιθανότατα τα κατιόντα που βρίσκονται εντός του επιστρεφόμενου αρδευτικού νερού (π.χ. H^+, K^+) αυξάνουν την κινητικότητα του Cr(III) και την επακόλουθη οξείδωση για τα οξείδια του Mn.

Αυξημένες συγκεντρώσεις ιόντων H^+ συνήθως προκύπτουν από τη μικροβιακή οξείδωση του αμμωνίου στα λιπάσματα:

$$NH_4^+ + 2O_2 = NO_3^- + 2H + H2O$$

Πλήρης νιτροποίηση μια τυπικής εφαρμογής αμμωνιακού λιπάσματος (~100 mg N ανά kg εδάφους) έχει ως αποτέλεσμα την είσοδο ~14 mmole H^+ ανά kg εδάφους. Τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι η είσοδος αυτή της ποσότητας ιόντων H^+, παρεμβάλλεται από την ιοντοανταλλαγή με ιόντα Mg και Ca. Η θετική συσχέτιση μεταξύ των εκπλύσιμων ιόντων από το νερό Mg και Ca με το παραγόμενο Cr(VI) επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι μικρές ποσότητες Cr(III) κινητοποιούνται μέσω της ανταλλαγής κατιόντων και γρήγορα οξειδώνουν τα οξείδια του Mn προς Cr (VI) (Mill et al., 2011).

Επίσης, έχει παρατηρηθεί αυξημένη κινητικότητα ιχνοστοιχείων μετάλλων, μετά από την εφαρμογή αμμωνιακών λιπασμάτων και KCl (Tsadilas et al., 2007 Liu et al.,2007).

Εν κατακλείδι, όπως φαίνεται από τα παραπάνω η ύπαρξη έντονης αγροτικής δραστηριότητας και εφαρμογής λιπασμάτων συνεισφέρει στους μηχανισμούς οξείδωσης τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές με αρκετά πολύπλοκους μηχανισμούς. Για την περιοχή μελέτης, έχει ήδη αναφερθεί η συσχέτιση εξασθενους χρωμίου και νιτρικών τα οποία προκύπτουν από τη λίπανση των αρδευόμενων εκτάσεων (Βασιλείου, 2013).

Πίνακας 2.6.1. Είδη και ποσότητες λιπασμάτων που διατέθηκαν στους παραγωγούς από τα γεωπονικά κέντρα της περιοχής κατά το 2014 (Οι τρεις αριθμοί που χαρακτηρίζουν τα λιπάσματα αναφέρονται στη συγκέντρωση τους σε άζωτο-φώσφορο-κάλιο, N- P- K).

ΕΙΔΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Τόννοι)** **ΕΔΑΣ Εύβοιας – Παράρτημα Ψαχνών**	**ΕΙΔΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Τόννοι)** **Αγροτική Προμηθευτική Α.Ε**	**ΕΙΔΟΣ ΛΙΠΑΣΜΑΤΟΣ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Τόννοι)** **Γεωπονική Γωνία-Γκίκας Ν.**
11-15-15	120	15-15-15	200	12-12-17+MgO +Ιχνοστοιχεία	5
16-20-0	170	16-20-0	50	16-20-0	1,4
20-10-0	95	0-0-30+10 Mg	20	Νιτροθειική Αμμωνία 26-0-0	2,8
20-10-10	20	28-28-0	150	Ουροθειική Αμμωνία 40-0-0	8,4
0-20-0	15	12-12-17+MgO +Ιχνοστοιχεία	20	Ουρία Υδατοδιαλυτή 46-0-0	1,4
0-46-0	5	Θειική Κρυσταλλική 21-0-0	70	Θειική Κρυσταλλική 21-0-0	9
12-12-17+MgO +Ιχνοστοιχεία	145	Θειική Κοκκώδης 21-0-0	40	15-15-15	1,4
Θειική Κρυσταλλική 21-0-0	170	Ασβεστούχος Αμμωνία 26-0-0	30	Νιτρικό Κάλιο 13-0-46	0,25
Θειική Κοκκώδης 21-0-0	40	Ουρία Υδατοδιαλυτή 46-0-0	100		
Νιτρική Ασβεστούχος Αμμωνία 34,5-0-0	100	20-20-20	3		
Ασβεστούχος Αμμωνία 26-0-0	265	30-10-10	1		
Ουρία Υδατοδιαλυτή 46-0-0	25	17-44-0	1,5		
Ουροθειική Αμμωνία 40-0-0	50	Νιτρικό Κάλιο Κρυσταλλικό	3		
Νιτροθειική Αμμωνία 26-0-0	35	Νιτρικό Μαγνήσιο Κρυσταλλικό	1,5		
Θειικό Κάλιο Μαγνήσιο 0-0-30+10Mg	10	Θειικό Μαγνήσιο Κρυσταλλικό	1,5		
Νιτρικό Κάλιο Κρυσταλλικό	10				
	Σύνολο: 1275		Σύνολο: 691,5		Σύνολο: 29,65

Πίνακας 2.6.2. Πίνακας χρήσεων Γης για το Δήμο Διρφύων-Μεσσαπίων (Corine 2000).

Χρήσεις Γης	Έκταση (km^2)	Έκταση (%)
Αστική Περιοχή	3,79	0,43
Βιομηχανική και Εμπορική ζώνη	0,44	0,05
Χώροι μεταλλευτικής δραστηριότητας	6,86	0,78
Μη αρδευόμενες καλλιεργήσιμες εκτάσεις	60,00	6,79
Ελαιώνες	26,68	3,02
Σύνθετες καλλιέργειες	77,15	8,73
Γεωργική και φυτική βλάστηση	129,85	14,70
Δάσος Πλατύφυλλων	11,77	1,33
Δάσος Κωνοφόρων	173,18	19,61
Μικτό Δάσος	29,68	3,36
Βοσκότοποι	34,55	3,91
Θάμνοι και χερσότοποι	7,16	0,81
Σκληροφυλλική Βλάστηση	15,91	1,80
Μεταβατικές θαμνώδεις και δασώδεις εκτάσεις	279,44	31,64
Εκτάσεις με αραιή βλάστηση	26,10	2,95
Βάλτοι	0,72	0,08
Θάλασσα	0,02	0,00

Παρατηρώντας τους δύο παραπάνω πίνακες (2.6.1 και 2.6.2), γίνεται φανερό πώς ο Δήμος Διρφύων-Μεσσαπίων αποτελεί έναν καθαρά αγροτικό Δήμο, καθώς το 33,25% της έκτασής του καλύπτεται από καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Επιπρόσθετα, οι ποσότητες των λιπασμάτων που διατέθηκαν στους παραγωγούς για το έτος 2014, είναι υψηλές, ειδικά αν αναλογιστεί κανείς πώς η πλειοψηφία των αγροτών της περιοχής, κάνουν χρήση των λιπασμάτων εμπειρικά.

Θα ήταν ενδιαφέρον, να ήταν δυνατός ο υπολογισμός των ιόντων που κατεισδύουν στον υπόγειο υδροφορέα λόγω της ανατροφοδότησής του από τα νερά άρδευσης, κάτι που στην παρούσα εργασία δεν είναι δυνατόν, λόγω έλλειψης στοιχείων. Από τα στοιχεία που ήδη παρατέθηκαν, είναι φανερό ότι γίνεται μεγάλος εμπλουτισμός των υδροφορέων σε νερά άρδευσης τα οποία θα πρέπει να περιέχουν μεγάλες ποσότητες ιόντων που προκύπτουν από τη λίπανση όπως NO_3, K, NH_4, PO_4, SO_4 κτλ.

2.7 Νομοθετικό Πλαίσιο για το Χρώμιο

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EC ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου, έχουν οριστεί τα 50 μg/L. Ωστόσο για το εξασθενές, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο. Στις ΗΠΑ, ο οργανισμός EPA έχει ορίσει ως ανώτερο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στα επιφανειακά και υπόγεια νερά τα 100 μg/L.

Στην Ελλάδα, οι εκπομπές βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ολικό χρώμιο, ρυθμίζονται με την ΚΥΑ 4859/726, και τα όρια των συγκεντρώσεων τους πρέπει να κυμαίνονται από 0,6 έως 3 μg/L, αναλόγως τον αποδέκτη. Όρια για τις εκπομπές ρύπων από τις βιομηχανίες, είναι δυνατόν να οριστούν από τις εκάστοτε Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις.

Η Ε.Ε θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση κάποιων επικίνδυνων χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και του εξασθενούς χρωμίου, με την οδηγία 2002/95/EC. Ενώ στις ΗΠΑ, τα επιτρεπτά όρια του εξασθενούς χρωμίου στον εργασιακό χώρο δεν θα πρέπει να ξεπερνουν τα 5 μg/m^3.

Σύμφωνα τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, η χρήση νερού για άρδευση που περιέχει χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 1 mg/L, είναι απαγορευτική. Τέλος, ειδικά για το Δήμο Διρφύων-Μεσσαπίων, το Πρωτοδικείο Χαλκίδας, το 2010, όρισε σαν ανώτερο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό τα 2 μg/L(Ζαμπετάκης et al., 2011).

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και ποσοτική προσδιορισμοί σε δείγματα υπογείων νερών από αρδευτικές γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών Ευβοίας και των γύρω περιοχών. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε με κύριο στόχο τη συμπλήρωση των υπαρχόντων στοιχείων σχετικά με την ποιότητα των νερών των γεωτρήσεων προκειμένου να αποσαφηνιστεί η εικόνα της ποιότητας των νερών στην περιοχή. Αυτό είναι ένα απαραίτητο στάδιο για την κατανόηση των αιτίων και των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου το οποίο είναι σε διαλυτή μορφή στον υδρολογικό κύκλο της περιοχής.

Στην βιβλιογραφία υπάρχει σύγχυση σχετικά με την προέλευση του εξασθενούς χρωμίου στα νερά της περιοχής, αν δηλαδή προέρχεται από το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής ή αν οφείλεται στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα εκεί, μιας και αποτελεί καθαρά γεωργική-κτηνοτροφική περιοχή. Για αυτό το λόγο, έγινε επιλεκτική δειγματοληψία, με την πλειοψηφία των δειγμάτων να προέρχονται από ενεργές αρδευτικές γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών και Καστέλλας, με στόχο να εξεταστεί αν επηρεάζεται η ποιότητα του νερού από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Επιπρόσθετα, για συγκριτικούς λόγους, συλλέχτηκαν δύο δείγματα νερού από την περιοχή των Πολιτικών και ένα από την περιοχή της Τριάδας.

Μέρος ΙΙ. Μεθοδολογία

3.1 Δειγματοληψία

Για τη διερεύνηση της ποιότητας των υπογείων νερών της περιοχής μελέτης, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από αρδευτικές γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών και των γύρω περιοχών κατά το μήνα Απρίλιο του 2015. Ο μήνας Απρίλιος αποτελεί έναν από τους τελευταίους μήνες της υγρής περιόδου και έναν από τους πρώτους της ξηρής. Οι θέσεις δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες τους δίνονται στον πίνακα 3.1.1 και απεικονίζονται στην εικόνα 3.1.1.

Σε κάθε σημείο, λαμβάνονταν τρία δείγματα. Το πρώτο αφορούσε τις αναλύσεις των κύριων ιόντων και κατιόντων, το δεύτερο αφού υπέστη διήθηση μέσω φίλτρου, οξινιζόταν με πυκνό νιτρικό οξύ για τη συντήρηση του, με σκοπό τη μέτρηση των βαρέων μετάλλων και στο τρίτο γινόταν επιτόπου διαχωρισμός του τρισθενούς από το εξασθενές με το σκοπό τη μέτρηση του εξασθενούς.

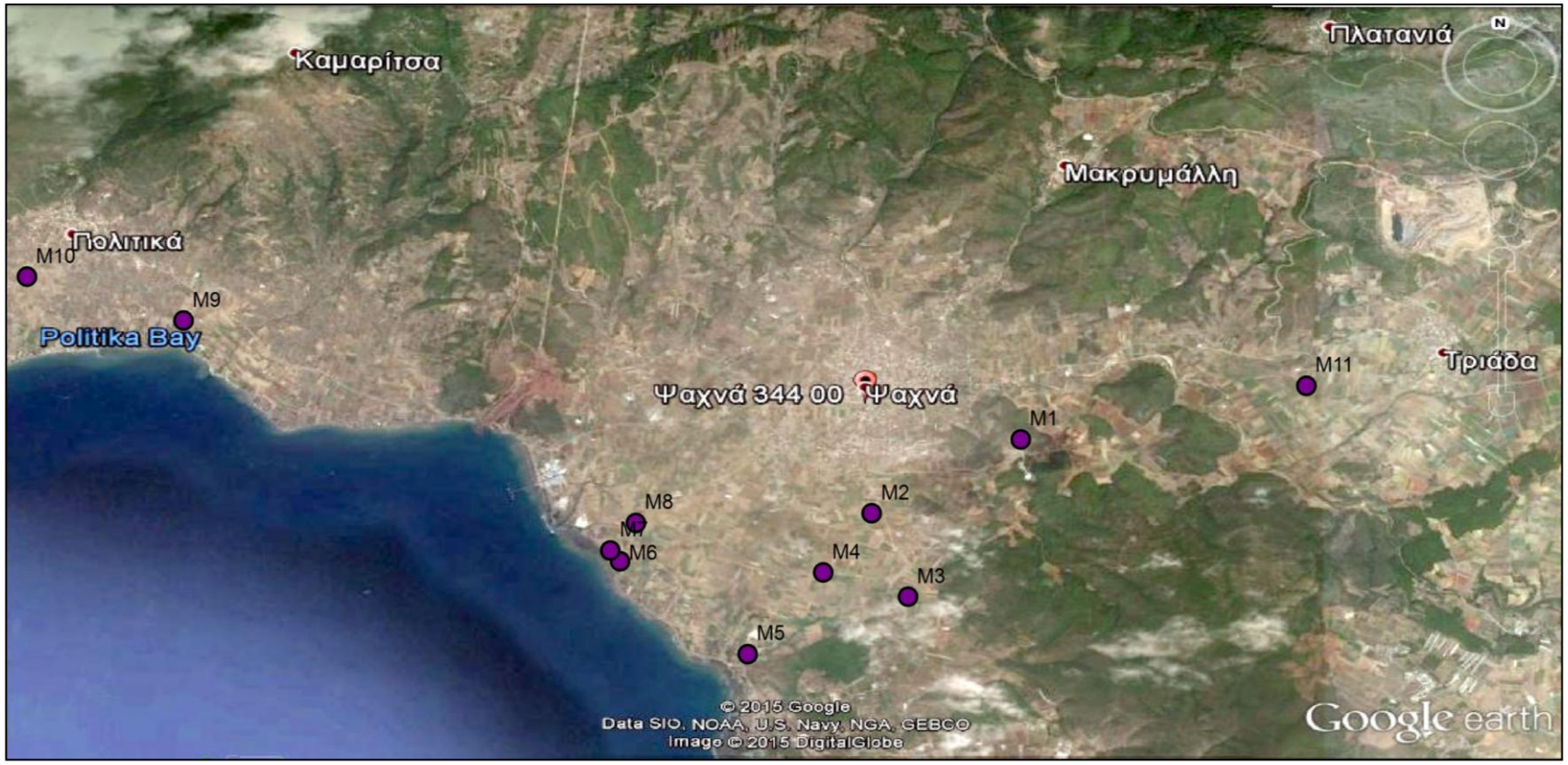
Για το διαχωρισμό του εξασθενούς χρωμίου, το δείγμα υπέστη φιλτράρισμα μέσω διηθητικού φίλτρου το οποίο είχε τοποθετηθεί στην άκρη σύριγγας μιας χρήσεως, και στο οποίο είχε προσαρμοστεί IC-H φυσίγγιο, που καταλήγει σε φυγόκεντρο σωλήνα. Το δείγμα που είχε συλλεχθεί, οξινιζόταν με πυκνό νιτρικό οξύ.

Για τη δειγματοληψία, χρησιμοποιήθηκαν μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου, τα οποία ξεπλένονταν με το δείγμα, προτού χρησιμοποιηθούν. Έπειτα, φυλάσσονταν σε δροσερό μέρος μέχρι τη μεταφορά τους στο εργαστήριο όπου και πραγματοποιήθηκαν οι χημικές αναλύσεις.

Σημειώνεται ότι, οι μετρήσεις που αφορούν τις φυσικές παραμέτρους των νερών, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το διαλελυμένο οξυγόνο, πραγματοποιήθηκαν επιτόπου με φορητά όργανα στις θέσεις δειγματοληψίας. Οι υπόλοιποι προσδιορισμοί δηλαδή οι προδιορισμοί των βαρέων μετάλλων και του ιοντικού περιοχομένου στα νερά, έγιναν στα εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π..

Πίνακας 3.1.1 Πίνακας θέσεων δειγματοληψίας

ΔΕΙΓΜΑ	Χ	Υ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Μ1	470421	4269210	Κάμπος Ψαχνών- Κρατική Γεώτρηση (ΙΓΜΕ 07/F9)
Μ2	468841	4268220	Κάμπος Ψαχνών- Αρδευτική Γεώτρηση (Πετρίτσα-Παλιά πτηνοτροφία)
Μ3	469218	4267093	Κάμπος Ψαχνών-Αρδευτική Γεώτρηση (Αγ.Παρασκευή)
Μ4	468324	4267426	Κάμπος Ψαχνών-Αρδευτική Γεώτρηση (Αγ. Απόστολοι)
Μ5	467521	4266331	Κάμπος Ψαχνών-Αρδευτική Γεώτρηση (Κωλοβρέχτης)
Μ6	466174	4267583	Καστέλα (Τριστέλα)
Μ7	466073	4267731	Καστέλα (Τριστέλα)
Μ8	466343	4268101	Καστέλα (Τριστέλα)
Μ9	461567	4270847	Πολιτικά (Σούδες-Πρατήριο Καυσίμων)
Μ10	459914	4271446	Πολιτικά (ΙΓΜΕ-ΜΕΣ32)
Μ11	473445	4269921	Τριάδα



Εικόνα 3.1.1 Δορυφορική εικόνα όπου απεικονίζονται οι θέσεις δειγματοληψίας.

3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, η θερμοκρασία του νερού, δυναμικό οξειδοαναγωγής και διαλελυμένο οξυγόνο) μετρήθηκαν επιτόπου με φορητά όργανα του οίκου WTW. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. με τα παρακάτω όργανα:

- Τα ανιόντα και τα κατιόντα προσδιορίστηκαν με ιοντική χρωματογραφία (IC), εκτός των όξινων ανθρακικών που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, σε δείγμα 100 ml με τιτλοδότη H_2SO_4 1,6N της HACH.

- Τα βαρέα μέταλλα και το εξασθενές χρώμιο μετρήθηκαν με τη φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS).

Οι αναλυτικές μέθοδοι περιγράφονται περαιτέρω στις επόμενες παραγράφους.

3.2.1 Ιοντική Χρωματογραφία (IC)

Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική συνεχούς διφασικής κατανομής κατά αντιρροή, βασίζεται δηλαδή στην κατανομή των προς διαχωρισμό ουσιών εντός δύο φάσεων, όπου η μία φάση διατηρείται ακίνητη (στατική φάση), ενώ η δεύτερη βρίσκεται υπό συνεχή ροή (κινητή φάση ή διάλυμα έκλουσης). Η σχετική κίνηση της μίας φάσης ως προς την άλλη έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μεταβολή των στιγμιαίων συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων στιγμιαίων χημικών ισορροπιών των προς διαχωρισμό ουσιών στις δύο φάσεις και επομένως τη μετατόπιση των κατανομών συγκέντρωσης προς την κατεύθυνση κίνησης της κινητής φάσης, με διαφορετική όμως ταχύτητα για κάθε προς διαχωρισμό ουσία, εξαρτώμενη από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες.

Ο όρος “ιοντική χρωματογραφία” εισήχθη στη διεθνή βιβλιογραφία το 1975 από τον H.Small, με σκοπό την περιγραφή μίας τεχνικής υγρής χρωματογραφίας διαχωρισμού ανόργανων ιόντων, όπου η στατική φάση της στήλης διαχωρισμού ήταν ιονανταλλακτική ρητίνη, το υγρό έκλουσης υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών και ο ανιχνευτής αγωγιμομετρικός. Σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού ήταν απαραίτητη η τοποθέτηση μίας δεύτερης στήλης ιονανταλλακτικής ρητίνης, με δραστικές ομάδες αντίθετου φορτίου από τη στήλη διαχωρισμού, ώστε να επιτευχθεί εξουδετέρωση της κινητής φάσης, μείωση της αγωγιμότητας υποβάθρου και επομένως αύξηση του λόγου σήματος προς θόρυβο.

Οι ρητίνες ιονανταλλαγής είναι εν γένει το υλικό επιλογής για την πλήρωση στηλών ιοντικής χρωματογραφίας. Μια ιονανταλλακτική ρητίνη αποτελείται από τρία κυρίως τμήματα: α) ένα μη διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα, β) δραστικές ιονανταλλακτικές ομάδες (functionalgroups) και γ) αντισταθμιστικά ιόντα αντιθέτου φορτίου προς τις ιονανταλλακτικές ομάδες (counterions), έτσι ώστε να διατηρείται η

ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι ρητίνες ιονανταλλαγής πρέπει επίσης να διαθέτουν τα εξής χαρακτηριστικά ποιότητας προκειμένου να είναι κατάλληλες ως υλικό πλήρωσης στηλών ιοντικής χρωματογραφίας: α) ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, β) χημική σταθερότητα σε ευρεία περιοχή pH, γ) καλή μηχανική αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες μεταβολές της οσμωτικής πίεσης και δ) αντίσταση στην αποσύνθεση κατά την πλήρωση και τη ροή της κινητής φάσης.Μια ποικιλία υλικών έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα ιονανταλλακτικών ρητινών. Το υλικό που κυριαρχεί πλέον στις σύγχρονες στήλες ιοντικής χρωματογραφίας είναι τα οργανικά συμπολυμερή του στυρενίου, ενώ χρησιμοποιείται και η πηκτή διοξειδίου του πυριτίου. Η χημική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα των οργανικών πολυμερών σε σχέση με την πηκτή διοξειδίου του πυριτίου, που παρουσιάζει ευαισθησία σε αλκαλικό περιβάλλον.

Ο πλέον κοινός τρόπος παρασκευής ιονανταλλακτικής ρητίνης είναι η εισαγωγή των δραστικών ομάδων με χημική τροποποίηση του πολυμερούς υποστρώματος. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται μονομερή τα οποία φέρουν εξαρχής τις δραστικές ομάδες, χωρίς όμως αυτός ο τρόπος να χρησιμοποιείται ευρέως στις στήλες ιοντικής χρωματογραφίας. Στις κατιοανταλλακτικές ρητίνες η συνήθως χρησιμοποιούμενη δραστική ομάδα είναι η σουλφονική ομάδα $-SO_3^-$. Εκτός από τη χρήση της σουλφονικής ομάδας, σημαντική εφαρμογή έχει και η χρήση της καρβοξυλικής ομάδας ($-COO^-$). Η διαφορά σε σχέση με τη σουλφονική ομάδα είναι ότι επειδή τα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή οξέα, ο βαθμός διάστασης των καρβοξυλικών ομάδων εξαρτάται από το pH, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ρύθμιση της χωρητικότητας της ρητίνης με ρύθμιση του pH της κινητής φάσης.

Η συνήθως χρησιμοποιούμενη ομάδα των ανιοανταλλακτικών ρητινών είναι το τεταρτοταγές αμμώνιο $-N(R)_3^+$. Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας αποτελείται από επτά κυρίως τμήματα:

Εικόνα 3.2.1.1 Η διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας.

Επεξήγηση εικόνας: Ξεκινώντας από κάτω προς τα πάνω, φαίνεται η αντλία παροχής του διαλύματος έκλουσης (μοντέλο 709 IC Pump) με σταθερό ρυθμό (σε ml/min), η περισταλτική αντλία που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemicalsuppressor) με διαβίβαση κατά αντιρροήυπερκάθαρου νερού και θειϊκού οξέος 2% (μοντέλο 753 SuppressorModule)κατά τον προσδιορισμό των ανιόντων, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος σε ενέσιμη μορφή με λούπα για τη σταθερή ποσότητα εισόδου του δείγματος εντός της στήλης χρωματογραφίας, ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) (δεν χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή), ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής (μοντέλο 732 IC Detector) και κάτω αριστερά η συσκευή επικοινωνίας με το καταγραφικό λογισμικό του ηλεκτρονικού υπολογιστή (μοντέλο 714 IC Metrodata).

1. Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης, η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλουση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλουση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού.

2. Την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονίων, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα.

3. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.

4. Την αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερέςστυρενίου / διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silicagel), όπου στην περίπτωση του ιονανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιονανταλλακτικών ομάδων.

5. Το σύστημα καταστολής, το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός.

6. Τον ανιχνευτή.

7. Το σύστημα ελέγχου, το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

Με τον όρο “καταστολή” στην ιοντική χρωματογραφία ονομάζεται η μείωση του σήματος υποβάθρου, η οποία μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: α) με ηλεκτρονικό τρόπο (electronicsuppression) και β) με χημικό τρόπο (chemicalsuppression). Ωστόσο, επειδή στην περίπτωση της ηλεκτρονικής καταστολής το σήμα υποβάθρου

ουσιαστικά δεν καταστέλλεται αλλά αφαιρείται, η περίπτωση της ηλεκτρονικής καταστολής δε θεωρείται ότι ανήκει στην καταστελλόμενη ιοντική χρωματογραφία.

Ο πρώτος τύπος καταστολέα, που κυκλοφόρησε με την εισαγωγή της τεχνικής το 1975, ήταν μία στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης, η οποία ήταν συνδεδεμένη σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού. Στην περίπτωση του διαχωρισμού ανιόντων, η ρητίνη του καταστολέα ήταν ισχυρά όξινη κατιοανταλλακτική ρητίνη με αντισταθμιστικά ιόντα κατιόντα υδρογόνου, με σκοπό τη δέσμευση των κατιόντων της κινητής φάσης και την απελευθέρωση ίσου φορτίου κατιόντων υδρογόνου. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων των καταστολέων στήλης, αναπτύχθηκαν οι καταστολείς μεμβράνης. Το 1981 κυκλοφόρησε ο πρώτος καταστολέας μεμβράνης, ο οποίος βασιζόταν σε κοίλο ινώδες υλικό, ημιπερατό στα ιόντα. Η επόμενη εξέλιξη των καταστολέων μεμβράνης έγινε το 1985 με την εισαγωγή των καταστολέων μικρομεμβράνης με πάχος μικρότερο από 0,075 mm, οι οποίοι χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Σημαντικό βήμα στην τεχνολογική εξέλιξη των καταστολέων αποτελεί η παρουσίαση το 1992 του πρώτου ηλεκτρολυτικού καταστολέα μικρομεμβράνης, που ονομάστηκε αυτοαναγεννόμενος καταστολέας (SelfRegeneratingSuppressor). Ο καταστολέας αυτός χρησιμοποιεί δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου, ένα σε κάθε διαμέρισμα του διαλύματος αναγέννησης, εκ των οποίων το ένα λειτουργεί ως άνοδος και το δεύτερο ως κάθοδος, με σκοπό την ηλεκτρόλυση του νερού.

Ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής στην ιοντική χρωματογραφία είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στις εφαρμογές ιοντικής χρωματογραφίας, καθότι τα προσδιοριζόμενα σωματίδια είναι ιοντισμένα και επομένως εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παράλληλα, υπάρχει ένας αριθμός άλλων ανιχνευτών κυρίως ηλεκτροχημικών και οπτικών, που επεκτείνουν τις δυνατότητες της ιοντικής χρωματογραφίας σε ένα ευρύ πεδίο προσδιοριζόμενων σωματιδίων, που περιλαμβάνει από ισχυρώς μέχρι πολύ ασθενώς ιονιζόμενα οργανικά ή ανόργανα σωματίδια. Ακόμη και οι υδατάνθρακες, που είναι υπό τη μορφή ιόντος σε pH>12, μπορούν να προσδιοριστούν με την ιοντική χρωματογραφία (MilkoNovicanb Paul R. Haddada, 2006).

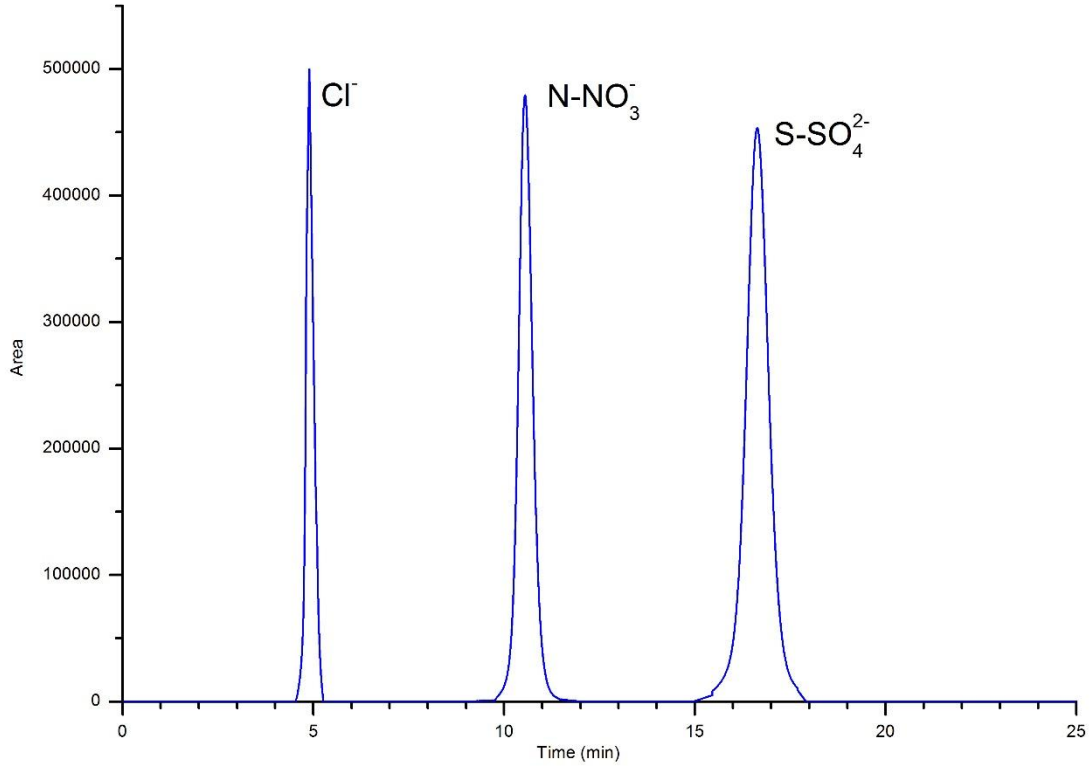
Προσδιορισμός ανιόντων

Τα ανιόντα προσδιορίστηκαν με σύστημα Metrohm 732 ICSeparationCenter συνδεδεμένο με ανιχνευτή αγωγιμότητας 732 IC και σύστημα χημικής καταστολής 753 SuppressorModule. Ο διαλύτης έκλουσηςείναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και το όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$). Για την παρασκευή του διαλύτη χρησιμοποιούνται 137,5mg Na_2CO_3 και 168mg $NaHCO_3$(2 mmol/L$NaHCO_3$και 1,3 mmol/LNa_2CO_3) τα οποία διαλύονται σε ένα (1) λίτρο υπερκάθαρο νερό (18MΩ-cm). Ο χρόνος του χρωματογραφήματος είναι 25 λεπτά, εντός του οποίου καταγράφονται σε διακριτές κορυφές οι συγκεντρώσεις των οξικών, φορμικών, χλωριόντων, νιτρωδών, νιτρικών, φωσφορικών και θειϊκών συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα. Οι συνθήκες λήψης του χρωματογραφήματος είναι σε ροή 0,8ml/min με ελάχιστη

πίεση 0bar και μέγιστη πίεση 8bar. Η πραγματική στιγμιαία πίεση έφθανε τα 4,9-5,1bar.

Για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemical suppressor) χορηγήθηκαν διαλύματα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) σε συγκέντρωση 2% και υπερκαθαρού νερού. Η πολικότητα που ορίζεται στον ανιχνευτή για το διαχωρισμό των ανιόντων είναι θετική και η κλίμακα λήψης του χρωματογραφήματος (fullscale) είναι 5μS/cm.

Η στήλη χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των ανιόντων ήταν η IC AnionColumnMetrosep,AnionDual 2. Η έκλουση του κάθε χημικού είδους ανιόντος είχε σταθερή απόκριση από την στήλη χρωματογραφίας και συγκεκριμένα τα χλωριόνταεκλούονταν σε 4,96-4,98 λεπτά, τα νιτρικά σε 10,4-10,5 λεπτά και τα θειϊκά σε 16,8-17,0 λεπτά. Ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα ανιόντων φαίνεται στην εικόνα 3.2.1.2.

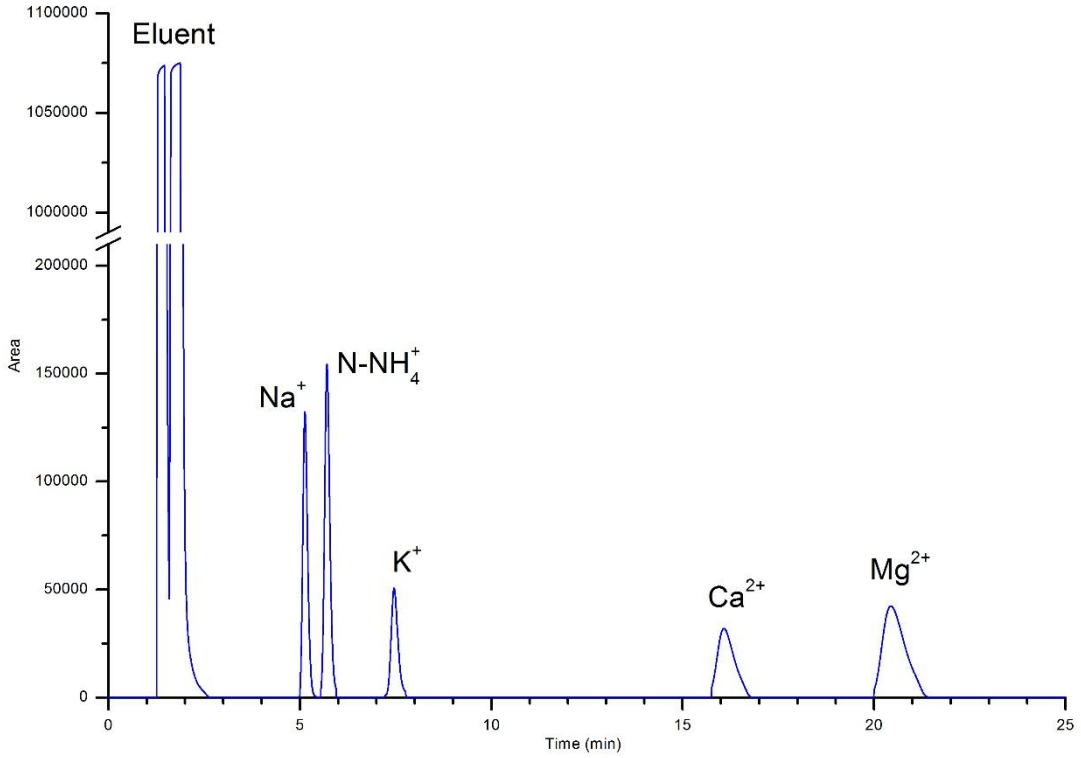


Εικόνα 3.2.1.2 Ενδεικτικό χρωματογράφημα ανιόντων.

Προσδιορισμός κατιόντων

Για τους προσδιορισμούς των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη MetrosepC4150/4.0 (κινητή φάση έκλουσης: 1,7 mmol/LHNO_3, 0,7 mmol/Ldipicolinicacid και ροή: 0,9 ml/min) στο σύστημα Metrohm 732 ICSeparationCenter. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφήματος ήταν στα 25

λεπτάκαι η πραγματική στιγμιαία πίεση λειτουργίας έφτανε τα 6,8-7,0 bar (μέγιστη πίεση 12 bar). Από τη στήλη χρωματογραφίας κατά σειρά εκλούονταν το νάτριο (5,1 λεπτά), το άζωτο στα αμμωνιακά (5,6 λεπτά), το κάλιο (7,3 λεπτά), το ασβέστιο (16,1 λεπτά) και τέλος το μαγνήσιο (20,6 λεπτά). Επισημαίνεται ότι κατά τον προσδιορισμό των κατιόντων δεν χρησιμοποιείται στήλη χημικής καταστολής (suppressor). Ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα κατιόντων φαίνεται στην εικόνα 3.2.1.3.



Εικόνα 3.2.1.3 Ενδεικτικό χρωματογράφημα κατιόντων.

3.2.2 Φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS)

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος ICP-MS βασίζεται στην δημιουργία πλάσματος, το οποίο αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα άτομα και προέρχεται από τον ιονισμό ενός φέροντος αερίου, του αργού (Ar). Το υπό εξέταση δείγμα υποβάλλεται σε ατομοποίηση και ιονισμό και οδηγείται στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο. Η ένταση της μετρούμενης κορυφής στο φασματογράφημα είναι ανάλογη με την ποσότητα συγκεκριμένου ισοτόπου στο δείγμα. Η οργανολογία του συστήματος ICP-MS αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος μέσω περισταλτικής αντλίας η οποία εξασφαλίζει τη σταθερή παροχή δείγματος στον εκνεφωτή, από την πηγή του πλάσματος αργού που αποτελείται από έναν πυρσό, ένα σπείρωμα και μία γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων, από τον αναλυτή μάζας όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των προκαλούμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο και τέλος ο ανιχνευτής των ιόντων με το συνηθέστερο όργανο να είναι ένας ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής.

Τα βαρέα μέταλλα της παρούσας μελέτης προσδιορίστηκαν στο σύστημα Thermo Xseries 2 της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.

Μέρος ΙΙΙ. Αποτελέσματα & Συζήτηση

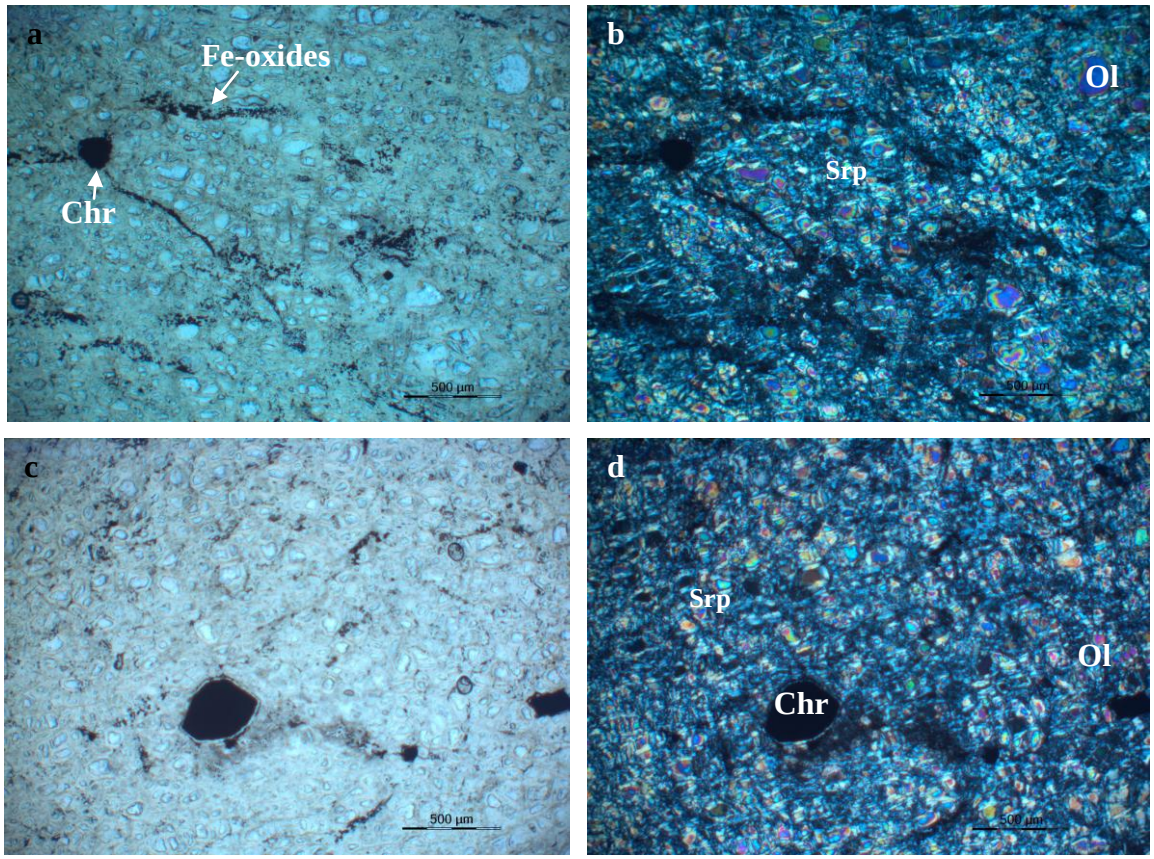
4.1 Πετρογραφική Εξέταση

4.1.1 Οπτική Μικροσκοπία

Τα συνολικά 8 δείγματα (5 από «υγιή» πετρώματα και 3 από εδαφικούς σχηματισμούς) τα οποία μελετήθηκαν με σκοπό να εξεταστεί η φυσική προέλευση του χρωμίου, συλλέχθηκαν από την κ. Βασιλείου στα πλαίσια της μεταπτυχιακής της διατριβής, και προέρχονται από την περιοχή του κάμπου των Ψαχνών αλλά και από το βορειο-ανατολικό μέρος της Κεντρικής Εύβοιας, όπου απαντώνται οι οφιόλιθοι.

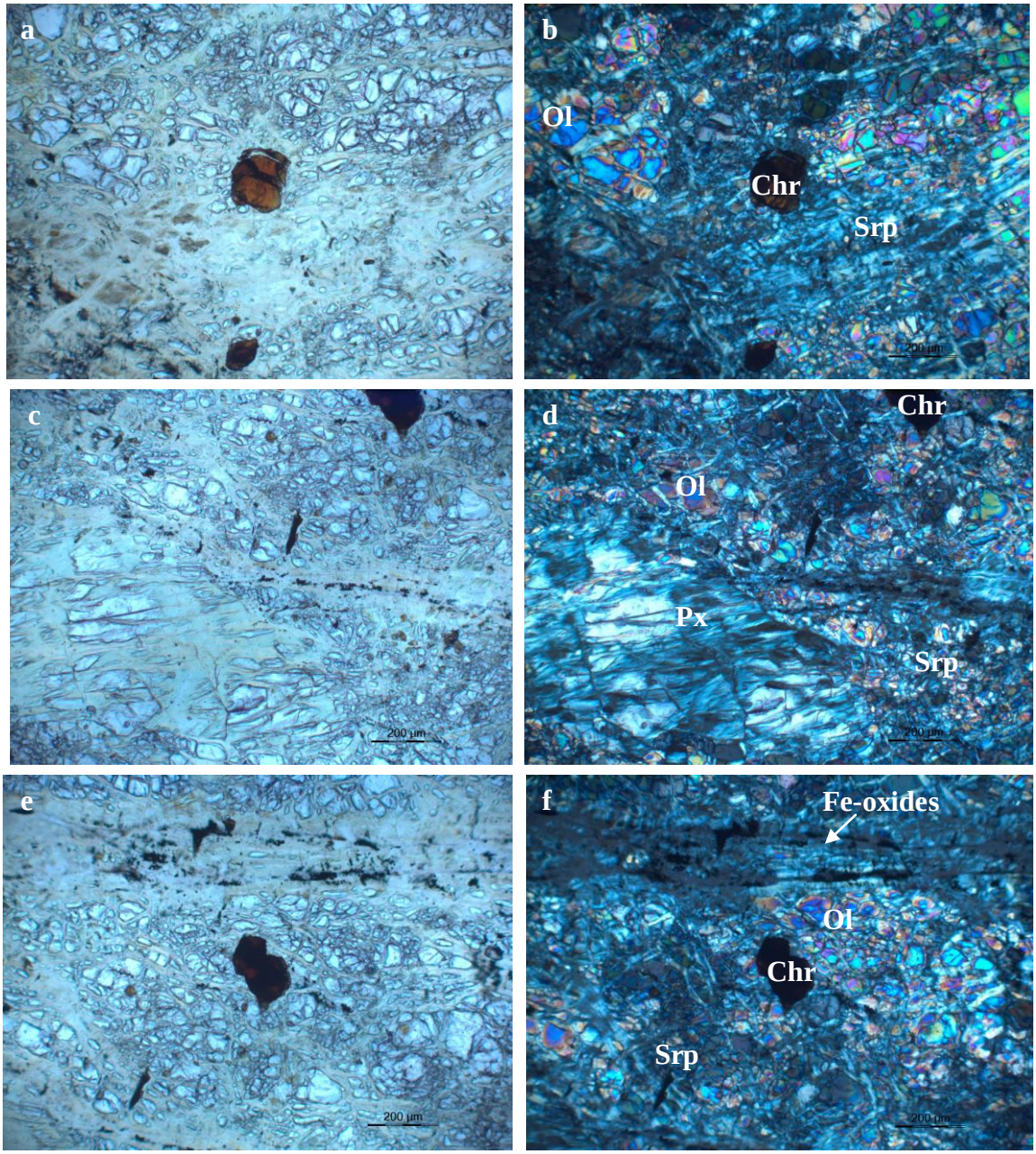
Οι λεπτές τομές μελετήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο Zeiss Axioskop 40, με προσαρτημένη κάμερα Progress C10, και για την μικροφωτογράφισή τους χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Progress Capture Pro 2.1.

Η πετρογραφική εξέταση των λεπτών τομών όλων των δειγμάτων έδειξε ότι πρόκειται για περιδοτίτες και σερπεντινιωμένους περιδοτίτες (εικόνες 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 και 4.1.4). Τα ορυκτά ολιβίνης, κλινοπυρόξενος και ορθροπυρόξενος κυριαρχούν στη μάζα τους, ενώ τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των μητρικών πετρωμάτων τους διατηρούνται σε πολύ καλό βαθμό.



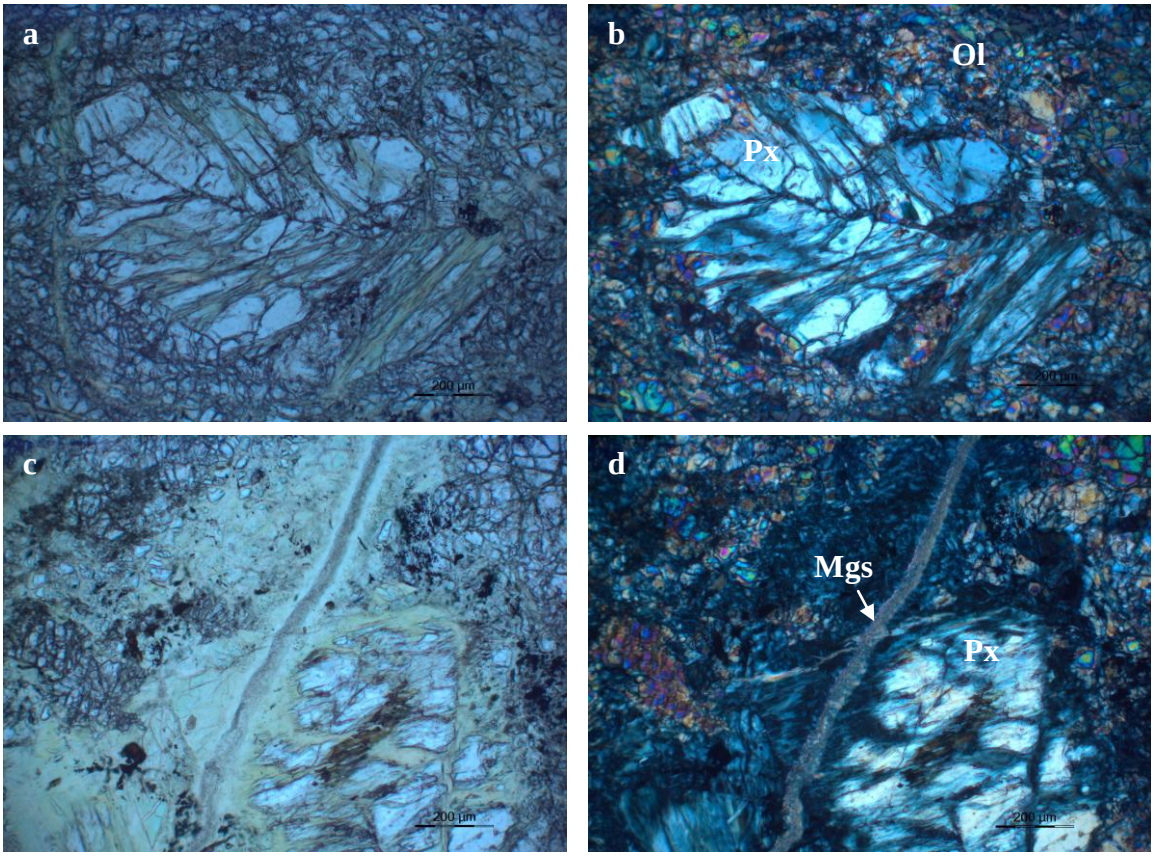
Εικόνα 4.1.1. Σε (a) παράλληλα και (b) κάθετα Nicols (κλιμ.: 500 μm): Σερπεντινιωμένος δουνίτης με κάποιους υπολειμματικούς κρυστάλλους ολιβίνη (Ol) σε κύρια μάζα από σερπεντίνη (Srp). Εντοπίζονται επίσης κόκκοι χρωμίτη και κάποια οξείδια σιδήρου (Fe-oxides). (δείγμα G13-1) και σε (c) παράλληλα και (d) κάθετα Nicols (κλιμ.: 500 μm): Σερπεντινιωμένος δουνίτης με κύρια μάζα από σερπεντίνη (Srp), κάποιους υπολειμματικούς κρυσταλλούς ολιβίνη (Ol) και κόκκοι χρωμίτη (Chr) (δείγμα G13-2).

Ειδικότερα, τα δείγματα G13-1 και G13-2 (εικόνα 4.1.1) ταξινομηθήκαν ως δουνίτες, με κύριο ορυκτό τον ολιβίνη με ποσοστό συμμετοχής στην κύρια μάζα μεγαλύτερο του 90%, ο οποίος όμως εμφανίζεται αρκετά σερπεντινιωμένος. Σπανιότερα, εντοπίζονται και κάποιοι ορθροπυρόξενοι (<5%). Επιπλέον, σποραδικά εντοπίζονται κρύσταλλοι χρωμίτη αλλά και οξείδια σιδήρου.



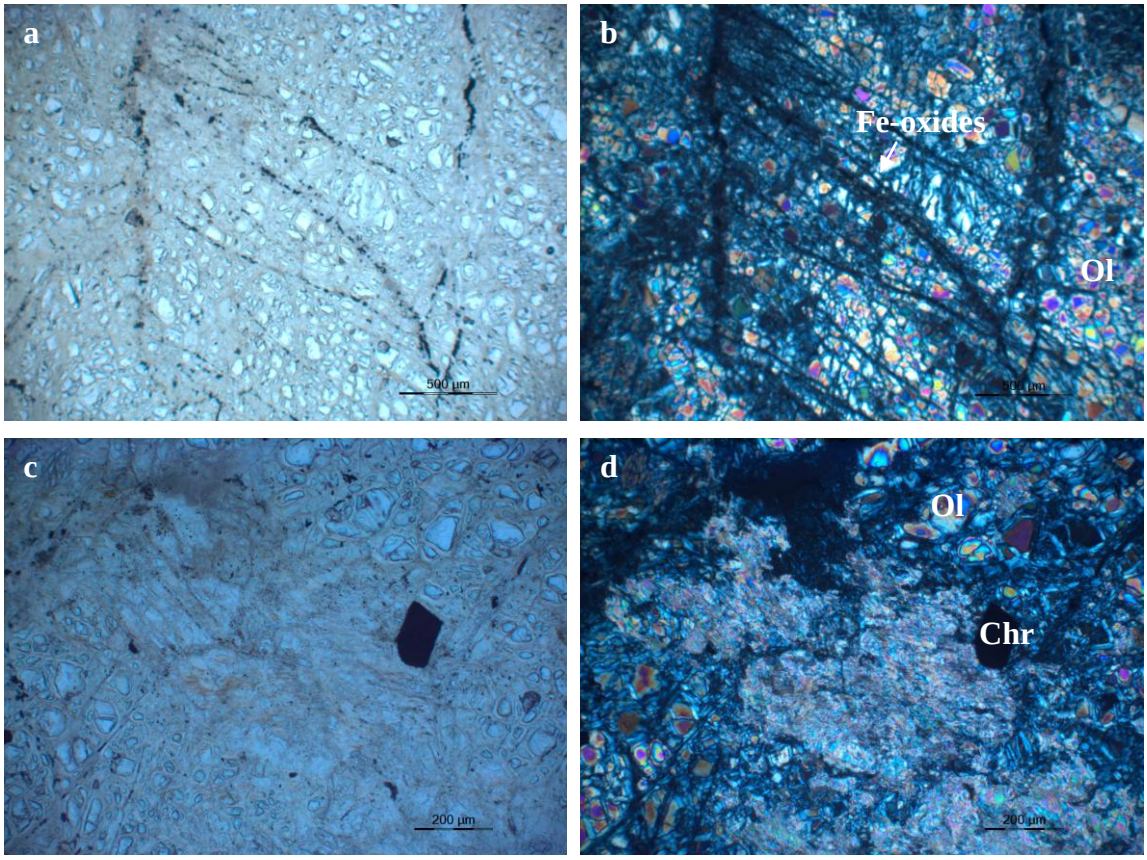
Εικόνα 4.1.2. Σε (a) παράλληλα και (b) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): Σερπεντινιωμένος χαρτσβουργίτης με κάποιους υπολειμματικούς κρυστάλλους ολιβίνη (Ol) σε κύρια μάζα από σερπεντίνη (Srp). Εντοπίζονται επίσης κόκκοι χρωμίτη και παρατηρείται η ροή του σερπεντίνη, σε (c) παράλληλα και (d) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): παρατηρείται η κύρια μάζα από σερπεντίνη (Srp), κάποιους υπολειμματικούς κρυσταλλούς ολιβίνη (Ol) και κόκκοι χρωμίτη (Chr) αλλά και ένας εξαλλοιωμένος πυρόξενος (Px) και σε παράλληλα (e) και (f) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): εξαλλοιωμένη μάζα ολιβίνη (Ol) σε σερπεντίνη(Srp), χρωμίτης (Chr) και κάποια οξείδια σιδήρου (Fe-oxides) (δείγμα G13-4).

Όσον αφορά τα δείγματα G13-4, G13-6 και G13-7, πρόκειται για χαρτσβουργίτες αρκετά σερπεντινιωμένους, με υπολειμματικούς κρυστάλλους ολιβίνη, ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου στη μάζα τους. Και σε αυτά τα δείγματα, εντοπίζονται κρύσταλλοι χρωμίτη αλλά και οξείδια σιδήρου. Το ποσοστό του ολικού σιδήρου στους χρωμίτες της Εύβοιας κυμαίνεται μεταξύ 14 και 20% κ.β. (χαρακτηριστικό για περιδοτίτες αλπικού τύπου) , ενώ στο διάγραμμα Cr/Cr+Al – Mg/Mg+Fe^{+2} προβάλλονται στους πλούσιους σε Al χρωμίτες (Γκάρτζος et al., 1994).



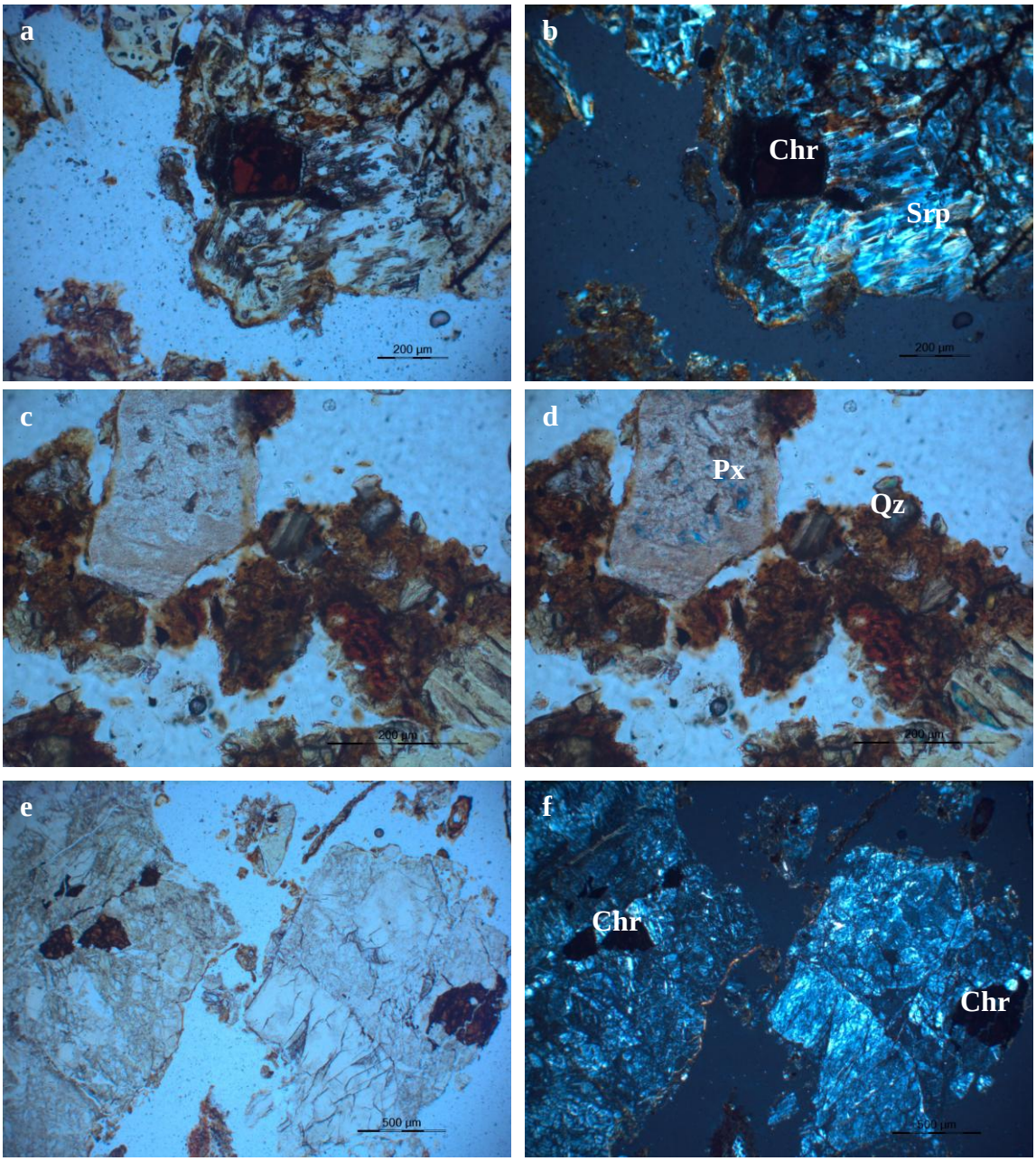
Εικόνα 4.1.3. Σε (a) παράλληλα και (b) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): Σερπεντινιωμένος χαρτσβουργίτης με χαρακτηριστικούς εξαλλοιωμένους κρυστάλλους ολιβίνη (Ol) και πυρόξενου (Px) (δείγμα G13-6) και σε (c) παράλληλα και (d) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): στο ίδιο δείγμα, εξαλλοιωμένοι κρύσταλλοι ολιβίνη και πυρόξενου (Px), καθώς ακόμα και μία φλέβα μαγνησίτη (Mgs).

Ιστολογικά, τα πετρώματα αν και σερπεντινιωμένα έχουν διατηρήσει τα χαρακτηριστικά τους (εικόνες 4.1.1-4.1.4). Είναι ισοκοκκώδη, με περίπου 4mm μέσο μέγεθος κόκκων, ενώ τοπικά αναπτύσσονται και πορφυροκλάστες ολιβίνη και πυροξένων (εικόνες 4.1.2 και 4.1.3). Επίσης, εμφανής είναι η κυματοειδής κατάσβεση του ολιβίνη λόγω παραμόρφωσης. Τέλος, κατά μήκος κάποιων φλεβών αναπτύσσονται ανθρακικά ορυκτά (εικόνα 4.1.3).



Εικόνα 4.1.4. Σε (a) παράλληλα και (b) κάθετα Nicols (κλιμ.: 500 μm): Σερπεντινιωμένος χαρτσβουργίτης με χαρακτηριστικούς σερπεντινιωμένους κρυστάλλους ολιβίνη (Ol) και οξείδια σιδήρου (Fe-oxides) (δείγμα G13-7) και σε (c) παράλληλα και (d) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): στο ίδιο δείγμα, εξαλλοιωμένοι κρύσταλλοι ολιβίνη (Ol), κόκκος χρωμίτη (Chr). Επιπλέον, παρατηρείται ασβεστίωση πυροξένου.

Στα εδαφικά δείγματα (εικόνα 4.1.5) εντοπίστηκαν κόκκοι χαλαζία, πυρόξενοι, ανθρακικά ορυκτά, οξείδια σιδήρου και κάποια αργιλικά ορυκτά. Επιπλέον, κρύσταλλοι χρωμίτη βρίσκονται εντός των εδαφικών δειγμάτων, οι οποίοι θεωρείται ότι προέρχονται από την αποσάθρωση των λατεριτών.



Εικόνα 4.1.5. Σε (a) παράλληλα και (b) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): εδαφικό δείγμα εντός του οποίου εντοπίζεται χαρακτηριστικός κόκκος χρωμίτη (Chr) (δείγμα ΜΑΚ-ΧΜ), σε (c) παράλληλα και (d) κάθετα Nicols (κλιμ.: 200 μm): εδαφικό δείγμα εντός του οποίου εντοπίζονται διάφοροι υπολλειματικοί κρύσταλλοι πυροξένων (Px) και σερπεντίνη, καθώς και χαλαζίας (Qz) (δείγμα Πηγή Αγ.Γιώτα) και σε παράλληλα (e) και (f) κάθετα Nicols (κλιμ.: 500 μm): σερπεντίνης εντός του οποίου εντοπίζονται κόκοι χρωμίτη (Chr) (δείγμα ΠΙ-ΜΕΤ).

4.1.2 Συνοπτική Ανασκόπηση των Ευρημάτων από την Πετρογραφική Εξέταση

Από την πετρογραφική εξέταση των λεπτών τομών των δειγμάτων που μελετήθηκαν, προκύπτει ότι είναι σερπεντινιωμένοι περιδοτίτες, στους οποίους διατηρούνται αρκετά καλά τα ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, τα δείγματα G13-1 και G13-2 είναι σερπεντινιωμένοι δουνίτες, με κύριο ορυκτό τον ολιβίνη ενώ σε μικρότερο ποσοστό απαντώνται και κάποιοι ορθοπυρόξενοι.

Αντίστοιχα, στα δείγματα G13-4, G13-6 και G13-7, που είναι σερπεντινιωμένοι χαρτζβουργίτες, κυρίαρχα ορυκτά είναι ο ολιβίνης, ο ορθοπυρόξενος και σε κάποιες περιπτώσεις και κλινοπυρόξενος. Λόγω της σερπεντινίωσης που έχουν υποστεί τα δείγματα, σχεδόν σε όλες τις τομές εντοπίζεται ο σερπεντίνης να αντικαθιστά είτε τον ολιβίνη είτε και τον ορθοπυρόξενο. Επίσης, σε όλες τις τομές εντοπίστηκαν χρωμίτης και οξείδια σιδήρου, ενώ κατά τόπους παρατηρήθηκαν φλέβες ανθρακικών ορυκτών, κυρίως μαγνησίτη. Όσον αφορά τα ιστολογικά χαρακτηριστικά, τα πετρώματα είναι ισοκοκκώδη με κάποιους προφυροκλάστες, ενώ τοπικά παρουσιάζουν έντονη παραμόρφωση. Σύμφωνα και με τις εργασίες των Γκάρτζος et al., 1994, Μεγρεμή 2010 και Βασιλείου, 2013, το κ.β % Cr_2O_3 στις ορυκτές φάσεις των υπερβασικών πετρωμάτων, κυμαίνεται εντός των παρακάτω τιμών: σπινέλιοι 30-55%, ορθοπυρόξενος 0,2-0,5%, κλίνοπυρόξενος 0,3 έως 0,97%, αμφίβολος 0,2-0,7%, χρυσοτιλικός σερπεντίνης 0,2-0,7%, τάλκης 0-0,3% και χλωρίτης 1,1-2,4%.

Στα εδαφικά δείγματα που μελετήθηκαν (ΜΑΚ-ΧΜ, ΠΙ-ΜΕΤ και ΠΗΓΗ ΑΓ.ΓΙΩΤΑ) παρατηρήθηκαν τα ορυκτά χρωμίτης, σερπεντίνης, χαλαζίας, κάποιοι πυρόξενοι και κάποια ανθρακικά ορυκτά. Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι κύριο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης (Βλ. και Μεγρεμή, 2010, Βασιλείου, 2013), ενώ σε καμία λεπτή τομή δεν ταυτοποιήθηκαν οξείδια του μαγγανίου (Βλ. και Βασιλείου, 2013). Πρόσφατες έρευνες, εντούτοις, ταυτοποιούν και κάποια οξείδια μαγγανίου, νικελίου και κοβαλτίου σε υπερβασικά πετρώματα από την περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας (Economou-Eliopoulos et al., 2014).

5.1 Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Υδάτων

Προς υπενθύμιση, στην εικόνα 5.1.1 παρουσιάζονται συνοπτικά σε χάρτη τα σημεία απ' όπου λήφθηκαν τα δείγματα των υπογείων νερών στην παρούσα εργασία.

Εικόνα 5.1.1 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλονται οι θέσεις δειγματοληψίας.

5.1.1 Ποιότητα Υπογείων Υδάτων

Ο έλεγχος της ποιότητας του νερού περιλαμβάνει τον καθορισμό και τον έλεγχο ορισμένων παραμέτρων, των παραμέτρων ποιότητας-(παραμέτρων ρύπανσης).

Συνήθως οι παράμετροι που προσδιορίζονται στα υπόγεια νερά είναι:

- **Φυσικές** (θερμοκρασία, χρώμα, θολότητα, οσμή, ραδιενέργεια)
- **Χημικές** (pH, Αγωγιμότητα, Σκληρότητα, Αλκαλικότητα, Σκληρότητα, Δυναμικό Οξειδοαναγωγής)

  Κύρια Ιόντα: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, NO_3^{-}

  Δευτερεύοντα Ιόντα: Fe^{2+}, Fe^{3+},Mn^{2+}, NH_4^{+}, F^{-}, CO_3^{2-}, Al^{3+} κ.ά.

  Βαρέα Μέταλλα: Pb^{2+}, Cr^{6+}, Hg^{2+}, As^{3+}, Cd^{2+} κ.ά.

  Θρεπτικές ενώσεις του N, P

  Πρωτεΐνες, Οργανικές ενώσεις, Αέρια (O_2, N_2, H_2S, NH_3, CH_4)

Ανάλογα με το στόχο και τα τεχνικά μέσα που διατίθενται κάθε φορά, συνήθως συναντάμε στη βιβλιογραφία ένα μέρος και όχι το σύνολο του πλήθους των παραπάνω παραμέτρων

Θερμοκρασία

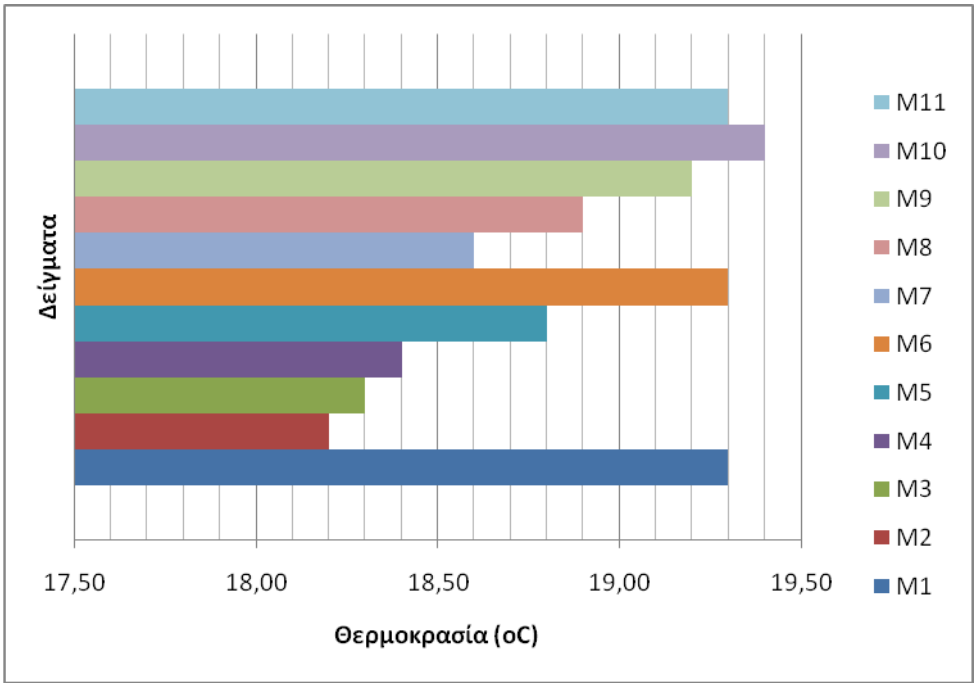
Η θερμοκρασία των υπογείων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν. Οι θερμοκρασίες του υπόγειου νερού τείνουν να παραμείνουν σταθερές, εκτός από τα επιφανειακά νερά που παρουσιάζουν διακυμάνσεις ως αποτέλεσμα των μεταβολών της ηλιακής ενέργειας πάνω στην επιφάνεια της γης. Η θερμοκρασία του υπόγειου νερού επηρεάζεται και από τις μεταβολές τις πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφορέα, με αποτέλεσμα σε βαθείς υδροφόρους να παρατηρούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τους αβαθείς.

Για το πόσιμο νερό, η θερμοκρασία αποτελεί σημαντικό δείκτη της ποιότητάς του. Σύμφωνα με την οδηγία της Ε.Ε. 80/778/15-7-80, το μέγιστο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας είναι οι 25°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού, προκαλούνται διαφυγές αερίων και αυξάνονται οι μικροοργανισμοί.

Κατά τη δειγματοληψία των υπογείων νερών από τις γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών και των γύρω περιοχών μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες των δειγμάτων (πίνακας 5.1.1.1). Η μέση θερμοκρασία υπολογίστηκε στους 18,88 ^{o}C, η ελάχιστη ήταν 18,2 ^{o}C, ενώ η μέγιστη 19,4 ^{o}C. Οι θερμοκρασίες των δειγμάτων προβάλλονται αναλυτικότερα στο παρακάτω ραβδόγραμμα (εικόνα 5.1.1.1).

Πίνακας 5.1.1.1 Θερμοκρασίες των δειγμάτων νερού.

Δείγμα	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
Temp(^oC)	19.3	18.2	18.3	18.4	18.8	19.3	18.6	18.9	19.2	19.4	19.3



Εικόνα 5.1.1.1 Ραβδόγραμμα θερμοκρασιών των δειγμάτων νερού.

Ενεργός Οξύτητα (pH)

Ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+, που περιέχονται στο διάλυμα και εκφράζονται με το pH, δηλαδή τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται χρωματομετρικά και ηλεκτρομετρικά.

Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλελυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Το pH που οφείλεται στην παρουσία CO_2 αποτελεί το pH ισορροπίας ή pH_s κορεσμού. Αν το pH του νερού είναι μικρότερο του pH_s κορεσμού τότε το νερό έχει μεγάλη διαλυτική ικανότητα και μπορεί να διαλύσει το $CaCO_3$. Στην αντίθετη περίπτωση το διάλυμα είναι κορεσμένο και μπορεί να διαλύσει το $CaCO_3$.

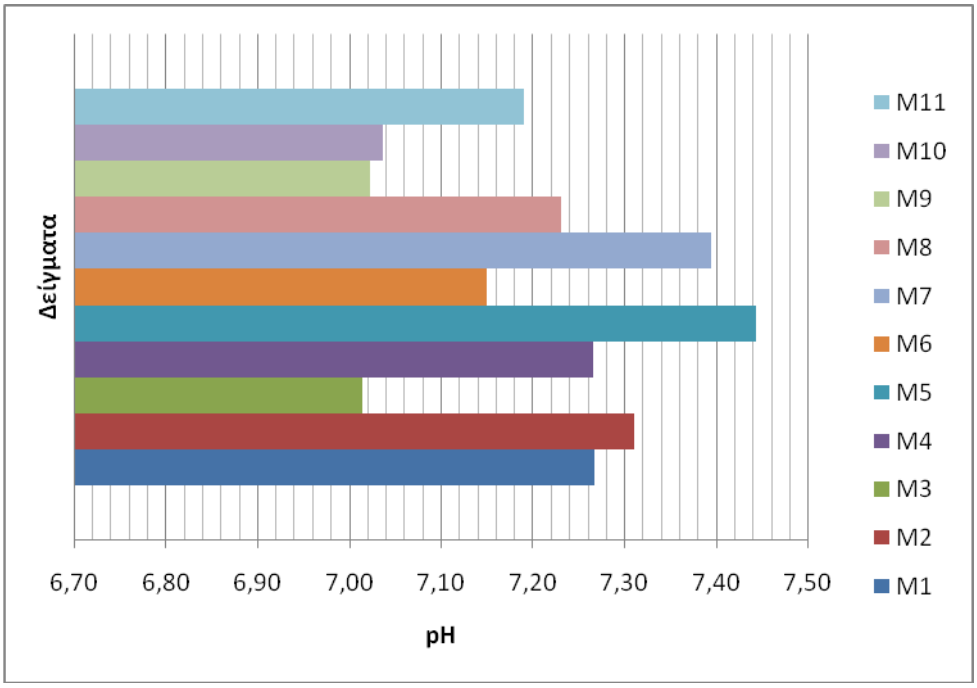
Το pH των νερών γενικά μειώνεται όσο η υδάτινη μάζα ενηλικιώνεται. Μια νέα υδάτινη μάζα είναι συνήθως αλκαλική (pH >7) και σιγά σιγά με το χρόνο γίνεται όξινη (pH <7). Αυτό οφείλεται κυρίως στη συγκέντρωση οργανικού υλικού, που εκλύει CO_2 όταν αποσυντίθεται.

Το pH του νερού του υπεδάφους είναι σημαντικός παράγοντας αποσάθρωσης. Όξινο περιβάλλον ευνοεί την αφαίρεση Fe και Al από τα μητρικά ορυκτά, καθώς και τη συγκέντρωση του SiO_2. Το pH επίσης μπορεί να μειωθεί από την οξείδωση της αμμωνίας, που προέρχεται από τη χρήση της κοπριάς σαν λίπασμα, καθώς και την οξείδωση των πυριτών (FeS_2).

Οι τιμές του pH των δειγμάτων νερού κυμαίνονται μεταξύ 7 και 7,4, ενώ η μέση τιμή είναι 7,21. Παρακάτω στον πίνακα 5.1.1.2 και στην εικόνα 5.1.1.2 προβάλλονται αναλυτικά οι τιμές pH των δειγμάτων.

Πίνακας 5.1.1.2 Τιμές pH των δειγμάτων νερού.

Δείγμα	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**	**M10**	**M11**
pH	7.27	7.31	7.01	7.27	7.44	7.15	7.39	7.23	7.02	7.04	7.19



Εικόνα 5.1.1.2 Ραβδόγραμμα των τιμών pH των δειγμάτων νερού.

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potetial)

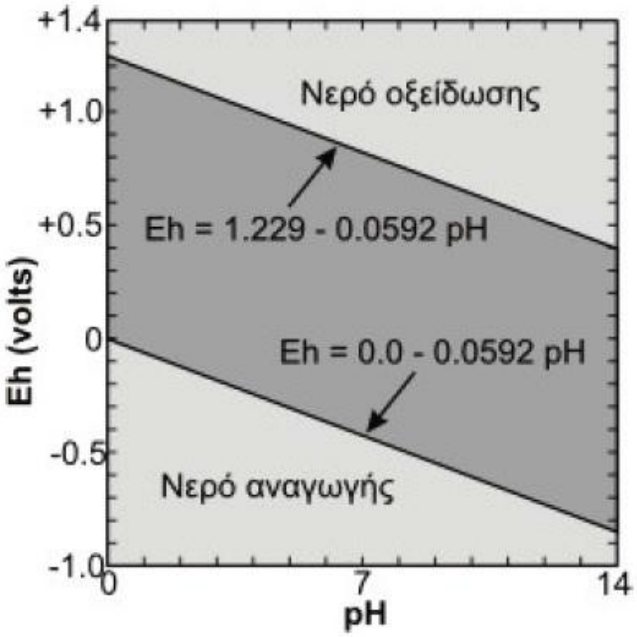
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) ενός υδατικού διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Nerst. Μετράται με ευαίσθητα ηλεκτρόδια και εξαρτάται από τη θέση ισορροπίας της αντίδρασης :

$$\text{Οξειδωμένη μορφή} + e^- \longleftrightarrow \text{Ανηγμένη μορφή}$$

Η θέση ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού σώματος. Το πιο άφθονο και ισχυρό οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο και το ισχυρότερο αναγωγικό θεωρείται το υδρογόνο.

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 στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον.

Με τη βοήθεια του Eh ενός υδάτινου περιβάλλοντος είναι δυνατόν να υπολογιστούν με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις ιόντων ή ενώσεων στο περιβάλλον αυτό. Στην επιφάνεια της θάλασσας το Eh=+3 (οξειδωτικό περιβάλλον), λόγω εμπλουτισμού με αέρα και κοντά στον πυθμένα Eh=-0,6 (αναγωγικό περιβάλλον), λόγω περίσσειας οργανικού υλικού και έλλειψης οξυγόνου (εικόνα 5.1.1.3). Χαμηλό Eh συμβάλλει στη διατήρηση οργανικής ύλης σε ένα ίζημα. Στην ξηρά, άφθονη οργανική ύλη υπάρχει στον πυθμένα λιμνών και ελών και στη θάλασσα σε κλειστούς κόλπους με περιορισμένη κυκλοφορία νερού και απουσία αδρόκοκκων κλαστικών υλικών.

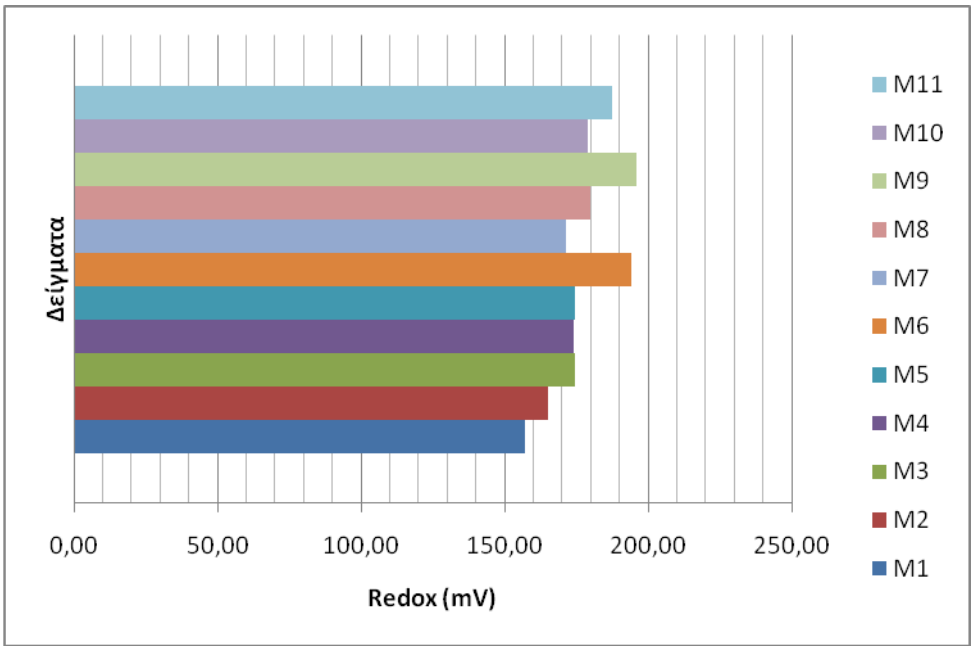


Εικόνα 5.1.1.3 Διάγραμμα Eh-pH.

Στην περιοχή έρευνας, η μέση τιμή των μετρήσεων υπολογίστηκε στα 177,39 mV, με πολύ μικρή διασπορά τιμών. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι πολύ σημαντικές καθώς συνδέονται με το οξειδωτικό περιβάλλον των υδροφόρων και κατ' επέκταση με την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές (Oze, 2003).

Πίνακας 5.1.1.3 Τιμές Redox για τα δείγματα νερού.

Δείγμα	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**	**M10**	**M11**
Redox (mV)	156.8	165.2	174.2	173.8	174.3	193.9	171.1	179.7	196.0	178.7	187.6



Εικόνα 5.1.1.4 Ραβδόγραμμα των τιμών Redox των δειγμάτων νερού.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC)

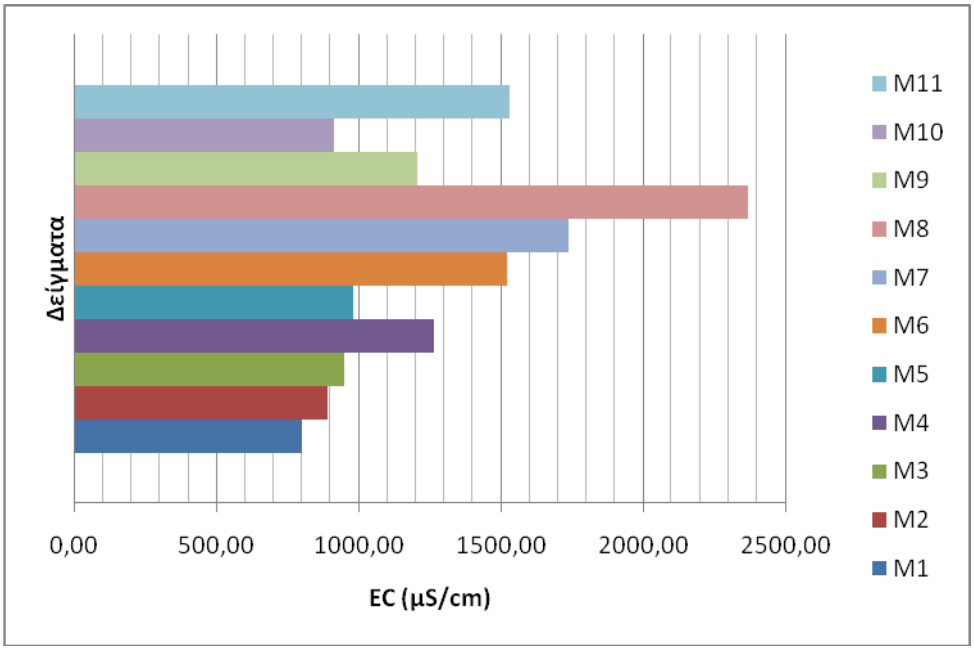
Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγονται και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γι'αυτό η μέτρηση της ιδανικά πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία ~25°C. Έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Το ενδεικτικό επίπεδο της αγωγιμότητας στο πόσιμο νερό είναι στα 400 μS/cm. Αυξημένη αγωγιμότητα υποδηλώνει αυξημένες ποσότητες αλάτων, που ανάλογα με τη φύση τους και τη συγκέντρωση τους μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα υγείας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις των υπογείων νερών, ο συντελεστής ηλεκτρικής αγωγιμότητας παίρνει τιμές από 140 μS/cm έως 1100 μS/cm. Τα ελαφρά νερά έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα έως 400 μS/cm, ενώ τα βαριά πάνω από 900 μS/cm. Τα υφάλμυρα νερά έχουν αγωγιμότητα συνήθως πάνω από 2000-3000 μS/cm έως και 10000 μS/cm, τα αλμυρά 10000-35000 μS/cm (το θαλασσινό νερό έχει αγωγιμότητα κατά μέσο όρο 34000 μS/cm), ενώ κάποια παλαιότερα υπεράλμυρα νερά (σαλαμούρες), έχουν τιμές πάνω από 100000 μS/cm (Σούλιος, 2006).

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.1.4 και στο διάγραμμα της εικόνας 5.1.1.5, υψηλές τιμές αγωγιμότητας παρατηρούνται στις θέσεις δειγματοληψίας M4, M6, M7, M8 και M9, οι οποίες είναι αρδευτικές γεωτρήσεις κοντά στην παράκτια ζώνη και σε χαμηλά υψόμετρα, οπότε πιθανότατα οφείλεται στο φαινόμενο της υφαλμύρινσης. Υψηλή τιμή προσδιορίστηκε και στο δείγμα M11, από την περιοχή της Τριάδας, το οποίο βρίσκεται μακρύτερα από την παράκτια ζώνη συγκριτικά με τα παραπάνω δείγματα.

Πίνακας 5.1.1.4 Τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων νερού.

Δείγμα	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**	**M10**	**M11**
EC (μS/cm)	800	887	948	1265	981	1522	1739	2370	1204	910	1529



Εικόνα 5.1.1.5 Ραβδόγραμμα των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων νερού.

Διαλυμένο Οξυγόνο (D.O.)

Η παρουσία του οξυγόνου στο υπόγειο νερό, υποδηλώνει επίδραση ατμοσφαιρικών συνθηκών. Το οξυγόνο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 6 έως 15 ppm. Μικρές τιμές περιεκτικότητας σε οξυγόνο παρατηρούνται σε νερά τα οποία δεν ανανεώνονται, ενώ αντίθετα μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε νερά τα οποία δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στους υδροφόρους και ανανεώνονται συνεχώς (Βουδούρης, 2009). Μικρές τιμές του οξυγόνου φανερώνουν έντονα ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες.

Γενικότερα, η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

a. Τη θερμοκρασία. Υψηλή θερμοκρασία νερού συνεπάγεται χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου.

b. Την ποσότητα της οργανικής ύλης, η οποία αποσυντίθεται στο νερό.

c. Την παρουσία ή απουσία φυτών, τα οποία φωτοσυνθέτουν.

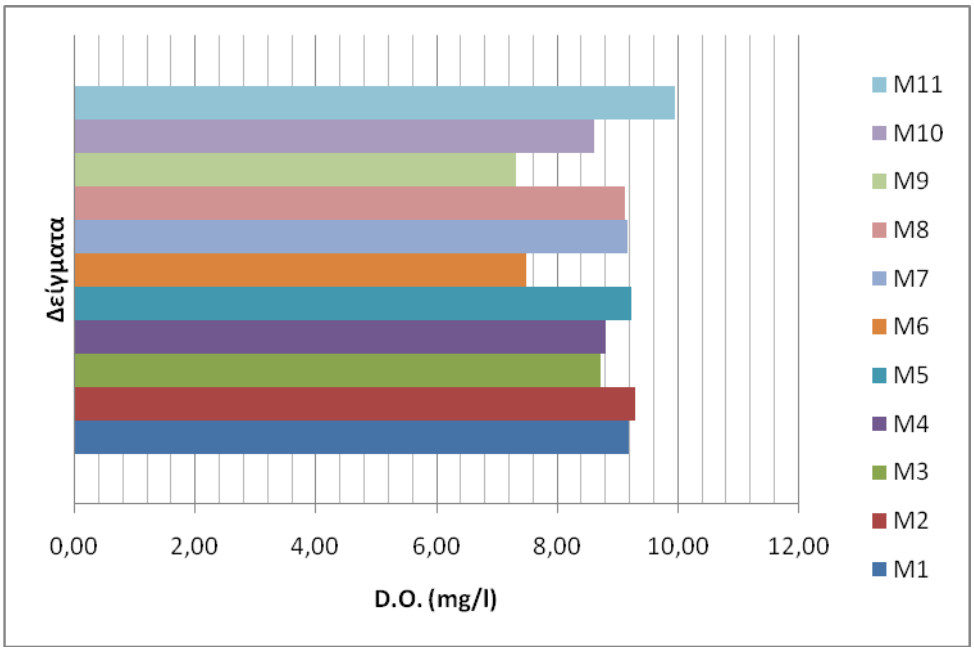
d. Το βαθμό διείσδυσης του φωτός, που εξαρτάται από το βάθος.

Κατά την κίνηση του νερού στην ακόρεστη ζώνη, η συγκέντρωση του οξυγόνου μειώνεται, λόγω κατανάλωσης στις οξειδωτικές διεργασίες που συντελούνται εκεί. Η μείωση του οξυγόνου με το βάθος είναι εκθετική και σπάνια περιέχεται διαλυμένο οξυγόνου σε βάθος μεγαλύτερο των 20 m από την υδροστατική επιφάνεια. Κατά τους

καλοκαιρινούς μήνες η περιεκτικότητα του οξυγόνου στα μεγάλα βάθη ελαττώνεται και μπορεί να μηδενιστεί.

Πίνακας 5.1.1.5 Τιμές διαλυμένου οξυγόνου των δειγμάτων νερού.

Δείγμα	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**	**M10**	**M11**
D.O. (mg/l)	9.18	9.28	8.7	8.79	9.21	7.47	9.15	9.11	7.31	8.6	9.95



Εικόνα 5.1.1.6 Ραβδόγραμμα των τιμών διαλυμένου οξυγόνου των δειγμάτων νερού.

Στον πίνακα 5.1.1.5 και στο διάγραμμα της εικόνας 5.1.1.6 προβάλλονται οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου των θέσεων δειγματοληψίας. Η κατανομή των τιμών είναι κανονική, με τη μέση τιμή να είναι 8,80 mg/l. Η υψηλότερη τιμή είναι 9.95 mg/l στη θέση M11, ενώ η χαμηλότερη 7,31 στη θέση M9.

Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.)

Η παρουσία αλάτων στο υπόγειο νερό σχετίζεται με το είδος των πετρωμάτων στα οποία κινείται, τον χρόνο παραμονής, την ταχύτητα ροής κ.τ.λ. Το T.D.S. εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό αλάτων, χωρίς να περιλαμβάνονται τα αιωρούμενα ιζήματα, τα κολλοειδή και τα διαλυμένα αέρια. Δηλαδή το T.D.S. αποτελεί ένα δείκτη μεταλλικότητας (αλατότητας) και συνδέεται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα με τις σχέσεις :

T.D.S. ~ 0,65* EC (μS/cm) και T.D.S.(meq/L) ~ 0,01* EC (μS/cm)

Αν οι τιμές του T.D.S. κυμαίνονται μεταξύ 0-1000 mg/l, το νερό είναι γλυκό (fresh), μεταξύ 1000-10000 mg/l θεωρείται υφάλμυρο (brackish), μεταξύ 10000-100000 mg/l αλμυρό (salt ή saline) και για τιμές >100000 mg/l υπεράλμυρο (brine).

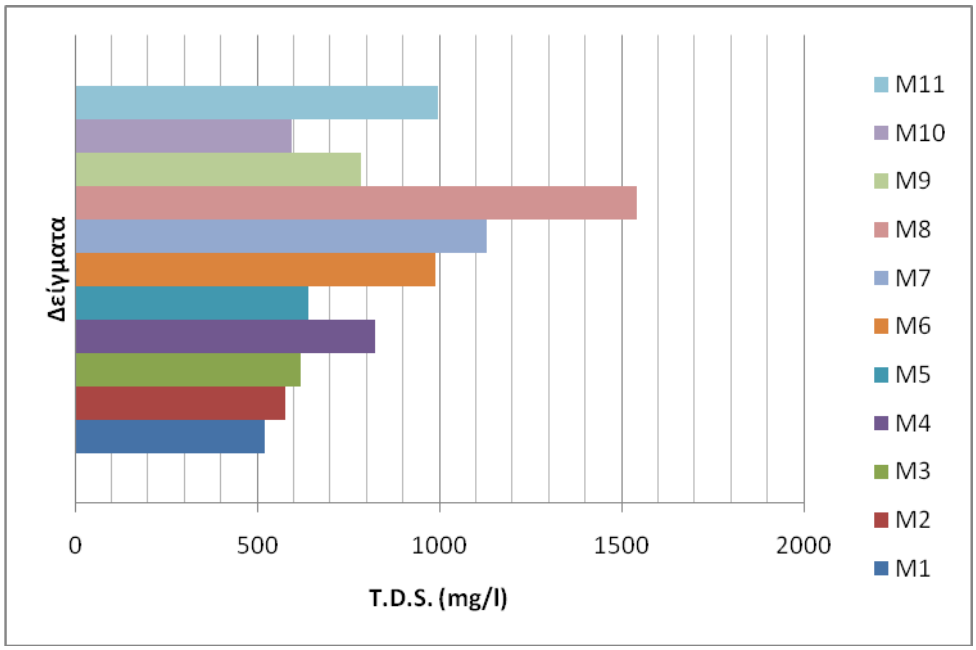
Το T.D.S. μπορεί να επηρεασθεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση της ορυκτής ύλης. Το πλεόνασμα του αρδευτικού νερού που διηθείται στον υδροφόρο αυξάνει το T.D.S.. Μεγάλες τιμές T.D.S. απαντώνται σε υδροφόρους ξηρών περιοχών και σε λεκάνες με κακή αποστράγγιση.

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 μικρή και σε περιοχές με μικρή έπλυση από τις βροχές. Γενικά, η αλατότητα αυξάνει με το βάθος.

Στην περιοχή έρευνας η μέση τιμή των T.D.S. υπολογίστηκε στα 836,43 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 1540,5 mg/l και ελάχιστη τα 520 mg/l. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.1.1.6 και το διάγραμμα της εικόνας 5.1.1.7, οι μεγαλύτερες τιμές εντοπίζονται στις θέσεις M4, M6, M7, M8 και M11, πράγμα αναμενόμενο καθώς βρίσκονται σε άμεση συσχέτιση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την πιθανή υφαλμύρινση του παράκτιου υδροφόρου.

Πίνακας 5.1.1.6 Τιμές συνολικά διαλυμένων στερεών των δειγμάτων νερού.

Δείγμα	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**	**M10**	**M11**
T.D.S. (mg/l)	520	576.55	616.2	822.25	637.65	989.3	1130.35	1540.5	782.6	591.5	993.85



Εικόνα 5.1.1.7 Ραβδόγραμμα των τιμών συνολικά διαλυμένων στερεών των δειγμάτων νερού.

5.1.2 Συνοπτική ανασκόπηση των κυριότερων ευρημάτων για τις φυσικοχημικές παραμέτρους

Πίνακας 5.1.2.1 Τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των δειγμάτων νερού.

A/A	SampleID	pH	EC (μS/cm)	DO (mg/l)	Temp (^oC)	Redox (mV)	TDS (mg/l)
1	M1	7,27	800,00	9,18	19,30	156,80	520
2	M2	7,31	887,00	9,28	18,20	165,20	576,55
3	M3	7,01	948,00	8,70	18,30	174,20	616,2
4	M4	7,27	1265,00	8,79	18,40	173,80	822,25
5	M5	7,44	981,00	9,21	18,80	174,30	637,65
6	M6	7,15	1522,00	7,47	19,30	193,90	989,3
7	M7	7,39	1739,00	9,15	18,60	171,10	1130,35
8	M8	7,23	2370,00	9,11	18,90	179,70	1540,5
9	M9	7,02	1204,00	7,31	19,20	196,00	782,6
10	M10	7,04	910,00	8,60	19,40	178,70	591,5
11	M11	7,19	1529,00	9,95	19,30	187,60	993,85

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών παραμέτρων , παρατηρείται ότι οι τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλελυμένου οξυγόνου (D.O) εμφανίζονται εντός των επιτρεπτών ορίων χωρίς να υπάρχει κάποια αιχμή για καμία από τις παραμέτρους αυτές και κανένα από τα δείγματα. Επομένως, τα νερά είναι ουδέτερα έως αλκαλικά, κανονικής θερμοκρασίας, ενώ το περιβάλλον των υδροφόρων είναι οξειδωτικό.

Ενδιαφέρον προκαλούν οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και των συνολικά διαλυμένων στερεών (TDS), που προσδιορίστηκαν στα δείγματα M4, M6, M7, M8 και M11, όπου παρατηρούνται υψηλές τιμές οι οποίες πιθανότατα οφείλονται στο φαινόμενο της υφαλμύρινσης, τόσο για τις θέσεις M4, M6, M7 και M8 οι οποίες είναι κοντά στην παράκτια ζώνη όσο και για τη θέση M11, η οποία βρίσκεται προς την ενδοχώρα συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

Επιπλέον, συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα, με τις προηγούμενες μετρήσεις των Βασιλείου (2013) και Χίου (2014), διακρίνεται ότι για όλες τις παραμέτρους που αφορούν τα δείγματα που προέρχονται από τον κάμπο των Ψαχνών, οι παρατηρήσεις

είναι παρόμοιες. Δηλαδή, ότι πρόκειται για αλκαλικά νερά, το περιβάλλον των υδροφόρων είναι οξειδωτικό και στις αρδευτικές γεωτρήσεις που βρίσκονται σε χαμηλά υψόμετρα και κοντά στην παράκτια ζώνη οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι υψηλές, γεγονός που υποδηλώνει υφαλμύρωση του υδροφόρου.

5.1.3 Ιοντικό Περιεχόμενο

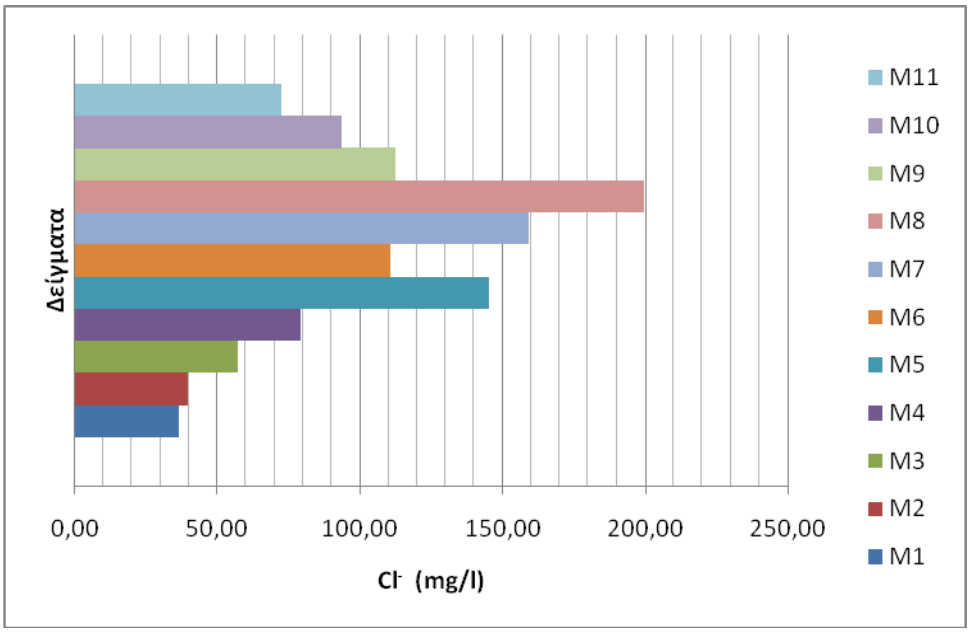
5.1.3.1 Ανιόντα

Χλώριο(Cl^-)

Ως προς την προέλευση του χλωρίου, να υπενθυμίσουμε συνοπτικά ότι το χλώριο έχει κύρια προέλευση τα ιζηματογενή πετρώματα, που περιέχουν αργιλικά ορυκτά θαλάσσιας γένεσης, καθώς και οι εβαπορίτες. Άλλη πηγή αποτελεί η διείσδυση της θάλασσας στους παράκτιους υδροφόρους. Στις βιομηχανικές περιοχές, αύξηση του Cl^- προέρχεται από την καύση πλαστικών και τα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια (Βουδούρης, 2006).

Ως προς τις επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, Τα χλωριούχα ιόντα συμβάλλουν στη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας των ερυθρών αιμοσφαιρίων και στην παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος στο στομάχι. Επιθυμητό όριο των χλωριόντων στο νερό στο πόσιμο νερό είναι τα 25 mg/l, ενώ το ανώτερο επιτρεπτό όριο είναι τα 250 mg/l. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το νερό γίνεται γλυφό, ενώ πιθανά να προκαλεί και καρδιαγγειακά προβλήματα (Βουδούρης, 2006).

Τα αποτελέσματα μας έδειξαν ότι, τα χλωριόντα των δειγμάτων νερού παρουσιάζουν μία μέση τιμή 72,18 mg/l. Οι μεγαλύτερες τιμές εντοπίζονται στις θέσεις δειγματοληψίας M7 και M8, και παρουσιάζουν μία αναλογική συσχέτιση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα ολικά διαλυμένα στερεά, που πιθανά οφείλεται στην υφαλμύρινση του παράκτιου υδροφόρου. Παρακάτω, στο ραβδόγραμμα της εικόνα 5.1.3.1 και στον χάρτη της εικόνας 5.1.3.1 προβάλλονται οι τιμές των χλωριόντων για τις θέσεις δειγματοληψίας.



Εικόνα 5.1.3.1 Ραβδόγραμμα των τιμών των χλωριόντων των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.3.1 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του Cl^- (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-)

Είναι το επικρατέστερο ανιόν στα γλυκά υπόγεια νερά. Προέρχεται από το CO_2 της ατμόσφαιρας και το ελευθερούμενο στο έδαφος κατά την οργανική αποσύνθεση, σύμφωνα με την αντίδραση:

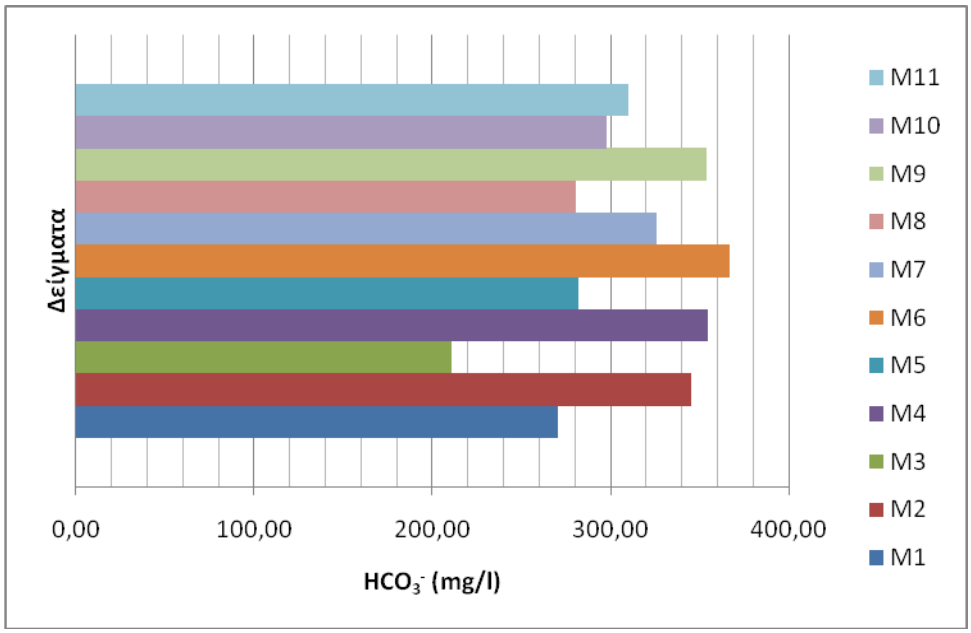
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2(HCO_3^-)$$

Επίσης προέρχονται από τη διάλυση των ανθρακικών ιόντων στο νερό:

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

Είναι σημαντικό ιόν για την υγεία γιατί ρυθμίζει το pH του οργανισμού σε κατάλληλες τιμές (Βουδούρης, 2006).

Στα δείγματα νερού από την περιοχή έρευνας (εικόνες 5.1.3.2 και 5.1.3.2) παρατηρείται σημαντική διασπορά των τιμών. Η μέση τιμή των όξινων ανθρακικών υπολογίστηκε στα 308,99 mg/l, και πιθανά οφείλεται στη διάλυση των ανθρακικών σχηματισμών.



Εικόνα 5.1.3.2 Ραβδόγραμμα των τιμών των όξινων ανθρακικών ιόντων των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.3.2 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων των HCO_3^- (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Νιτρικά ιόντα (NO_3^-)

Τα νιτρικά ιόντα αποτελούν το τελικό προϊόν της φυσικής αποσύνθεσης οργανικών αζωτούχων ενώσεων. Είναι δυνατόν να προέρχονται από ζωικά περιττώματα, λιπάσματα ή από προηγούμενη χρήση του νερού από τον άνθρωπο. Η οξείδωση του ιόντος NH_4^+ που προκύπτει από την αποσύνθεση πραγματοποιείται σε δύο στάδια με τη βοήθεια μικροοργανισμών:

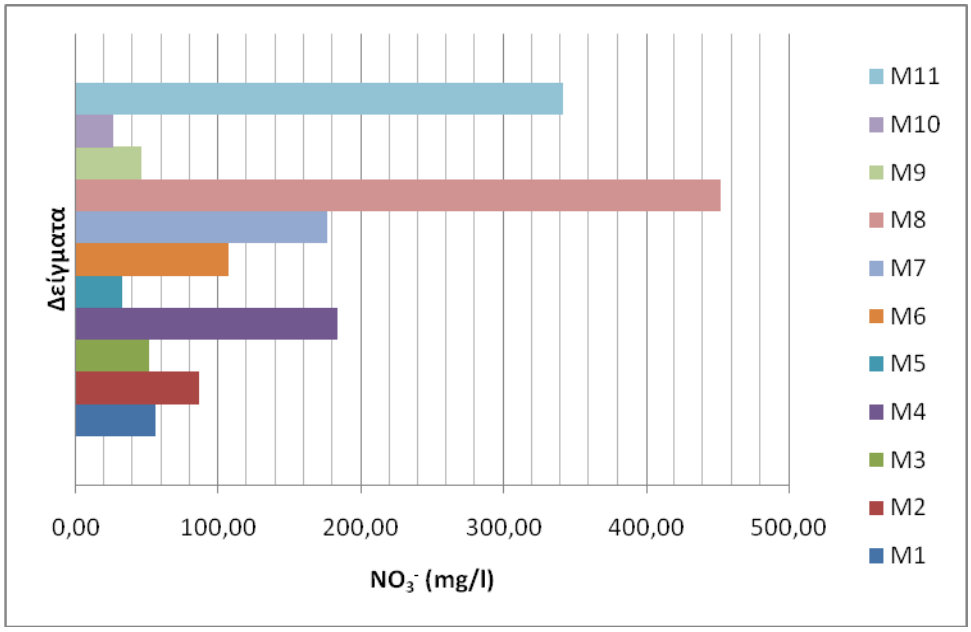
$$2NH_4^+ + 2OH^- + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+ + 4H_2O$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

Στο πόσιμο νερό το επιθυμητό όριο είναι τα 25 mg/l, ενώ το ανώτερο επιτρεπτό είναι τα 50 mg/l. Παρουσία νιτρικών ιόντων πάνω από τα επιτρεπτά όρια υποδηλώνει την επίδραση βιολογικών ρύπων ή την ανάμιξη με νερά άρδευσης από λιπαινόμενες εκτάσεις. Αυξημένες περιεκτικότητες σε νιτρικά, μπορεί να προκαλέσουν πολύ σοβαρές ασθένειες όπως καρκινογενέσεις. Γι' αυτό το λόγο πρέπει άμεσα να γίνει έλεγχος και ορθολογική χρήση της γεωργίας (Βουδούρης, 2009). Τα νιτρικά, αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο κατά την οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές, από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι βασικές αναγωγικές ουσίες είναι το H_2S, το CH^4 και Fe^{2+}, οι οποίες όμως βρίσκονται διαλυμένες στο νερό σε μικρή αναλογία, οπότε και δεν επιτυγχάνεται η πλήρης αναγωγή των νιτρικών. Πλήρης αναγωγή των νιτρικών επιτυγχάνεται οργανική ύλη, παρουσία βακτηρίων και το τελικό προϊόν είναι η αμμωνία (Βουδούρης, 2006).

Στην περιοχή μελέτης όπως παρατηρείται στις εικόνες 5.1.3.3 και 5.1.3.3, δύο δείγματα εμφανίζουν αρκετά αυξημένες περιεκτικότητες σε νιτρικά τα Μ8 και Μ11. Το Μ8 προέρχεται από γεώτρηση εντός του κάμπου, και πιθανότατα τα νιτρικά οφείλονται σε εντατική χρήση λιπασμάτων. Το Μ11 προέρχεται από την περιοχή της Τριάδας, η περιοχή αυτή εμφανίζει ρύπανση από αστικά απορρίμματα του χωριού. Τα υπόλοιπα δείγματα δεν εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και αυτό πιθανότατα οφείλεται στην καλή τροφοδοσία του υδροφόρου από ανθρακικούς και νεογενείς σχηματισμούς, οι οποίοι είναι πλούσιοι σε οργανικό υλικό και προκαλούν την αναγωγή των νιτρικών.



Εικόνα 5.1.3.3 Ραβδόγραμμα των τιμών των νιτρικών ιόντων των δειγμάτων νερού.

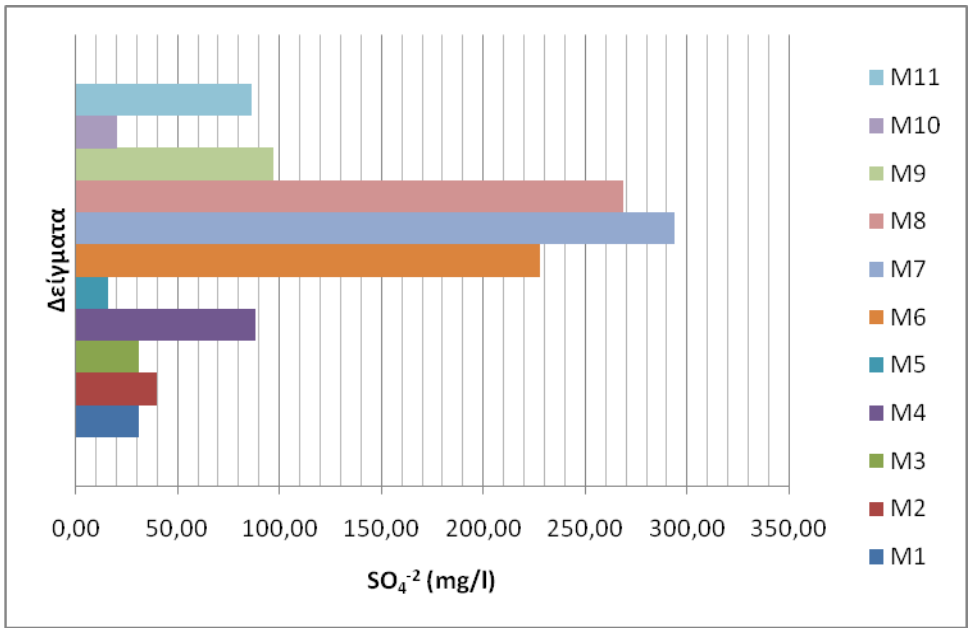
Εικόνα 5.1.3.3 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων των NO_3^- (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Θειϊκά ανιόντα (SO_4^{-2})

Κύρια προέλευση των θειϊκών ανιόντων είναι η διάλυση της γύψου και του ανυδρίτη, η χρήση θειϊκών λιπασμάτων τύπου $(NH_4)_2SO_4$, καθώς και η οξείδωση θειούχων ενώσεων (πυριτών), που εμφανίζονται σε αργιλικά πετρώματα (Βουδούρης, 2006).

Σε μεγάλες περιεκτικότητες θειϊκών το νερό δρα ως καθαρτικό. Όταν η περιεκτικότητα σε θειϊκά ξεπερνά τα 250 mg/l τότε το νερό δεν είναι κατάλληλο για πόση καθώς προσδίδεται μία γεύση, αλλά ούτε για βιομηχανική χρήση αφού προκαλεί διαβρώσεις. Επιπλέον, παρουσία οργανικής ύλης τα θειϊκά ανάγονται σε H_2S, το οποίο έχει δυσάρεστη οσμή και είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό.

Στα υπόγεια νερά της παρούσας μελέτης, οι περιεκτικότητες σε θειϊκά ιόντα δεν είναι υψηλές με εξαίρεση τρία δείγματα τα M6, M7 και M8. Το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής στερείται ορυκτά πλούσια σε θειϊκά, επομένως η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση θειικών σε αυτές τις θέσεις μπορεί να αποδοθεί στην χρήση θειϊκών λιπασμάτων. Αναλυτικότερα, οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων απεικονίζονται παρακάτω στις εικόνες 5.1.3.4 και 5.1.3.4.



Εικόνα 5.1.3.4 Ραβδόγραμμα των τιμών των θειϊκών ιόντων των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.3.4 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων των SO_4^{-2} (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

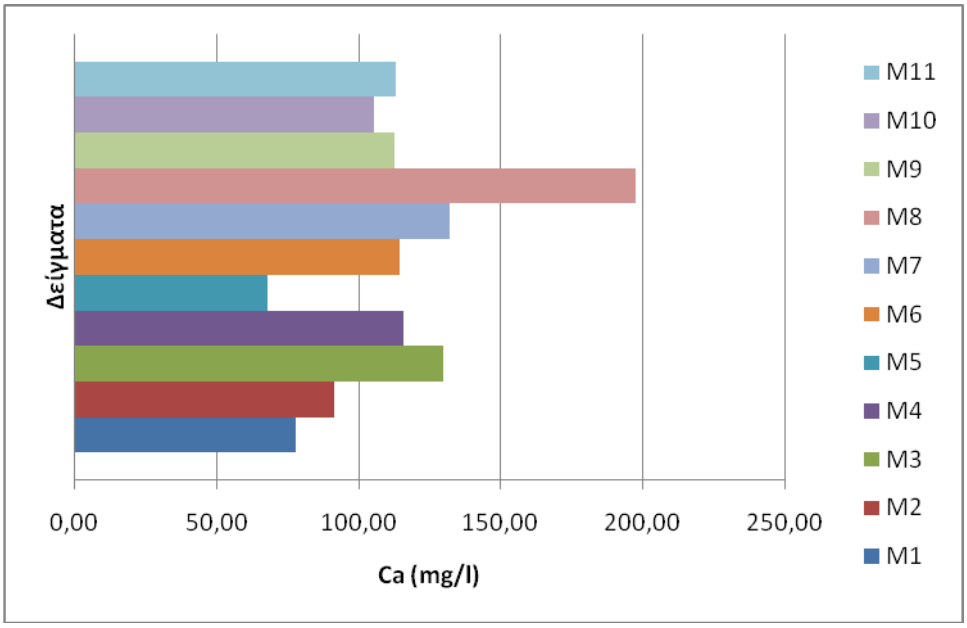
5.1.3.2 Κατιόντα

Ασβέστιο-Μαγνήσιο

Η κύρια προέλευση του ασβεστίου (Ca) είναι τα ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα και τα μάρμαρα. Επιπλέον, είναι δυνατόν να προέρχεται από τους ασβεστονατριούχους άστριους, τη γύψο, τους πυρόξενους, τους αμφιβόλους καθώς και σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου.

Το μαγνήσιο (Mg^{2+}) απαντάται στον ολιβίνη $(Mg,Fe)SiO_4$, μαγνησίτη, δολομίτη και τους χλωρίτες. Επίσης, στα ανθρακικά πετρώματα, στα οποία είναι περισσότερο άφθονο όταν περιέχουν μαγνησίτη ($MgCO_3$) και δολομίτη ($CaCO_3.MgCO_3$). Προέρχεται και από τη διάλυση αργιλικών ορυκτών όταν είναι απορροφημένο στο πλέγμα τους.

Στο θαλασσινό νερό ο λόγος Ca/Mg είναι ~0,25, σε υφάλμυρα νερά 1,5-3,7, ενώ σε ασβεστολιθικά νερά 1,6 και σε δολομιτικά νερά 1,25.

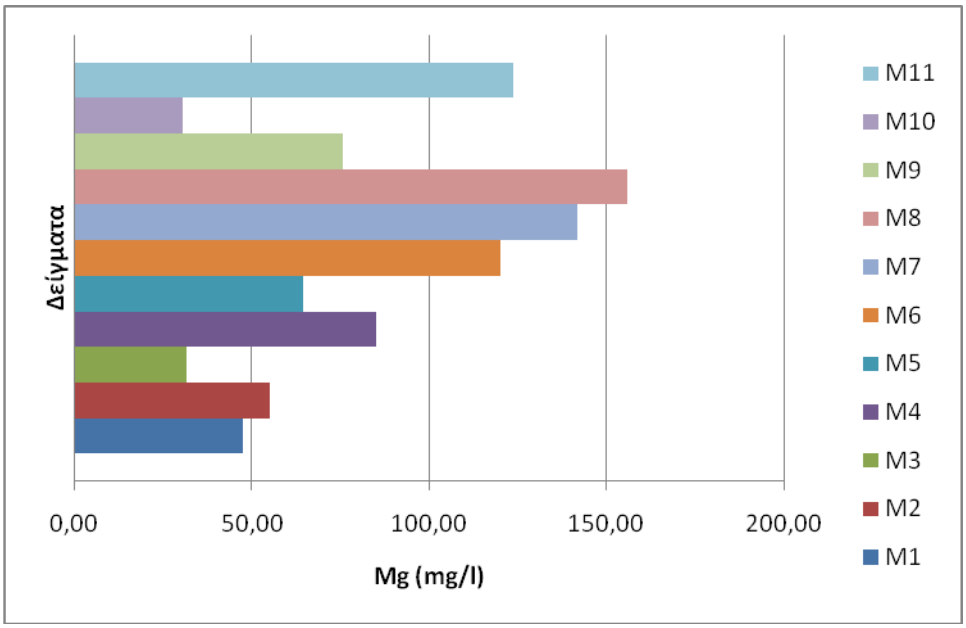


Εικόνα 5.1.3.4 Ραβδόγραμμα των τιμών ασβεστίου των δειγμάτων νερού.

Στην περιοχή έρευνας, η κύρια πηγή ασβεστίου είναι τα ανθρακικά πετρώματα, τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος της περιοχής. Επιπλέον, τα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος, περιέχουν ορυκτά πλούσια σε ασβέστιο όπως πυροξένους και αμφίβολους.

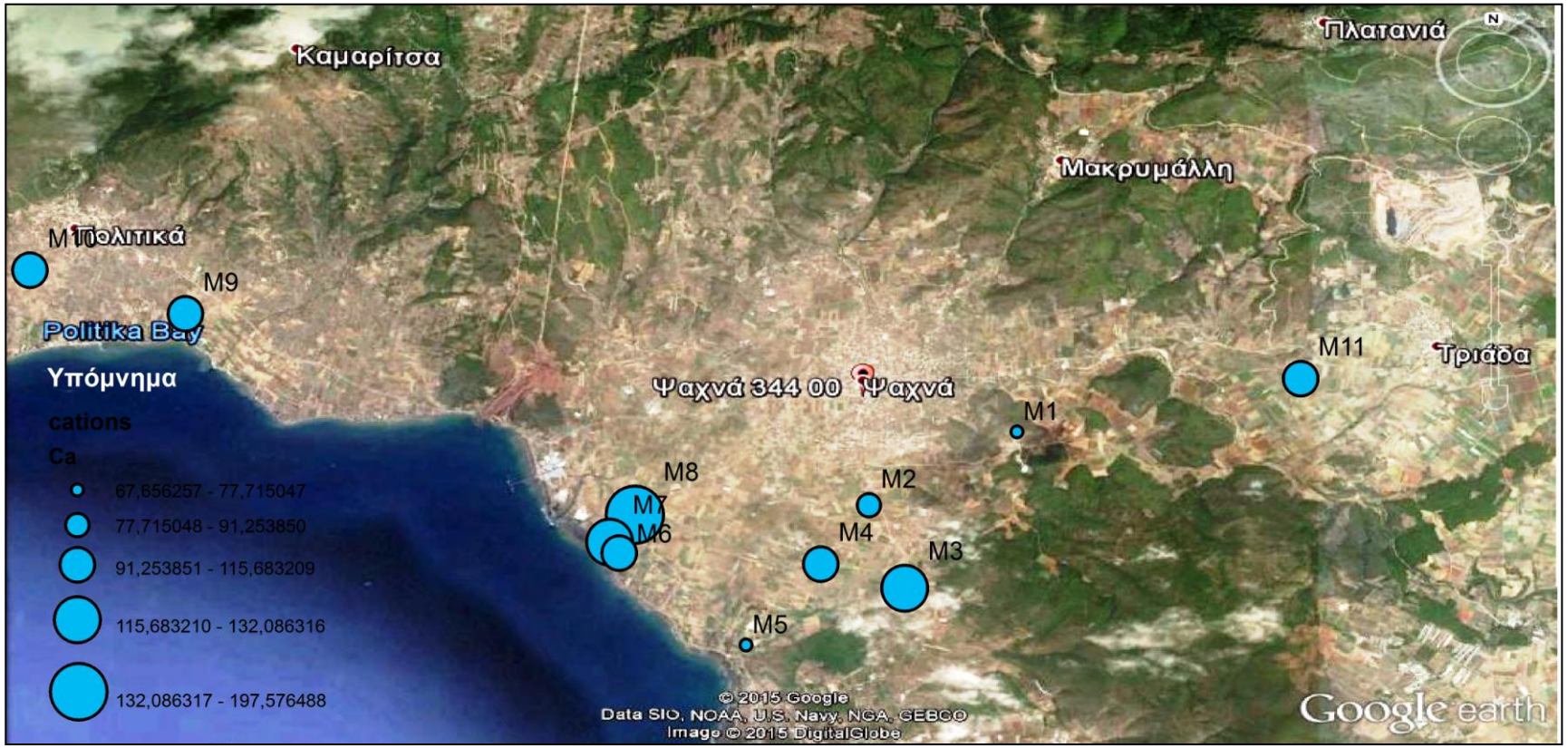
Στην πλειοψηφία των δειγμάτων παρατηρούνται συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 80 mg/l, που είναι η οριακή τιμή για το Ca, εκτός από τα M1 και M5 που εμφανίζουν λίγο χαμηλότερες τιμές (εικόνες 5.1.3.4 και 5.1.3.6). Στην προκειμένη περίπτωση, οι αυξημένες συγκεντρώσεις του Ca οφείλονται στην παρουσία νεογενών και

τεταρτογενών αποθέσεων και από την τροφοδοσία της περιοχής από τους ανθρακικούς σχηματισμούς. Οι διάλυση του ασβεστούχων ορυκτών των οφιολιθικών πετρωμάτων της περιοχής, σίγουρα συνεισφέρει στην αυξημένη τιμή του Ca, όμως δεν αποτελεί τη βασική πηγή του.

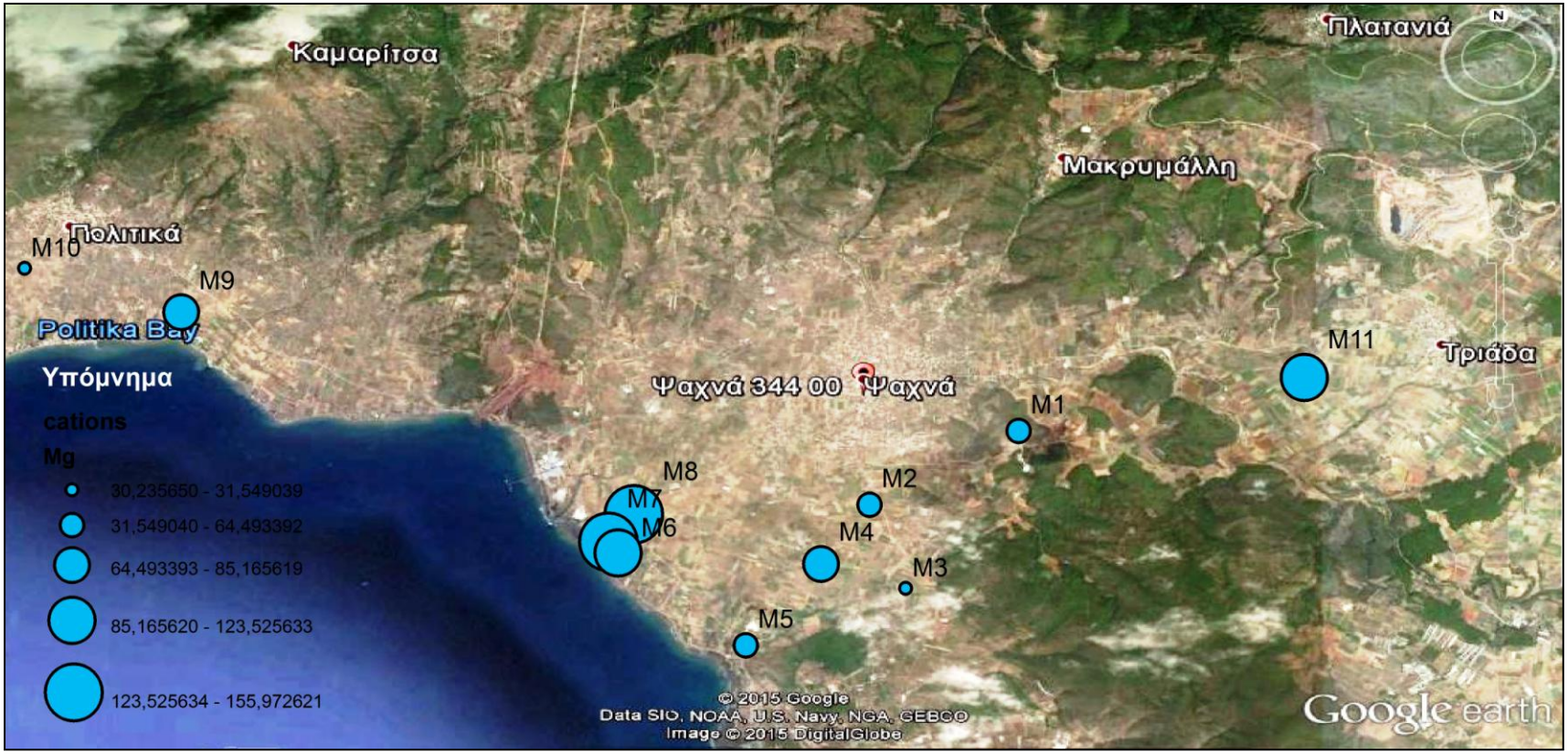


Εικόνα 5.1.3.5 Ραβδόγραμμα των τιμών μαγνησίου των δειγμάτων νερού.

Όσον αφορά το μαγνήσιο, όπως προαναφέρθηκε η περιοχή έρευνας χαρακτηρίζεται από εκτεταμένες εμφανίσεις σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων, αλλά και από μεγάλα κοιτάσματα μαγνησίτη. Εκεί οφείλονται και οι μεγάλες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στην πλειονότητα των δειγμάτων (εικόνες 5.1.3.5 και 5.1.3.7). Ένας επιπλέον λόγος, είναι η διείσδυση της θάλασσας, λόγω των υπεραντλήσεων στον κάμπο των Ψαχνών. Ειδικότερα τα δείγματα M6, M7 και M8, παρουσιάζουν υψηλές τιμές σε όλους τους δείκτες που υποδεικνύουν το φαινόμενο της υφαλμύρινσης, όπως φαίνεται και στα προηγούμενα κεφάλαια.



Εικόνα 5.1.3.6 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του Ca (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

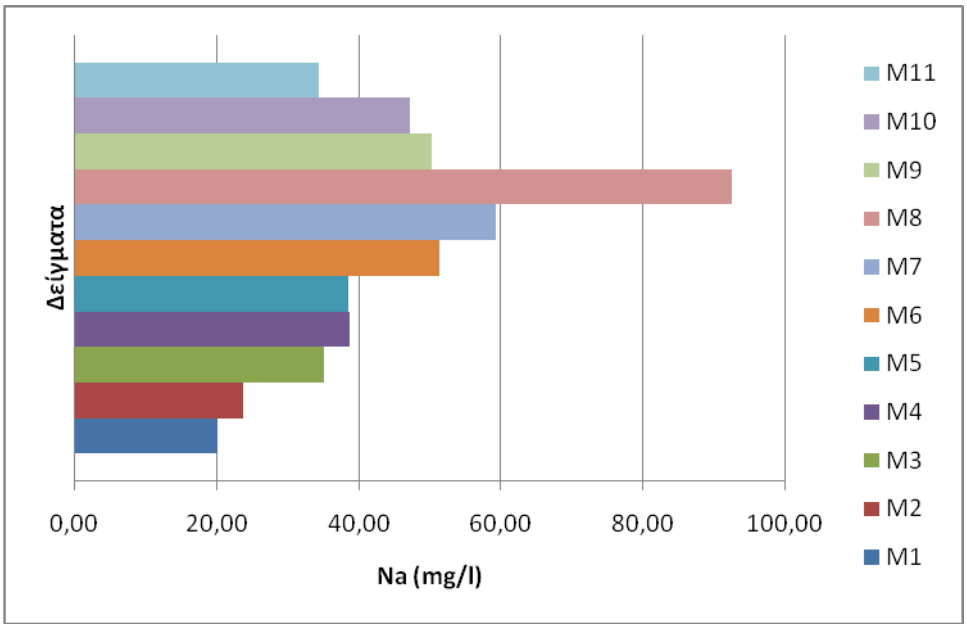


Εικόνα 5.1.3.7 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του Mg (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Νάτριο-Κάλιο

Τα αλκάλια Na και K συνδέουν την παρουσία τους στα υπόγεια νερά με τους αστρίους. Το Na στον αλβίτη ($NaAlSi_3O_8$) ενώ το K στο ορθόκλαστο και στο μικροκλινή ($KAlSi_3O_8$). Επιπρόσθετα, το Na εντοπίζεται στους νατριούχος αμφίβολους (γλαυκοφανή) και στον αλίτη (NaCl) και το K στον συλβίνη (KCl). Το κάλιο μπορεί ακόμα να οφείλεται και σε καλιούχα λιπάσματα (Βουδούρης, 2006). Τα αλκάλια συνήθως σχετίζονται και με τη διείσδυση της θάλασσας σε παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

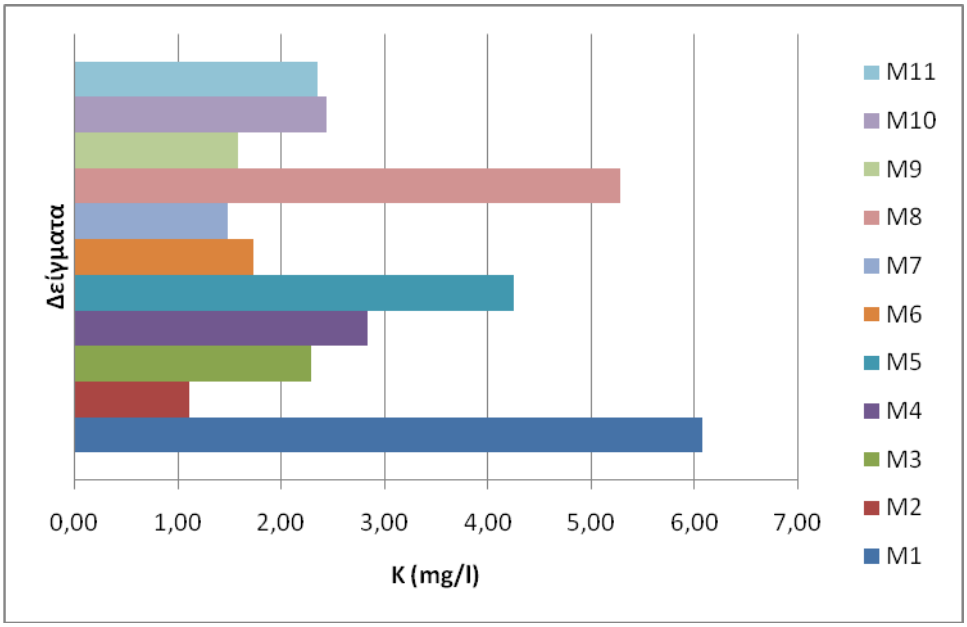
Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης νατρίου στα υπόγεια νερά είναι τα 20 mg/l, ενώ στο θαλασσινό νερό ανέρχεται στα 10000 mg/l. Σε μικρές περιεκτικότητες το κάλιο και το νάτριο είναι ευεργετικά για την υγεία του ανθρώπου, αν ξεπεράσουν τα επιτρεπτά όρια προκαλούν προβλήματα αρτηριοπίεσης (Βουδούρης, 2006).



Εικόνα 5.1.3.8 Ραβδόγραμμα των τιμών νατρίου των δειγμάτων νερού.

Παρατηρώντας τις εικόνες 5.1.3.8 και 5.1.3.10, τα δείγματα τα οποία προέρχονται από τον κάμπο των Ψαχνών, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές νατρίου, γεγονός το οποίο δικαιολογείται από την εκτεταμένη άντληση για αρδευτικούς σκοπούς που συμβαίνει στην περιοχή. Το φαινόμενο επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις των χλωριόντων, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των TDS και των αλκαλίων.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες σε κάλιο (εικόνες 5.1.3.9 και 5.1.3.11), είναι αρκετά χαμηλές, με τη μέση τιμή να είναι στα 2,85 mg/l, γεγονός που δικαιολογείται από την απουσία καλιούχων ορυκτών στα πετρώματα της περιοχής. Η υψηλότερη τιμή εντοπίζεται στην τοποθεσία M1, και πιθανά οφείλεται σε καλιούχα λιπάσματα, εφόσον πρόκειται για γεώτρηση του κάμπου.



Εικόνα 5.1.3.9 Ραβδόγραμμα των τιμών καλίου των δειγμάτων νερού.

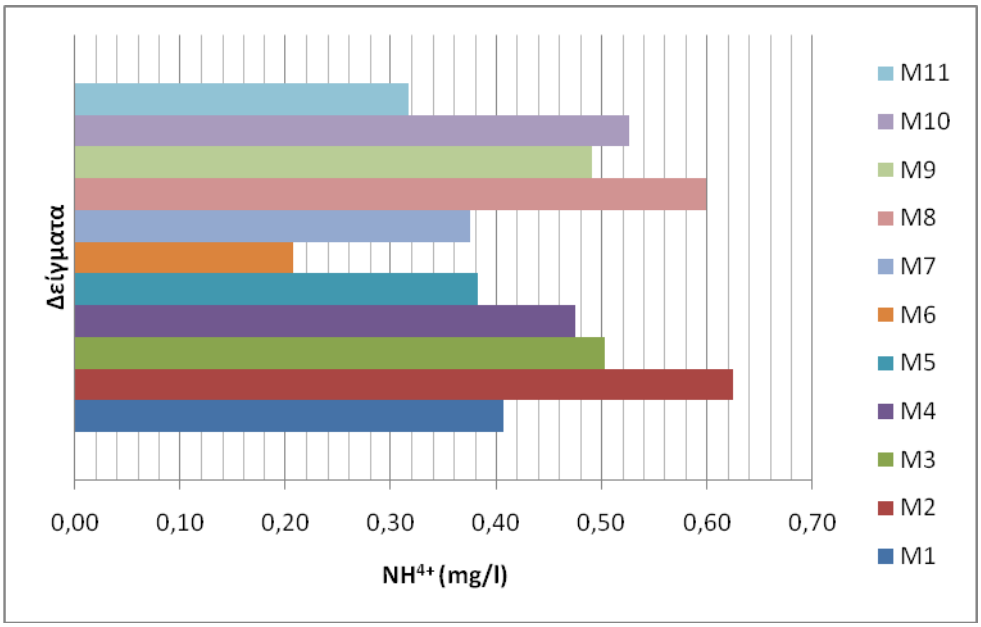
Εικόνα 5.1.3.10 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του Na (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Εικόνα 5.1.3.11 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του K (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

Αμμώνιο (NH^{4+})

Το άζωτο στα υπόγεια νερά απαντάται με διάφορες μορφές: αέριο σε διάλυση, αμμωνία (NH^{4+} ή NH_4OH), NO_3^-, NO_2^- και οργανικό άζωτο. Η αμμωνία και τα νιτρώδη ιόντα συνήθως οξειδώνονται σε νιτρικά (NO_3^-) στο φυσικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο οργανισμό υγείας, για τα πόσιμα νερά το ανώτερο επιτρεπτό όριο σε αμμωνιακά είναι τα 0,05 mg/l, ενώ σύμφωνα με την Ε.Ε το όριο ανέρχεται στα 0,5 mg/l (Γιόξας, 2011). Στις εικόνες 5.1.3.12 και 5.1.3.13 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών για τις θέσεις δειγματοληψίας.



Εικόνα 5.1.3.12 Ραβδόγραμμα των τιμών των αμμωνιακών των δειγμάτων νερού.

Η μέση τιμή των αμμωνιακών για το σύνολο των δειγμάτων υπολογίστηκε στα 0,45 mg/l. Γενικά, οι συγκεντρώσεις ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων, μόνο σε δύο θέσεις δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλές, στις θέσεις M2 και M8, το οποίο πιθανότατα αποδίδεται στην εντατική χρήση λιπασμάτων.

Εικόνα 5.1.3.13 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων NH^{4+} (mg/l) στις θέσεις δειγματοληψίας.

5.1.4 Συνοπτική ανασκόπηση των κυριότερων ευρημάτων από την εικόνα του ιοντικού περιεχομένου

Πίνακας 5.1.4.1 Συγκεντρώσεις ανιόντων και κατιόντων σε mg/l.

Α/Α	Δείγμα	Cl^-	NO_3^-	SO_4^-	HCO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	M1	36,48	55,84	30,77	270,84	20,13	0,41	6,07	77,72	47,33
2	M2	39,71	86,45	39,72	345,26	23,71	0,62	1,10	91,25	55,06
3	M3	57,27	51,45	30,99	211,06	35,15	0,50	2,29	129,85	31,55
4	M4	79,02	183,83	87,84	355,02	38,69	0,47	2,82	115,68	85,17
5	M5	145,20	32,25	15,98	281,82	38,54	0,38	4,25	67,66	64,49
6	M6	110,79	106,98	228,00	367,22	51,39	0,21	1,73	114,24	120,21
7	M7	159,25	176,23	294,05	325,72	59,31	0,37	1,48	132,09	141,74
8	M8	199,72	452,12	268,58	280,60	92,50	0,60	5,28	197,58	155,97
9	M9	112,25	46,00	96,72	353,80	50,25	0,49	1,57	112,41	75,58
10	M10	93,46	26,09	20,17	297,68	47,15	0,53	2,43	105,53	30,24
11	M11	72,18	341,64	86,12	309,88	34,41	0,32	2,35	113,07	123,53

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα του ιοντικού περιεχομένου των δειγμάτων νερού, παρατηρούνται τα εξής:

Για τα ***ανιόντα***: η μέση τιμή των χλωριόντων προσδιορίστηκε στα 72,18 mg/l, ενώ σε δύο δείγματα στα M7 και M8 οι τιμές ήταν υψηλότερες και συσχετίζονται άμεσα με τις τιμές των EC και TDS και κατ' επέκταση με το φαινόμενο της υφαλμύρινσης. Οι τιμές των όξινων ανθρακικών ιόντων παρουσιάζουν έντονη διασπορά τιμών, που οφείλεται στη διάλυση των ανθρακικών σχηματισμών που υπάρχουν στην περιοχή. Χάρη στην ύπαρξη των ανθρακικών σχηματισμών και των νεογενών , προκαλείται αναγωγή των νιτρικών ιόντων, και για αυτό το λόγο υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κυρίως σε δύο δείγματα στα M8 και M11, πιθανότατα από την εντατική χρήση λιπασμάτων. Επίσης, οι υψηλές τιμές των θειικών ιόντων που προσδιορίστηκαν στα δείγμα τα M6, M7 και M8 οφείλονται και πάλι στη χρήση λιπασμάτων.

Για τα ***κατιόντα***: στην πλειοψηφία των δειγμάτων οι τιμές των συγκεντρώσεων του Ca είναι μεγαλύτερες των 80 mg/l και οφείλονται στην παρουσία ανθρακικών,

νεογενών και τεταρτογενών σχηματισμών. Η παρουσία σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων δικαιολογεί και τις αυξημένες τιμές σε Mg, ενώ ειδικά για τα δείγματα M6, M7 και M8 οι αυξημένες τιμές του Mg σχετίζονται και με το φαινόμενο της υφαλμύρινσης. Το ίδιο ισχύει και για τις υψηλές τιμές Na που παρατηρήθηκαν στα δείγματα του κάμπου, οι οποίες βρίσκονται σε άμεση συσχέτιση με τα χλωριόντα, τις τιμές της EC και των TDS και οι οποίες οφείλονται στο φαινόμενο της υφαλμύρινσης. Όσον αφορά, τις τιμές του K, είναι χαμηλές σε όλα τα δείγματα (αφού απουσιάζουν τα καλιούχα ορυκτά) εκτός του M1 το οποίο προέρχεται από τον κάμπο οπότε πιθανά οφείλεται στη χρήση λιπασμάτων. Τέλος, οι οριακά υψηλές τιμές των αμμωνιακών ιόντων των δειγμάτων M2 και M8, από τον κάμπο των Ψαχνών, οφείλονται και αυτές στην εντατική χρήση λιπασμάτων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα ανιόντα και τα κατιόντα, με τα αντίστοιχα των Βασιλείου (2013) και Χίου (2014) για τα δείγματα από την περιοχή του κάμπου των Ψαχνών, η εικόνα είναι παρόμοια. Στα δείγματα που προέρχονται από θέσεις πλησίον της παραλιακής ζώνης, οι τιμές των Na και Cl είναι υψηλότερες και υποδηλώνουν υφαλμύρωση του υδροφόρου. Επιπλέον, υψηλές τιμές στις συγκεντρώσεις των ιόντων Ca και Mg, αποδόθηκαν στη διαλυτοποίηση ανθρακικών σχηματισμών και των οφιολίθων. Αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων προσδιορίστηκαν από τη Βασιλείου (2013), παρόμοιες με τις εκείνες της παρούσας εργασίας, και οι οποίες αποδόθηκαν στην υπερβολική χρήση λιπασμάτων. Οι συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων που προσδιορίστηκαν από τη Χίου (2014) είναι χαμηλότερες σε κάποιες περιπτώσεις, αλλά αυτό πιθανά να οφείλεται και στο γεγονός ότι η δειγματοληψία έγινε το μήνα Νοέμβριο όπου οι απαιτήσεις των καλλιεργειών είναι μειωμένες. Στις παραπάνω εργασίες, παρόμοια εικόνα με τα νιτρικά ιόντα εμφανίζουν και τα θειικά ιόντα. Οι τιμές των οξυαναθρακικών ιόντων, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα σε όλες τις δειγματοληψίες, και αποδίδονται στο ότι η τροφοδοσία της λεκάνης των Ψαχνών γίνεται διαμέσου ανθρακικών σχηματισμών και οφιολίθων. Τέλος, όσον αφορά το K, οι σχετικά υψηλές τιμές που προσδιορίστηκαν σε δύο δείγματα από τη Βασιλείου αποδόθηκαν στην υφαλμύρωση, ενώ οι τιμές της Χίου ήταν χαμηλές με εξαίρεση ένα δείγμα, το οποίο αποδόθηκε στην εντατική χρήση λιπασμάτων.

5.1.5 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντική παράμετρο για τον προσδιορισμό της ποιότητας των υπογείων υδάτων. Τα μέταλλα για τα οποία υπάρχουν επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης είναι τα Cd, Cr, Hg, Fe, Mn, Zn, Ag και στην πλειοψηφία τους οι συγκεντρώσεις τους δεν ξεπερνούν το 1 mg/l, χάρη στη μικρή διαλυτότητα των ορυκτών που τα περιέχουν αλλά και επειδή συνήθως προσροφώνται είτε από τα αργιλικά ορυκτά, είτε από οξείδια του μαγγανίου ή από τις οργανικές ύλες (Καλλέργης, 2007).

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5.1.5.1) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 5.1.5.1 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων των δειγμάτων νερού.

Α/Α	Δείγμα	Mn (μg/l)	Ni (μg/l)	Cu (μg/l)	Zn (μg/l)	As (μg/l)	Cd (μg/l)	Pb (μg/l)	Cr (Total) (μg/l)	Cr (VI) (μg/l)
1	M1	<9,82	<3,8	10,41	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	24,43	21,64
2	M2	<9,82	<3,8	<9,3	129,50	<6,1	<0,2	<10,4	57,09	52,84
3	M3	<9,82	10,47	<9,3	94,88	<6,1	<0,2	<10,4	15,98	12,76
4	M4	<9,82	5,76	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	73,52	69,81
5	M5	<9,82	<3,8	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	63,51	63,43
6	M6	<9,82	10,22	15,13	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	45,45	41,10
7	M7	<9,82	10,29	<9,3	68,59	<6,1	<0,2	<10,4	48,87	38,91
8	M8	<9,82	13,35	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	92,22	88,68
9	M9	<9,82	6,66	10,72	113,60	<6,1	<0,2	<10,4	34,90	34,27
10	M10	34,19	5,11	<9,3	231,70	<6,1	<0,2	<10,4	<6,4	<6,4
11	M11	<9,82	13,45	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	69,48	63,58

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι για κάποια μέταλλα όπως το Mn, As, Pb, Cd οι συγκεντρώσεις στα δείγματα είναι μικρότερες από το όριο ανίχνευσης. Ενώ για κάποια δείγματα ο χαλκός και το νικέλιο περιέχονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό πιθανά οφείλεται στο γεγονός ότι, στην περιοχή δεν υπάρχουν ορυκτά που περιέχουν τα συγκεκριμένα μέταλλα στη δομή τους ή ότι δημιουργούν ενώσεις με άλλα στοιχεία τα οποία τα απομακρύνουν από τη διαλυτή φάση.

Σε ορισμένα δείγματα προσδιορίστηκαν οι τιμές των μετάλλων Mn, Ni και Cu, ενώ σχεδόν σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν οι τιμές του ολικού χρωμίου και του εξασθενούς. Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφονται αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των αναλύσεων των βαρέων μετάλλων.

Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα πλέον άφθονα στοιχεία της λιθόσφαιρας. Η συγκέντρωση του μαγγανίου στα πετρώματα κυμαίνεται συνήθως από 350-2000 mg/l και οι υψηλότερες τιμές του συνδέονται συνήθως με βασικά και υπερβασικά πετρώματα (Βούτσης, 2011). Κάποια από τα ορυκτά του μαγγανίου είναι τα οξείδια του όπως ο πυρολουσίτης, ο χαουσμανίτης, τα μαγγανικά ορυκτά κ.ά. Επιπλέον, το μαγγάνιο είναι μέλος της οικογένειας του σιδήρου και είναι στενά συνδεδεμένο με το Fe στις γεωχημικές διεργασίες (Kabata-Pendias et al., 2001).

Τα οξείδια του μαγγανίου αποτελούν έναν από τους λίγους φυσικούς οξειδωτικούς παράγοντες που είναι ικανά να οξειδώσουν το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές, εξαιτίας του πολύ υψηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού που απαιτείται για την οξείδωση. Επομένως η παρουσία των οξειδίων μαγγανίου είναι καθοριστικής σημασίας για την εκτίμηση του κινδύνου που μπορεί να προκληθεί στο γεωπεριβάλλον από το χρώμιο. Υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου στα υπόγεια νερά, συνήθως συνδέονται με ανθρώπινες δραστηριότητες (Καλλέργης, 2007).

Στα δείγματα νερού της παρούσας εργασίας, μόνο στο δείγμα Μ10 προσδιορίστηκε η συγκέντρωση σε μαγγάνιο. Στο δείγμα Μ10 που προέρχεται από την περιοχή των Πολιτικών, δεν εντοπίστηκε αυξημένη ποσότητα χρωμίου, συνεπώς δεν υπάρχει κάποιος κίνδυνος οξείδωσης αυτού από το σχετικά υψηλό μαγγάνιο που μετρήθηκε.

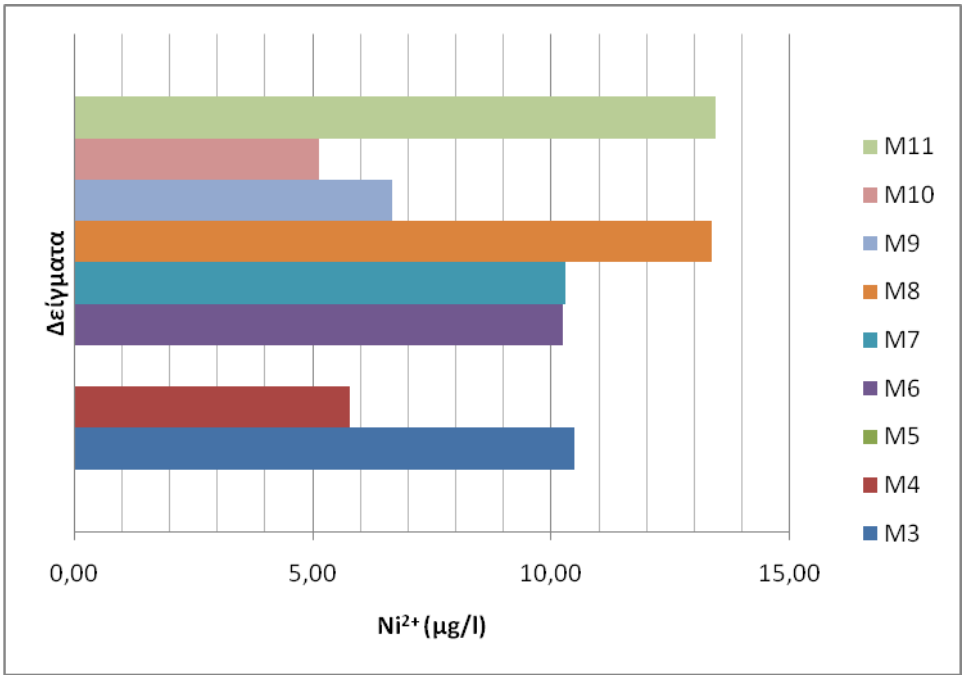
Νικέλιο (Ni)

Κύρια φυσική πηγή νικελίου αποτελούν τα ορυκτά σουλφιδίων και οξειδίων, όπως ο πετλανδίτης και θεοφραστίτης. Η αποσάθρωση σουλφιδικών κοιτασμάτων είναι δυνατόν να απελευθερώσει Ni^{2+} , που έχει παρόμοιο μέγεθος με το Mg^{2+} και μπορεί να βρεθεί σε μαγνησιούχα ορυκτά, ειδικά πυριτικά. Επομένως το νικέλιο είναι άφθονο σε υπερβασικά πετρώματα και σερπεντινιωμένα εδάφη από τα οποία προέρχεται με αποσάθρωση (Cox, 1997).

Επιπλέον, τα σιδηρονικελιούχα πετρώματα αποτελούν πηγή προέλευσης νικελίου, καθώς εντοπίζεται στις νικελιούχες ποικιλίες φυλλοπυριτικών ορυκτών (σερπεντίνη, χλωρίτη, τάλκη) που περιέχονται σε αυτά τα πετρώματα. Στον ελλαδικό χώρο, το νικέλιο των σιδηρονικελιούχων πετρωμάτων, εμπεριέχεται στο χλωρίτη (Χαμπίδη, 2012).

Όσον αφορά τα φυσικά υπόγεια νερά, το νικέλιο βρίσκεται στη δισθενή του μορφή, ενώ οι συγκεντρώσεις του δεν υπερβαίνουν το 1 mg/l. Σε περιοχές έντονης μεταλλευτικής δραστηριότητας, η συγκέντρωση του νικελίου αγγίζει τα 4 mg/l, σε όξινα νερά φτάνουν τα 319,3 mg/l, ενώ στην Ελλάδα έχουν παρατηρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις σε νεογενείς σχηματισμούς (Χαμπίδη, 2012).

Στα δείγματα νερού της παρούσας εργασίας, η μέση συγκέντρωση νικελίου υπολογίστηκε στα 9,41 μg/l, με μέγιστη τα 13,45 μg/l (M11) και ελάχιστη τα 5,76 μg/l (M4). Στα δείγματα M1, M2 και M5 δεν προσδιορίστηκε η συγκέντρωση νικελίου καθώς ήταν κάτω από τα 3,8 μg/l που είναι το όριο ανιχνευσιμότητας του όργανο για το νικέλιο. Γενικά οι τιμές είναι αρκετά χαμηλές και κανένα δείγμα δεν ξεπερνά το όριο ποσιμότητας των 50 μg/l. Στην εικόνα 5.1.5.1 και στο χάρτη της εικόνας 5.1.5.2 προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του Ni (μg/l).



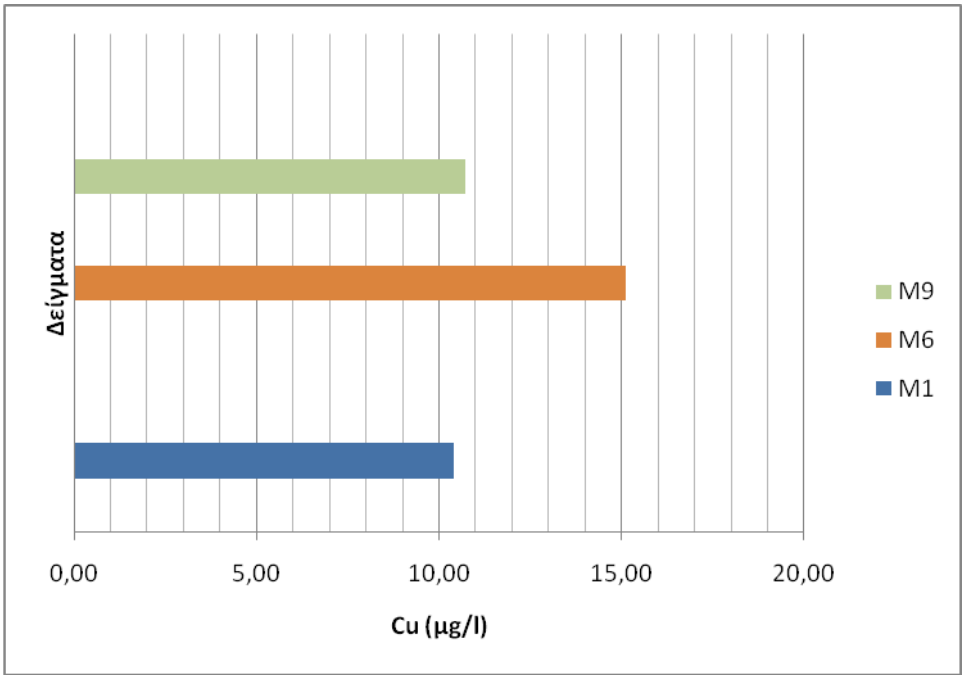
Εικόνα 5.1.5.1 Ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων του Ni (μg/l) των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.5.2 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων Ni (μg/l).

Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός εμφανίζεται στο φλοιό της Γης σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 25-75 mg/kg και δείχνει μία τάση να συγκεντρώνεται σε βασικά πυριγενή πετρώματα και σε αργιλώδη ιζήματα (Βούτσης, 2011). Εντοπίζεται συνήθως σε ένα μεγάλο αριθμό μικτών θειούχων ορυκτών και υδροξυλιούχων ανθρακικών, όπως ο κυπρίτης, ο χαλκοσίνης, ο κοβελίνης, ο αζουρίτης κ.ά. Γενικά η κύρια φυσική προέλευση του στα νερά είναι τα θειούχα ορυκτά, όμως αυξημένες συγκεντρώσεις του ορισμένες φορές οφείλονται και στα λιπάσματα. Η παρουσία του χαλκού στα νερά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και Eh του υδατικού διαλύματος.

Μόνο σε τρία από τα δείγματα της παρούσας εργασίας προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του χαλκού, στα M1, M6 και M9 με 10,41, 15,13 και 10,72 μg/l αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα δείγματα οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από τα 9,3 μg/l, που είναι και το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου για το χαλκό. Στην εικόνα 5.1.5.3 προβάλλεται το ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων Cu και στην εικόνα 5.1.5.4 η χωρική κατανομή των μετρήσεων του χαλκού.



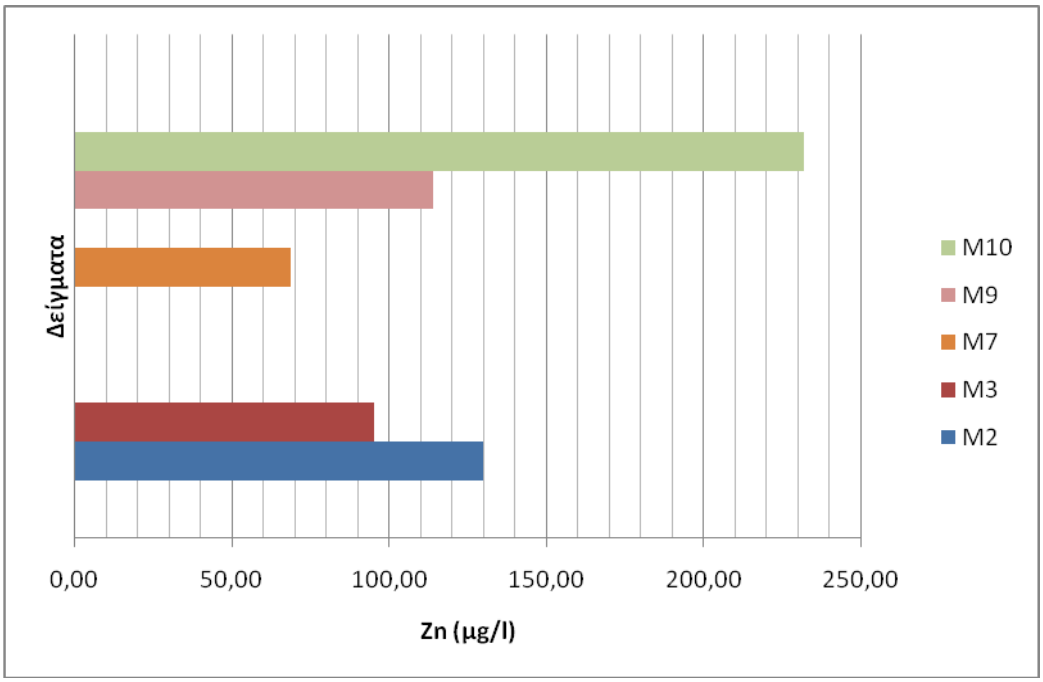
Εικόνα 5.1.5.3 Ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων του Cu (μg/l) των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.5.4 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων Cu (μg/l).

Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι σχετικά ομοιόμορφα κατανεμημένος στα μαγματικά πετρώματα, ενώ στα ιζηματογενή πετρώματα συνήθως συγκεντρώνεται στα αργιλικά ορυκτά. Είναι ιδιαίτερα ευκίνητος κατά τη διάρκεια των αποσαθρωτικών διεργασιών και οι ευδιάλυτες ενώσεις του καθιζάνουν εύκολα έπειτα από την αντίδραση τους με ανθρακικά άλατα. Επιπλέον, τα θειϊκά ανιόντα διευκολύνουν την απορρόφηση του Zn από τα μέταλλα και τις οργανικές ενώσεις, για αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις του είναι σχετικά χαμηλές στ αφυσικά νερά (Βούτσης, 2011). Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα επιφανειακά νερά δεν ξεπερνούν τα 10 μg/l, ενώ στα υπόγεια νερά κυμαίνονται μεταξύ 0-0,22 μg/l. Τα πιο κοινά ορυκτά του είναι σφαλερίτης, ο ζιγκίτης και ο σμιθσωνίτης.

Σε πέντε από τα συνολικά έντεκα δείγματα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου, καθώς ξεπέρασαν το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου που είναι τα 61,9 μg/l. Τα M2, M3, M7, M9 και M10 με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 68,59 και 231,7 μg/l. Γενικά, οι συγκεντρώσεις ήταν εντός των ορίων για τα υπόγεια νερά, εκτός του M10 (231,7 μg/l) που ήταν οριακά υψηλότερη, και πιθανότατα οφείλεται στη χρήση γαλβανισμένων σωληνώσεων στη γεώτρηση. Παρακάτω, στις εικόνες 5.1.5.5 και 5.1.5.6 οι συγκεντρώσεις του Zn (μg/l) για τα δείγματα νερού.



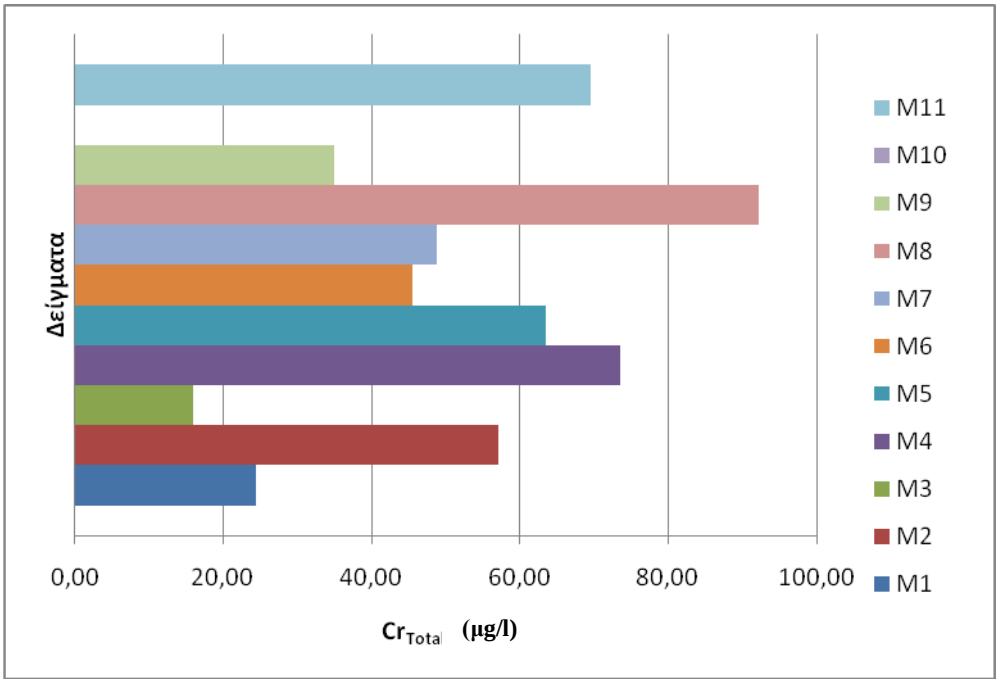
Εικόνα 5.1.5.5 Ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων του Zn (μg/l) των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.5.6 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων Zn (μg/l).

Ολικό χρώμιο (Cr (Total))

Η συγκέντρωση του χρωμίου στα εδάφη καθορίζεται κυρίως από την περιεκτικότητα του στα μητρικά πετρώματα. Έτσι, οι υψηλότερες περιεκτικότητες παρατηρούνται σε εδάφη που προέρχονται από βασικά και υπερβασικά πετρώματα και κυμαίνονται από 200-1800 mg/kg (Fantoni et al., 2002). Σε σερπεντινιωμένα εδάφη η περιεκτικότητα σε χρώμιο είναι δυνατόν να φτάσει τα 100000 mg/kg. Στα νερά, το χρώμιο εντοπίζεται συνήθως με την τρισθενή μορφή του καθώς είναι αρκετά δυσκίνητο και χαμηλής τοξικότητας (βλ. Κεφάλαιο 2).

Στην πλειοψηφία των δειγμάτων νερού που προέρχονται από την περιοχή του κάμπου των Ψαχνών, η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου ξεπερνά το επιτρεπτό όριο των 50 μg/l, εκτός από τα δείγματα M1(24,43 μg/l) και M3(15,98 μg/l) που είναι αρκετά χαμηλά. Τα δείγματα M6 (45,45 μg/l) και M7 (48,87 μg/l) είναι οριακά υψηλά, ενώ τα M2(57,09 μg/l), M4 (73,52 μg/l), M5 (63,51 μg/l) και M8 (92,22 μg/l) υπερβαίνουν αρκετά το επιτρεπτό όριο. Επίσης, και το δείγμα M11(69,48 μg/l), το οποίο προέρχεται από την περιοχή της Τριάδας, ξεπερνά αρκετά το όριο των 50 μg/l. Τα δείγματα που προέρχονται από την περιοχή των Πολιτικών M9 (34,9 μg/l) και M10 (<6,4 μg/l), δεν εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε ολικό χρώμιο. Στην εικόνα 5.1.5.8 που ακολουθεί προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων του ολικού χρωμίου για το σύνολο των δειγμάτων. Ενώ, στην εικόνα 5.1.5.7 απεικονίζεται το ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων Cr_{Total} (μg/l).



Εικόνα 5.1.5.7 Ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων του Cr_{Total} (μg/l) των δειγμάτων νερού.

Εικόνα 5.1.5.8 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων $Cr_{(Total)}$ (μg/l).

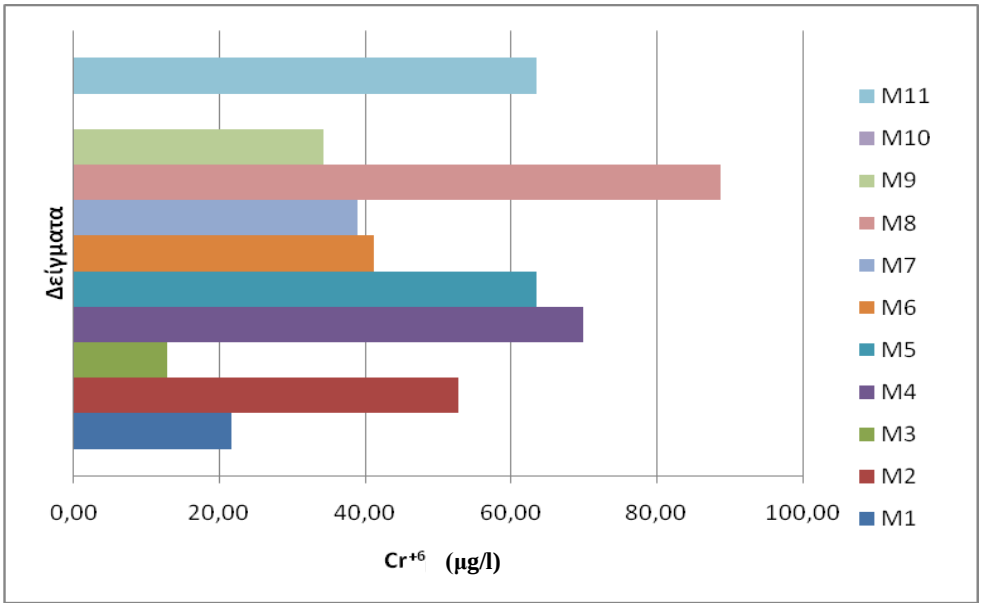
Εξασθενές χρώμιο (Cr^{+6})

Αντίθετα με το τρισθενές, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτο και ευκίνητο. Όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 2, η παρουσία οξειδωτικών μέσων όπως νιτρικά ιόντα ή οξείδια του μαγγανίου, μπορεί να προκαλέσουν ταχύτατη οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές.

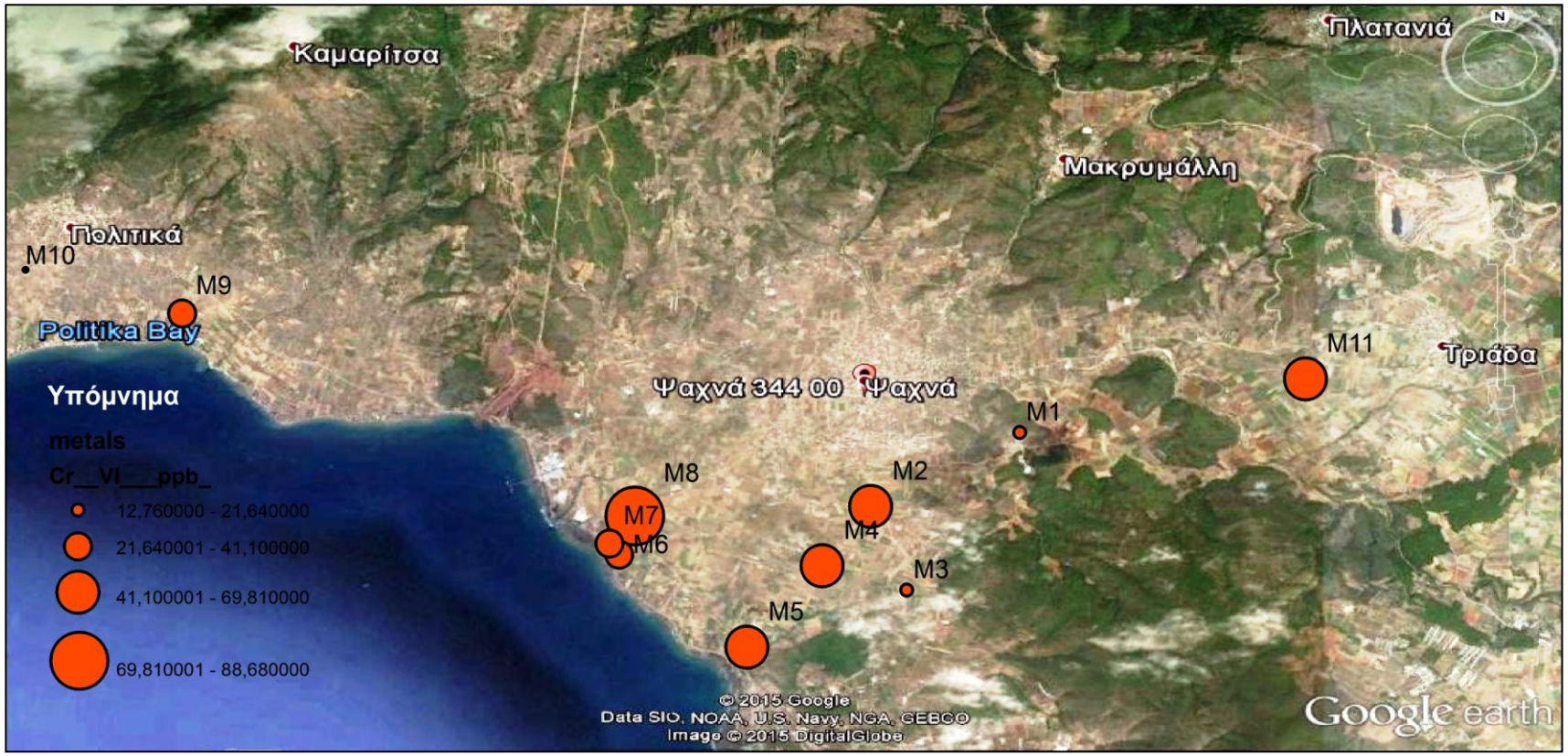
Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα νερά που προέρχονται από τον κάμπο των Ψαχνών, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.5.1, κυμαίνεται από 24,43 έως 92,22 μg/l, από αυτά το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου είναι μεταξύ 80 μέχρι 100%, όμως η απουσία οξειδίων του μαγγανίου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η οξείδωση δεν προκαλείται από το φυσικό περιβάλλον (Βασιλείου, 2013).

Σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ξεπερνά το όριο των 2 μg/l που έχει οριστεί με δικαστική απόφαση, ειδικά για την περιοχή. Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου οφείλεται πιθανά στην παρουσία των νιτρικών ιόντων και στις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις τους που προσδιορίστηκαν στον κάμπο των Ψαχνών. Η παρουσία τους παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υψηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν στα δείγματα που προέρχονται από το δυτικό μέρος του κάμπου και το οποία φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από την υφαλμύρωση.

Υψηλές τιμές εξασθενούς χρωμίου παρατηρήθηκαν και στην περιοχή της Τριάδας (Μ11), με το ποσοστό του να αγγίζει το 92% του ολικού χρωμίου. Στο διάγραμμα της εικόνας 5.1.5.9 προβάλλονται οι συγκεντρώσεις Cr^{+6} για το σύνολο των δειγμάτων, ενώ στην εικόνα 5.1.5.10 προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων Cr^{+6} (μg/l).



Εικόνα 5.1.5.9 Ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων του Cr^{+6} (μg/l) των δειγμάτων νερού.



Εικόνα 5.1.5.10 Δορυφορική εικόνα όπου προβάλλεται η χωρική κατανομή των μετρήσεων Cr^{+6} (μg/l).

5.1.6 Συνοπτική Ανασκόπηση των Κυριότερων Ευρημάτων των Βαρέων Μετάλλων

Πίνακας. 5.1.6.1 Συγκεντρώσεις των Βαρέων Μετάλλων.

Α/Α	Δείγμα	Mn (μg/l)	Ni (μg/l)	Cu (μg/l)	Zn (μg/l)	As (μg/l)	Cd (μg/l)	Pb (μg/l)	Cr (Total) (μg/l)	Cr (VI) (μg/l)
1	M1	<9,82	<3,8	10,41	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	24,43	21,64
2	M2	<9,82	<3,8	<9,3	129,50	<6,1	<0,2	<10,4	57,09	52,84
3	M3	<9,82	10,47	<9,3	94,88	<6,1	<0,2	<10,4	15,98	12,76
4	M4	<9,82	5,76	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	73,52	69,81
5	M5	<9,82	<3,8	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	63,51	63,43
6	M6	<9,82	10,22	15,13	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	45,45	41,10
7	M7	<9,82	10,29	<9,3	68,59	<6,1	<0,2	<10,4	48,87	38,91
8	M8	<9,82	13,35	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	92,22	88,68
9	M9	<9,82	6,66	10,72	113,60	<6,1	<0,2	<10,4	34,90	34,27
10	M10	34,19	5,11	<9,3	231,70	<6,1	<0,2	<10,4	<6,4	<6,4
11	M11	<9,82	13,45	<9,3	<61,9	<6,1	<0,2	<10,4	69,48	63,58

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, παρατηρείται ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στο χρώμιο, με την πλειοψηφία των δειγμάτων να ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια τόσο για το ολικό χρώμιο όσο και για το εξασθενές. Ειδικότερα, για το ολικό χρώμιο, μόνο τα δείγματα M1 και M3 ήταν εντός των ορίων, ενώ τα M6 και M7 ήταν οριακά υψηλά. Οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα M9 και M10 από την περιοχή των Πολιτικών ήταν χαμηλές, ενώ αντίθετα στο δείγμα M11 από την περιοχή της Τριάδας, το χρώμιο ήταν αρκετά υψηλό. Από αυτές τις συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου, το ποσοστό 80, έως και 100% σε κάποιες περιπτώσεις ήταν αποκλειστικά εξασθενές χρώμιο. Και σχεδόν σε όλα τα δείγματα (εκτός του M10), οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν κατά πολύ τα 2 μg/l που είναι το επιτρεπτό όριο για την περιοχή. Η έλλειψη Mn και η αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες τιμές εξασθενούς χρωμίου εντοπίστηκαν στον κάμπο των Ψαχνών, σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η οξείδωση οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Τέλος, όσον αφορά τα υπόλοιπα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις Zn είναι εντός των ορίων για όλα τα δείγματα, εκτός του M10 και πιθανά οφείλεται στη χρήση γαλβανισμένων σωλήνων στη γεώτρηση. Εντός των ορίων, είναι και οι συγκεντρώσεις του Cu. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις Ni που προσδιορίστηκαν είναι όλες εντός των ορίων, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις του Mn, όπου μόνο το M10 εμφανίζει σχετικά υψηλή τιμή, γεγονός το οποίο δεν είναι ανησυχητικό καθώς είναι το μόνο

δείγμα στο οποίο δεν προσδιορίστηκε συγκέντρωση χρωμίου και επομένως δεν υπάρχει κίνδυνος οξείδωσης.

Συγκρίνοντας τις τιμές του χρωμίου της παρούσας εργασίας με εκείνες των Vasilatos et al., (2010), Βασιλείου (2013) και Χίου (2014), παρατηρείται ότι οι τιμές που προσδιορίστηκαν από τους Vasilatos et al., (2010) και τη Βασιλείου (2013) για το ολικό χρώμιο, είναι υψηλότερες με τις μέγιστες τιμές να είναι 111 μg/l και 146 μg/l αντίστοιχα. Ωστόσο και στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αν και οι τιμές είναι λίγο χαμηλότερες (μέγιστη 92,22 μg/l) είναι και πάλι αρκετά πάνω από το επιτρεπτό όριο. Σχετικά, με τις τιμές από την εργασία της Χίου, η διαφορά είναι αρκετά σημαντική καθώς, η μέγιστη τιμή ολικού χρωμίου που προσδιορίστηκε ήταν τα 40 μg/l.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, στις εργασίες των Vasilatos et al., (2010) και Βασιλείου (2013) οι μέγιστες συγκεντρώσεις ήταν 98 και 146 μg/l αντίστοιχα. Ενώ στην εργασία της Χίου, η μέγιστη τιμή ήταν 25 μg/l. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά υψηλότερες από τα 2 μg/l που έχει οριστεί ως το επιτρεπτό όριο για την περιοχή. Το ίδιο ισχύει και για την παρούσα εργασίας καθώς η μέγιστη τιμή εξασθενούς χρωμίου που προσδιορίστηκε είναι τα 88,68 μg/l.

Σύμφωνα με τις Βασιλείου και Χίου η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές οφείλεται σε ανθρωπογενή αίτια, και ειδικά στην γεωργική δραστηριότητα της περιοχής και εντατική χρήση λιπασμάτων, συσχετίζοντας τις υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών με τις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την παρούσα εργασία. Επιπλέον, ένα ακόμα στοιχείο που ίσως επιβεβαιώνει αυτή την υπόθεση, είναι ότι οι σχετικά χαμηλές τιμές χρωμίου που προσδιορίστηκαν από τη Χίου, προήλθαν από δείγματα νερού που λήφθηκαν το μήνα Νοέμβριο, όπου οι απαιτήσεις των καλλιεργειών είναι λιγότερες συγκριτικά με τους μήνες Απρίλιο-Μαϊο όπου λήφθηκαν τα δείγματα της Βασιλείου και της παρούσας εργασίας, και η εφαρμογή των λιπασμάτων είναι πιο συστηματική.

6. Επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των διαλυτών ανόργανων ιόντων στα δείγματα εισήχθησαν στο λογισμικό Aquachem 5.1, προκειμένου να προσομοιωθούν οι τύποι των νερών που προκύπτουν με βάση τα αποτελέσματα αυτά. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικότερα οι υδροχημικοί τύποι των νερών καθώς και τα υδροχημικά διαγράμματα που προέκυψαν.

6.1 Υδροχημικός τύπος νερών

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.1.1, όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε Ca και Mg. Επιπλέον, στην πλειοψηφία των δειγμάτων με εξαίρεση τα M1, M2 και M11, εμφανίζεται επικρατέστερο ανιόν το Cl^-, ενώ στα δείγματα M3, M5, M9 και M10 και το κατιόν του Na^+. Αυτό πιθανά συσχετίζεται με την υφαλμύρινση που έχει υποστεί ο υδροφόρος λόγω των υπεραντλήσεων, και υποδεικνύεται και από τους προηγούμενους προσδιορισμούς των ιόντων αλλά και των φυσικών παραμέτρων. Επιπλέον, στα δείγματα M2, M4, M8 και M11, εμφανίζεται και η νιτρική ρίζα, ενώ στα M6, M7, M8 και M9 εμφανίζεται και η θειική ρίζα, το γεγονός αυτό υποδεικνύει την εντατική χρήση λιπασμάτων στις συγκεκριμένες θέσεις.

Σύμφωνα με τους Oze et al., 2007 το ασβέστιο στα νερά, έχει προκύψει από την κατείσδυση μετεωρικού νερού από πετρώματα πλούσια σε Ca, όπως βασάλτες και γάββρους, ενώ το Mg έχει προκύψει από σερπεντινιωμένα και υπερβασικά πετρώματα (Fantoni et al., 2002). Στην προκειμένη περίπτωση τα νερά Mg-Ca, αποτελούν ένα συνδυασμό των δύο παραπάνω.

Πίνακας 6.1.1 Υδροχημικός τύπος υπογείων νερών.

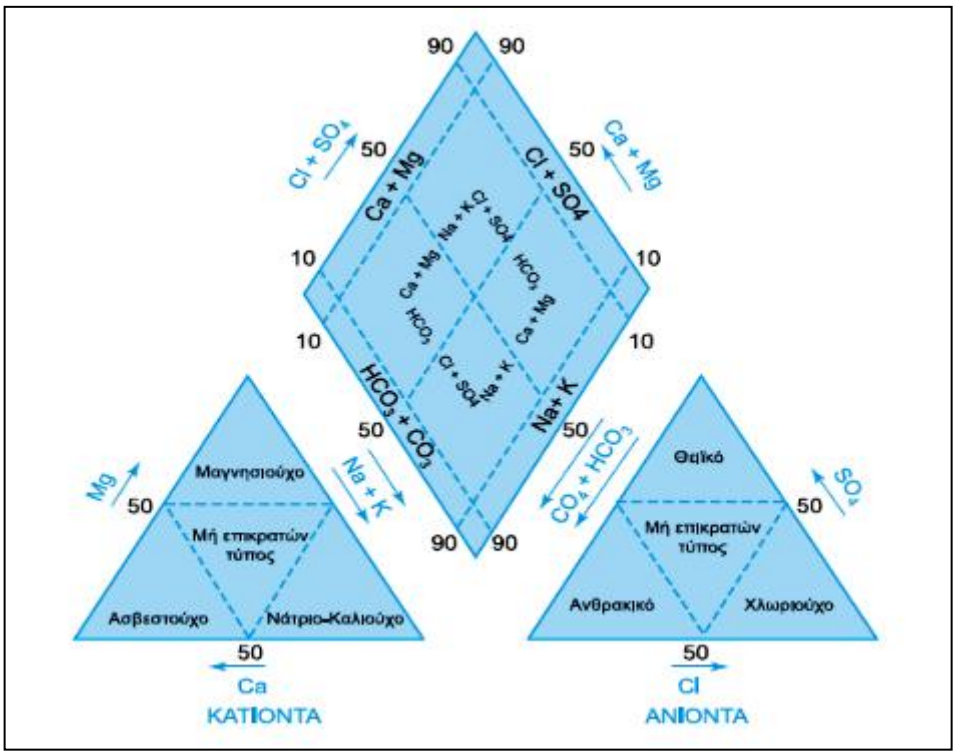
Sample_ID	Station_ID	X_COORD	Y_COORD	Water Type
M1	Psachna plain	470421	4269210	Mg-Ca
M2	Psachna plain	468841	4268220	Ca-Mg-NO3
M3	Psachna plain	469218	4267093	Ca-Mg-Na-Cl
M4	Psachna plain	468324	4267426	Mg-Ca-NO3-Cl
M5	Psachna plain	467521	4266331	Mg-Ca-Na-Cl
M6	Kastella	466174	4267583	Mg-Ca-SO4-Cl
M7	Kastella	466073	4267731	Mg-Ca-SO4-Cl
M8	Kastella	466343	4268101	Mg-Ca-NO3-Cl-SO4
M9	Politika	461567	4270847	Mg-Ca-Na-Cl-SO4
M10	Politika	459914	4271446	Ca-Mg-Na-Cl
M11	Ag.Triada	473445	4269921	Mg-Ca-NO3

Επιπλέον, σύμφωνα με έρευνα των Fantoni et al., 2002, νερά πλούσια σε μαγνήσιο εμφανίζουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες χρωμίου συγκριτικά με εκείνα που είναι πλούσια σε ασβέστιο. Τα δείγματα της παρούσας εργασίας παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες τιμές ασβεστίου, μεγαλύτερες από τις τιμές του μαγνησίου, παρολ' αυτά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα, και ειδικά στα δείγματα του κάμπου των Ψαχνών και Καστέλλας.

6.2 Υδροχημικά διαγράμματα

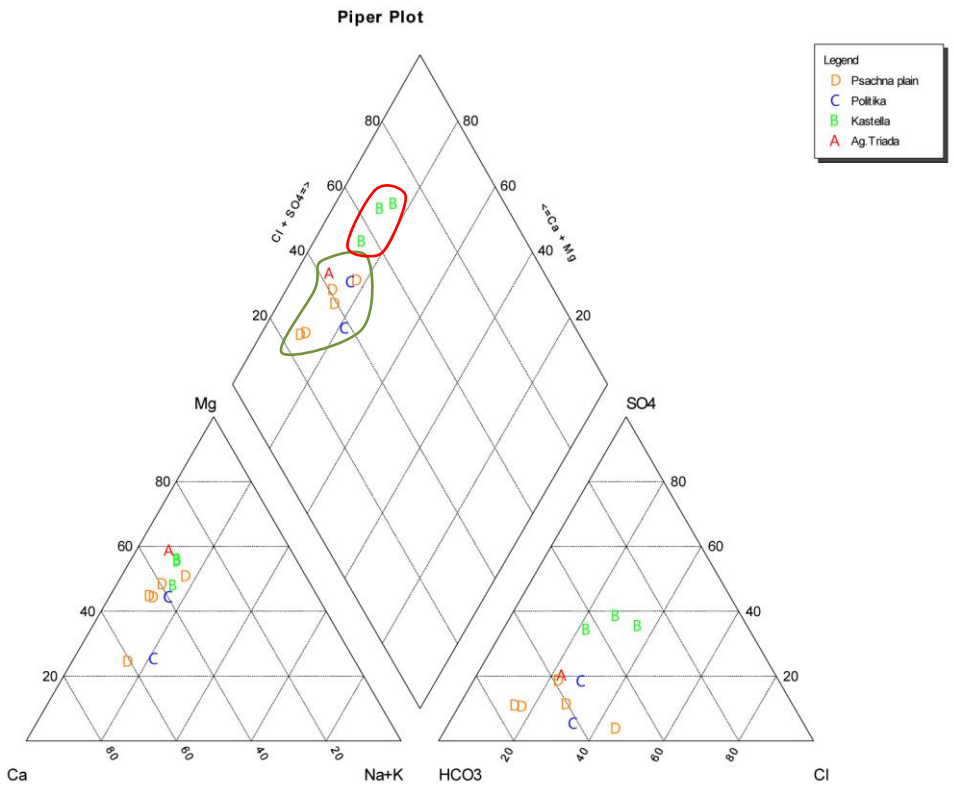
6.2.1 Διάγραμμα Piper

Τα τριγωνικά διαγράμματα προτάθηκαν από τον Piper 1944 και ταξινομούν τα υπόγεια νερά σε διάφορους τύπους (εικόνα 6.2.1.1). Οι συγκεντρώσεις των ιόντων εκφράζονται σε ποσοστό % και προβάλλονται στα δύο τρίγωνα, ένα για κατιόντα και ένα για ανιόντα. Τα σημεία τα οποία προκύπτουν προβάλλονται και αυτά με τη σειρά τους στο ρόμβο και η τομή των προβολών τους αντιπροσωπεύουν το δείγμα.



Εικόνα 6.2.1.1 Κύριοι υδροχημικοί τύποι υπογείων νερών στο διάγραμμα Piper (Βουδούρης, 2009).

Η προβολή των αποτελεσμάτων των χημικών συγκεντρώσεων στο διάγραμμα Piper έγινε με το λογισμικό Aquachem 5.1. Και τα δείγματα των υπογείων νερών ταξινομούνται όπως φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 6.2.1.2).



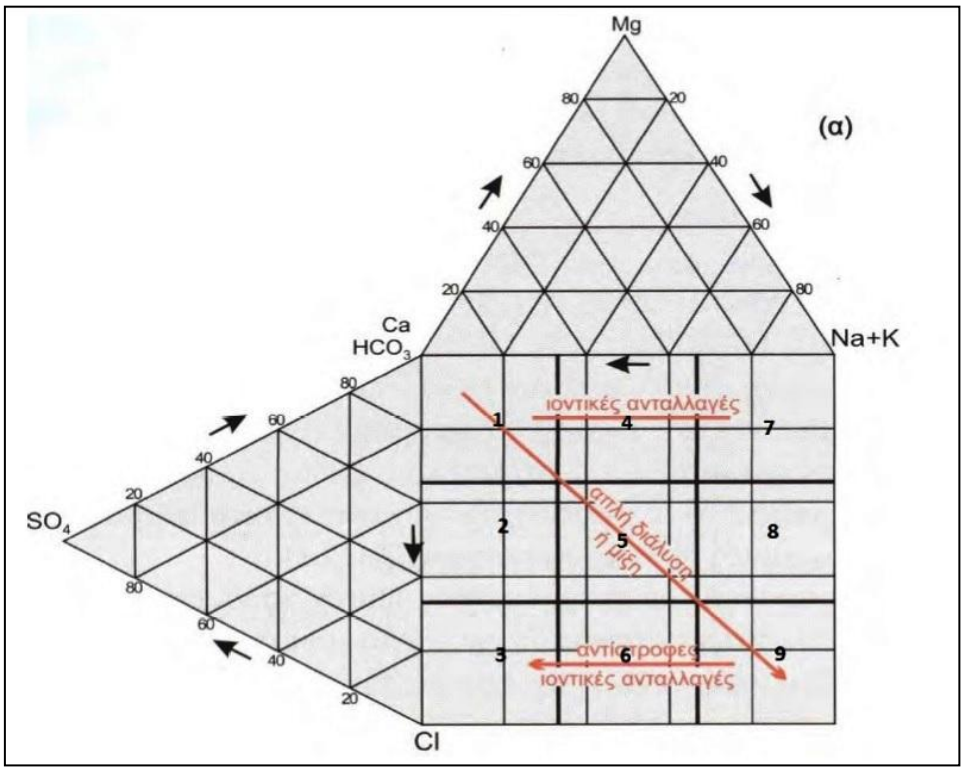
Εικόνα 6.2.1.2 Διάγραμμα Piper των δειγμάτων νερού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Piper, η πλειοψηφία των δειγμάτων νερού από την περιοχή των Ψαχνών (D), χαρακτηρίζονται ως φυσικά γαιοαλκαλικά-οξυανθρακικά νερά, με υδροχημικό τύπο Ca-Mg-HCO_3. Πρόκειται για φρέσκα νερά όπου κυριαρχούν κυρίως τα HCO_3 ανιόντα, ενώ από τα κατιόντα τα Ca και Mg. Στην ίδια κατηγορία ανήκει και το δείγμα από την περιοχή της Τριάδας (A) καθώς και τα δείγματα από την περιοχή των Πολιτικών (C).

Τα δείγματα από την περιοχή της Καστέλλας (B) χαρακτηρίζονται ως γαιοαλκαλικά-οξυανθρακικά-θειικά με υδροχημικό τυπο Ca-HCO_3-SO_4. Είναι φρέσκα νερά εμπλουτισμού, τα οποία κυριαρχούν τα HCO_3 και SO_4 ιόντα.

6.2.2 Διάγραμμα Durov

Ο Durov τροποποίησε τα τριγωνικά διαγράμματα το 1950. Τα διαγράμματα Durov αποτελούνται από δύο τρίγωνα και ένα τετράγωνο, πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η προβολή του δείγματος. Το τετράγωνο υποδιαιρείται σε 9 επιμέρους τετραγωνίδια, τα οποία αντιστοιχούν σε κατηγορίες νερού και σε περιοχές όπου συμβαίνουν διάφορες υδροχημικές διαδικασίες στο νερό.



Εικόνα 6.2.2.1 Διάγραμμα Durov.

Τα 9 πεδία του διαγράμματος Durov είναι τα παρακάτω (Βασιλείου, 2013):

- 1ο: Στο πεδίο αυτό, από τα κατιόντα επικρατεί το Ca^{2+} και από τα ανιόντα τα όξινα ανθρακικά. Πρόκειται για φρέσκα νερά φυσικής τροφοδοσίας, που κατεισδύουν σε ασβεστολίθους, ψαμμίτες και άλλα ανθρακικά πετρώματα.

- 2ο: Από τα ανιόντα επικρατούν τα όξινα ανθρακικά, ενώ από τα κατιόντα, είτε το Mg^{2+}, είτε κανένα κατιόν. Πρόκειται για νερά που φιλοξενούνται ή έχουν κινηθεί μέσα σε δολομιτικά πετρώματα. Όταν παρατηρείται αύξηση των ιόντων νατρίου, αρχίζει να ενεργοποιείται ο μηχανισμός της κατιοανταλλαγής.

- 3ο: Από τα ανιόντα επικρατούν τα όξινα ανθρακικά, ενώ από τα κατιόντα το νάτριο. Στο πεδίο αυτό το φαινόμενο της κατιοανταλλαγής βρίσκεται σε πλήρη εξέλιξη.

- 4ο: Επικρατεί το Ca^{2+} είτε τα SO_4^{2-}, είτε κανένα ανιόν. Όταν έχουμε επικράτηση τόσο των Ca^{2+} όσο και των SO_4^{2-}, τα υπόγεια νερά προέρχονται από ζώνες τροφοδοσίας μέσω ηφαιστειακών λαβών ή γύψων. Σε διαφορετική περίπτωση, πρόκειται για μεικτά υπόγεια νερά ή νερά διαλυτοποίησης.

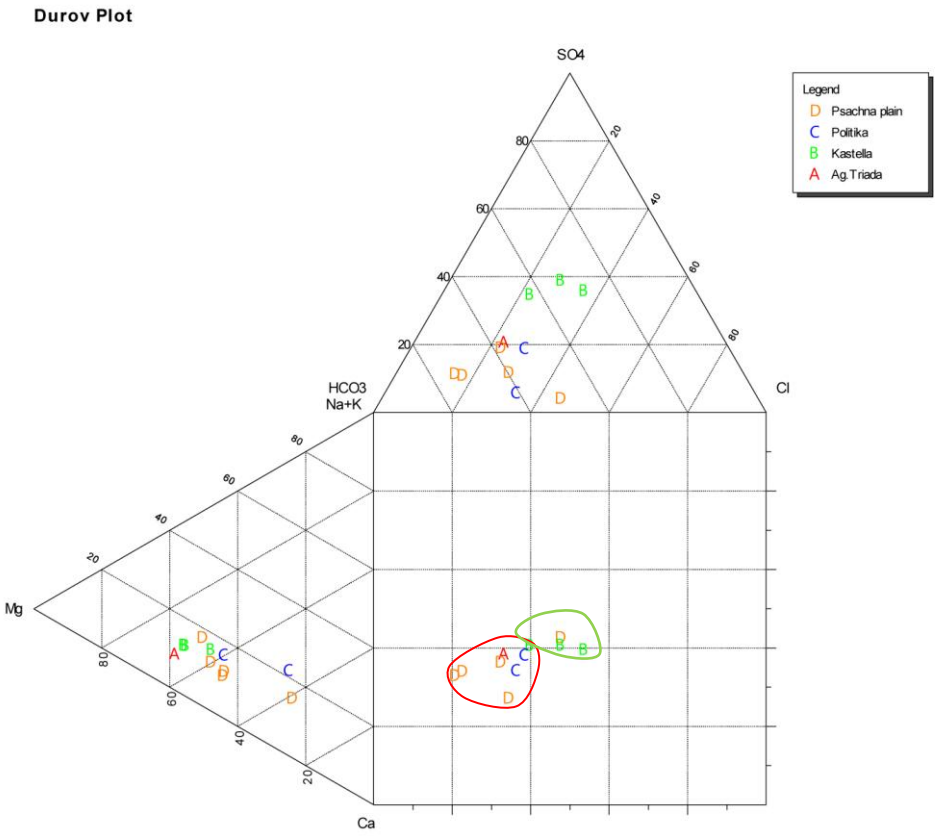
- 5ο: Δεν επικρατεί κανένα ιόν. Πρόκειται για μικτά νερά ή νερά διαλυτοποίησης.

- 6ο: Επικρατεί το Na^{+} και τα SO_4^{2-}, ή κανένα άλλο ανιόν. Πρόκειται για υπόγεια νερά που συναντάται σπάνια και τις περισσότερες φορές είναι προϊόν μείξης.

- 7ο: Επικρατούν τα Ca^{2+} και τα Cl^{-}. Σπάνιο υπόγειο νερό εκτός και αν έχει προέλθει σαν τελικό προϊόν αντίστροφης κατιοανταλλαγής από νερά Na–Cl.

- 8ο: Επικρατεί το Cl^{-}, χωρίς επικράτηση κάποιου κατιόντος. Πρόκειται για υπόγεια νερά στα οποία το φαινόμενο της αντίστροφης κατιοανταλλαγής βρίσκεται σε πλήρη εξέλιξη.

- 9ο: Επικρατούν τα ιόντα νατρίου και χλωρίου. Πρόκειται για υπόγεια νερά από ζώνες εκφόρτισης παράκτιων υδροφόρων.



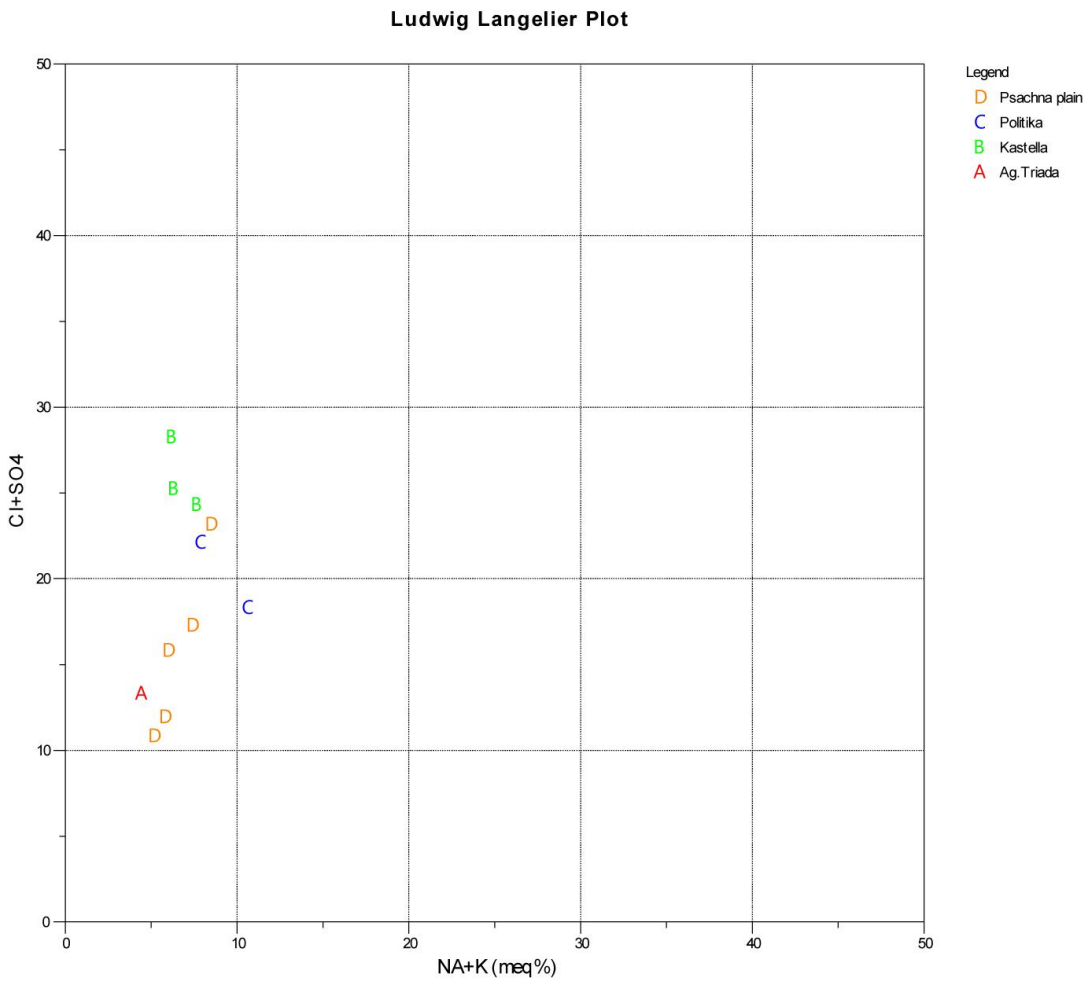
Εικόνα 6.2.2.2 Διάγραμμα Durov των δειγμάτων νερού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Durov των δειγμάτων νερού, παρατηρούμε την ταξινόμηση των δειγμάτων σε 2 ομάδες, η κόκκινη ομάδα περιλαμβάνει την πλειοψηφία των δειγμάτων από τον κάμπο των Ψαχνών, τα δείγματα από την περιοχή των Πολιτικών και το δείγμα από την περιοχή της Τριάδας, ενώ η πράσινη ομάδα περιλαμβάνει τα δείγματα της Καστέλλας και ένα δείγμα από την περιοχή του κάμπου των Ψαχνών.

Η κόκκινη ομάδα κατατάσσεται στο 3° πεδίο του διαγράμματος Durov, όπου επικρατούν τα όξινα ανθρακικά ανιόντα και το κατιόν του Na, και το φαινόμενο της κατιοανταλλαγής βρίσκεται σε εξέλιξη.

Η πράσινη ομάδα ανήκει στο 5° πεδίο, όπου δεν επικρατεί κάποιο ιόν καθώς πρόκειται για μικτά νερά ή νερά διαλυτοποίησης, πιθανότατα λόγω της υφαλμύρινσης.

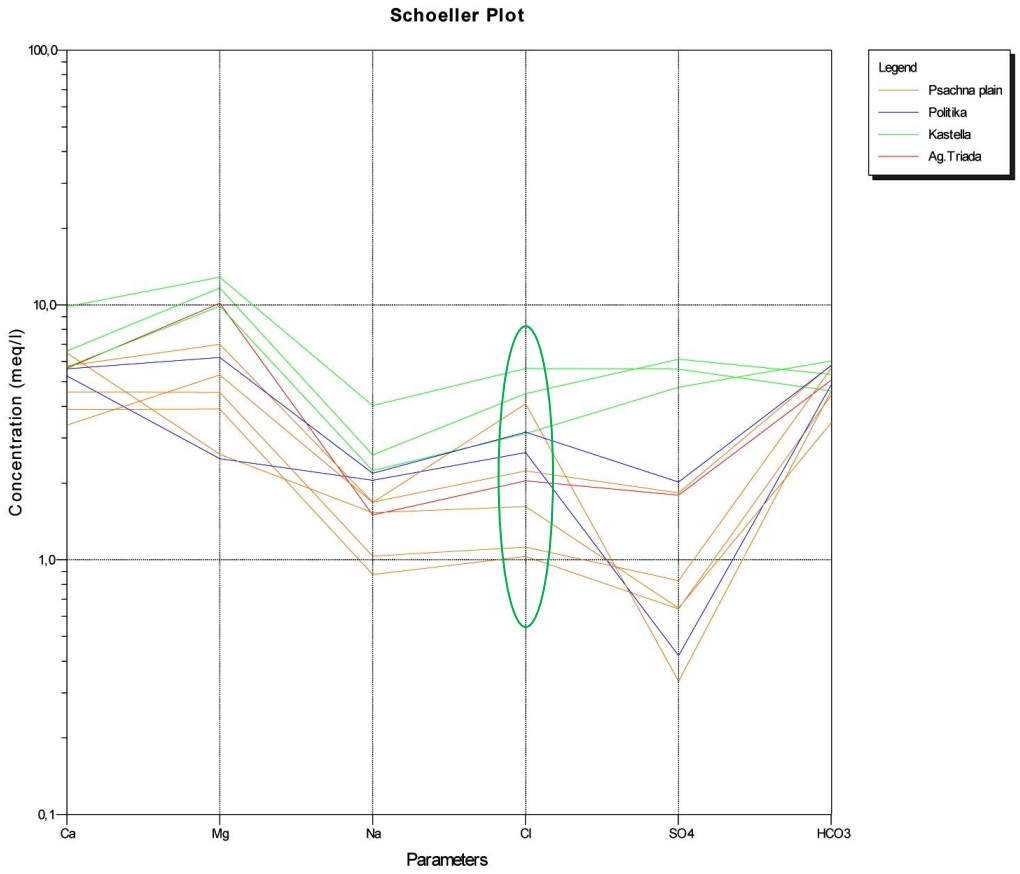
6.2.3 Διάγραμμα Ludwig-Langellier



Εικόνα 6.2.3.1 Διάγραμμα Ludwig-Langellier των δειγμάτων νερού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα ταξινόμησης κατά Ludwig-Langellier, σχεδόν όλα τα δείγματα νερού είναι ασβεστομαγνησιούχα. Εκτός από ένα δείγμα από την περιοχή των πολιτικών, που είναι μικτού τύπου, αλλά είναι πολύ κοντά στα ασβεστομαγνησιούχα.

6.2.4 Διάγραμμα Schoeller

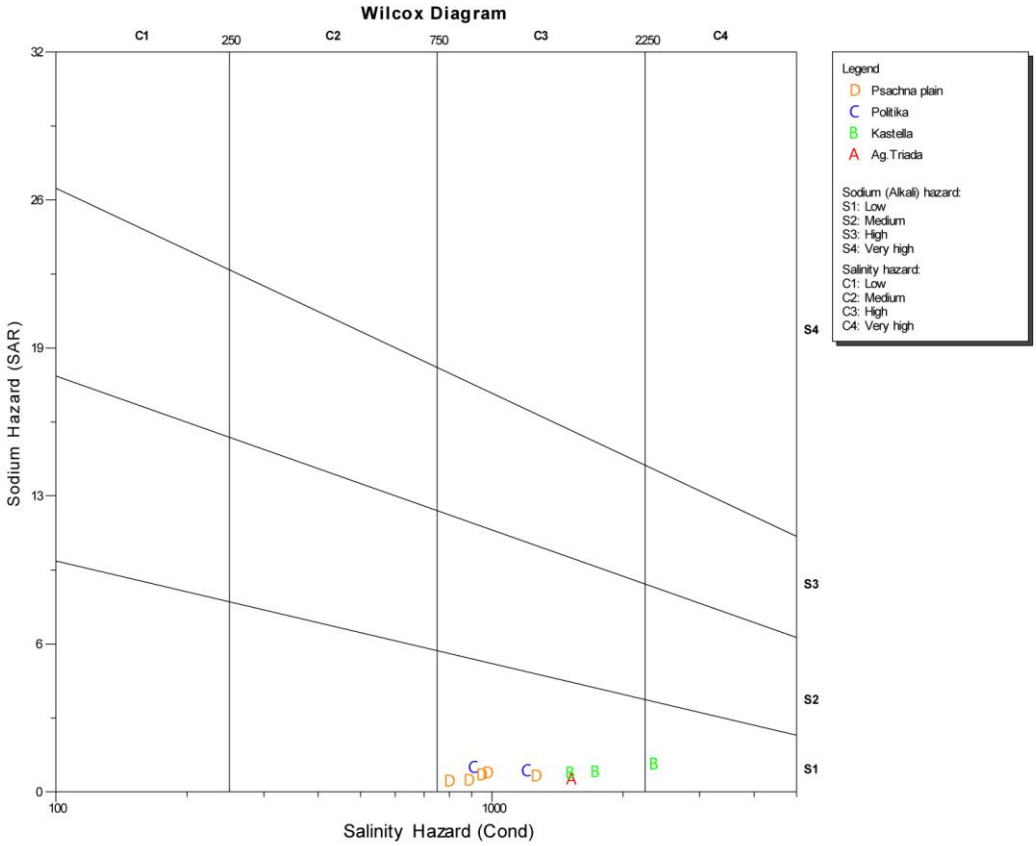


Εικόνα 6.2.4.1 Διάγραμμα Schoeller των δειγμάτων νερού.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα όλα σχεδόν τα δείγματα έχουν υποστεί κάποιου βαθμού υφαλμύρινση.

6.2.5 Διάγραμμα Wilcox

Το διάγραμμα Wilcox είναι αρκετά χρήσιμο για τον έλεγχο της καταλληλότητας του αρδευτικού νερού σε σχέση με τη φύση και τις ιδιότητες των καλλιεργούμενων εδαφών. Χρησιμοποιεί το δείκτη προσρόφησης νατρίου SAR και την ηλεκτρική αγωγιμότητα EC.



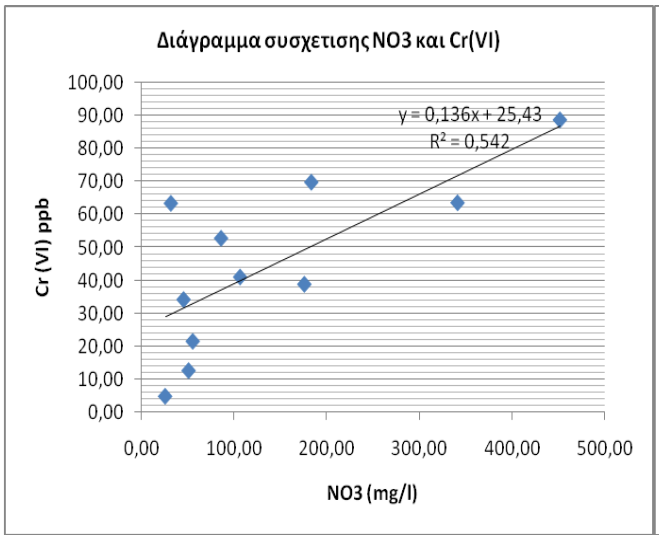
Εικόνα 6.2.5.1 Διάγραμμα Wilcox των δειγμάτων νερού.

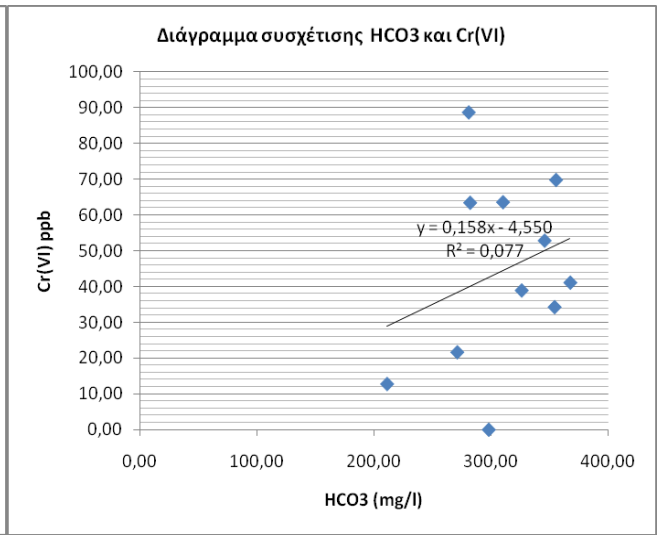
Σύμφωνα με το διάγραμμα Wilcox σχεδόν όλα τα δείγματα είναι μέτριας έως πολύ μέτριας ποιότητας, ενώ το νερό μπορεί να χρησιμοποιείται παίρνοντας τα κατάλληλα μέτρα προφύλαξης. Το έδαφος πρέπει να αποστραγγίζεται καλά ή να χρησιμοποιείται γύψος.

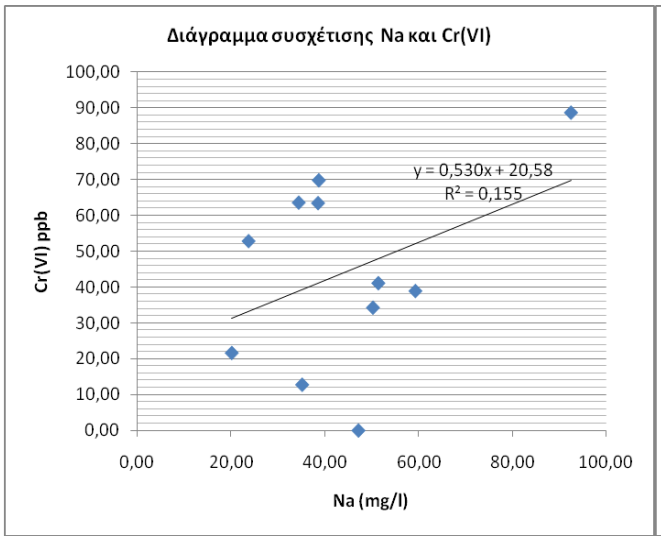
Ένα δείγμα από την περιοχή της Καστέλλας, βρέθηκε ότι είναι πολύ κακής ποιότητας και δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε καμία περίπτωση.

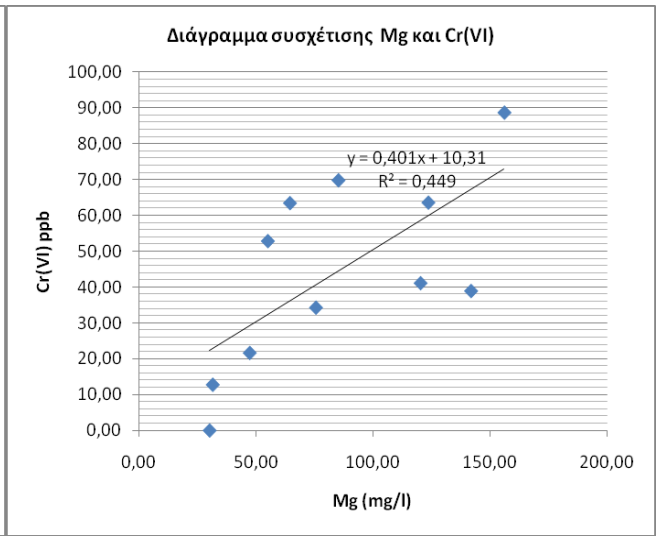
6.3 Διαγράμματα συσχέτισης Cr(VI) και ιόντων

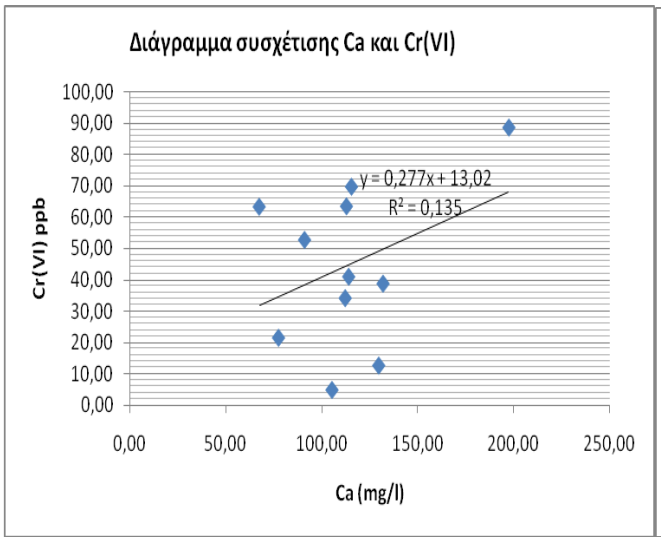
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα συσχέτισης του εξασθενούς χρωμίου με επιλεγμένες φυσικές και χημικές παραμέτρους.

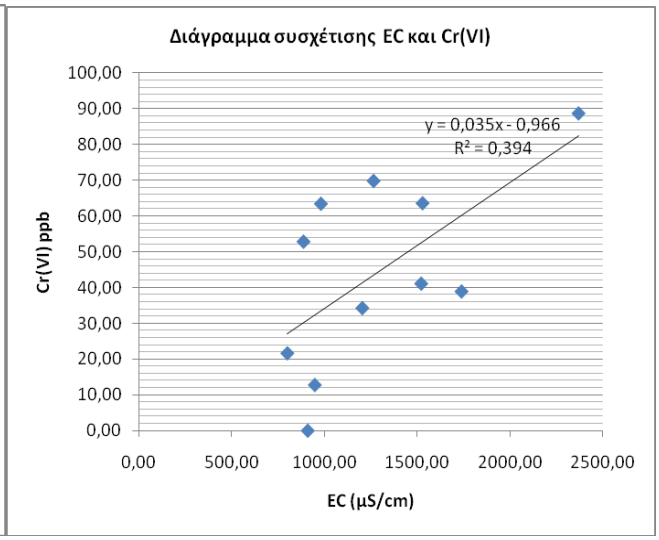












- Εξαιρετική συσχέτιση μεταξύ ολικού και εξασθενούς χρωμίου, με συντελεστή συσχέτισης pearson r= 0,99, αφού σε όλα τα δείγματα το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου ξεκινά από 80% και σε κάποιες περιπτώσεις είναι έως και 100% του συνολικού χρωμίου.

- Τα νιτρικά ιόντα εμφανίζουν αρκετά υψηλή συσχέτιση με το εξασθενές χρώμιο, με συντελεστή συσχέτισης pearson r=0,74. Ανάλογη εικόνα εμφανίζουν και οι τιμες των νιτρικών και του εξασθενούς χρωμίου, ακόμα και στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα νιτρικά ιόντα θεωρούνται ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο για το χρώμιο, πράγμα το οποίο φαίνεται και στην συγκεκριμένη περίπτωση.

- Αρκετά καλή συσχέτιση παρατηρείται με το μαγνήσιο με το συνετελεστη pearson r= 0,59. Πολύ λογικό, εφόσον το μαγνήσιο υπάρχει στα οφιολιθικά πετρώματα, και τα κλαστικά ιζήματα του κάμπου έχουν προέλθει από την αποσάρθρωση αυτών.

- Μέτρια συσχέτιση εντοπίζεται μεταξύ των κατιόντων νατρίου και του εξασθενούς χρωμίου, με συντελεστή συσχέτισης pearson r=0,5.

- Η συσχέτιση μεταξύ του εξασθενούς χρωμίου και των όξινων ανθρακικών είναι μικρότερη από τις προηγούμενες ($r_{pearson}$=0,28).

Τα παραπάνω αν και αποτελούν καλές ενδείξεις για την αποτύπωση των πιθανών μηχανισμών οι οποίοι δημιουργούν την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα είναι προφανές ότι χρειάζονται και περαιτέρω τεκμηρίωση και επιβεβαίωση.

Μέρος IV. Συμπεράσματα

Συμπεράσματα

Οι υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, που εντοπίζονται στα υπόγεια νερά της περιοχής των Ψαχνών τα τελευταία χρόνια, έγιναν αφορμή για την διερεύνηση των αιτίων και των κύριων μηχανισμών που ευθύνονται για το φαινόμενο. Στα πλαίσια των σχετικών επιστημονικών προσπαθειών, έρχεται και η παρούσα διπλωματική εργασία με κύριο στόχο την παροχή συμπληρωματικών και επιβεβαιωτικών στοιχείων σ αυτά που ήδη υπάρχουν από προγενέστερες εργασίες.

Όπως είναι ήδη γνωστό, το εξασθενές χρώμιο προκύπτει από το τρισθενές μετά από οξείδωση. Με βάση προεγενέστερες εργασίες αλλά και τα αποτελέσματα της πετρογραφικής μελέτης, το τρισθενές χρώμιο περνάει στα νερά από την αποσάθρωση των οφιολιθικών σχηματισμών που αφθονούν στην περιοχή.

Συγκεκριμένα, το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής, δηλαδή η εκτεταμένη εμφάνιση των οφιολιθικών μαζών, σε συνδυασμό με τους λατερίτες που προέρχονται από τη λατεριτίωση των οφιολίθων, ευνοεί την παρουσία χρωμίου στους σχηματισμούς, με τη μορφή του τρισθενούς, και κατ' επέκταση λόγω της αποσάρθρωσης και στα νερά. Η εξέταση των πετρωμάτων και των εδαφικών δειγμάτων, δεν έδειξε την παρουσία ορυκτών οξειδίων του μαγγανίου, ενώ τα ποσοστά παρουσίας ορυκτών πλούσιων σε οξείδια του σιδήρου και μαγνησίου ήταν σχετικά μικρά. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από την εργασία της Βασιλείου το 2013.

Άλλη πιθανή πηγή τροφοδοσίας των νερών με τρισθενές χρώμιο θα μπορούσε να είναι ανθρωπογενής και μάλιστα μια τέτοια κύρια ανθρωπογενής δραστηριότητα στην περιοχή, όπως είδαμε, είναι η αγροτική. Αν και αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι πολλά λιπάσματα και ιδιαίτερα τα αμμωνιακά πολυφωσφορικά είναι δυνατόν να περιέχουν τρισθενές χρώμιο, αυτό δεν είναι κάτι που ήταν δυνατόν να επιβεβαιωθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Εν τούτοις, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, παρατέθηκαν οι ετήσιες ποσότητες λιπασμάτων που διατέθηκαν συνολικά για την περιοχή και από αυτές φαίνεται ότι η χρήση των λιπασμάτων είναι έντονη και ίσως και υπερβολική. Αυτό σημαίνει ότι τα υπόγεια νερά εμπλουτίζονται με σημαντικές ποσότητες ιόντων από την κατείσδυση των νερών άρδευσης, και τα ιόντα αυτά μπορεί να συμβάλουν στην οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Επί πλέον, ο υδροφόρος του κάμπου δέχεται και άλλες περιβαλλοντικές πιέσεις από τα πτηνοτροφία που εντοπίζονται στην περιοχή και στα οποία δεν υπάρχουν υποδομές για την απόρριψη των αποβλήτων τους (ΙΓΜΕ Γ ΚΠΣ, 2010).

Λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου, προσπαθήσαμε να σχεδιάσουμε τη δειγματοληψία έτσι ώστε να οδηγηθούμε σε ευκρινέστερη αποτύπωση των κυριότερων παραμέτρων που επηρεάζουν τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Γι' αυτό το λόγο οι θέσεις δειγματοληψίας που επιλέχθηκαν

αφορούσαν αποκλειστικά αρδευτικές γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών και Καστέλλας, ενώ για συγκριτικούς λόγους επιλέχθηκαν και τρεις άλλες θέσεις, δύο από την περιοχή των Πολιτικών (απουσία αγροτικής δραστηριότητας) και μία από την περιοχή της Τριάδας.

Στα συνολικά 11 δείγματα, προσδιορίστηκαν οι βασικότερες υδροχημικές παράμετροι και συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και ιόντων με σκοπό να υπάρξουν ενδείξεις για τους πιθανούς μηχανισμούς οξείδωσης του Cr(III) σε Cr(VI).

Από τα αποτελέσματα των προσδιορισμών των φυσικοχημικών παραμέτρων προκύπτουν τα εξής:

Γενικά, από τις τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα νερά είναι ουδέτερα έως αλκαλικά, και το περιβάλλον των υδροφόρων είναι οξειδωτικό. Επίσης, ειδικά στα νερά που προέρχονται από τις γεωτρήσεις του κάμπου που βρίσκονται σε χαμηλά υψόμετρα, παρατηρούνται υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ολικά διαλελυμένων στερεών, γεγονός που οφείλεται στην υφαλμύρωση του υδροφόρου.

Στα δείγματα που προέρχονται από τον κάμπο των Ψαχνών και Καστέλλας, προσδιορίστηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (έως 88,68 μg/L). Υψηλή συγκέντρωση προσδιορίστηκε και στο δείγμα από την περιοχή της Τριαδάς (63,58 μg/L), ενώ στα δείγματα από την περιοχή των Πολιτικών οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες. Σχεδόν σε όλα τα δείγματα, οι συγκεντρώσεις ήταν άνω των 2 μg/L που έχει οριστεί ως το επιτρεπτό όριο σύμφωνα με δικαστική απόφαση.

Ένας κύριος μηχανισμός οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές συμβαίνει με την αναγωγή του μαγγανίου που φυσικά ενυπάρχει σε εδάφη και πετρώματα. Όπως προαναφέρθηκε, όσον αφορά τα οξείδια του μαγγανίου, που αποτελούν το κύριο φυσικό οξειδωτικό μέσο, η πετρογραφική εξέταση έδειξε ότι απουσιάζουν παντελώς, αποτέλεσμα το οποίο συνάδει και με την ορυκτολογική μελέτη της Βασιλείου το 2013.

Στα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, προσδιορίστηκαν και υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, τα οποία μπορεί να είναι αιτία οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Αξίζει να σημειωθεί ότι, έγινε προσπάθεια μέτρησης και των φωσφορικών ιόντων, τόσο με το ICP-MS, όσο και με την ιοντική χρωματογραφία, όμως επειδή τα νερά είναι πλούσια σε Ca, σχηματίζουν αδιάλυτο φωσφορικό ασβέστιο και έτσι δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτούν διαλυτά φωσφορικά.

Όπως προαναφέρθηκε, στα δείγματα που προέρχονται από τον κάμπο και βρίσκονται κοντά στην παράκτια ζώνη των Ψαχνών, εντοπίστηκε θέμα υφαλμύρινσης, γεγονός το οποίο πιθανά οφείλεται στην υπεράντληση των συγκεκριμένων γεωτρήσεων. Από τα αποτελέσματα μας, φαίνεται ότι στα δείγματα τα οποία έχουν επηρεαστεί από τη

διείσδυση θαλασσινού νερού στον υπόγειο υδροφορέα, παρατηρούνται ταυτόχρονα και αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η παρουσία χλωριούχων και ιόντων ασβεστίου, καλίου και αμμωνίου, επηρεάζουν την οξείδωση των τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Αυτό σημαίνει ότι, η υφαλμύρινση του υπόγειου υδροφορέα ευνοεί την οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλμπαντάκης Ν., (1974). Τα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα Λοκρίδος και Εύβοιας.

Ασημακόπουλος Ι., (2014). Λιπάσματα-Λιπάνσεις. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.

Βασιλείου Ε., (2013). Διερεύνηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων, και ιδιαίτερα μορφών του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών σχηματισμών της Κεντρικής Εύβοιας. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Τομέας Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Βουδούρης Κ., (2009). Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος, Υπόγεια Νερά και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα.

Βούτσης Ι.Ν., (2011). Ρυθμοί Αποσάρθρωσης Υπερβασικών Πετρωμάτων της Νήσου Εύβοιας και Έλεγχοι επί της Χημικής Σύστασης των Υπογείων και Επιφανειακών Νερών. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

Γιόξας Γ., (2011). Υδρογεωλογική, Υδραυλική και Μελέτη Τρωτότητας Υπερβασικών Πετρωμάτων. Εφαρμογή στην Ευρύτερη Περιοχή Μαντουδίου-Εύβοιας. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

Γκάρτζος Ε., Μιγκίρος Γ., Σερέλης Κ., και Παπαχαρίδης Ι., (1994). Τα υπερβασικά πετρώματα της Εύβοιας- Ανατολικής Θεσσαλίας και οι χρωμιτικές συγκεντρώσεις που φιλοξενούν. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εται. Τομ. XXX/3, 137-153, 1994.

Δημάκος Γ., (1993). Πετρογραφία και γεωχημεία των υπερβασικών πετρωμάτων της Εύβοιας. ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Ένωση Ελλήνων Χημικών, (2007). Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά.

Ζαμπετάκης Γ., Θεοχάρης Στ., Καραντώνης Χ., Κιρκιλλής Χρ., Παντέλογλου Α., Στασινός Σ., (2011). Νομοθεσία Τροφίμων και Διατροφικοί Κίνδυνοι. Εκδόσεις Αθ.Σταμούλης.

Κακαβάς Ι.Ν., (1978). Έκθεσις επί της γεωλογικής αναγνωρίσεως της κοινότητος Ν.Αρτάκης νήσου Εύβοιας. Έκθεση ΙΓΜΕ.

Καλλέργης Γ., (2000). "Εφαρμοσμένη-Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία". 3 Τόμοι, Δεύτερη Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου, Αθήνα.

Κατσίκατος Γ., Φυτίκας Μ., Κούκης Γ., (1969). Τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα του βορείου τμήματος της Κεντρικής Εύβοιας (περιοχή Αττάλης). Γεωλογικές Αναγνωρίσεις, έκθεση αρ.44, σελ. 1-28.

Κατσίκατσος Γ., (1992). Γεωλογία της Ελλάδας. Βιβλίο. Ακαδημαϊκή Έκδοση.

Μανουσάκης Γ.Ε., (1987). Γενική και Ανόργανη Χημεία. Εκδόσεις Αφοι Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.

Μεγρεμή Ι., (2010). Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου και των άλλων μετάλλων στο περιβάλλον Ni/Λατεριτών. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.

Μουντράκης Δ.Μ., (1985). Γεωλογία Ελλάδας. Βιβλίο. University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

Μουντράκης Δ.Μ., (1985). Γεωλογία της Ελλάδας. Βιβλίο. University Press Studio. Θεσσαλονίκη.

Παπανικολάου Δ., (1986). Γεωλογία Ελλάδας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εκδόσεις Επτάλοφος.

Σούλιος Γ., (2006). "Γενική Υδρογεωλογία", Τέταρτος Τόμος, Ποιότητα Υπόγειου Νερού-Ρύπανση, Μόλυνση Υπόγειου Νερού, Θεσσαλονίκη.

Τσιούμα Β. και Ζοραπά Β., (2002). Έκθεση σκοπιμότητας για την ανεύρεση των αιτιών υφαλμύρωσης των νερών του κάμπου Ψαχνών, Ν. Εύβοιας. Έκθεση ΙΓΜΕ.

Χαμπίδη Π., (2012). Φυσικές και ανθρωπογενείς επιπτώσεις στην ποιότητα των νερών και εδαφών της Ανατολικής Αττικής, Διδακτορική Διατριβή, ΓΠΑ, Αθήνα.

Χατζηπαναγιώτου Κ., (2005). "Πετρογραφία Ι", Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Χίου Ε., (2014). Υδροχημεία υπόγειων νερών υδροφορέα υδροφορέα υπερβασικών πετρωμάτων Κεντρικής Εύβοιας, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

Διεθνής Βιβλιογραφία

Amacher D. and Baker M., (1982). Nickel, Copper, Zinc, Cadmium. Chemical and microbiological properties. 2nd Edition, Vol. 9. P. 323-336, USA.

Aubouin J., (1959). Contribution a l'etude geologique de la Grece septentrionale: Les Corfins de l'Epire et de la Thessalie. Ann. Geol. Pays Hell., 10, 1-483.

Bartletll R.J. and Kimble J.M., (1976). Behavior of Chromium in Soils: Hexavalent Forms. J. Environ. Qual. Vol 5. No. 4. p. 383-386.

Bartlett, R.J. and James, B., (1979). Behavior of chromium in soils: III: Oxidation, *J. Environ. Qual*., vol. 8, pp. 31–35.

Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., Boudot, J.P., (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. Sci. Total Environ. 301, 251–261

Bloomfield, C. and Pruden, G., (1980). The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions, *Environ. Pollut. (Series A)*, vol. 23, pp. 103–114.

Bradl, H.B., (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. J. Colloid Interface Sci. 277, 1–18.

Calder, L.M., (1988). Chromium contamination of groundwater, *in Chromium in the Natural and Human Environments*, Nriagu, J.O. and Nieboer, E., Eds., John Wiley and Sons, New York, pp. 215–231.

Celet P. and Ferriere J., (1978). Les Hellenides internes: La Pelagonien. Eclogae geol. Helv., 71/3, 467-495.

Cox P.A., (1997). The Elements on Earth. Inorganic Chemistry in the Environment. Oxford University Press Inc., New York.

Danelian T. and Robertson A.H.F., (2001). Neothythean evolution of Eastern Greece (Pagondas mélange, Evia island) inferred from radiolarian biostratigraphy and the geochemistry of associated extrusive rocks. Geol. Mag. 138 (3), 2001. P. 345-363.

Dawson, B.J.M., Bennett, G.L., Belitz, K., (2008). Ground-water quality data in the Southern Sacramento Valley, California, 2005 – results from the California GAMA program. US Geol. Surv. Data Ser. 285.

Eary E. and Rai Batelle D., (1987). Kinetics of Chromium(III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide.Environ. Sci. Technol. 1987, 27, 1187-1193.

Eary L. and Rai D., (1991). Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions. Soil Sci. Soc. Am. J. , 55, 676-683.

Economou-Eliopoulos M., Megremi I., Atsarou C., Theodoratou C. and Vasilatos Ch. (2013). Spatial Evolution of The Chromium Contamination in Soils from the Assopos to Thiva Basin and C. Evia (Greece) and Potential Source(s):Anthropogenic versus Natural Processes, Geosciences 2013, 3, 140-158.

Economou-Eliopoulos M., Frei R., Atsarou C., (2014). Application of Chromium Stable Isotopes to the Evalutation of Cr(VI) Contamination in Groundwater and Rock Leachates from C. Euboea and the Assopos Basin, Catena 122, 216-228.

Fantoni D., Brozzo G., Canepa M., Cipolli F., Marini L., Ottonello G., Zuccolini M., (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolithic rocks. Environ.Geology. 42, 871-882.

Fendorf S., (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma 67. p. 55-71.

Guernet C., (1975). Sur l'existence en Bubee moyenne dune nappe constitue principalement de roches vertes et de leur couverture mesozoique. Ann. SOC. Gdol. Du Nord XCV, 59-66.

Hossner L.R., Loeppert R.H., Newton R.J., Szaniszlo P.J., Moses Attrep. Jr., (1998). Literature review: phytoaccumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems. Amarillo National Resource Center for Plutonium. Report ANRCP-May 1998.

Jacobs J. and Testa M., (2004-5). Overview of Chromium(VI) in the Environment Background and History. In Chromium(VI) Handbook. Jacobs J., Guertin J. and Avakian C. Eds. CRC Press.

Kabata-Pendias A., Pendias H., (2001). Trace elements in soils and plants. 3rd Ed. CRC Press. Boca Raton FL.

Katsikatsos G., Migiros G., Triantafyllies M., and Mettos A., (1986). Geological structures of internal Hellenides (E. Thessaly –SW, Macedonian- Euboea- Attica-Nothern Cyclades and Lesbos) Geol. Geophys. Revs. [G.M.E Spec. Issue, 191-212].

Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., and Mabuni, C., (1999). A critical assessment of chromium in the environment, *in Critical Reviews, Environmental Science and Technology*, vol. 29, pp. 1–46.

Leita L., Margon A., Pastrello A., Arc on I., Contin M., Mosetti D. (2009). Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. Environmental Pollution 157, 1862-1866.

Liu, J., Duan, C.-Q., Zhu, Y.-N., Zhang, X.-H., Wang, C.-X., (2007). Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. Environ. Geol. 52, 1601–1606.

Mertz W., (1974). Chromium as a dietary essential for man. Trace Elements Metabolism (Edited by Hoekstra W.G., Suttie J.W., Ganther K. E. and Mertz W.) Vol. 2, p. 185-198. University Park Press, Baltimore.

Mills C., Morrison J., Goldhaber M., Ellefsen K., (2011) Chromium(VI) generation in vadose zone soils and alluvial sediments of the southwestern Sacramento Valley, California: A potential source of geogenic Cr(VI) to groundwater, USGS, Applied Geochemistry 26, p. 1488-1501.

Motzer E. William, (2005). Chemistry, Geochemistry and Geology of Chromium and Chromium Compounds. In Chromium(VI) Handbook. Jacobs J., Guertin J. and Avakian C. Eds. CRC Press.

Oze C., (2003). Chromium geochemistry of serpentines and serpentinites and serpentine soils. PhD thesis in Stanford University. August 2003.

Oze C., Bird D., Fendorf S., (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115, 6544-6549 PNAS, April 17, 2007, vol.104 no. 16.

Palmer C.D. & P.R. Wittbrodt, (1991). Processes Affecting the Remediation of Chromium Contaminated Sites. Environmental Health Perspectives. Vol. 92. 25-40.

Papanikolaou D., (1989a). Are the Medial Crystalline Massifs of the Eastern Mediterranean drifted Godwanan fragments? Geol. Soc. Greece, Spec. Publ., 1, 63-90.

Papanikolaou D., (1997). The tectonostratigraphic terranes of the Hellenides. Ann. Geol. Soc. Hellen., 37, 495-514.

Papanikolaou D., (2009). Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane paleogeography in the Hellenides. Lithos 108 (2009), 262-280.

Papanikolaou D., et al., (2004). Transect VII. The Transmed Atlas, Cavazza at al. (Eds.). Springer.

Rai D., Eary LE and Zachara LM, (1989). Environmental chemistry of chromium, Environmental Science and Technology, 86, p. 15-23.

Richard, F.C. and Bourg, A.C.M., (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Wat. Res.*, vol. 25, pp. 807–816.

Robertson A.H.F, (1990). Late cretaceous oceanic crust and Early Tertiary foreland basin development, Euboea, Eastern Greece. Terra Nova 2, 333-339.

Robertson A.H.F, (1991). Origin and emplacement of an inferred late Jurassic subduction-accretion complex, Euboea, Eastern Greece. Geol. Mag. 128(1). p. 27-41.

Schroeder, D.C. and Lee, G.F., (1975). Potential transformation of chromium in natural waters, *Water Air Soil Pollut.*, vol. 4, pp. 355–365.

Shroeder D., Fred L., (1975). Potential transformation of Chromium in natural waters. Water, air and soil pollution, 4, p. 355-365.

Stanin F. and Pirnie M., (2004). The Transport and Fate of Chromium(VI) in the Environment. CRC Press, L 1608_C05, p. 161-212.

Stanin T. Frederick, (2005). The Transport and Fate of Chromium(VI) in the Environment. In Chromium(VI) Handbook. Jacobs J., Guertin J. and Avakian C. Eds. CRC Press.

Testa M. Stephen, (2005). Sources of chromium contamination in Soil and Groundwater. In Chromium(VI) Handbook. Jacobs J., Guertin J. and Avakian C. Eds. CRC Press.

Tsadilas, C.D., Karaivazoglou, N.A., Tsotsolis, N.C., Stamatiadis, S., Samaras, V., (2005). Cadmium uptake by tobacco as affected by liming, N form, and year of cultivation. Environ. Pollut. 134, 239–246.

Valeton I., Biermann M., Reche R., and Rosenberg F., (1987). Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks. Ore Geology Reviews, 2, 359-404.

Vasilatos Ch., Megremi I., and Economou-Eliopoulos M., (2010). Geochemical characteristics of natural waters contaminated by hexavalent chromium, in eastern Sterea Hellas. Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, Greece, Special Volume 99, p. 347-353.

Παράρτημα I

Sample Summary Report

Sample ID	M1	
Sample Date		
Station	Psachna plain	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca	
Temperature (°C)	19,30	
pH	7,27	
Conductivity	800,00	uS/cm
Sum of Anions	7,01	meq/L
Sum of Cations	8,83	meq/L
Balance	11,50	%
Total dissolved solids	554,90	mg/L
Total hardness	389,01	mg/l CaCO3
Alkalinity	222,14	mg/l CaCO3
SAR	0,44415	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	20,13	0,88	0,88
K	6,07	0,155	0,155
Ca	77,72	1,94	3,88
Mg	47,33	1,95	3,89
Cl	36,48	1,03	1,03
SO4	30,77	0,32	0,64
NO3	55,84	0,90	0,90
HCO3	270,84	4,44	4,44

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,64	1,00	0.319	0.194
Ca/SO4	2,53	6,05	0.152	0.364
Na/Cl	0,55	0,85	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M2	
Sample Date		
Station	Psachna plain	
Location		
Geology		
Watertype	Ca-Mg-NO3	
Temperature (°C)	18,20	
pH	7,31	
Conductivity	887,00	uS/cm
Sum of Anions	9,00	meq/L
Sum of Cations	10,19	meq/L
Balance	6,18	%
Total dissolved solids	692,39	mg/L
Total hardness	454,63	mg/l CaCO3
Alkalinity	283,18	mg/l CaCO3
SAR	0,48391	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	23,71	1,03	1,03
K	1,10	0,028	0,028
Ca	91,25	2,28	4,55
Mg	55,06	2,27	4,53
Cl	39,71	1,12	1,12
SO4	39,72	0,41	0,83
NO3	86,45	1,39	1,39
HCO3	345,26	5,66	5,66

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,66	1,01	0.319	0.194
Ca/SO4	2,30	5,50	0.152	0.364
Na/Cl	0,60	0,92	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M3	
Sample Date		
Station	Psachna plain	
Location		
Geology		
Watertype	Ca-Mg-Na-Cl	
Temperature (°C)	18,30	
pH	7,01	
Conductivity	948,00	uS/cm
Sum of Anions	6,55	meq/L
Sum of Cations	10,70	meq/L
Balance	24,04	%
Total dissolved solids	558,97	mg/L
Total hardness	454,21	mg/l CaCO3
Alkalinity	173,11	mg/l CaCO3
SAR	0,71772	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	35,15	1,53	1,53
K	2,29	0,059	0,059
Ca	129,85	3,24	6,48
Mg	31,55	1,30	2,60
Cl	57,27	1,62	1,62
SO4	30,99	0,32	0,65
NO3	51,45	0,83	0,83
HCO3	211,06	3,46	3,46

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	4,12	2,50	0.319	0.194
Ca/SO4	4,19	10,04	0.152	0.364
Na/Cl	0,61	0,95	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M4	
Sample Date		
Station	Psachna plain	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-NO3-Cl	
Temperature (°C)	18,40	
pH	7,27	
Conductivity	1265,00	uS/cm
Sum of Anions	12,84	meq/L
Sum of Cations	14,57	meq/L
Balance	6,30	%
Total dissolved solids	957,51	mg/L
Total hardness	639,63	mg/l CaCO3
Alkalinity	291,18	mg/l CaCO3
SAR	0,66572	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	38,69	1,68	1,68
K	2,82	0,072	0,072
Ca	115,68	2,89	5,77
Mg	85,17	3,50	7,01
Cl	79,02	2,23	2,23
SO4	87,84	0,92	1,83
NO3	183,83	2,97	2,97
HCO3	355,02	5,82	5,82

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,36	0,82	0.319	0.194
Ca/SO4	1,32	3,15	0.152	0.364
Na/Cl	0,49	0,76	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M5	
Sample Date		
Station	Psachna plain	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-Na-Cl	
Temperature (°C)	18,80	
pH	7,44	
Conductivity	981,00	uS/cm
Sum of Anions	9,57	meq/L
Sum of Cations	10,49	meq/L
Balance	4,62	%
Total dissolved solids	659,95	mg/L
Total hardness	434,55	mg/l CaCO3
Alkalinity	231,14	mg/l CaCO3
SAR	0,80455	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	38,54	1,68	1,68
K	4,25	0,109	0,109
Ca	67,66	1,69	3,38
Mg	64,49	2,65	5,31
Cl	145,20	4,10	4,10
SO4	15,98	0,17	0,33
NO3	32,25	0,52	0,52
HCO3	281,82	4,62	4,62

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,05	0,64	0.319	0.194
Ca/SO4	4,23	10,14	0.152	0.364
Na/Cl	0,27	0,41	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M6	
Sample Date		
Station	Kastella	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-SO4-Cl	
Temperature (°C)	19,30	
pH	7,15	
Conductivity	1522,00	uS/cm
Sum of Anions	15,62	meq/L
Sum of Cations	17,89	meq/L
Balance	6,78	%
Total dissolved solids	1108,40	mg/L
Total hardness	780,34	mg/l CaCO3
Alkalinity	301,19	mg/l CaCO3
SAR	0,80057	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	51,39	2,24	2,24
K	1,73	0,044	0,044
Ca	114,24	2,85	5,70
Mg	120,21	4,95	9,89
Cl	110,79	3,13	3,13
SO4	228,00	2,38	4,75
NO3	106,98	1,73	1,73
HCO3	367,22	6,02	6,02

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	0,95	0,58	0.319	0.194
Ca/SO4	0,50	1,20	0.152	0.364
Na/Cl	0,46	0,72	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M7	
Sample Date		
Station	Kastella	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-SO4-Cl	
Temperature (°C)	18,60	
pH	7,39	
Conductivity	1739,00	uS/cm
Sum of Anions	18,80	meq/L
Sum of Cations	20,90	meq/L
Balance	5,29	%
Total dissolved solids	1299,55	mg/L
Total hardness	913,58	mg/l CaCO3
Alkalinity	267,15	mg/l CaCO3
SAR	0,85392	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	59,31	2,58	2,58
K	1,48	0,038	0,038
Ca	132,09	3,30	6,59
Mg	141,74	5,83	11,66
Cl	159,25	4,49	4,49
SO4	294,05	3,06	6,13
NO3	176,23	2,84	2,84
HCO3	325,72	5,34	5,34

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	0,93	0,57	0.319	0.194
Ca/SO4	0,45	1,08	0.152	0.364
Na/Cl	0,37	0,57	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M8	
Sample Date		
Station	Kastella	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-NO3-Cl-SO4	
Temperature (°C)	18,90	
pH	7,23	
Conductivity	2370,00	uS/cm
Sum of Anions	23,12	meq/L
Sum of Cations	26,89	meq/L
Balance	7,54	%
Total dissolved solids	1662,26	mg/L
Total hardness	1135,73	mg/l CaCO3
Alkalinity	230,14	mg/l CaCO3
SAR	1,1944	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	92,50	4,02	4,02
K	5,28	0,135	0,135
Ca	197,58	4,93	9,86
Mg	155,97	6,42	12,83
Cl	199,72	5,63	5,63
SO4	268,58	2,80	5,60
NO3	452,12	7,29	7,29
HCO3	280,60	4,60	4,60

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,27	0,77	0.319	0.194
Ca/SO4	0,74	1,76	0.152	0.364
Na/Cl	0,46	0,71	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M9	
Sample Date		
Station	Politika	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-Na-Cl-SO4	
Temperature (°C)	19,20	
pH	7,02	
Conductivity	1204,00	uS/cm
Sum of Anions	11,72	meq/L
Sum of Cations	14,09	meq/L
Balance	9,17	%
Total dissolved solids	856,57	mg/L
Total hardness	591,98	mg/l CaCO3
Alkalinity	290,18	mg/l CaCO3
SAR	0,89876	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	50,25	2,19	2,19
K	1,57	0,040	0,040
Ca	112,41	2,80	5,61
Mg	75,58	3,11	6,22
Cl	112,25	3,17	3,17
SO4	96,72	1,01	2,02
NO3	46,00	0,74	0,74
HCO3	353,80	5,80	5,80

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	1,49	0,90	0.319	0.194
Ca/SO4	1,16	2,78	0.152	0.364
Na/Cl	0,45	0,69	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M10	
Sample Date		
Station	Politika	
Location		
Geology		
Watertype	Ca-Mg-Na-Cl	
Temperature (°C)	19,40	
pH	7,04	
Conductivity	910,00	uS/cm
Sum of Anions	8,36	meq/L
Sum of Cations	9,91	meq/L
Balance	8,49	%
Total dissolved solids	632,18	mg/L
Total hardness	388,08	mg/l CaCO3
Alkalinity	244,15	mg/l CaCO3
SAR	1,0416	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	47,15	2,05	2,05
K	2,43	0,062	0,062
Ca	105,53	2,63	5,27
Mg	30,24	1,24	2,49
Cl	93,46	2,64	2,64
SO4	20,17	0,21	0,42
NO3	26,09	0,42	0,42
HCO3	297,68	4,88	4,88

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	3,49	2,12	0.319	0.194
Ca/SO4	5,23	12,53	0.152	0.364
Na/Cl	0,50	0,78	0.556	0.858
Cl/Br			287	648

Sample Summary Report

Sample ID	M11	
Sample Date		
Station	Ag.Triada	
Location		
Geology		
Watertype	Mg-Ca-NO3	
Temperature (°C)	19,30	
pH	7,19	
Conductivity	1529,00	uS/cm
Sum of Anions	14,42	meq/L
Sum of Cations	17,39	meq/L
Balance	9,33	%
Total dissolved solids	1093,63	mg/L
Total hardness	791,09	mg/l CaCO3
Alkalinity	254,16	mg/l CaCO3
SAR	0,53239	

Major ion composition	mg/l	mmol/l	meq/l
Na	34,41	1,50	1,50
K	2,35	0,060	0,060
Ca	113,07	2,82	5,64
Mg	123,53	5,08	10,16
Cl	72,18	2,04	2,04
SO4	86,12	0,90	1,79
NO3	341,64	5,51	5,51
HCO3	309,88	5,08	5,08

Ratios			Comparison to Seawater	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Ca/Mg	0,92	0,56	0.319	0.194
Ca/SO4	1,31	3,14	0.152	0.364
Na/Cl	0,48	0,74	0.556	0.858
Cl/Br			287	648