



ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ:
«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ - ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΟ ΡΕΜΑ ΑΣΠΡΟΛΑΚΚΑ
ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΚΟΥΡΙΩΝ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Παναγιώτης Γ. Παπαζώτος

Γεωλόγος Ε.Κ.Π.Α

Αριθμός μητρώου: 21430

Επιβλέπουσα: Α. Αργυράκη,

Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018

ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ:

«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ - ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΟ ΡΕΜΑ ΑΣΠΡΟΛΑΚΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ
ΣΚΟΥΡΙΩΝ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ**

Παναγιώτης Γ. Παπαζώτος

Γεωλόγος Ε.Κ.Π.Α

Αριθμός μητρώου: 21430

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α

Στέφανος Κίλιας, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α

Ανδρέας Καλλιώρας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018

Ευχαριστίες

Με την περάτωση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας και ταυτόχρονα ενός σημαντικού κύκλου στην εκπαίδευση μου, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που στάθηκαν αρωγοί στην προσπάθειά μου και χωρίς την πολύτιμή βοήθειά τους, θα ήταν ανέφικτη η ολοκλήρωσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ και επιβλέπουσα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντας μου αυτό το εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα, τις συμβουλές και την καθοδήγηση που μου έδωσε για την ολοκλήρωσή της.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Στέφανο Κίλια, Καθηγητή ΕΚΠΑ και τον Δρ. Ανδρέα Καλλιώρα για την συνεπίβλεψη του θέματος, τα σχόλια και τις παρατηρήσεις τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Εμμανουήλ Δάφτση από το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της Ελληνικός Χρυσός και την Δρ Έμμου Γαζέα, Διευθύντρια τμήματος περιβάλλοντος για τα δεδομένα που παραχωρήθηκαν από την εταιρεία.

Σημαντική ήταν η συμβολή του Κου Ανέστη Σαραντίδη, γεωλόγου ΕΚΠΑ που πραγματοποίησε τη συλλογή των των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων από το ρέμα του Ασπρόλακκα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή για την συμβολή του στην παρούσα εργασία.

Θα ήθελα ακόμη να αναφερθώ και στον άνθρωπο που μου στάθηκε σε κάθε δυσκολία, ήταν δίπλα μου βοηθώντας με ψυχικά και ουσιαστικά, τη σύντροφό μου και συνάδελφο Ηλιάνα Πολυχρόνη, γεωλόγο ΕΚΠΑ για τη βοήθειά της στη συγγραφή της παρούσας εργασίας αλλά και την συνολική της υποστήριξη, σε κάθε πτυχή της ζωής μου.

Τέλος, ένα ευχαριστώ, στους γονείς μου, για όλα όσα μου προσέφεραν, στους οποίους οφείλω ο,τι είμαι σήμερα και θα ήθελα πολύ -αν βρίσκονταν μαζί μου- να είναι περήφανοι για μένα.

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Γ. ΠΑΠΑΖΩΤΟΣ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018

Περίληψη

Η περιοχή μελέτης, βρίσκεται στο ΒΑ μέρος της Χαλκιδικής, γεωλογικά περιλαμβάνει δυο λιθοστρωματικές τεκτονικές ενότητες, την υποκείμενη ενότητα Κερδυλίων και την υπερκείμενη ενότητα Βερτίσκου, που διαχωρίζονται από το ρήγμα του Στρατωνίου. Η περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής παρουσιάζει σημαντικό κοιτασματολογικό ενδιαφέρον εξαιτίας των κοιτασμάτων θειούχων βασικών και πολύτιμων μετάλλων, των κοιτασμάτων μαγγανίου και των εμφανίσεων μεταλλικών ορυκτών. Στην περιοχή μελέτης υπάρχει το σημαντικότερο κοίτασμα της Ελλάδας αλλά και ένα από τα σημαντικότερα σε παγκόσμια κλίμακα, το πορφυρικό Cu – Au στις Σκουριές το οποίο αναπτύσσεται σε μετασυγκρουσιακό περιβάλλον οπισθοτόξου. Υδρολογικά, η περιοχή ανήκει στην λεκάνη του Ασπρόλακκα και καλύπτει σχεδόν όλη την περιοχή Σκουριών και μέρος της περιοχής Στρατωνίου, έχοντας έκταση 91,7 km² και εξαιτίας των ιδιαίτερων γεωλογικών συνθηκών είναι προφανές ότι επηρεάζεται η υδροχημεία των επιφανειακών υδάτων από την ορυκτολογία, γεωχημεία και τις υφιστάμενες περιβαλλοντικές πιέσεις. Το έργο των Σκουριών προέβλεπε την απόθεση των αποβλήτων επεξεργασίας του μεταλλεύματος να αποτίθενται σε δύο χώρους απόθεσης, σε θέσεις εντός της λεκάνης απορροής (ρέματα Καρατζάς Λάκκος και Λοτσάνικος).

Ο Σκοπός της παρούσας διπλωματική εργασίας είναι η αποτύπωση και η μοντελοποίηση της υδρογεωχημικής κατάστασης του ρέματος του Ασπρόλακκα και των παρακείμενων ρεμάτων που εκβάλουν σε αυτόν. Εξετάστηκαν οι διεργασίες που καθορίζουν και περιγράφουν ικανοποιητικά τις υδροχημικές συνθήκες της περιοχής μελέτης, σύμφωνα με πιθανά σενάρια που στηρίζονται σε δεδομένα πεδίου που συλλέχθηκαν πριν από την έναρξη του μεταλλευτικού έργου των Σκουριών ανάντι της εξεταζόμενης περιοχής και συνδιαστικά με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές/γεωλογικές συνθήκες και τις αναμενόμενες μεταβολές λόγω της ανάπτυξης του έργου.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την περίοδο του Οκτωβρίου 2012 συλλέχθηκαν 14 δείγματα επιφανειακών υδάτων από διάφορες θέσεις κατά μήκος του ρέματος Ασπρόλακκα. Στην ύπαιθρο προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, θερμοκρασίας (T), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (CND), συνολικών διαλελυμένων στερεών (TDS), ενώ στο εργαστήριο οι συγκεντρώσεις κύριων ιόντων και ιχνοστοιχείων, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES), οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων (SO₄) προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά, ενώ η αλκαλικότητα (HCO₃) μέσω τιτλοδότησης. Η γεωχημική μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού PHREEQC μέσω της θερμοδυναμικής βάσης

δεδομένων MINTEQA. Τρία διαφορετικά σενάρια εξετάστηκαν που προσομοιάζουν τις περιπτώσεις των υφιστάμενων συνθηκών (σενάριο Α), της ανάμειξης βρόχινου νερού σε διάφορες αναλογίες (σενάριο Β) και της εξάτμισης νερού (σενάριο Γ). Επιπλέον, εξετάστηκε αν γεωχημική μοντελοποίηση μπορεί να προσομοιώσει ικανοποιητικά την υδροχημεία του ρέματος Ασπρόλακκα και μέσω του εργαλείου της αντίστροφης γεωχημικής μοντελοποίησης αν μπορούν να υπάρξουν ικανοποιητικά μοντέλα που να εξηγούν την υδροχημεία του Ασπρόλακκα σύμφωνα με τις ορυκτές φάσεις που συμμετέχουν στο υδρολογικό σύστημα.

Από τα εξετασθέντα κύρια ιόντα και ιχνοστοιχεία, οι τιμές Pb παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς παρουσιάζονται αυξημένες (έως 172,1 $\mu\text{g/l}$) συγκριτικά με τις ενδεικτικές τιμές της ΚΥΑ 1811/2011 (10 $\mu\text{g/l}$) και της Νέας Ολλανδικής λίστας (75 $\mu\text{g/l}$). Σύμφωνα με την ειδογένεση που πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού PHREEQC, στις φυσικοχημικές συνθήκες (pH-Eh) των συλλεχθέντων επιφανειακών υδάτων επικρατούν τα περισσότερα κύρια ιόντα και ιχνοστοιχεία σε μορφή ιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , Li, Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}). Μόνο στον Pb φαίνεται πως επικρατούν οι ανθρακικές του φάσεις.

Στο σενάριο Α, βρέθηκε ότι οι ορυκτές φάσεις που βρίσκονται σε χημική ισορροπία έως υπερκορεσμένες στα μετρηθέντα υδατικά δείγματα είναι ως επί το πλείστον ανθρακικές (αραγονίτης, ασβεσίτης, δολομίτης, κερουσίτης, υδροκερουσίτης, μαγνησίτης, ροδοχρωσίτης), μερικές θεικές φάσεις (βαρίτης, γύψος) και υδροξείδια Pb. Στο σενάριο Β, παρατηρήθηκε η τάση μείωσης των δεικτών κορεσμού σε σύγκριση με το σενάριο Α, με αποτέλεσμα οι διεργασίες διάλυσης των ορυκτών γίνονται εντονότερες. Στο σενάριο Γ ευνοείται η καθίζηση ορυκτών φάσεων όπως ο αγκλεσίτης, ανυδρίτης, αραγονίτης, βαρίτης, ασβεσίτης, κερουσίτης, δολομίτης, γύψος, χουντίτης, υδροκερουσίτης, υδρομαγνησίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης.

Σύμφωνα με την επεξεργασία δεδομένων προέκυψε ότι το μοντέλο προσομοιάζει καλά την υδροχημεία του ρέματος και η αντίστροφη γεωχημική μοντελοποίηση έδωσε 3 διαφορετικές ικανοποιητικές προσομοιώσεις που θα μπορούσαν να εξηγήσουν την υδροχημεία του ρέματος.

Λέξεις-Κλειδιά: Υδροχημεία, Επιφανειακά ύδατα, Σκουριές, Γεωχημική μοντελοποίηση, Ιχνοστοιχεία

Abstract

The study area, located in the NE part of Chalkidiki peninsula, geologically includes two different lithological units; the underlying unit of Kerdilia and the overlying unit of Vertiskos, separated from each other by the Stratoni fault. The area of NE Chalkidiki is of great interest due to the deposits of precious and base metals, manganese deposits and the occurrences of metallic minerals. The study area consists of the most significant deposit in Greece, in fact one of the most important ones on a global scale, the Cu-Au deposit of Skouries which is emplaced in post-collisional back arc setting. Hydrologically, the area belongs to the Asprolakkas basin and covers almost the entire area of Skouries and a part of Stratoni, stretching in a total area of 91.7 km² and due to the particular geological conditions, it is obvious that the hydrochemistry of the surface waters is affected by mineralogy, geochemistry and existing environmental pressures. The mining project of Skouries stipulated that the deposition of the ore processing waste is carried out in two different sites within the basin (in Karatzas Lakkos and Lotsanikos).

The aim of this master thesis is the characterization and modeling of the hydrochemical status of the Asprolakkas watershed (AW) and the adjacent streams that flow into it. The processes , that defined and described the hydrochemical conditions of the study area, were examined according to possible scenarios based on field data collected upstream of the area prior to the start of the Skouries mining project and in combination with the prevailing environmental / geological conditions and the expected changes due to the development of the project.

More specifically, in October 2012, fourteen (14) surface water samples were collected from various locations along the AW. The physicochemical parameters of pH, temperature (T), electrical conductivity (CND) and total dissolved solids (TDS) were determined in situ, while the concentrations of major ions and trace elements were determined in the laboratory by atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The concentrations of the sulfate ions (SO₄) were determined gravimetrically, while alkalinity (HCO₃) was determined by titration. Geochemical modeling was performed using the PHREEQC software via the MINTEQ thermodynamic database. Three different scenarios, simulating the existing conditions (scenario A), the mixing of rainwater in various proportions (scenario B) and the water evaporation (scenario C) were examined. In addition, we examined whether the hydrochemistry of the AW can be simulated satisfactorily by the geochemical modeling and if there can be satisfactory models to explain the

hydrochemistry of AW according to the mineral phases involved in the hydrological system, using the tool of inverse geochemical modeling.

From the major ions and trace elements determined in this study, Pb concentrations are the most interesting ones as they are increased (up to 172.1 µg/l) compared to the limit of KYA 1811/2011 (10 µg/l) and the intervention value of the New Dutch List (75 µg /l). According to the speciation in the physicochemical conditions (pH-Eh) prevailing in the study area ,calculated using the PHREEQC software, the dominant species of major ions and trace elements are ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ba^{+2} , Li, Mn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2}). Only Pb appears to be dominated by the carbonate phases.

In scenario A, it was reported that the mineral phases that are in chemical equilibrium up to oversaturated, in the measured aqueous samples, consist mostly of carbonates (aragonite, calcite, dolomite, cerussite, hydrocerussite, magnesite, rhodochrosite), some sulfate mineral phases (barite, gypsum) and Pb hydroxides. In scenario B, the tendency of saturation indices to decrease was observed compared to scenario A, resulting in the intensive processes of mineral dissolution. Scenario C favors the precipitation of mineral phases such as anglesite, anhydrite, aragonite, barite, calcite, cerussite, dolomite, gypsum, huntite, hydrocerussite, hydromagnesite, magnesite and rhodochrosite.

According to the data processing, it was revealed that the model simulates the hydrochemistry of the watershed adequately, while the inverse geochemical modeling produced 3 different satisfactory simulations that could explain the hydrochemistry of the watershed.

Keywords: Hydrochemistry, Surface waters, Skouries, Geochemical modeling, Trace elements

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Abstract	6
Περιεχόμενα	8
1. Εισαγωγή	11
1.1 Σκοπιμότητα και σκοπός της έρευνας	11
1.2 Νερά μεταλλείων - Η περίπτωση της όξινης απορροής μεταλλείων	14
2. Περιοχή μελέτης	17
2.1 Γεωγραφική θέση	17
2.2 Γεωλογία	18
2.2.1 Γενικά	18
2.2.2 Ενότητα Κερδυλίων	20
2.2.3 Ενότητα Βερτίσκου	22
2.3 Κοιτασματολογία	23
2.4 Μεταλλευτικό έργο Σκουριών και σχεδιασμός επεμβάσεων στην υδρολογία της περιοχής	25
2.5 Κλίμα	29
3. Αρχές γεωχημικής μοντελοποίησης	34
3.1 Γεωχημικά μοντέλα	34
3.2 Εισαγωγή στο PHREEQC	35
3.2.1 Γενικά	35
3.2.2 Μοντελοποιημένη Ειδογένεση (speciation) και υπολογισμοί ισορροπίας με το PHREEQC	37
3.2.3 Νόμος δράσης των μαζών	37
3.2.4 Ενεργότητα	38
3.2.5 Ιοντική ισχύς	39
3.2.6 Θεωρία των ιόντων διάσπασης	39
3.2.7 Διάλυση και καταβύθιση	40
3.2.8 Γινόμενο διαλυτότητας	40

3.2.9 Δείκτες κορεσμού	41
3.2.10 Ιοντοανταλλακτική μοντελοποίηση	42
3.2.11 Μοντελοποίηση διεργασιών μεταφοράς	43
4. Μεθοδολογία.....	46
4.1 Δειγματοληψία	46
4.2 Χημικές αναλύσεις.....	48
4.3 Επεξεργασία δεδομένων	49
4.4 Μοντελοποίηση	50
5. Αποτελέσματα	55
5.1 Γενικά	55
5.2 Περιγραφικά στατιστικά	55
5.3 Συντελεστές συσχέτισης	79
5.4 Υδροχημική τομή	81
5.5 Διαδικτυακή βάση προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης.....	86
5.6 Υδροχημική μοντελοποίηση	89
5.6.1 ΣΕΝΑΡΙΟ Α - Δείκτες κορεσμού	89
5.6.2 Μοντελοποιημένη Ειδογένεση (Speciation) με βάση θερμοδυναμικά δεδομένα	90
5.6.2.1 Ασβέστιο.....	91
5.6.2.2 Μαγνήσιο	92
5.6.2.3 Κάλιο	94
5.6.2.4 Νάτριο	95
5.6.2.5 Άνθρακας.....	96
5.6.2.6 Θειικά ιόντα	98
5.6.2.7 Βάριο	100
5.6.2.8 Μόλυβδος	101
5.6.2.9 Κάδμιο	103
5.6.2.10 Κοβάλτιο.....	104
5.6.2.11 Λίθιο	107
5.6.2.12 Μαγγάνιο	108
5.6.3 ΣΕΝΑΡΙΟ Β - Μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού	109
5.6.3.1 Ποσοστό 50-50	110

5.6.3.2 Ποσοστό 80-20	111
5.6.4 ΣΕΝΑΡΙΟ Γ - Μοντελοποίηση της διεργασίας εξάτμισης	114
5.6.5 Μοντέλο ανάμιξης ρεμάτων	116
5.6.6 Αντίστροφη γεωχημική μοντελοποίηση	119
5.7 Σύνοψη και συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	121
6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	138
Βιβλιογραφία	141
Παράρτημα.....	149

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπιμότητα και σκοπός της έρευνας

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης νερού είναι πολύ σημαντικό για τον κύκλο ζωής ενός μεταλλείου. Ο προγραμματισμός και οι ενέργειες διαχείρισης των υδάτων πρέπει να έχουν ξεκινήσει στις πρώτες φάσεις υλοποίησης και σχεδιασμού των μεταλλείων. Το σύστημα διαχείρισης νερών των μεταλλείων περιλαμβάνει τη μοντελοποίηση του ισοζυγίου ύδατος και την παρακολούθηση της ποιότητας και της ποσότητας του νερού. Η μείωση των κινδύνων και περιβαλλοντικών επιπτώσεων (π.χ προετοιμασία για ακραίες καταστάσεις και αλλαγές στο υδάτινο ισοζύγιο) προϋποθέτουν σωστό αρχικό σχεδιασμό και συστηματική συλλογή δεδομένων. Έτσι, μέσω αυτών και μέσω διαφόρων σεναρίων επιτυγχάνεται η βελτιστοποίηση για τη μείωση κόστους και αποβλήτων. Επιπλέον, οι καλές περιβαλλοντικές επιδόσεις έχουν άμεσο αντίκτυπο στις ανθρώπινες κοινωνίες καθώς αυξάνουν την κοινωνική αποδοχή.

Το βασικό εργαλείο ελέγχου της ποιότητας των υδάτων είναι οι χημικές αναλύσεις. Η χημική σύσταση των επιφανειακών και υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη σύσταση των πετρωμάτων στα οποία, διακινείται. Καθορίζεται επίσης από τη χρονική διάρκεια της επαφής του νερού με κάθε πέτρωμα, την ταχύτητα της κίνησης κ.λπ. Συνεπώς η χημική σύσταση των υδάτων δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται χωροχρονικά. Δευτερογενώς, η χημική σύσταση επηρεάζεται σε μικρό ή μεγάλο βαθμό από παράγοντες ανθρωπογενούς προέλευσης όπως η ρύπανση από άμεση ή έμμεση απόρριψη ρύπων στο έδαφος, απόβλητα, αγροχημικά προϊόντα κ.λπ.

Μέσω της υδροχημικής έρευνας προσδιορίζεται και η καταλληλότητα των νερών για διάφορες χρήσεις, δεδομένου ότι η ποσοτική επάρκεια των υδατικών πόρων προϋποθέτει και καθορίζεται από την ποιοτική τους κατάσταση. Το δίλημμα των τελευταίων δεκαετιών «περισσότερο νερό χειρότερης ποιότητας ή λιγότερο νερό καλύτερης ποιότητας» αποτελεί απόδειξη ότι η ποιότητα είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας με την ποσότητα του νερού. Για το λόγο αυτό, η Ευρωπαϊκή Κοινότητα εξέδωσε την Οδηγία 2000/60/ΕΚ. Όπως χαρακτηριστικά τονίζεται στην Οδηγία αυτή, «το ύδωρ δεν είναι εμπορικό προϊόν, όπως όλα τα άλλα, αλλά αποτελεί κληρονομιά που πρέπει να προστατεύεται και να τυγχάνει της κατάλληλης μεταχείρισης». Οι διατάξεις και κανόνες που προβλέπονται στην παραπάνω οδηγία αντιμετωπίζουν τους υδατικούς πόρους με την περιβαλλοντική τους διάσταση και δίνεται έμφαση όχι μόνο στην προστασία τους, αλλά και στην πρόληψη της ρύπανσης και εστην αποκατάσταση των ρυπασμένων επιφανειακών και υπόγειων νερών.

Η εξόρυξη σχεδόν πάντα επιδρά στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον και τα αποτελέσματά της μπορεί να εκδηλωθούν μέσω του κύκλου ζωής των μεταλλείων. Η επίδραση σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι επωφελής, ενώ σε άλλες όχι. Για παράδειγμα, ορισμένα νερά μεταλλείων είναι αρκετά καλής ποιότητας ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για δημόσια χρήση. Από την άλλη πλευρά, συχνά έχουν περιγραφεί επιπτώσεις, όπως η υπεράντληση των υδάτινων πόρων ή η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από μεταλλεία και απόβλητα (Banks et al., 1996; Younger and Wolkersdorfer, 2004). Χαρακτηριστικά παραδείγματα περιβαλλοντικών καταστροφών που σχετίζονται με μεταλλευτική δραστηριότητα είναι η διαρροή Cn στο Δούναβη από τα μεταλλεία Au της Aurul S. A. στο Baia Mare της Ρουμανίας, η διαρροή Cn από το μεταλλείο Au Kisladağ της Τουρκίας, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Ni και U στα νερά του μεταλλείου Talvinaara της Φινλανδίας, οι υψηλές συγκεντρώσεις As στα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα της περιοχής Mangalur της Ινδίας (Wolkersdorfer and Howell, 2004).

Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της Χαλκιδικής και ειδικά η εξόρυξη του πορφυρικού κοιτάσματος Cu-Au των Σκουριών – το οποίο θα αναλυθεί γεωλογικά και κοιτασματολογικά σε επόμενο κεφάλαιο – μπορεί να προκαλέσει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα εάν δεν υπάρξει επαρκής πρόληψη και διαρκής παρακολούθηση των περιβαλλοντικών παραμέτρων πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας των εξορυκτικών εργασιών. Μεγάλο μέρος της κοινής γνώμης έχει εκφράσει έντονα τον προβληματισμό του για της συνέπειες του Έργου των Σκουριών, στο βαθμό όπου αρκετά χρόνια μετά την έγκριση της Μελέτης Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Μ.Π.Ε, 2010) από την πολιτεία και την έκδοση των σχετικών αδειών για την πραγματοποίηση της επένδυσης αντιτίθεται στην συνέχιση του έργου. Το κύριο κίνητρο που θέτουν για την αντίδραση τους είναι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής τους από τα προτεινόμενα έργα ενώ θεωρούν ότι τα έργα δεν συνάδουν με την τοπική ανάπτυξη της περιοχής (Βελεγράκης, 2013a, 2013b, 2015a).

Τα τελευταία χρόνια, η περιοχή Χαλκιδικής συγκεντρώνει το επιστημονικό ενδιαφέρον με αρκετές δημοσιεύσεις που πραγματεύονται την γεωχημεία των εδαφών και των ιζημάτων ρεμάτων στις αναπτυσσόμενες μεταλλευτικές περιοχές. Ειδικότερα, διάφοροι ερευνητές, έχουν μελετήσει την κατανομή δυνητικά βλαβερών ιχνοστοιχείων σε εδάφη (Kelepertsis et al., 2006 ; Argyraki et al., 2007 ; Argyraki A., 2014), ιζήματα (Kelepertzis et al., 2010 ; Kelepertzis et al., 2012a), επιφανειακά νερά (Kelepertzis et al., 2011 ; Kelepertzis et al., 2012a, Argyraki and Kelepertzis, 2012), σκόνη σπιτιών (Argyraki A., 2014) καθώς και τη τάση βιοσυσώρευσης των ιχνοστοιχείων σε ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς (π.χ. Kelepertzis

et al., 2012b; Kelepertzis, 2013). Τα ιχνοστοιχεία που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής και εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εδάφη, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες μελέτες, είναι τα: As, Ni, Pb στα ιζήματα As, Cd, Mn Pb, Sb, Zn, ενώ στα επιφανειακά νερά As, Cd, Mn, Ni, Pb, Sb και Zn.

Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία των Kelepertzis et al. (2012), μελετώνται τα υδροχημικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων στις λεκάνες απορροής των ρεμάτων της περιοχής. Τα δείγματα επιφανειακών υδάτων του ρέματος Κοκκινόλακκα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} , μέταλλα και μεταλλοειδή, όπως Pb, Zn, Mn, Ni, Cd, As και Sb, εν μέρει ως αποτέλεσμα της διάλυσης στείρων και εν μέρει λόγω της αποσάθρωσης θειούχων μεταλλευμάτων από τα κοιτάσματα των Μαντέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρων. Δείγματα επιφανειακών υδάτων από τη λεκάνη απορροής της Πιάβιτσας έχουν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις στοιχείων, ενώ λίγα δείγματα χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις K^+ , Sb, Pb, Mn και As. Τέλος, το ρέμα Κερασιάς έχει ακόμη χαμηλότερες συγκεντρώσεις κύριων ιόντων συγκριτικά με το ρέμα Πιάβιτσας, ενώ μόνο οι συγκεντρώσεις Pb και As φαίνονται να είναι σχετικά υψηλές εξαιτίας των υπαρχόντων ορυκτολικών φάσεων.

Στο πλαίσιο της περιβαλλοντικής παρακολούθησης, η ίδια η εταιρία «Ελληνικός Χρυσός» δημιούργησε μια διαδικτυακή πλατφόρμα ενημέρωσης και παρακολούθησης περιβαλλοντικών παραμέτρων (Εδάφη, νερά, ατμόσφαιρα, σκόνη, θορυβος και δονήσεις και έλεγχος της βιοποικιλότητας) (environmental.hellas-gold.com). Το νέο σύστημα περιβαλλοντικής παρακολούθησης, δίνει ανά πάσα στιγμή ακριβή στοιχεία για όλες τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, εντός και εκτός των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων. Το ετήσιο κόστος λειτουργίας των σταθμών παρακολούθησης υπερβαίνει τα 2 εκ. ευρώ, περιλαμβάνοντας 320 σημεία περιβαλλοντικού ελέγχου και κόστος εξοπλισμού μεγαλύτερο των 4 εκ. ευρώ. Δεδομένα ποιότητας υδάτων της πλατφόρμας αυτής, χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η εκμετάλλευση του εθνικού ορυκτού πλούτου είναι μεγάλης σημασίας και κρίνεται επιβεβλημένη, πάντα όμως εντός των περιβαλλοντικών ορίων και εξετάζοντας το υπάρχον γεωλογικό/γεωχημικό υπόβαθρο. Ο κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αποτύπωση και η μοντελοποίηση της υδρολογικής και γεωχημικής κατάστασης του ρέματος του Ασπρόλακκα και των παρακείμενων ρεμάτων που εκβάλουν σε αυτόν με βάση δεδομένα που συλλέχθηκαν πριν από την έναρξη του μεταλλευτικού έργου των Σκουριών, ανάντι της εξεταζόμενης περιοχής. Συγκεκριμένα τα δεδομένα της παρούσας εργασίας προέρχονται από

δειγματοληψία επιφανειακού νερού που πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2012 σε 14 θέσεις κατά μήκος του ρέματος του Αρπρόλακκα. Παράλληλα, εξετάστηκαν τα δεδομένα του προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης της εταιρίας «Ελληνικός Χρυσός» που δραστηριοποιείται στην περιοχή, τα οποία είναι διαθέσιμα με ανοιχτή πρόσβαση στο διαδίκτυο (environmental.hellas-gold.com). Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των διεργασιών που περιγράφουν ικανοποιητικά τις υδροχημικές συνθήκες της περιοχής, εξετάζοντας διαφορετικά πιθανά σενάρια που μπορεί να προκύψουν με συνδυασμό των περιβαλλοντικών συνθηκών και των αναμενόμενων μεταβολών λόγω της ανάπτυξης του Έργου των Σκουριών στην περιοχή μελέτης με τη χρήση σύγχρονων γεωχημικών λογισμικών εργαλείων μοντελοποίησης όπως είναι το λογισμικό PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). Η γεωχημική μοντελοποίηση θα μπορεί να βοηθήσει στην εκτίμηση των επιπτώσεων από την μεταλλευτική δραστηριότητα αποτελώντας ένα σπουδαίο εργαλείο για επιστήμονες και μηχανικούς, βοηθώντας αποτελεσματικά στη λήψη αποφάσεων για ανθρωπογενείς παρεμβάσεις που επηρεάζουν το φυσικό περιβάλλον και να βρεθεί ο βέλτιστος τρόπος αντιμετώπισης τους.

1.2 Νερά μεταλλείων – Η περίπτωση της όξινης απορροής μεταλλείων

Το χαρακτηριστικότερο και χειρότερο παράδειγμα κακής ποιότητας νερών μεταλλείων, που σχετίζεται με περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι η όξινη απορροή μεταλλείων, που προέρχεται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Πρόκειται για μια αυτοκαταλυόμενη αντίδραση που είναι πολύ δύσκολο να σταματήσει και σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να συνεχιστεί μέχρι και για χιλιάδες χρόνια.

Η όξινη απορροή μεταλλείων είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων και αποβλήτων, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυαστική δράση νερού και οξυγόνου. Θεωρείται το χειρότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες εξόρυξης άνθρακα, λιγνίτη και πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων (γαληνίτης – PbS, σφαλερίτης – ZnS, αρσеноπυρίτης - FeAsS, σιδηροπυρίτης – FeS₂, χαλκοπυρίτης – CuFeS κ.λπ.) (Κομνίτσας και Ξενίδης, 2001).

Η δημιουργία της όξινης απορροής μεταλλείων είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν (Kontopoulos et al., 1996):

- Παραγωγή θειικού οξέος, εξαιτίας της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών που περιέχονται στα μεταλλεύματα και στα στερεά απόβλητα από τη συνδυαστική δράση οξυγόνου και

νερού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση υπαρχόντων βακτηρίων.

- Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού (δυναμικό εξουδετέρωσης) να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα ενός αποβλήτου ή στείρου εκμετάλλευσης, στα οποία υπερτερούν οι θειούχες ενώσεις.

Κύριες πηγές της όξινης απορροής μεταλλείων, οι οποίες συνήθως παραμένουν ενεργές για πολλές δεκαετίες μετά το πέρας λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων, είναι οι επιφανειακές και υπόγειες μεταλλευτικές δραστηριότητες, οι σωροί υπερκειμένων και στείρων και τα τέλματα εμπλουτισμού. Η όξινη απορροή μεταλλείων χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH (1,5-3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιόντων, με αποτέλεσμα να προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση, σε περίπτωση που έλθει σε επαφή με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή με εδάφη. Οι αντιδράσεις δημιουργίας της όξινης απορροής μεταλλείων είναι αυτοκαταλυόμενες και συνεπώς, όταν αρχίσουν, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν (Κομνίτσας, 2000).

Από τα νερά (επιφανειακά και υπόγεια) και τα εδάφη είναι δυνατόν να προκληθεί σημαντική επιβάρυνση της υγείας ανθρώπων και ζώων δια μέσου διαφόρων οδών έκθεσης στα τοξικά συστατικά, όπως βρώση, αναπνοή και δερματική επαφή ή διαμέσου κατανάλωσης νερών, αγροτικών προϊόντων και κρέατος.

Η εξάλειψη / μείωση των σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκαλούνται από την όξινη απορροή μεταλλείων, μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή κατάλληλων τεχνικών, οι οποίες κυρίως χαρακτηρίζονται ως τεχνικές πρόληψης και ως διορθωτικές τεχνικές επέμβασης. Οι τεχνικές πρόληψης θεωρούνται προτιμότερες, γιατί αποτρέπουν την εμφάνιση του φαινομένου αποκλείοντας την επαφή των θειούχων ορυκτών με το οξυγόνο και το νερό. Οι σημαντικότερες από τις τεχνικές αυτές είναι η εφαρμογή υγρών, στερεών ή οργανικών καλυμμάτων. Οι τεχνικές εγκιβωτισμού των αποβλήτων στοχεύουν στην παρεμπόδιση της μεταφοράς της όξινης απορροής μεταλλείων στο περιβάλλον. Οι διορθωτικές τεχνικές επέμβασης περιλαμβάνουν συλλογή και επεξεργασία της όξινης απορροής μεταλλείων. Διακρίνονται σε ενεργητικές, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως χημική

εξουδετέρωση της όξινης απορροής μεταλλείων σε κατάλληλες μονάδες, και παθητικές, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως καθαρισμό της όξινης απορροής μεταλλείων με κατάλληλη επεξεργασία της σε τεχνητούς υγροτόπους.

Η εξόρυξη μεταλλικών κοιτασμάτων, όπως κοιτάσματα Cu, Pb, Zn, Au, Ni, U, Fe, φωσφορικά μεταλλεύματα, λιγνίτες, και ορυκτή άμμος έχει τη δυνατότητα να εκθέσει θειούχα μεταλλεύματα σε κατάσταση οξείδωσης και παράγουν όξινη απορροή μεταλλείων. Σε αυτές τις περιοχές, το νερό μεταλλείων μπορεί να γίνει όξινο μέσω αντιδράσεων. Κατά συνέπεια, όξινη απορροή μπορεί να σχηματιστεί ως αποτέλεσμα πολυάριθμων διεργασιών όπως α) υπόγειο νερό εισέρχεται σε υπόγειες εργασίες που βρίσκεται πάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα και εξέρχεται μέσω επιφανειακών ανοιγμάτων ή αντλείται στην επιφάνεια, β) το υπόγειο νερό εισέρχεται λάκκους και επιφανειακές ανασκαφές, γ) μετεωρική κατακρήμνιση έρχεται σε επαφή με επιφανειακές εκσκαφές, δ) μετεωρική κατακρήμνιση έρχεται σε επαφή με λιγνίτη και απόθεμα σιδηρομεταλλεύματος και απόβλητα ε) εισροή μετεωρικού νερού σε εγκαταστάσεις διάθεσης υπολειμμάτων, στ) αλληλεπίδραση βροχόπτωσης με την εξόρυξη, την επεξεργασία ορυκτών και τις μεταλλουργικές εργασίες και ζ) ανεξέλεγκτη ή ελεγχόμενη απόρριψη των χρησιμοποιημένων υδάτων που λαμβάνει χώρα από φράγματα αποβλήτων, στοίβες και λίμνες.

2. Περιοχή μελέτης

2.1 Γεωγραφική θέση

Η Χαλκιδική βρίσκεται στη Βόρεια Ελλάδα και είναι περιοχή της Μακεδονίας, που περιλαμβάνει τρεις χερσονήσους, της Κασσάνδρας, της Σιθωνίας και του Άθω. Οι χερσονήσοι έχουν ορεινή μορφολογία με πυκνό δίκτυο στενών κοιλάδων. Ο νομός Χαλκιδικής έχει έκταση 2.918 km² από την οποία το 25% είναι ορεινό ανάγλυφο, το 25% πεδινό και το 50% ημιορεινό. Το ΒΑ και κεντρικό τμήμα της Χαλκιδικής είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος του ορεινό. Το δυτικό τμήμα είναι λοφώδες με ηπιότερο ανάγλυφο από τα προαναφερθέντα. Οι ακτές στην Δ. Χαλκιδική και την χερσόνησο Κασσάνδρας ορθώνονται απόκρημνα με εμφανή την έντονη παράκτια θαλάσσια διάβρωση, ενώ οι ακτές στις χερσονήσους Σιθωνίας και ΒΑ Χαλκιδικής είναι απότομες αποτελούμενες από πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα (Βεράνης, 1994). Η περιοχή μελέτης, βρίσκεται στο ΒΑ μέρος της Χαλκιδικής (εικόνα 1), όπου είναι και το μεταλλευτικό κέντρο της περιοχής με την ονομασία «Μεταλλεία Κασσάνδρας».

Σύμφωνα με στοιχεία της Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας της Ελλάδος (ΕΣΥΕ), οι κύριες χρήσεις γης για το νομό Χαλκιδικής είναι τα δάση σε ποσοστό 47%, η γεωργία σε ποσοστό 31,9% και τα βοσκοτόπια σε ποσοστό 16,1%. Ο πληθυσμός στην απογραφή του 2001 είχε αυξητική τάση κατά 18,49% συγκριτικά με τον πληθυσμό του 1991. Αυτό οφείλεται στην οικονομική ανάπτυξη της περιοχής εξαιτίας των αγροτικών, τουριστικών και μεταλλευτικών δραστηριοτήτων.



Εικόνα 1 –Η θέση της περιοχής μελέτης στο χάρτη της Ελλάδας.

2.2 Γεωλογία

2.2.1 Γενικά

Η Σερβομακεδονική μάζα είναι μια ΒΔ-ΝΑ τεκτονομαγματική ζώνη κάθετη στη διεύθυνση κλεισίματος του Δυτικού μέρους της Τυθής δηλαδή η ΒΑ συγκρουσιακή ζώνη Αφρικής και Ευρώπης (Kockel et al. 1975, Frei 1995, Kroll et al., 2001; Kroll et al., 2002). Η Σερβομακεδονική μάζα αποτελεί μια κρυσταλλική σειρά η οποία έχει υποστεί αλμανδινική – αμφιβολιτική φάση μεταμόρφωσης κατά τη διάρκεια του Παλαιοζωικού και προγενέστερα. Το κρυσταλλικό υπόβαθρο υπέρκειται ασύμφωνα από Ανω-Παλαιοζωικά ιζηματογενή πετρώματα. Κατά τη διάρκεια της Μεσοζωικής ορογένεσης, αυτά τα ιζηματογενή πετρώματα είχαν πτυχωθεί και μεταμορφωθεί σε πρασινοσχιστολιθικές φάσεις (Kockel et al. 1975).

Το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Σερβομακεδονικής μάζας περιλαμβάνει δυο λιθοστρωματογραφικές τεκτονικές ενότητες, την υποκείμενη ενότητα Κερδυλίων και την υπερκείμενη ενότητα Βερτίσκου, που διαχωρίζονται από το ΒΔ ρήγμα του Στρατωνίου. Επίσης, το ρήγμα Μεγάλη Παναγιά, το οποίο έχει διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, σχηματίζει το ΝΔ σύνορο της ενότητας Βερτίσκου. Τα δύο - προαναφερθέντα – ρήγματα, οριοθετούν μια δομή που Παλαιοζωικοί γνεύσιοι και σχιστόλιθοι κυριαρχούν (Frei 1995). Υψηλών Ρ πετρώματα έχουν εκταφεί κατά τη διάρκεια οπισθοτοξικού εφελκυσμού και έχουν δημιουργηθεί εκτατικές ρηξιγενείς δομές.

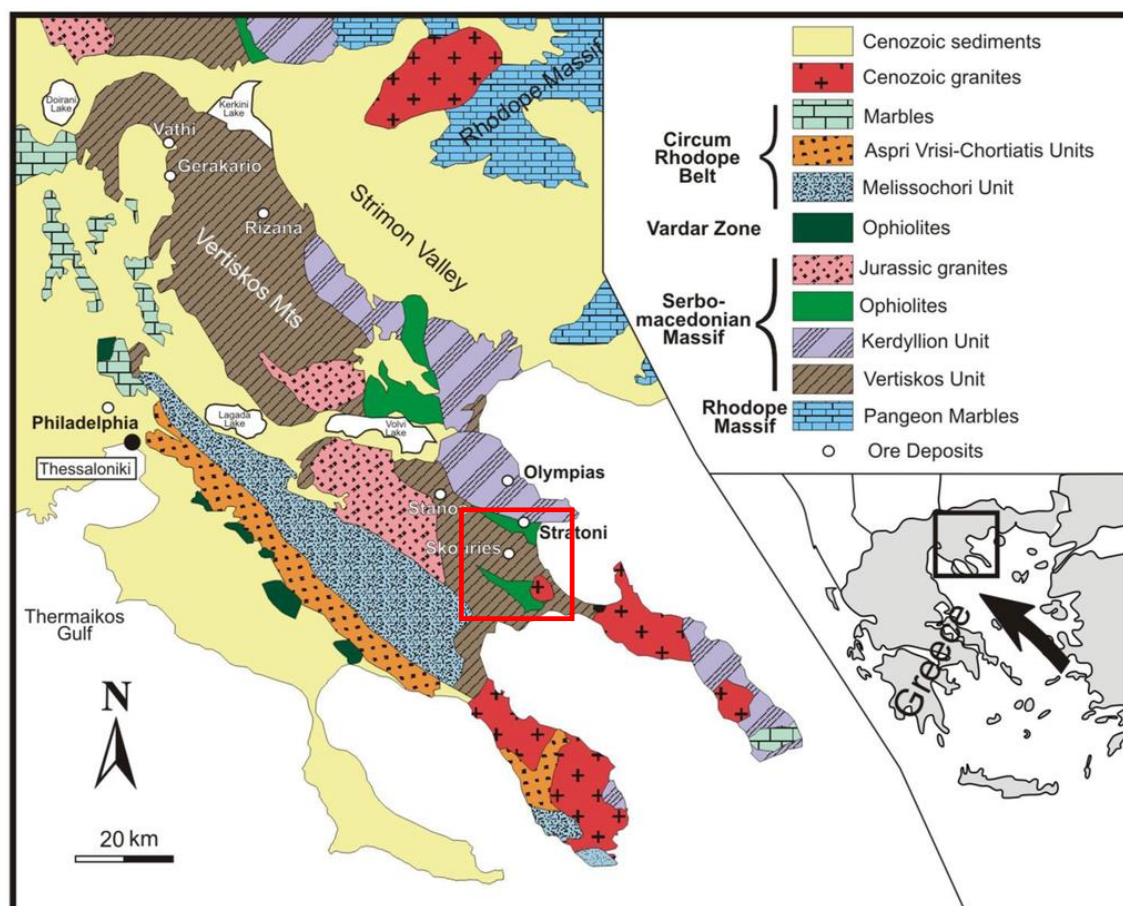
Η Σερβομακεδονική μάζα αποτελείται κυρίως από τους γνευσίους της ενότητας Βερτίσκου. Η ενότητα Βερτίσκου αποτελείται από σχιστολίθους που περιέχουν μοσχοβίτη, γρανάτη, βιοτίτη, σταυρόλιθο και τουρμαλίνη και φακούς αμφιβολιτών. Ο σχηματισμός των Κερδυλίων είναι ένα ετερογενές σύμπλεγμα μιγματιτικού βιοτίτη, κεροστιλβικού-βιοτίτη, κεροστιλβικού γνευσίου, αμφιβολιτών και μαρμάρων.

Η Σερβομακεδονική μεταλλογενετική επαρχία είναι μια ΒΔ-ΝΑ Αλπική ζώνη κοιτασμάτων Pb – Zn – (Cu – Mo – Sb) η οποία περιλαμβάνει κυρίως Pb – Zn αντικατάστασης, φλέβες Sb, πορφυρικά Cu – Mo και ηφαιστιοιζηματογενή κοιτάσματα. Τα κοιτάσματα συνδέονται με τη μαγματική δραστηριότητα του Τριτογενούς (Frei, 1995).

Κατά τη διάρκεια του Ολιγοκαίνου, η Σερβομακεδονική μάζα διεισδύθηκε από διοριτικές έως ανδεσιτικές πορφυρικές φλέβες που προέρχονται από ένα ηπειρωτικό τόξο και ορίζουν μια ΒΑ-ΝΔ ζώνη στην ΒΑ Χαλκιδική. Μερικές από αυτές τις διεισδύσεις συνοδεύονται από σερικιτική εξαλλοίωση.

Ο σχηματισμός του ηπειρωτικού τμήματος του Βερτίσκου στο ευρωπαϊκό περιθώριο συνοδεύτηκε από μεταμορφώσεις επαφής υψηλών θερμοκρασιών, άνω πρασινοσχιστολιθικής έως κάτω αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωσης που υπερκαλύπτουν μια παλαιότερη υποβύθιση υψηλής πίεσης που σχετίζεται με εκλογιτικές φάσεις μεταμόρφωσης (Wawrzenitz and Mroskos, 1997, Lips et al., 2000, Mroskos and Kostopoulos, 2001, Liati, 2005, Turpaud and Reischmann, 2010, Kydonakis et al., 2014, 2016). Η ενότητα των Κερδυλίων, ωστόσο, υποβλήθηκε σε μεταμορφισμό των αμφιβολιτικής φάσης που έφτασε τοπικά σε συνθήκες μερικής τήξης από το κάτω έως το μέσο Ηώκαινο και στη συνέχεια υπερκαλύφθηκε από ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης (Kalogeropoulos et al., 1989, Wawrzenitz and Krohe, 1998, Lips κ.ά., 2000). Οι θερμοχρονολογικές μελέτες υπέδειξαν αντίθετες εξελικτικές πορείες για τις ενότητες Βερτίσκου και Κερδυλίων (Burg et al., 1995, Brun and Sokoutis, 2007, Kounov et al., 2015, Kydonakis et al., 2016).

Το μεγαλύτερο μέρος της υπολεκάνης απορροής Ασπρόλακκα, γεωλογικά ανήκει στην ενότητα του Βερτίσκου (εικόνα 2). Το μεγάλο ρήγμα Στρατώνι-Πιάβιτσα-Βαρβάρα αποτελεί το γεωλογικό όριο μεταξύ της ενότητας του Βερτίσκου προς τα ΝΝΔ και της ενότητας των Κερδυλίων προς τα ΒΒΑ. Στην περιοχή μελέτης, η ενότητα του Βερτίσκου αποτελείται από διμαρμαρυγικούς γνευσίους και αμφιβολίτες, που διακόπτονται από πυριγενείς διεισδύσεις Τριτογενούς ηλικίας. Η ενότητα Κερδυλίων στη υπολεκάνη Ασπρόλακκα εντοπίζεται βόρεια του ρήγματος Στρατώνι-Πιάβιτσα-Βαρβάρα και δομείται από βιοιτιτικούς-αμφιβολιτικούς γνευσίους και τον ανώτερο ορίζοντα μαρμάρου. Το ρήγμα Στρατώνι-Πιάβιτσα-Βαρβάρα αποτελεί το κύριο τεκτονικό χαρακτηριστικό του βόρειου τμήματος της λεκάνης απορροής Ασπρόλακκα, έχει διεύθυνση ΑΝΑ-ΔΒΔ και κλίση 33° -55° ΝΝΔ. Στην οροφή του ρήγματος βρίσκονται αμφιβολίτες και γνεύσιοι της ενότητας Βερτίσκου (κατερχόμενο τμήμα) και στο δάπεδο βιοιτιτικοί γνεύσιοι της ενότητας Κερδυλίων (ανερχόμενο τμήμα).



Εικόνα 2 – Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης από την ευρύτερη περιοχή μελέτης (Melfos and Voudouris, 2012).

Όπως προκύπτει από δεδομένα γεωτρήσεων και υπόγειων μεταλλευτικών έργων, κατά μήκος του ρήγματος στην περιοχή Στρατονίκη-Στάγिरα εντοπίζεται ζώνη μυλωνιτώσης πληρούμενη από αργιλικά ορυκτά πάχους 12-20m. Δυτικά των Σταγίρων στην περιοχή Πιάβιτσα, κατά μήκος του ρήγματος εντοπίζεται φακός μαρμάρου πάχους 10-20m που συνοδεύεται από μεταλλοφορία μαγγανίου. Οι αλλουβιακές αποθέσεις περιορίζονται κύρια στην πεδινή περιοχή Χιλανδαρίου-Κάμπου, όπου εντοπίζονται ποταμοχειμάρριες αποθέσεις από κροκάλες, χαλίκια, άμμοι και αργιλικές ενστρώσεις. Το πάχος των χαλαρών ιζημάτων στο Δυτικό τμήμα της πεδινής έκτασης είναι 15-20m και φθάνει τα 40-60m στην περιοχή από την συμβολή του Ασπρόλακκα με τον Κοκκινόλακκα μέχρι και την ακτή (Βεράνης, 2010).

2.2.2 Ενότητα Κερδυλίων

Η Σερβο-Μακεδονική περιλαμβάνει, κατά τους Kockel et al. (1977), δυο μεγάλες ενότητες, τα Κερδύλια, που είναι η κατώτερη ενότητα, και τον Βερτίσκο, που είναι η ανώτερη ενότητα, οι οποίες χωρίζονται από ένα χαρτογραφικό όριο-επαφή (Παπανικολάου, 2015).

Νεότερες αναλύσεις διέκριναν τρεις ενότητες στη Σερβο-Μακεδονική που εμφανίζεται στην περιοχή της Βόρειας Χαλκιδικής, οι οποίες αντιστοιχούν σε τρία τεκτονοστρωματογραφικά πεδία, H7, H8 και H9 (Ραπανικόλαου, 2009, Παπανικολάου, 2015).

Η βαθύτερη ενότητα είναι εκείνη των Κερδυλίων, η οποία περιλαμβάνει πετρώματα προ-αλπικού φλοιού και μάρμαρα στην οροφή, ακολουθεί μια σύνθετη πτυχωμένη τεκτονική ζώνη η ενότητα της Βόλβης, η οποία περιλαμβάνει μεταμορφωμένα πετρώματα ενός οφιολιθικού συμπλέγματος, και υπέρκειται η ενότητα Βερτίσκου, η οποία αποτελείται κυρίως από προ-αλπικό γνευσιακό υπόβαθρο και μια ελαφρότερα μεταμορφωμένη ιζηματογενή ακολουθία στη βάση της (Παπανικολάου, 2015).

Οι βαθιές τεκτονικές επαφές ανάμεσα σε ενότητες με μεταμορφωμένα πετρώματα αποτελούν ένα πρόβλημα, γιατί, ακριβώς επειδή έχουν δημιουργηθεί σε μεγάλα βάθη στο φλοιό, δε έχουν τα χαρακτηριστικά που φαίνονται καθαρά σε μη μεταμορφωμένα πετρώματα, δηλαδή χαρακτηρίζονται από μυλονίτες, φυλλονίτες, υπερμυλονίτες και βλαστομυλονίτες, αντί για τα επιφανειακά τεκτονικά μάκρο- και μικρο-θραυσματοπαγή και λατυποπαγή (Παπανικολάου, 2015).

Στρωματογραφικά τα Κερδύλια έχουν μια κατώτερη ομάδα από γνευσίους, αμφιβολίτες, λεπτυνίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, οι οποίοι διαπερνώνται από γρανιτικές φλέβες και πηγματίτες, και μια ανώτερη ομάδα με μάρμαρα νηρητικής φάσης, τα οποία παρατηρούνται ιδιαίτερα στην οροφή, εν είδει προβλήματος, αλλά με πολλαπλή ισοκλινή πτύχωση. Η μέχρι σήμερα έρευνα δεν έχει πιστοποιήσει την ύπαρξη σχιστολίθων από μετα-κλαστικά πετρώματα τύπου μετα-φλύσχη στην οροφή της στήλης, την οποία θα ανέμενε κανείς στα σύγκλινα των ισοκλινών πτυχών των μαρμάρων. Επομένως η ένταξη των Κερδυλίων στο τεκτονοστρωματογραφικό πεδίο H7 βασίζεται στην ύπαρξη της ανθρακικής πλατφόρμας πάνω από το κρυσταλλικό υπόβαθρο του Παγγαίου και στην τεκτονική θέση με μορφή τεκτονικού παραθύρου κάτω από τη Βόλβη και τον Βερτίσκο. Θα πρέπει να αναφερθεί πως η επαφή των ενότητων της πρώης Σερβο-Μακεδονικής με τις ενότητες της Ροδόπης βρίσκεται κατά μήκος του Στρυμόνα και αποτελεί κανονικό ρήγμα εφελκυστικής αποκόλλησης, που απογυμνώνει τον Ροδοπικό πυρήνα στα ανατολικά και υποβιβάζει τις Σερβο-Μακεδονικές ενότητες στα δυτικά (Dinter and Royden, 1993, Παπανικολάου, 2015).

2.2.3 Ενότητα Βερτίσκου

Η ενότητα Βερτίσκου περιλαμβάνει γνευσίους, μιγματίτες και γρανίτες, ενώ δεν έχει μάρμαρα, και στη βάση της οριοθετείται από μεγάλες μάζες από μεταμορφωμένα και σχιστοποιημένα μέλη του οφιολιθικού συμπλέγματος της Βολβης (Παπανικολάου, 2015).

Τα γνευσιακά πετρώματα του Βερτίσκου εμφανίζουν βαρίσκια μεταμόρφωση 300 Ma, η οποία βέβαια έχει υποστεί και την αλπική επίδραση, τόσο της έντονης παλαιο-αλπικής όσο και της αλπικής φάσης (Mercier, 1968, Borsi et al., 1964, Harre et al., 1968, Zervas, 1980). Νεότερες γεωχρονολογήσεις έδειξαν την παρουσία κατω-παλαιοζωικών σχηματισμών στην ενότητα Βερτίσκου (Himmerkus et al., 2006).

Οι παλαιοζωικοί γρανίτες έχουν γνευσιοποιήσει, αλλά υπάρχουν και γρανιτικές φλεβικές διεισδύσεις και πηγματίτες, ορισμένες από τις οποίες δίνουν με ραδιοχρονολογήσεις Ιουρασική ηλικία (Zervas, 1980). Είναι όξινα μαγματικά φαινόμενα, τα οποία χρονικά αλλά και γεωχημικά έρχονται να συνδεθούν με τα φαινόμενα που συναντήθηκαν στο Πάικο, στο πλαίσιο του ορογενετικού τόξου του Άνω Ιουρασικού – Κάτω Κρητιδικού. Δηλαδή στο μεν Πάικο έχουμε το επιφανειακό ηφαιστειακό τμήμα, στο δε Βερτίσκο έχουμε το βαθύ μαγματικό τμήμα του τόξου (Παπανικολάου, 2015).

Εκτός από παλαιοζωικούς γρανίτες του βαρίσκιου κύκλου και τους ανωιουρασικούς γρανίτες του παλαιο-αλπικού κύκλου έχουν προσδιοριστεί και τριαδικοί γρανίτες στην περιοχή της Χαλκιδικής (De Wet et al., 1989), οι οποίοι πιθανόν να αντιστοιχούν στο μαγματικό/ηφαιστειακό τόξο των Κιμμερίδων (Παπανικολάου, 2015).

Το όριο Σερβο-Μακεδονικής και Ροδόπης έχει τοποθετηθεί στην τεκτονική τάφρο του Στρυμόνα από τους Kockel and Wallther (1965), με τη Σερβο-Μακεδονική να υπέρκειται τεκτονικά της Ροδόπης. Νεότερες έρευνες έδειξαν ότι η επαφή των δυο συνόλων είναι ρήγμα εφελκυστικής αποκόλλησης του Μειοκαίνου, το οποίο δημιούργησε τη νεοτεκτονική τάφρο του Στρυμόνα (Dinter and Royden, 1993). Αντίθετα, στη δυτική επαφή της Σερβο-Μακεδονικής παρατηρείται πως η ενότητα Βερτίσκου βρίσκεται με τεκτονική επαφή 50-60° πάνω από την Περι-ροδοπική, κατά μήκος της ζώνης Δοιράνης-Κιλκίς-Λαγκαδά. Η κλίση αυτή είναι ανω-ηωκαινικής – ολιγοκαινικής ηλικίας, γιατί υπάρχουν μόλασες ηωκαινικής, κατά κύριο λόγο, ηλικίας που συμμετέχουν στις δομές αυτές (Mercier, 1968, Παπανικολάου, 2015).

Θα πρέπει να σημειωθεί ακόμα ότι έχουμε εμφανίσεις προ-αλπικού υποβάθρου και δυτικότερα της τεκτονικής επαφής Βερτίσκου- Περι-ροδοπικής, οι οποίες μπορεί να αντιπροσωπεύουν το υπόβαθρο του Παικου/Ντουμπιά, όπως οι γνεύσιοι στον Καραθόδωρο (Mercier, 1968), αλλά γενικά οι εμφανίσεις είναι πολύ κακές λόγω των μετα-αλπικών ιζημάτων και των αποθέσεων του Αξιού ποταμού (Παπανικολάου, 2015).

Το πιθανό Μεσοζωικό περίβλημα του Βερτίσκου αποτελεί ερώτημα, δεδομένου ότι δεν έχει περιγραφεί μια πιθανή στρωματογραφική συσχέτιση με κάποια μεσοζωικά ιζήματα. Βορειότερα, ΝΔ στη Βουλγαρία, εμφανίζεται στη προέκταση Βερτίσκου το ορογενετικό σύστημα των κραισιτίδων, το οποίο έχει το ίδιο μεν προ-αλπικό υπόβαθρο, αλλά διατηρεί και τη μεσοζωική ακολουθία, η οποία είναι, όπως και όλων των Βαλκανίδων βορειότερα, γερμανικού τύπου (Bonchev, 1958). Πρόκειται δηλαδή για ακολουθίες ιζημάτων που παρατηρούνται πάνω από την Ευρωπαϊκή ήπειρο κατά το τέλος του βαρίσκιου κύκλου, με επιηπειρωτικά ιζήματα από τη διάβρωση της Μέσο-Ευρώπης και με χαρακτηριστικές φάσεις Bundsandstein (στικτός ψαμμίτης), Muschenkalk (κογχυλιατής λίθος) κτλ. Του Κατώτερου-Μέσου Τριαδικού. Επομένως, ο Βερτίσκος πιθανόν να αντιπροσωπεύει τη μόνη ενότητα στις Ελληνίδες στο χώρο του Η9 που κατά την έναρξη του αλπικού κύκλου στο Κάτω Τριαδικό δεν ήταν στην Γκοντβάννα, ακολουθώντας την πορεία όλων των άλλων Ελληνίδων, αλλά είχε ήδη ενσωματωθεί στη Μέσο-Ευρώπη στο πλαίσιο της Βαρίσκιας ορογένεσης (Παπανικολάου, 2015).

2.3 Κοιτασματολογία

Η περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής παρουσιάζει σημαντικό κοιτασματολογικό ενδιαφέρον εξαιτίας των κοιτασμάτων θειούχων βασικών και πολύτιμων μετάλλων, των κοιτασμάτων μαγγανίου και των εμφανίσεων μεταλλικών ορυκτών. Η σημαντικότερη μεταλλοφορία είναι αυτή που βρίσκεται στην τοποθεσία των Σκουριών, με το ομώνυμο πορφυρικό κοίτασμα Cu-Au.

Τα κοιτάσματα Μαντέμ λάκκου και Μάυρων Πετρών έχουν ως γεωλογικό υπόβαθρο ασβεστίτικα – ροδοχρωσιτικά μάρμαρα, βιοτιτικούς γνεύσιους και αμφιβολίτες της ενότητας Κερδυλίων. Το ρήγμα Στρατωνίου – Βαρβάρας είναι μεγάλης σημασίας, καθώς κατά μήκος αυτού αναπτύσσονται τα προαναφερθέντα κοιτάσματα μέσα στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου κοντά στην επαφή με του υπερκείμενους βιοτιτικούς γνεύσιους. Σύμφωνα με τους Siron et al. (2018), τα κοιτάσματα αυτά είναι χωρικά και χρονικά συνδεδεμένα με Ολιγο-μειοκαινικά πυριγενή πετρώματα και κατάσταση όλκιμου έως εύθραυστου τεκτονισμού. Το ρήγμα είναι μια μωλυντική έως εύθραυστη ρηξιγενής ζώνη που συμβάλλει στις έντονες

συνθήκες μεταλλογένεσης της περιοχής και ξεπερνά τα 12 km (Siron et al., 2018). Το κοίτασμα του Μαντέμ Λάκκου παρουσιάζει μια σύνθετη ιστορία μεταλλογένεσης έχοντας μια πρώιμη φάση ανθρακικής αντικατάστασης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας (γαληνίτης-σφαλερίτης – σιδηροπυρίτης – πυρροτίτης – αρσеноπυρίτης) σε μεγαλύτερο βαθμό και Skarn σε μικρότερο βαθμό και μια νεότερη φάση θειούχου μεταλλοφορίας πλούσια σε χαλαζία (πρισματικός χαλαζίας – σιδηροπυρίτης – αρσеноπυρίτης – σφαλερίτης – γαληνίτης – χαλκοπυρίτης και δευτερογενή θειούχα ορυκτά) (Siron et al., 2018). Σύμφωνα με τους Kalogeropoulos et al. (1989), η θειούχος μεταλλοφορία στο Μαντέμ Λάκκο αναπτύσσεται στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου και περίπου 13,5 εκατ. τόνοι μεταλλεύματος Ag-Pb-Zn έχουν παραχθεί ιστορικά από το κοίτασμα του Μαντέμ Λάκκου (Eldorado Gold, 2017; Siron et al., 2018). Τα κύρια θειούχα ορυκτά είναι σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, αρσеноπυρίτης, γαληνίτης και χαλκοπυρίτης με ροδοχρωσίτη, ασβεσίτη και χαλαζία σαν σύνδρομα ορυκτά, ενώ κατά θέσεις έχουν βρεθεί τενναντίτης, βουρνονίτης, πυρροτίτης, μαρκασίτης, βουλανζερίτης, κουβανίτης, χαλκοσίνης, κοβελλίνης, μαγνητίτης, αιματίτης, γραφίτης, αυτοφυής χρυσός, γρανάτης και επίδοτο (Nicolau, 1964, Kalogeropoulos and Economou, 1987, Kalogeropoulos et al., 1989, Nebel et al., 1991). Το κοίτασμα των Μαύρων Πετρών βρίσκεται 1 km δυτικά του κοιτάσματος Μαντέμ Λάκκου. Η διαφοροποίηση μεταξύ Μαντέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρών είναι πως το δεύτερο μεταλλείο είναι πλουσιότερο σε As, Au, Sb και Mn. Τα θειούχα ορυκτά των Μαύρων πετρών αποτελούνται από συμπαγή έως ζωνώδη σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη και σε μικρές ποσότητες αρσеноπυρίτη, αντιμονίτη και χαλκοπυρίτη (Siron, 2018).

Τα μαγγανιούχα κοιτάσματα Πιάβιτσας και Βαρβάρας βρίσκονται 3 km δυτικά του κοιτάσματος Μαύρων Πετρών μέσα στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου της ενότητας Κερδυλίων κοντά στην επαφή με του υπερκείμενους βιοτιτικούς γνεύσιους και είναι συνδεδεμένα με έντονα εξαλλοιωμένες φλέβες κατά μήκος του ρήγματος Στρατωνίου – Βαρβάρας (Siron, 2018). Πρόκειται για τα τελικά προϊόντα της δράσης των υδροθερμικών ρευστών και χαρακτηρίζονται από τη σταδιακή μετατροπή της θειούχου φάσης που συναντάται στις περιοχές Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκο προς την οξειδωμένη μαγγανιούχο μεταλλοφορία και την παρουσία Au (1,5g/t) και Ag (Θεοδωρούδης και Γαλανόπουλος, 1994; Siron, 2018). Σύμφωνα με τους Θεοδωρούδης και Γαλανόπουλος (1994), η πρωτογενής μαγγανιούχος μεταλλοφορία συνίσταται από ροδοχρωσίτη, ροδονίτη και οξείδια του Mn, ενώ τα σύνδρομα ορυκτά περιλαμβάνουν χαλαζία, ασβεσίτη και δολομίτη.

Το πορφυρικό κοίτασμα Cu – Au στις Σκουριές αποτελεί το μεγαλύτερο κοίτασμα αυτού του τύπου στην Ελλάδα και είναι ένα από τα σημαντικότερα κοιτάσματα σε παγκόσμια κλίμακα. Τέτοια πορφυρικά συστήματα, μεγάλης οικονομικής σημασίας, είναι σύνηθες να αναπτύσσονται σε μετασυγκρουσιακά περιβάλλοντα οπισθοτόξου (post-collisional back arc setting) (Siron et al., 2016; Siron et al., 2018). Η ορυκτολογική σύσταση του κοιτάσματος χαρακτηρίζεται από χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, βορνίτη, χαλκοσίνη και μαγνητίτη σε φλεβική μορφή και διασπαρμένο, συγκροτώντας εμφανίσεις της μορφής stockwork (Eliopoulos and Economidou-Eliopoulos, 1991). Μια ζώνη οξείδωσης αποτελούμενη από ένυδρα ανθρακικά ορυκτά του χαλκού όπως μαλαχίτη-αζουρίτη καλύπτει το ανώτερο μέρος του κοιτάσματος, μεταβαίνοντας σε μια ζώνη στην οποία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και η οποία είναι πλούσια σε κοβελίνη και χαλκοσίνη, μέχρι να εμφανιστεί το κοίτασμα με παραγένεση χαλκοπυρίτη-σιδηροπυρίτη-βορνίτη-μαγνητίτη (Περαντώνης, 1982, Eliopoulos and Economidou-Eliopoulos, 1991). Η ύπαρξη Au συνδέεται με το χαλαζία και με θειούχες ενώσεις όπως βορνίτη και χαλκοσίνη. Το πορφυρικό κοίτασμα των Σκουριών περιλαμβάνει πόρους των 289 εκατ. τόνων με 0,59 g/t Au και 0,49% Cu (Eldorado Gold, 2017). Επιπλέον, είναι ασυνήθιστα εμπλουτισμένο σε μέταλλα της ομάδας του Λευκόχρυσου (PGE) και πιο συγκεκριμένα σε Pd και Pt, καθώς έχουν ταυτοποιηθεί ορυκτά της ομάδας αυτής (μερενσκίτης, κοτουλσκήτης κ.α) (Eliopoulos and Economidou-Eliopoulos 1991; Economidou and Economidou-Eliopoulos, 2000; Melfos and Voudouris, 2012; McFall et al., 2018).

Το πορφυρικό κοίτασμα Cu-Au στη Φισώκα, βρίσκεται 2,5 km Νότια του Μαντέμ Λάκκου και αναπτύσσεται εις βάρος του υφιστάμενου διορίτη και γρανοδιορίτη (Siron, 2016). Η περιεκτικότητα του σε Cu και Au είναι χαμηλότερη από το αντίστοιχο κοίτασμα των Σκουριών (Economidou and Economidou-Eliopoulos, 2000; Siron, 2016).

2.4 Μεταλλευτικό έργο Σκουριών και σχεδιασμός επεμβάσεων στην υδρολογία της περιοχής

Από υδρολογική σκοπιά, το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής Σκουριών ανήκει στην λεκάνη του Ασπρόλακκα (Εικόνα 5). Στον κάτω ρου του Ασπρόλακκα συμβάλει και ο Κοκκινόλακκας ο οποίος πηγάζει από την περιοχή Στρατονίκης - Στρατωνίου. Οι λεκάνες των υδατορευμάτων της περιοχής έχουν ημιορεινό χαρακτήρα, με το μέγιστο υψόμετρο να φτάνει τα 920 m. Οι κύριες διευθύνσεις είναι Β-Ν και ακολουθούν την τεκτονική της περιοχής, με την οποία σχετίζονται και οι κλίσεις στις μισγάγκειες (ρηξιγενείς ζώνες – ΙΓΜΕ 1997), οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 25% και 60%. Όλα τα ρέματα της περιοχής πηγάζουν από το Στρατωνικό όρος, το οποίο βρίσκεται βόρεια του οικισμού του Στρατωνίου και ακολουθούν μια γενική

διεύθυνση Β-Ν. Σημειώνεται ότι το Στρατωνικό όρος έχει ενταχθεί στο Ευρωπαϊκό πρόγραμμα NATURA 2000, για την προστασία των φυσικών οικοσυστημάτων της άγριας χλωρίδας και πανίδας. Η βλάστηση στα ημιορεινά τμήματα είναι πυκνή και αποτελείται από δέντρα και θάμνους, ενώ το πεδινό τμήμα καλύπτεται από αραιή βλάστηση, κυρίως ελαιώνες.

Η υδρολογική λεκάνη Ασπρόλακκα καλύπτει σχεδόν όλη την περιοχή Σκουριών και μέρος της περιοχής Στρατωνίου. Η συνολική της έκταση είναι περίπου 91.7 km². Κύριοι συμβάλλοντες είναι τα ρέματα Κοκκινόλακκας, Καρόλακκας και Εκκλησιαστικός Μύλος. Η υπολεκάνη Καρόλακκα διαιρείται περαιτέρω στις υπολεκάνες Καρατζά Λάκκου, Λοτσάνικου και Τσαρκιά Λάκκου. Ο Τσαρκιά Λάκκος αποτελεί τον κύριο συμβάλλοντα κλάδο του Καρόλακκα. Το μέσο υψόμετρο είναι 387 m ενώ το μέγιστο υψόμετρο 920 m. Η μέση κλίση του κύριου υδατορεύματος είναι περίπου 3,8 %, ενώ οι κλίσεις των κλιτύων των υδατορευμάτων αγγίζουν το 70 %. Το έντονο ανάγλυφο δίνει έντονα χειμαρρικό χαρακτήρα στα ρέματα της λεκάνης. Παράλληλα όμως υπάρχουν αρκετές πηγές, οι οποίες εκφορτίζουν τα νερά του μανδύα αποσάθρωσης των γνευσίων που καλύπτουν πολύ μεγάλο μέρος της λεκάνης. Από πλευράς κάλυψης διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας (90 %) το κατέχουν δασικές και θαμνώδεις εκτάσεις ενώ μικρό μόνο τμήμα της (10 %) καλύπτεται από άλλου τύπου εκτάσεις. Ο Ασπρόλακκας εμφανίζει συνεχή ροή όλο το χρόνο. Η βασική απορροή των πηγών χρησιμοποιείται για κάλυψη υδρευτικών και αρδευτικών αναγκών των γειτονικών οικισμών. Οι εκτιμώμενες παροχές για τον Ασπρόλακκα είναι περίπου 0,16 m³/s η μέση και 1,55 m³/s η μέγιστη μετρημένη έως σήμερα.

Στη περιοχή μελέτης συναντώνται οι υδρολογικές λεκάνες Κοκκινόλακκα, Πιάβιτσας και Κερασιάς. Η λεκάνη απορροής του Κοκκινόλακκα αποστραγγίζει μια έκταση 24,7 Km² και εμφανίζει μήκος 12,5 km και πλάτος 2,5-3,5 km (Βεράνης, 2002). Πηγάζει βόρεια της κοινότητας Στρατονίκης σε υψόμετρο 750 m τη χειμερινή περίοδο, ενώ κατά τη θερινή ξεκινάει από αναβλύσεις που εντοπίζονται στην κοίτη του ρέματος σε υψόμετρο 400 m. Τροφοδοτείται από τα παρακείμενα ρέματα κατά τη διαδρομή του μέχρι να συμβάλλει με τον Ασπρόλακκα. Διέρχεται από τα μεταλλεία Μαύρων Πετρών και Μαντέμ Λάκκου, τα νερά των οποίων παροχετεύονταν απευθείας στον Κοκκινόλακκα μέχρι το 1983, ενώ αργότερα εξουδετερώνονταν με υδράσβεστο στη μονάδα εξουδετέρωσης Στρατωνίου. Πολλά μικρορέματα περνάνε από τις μεταλλευτικές περιοχές. Στον άνω ρου του Κοκκινόλακκα αναβλύζουν πηγές που προέρχονται από ποιά μεταλλευτικά έργα (Βεράνης, 2001).

Η λεκάνη απορροής Πιάβιτσας βρίσκεται ΒΑ του κοιτάσματος πορφυρικού Cu-Au στην περιοχή των Σκουριών. Εκατέρωθεν του ρέματος απαντώνται τεμάχια μεταλλευτικής σκωρίας, στο βόρειο τμήμα της λεκάνης (Τσαρκιά Λακκος) βρίσκονται μαγγανιούχα απορρίματα εξαιτίας της εκμετάλλευσης των μαγγανιούχων κοιτασμάτων Πιάβιτσας. Οι πλευρές των ρεμάτων στην υδρολογική λεκάνη Πιάβιτσας στον άνω ρου είναι απότομες φθάνοντας το 60% γεγονός που οφείλεται στην ρηξιγενή προέλευση των ρεμάτων (Βεράνης, 2002), ενώ στο κάτω ρου η μέση κλίση των ρεμάτων μειώνεται αισθητά (2%). Η απορροή εμφανίζεται στο βόρειο τμήμα της λεκάνης στην περιοχή Πιάβιτσας σε υψόμετρο 580 m, ενώ στο δυτικό μέρος εμφανίζεται στα 450 m (Λοτσάνικο ρέμα) και στα 620 m (Καρατζάς Λάκκος ρέμα) (Κελεπερτζής, 2011).

Η λεκάνη απορροής Κερασιάς βρίσκεται μεταξύ της Πιάβιτσας στα δυτικά και του Κοκκινόλακκα στα ανατολικά. Είναι σχετικά ανεπηρέαστη από ανθρωπινες δραστηριότητες. Η απορροή εμφανίζεται στα 400 m. Το κύριο ρέμα της λεκάνης αυτής φέρει την ονομασία Εκκλησιαστικός Μύλος και συμβάλλει με το ρέμα του Ασπρόλακκα σε χαμηλότερο υψομετρικό σημείο (Κελεπερτζής, 2011).

Η λεκάνη Πιάβιτσας και Κερασιάς παρουσιάζουν ικανοποιητική υδροφορία εξαιτίας των αρκετών εκφορτίσεων μικροαναβλύσεων και πηγών σε χαμηλές – τοπογραφικά – θέσεις και στις κοίτες των κύριων ρεμάτων και μικρορεμάτων (Βεράνης, 2002; Κελεπερτζής, 2011).

Από υδρογεωλογική σκοπιά, οι κύριοι υδροφορείς που διακρίνονται στην περιοχή είναι ο επιφανειακός υδροφορος ορίζοντας που αναπτύσσεται στο μανδύα αποσάθρωσης και στην αποσαθρωμένη και διερρηγμένη ζώνη των σχιστολίθων και παρουσιάζει χαρακτηριστικά επικρεμάμενου υδροφόρου ορίζοντα και ο βαθύς υδροφορος ορίζοντας που αναπτύσσεται στα υγιή διερρηγμένα πετρώματα της περιοχής, που αποτελούν το υπόβαθρο της περιοχής μελέτης.

Σύμφωνα με την Μ.Π.Ε (2010) του έργου, ο αρχικός σχεδιασμός προέβλεπε τα απόβλητα που θα παράγονται από την επεξεργασία του μεταλλεύματος που εξορύσσεται να αποτίθενται σε δύο χώρους απόθεσης, στις θέσεις των παρακείμενων μεταξύ τους ρεμάτων Καρατζά Λάκκος και Λοτσάνικο, σε άμεση γειτονία με το μεταλλείο και το εργοστάσιο και συγκεκριμένα ~3 km ΒΑ του μεταλλείου και ~1,5 km νότια του εργοστασίου εμπλουτισμού. Η απόθεση γίνεται σε δύο ξεχωριστούς παρακείμενους χώρους απόθεσης προκειμένου να μην υπάρχει ταυτόχρονη αθροιστική λειτουργία. Για την κατασκευή των φραγμάτων αξιοποιείται το σύνολο των αποβλήτων εξόρυξης που θα προκύψουν. Ο σχεδιασμός και η κατασκευή των χώρων θα είναι σε συμφωνία με τα προβλεπόμενα από την Οδηγία 2006/21/ΕΚ όπως αυτή

ενσωματώθηκε στην ελληνική νομοθεσία με την Κ.Υ.Α 39624/2209/Ε103. Από το σχέδιο προβλέπεται ότι όταν εξαντληθεί η χωρητικότητα του πρώτου χώρου, αυτός να αποκαθίσταται και να ξεκινάει η λειτουργία του δεύτερου. Τα απόβλητα του εμπλουτισμού θα αποτίθενται υπό σχεδόν ξηρή μορφή (πάστα πυκνότητας 72% κ.β. στερεά) με σκοπό την μείωση των αποθηκευτικών απαιτήσεων και την εξάλειψη διήθησης νερού προς το υπόβαθρο της περιοχής. Ο σχεδιασμός του έργου προβλέπει περιμετρικά κανάλια γύρω από τις λεκάνες απόθεσης για την εκτροπή των επιφανειακών νερών των λεκανών ανάντη των εγκατάστασεων απόθεσης και απόδοσή τους στο ρέμα Καρόλακκα, κατάντη των εγκατάστασεων απόθεσης. Για λόγους περιβαλλοντικής προστασίας της περιοχής, η διαχείριση των όποιων νερών που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των εγκατάστασεων απόθεσης γίνεται εσωτερικά των εγκαταστάσεων απόθεσης και ανακυκλώνονται στο εργοστάσιο εμπλουτισμού για την κάλυψη των αναγκών του σε νερό κατεργασίας.

Τα στοιχεία που παρατίθενται στην συνέχεια είναι από την Μ.Π.Ε (2010) του έργου των Σκουριών. Η διαχείριση των υδάτων για την ασφαλή λειτουργία του μεταλλείου πρέπει να είναι περιβαλλοντικά και τεχνικά άρτια από την περίοδο προπαρασκευής του έργου. Το σχέδιο διαχείρισης υδάτων περιλαμβάνει, διάνοιξη γεωτρήσεων περιμετρικά του μεταλλείου για την ελεγχόμενη προαποστράγγιση των πετρωμάτων. Τα νερά θα διατίθενται στην παραγωγή και εάν υπάρχει περίσσεια θα διατίθεται ξανά στον υδροφορέα, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις στα υπόγεια νερά της περιοχής. Σύμφωνα με την υδρολογεωλογική μελέτη που έχει εκπονηθεί, δεν απαιτούνται ιδιαίτερες αντλήσεις για τη δημιουργία κώνου αποστράγγισης εξαιτίας της πιεζομετρικής στάθμης. Επομένως, η απαιτούμενη ποσότητα άντλησης καθορίζεται μόνο από τις ανάγκες του εργοστασίου εμπλουτισμού. Όσον αφορά το υπόγειο μεταλλείο, αναπτύσσεται βαθύτερα από την πιεζομετρική στάθμη. Ωστόσο, λόγω της εφαρμογής της λιθογόμωσης ως μέθοδος εκμετάλλευσης, δημιουργούνται αδιαπέρατες υδρογεωλογικές συνθήκες. Γι αυτό το λόγο, δεν αναμένεται εισροή υδάτων στα υπόγεια έργα και κατ' επέκταση δεν απαιτούνται σημαντικές αντλήσεις. Στο στάδιο της υπόγειας εκμετάλλευσης, η απαιτούμενη ποσότητα άντλησης καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τις ανάγκες του εργοστασίου εμπλουτισμού. Παρ' όλα αυτά, για την βελτιστοποίηση της διαχείρισης των υδάτων και την αντιμετώπιση των ακραίων καταστάσεων, στον σχεδιασμό του υπόγειου μεταλλείου έχει προβλεφθεί η κατασκευή εφεδρικής διάταξης διαχείρισης των νερών. Τα νερά αυτής της διάταξης θα έχουν τη δυνατότητα να οδηγούνται σωληνωμένα στις επιφανειακές δεξαμενές τροφοδοσίας νερού αναπλήρωσης του εργοστασίου εμπλουτισμού. Για την αντιπλημμυρική προστασία των δύο εγκατάστασεων απόθεσης αλλά και για την κατά το δυνατό μικρότερη μεταβολή της

απορροής στα κατάντη των φραγμάτων ρέματα, κατασκευάζονται περιμετρικές τάφροι αντιπλημμυρικής προστασίας, οι οποίες συλλέγουν τα επιφανειακά νερά ανάντη των εγκαταστάσεων απόθεσης και τα αποδίδουν στα κατάντη των φραγμάτων, στο κύριο ρέμα της περιοχής. Προβλέπονται τρεις περιμετρικές τάφροι, ορθογωνικής ή τραπεζοειδούς διατομής, επενδεδυμένες με σκυρόδεμα οπλισμένο με δομικό πλέγμα.

Στις 29 Μαρτίου 2018, η εταιρεία κατέθεσε τροποποίηση της Τεχνικής Μελέτης για το έργο των Σκουριών, στο Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, προχωρώντας σε ανανέωση παραμέτρων της αρχικής μελέτης για το θέμα της απόθεσης των τελμάτων. Η τεχνική μελέτη, αποσκοπεί στην περαιτέρω μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των μεταλλευτικών εγκαταστάσεων Σκουριών και είναι σύμφωνη με την δέσμευση της Ελληνικός Χρυσός, για τη χρήση των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών για την απόθεση τελμάτων. Ενσωματώνει μερικές από τις καλύτερες σύγχρονες διαθέσιμες τεχνολογίες για την απόθεση τελμάτων, με την χρήση της τεχνολογίας αφύγρανσης και επιτυγχάνει σημαντική μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος του έργου απελευθερώνοντας πλήρως την λεκάνη της περιοχής «Λοτσάνικο».

2.5 Κλίμα

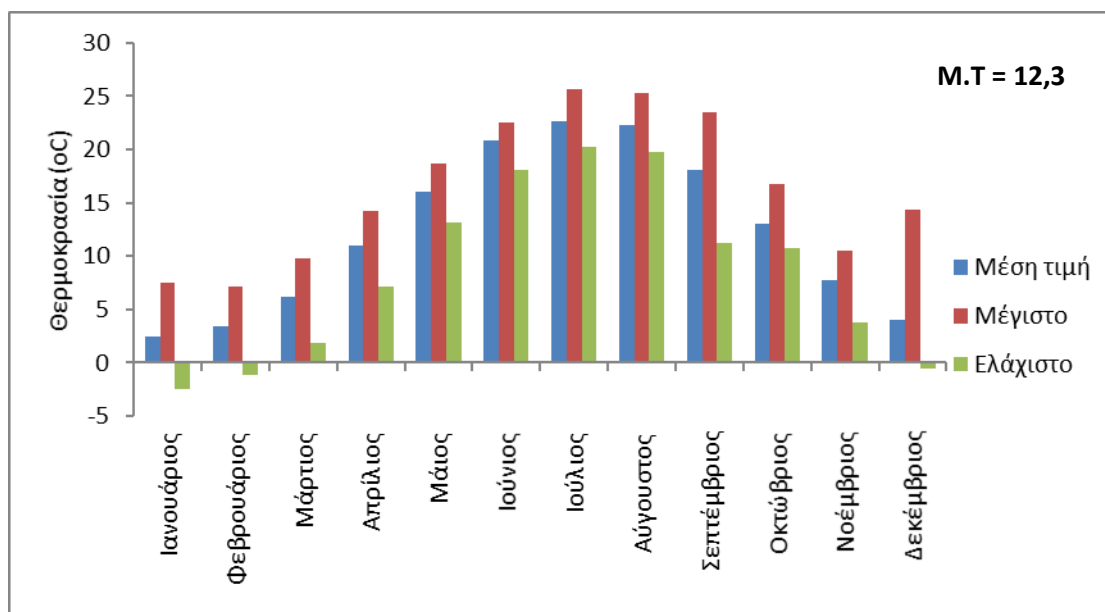
Η σημαντικότερη κλιματική παράμετρος είναι η θερμοκρασία, καθώς έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση του υδρολογικού ισοζυγίου μιας περιοχής. Η θερμοκρασία διαμορφώνει σε μεγάλο βαθμό την εξατμοδιαπνοή, την ηλιακή ακτινοβολία και την ταχύτητα του ανέμου (Φλόκας, 1994).

Η ημερήσια μεταβολή της θερμοκρασίας αέρα μιας κανονικής ημέρας (χωρίς σύννεφα και με νηνεμία) ακολουθεί με κάποια καθυστέρηση την αντίστοιχη μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι μέγιστες τιμές σημειώνονται 1-2 ώρες μετά τη μεσουράνηση του ηλίου, ενώ οι ελάχιστες λίγα λεπτά μετά την ανατολή του ηλίου. Η ετήσια μεταβολή της θερμοκρασίας παρουσιάζει συνήθως απλή κύμανση με τις μέγιστες τιμές να σημειώνονται τους μήνες Ιούλιο ή Αύγουστο και τις ελάχιστες τον Ιανουάριο ή Φεβρουάριο (Φλόκας, 1994).

Από τους μετεωρολογικούς σταθμούς της περιοχής, ο Μ/Σ Αρναίας διαθέτει τις πλέον μακροχρόνιες μετρήσεις θερμοκρασίας (Πίνακας 1). Όπως φαίνεται στον πίνακα 2 και την εικόνα 3, οι υψηλότερες θερμοκρασίες είναι κατά τους θερινούς μήνες (Ιούλιο – Αύγουστο), ενώ οι χαμηλότερες κατά τους χειμερινούς (Ιανουάριο – Φεβρουάριο) (Βεράνης, 2010).

Πίνακας 1 - Μηνιαίες τιμές θερμοκρασίας στον ΜΣ Αρναίας (περίοδος μετρήσεων 1954- 2005) (Βεράνης, 2010).

Μ/Σ Αρναίας			
Μήνας	Μέση τιμή	Μέγιστο	Ελάχιστο
Ιανουάριος	2,4	7,5	-2,5
Φεβρουάριος	3,4	7,1	-1,2
Μάρτιος	6,2	9,8	1,8
Απρίλιος	11	14,2	7,2
Μάιος	16	18,7	13,1
Ιούνιος	20,8	22,5	18,1
Ιούλιος	22,7	25,6	20,2
Αύγουστος	22,3	25,3	19,8
Σεπτέμβριος	18,1	23,5	11,2
Οκτώβριος	13	16,8	10,8
Νοέμβριος	7,7	10,5	3,8
Δεκέμβριος	4	14,3	-0,5
Μέση τιμή	12,3	16,3	8,5



Εικόνα 3 - Μηνιαίες τιμές θερμοκρασίας στον ΜΣ Αρναίας (περίοδος μετρήσεων 1954- 2005).

Τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα είναι οι διάφορες μορφές νερού, σε στερεή ή υγρή φάση που πέφτουν στην ατμόσφαιρα και απολήγουν τελικά στην επιφάνεια του εδάφους. Ο "υετός" είναι η μετρήσιμη ποσότητα νερού των κατακόρυφων ατμοσφαιρικών

κατακτημνισμάτων (βροχή, χιόνι, χαλάζι κλπ.). Ο υετός μετράται σε mm κι αντιστοιχεί σε ποσότητα νερού (Kg) που πέφτει σε επιφάνεια 1m^2 (Φλόκας, 1994).

Η ετήσια πορεία της βροχής στην περιοχή έρευνας ακολουθεί το Μεσογειακό τύπο κατά τον οποίον το μέγιστο και το ελάχιστο ύψος βροχής σημειώνεται κατά το χειμώνα και το θέρος αντίστοιχα (Φλόκας, 1994).

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες τιμές υετού από τους μετεωρολογικούς σταθμούς Αρναίας, Σκουριών, Μαδέμ Λακκος και Κηπουρίστας κατά την περίοδο 1998-2002 (Βεράνης, 2010).

Πίνακας 2 - Μέσες μηνιαίες τιμές υετού στους Μ/Σ Αρναία, Σκουριές, Μαδέμ Λάκκος και Κηπουρίστας κατά την περίοδο 1998-2002 (Βεράνης, 2010).

Μήνας	Αρναίας	Σκουριές	Μαδέμ Λάκκος	Κηπουρίστας
Βροχοπτώσεις (mm)				
Ιανουάριος	28,9	47,7	81	78,1
Φεβρουάριος	48,1	29,2	68	42,8
Μάρτιος	59,3	58,6	47	125,4
Απρίλιος	46,3	42	45	63,4
Μάιος	72,1	63,8	48	69,3
Ιούνιος	31	18,9	22	31,7
Ιούλιος	84,6	62	34	39,4
Αύγουστος	48,9	9,2	18	7,9
Σεπτέμβριος	94	43,6	30	20,1
Οκτώβριος	90	103,2	140	6
Νοέμβριος	101	77,2	90	23,5
Δεκέμβριος	111,8	91,6	165	15,4
Σύνολο	816	647	788	523
Μέση Τιμή	68,00	53,92	65,67	43,58

Η σχετική υγρασία RH του ατμοσφαιρικού αέρα ορίζεται ο λόγος της μάζας των υδρατμών που περιέχεται σε δεδομένο όγκο υγρού αέρα m_w , προς τη μάζα των υδρατμών m_{su} που θα περιείχε ο όγκος αυτός αν υπό τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ήταν κορεσμένος με υδρατμούς (Φλόκας, 1994), δηλαδή:

$$RH = \frac{m_u}{m_{su}}$$

Η σχετική υγρασία δείχνει κατά πόσο η ατμόσφαιρα πλησιάζει το σημείο κορεσμού. Η σημασία της είναι σπουδαία διότι οι διάφοροι οργανισμοί επηρεάζονται απ' τη σχετική και όχι από την απόλυτη υγρασία (Φλόκας, 1994). Όπως φαίνεται στον πίνακα 3, η μέση σχετική υγρασία στην περιοχή μελέτης κυμαίνεται από 64,7 % τον Ιούλιο και φτάνει έως 87,5 % τον Δεκέμβριο (Βεράνης, 2010).

Πίνακας 3 - Μέσες μηνιαίες τιμές σχετικής υγρασίας στο Μ/Σ Αρναίας κατά την περίοδο 1978 – 2000 (Βεράνης, 2010).

Μήνας	Σχετική υγρασία (%)
Ιανουάριος	85
Φεβρουάριος	83
Μάρτιος	80
Απρίλιος	72,3
Μάιος	71,2
Ιούνιος	66,4
Ιούλιος	64,7
Αύγουστος	67,1
Σεπτέμβριος	72,3
Οκτώβριος	79,8
Νοέμβριος	85,2
Δεκέμβριος	87,5
Μέση Τιμή	76,2

3. Αρχές γεωχημικής μοντελοποίησης

3.1 Γεωχημικά μοντέλα

Η πρώτη γενιά προγραμμάτων γεωχημικής μοντελοποίησης αναπτύχθηκε στην αρχή της δεκαετίας του '80 και ως τις αρχές της δεκαετίας του '90 είχε γίνει δυνατή η εγκατάσταση αυτών των προγραμμάτων στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές (Merkel & Planer-Friedrich, 2005).

Τα πιο σημαντικά και χρησιμοποιημένα μοντέλα είναι τα MINTEQA2 (Allison et al. 1991), WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991), PHREEQC (PHREEQE) (Parkhurst & Appelo, 1999 , Parkhurst, 1995 , Parkhurst et al. 1980) και EQ3/6 (Wolery, 1992 , Wolery, 1992).

Σε μια σύντομη σύγκριση μεταξύ των μοντέλων, το PHREEQC φαίνεται να είναι το βέλτιστο πρόγραμμα για την επίλυση απλών και πολύπλοκων προβλημάτων για τη μοντελοποίηση μονοδιάστατης μεταφοράς. Χαρακτηρίζεται από την φιλικότητά του προς το χρήστη, την αριθμητική του σταθερότητα, την ευκρίνεια των δεδομένων του και την ευελιξία του (Merkel & Planer – Friedrich, 2005).

Αρκετά ευρέως χρησιμοποιούμενα προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών για τον υπολογισμό χημικών ισορροπιών στην υδατική φάση έχουν αναπτυχθεί από διαφορετικούς οργανισμούς και φορείς για διαφορετικούς σκοπούς. Τα προγράμματα αυτά περιλαμβάνουν τις δικές τους χημικές βάσεις δεδομένων, όλα γραμμένα στη δική τους συγκεκριμένη μορφή. Οι πιο σημαντικές βάσεις δεδομένων είναι επίσης διαθέσιμες εντός του λογισμικού PHREEQC (πίνακας 4).

Πίνακας 4 – Βάσεις δεδομένων που υπάρχουν στο λογισμικό PHREEQC για τον υπολογισμό χημικής ισορροπίας στα υδατικά διαλύματα.

Βάση δεδομένων	Φορέας προέλευσης	Πρόγραμμα Η/Υ
phreeqc.dat	US-USGS	PHREEQC
wateq4f.dat	US-USGS	WATEQ4F
minteq.v4.dat	US-EPA	MINTEQA2, VISUAL MINTEQ and MINEQL+
llnl.dat	US-LLNL	EQ3/6 and Geochemist's Workbench (GWB)
sit.dat	FR-ANDRA	PHREEQC
pitzer.dat	US-USGS	PHRQPITZ

Το λογισμικό πρόγραμμα PHREEQC και η σχετική βάση δεδομένων phreeqc.dat που χρησιμοποιείται ευρέως είναι εισηγμένη στο πρότυπο του προγράμματος για τον υπολογισμό των δεικτών κορεσμού ανθρακικού ασβεστίου. Η βάση δεδομένων phreeqc.dat αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό της χημικής ισορροπίας στα υπόγεια ύδατα. Η χημεία του ανθρακικού ασβεστίου στη βάση δεδομένων phreeqc.dat βασίζεται στην εργασία του Nordstrom et al. (1990), η οποία αποτελεί και την πιο πρόσφατη ενημέρωση προγενέστερων μελετών (Jacobson and Langmuir, 1974, Truesdell and Jones, 1974, Plummer and Busenberg, 1982). Οι Nordstrom et al., (1990) δίνουν σταθερές ισορροπίας για το φυσικό νερό για ένα αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 0 έως 100 °C, σε πίεση 1 bar.

Η βάση δεδομένων wateq4f.dat βασίζεται επίσης στους Nordstrom et al., (1990) και σε πολύ μεγάλο βαθμό έχει μεγάλες ομοιότητες με την βάση phreeqc.dat. Η βάση δεδομένων minteq.v4.dat έχει αναπτυχθεί από την U.S. E.P.A, για την έκδοση 4 του MINTEQA2. Η βάση δεδομένων llnl.dat, συντάχθηκε από το Livermore National Laboratory Lawrence (Daveler και Wolery, 1992), και αποτελεί μακράν την πιο εκτεταμένη βάση δεδομένων αναφορικά με τη θερμοδυναμική των σταθερών ισορροπίας. Οι βάσεις δεδομένων sit.dat και pitzer.dat είναι σύμφωνες με τη θεωρία αλληλεπίδραση ιόντων (SIT) των Grenthe et al. (1997), και το μοντέλο αλληλεπίδραση ιόντων Pitzer (1973), αντιστοίχως. Είχαν σχεδιαστεί για την επέκταση των μεθόδων υπολογισμού για το φυσικό νερό με υψηλή περιεκτικότητα σε διαλυμένα άλατα (ιονική ισχύς > 500 mmol KGW⁻¹) και βαθμονομήθηκαν σε θαλασσινό νερό και άλμη. Στη βάση δεδομένων pitzer.dat, οξυγόνο (διαλυμένο και ως αέρια φάση) και όλες οι ενώσεις με N και P δεν περιλαμβάνονται (De Moel et al, 2013).

3.2 Εισαγωγή στο PHREEQC

3.2.1 Γενικά

Το PHREEQC είναι λογισμικό που πραγματοποιεί προσομοίωση χημικών αντιδράσεων και διαδικασιών μεταφοράς χημικών συστατικών σε υδάτινα διαλύματα. Μέσω μιας εκτεταμένης βάσης χημικών δεδομένων παρέχει τη δυνατότητα αμφίδρομης προσομοίωσης (για αντιδράσεις και μεταφορά ρύπων) σχεδόν σε οποιαδήποτε χημική αντίδραση η οποία θεωρείται ότι επηρεάζει τη βροχόπτωση, το πέτρωμα, το έδαφος και την ποιότητα των υπόγειων και επιφανειακών νερών. Το πρόγραμμα βασίζεται στη χημική ισορροπία μεταξύ του υδάτινου διαλύματος το οποίο αντιδρά με τα εφαιπόμενα ορυκτά, αέρια, στερεά διαλύματα, ανταλλάκτες και επιφάνειες ρόφησης, αλλά επίσης έχει τη δυνατότητα να προσομοιώνει κινητικές αντιδράσεις και να κάνει μονοδιάστατη μεταφορά λαμβάνοντας

υπόψη φαινόμενα διασποράς και διάχυσης. Ειδικός αλγόριθμος μεταφοράς σε μια διάσταση (1D) λαμβάνει υπόψη φαινόμενα διασποράς, διάχυσης και ποικίλες επιλογές για μέσα με διπλό πορώδες. Με την αμφίδρομη προσομοίωση επιτρέπεται ο προσδιορισμός αντιδράσεων που αντιστοιχούν σε παρατηρημένες χημικές συνθέσεις νερού κατά μήκος μιας οποιασδήποτε γραμμής ροής ή κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.

Το PHREEQC βασίζεται εξ ολοκλήρου στο πρόγραμμα PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) ο κώδικας του οποίου έχει συνταχθεί σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN. Το PHREEQE είχε τη δυνατότητα προσομοίωσης ενός συγκεκριμένου αριθμού γεωχημικών αντιδράσεων για ένα υδρολογικό σύστημα όπως (α) η ανάμιξη νερών, (β) η προσθήκη μονόδρομων αντιδράσεων στο διάλυμα, (γ) ο υπολογισμός των φάσεων διάλυσης ή καταβύθισης για την επίτευξη ισορροπίας με την υδατική φάση και (δ) επίδραση της θερμοκρασίας.

Το PHREEQE είχε τη δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης χημικών στοιχείων, της μοριακότητας και δράσης των υδατικών διαλυμάτων, του pH, του δείκτη κορεσμού και μοριακών μεταφορών ως συνάρτηση συγκεκριμένων αμφίδρομων ή μονόδρομων γεωχημικών αντιδράσεων.

Το PHREEQC version 1 (Parkhurst, 1995) αποτέλεσε εντελώς καινούργιο λογισμικό το οποίο αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού C, ενώ εκτός των δυνατοτήτων του PHREEQE, το PHREEQC παρείχε επιπλέον δυνατότητες στο χρήστη όπως:

- Ισορροπίες ιοντικής ανταλλαγής,
- Ισορροπίες επιφανειακής πολυπλοκότητας,
- Ισορροπίες αέριας φάσης προκαθορισμένης πίεσης και
- Αντίστροφη γεωχημική προσομοίωση.

Το PHREEQC version 2 αποτελεί τροποποίηση της version 1 του προγράμματος. Όλες οι δυνατότητες, καθώς επίσης και το μεγαλύτερο μέρος του κώδικα της version 1, έχουν διατηρηθεί και στην version 2, με τη διαφορά πως υπάρχουν συγκεκριμένες βελτιώσεις:

- Κινητικά ελεγχόμενες αντιδράσεις,
- Ισορροπία στερεού διαλύματος,
- Ισορροπία σε αέρια φάση υπό σταθερό όγκο,
- Διεργασίες διάχυσης ή διασποράς σε μονοδιάστατες (1D) μεταφορές,
- Μονοδιάστατη (1D) μεταφορά σε συνδυασμό με διάχυση σε ζώνες στασιμότητας,
- Ισοτοπικά μοριακά ισοζύγια σε αντίστροφες αντιδράσεις,

- Χρησιμοποίηση αυτόματων πολύπλοκων σειρών από συγκλίνουσες παραμέτρους και
- Εξαγωγή αποτελεσμάτων σε κατάλληλη μορφή, ώστε ο χρήστης να τα εισάγει σε πινακοποιημένα φύλλα εργασίας (spreadsheet).

Το PHREEQC version 3 αποτελεί προέκταση του PHREEQC version 2, έχοντας νέα χαρακτηριστικά με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε κατά την προσομοίωση των αποτελεσμάτων από εργαστηριακά πειράματα και έρευνες πεδίου. Επιπλέον, ο κώδικας έχει γενικευτεί σε ένα αντικείμενο υπολογιστή (IPhreeqc) για να διευκολυνθεί η χρήση του από άλλα προγράμματα λογισμικού που έχουν σαν στόχο τον υπολογισμό χημικών αντιδράσεων ή την κατανομή χημικών προϊόντων σε διάφορες φάσεις.

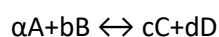
3.2.2 Ειδoγένεση (speciation) και υπολογισμοί ισορροπίας με το PHREEQC

Οι χημικές αντιδράσεις είναι καθοριστικής σημασίας στην εμφάνιση, την κατανομή και την συμπεριφορά των χημικών ειδών στην υδατική φάση. Τα υδατικά χημικά είδη, ή αλλιώς χημικά σωματίδια, καθορίζονται ως οργανικές ή ανόργανες ουσίες διαλυμένες στο νερό σε αντίθεση με τα κolloειδή και τα σωματίδια (Merkel & Planer-Friedrich, 2005). Αυτός ο ορισμός περιλαμβάνει ελεύθερα ιόντα και σύμπλοκα.

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν από τη θερμοδυναμική. Αυτές οι αντιδράσεις εκφράζονται από τον νόμο μάζας, είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτές και ανεξάρτητες από το χρόνο. Αντίθετα, οι κινητικές διεργασίες είναι χρονικά εξαρτώμενες αντιδράσεις. Σε αυτήν την περίπτωση μαθηματικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται μέσω του λογισμικού PHREEQC. Οι άγνωστοι για κάθε υδατικό είδος i είναι η ενεργότητα (activity) a_i , ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient), γ_i , η γραμμομοριακότητα κατά όγκο (molality) m_i , τα moles ανα kg του υδατικού διαλύματος και στο γλυκό νερό η ισοδύναμη μοριακότητα (molarity) (Appelo & Postma, 2005).

3.2.3 Νoμος δράσης των μαζών

Κάθε χημική αντίδραση ισορροπίας μπορεί να περιγραφεί από το νόμο δράσης των μαζών.



$$K = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}$$

Με a, b, c, d = αριθμός των moles των αντιδρώντων A, B και τα τελικά προϊόντα C, D

K = Σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας

Συγκεκριμένα, η K ορίζεται σε σχέση με τους ακολουθούμενους τύπους αντίδρασης χρησιμοποιώντας τον νόμο δράσης των μάζων (Merkel & Planer – Friedrich, 2005):

- Διάλυση / Καθίζηση: K_s = σταθερά διαλυτότητας προϊόντος
- Ρόφηση: K_d = Συντελεστής κατανομής

K_x = Συντελεστής επιλογής

- Σχηματισμός συμπλόκων / Καταστροφή συμπλόκων: K = Συντελεστής συμπλοκοποίησης, σταθερά ισορροπίας
- Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής: K = Σταθερά ισορροπίας

Πρέπει να γίνει σαφές, ότι οι τιμές K ισχύουν για δεδομένη πρότυπη κατάσταση, π.χ. $T = 25^\circ\text{C}$ και ιοντική ισχύς $I = 0$ (Merkel & Planer – Friedrich, 2005).

Εξισώσεις για υδατικά, ανταλλάξιμα και επιφανειακά είδη, χρησιμοποιούνται μέσω του PHREEQC, προερχόμενα από την έκφραση του νόμου δράσης μαζών του κάθε είδους στο χημικό σύστημα. Ο συνολικός αριθμός των moles, n_i , ενός υδατικού είδους μπορεί να προέρχεται από την έκφραση του νόμου δράσης των μάζων (Parkhurst et al., 1999).

3.2.4 Ενεργότητα

Για το νόμο δράσης των μάζων, οι ποσότητες ουσιών παρουσιάζονται ως ενεργότητες a_i και όχι ως συγκεντρώσεις c_i . Η εξίσωση που συνδέει τις δυο αυτές τιμές είναι η $a_i = f_i \cdot c_i$, όπου f_i ο συντελεστής ενεργότητας που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων ιόντων (Merkel & Planer – Friedrich, 2005). Όμως, η ενεργότητα είναι πάντα μικρότερη από τη συγκέντρωση για το λόγο ότι αντίθετα φορτισμένα ιόντα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να μειωθεί το διαθέσιμο φορτίο. Στην ιδανική περίπτωση απείρως αραιού διαλύματος, ο συντελεστής ενεργότητας, f_i είναι 1, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων είναι μηδέν, και επομένως η ενεργότητα είναι ίση με τη συγκέντρωση.

3.2.5 Ιοντική ισχύς

Η Ιοντική ισχύς I περιγράφει το άθροισμα των ιοντικών δυνάμεων σε ένα δεδομένο διάλυμα. Πρόκειται για ένα μέγεθος που εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα μέσα σε ένα διάλυμα και άρα, αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε αυτό.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i * z_i^2$$

Όπου m_i = Ο αριθμός των moles των εμπλεκόμενων ειδών

z_i = το φορτίο των εμπλεκόμενων ειδών

Τα ιόντα μεγαλύτερου φορτίου επιβαρύνουν περισσότερο την ιοντική ισχύ του διαλύματος, γιατί οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες. Όσο αυξάνει η ιοντική ισχύς, απομακρυνεται η εξιδανικευμένη κατάσταση των διαλυμάτων σε άπειρη αραιώση, όπου η ιοντική ισχύς είναι μηδενική ($I = 0$), και καθίσταται αναγκαία η χρησιμοποίηση των ενεργοτήτων αντί των συγκεντρώσεων για τη μελέτη των διαφόρων χημικών συστημάτων. Η συμπεριφορά μιας ουσίας ή ενός ιόντος κατά τις χημικές αντιδράσεις καθορίζεται πλήρως από την ενεργότητα και όχι από την πραγματική τους συγκέντρωση. Για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων έχουν αναπτυχθεί και αναπτύσσονται ακόμα πολλές θεωρίες, οι βασικότερες από τις οποίες περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 2.2.6.

3.2.6 Θεωρία των ιόντων διάσπασης

Ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας διάφορες εξισώσεις, αν η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι δεδομένη. Όλες αυτές οι εξισώσεις προέρχονται από την εξίσωση Debye-Huckel και διαφέρουν στο εύρος της ιοντικής ισχύος που μπορούν να εφαρμοστούν (Merkel & Planer – Friedrich, 2005).

Η εξίσωση Debye-Huckel (Debye & Huckel, 1923)

$$\log(f_i) = -A * z_i^2 * \sqrt{I}, I < 0,005 \text{ mol/Kg}$$

Η εξίσωση Davies (Davies 1962, 1938)

$$\log(f_i) = -A * z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 * I \right), I < 0,5 \text{ mol/Kg}$$

Η εξίσωση Debye-Huckel "WATEQ"

$$\log(f_i) = \frac{-A * z_i^2 * \sqrt{I}}{1 + B * a_i * \sqrt{I}} + b_i * I, I < 1 \text{ mol/Kg}$$

Όπου f = συντελεστής ενεργότητας

Z= φορτίο

I= ιοντική ισχύς

a_i, b_i= Ειδικές ιοντικές παράμετροι (εξαρτώμενες από τη ιοντική ακτίνα)

A, B = Παράμετροι εξαρτημένες από τη θερμοκρασία, υπολογισμένες από εμπειρικές εξισώσεις

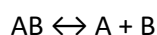
Από προεπιλογή, οι συντελεστές ενεργότητας των υδατικών ειδών ορίζονται με την εξίσωση Davies στο λογισμικό PHREEQC (Parkhurst et al., 1999), αλλά είναι γενικά δυνατή η χρήση της επέκτασης κατά Debye-Huckel ή κατά Debye-WATEQ-Huckel.

3.2.7 Διαλυση και καταβύθιση

Η διάλυση και η καταβύθιση μπορεί να περιγραφεί από το νόμο μάζας ως αναστρέψιμες και ετερογενείς αντιδράσεις. Γενικά, η διαλυτότητα ενός ορυκτού ορίζεται ως η μάζα ενός ορυκτού, η οποία μπορεί να διαλυθεί μέσα σε ένα πρότυπο όγκου διαλύτη (Merkel & Planer-Friedrich, 2005). Στο λογισμικό PHREEQC, ένας τρόπος για την αντιμετώπιση διάλυσης και καταβύθισης, είναι με αντιδράσεις ισορροπίας μεταξύ υδατικής και καθαρής φάσης, συμπεριλαμβανομένων των αερίων με σταθερά μερική πίεση (Parkhurst et al., 1999).

3.2.8 Γινόμενο διαλυτότητας

Σύμφωνα με το νόμο δράσης των μαζών η διάλυση ενός ορυκτού AB στα συστατικά A και B λαμβάνει χώρα ως εξής:



$$K_{sp} = \frac{[A] * [B]}{[AB]}$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας και είναι η σταθερά ισορροπίας που αποκαθίσταται μεταξύ της στερεάς ένωσης και των ιόντων της σε ένα κορεσμένο διάλυμα. Η K_{sp} ισούται με το γινόμενο των συγκεντρώσεων ισορροπίας των ιόντων της ένωσης, με καθεμία συγκέντρωση υψωμένη σε δύναμη ίση με τον αριθμό των ιόντων που δείχνει ο τύπος της ένωσης. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όπως όλες οι σταθερές ισορροπίας.

Σε πολύ μεγάλη αραιώση ένα δυσδιάλυτο άλας θα είναι διαλυτό. Για να σχηματιστεί ίζημα θα πρέπει το γινόμενο των ιόντων, λαμβανόμενων με εκθέτες τους συντελεστές της αντίδρασης, να είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} .

Το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται από το ορυκτό, το διαλύτη, την πίεση ή τη μερική πίεση ορισμένων αερίων, τη θερμοκρασία, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_h , και τα ιόντα που προηγούμενως έχουν διαλυθεί στο νερό.

3.2.9 Δείκτες κορεσμού

Ο δείκτης κορεσμού SI δείχνει, αν ένα διάλυμα είναι σε ισορροπία με μια στερεά φάση ή υπό-κορεσμένο ή/και υπερ-κορεσμένο σχετικά με μια στερεά φάση.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

Το γινόμενο ενεργότητας ιόντων, IAP υπολογίζεται από τις ενεργότητες που προέρχονται από τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων, εξετάζοντας την ιοντική ισχύ, θερμοκρασία, και τον σχηματισμό συμπλόκων. Το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} υπολογίζεται με παρόμοιο τρόπο, αλλά η χρήση δεδομένων ισορροπίας διαλυτότητας διορθώνεται στην κατάλληλη θερμοκρασία του νερού (Merkel & Planer-Friedrich, 2005).

Οι θετικές τιμές SI υποδηλώνουν ότι το υδατικό διάλυμα είναι υπερκορεσμένο σε κάποια στερεά φάση, ενώ αντίθετα, οι αρνητικές τιμές υποδηλώνουν ότι το διάλυμα είναι υποκορεσμένο, και $SI = 0$ σημαίνει χημική ισορροπία με την στερεά φάση. Στην πράξη, η ισορροπία μπορεί να θεωρηθεί για ένα εύρος SI από -0,2 έως 0,2 (Merkel & Planer-Friedrich, 2005).

Όταν οι αντιδράσεις ισορροπίας υπολογίζονται με τη χρήση του λογισμικού PHREEQC, ο χρήστης πρέπει να καθορίσει το δείκτη κορεσμού για μια συγκεκριμένη ορυκτή φάση. Είναι δυνατόν να επιλεγεί μια θετική, μηδενική ή αρνητική τιμή, προσδιορίζοντας υπερκορεσμό,

ισορροπία, ή υποκορεσμό για την περιγραφή της σχέσης διαλύματος – ορυκτού (Parkhurst et al., 1999).

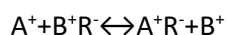
3.2.10 Ιοντοανταλλακτική μοντελοποίηση

Η ικανότητα των στερεών ουσιών να ανταλλάσσουν κατιόντα ή ανιόντα με ιόντα του υδατικού διαλύματος ονομάζεται ιοντοανταλλακτική ικανότητας (Merkel & Planer-Friedrich, 2005).

Στα φυσικά συστήματα, τα κατιόντα ανταλλάσσονται ευκολότερα από τα ανιόντα, και σχηματίζουν μια διαδοχική φθίνουσα σειρά ανταλλαγής: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$ και $Cs^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$. Γενικά, τα πολυσθενή ιόντα, όπως το Ca^{2+} , έχουν πιο ισχυρούς δεσμούς από τα μονοσθενή ιόντα (Na^{+}), αλλά η επιλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος (Stumm & Morgan, 1996).

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα εξαρτάται από το pH, επειδή τα κατιόντα είναι, μεταξύ άλλων, προσροφημένα ηλεκτροστατικά εξαιτίας της φόρτισης των πρωτονίων. Επίσης, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα αυξάνεται με την αύξηση του pH (Merkel & Planer – Friedrich, 2005).

Αν υποθεθεί πως η πλήρης αναστρεψιμότητα της ρόφησης είναι εφικτή, τότε η ιοντοανταλλαγή μπορεί να περιγραφεί μέσω του νόμου δράσης των μαζών.



$$K_B^A = \frac{[A^{+}R^{-}] * [B^{+}]}{[A^{+}] * [B^{+}R^{-}]} = \frac{[A^{+}R^{-}] / [A^{+}]}{[B^{+}R^{-}] / [B^{+}]}$$

Με A^{+} , B^{+} = μονοσθενή ιόντα

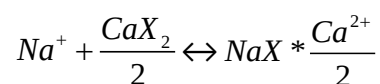
R=ανταλλάκτης

K_x = συντελεστής εκλεκτικότητας

Ο συντελεστής εκλεκτικότητας θεωρείται εδώ ως σταθερά ισορροπίας, μολονότι δεν εξαρτάται μόνο από τις εξωτερικές συνθήκες (T, P, pH), αλλά και από τις ειδικές ιδιότητες της αντίστοιχης στερεάς φάσης (Merkel & Planer-Friedrich, 2005). Έτσι, η σύνθεση ενός εναλλάκτη θα είναι σε ισορροπία με το νερό κάτω από συνθήκες σταθερής κατάστασης. Εάν η σύνθεση του νερού μεταβάλλεται ως αποτέλεσμα π.χ. οξίνιση, ο ανταλλάκτης λειτουργεί

ως προσωρινή ζώνη επιρροής με την προσαρμογή της στην σύνθεση της νέας συγκέντρωσης νερού (Appelo & Postma, 2005). Αυτό μπορεί να αλλάξει εντελώς τις συγκεντρώσεις στο νερό μέσω μιας διαδικασίας γνωστή ως χρωματογραφία ιόντων.

Η παραπάνω εξίσωση, με την προσθήκη Ca^{2+} και Na^+ για A και B, αντίστοιχα, είναι γνωστή ως σύμβαση Gaines-thomas (Gaines & Thomas, 1953):



$$K_{Ca}^{Na} = \frac{[NaX] * [Ca^{2+}]^{\frac{1}{2}}}{[CaX_2] * [Na^+]}$$

Με X=ανταλλάκτης

K_x = συντελεστής εκλεκτικότητας

Οι πιο σημαντικοί εδαφικοί κατιονανταλλάκτες είναι τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη, ενώ τα οξείδια και υδροξείδια μετάλλων είναι μόνο ήσσονος σημασίας (Scheffer & Schachtschabel, 2002). Οι Merkel & Planer-Friedrich (2005) αναφέρουν επίσης τα αργιλικό-πυριτικά ορυκτά ως σημαντικό ιοντοανταλλάκτη.

Από μαθηματική άποψη, η ιοντοανταλλαγή μπορεί να περιγραφεί με μια σειρά από εξισώσεις, που εκτείνονται από απλές εμπειρικές (ισόθερμη ρόφησης) έως περίπλοκα μοντέλα.

Για τη χρήση του μοντέλου ιοντοανταλλαγής στο λογισμικό PHREEQC περίπτωση, είναι απαραίτητο να βασιστεί σε δεδομένα πεδίου της περιοχής μελέτης.

3.2.11 Μοντελοποίηση διεργασιών μεταφοράς

Το PHREEQC επιτρέπει την προσομοίωση διεργασιών μεταφοράς στα υδατικά συστήματα, το οποίο σημαίνει τον συνδυασμό της θερμοδυναμικής ισορροπίας και διεργασιών χημικής κινητικής με μεταγωγή και διασπορά. Έτσι, γίνεται εφικτή η μοντελοποίηση της χωρικής κατανομής συζευγμένη με τη χημική συμπεριφορά (Merkel & Planer-Friedrich, 2005). Μέσω του PHREEQC, είναι δυνατό να μοντελοποιηθούν μεταγωγή (advection), διάχυση (diffusion), μεταγωγή με διασπορά καθώς και μεταγωγή με διασπορά θεωρώντας διάχυση σε στάσιμες ζώνες, σε μονοδιάστατη (1D) μοντελοποίηση μεταφοράς (Parkhurst et al., 1999). Για κάθε

μεταφερόμενη ουσία, λαμβάνοντας υπόψη το ισοζύγιο μάζας, ισχύει η εξίσωση Μεταγωγής – Αντίδρασης – Διασποράς:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}$$

Όπου C = Συγκέντρωση στο νερό (mol/kgw)

t = χρόνος (s)

v = ταχύτητα του νερού των πόρων (m/s)

x = Απόσταση (m)

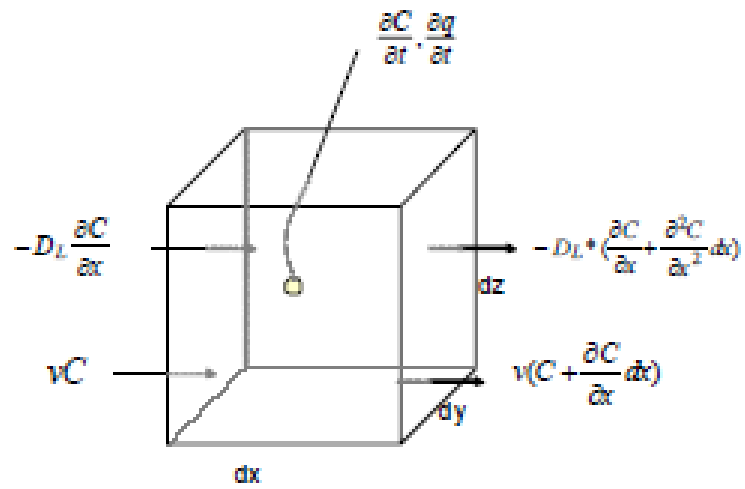
D_L = Συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (m^2s^{-1}) = $D_e + a_L v$

D_e = Συντελεστής διάχυσης

a_L = Ικανότητα διασποράς (m)

q = Συγκέντρωση της στερεάς φάσης ($mol\ kgw^{-1}$)

Ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά της εξίσωσης αφορά τη μεταγωγή, ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει τη διασπορά και ο τρίτος όρος παρουσιάζει αλλαγές στις συγκεντρώσεις των στερεών φάσεων μέσω αντιδράσεων. Η εικόνα 4 παρουσιάζει ένα σχηματικό διάγραμμα των συνιστωσών Μεταγωγής – Αντίδρασης – Διασποράς. Οι εξισώσεις μεταφοράς λύνονται με τη χρήση πεπερασμένων διαφορών. Για κάθε χρονικό βήμα, χημικές αλληλεπιδράσεις και αντιδράσεις υπολογίζονται χωριστά από τους υπολογισμούς μεταφορών.



Εικόνα 4 - Παρουσίαση των συνιστωσών της εξίσωσης Μεταγωγής – Αντίδρασης – Διασποράς (ΜΑΔ) (after Parkhurst et al., 1999).

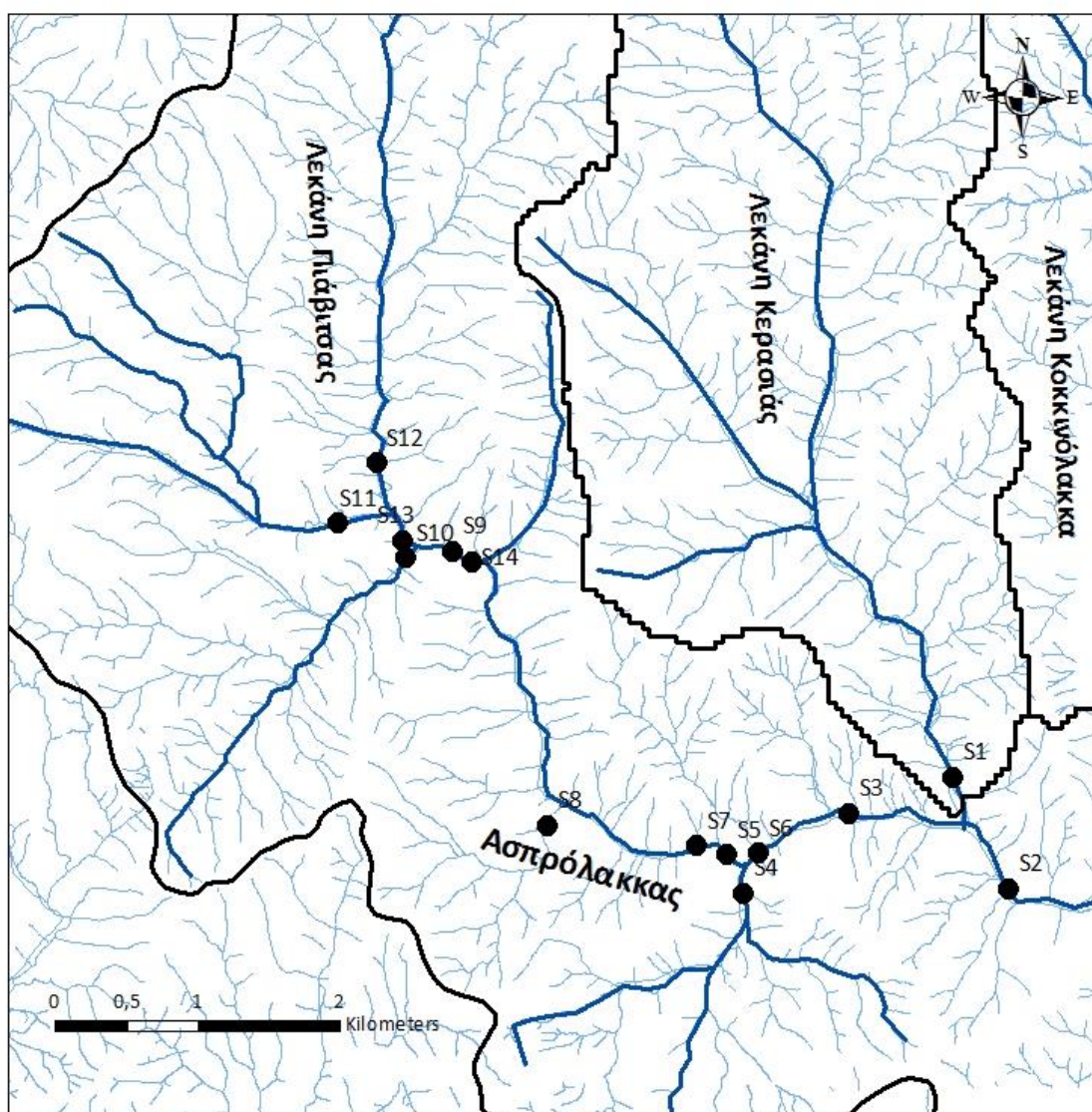
4. Μεθοδολογία

4.1 Δειγματοληψία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων που είχαν προκύψει από προηγούμενη δειγματοληψία επιφανειακών νερών στις 12 Οκτωβρίου 2012. Συνολικά είχαν συλλεχθεί 14 δείγματα επιφανειακού νερού. Οι θέσεις των σημείων δειγματοληψίας (Εικόνα 5) επικεντρώθηκαν στο ρέμα του Ασπρόλακκα καθώς και στα ρέματα που εκβάλουν στον Ασπρόλακκα, τα ρέματα Τσικάρα, Καρατζά Λάκκος, Λοτσάνικο, Τσαρκιά Λάκκος και Κερασιά. Επίσης έγινε προσπάθεια να συγκεντρωθούν δείγματα από σημεία εκατέρωθεν από τα σημεία εκβολής των ρεμάτων στο κυρίως ρέμα του Ασπρόλακκα με σκοπό να γίνει καλύτερη εκτίμηση στη συνεισφορά των ρεμάτων στη χημεία του κύριου ρέματος (Πίνακας 5). Οι γεωγραφικές συντεταγμένες των θέσεων δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια συσκευής GPS της Garmin.

Πίνακας 5 - Οι 14 θέσεις δειγματοληψίας από τα από το ρέμα του Ασπρόλακκα και τα παρακείμενα σε αυτόν ρέματα.

Θέση	Περιγραφή
S1	Δείγμα από το ρέμα Κερασιάς πριν την εκβολή στον Ασπρόλακκα
S2	Δείγμα κατάντη στο σημείο εκβολής της Κερασιάς
S3	Δείγμα ανάντη από το σημείο εκβολής της Κερασιάς
S4	Δείγμα επί του ρέματος της Τσικάρας πριν την εκβολή του στον Ασπρόλακκα
S5	Δείγμα ανάντη από το σημείο εκβολής
S6	Δείγμα κατάντη από το σημείο εκβολής
S7	Δείγμα 270 m στα ανάντη από το σημείο S5
S8	Δείγμα από μικρό ρέμα που εκβάλει στον Ασπρόλακκα σε απόσταση περίπου 2020 m από το σημείο S14
S9	Δείγμα κατάντη από το σημείο συμβολής του Ασπρόλακκα με το ρέμα Καρατζά Λάκκου σε απόσταση 250 m
S10	Δείγμα από το ρέμα που έρχεται από την τοποθεσία του Καρατζά Λάκκου
S11	Δείγμα από το ρέμα Λοτσάνικου
S12	Δείγμα από το ρέμα Καρατζά Λάκκου
S13	Δείγμα από σημείο 260 m από τη συμβολή των ρεμάτων Λοτσάνικου και Καρατζά Λάκκου
S14	Δείγμα κατάντη από το σημείο συμβολής του Ασπρόλακκα με το ρέμα Καρατζά Λάκκου σε απόσταση 450 m



Υπόμνημα

- Θέσεις δειγματοληψίας
- Όρια υπολεκάνων
- Ρέματα

Εικόνα 5 - Χάρτης θέσεων δειγματοληψίας δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Από κάθε σημείο δειγματοληψίας συλλέχθηκε ποσότητα 1000 ml μέσα σε φιάλη πολυαιθυλενίου, η οποία ξεπλένονταν με το νερό που επρόκειτο να συλλεχθεί. Παράλληλα, σε κάθε θέση λάμβανε χώρα επί τόπου διήθηση του δείγματος, χρησιμοποιώντας σύριγγες των 60 ml και φίλτρα διήθησης διαμέτρου 0,45 μm. Το διηθημένο δείγμα τοποθετούνταν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 50 ml και στη συνέχεια γίνονταν οξύνιση με προσθήκη μίας σταγόνας πυκνού HNO_3 , ώστε να μειωθεί το pH κάτω από 2, προκειμένου να διατηρηθούν εν διαλύσει τα μέταλλα στο νερό. Η διάμετρος των 0,45 μm θεωρείται ικανοποιητική ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων και βακτηρίων, ενώ με τη διατήρηση του pH κάτω από το 2 είναι απαραίτητη ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα προσρόφησης και καταβύθισης κατιόντων των μετάλλων καθώς και η ανάπτυξη βακτηρίων. Τα δείγματα του νερού αποθηκεύτηκαν σε φορητά ψυγεία με θερμοκρασία περίπου 4°C μέχρι την μεταφορά τους στο «Εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου» της Εταιρίας Ελληνικός χρυσός Α.Ε. στο Στρατώνι. Εκεί προετοιμάστηκε και ένα τυφλό δείγμα (blank) από αποσταγμένο νερό ενώ έγινε και μέτρηση των συγκεντρώσεων HCO_3^- στα δείγματα νερού μέσω τιτλοδότησης για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας. Οι μετρήσεις της αλκαλικότητας εκφρασμένη σε mg/l CaCO_3 και κατ' επέκταση των συγκεντρώσεων HCO_3^- στα δείγματα νερού πρέπει να γίνεται το συντομότερο δυνατό καθώς η βιολογική δραστηριότητα ενδέχεται να μεταβάλλει την αλκαλικότητα αλλά και η υπερβολική απώλεια CO_2 μπορεί να οδηγήσει στην καταβύθιση CaCO_3 στο δοχείο του νερού.

Επιπλέον, στην ύπαιθρο και αμέσως μετά την λήψη των δειγμάτων προσδιορίζονταν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, Eh (δυναμικό οξειδαναγωγής), CND (ηλεκτρική αγωγιμότητα), TDS (ολικά διαλυμένα στερεά) και η θερμοκρασία. Επιπρόσθετα σε κάθε θέση δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν οι ταχύτητες ροής με την βοήθεια του προσωπικού της Εταιρίας Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.

4.2 Χημικές αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος καθώς επίσης και στο Εργαστήριο “Ποιοτικού Ελέγχου” της εταιρίας Ελληνικός Χρυσός Α.Ε. στο Στρατώνι. Συγκεκριμένα οι αναλύσεις έγιναν ως εξής:

Στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις των Cu, Mn, Cd και Zn. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy), στο

όργανο Perkin Elmer 1100B. Για τα μέταλλα Cu, Mn και Cd η ατομοποίηση έγινε με εξαχνωτή θερμαινόμενου γραφίτη και με φλόγα για το στοιχείο Zn.

Στο εργαστήριο «Ποιοτικού ελέγχου» της Εταιρίας Ελληνικός Χρυσός Α.Ε, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των Pb, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Li, Mg, Mo, K, Se, Sr, Tl, Ti, V, Na, Sb και SO₄. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε είτε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) είτε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy). Οι συγκεντρώσεις των θεϊκών ιόντων (SO₄²⁻) προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά ως BaSO₄. Εδώ σημειώνεται ότι πολλά από τα στοιχεία που μετρήθηκαν είχαν συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου.

4.3 Επεξεργασία δεδομένων

Για την αριθμητική κατανόηση των μεγεθών του συνόλου των δειγμάτων και των τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν στατιστικά μεγέθη, τα οποία πρέπει να οριστούν:

- Μέση τιμή ή μέσος όρος ενός συνόλου n παρατηρήσεων αποτελεί το σπουδαιότερο και χρησιμότερο μέτρο της στατιστικής και είναι ένα μέτρο θέσης, δηλαδή δείχνει σχετικά τις θέσεις των αριθμών στους οποίους αναφέρεται. Ορίζεται ως το άθροισμα των παρατηρήσεων δια του πλήθους αυτών. Συμβολίζεται με $\bar{x}$ και ο μαθηματικός της τύπος είναι:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i$$

- Τυπική απόκλιση αποτελεί μέτρο της διασποράς των τιμών σε σχέση με την τιμή του μέσου όρου. Συμβολίζεται με το S και ο μαθηματικός της τύπος είναι:

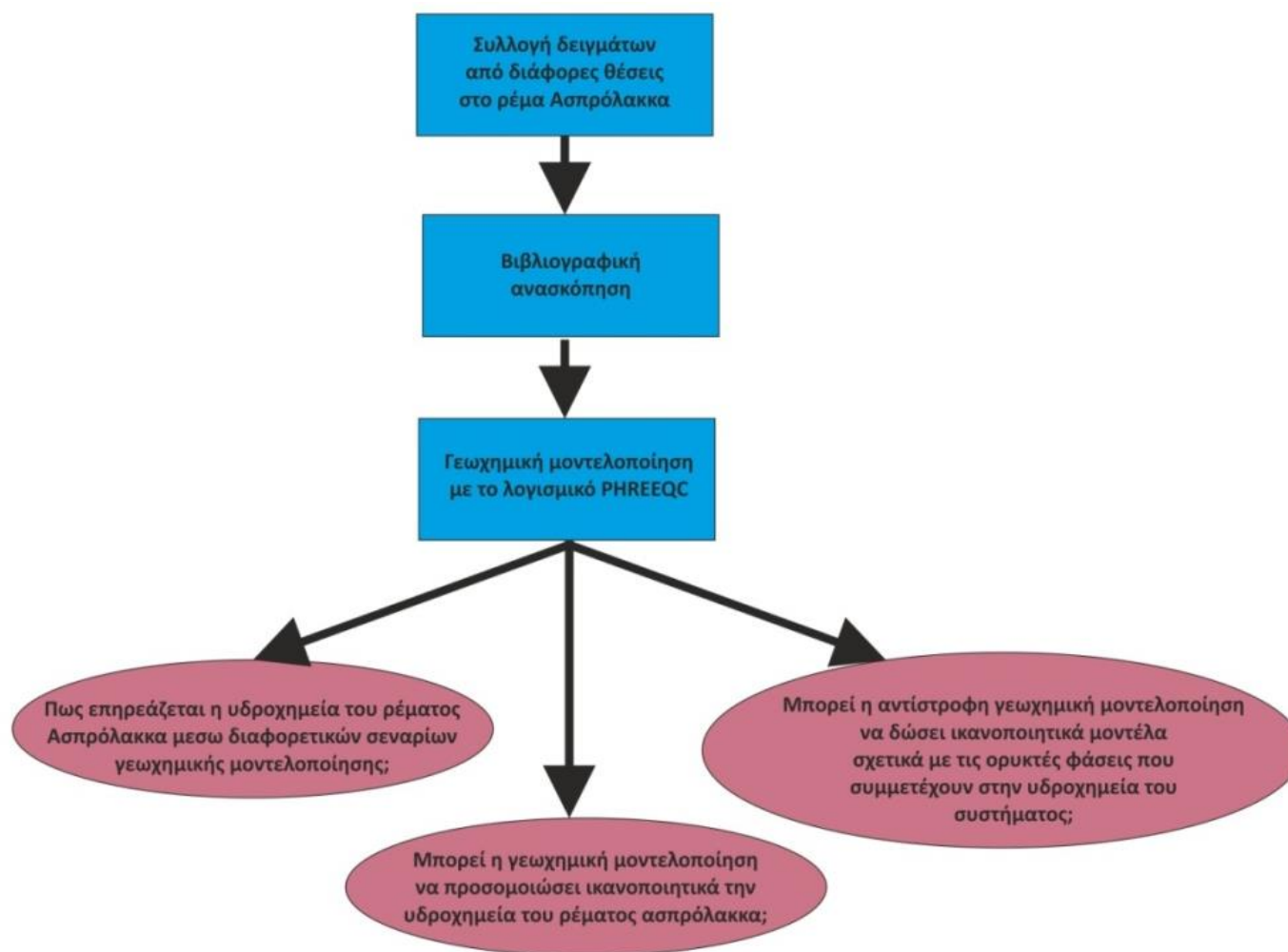
$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

- Μέγιστη τιμή είναι η μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να βρεθεί σε ένα δειγματικό χώρο. Αποτελεί το ανώτατο όριο των δειγματικών τιμών.

- Ελάχιστη τιμή είναι η μικρότερη τιμή που μπορεί να βρεθεί σε ένα δειγματικό χώρο. Αποτελεί τη κατώτατο όριο των δειγματικών τιμών.
- Εύρος τιμών είναι η διαφορά της ελάχιστης τιμής από τη μέγιστη.
- Τεταρτημόρια (Quartiles) είναι οι τιμές της μεταβλητής που χωρίζουν το σύνολο των τιμών της σε 4 ισοπληθείς ομάδες. Το πρώτο τεταρτημόριο (Q1) αντιστοιχεί στο 25% των τιμών, το δεύτερο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στο 50% των τιμών και ονομάζεται διάμεσος, το τρίτο τεταρτημόριο (Q3) αντιστοιχεί στο 75% των τιμών.
- Ασυμμετρία είναι ένα μετρό που χαρακτηρίζει μια κατανομή γύρω από τη μέση τιμή της.
- Κυρτότητα είναι ένα μέτρο που αφορά το βαθμό συγκέντρωσης των δεδομένων γύρω από το μέσο και τα άκρα της κατανομής.
- Συντελεστής συσχέτισης, είναι ένας μέγεθος που μετρά τη συσχέτιση μεταξύ δύο μεταβλητών. Οι τιμές που παίρνει είναι μεταξύ του -1 και +1. Οι αρνητικές τιμές δηλώνουν αντίστροφη συσχέτιση. Καλή συσχέτιση δηλώνεται όταν οι τιμές του συντελεστή είναι $>|0,70|$

4.4 Μοντελοποίηση

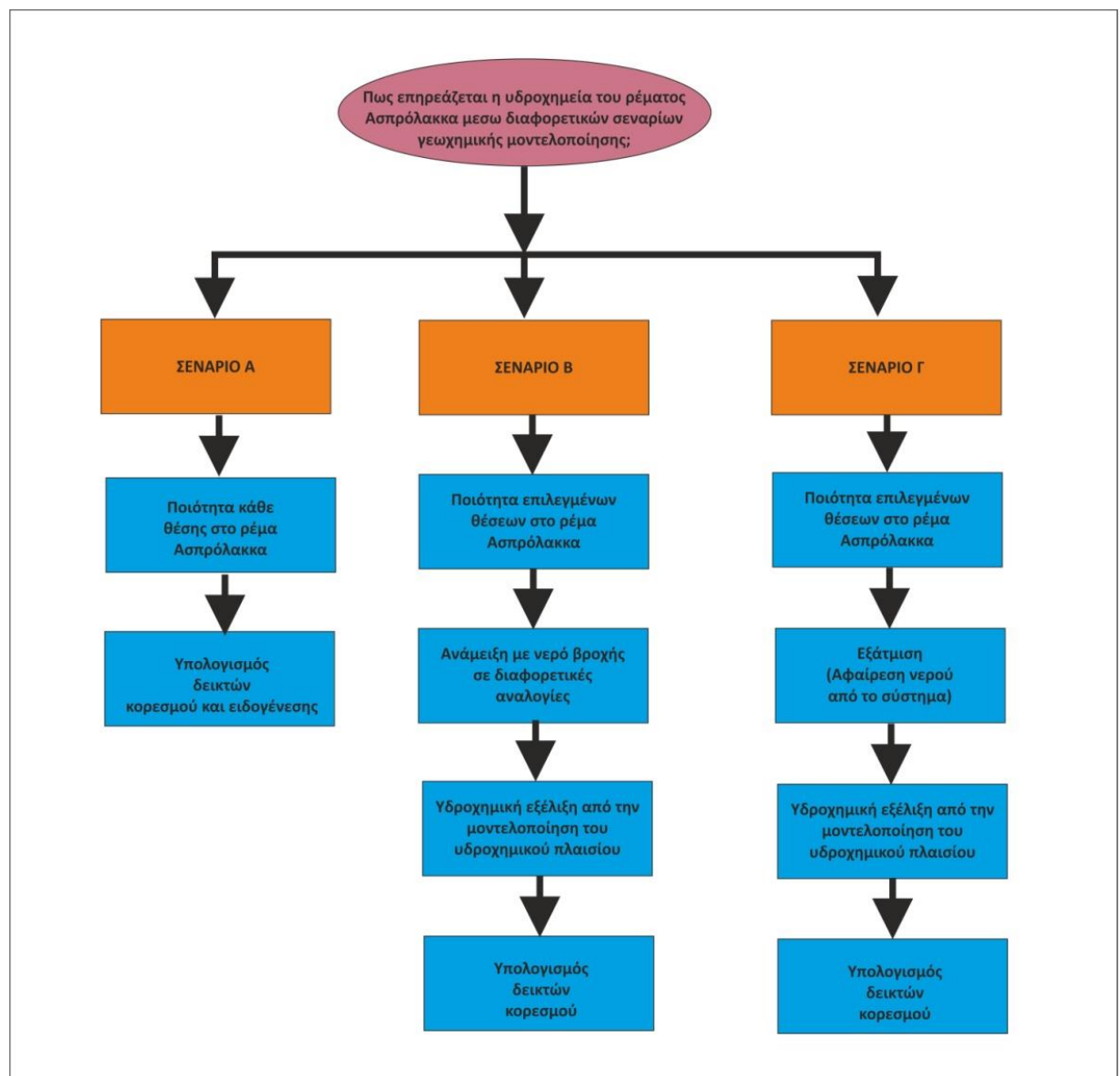
Η γεωχημική μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) με τη χρήση της θερμοδυναμικής βάσης δεδομένων MINTeq (Allison et al., 1991). Για τη χρήση του μοντέλου είναι απαραίτητο να προηγηθεί δειγματοληψία επιφανειακών υδάτων από διαφορετικές θέσεις του ρέματος Ασπρόλακκα



Εικόνα 6 – Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογικής προσέγγισης και ερευνητικά ερωτήματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

και εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση της ευρύτερης περιοχής μελέτης καθώς στα πλαίσια της γεωχημικής μοντελοποίησης, μέρος των πληροφοριών είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων. Η μεθοδολογία της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνοψίζεται στις εικόνες 6-9. Στην εικόνα 8 φαίνονται συγκεντρωμένα τα ερευνητικά ερωτήματα και στις εικόνες 7-9 η μεθοδολογική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για την απάντησή τους.

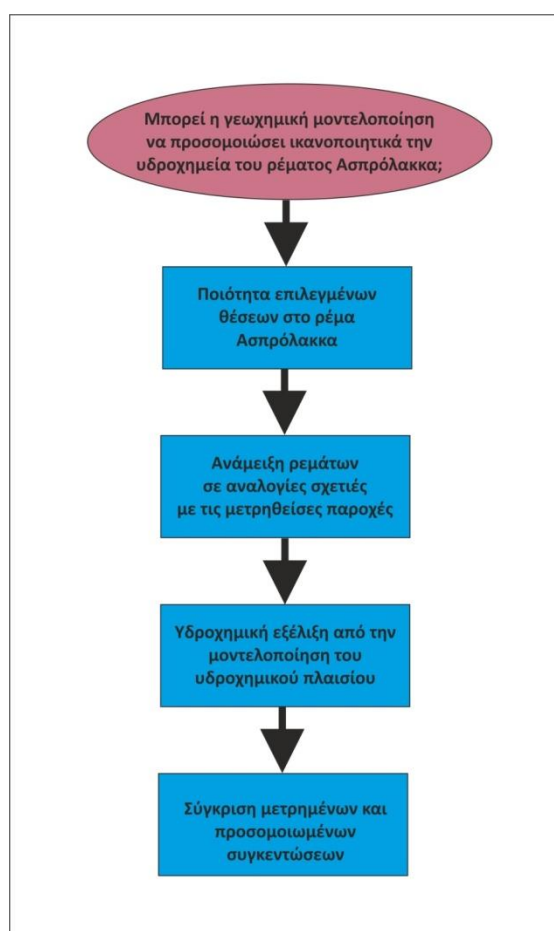
Στην εικόνα 7 παρουσιάζεται η μεθοδολογική προσέγγιση για πως θα απαντηθεί το ερευνητικό ερώτημα «Πως επηρεάζεται η υδροχημεία του ρέματος Ασπρόλακκα μέσω διαφορετικών σεναρίων γεωχημικής μοντελοποίησης».



Εικόνα 7 – Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογικής προσέγγισης για την απάντηση σε ερευνητικό ερώτημα.

Τρία διαφορετικά σενάρια εξετάσθηκαν, αφού επιλέχθηκαν όλες οι πιθανές ορυκτές φάσεις που είναι πιθανό να συμμετέχουν στην υδροχημεία του συστήματος σύμφωνα πάντα με την γεωλογία του υποβάθρου. Το σενάριο Α εξετάζει τη χημική ισορροπία των υδατικών φάσεων που συλλέχτηκαν από τις διαφορετικές θέσεις του Ασπρόλακκα με τις επιλεχθείσες ορυκτές φάσεις βασιζόμενο στον υπολογισμό των δεικτών κορεσμού στη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων MINTEQA. Το σενάριο Β εξετάζει την ανάμειξη βρόχινου νερού (Carroll, 1962) με τα συλλεχθέντα υδατικά διαλύματα σε διαφορετικές αναλογίες και στη συνέχεια, το προκύπτον διάλυμα εξετάζεται εκ νέου ως προς την χημική ισορροπία με τις επιλεχθείσες ορυκτές φάσεις. Το σενάριο Γ εξετάζει την εξάτμιση νερού από την υδατική φάση που συλλέχθηκε. Το προκύπτον διάλυμα εξετάζεται εκ νέου ως προς την χημική ισορροπία με τις επιλεχθείσες ορυκτές φάσεις.

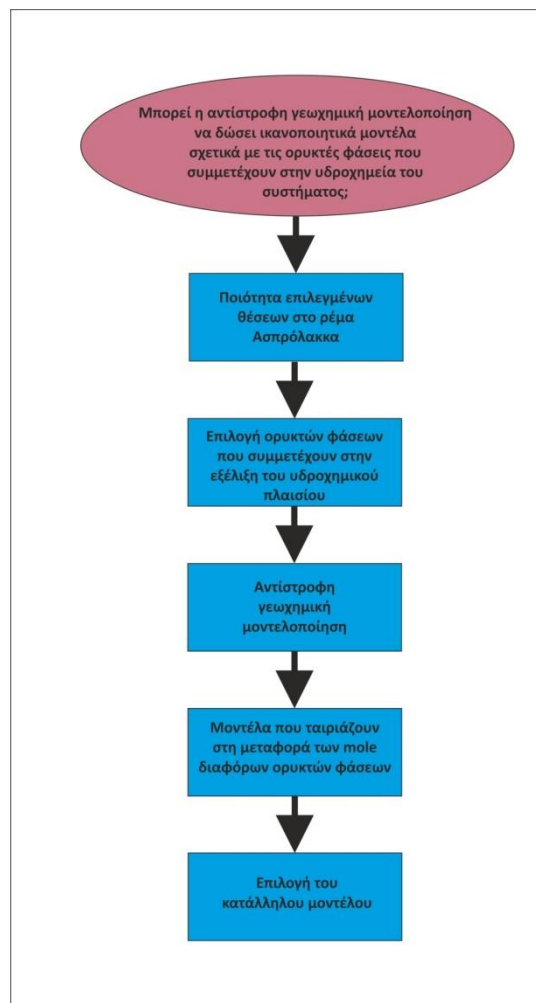
Στην εικόνα 8 παρουσιάζεται η μεθοδολογική προσέγγιση για πως θα απαντηθεί το ερευνητικό ερώτημα «Μπορεί η γεωχημική μοντελοποίηση να προσομοιώσει ικανοποιητικά την υδροχημεία του ρέματος Ασπρόλακκα;».



Εικόνα 8 - Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογικής προσέγγισης για την απάντηση σε ερευνητικό ερώτημα.

Έχοντας δεδομένα πεδίου επιφανειακής υδρολογίας γίνεται η μοντελοποίηση της υδροχημικής σταδιακής εξέλιξης του ρέματος από τους 1^{ης} τάξης κλάδους προς τους μεγαλύτερης τάξης. Επιλέγονται θέσεις συμβολής των ρεμάτων και μοντελοποιείται η υδροχημεία τους και συγκρίνεται με τις μετρημένες τιμές.

Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η μεθοδολογική προσέγγιση για πως θα απαντηθεί το ερευνητικό ερώτημα «Μπορεί η γεωχημική μοντελοποίηση να δώσει ικανοποιητικά μοντέλα σχετικά με τις ορυκτές φάσεις που συμμετέχουν στην υδροχημεία ενός συστήματος;». Για την απάντηση του ερωτήματος αυτού, χρησιμοποιήθηκε το εργαλείο της αντίστροφης γεωχημικής μοντελοποίησης. Για την εφαρμογή αυτής είναι σημαντική η γνώση της ποιότητας των υδατικών διαλυμάτων σε δυο διαφορετικές θέσεις κατά μήκος ενός μονοπατιού ροής και οι ορυκτές φάσεις που συμμετέχουν. Το πρώτο είναι γνωστό από τη ροή του ποταμού, ενώ το δεύτερο από δεδομένα των Kelepertzis et al. (2010) που συνέλλεξαν ορυκτολογικά στοιχεία από ιζήματα της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 9 - Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογικής προσέγγισης για την απάντηση σε ερευνητικό ερώτημα.

5. Αποτελέσματα

5.1 Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις συγκεντρώσεις των μετρήσεων πεδίου. Επιπλέον, στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, η χωρική κατανομή των χημικών στοιχείων στην λεκάνη του Ασπρόλακκα και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων από τα διαφορετικά σενάρια του υδροχημικού λογισμικού μοντελοποίησης PHREEQC. Τα προαναφερθέντα σενάρια είναι πιθανό να πραγματοποιηθούν και να επηρεάσουν το φυσικό σύστημα. Γι' αυτό το λόγο η γεωχημική μοντελοποίηση μπορεί να αξιοποιηθεί από γεωεπιστήμονες και μηχανικούς δίνοντας τους τη δυνατότητα να προβούν στη βέλτιστη λήψη αποφάσεων καταλληλότερων μεταλλευτικών έργων υποδομής.

5.2 Περιγραφικά στατιστικά

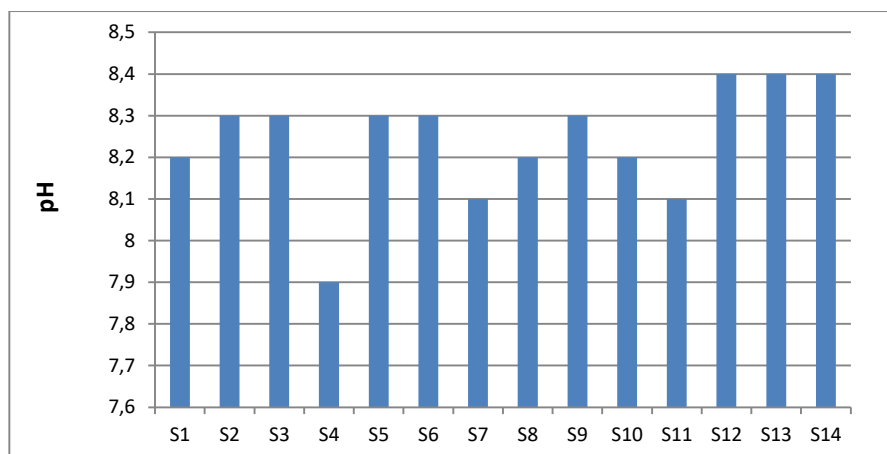
Στους πίνακες 6 και 7 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων από τη δειγματοληψία 14 δειγμάτων επιφανειακού νερού κατά την περίοδο Οκτωβρίου 2012. Πρόκειται για τις κυριότερες παραμέτρους και τα ιχνοστοιχεία που καθορίζουν την χημική σύσταση των επιφανειακών υδάτων και που εξετάζονται στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στον πίνακα 6, που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά των pH, θερμοκρασίας T, ηλεκτρικής αγωγιμότητας CND, συνολικών διαλυμένων στερεών TDS και αλκαλικότητας.

Πίνακας 6 – Περιγραφικά στατιστικά pH, T, CND, TDS και αλκαλικότητας.

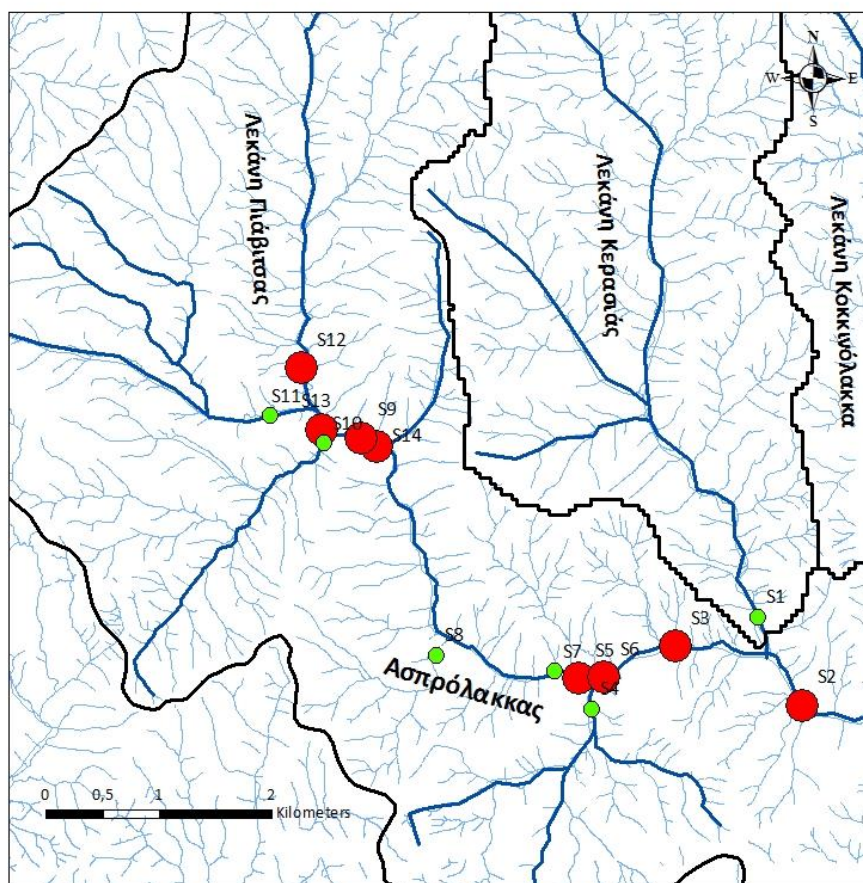
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
pH	8,24	0,14	7,90	8,40	8,20	8,30	8,30	-1,11	1,45
T (°C)	15,14	0,48	14,00	15,70	14,93	15,20	15,50	-1,02	0,95
CND (mS/cm)	0,57	0,06	0,47	0,66	0,53	0,58	0,61	-0,22	-0,85
TDS (gr/l)	0,277	0,03	0,23	0,32	0,26	0,28	0,29	-0,33	-0,49
Αλκαλικότητα									
(mg/l)	214,46	24,64	161,04	265,96	210,45	217,77	219,60	-0,27	1,77

Στην εικόνα 10, παρουσιάζεται η διακύμανση του pH των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 10 – Διακύμανση pH των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή pH είναι 8,24. Οι τιμές του κυμαίνονται από 7,90 έως 8,40, έχοντας δηλαδή εύρος 0,50. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Τα δείγματα στο σύνολό τους χαρακτηρίζονται από ελαφρώς αλκαλικό έως αλκαλικό χαρακτήρα. Στην εικόνα 11 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής του pH. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι τιμές των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής pH

Υπόμνημα

pH

● < 8,24

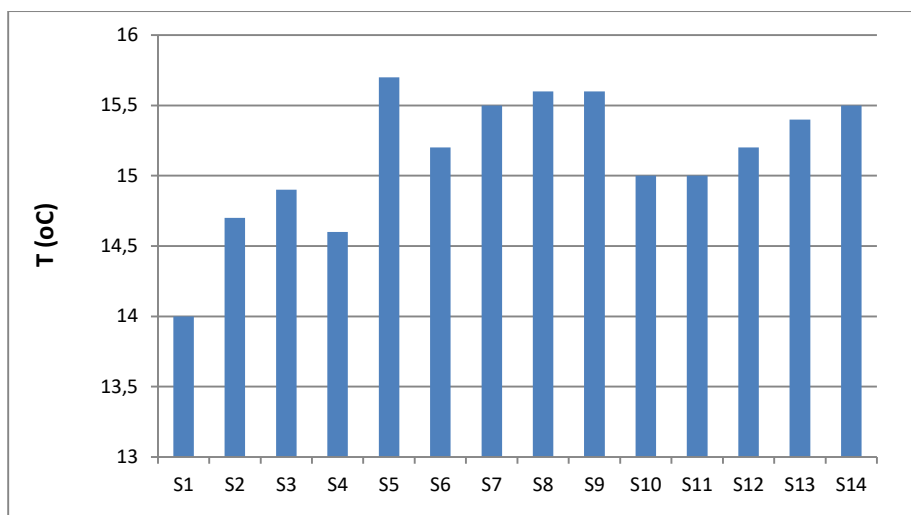
● > 8,24

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

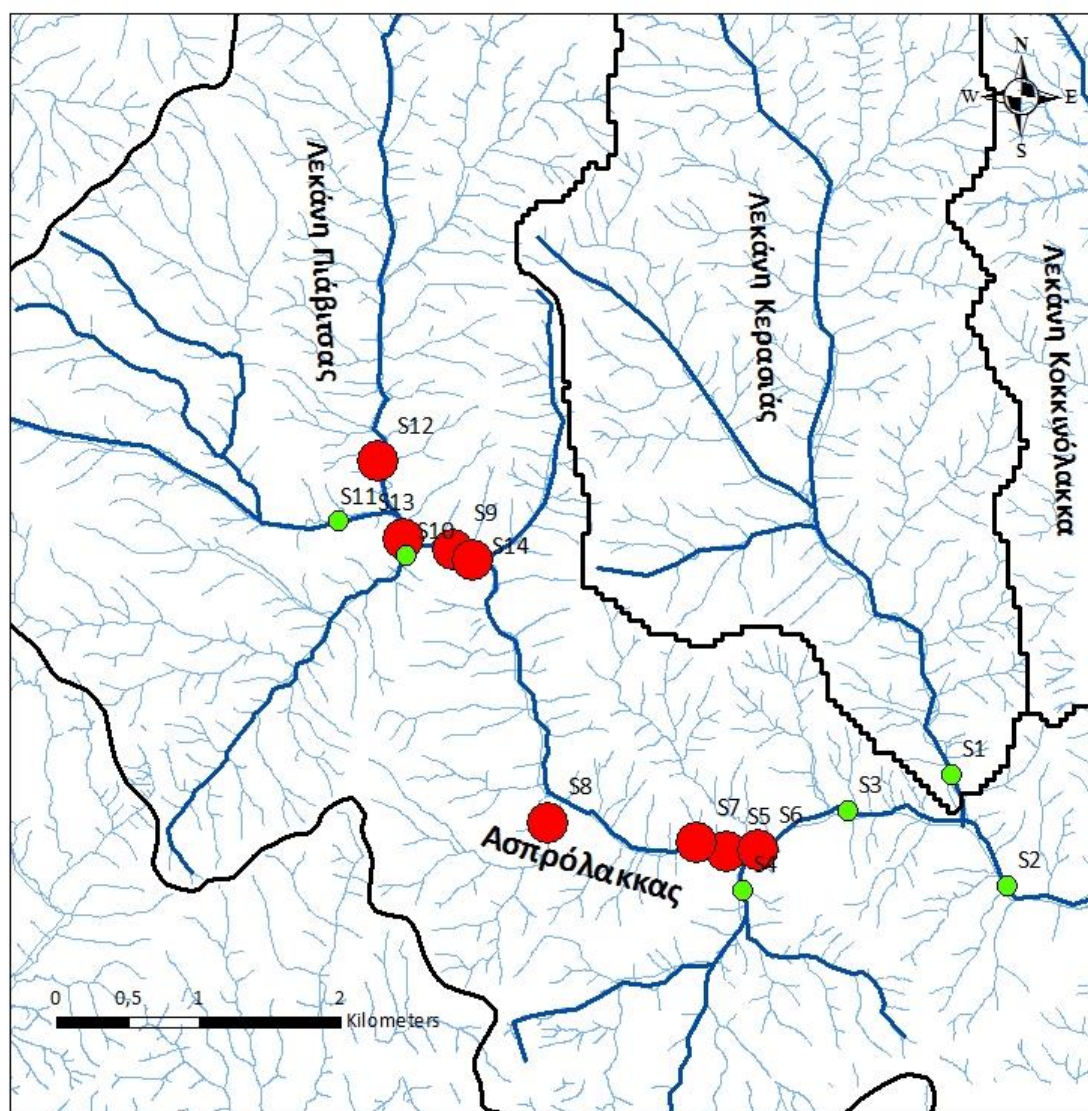
Εικόνα 11 – Χάρτης χωρικής κατανομής pH των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 12, παρουσιάζεται η διακύμανση της θερμοκρασίας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 12 - Διακύμανση θερμοκρασίας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή θερμοκρασίας (T) είναι 15,14 °C. Οι τιμές της κυμαίνονται από 0,47 mS/cm έως 0,66 mS/cm έχοντας δηλαδή εύρος 0,19. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της θερμοκρασίας. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι τιμές των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Θερμοκρασίας

Υπόμνημα

Θερμοκρασία (°C)

● < 15,14

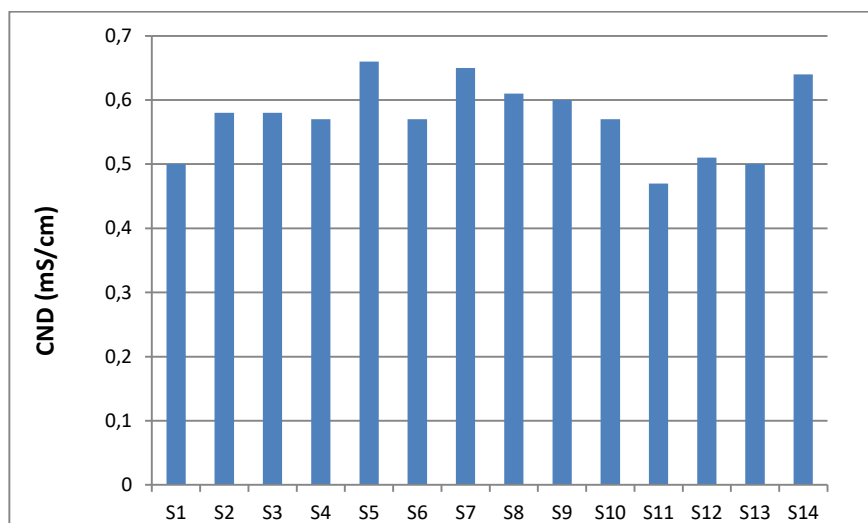
● > 15,14

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

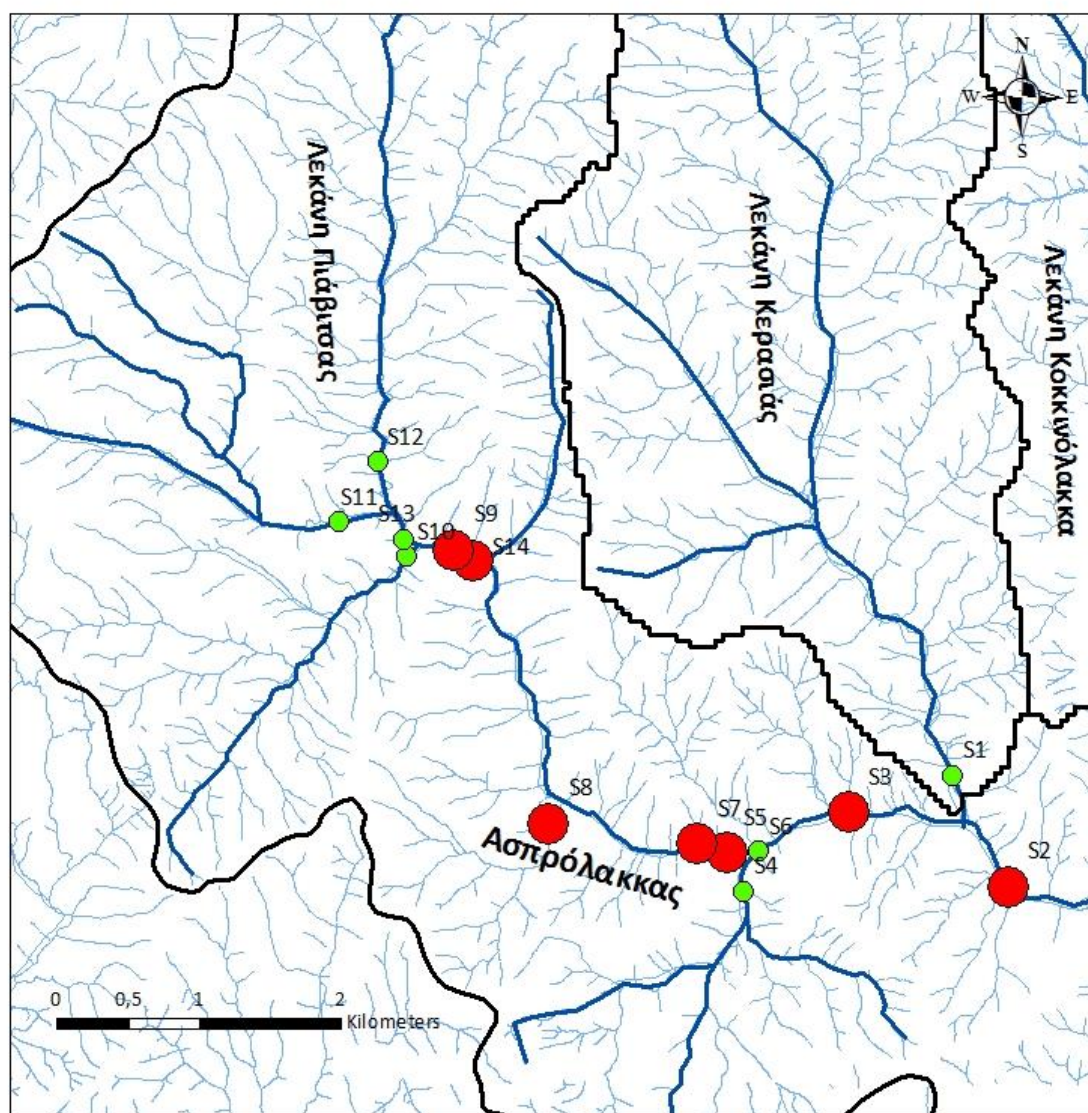
Εικόνα 13 - Χάρτης χωρικής κατανομής θερμοκρασίας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 14, παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (CND) των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 14 – Διακύμανση ηλεκτρικής αγωγιμότητας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (CND) είναι 0,57 mS/cm. Οι τιμές της κυμαίνονται από 0,47 mS/cm έως 0,65 mS/cm έχοντας δηλαδή εύρος 0,18. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 15 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (CND). Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι τιμές των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.

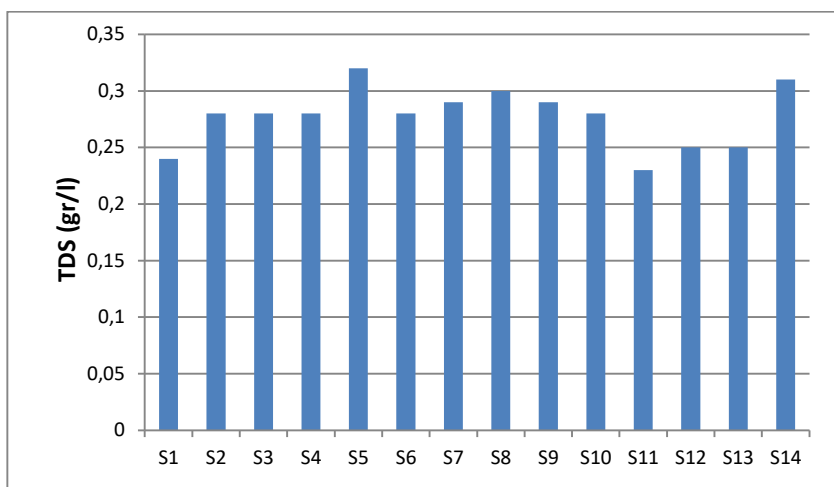


Χάρτης χωρικής κατανομής CND



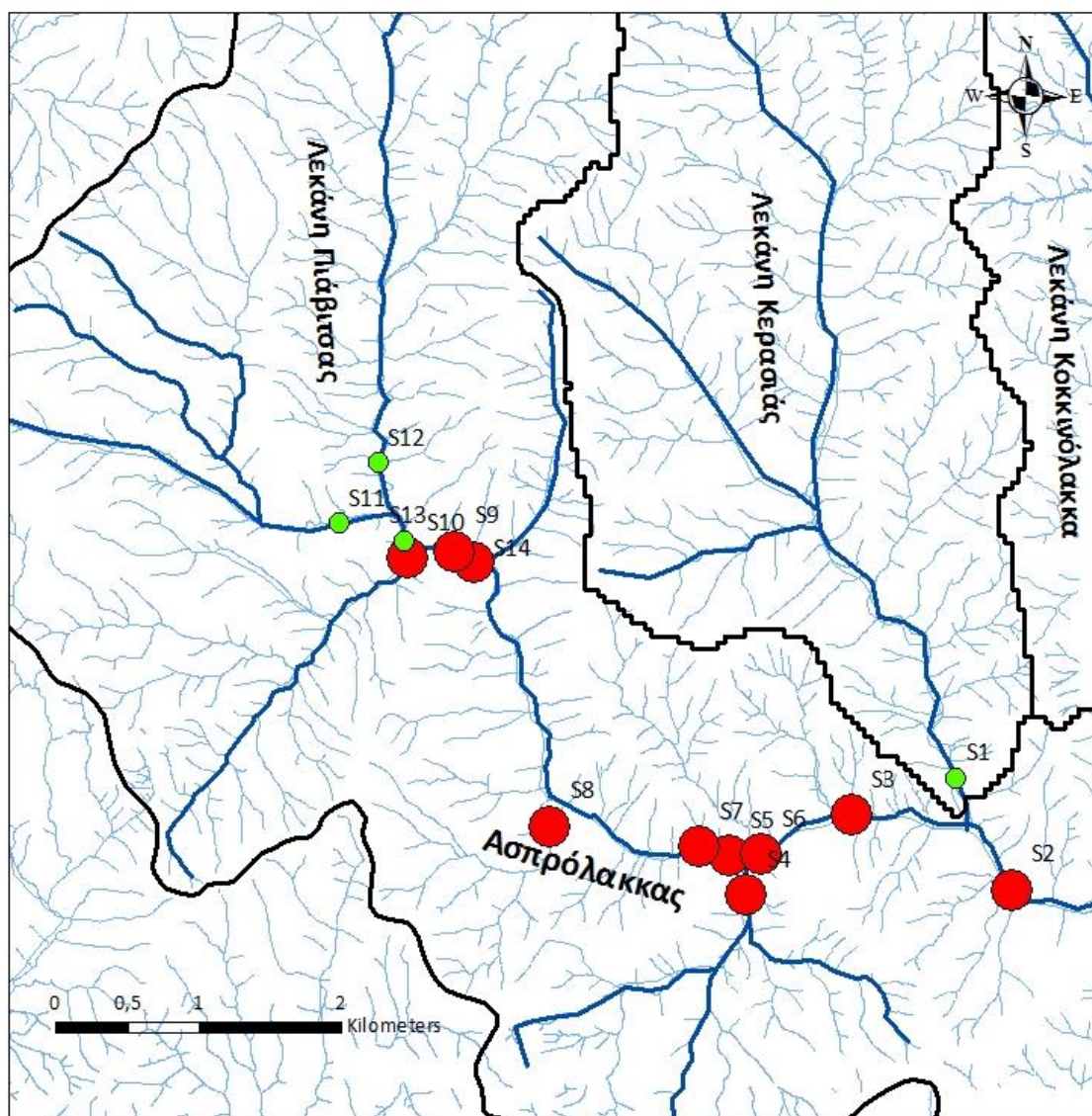
Εικόνα 15 - Χάρτης χωρικής κατανομής ηλεκτρικής αγωγιμότητας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 16, παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 16 – Συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή των συνολικών διαλυμένων στερεών (TDS) είναι 0,277 gr/l. Οι τιμές της κυμαίνονται από 0,23 gr/l έως 0,32 gr/l έχοντας δηλαδή εύρος 0,09. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Αριθμητικά, η διάμεσος ταυτίζεται με τη μέση τιμή, αλλά η ελαφρώς αρνητική συμμετρία υποδεικνύει μια τάση συσσώρευσης των δειγματικών τιμών προς τις μεγαλύτερες τιμές. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 17 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής των TDS. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι τιμές των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.

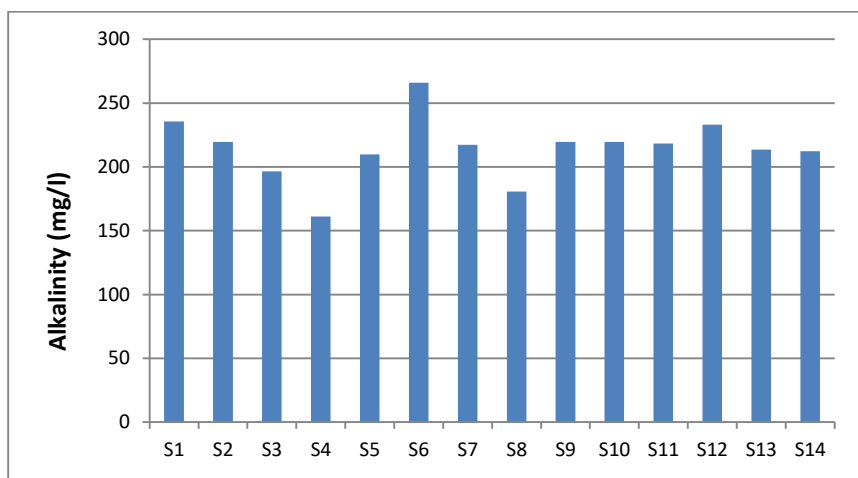


Χάρτης χωρικής κατανομής TDS



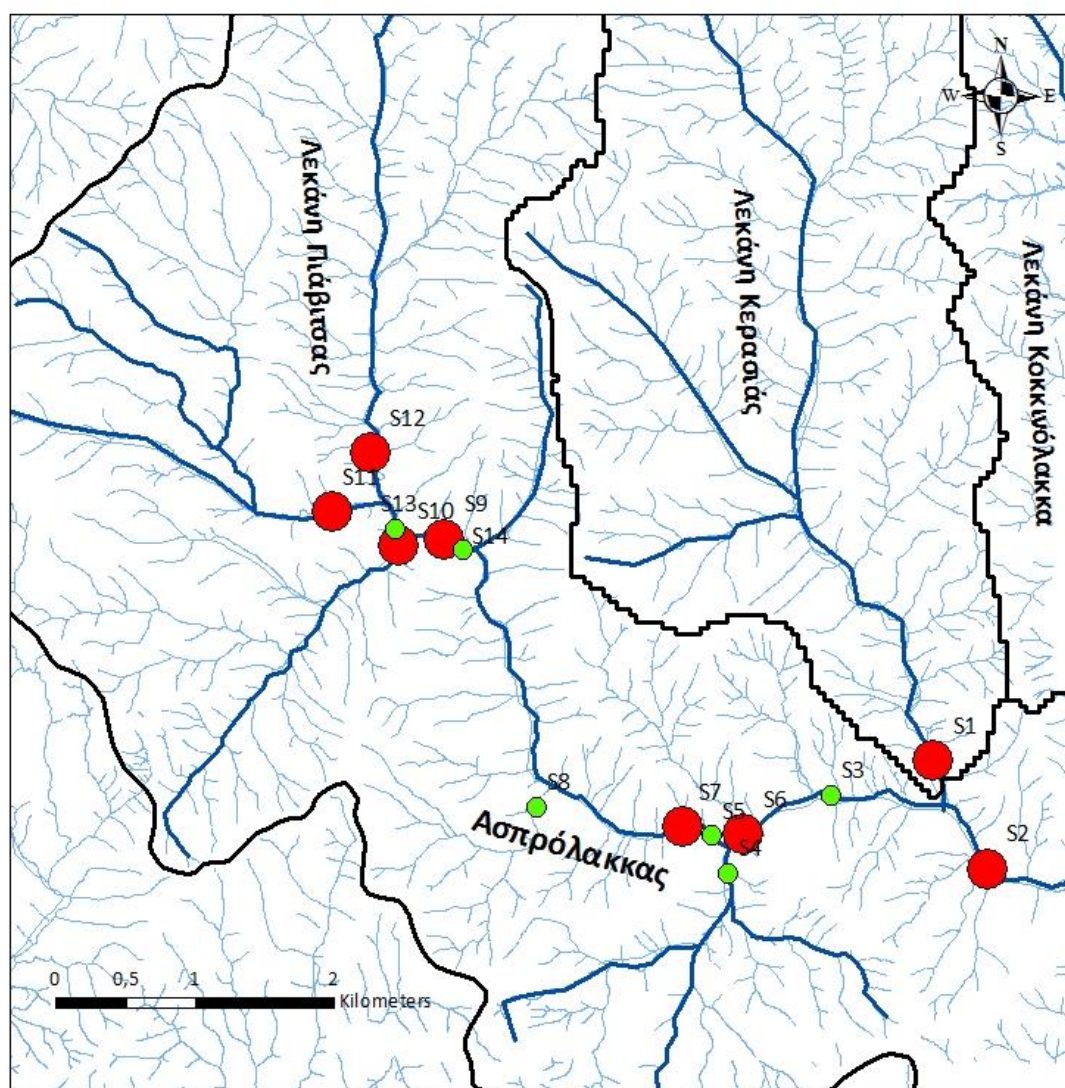
Εικόνα 17 - Χάρτης χωρικής κατανομής ολικών διαλυμένων στερεών των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 18, παρουσιάζεται η συγκέντρωση της αλκαλικότητας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 18 – Συγκέντρωση αλκαλικότητας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή της αλκαλικότητας είναι 214,46 mg/l. Οι τιμές της κυμαίνονται από 161,04 mg/l έως 265,96 mg/l έχοντας δηλαδή εύρος 104,92. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 19 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της αλκαλικότητας. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι τιμές των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι τιμές των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής αλκαλικότητας

Υπόμνημα

αλκαλικότητα (mg/l)

● < 214,46

● > 214,46

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

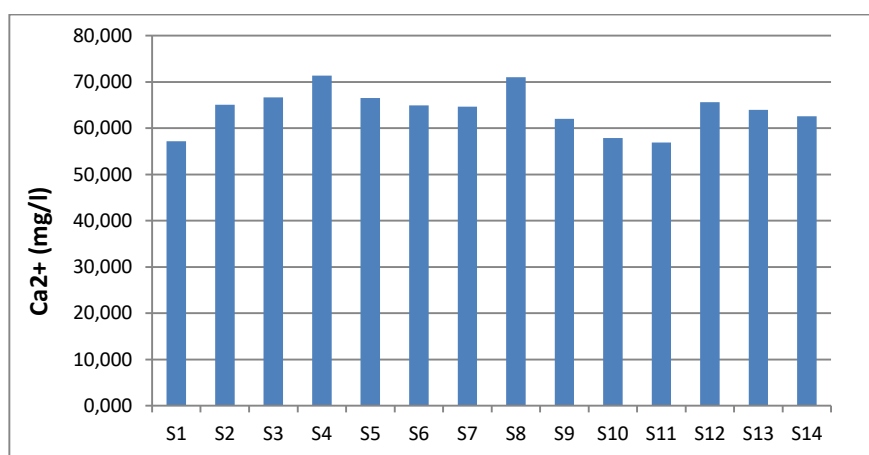
Εικόνα 19 - Χάρτης χωρικής κατανομής αλκαλικότητας των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στον πίνακα 7, που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων των Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba, Bi, Co:

Πίνακας 7 –Περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων βασικών ιόντων και ιχνοστοιχείων (n=14).

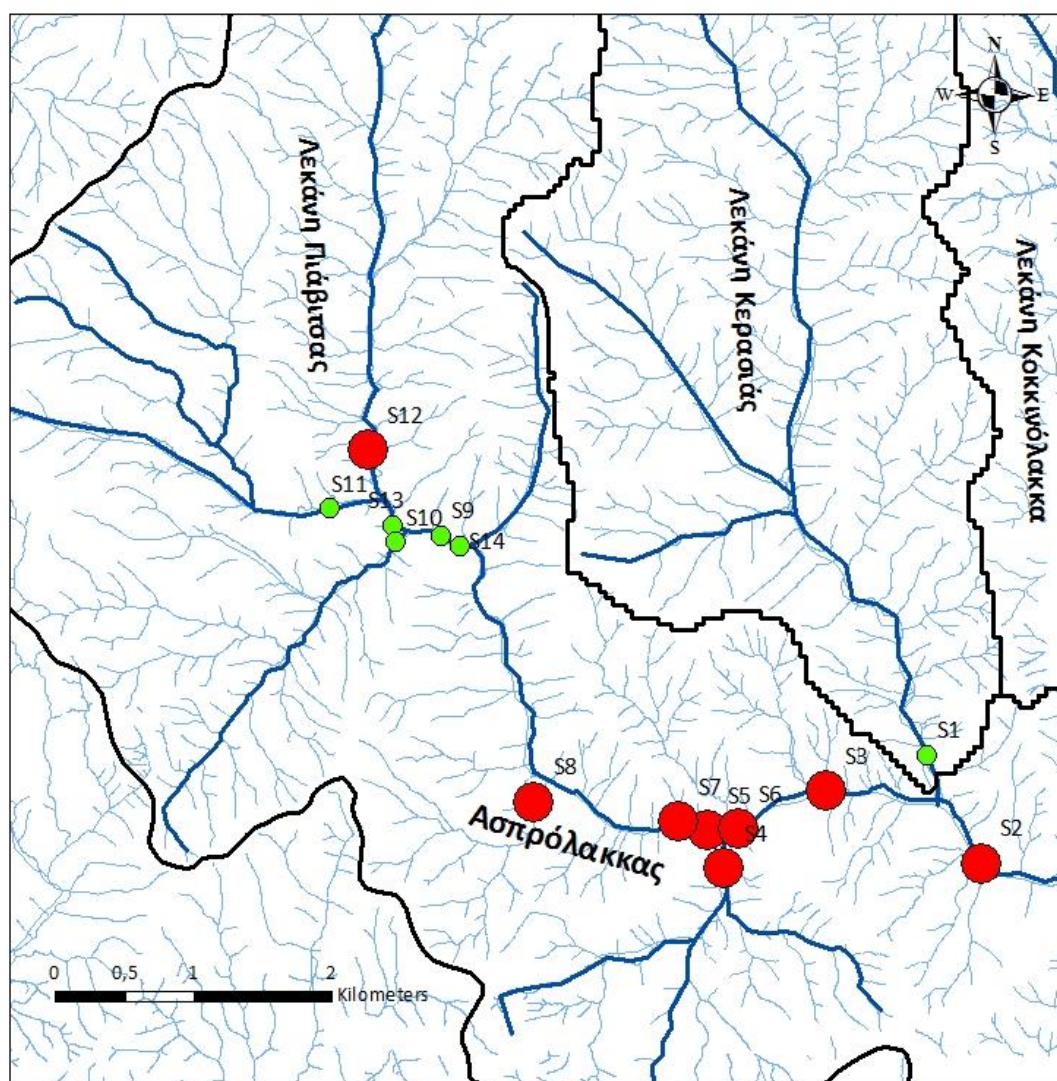
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Ca (mg/l)	64,01	4,50	56,86	71,38	62,14	64,79	66,28	-0,15	-0,35
Mg (mg/l)	19,01	2,82	13,14	23,24	17,07	19,75	21,25	-0,58	-0,22
K (mg/l)	4,46	1,56	2,29	8,46	3,55	4,69	5,03	0,98	2,57
Na (mg/l)	13,67	1,69	10,80	16,35	12,65	13,45	14,60	0,32	-0,61
Mn (mg/l)	0,05	0,03	0,01	0,09	0,04	0,05	0,06	0,13	0,82
Ba (mg/l)	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	1,17	1,01
Co (mg/l)	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-0,22	-0,91
Pb (μg/l)	25,52	42,92	7,63	172,10	9,99	13,82	15,39	3,54	12,82

Στην εικόνα 20, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Ca^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 20 – Συγκέντρωση Ca^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης Ca^{2+} είναι 64,01 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 56,86 mg/l έως 71,38 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 14,52. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 21 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης Ca^{2+} . Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Ca^{2+}

Υπόμνημα

Ca^{2+} (mg/l)

● < 64,01

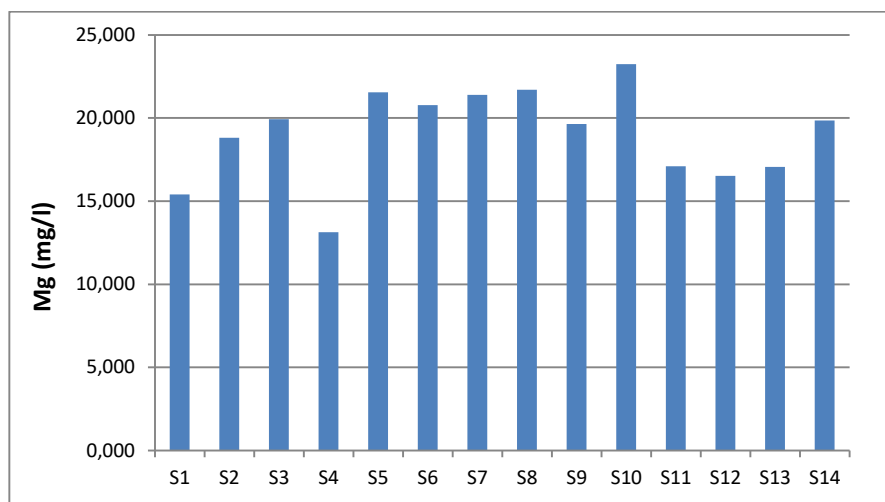
● > 64,01

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

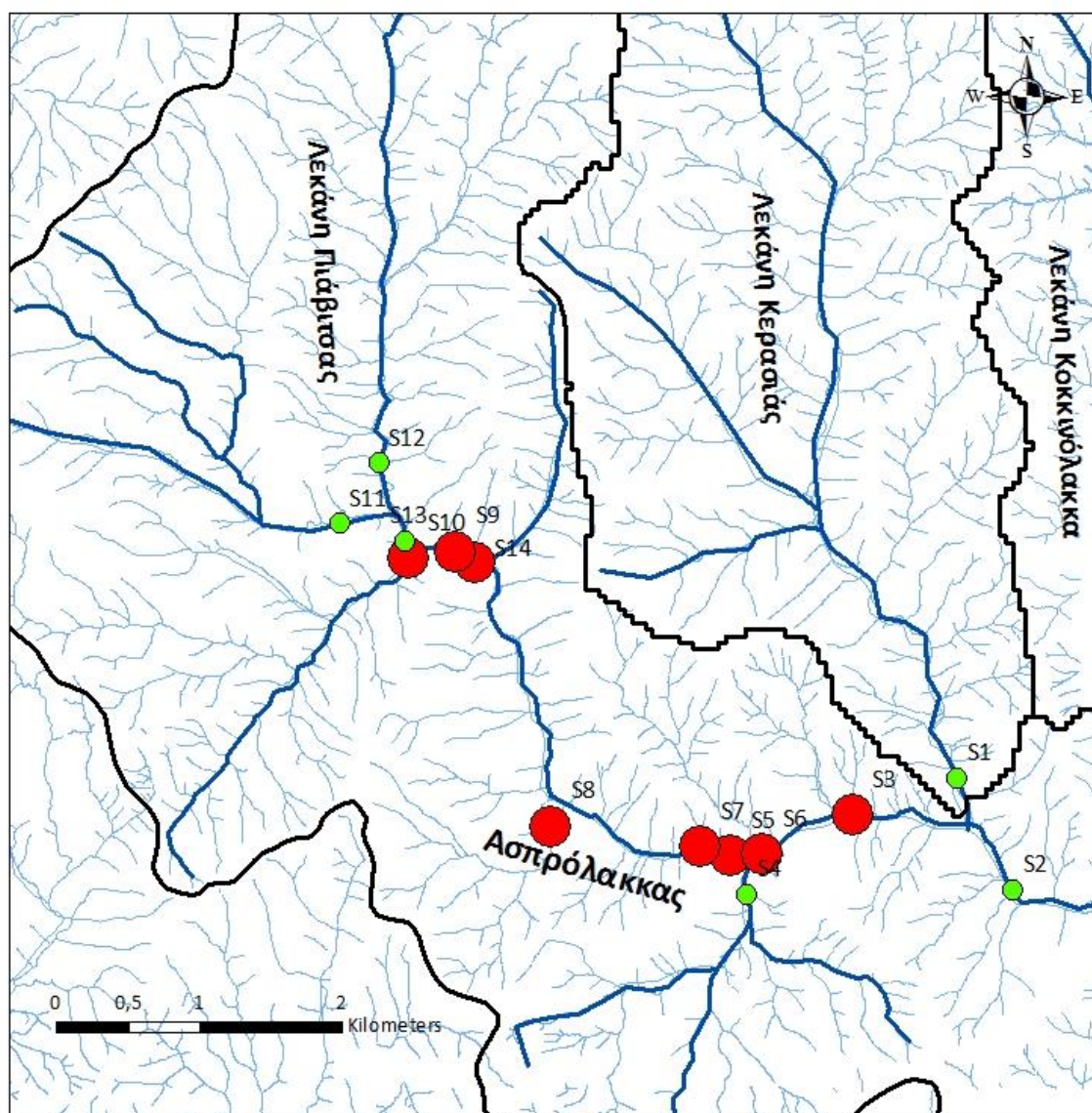
Εικόνα 21 – Χάρτης χωρικής κατανομής Ca^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 22, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Mg^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 22 - Συγκέντρωση Mg^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης Mg^{2+} είναι 19,01 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 13,14 mg/l έως 23,24 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 10,10. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα αρνητική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 23 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης Mg^{2+} . Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Mg^{2+}

Υπόμνημα

Mg^{2+} (mg/l)

● < 19,01

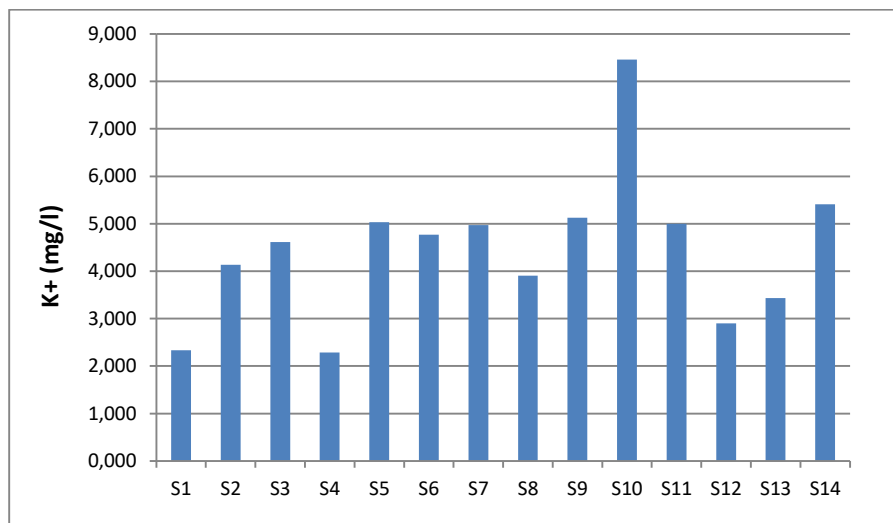
● > 19,01

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

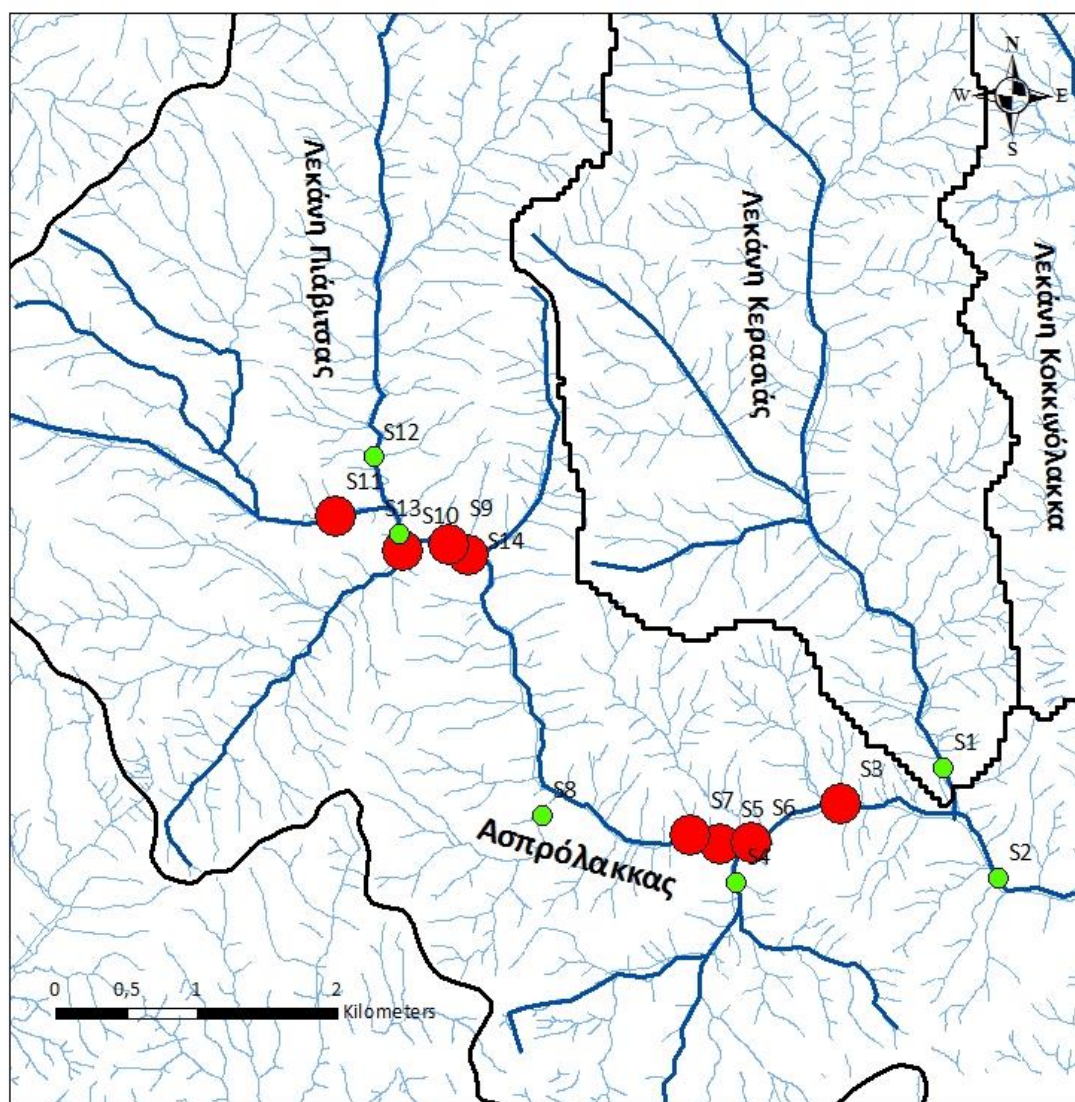
Εικόνα 23 - Χάρτης χωρικής κατανομής Mg^{2+} των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 24, παρουσιάζεται η συγκέντρωση K^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 24 - Συγκέντρωση K^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης K είναι 4,46 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 2,29 mg/l έως 8,46 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 6,17. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής και αυτό σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μεγαλύτερες τιμές. Η ασυμμετρία είναι θετική υποδηλώνοντας πως οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν τιμές κοντά στο ελάχιστο, καθορίζοντας την μέση τιμή. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 25 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης K^+ . Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής K^+

Υπόμνημα

K (mg/l)

● < 4,46

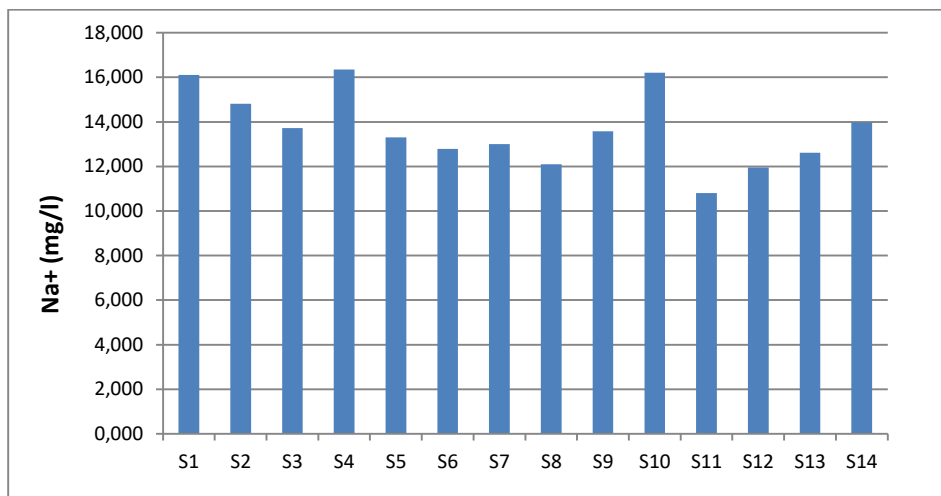
● > 4,46

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

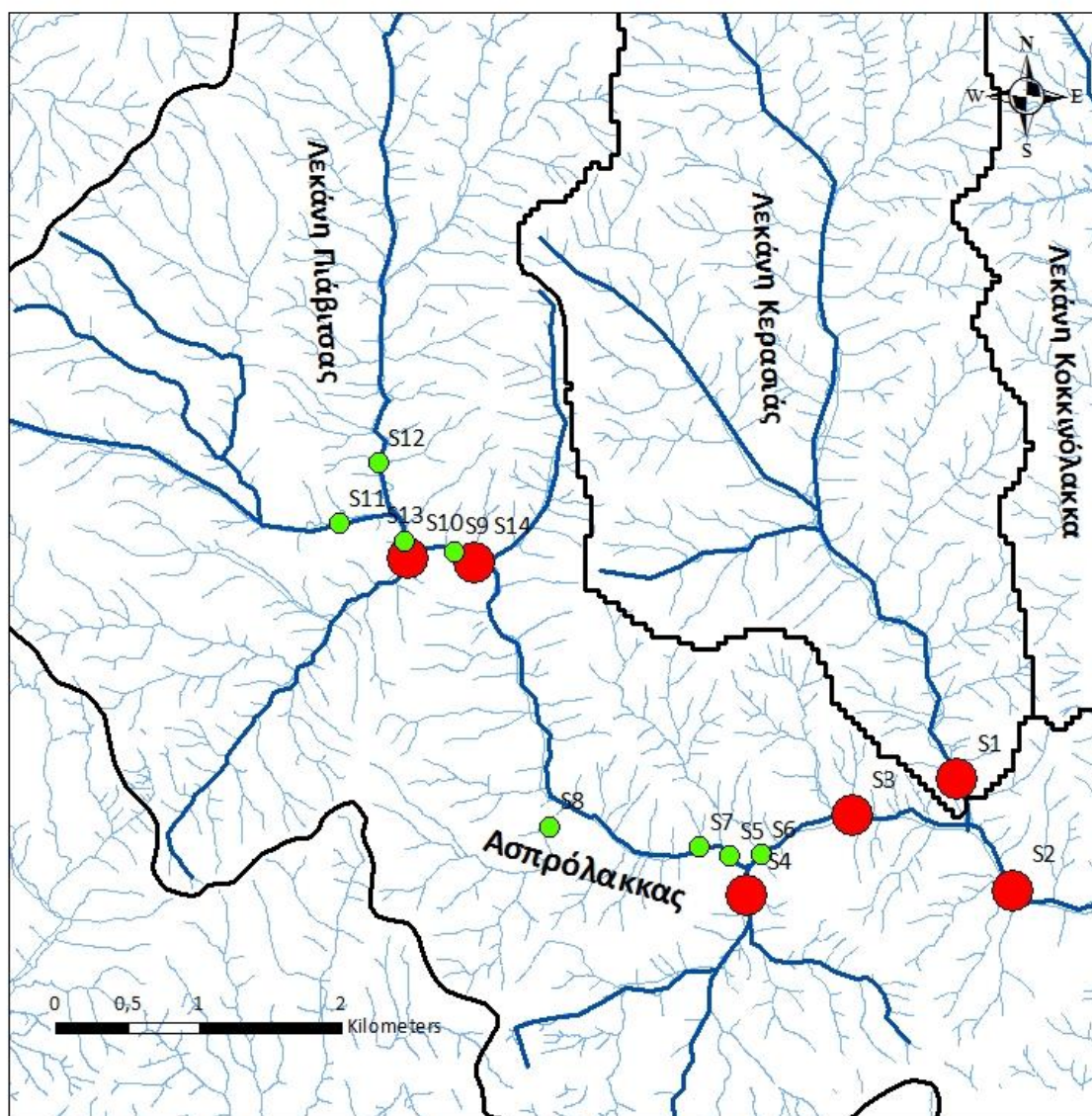
Εικόνα 25 - Χάρτης χωρικής κατανομής K^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 26, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Na^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 26 – Συγκέντρωση Na^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης Na^+ είναι 13,67 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 10,80 mg/l έως 16,35 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 5,55. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μικρότερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις μικρότερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα θετική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 27 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης Na^+ . Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Na^+

Υπόμνημα

Na^+ (mg/l)

● < 13,67

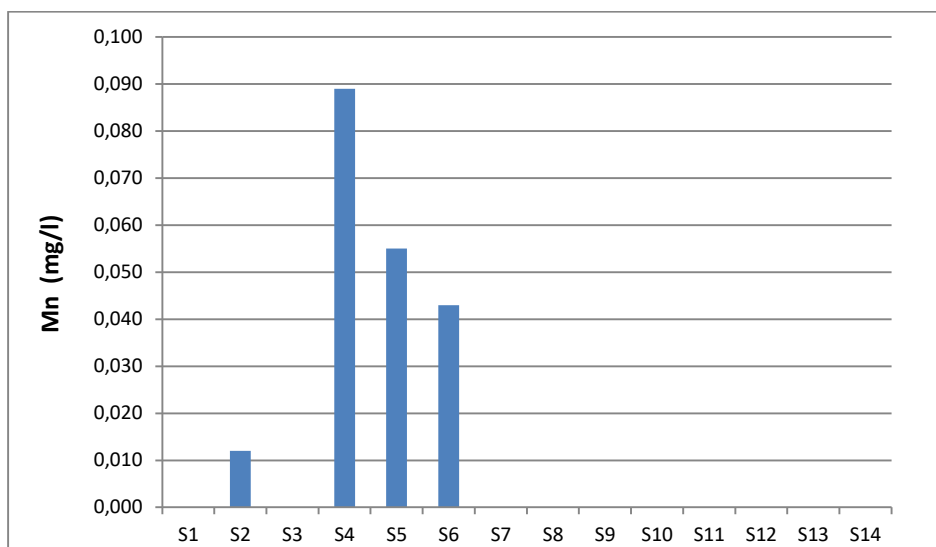
● > 13,67

— Ορια υπολεκάνων

— Ρέματα

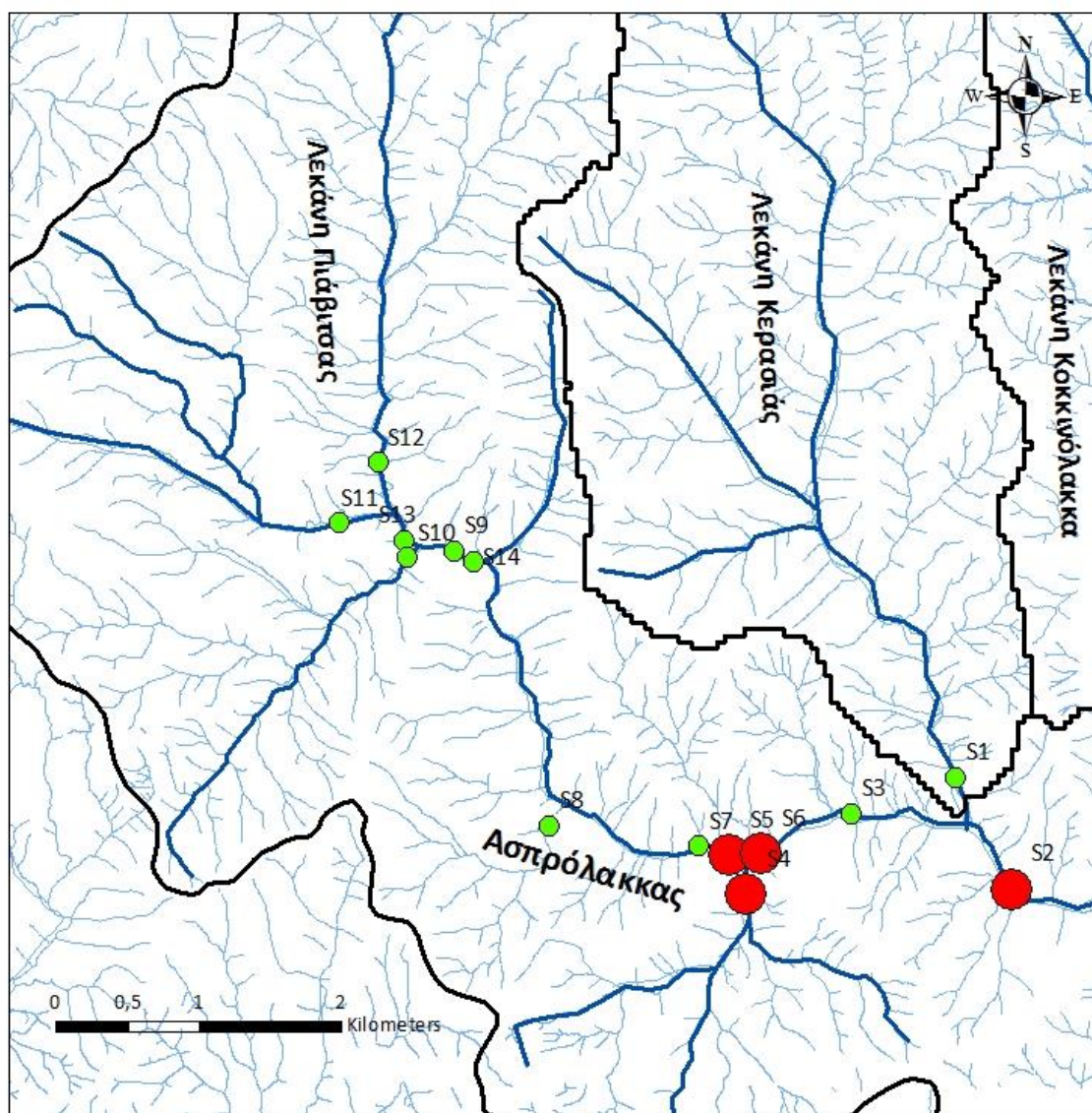
Εικόνα 27 - Χάρτης χωρικής κατανομής Na^+ των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 28, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Mn των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 28 - Συγκέντρωση Mn των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης Mn είναι 0,05 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 0,01 mg/l έως 0,09 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 0,08. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Αριθμητικά, η διάμεσος ταυτίζεται με τη μέση τιμή, αλλά η ελαφρώς θετική συμμετρία υποδεικνύει μια τάση συσσώρευσης των δειγματικών τιμών προς τις μικρότερες τιμές. Η κυρτότητα είναι μικρότερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει πλατύκυρτη μορφή. Στην εικόνα 29 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης Mn. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Mn

Υπόμνημα

Mn (mg/l)

● < 0,01

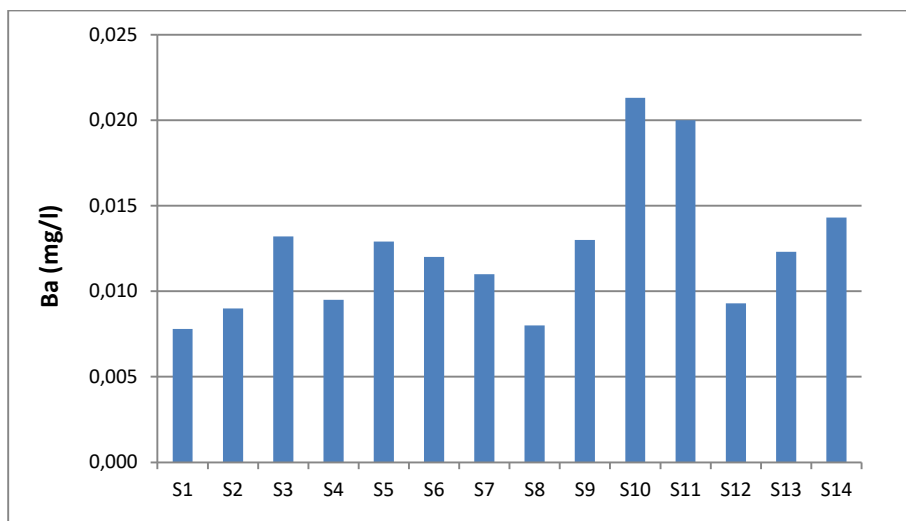
● > 0,01

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

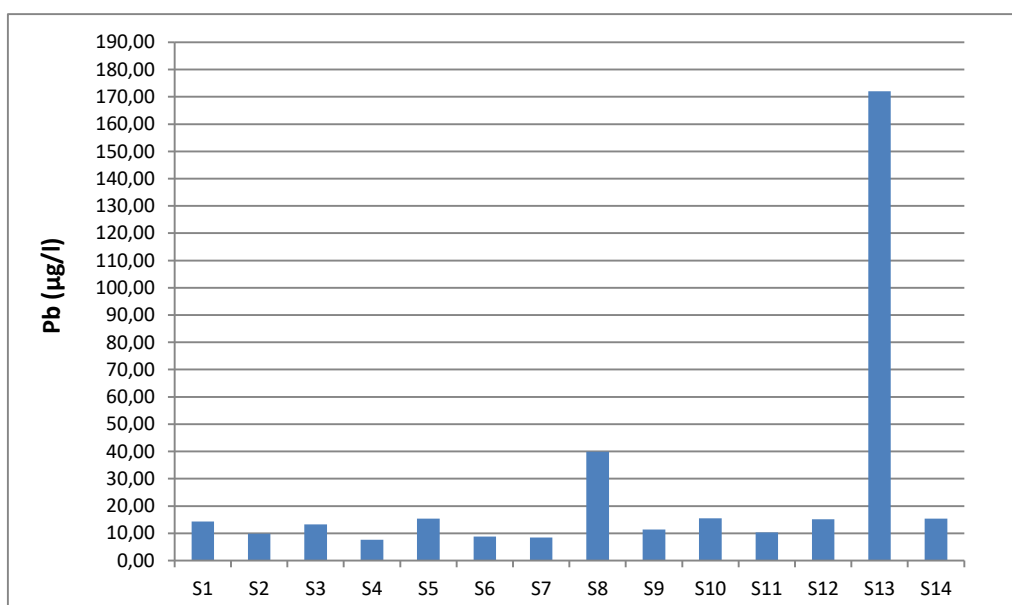
Εικόνα 29 - Χάρτης χωρικής κατανομής Mn των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Στην εικόνα 30, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Ba των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα. Η μέση τιμή συγκέντρωσης Ba είναι 0,01 mg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 0,01 mg/l έως 0,02 mg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 0,01.



Εικόνα 30 - Συγκέντρωση Ba των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

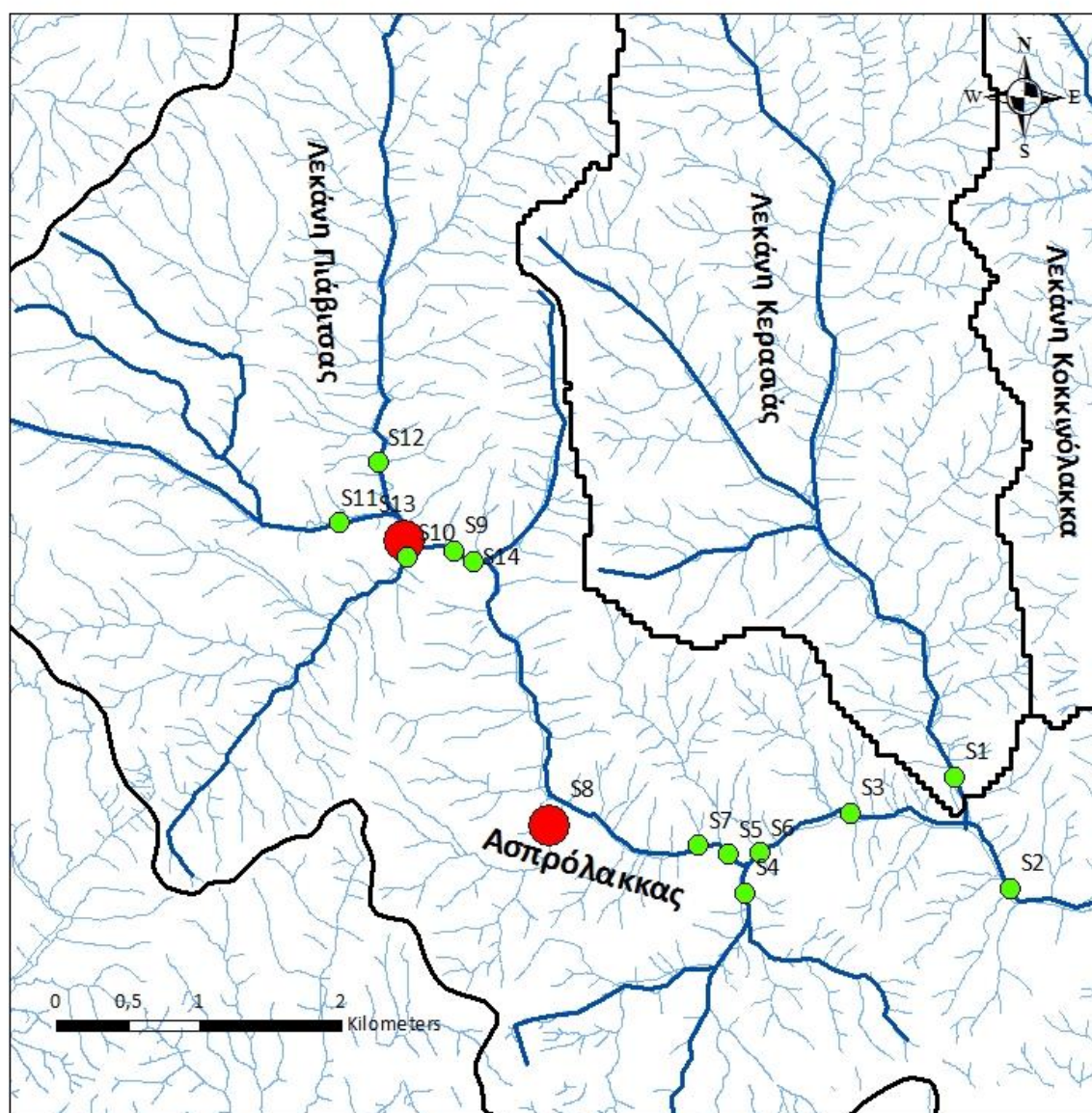
Στην εικόνα 31, παρουσιάζεται η συγκέντρωση Pb των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.



Εικόνα 31 – Συγκέντρωση Pb των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης Pb είναι 25,52 μg/l. Οι τιμές του κυμαίνονται από 7,63 μg/l έως 172,10 μg/l, έχοντας δηλαδή εύρος 164,47. Το 1^ο τεταρτημόριο, η διάμεσος και το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν μια διακύμανση του δείγματος των τιμών, συγκριτικά με τη μέση τιμή. Η διάμεσος είναι μικρότερη της μέσης τιμής και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η πλειονότητα των δειγματικών τιμών εμφανίζουν την τάση της συσσώρευσης προς τις

μικρότερες τιμές, γεγονός που επαληθεύεται και από την υπάρχουσα θετική ασυμμετρία. Η κυρτότητα είναι μεγαλύτερη του 3, επομένως η κατανομή των δειγμάτων έχει λεπτόκυρτη μορφή. Στην εικόνα 32 παρουσιάζεται ο χάρτης χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης Pb. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι υψηλότερες από τη μέση τιμή των δεδομένων, ενώ με πράσινο χρώμα οι συγκεντρώσεις των θέσεων που είναι χαμηλότερες από αυτή.



Χάρτης χωρικής κατανομής Pb

Υπόμνημα

Pb (μg/l)

● < 25,52

● > 25,52

— Όρια υπολεκάνων

— Ρέματα

Εικόνα 32 - Χάρτης χωρικής κατανομής Pb των επιφανειακών δειγμάτων νερού στη λεκάνη του Ασπρόλακκα.

5.3 Συντελεστές συσχέτισης

Οι συντελεστές συσχέτισης είναι ένας τρόπος συσχετισμού δεδομένων πολλών στοιχείων φανερώνοντας τη μεταξύ τους συσχέτιση και αν αυτή γίνεται με τρόπο ανάλογο ή αντιστρόφως ανάλογο. Οι τιμές τους κυμαίνονται από -1 έως +1. Πολύ καλές πληροφορίες στοιχείων σύγκρισης δίνουν οι τιμές μεταξύ 0,75 και 1 και -0,75 έως -1. Για τις θετικές τιμές, το πρόσημο δείχνει αν η συσχέτιση είναι ανάλογη και για τις αρνητικές αν είναι αντιστρόφως ανάλογη. Στον πίνακα 8, που ακολουθεί, παρουσιάζονται όλοι οι συντελεστές συσχέτισης για τις φυσικοχημικές παραμέτρους που μετρήθηκαν για τα επιφανειακά νερά του ρέματος του Ασπρόλακκα. Οι τιμές των συντελεστών υπολογίστηκαν με τη χρήση του Microsoft Excel.

Οι καλές συσχετίσεις μεταξύ TDS - CND, TDS – Mg^{2+} , TDS – Ca^{2+} , TDS- SO_4^{2-} οφείλεται στα διαλελυμένα στοιχεία που έχουν οι υδατικές φάσεις από τις ορυκτές φάσεις της περιοχής μελέτης. Οι σχετικά καλές συσχετίσεις Mn με διάφορες παραμέτρους θα μπορούσαν να είναι τυχαίες, καθώς οι μετρημένες συγκεντρώσεις Mn είναι λίγες. Το Ba έχει ισχυρή συσχέτιση με το K^+ . Αυτό σημαίνει πως η ορυκτή φάση που δίνει στην υδατική φάση το κάλιο είναι εμπλουτισμένη και σε Ba. Αυτό θα το εξηγούσε ένα μοντέλο φυλλοπυριτικού αργιλικού ορυκτού (όπως ιλλίτης, μοσχοβίτης, μοντοριλονίτης κ.λπ.) Από τα ορυκτολογικά δεδομένα των Kelepertzis et al. (2010) αυτό θα μπορούσε να συμβαίνει με τον ιλλίτη ή/και τον μοντοριλονίτη.

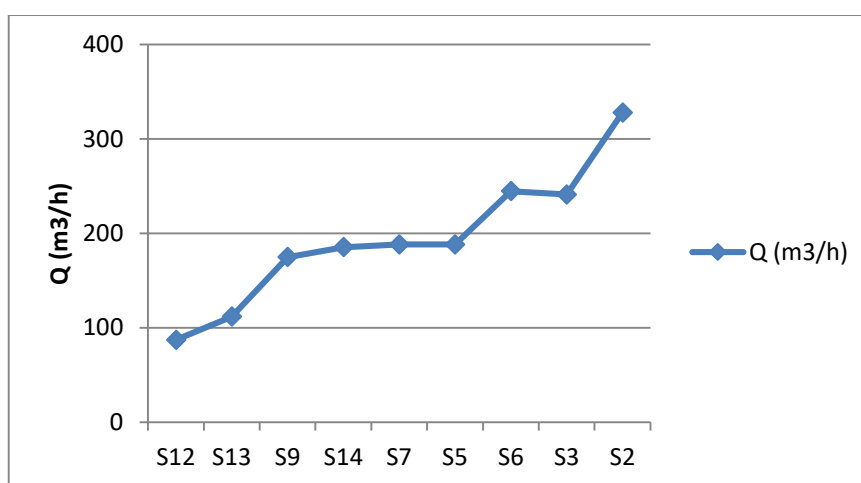
Πίνακας 8 – Συντελεστές συσχέτισης κατά Pearson.

	pH	T	CND	TDS	Alkalinity	Pb	Ba	Ca	Co	Mg	Mn	K	Na	SO4
pH	1,00													
T	0,37	1,00												
CND	0,03	0,55	1,00											
TDS	0,10	0,58	0,96	1,00										
Alkalinity	0,50	-0,04	-0,24	-0,29	1,00									
Pb	0,34	0,21	-0,32	-0,25	-0,07	1,00								
Ba	-0,03	0,17	-0,12	-0,09	0,13	-0,05	1,00							
Ca	-0,13	0,29	0,44	0,50	-0,57	0,05	-0,59	1,00						
Co	0,31	-0,29	-0,41	-0,32	0,20	0,00	-0,29	0,27	1,00					
Mg	0,30	0,59	0,62	0,61	0,21	-0,13	0,36	-0,04	-0,27	1,00				
Mn	-0,82	-0,04	0,02	0,11	-0,65	-0,16	0,11	0,89	-0,73	-0,61	1,00			
K	0,13	0,38	0,35	0,35	0,19	-0,19	0,80	-0,40	-0,39	0,79	-0,61	1,00		
Na	-0,31	-0,59	0,14	0,15	-0,20	-0,22	-0,09	-0,07	-0,10	-0,17	0,43	0,04	1	
SO4	-0,29	0,44	0,55	0,55	-0,16	0,11	-0,26	-0,13	0,31	0,01	0,29	-0,06	-0,06	1

5.4 Υδροχημική τομή

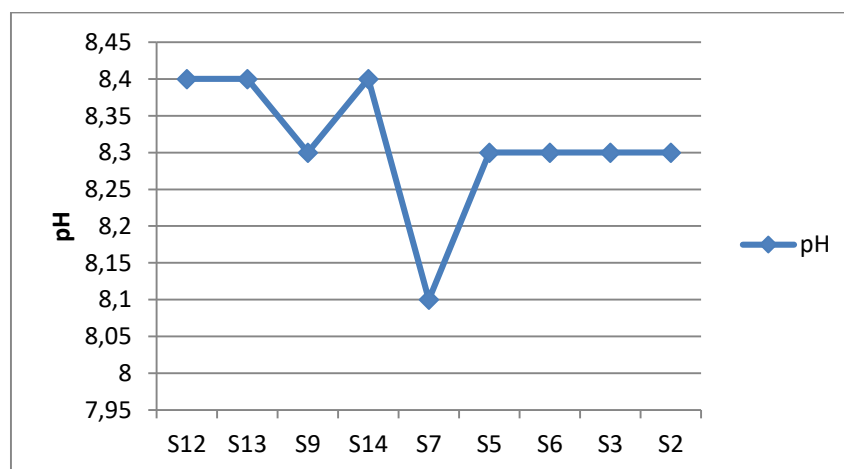
Στην εικόνα 5 έχουν παρουσιαστεί οι θέσεις δειγματοληψίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στη συνέχεια πρόκειται να παρουσιαστεί το υδροχημικό πλαίσιο μιας τομής που περιλαμβάνει τις εξής θέσεις από τους κλάδους μικρότερης τάξης προς τους κλάδους μεγαλύτερης τάξης: S12, S13, S9, S14, S7, S5, S6, S3 και S2. Με άλλα λόγια η σειρά από το πρώτο προς το τελευταίο είναι από τα ανάντη προς τα κατόντη του ποταμού.

Στην εικόνα 33, που ακολουθεί, φαίνεται η σταδιακή αύξηση της ροής του κυρίως ρέματος εξαιτίας της σταδιακής του εξέλιξης σε υψηλότερο βαθμού κλάδου και της διασταύρωση των διαφόρων ρεμάτων.

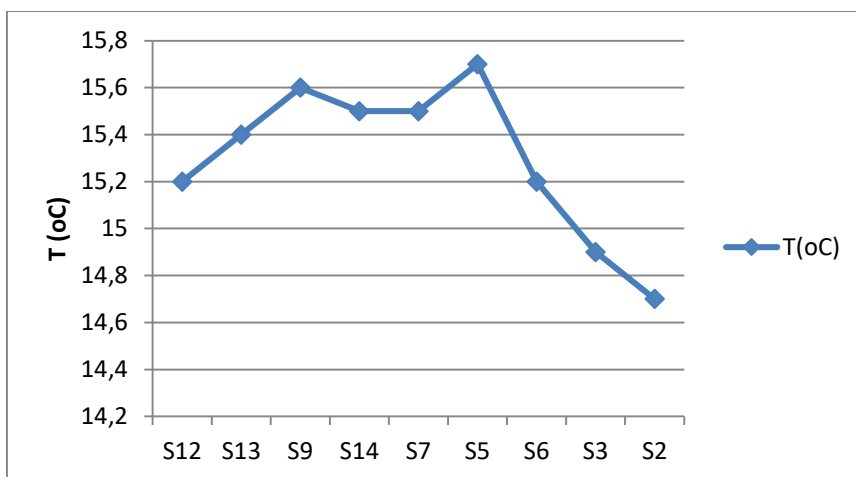


Εικόνα 33 – Παροχή κατά μήκος της υδροχημικής τομής.

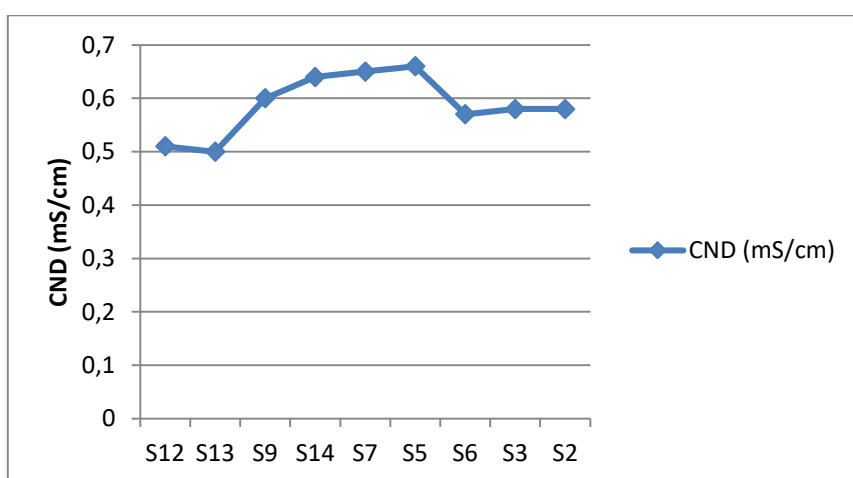
Στις εικόνες 34-46 που ακολουθούν φαίνεται η διακύμανση των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων της τομής.



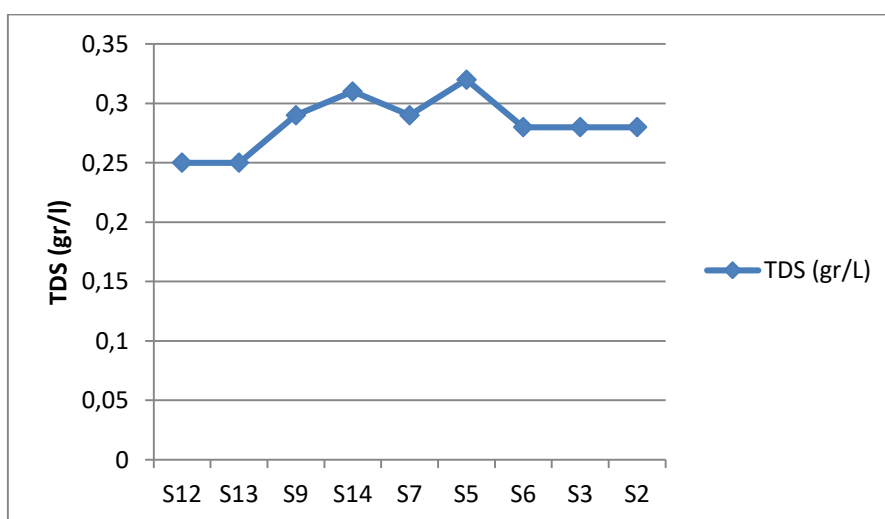
Εικόνα 34 – pH κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



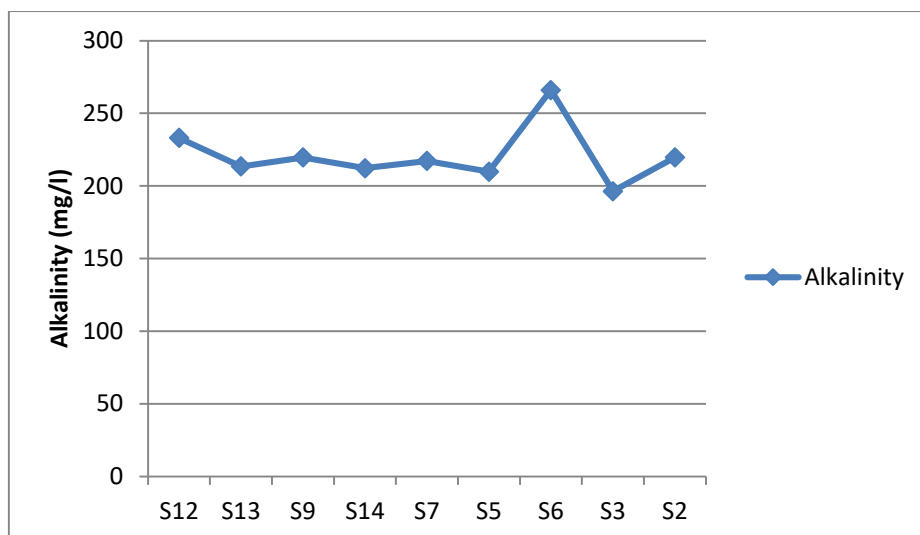
Εικόνα 35 - Θερμοκρασία κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



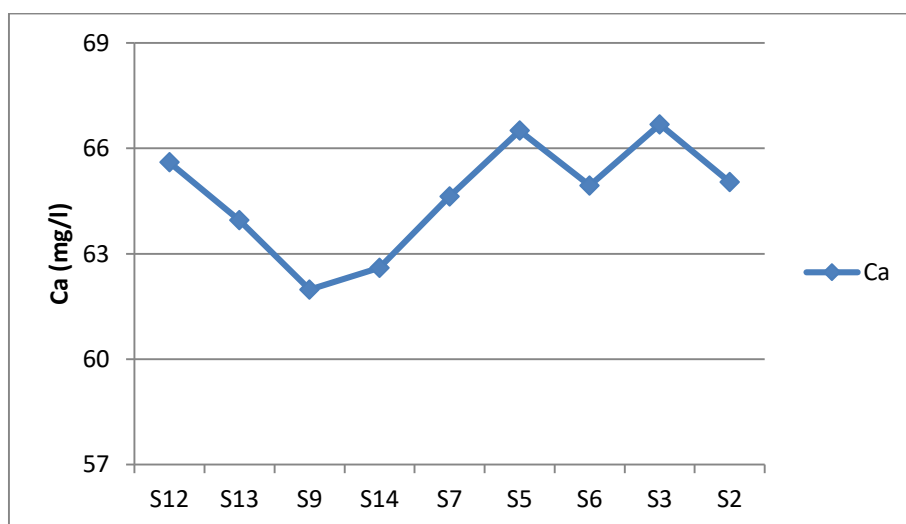
Εικόνα 36 – Ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



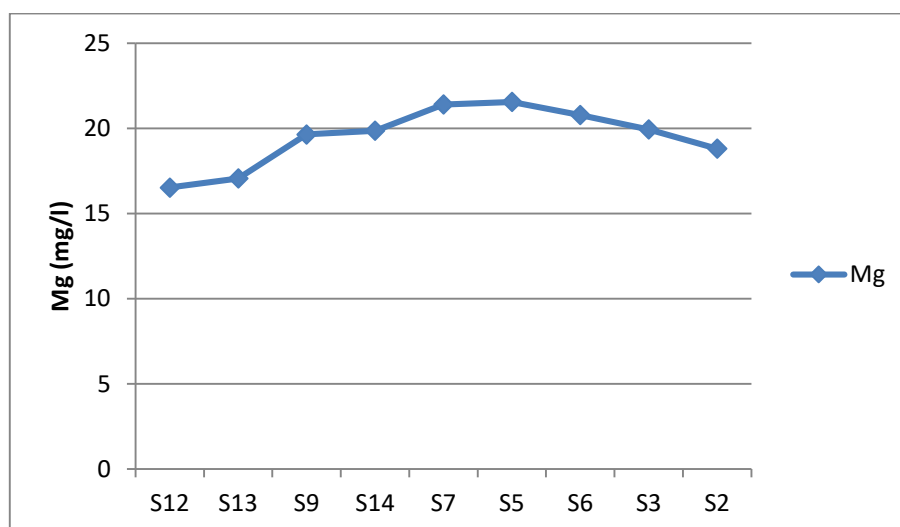
Εικόνα 37 – Συνολικά διαλυμένα στερεά κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



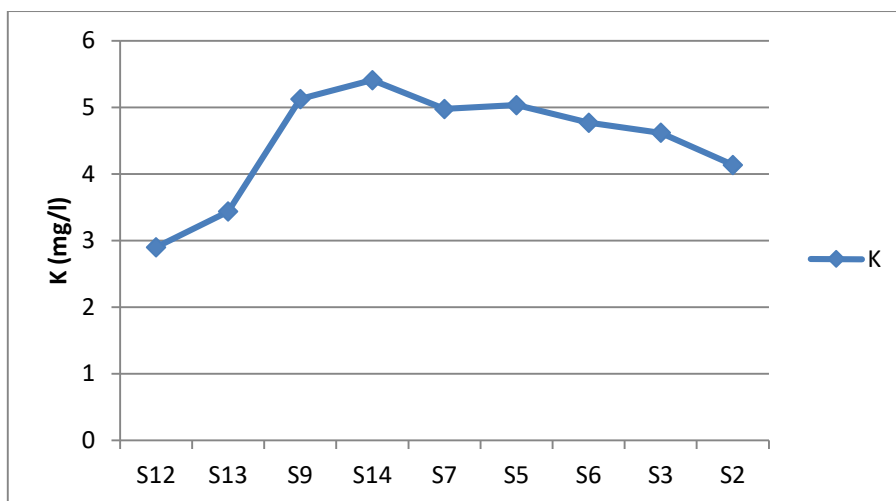
Εικόνα 38 - Αλκαλικότητα κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



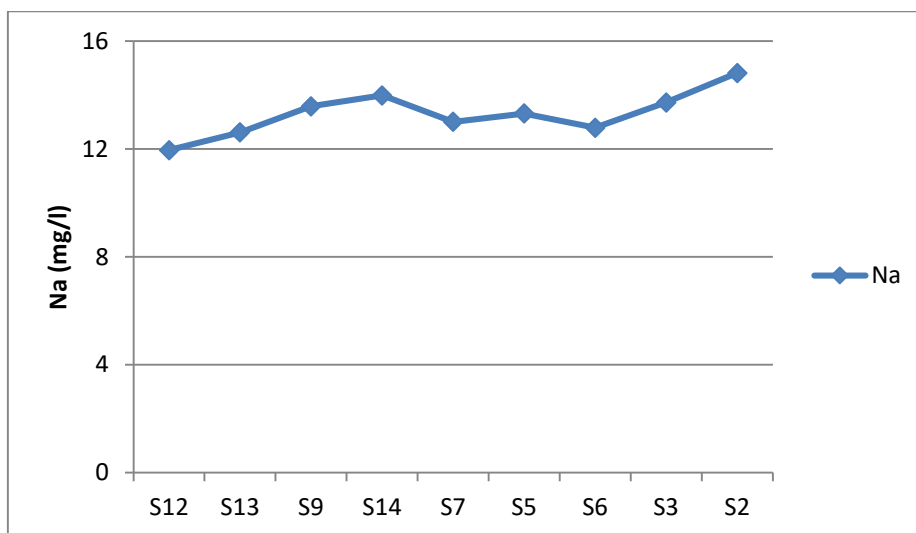
Εικόνα 39 – Συγκέντρωση Ca κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



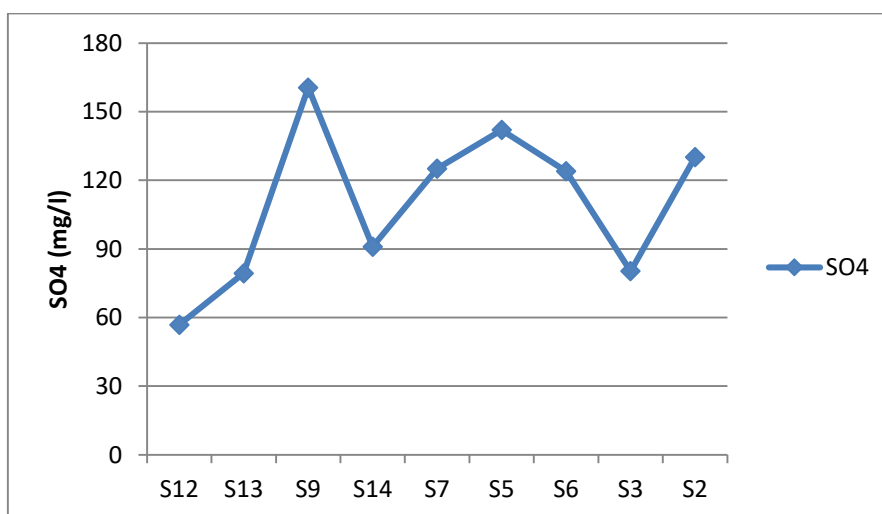
Εικόνα 40 - Συγκέντρωση Mg κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



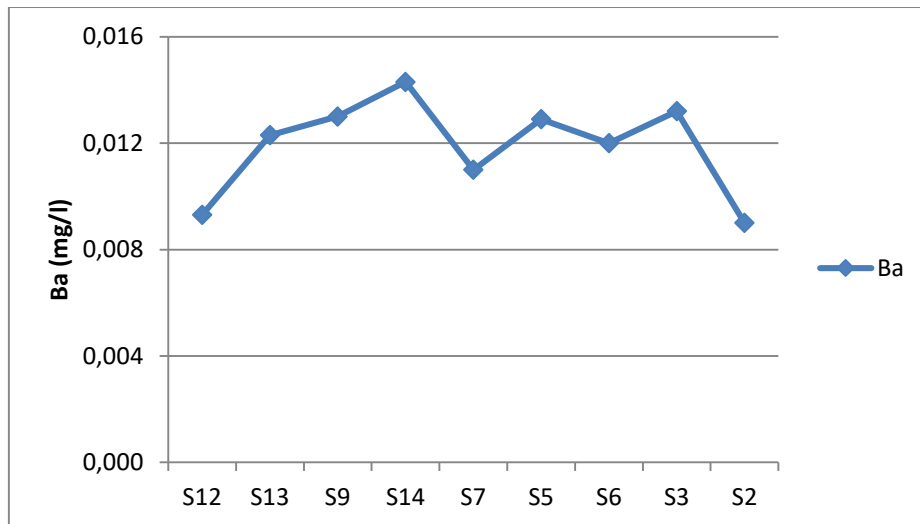
Εικόνα 41 - Συγκέντρωση K κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



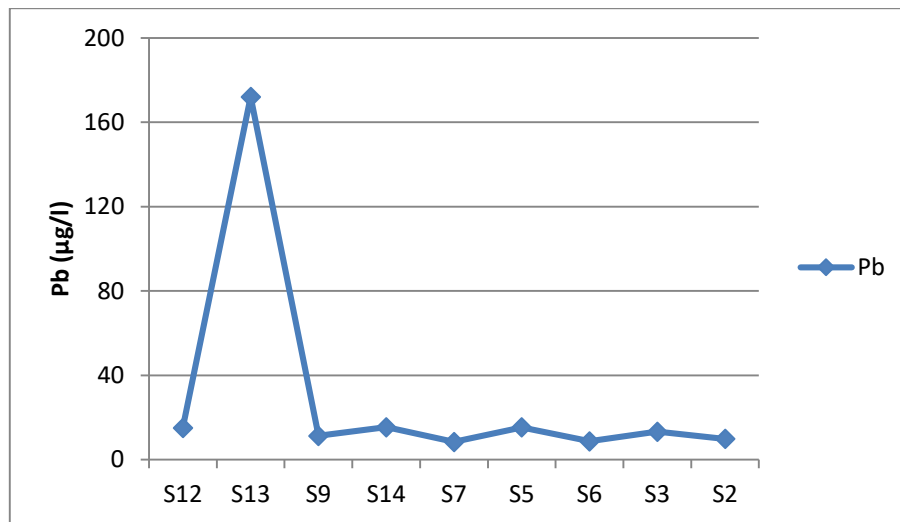
Εικόνα 42 - Συγκέντρωση Na κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



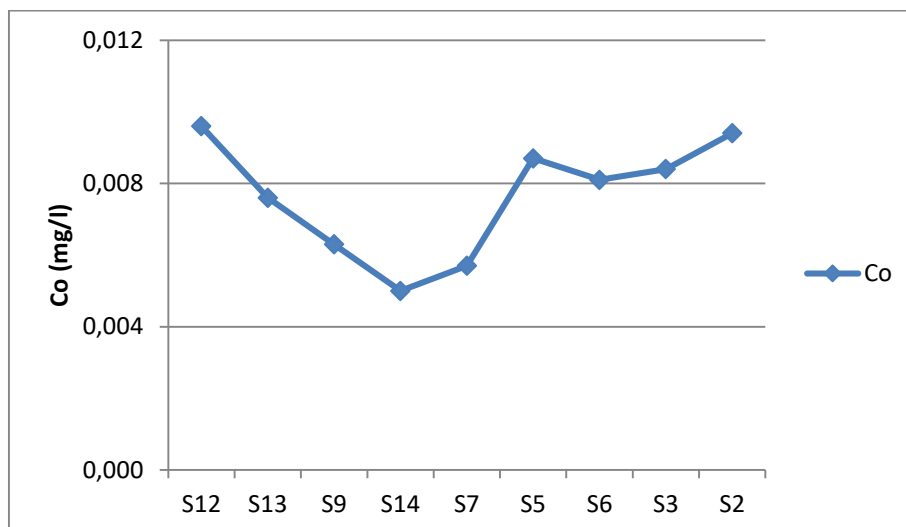
Εικόνα 43 - Συγκέντρωση SO4 κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



Εικόνα 44 - Συγκέντρωση Ba κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



Εικόνα 45 - Συγκέντρωση Pb κατά μήκος της υδροχημικής τομής.



Εικόνα 46 - Συγκέντρωση Co κατά μήκος της υδροχημικής τομής.

5.5 Διαδικτυακή βάση προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης

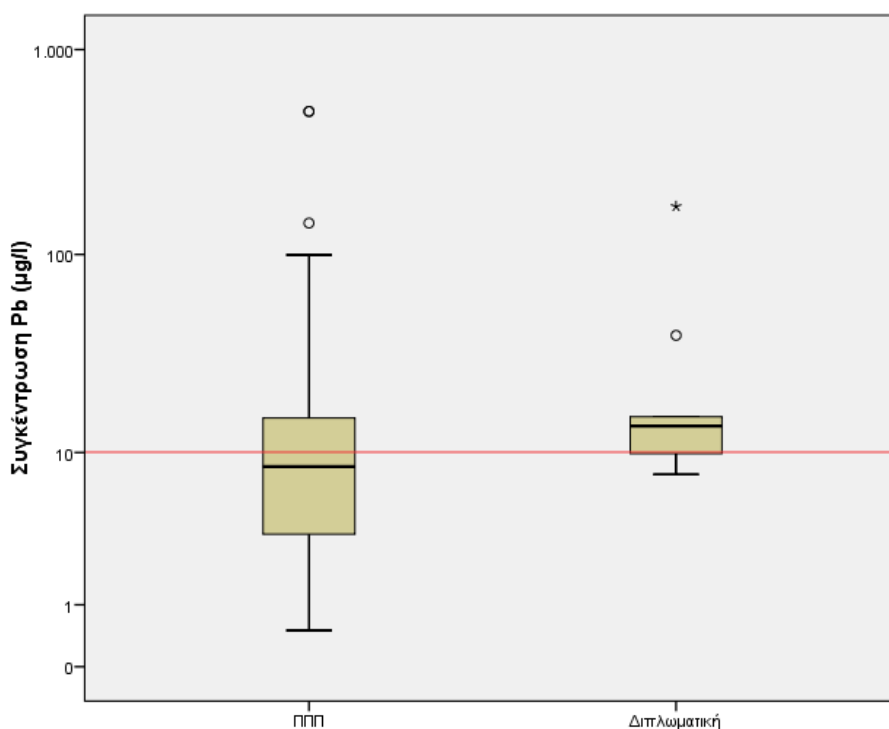
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν δεδομένα από τη διαδικτυακή βάση του προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης. Επιλέχθηκαν 9 θέσεις (SSW01, SSW02, SSW11, SSW12, SSW13, SSW14, SSW22, SSW23 και SSW24) οι οποίες χωρικά υπάρχουν στην ίδια περιοχή μελέτης της διπλωματικής. Τα δεδομένα αφορούν την περίοδο από 12/02/1997 έως 09/06/2017 και αφορούν ένα έυρος μετρήσεων από 428 έως 532 καταγραφές αναλόγως από την εξεταζόμενη φυσικοχημική παραράμετρο. Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά τους.

Πίνακας 9 – Περιγραφικά στατιστικά των 9 θέσεων από δεδομένα του προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης.

	N	Average	Median	Stdev	Min	Max
pH	532	8,130	8,160	0,328	6,670	9
TDS (mg/L)	469	315,616	334,000	133,048	0,500	2040
SO ₄ (mg/L)	466	71,834	74,905	58,230	0,500	820,320
As (μg/l)	482	16,841	5,000	47,358	0,500	1000
Cd (μg/l)	484	0,197	0,025	2,278	0,003	50
Cu (mg/l)	481	0,004	0,003	0,004	0,001	0,030
Fe (mg/l)	466	0,033	0,003	0,085	0,003	1,370
Mn (mg/l)	482	0,022	0,003	0,049	0,002	0,564
Ni (mg/l)	428	0,004	0,003	0,003	0,003	0,032
Pb (μg/l)	484	13,397	8,400	33,921	0,500	500
Zn (mg/l)	477	0,010	0,003	0,017	0,003	0,110

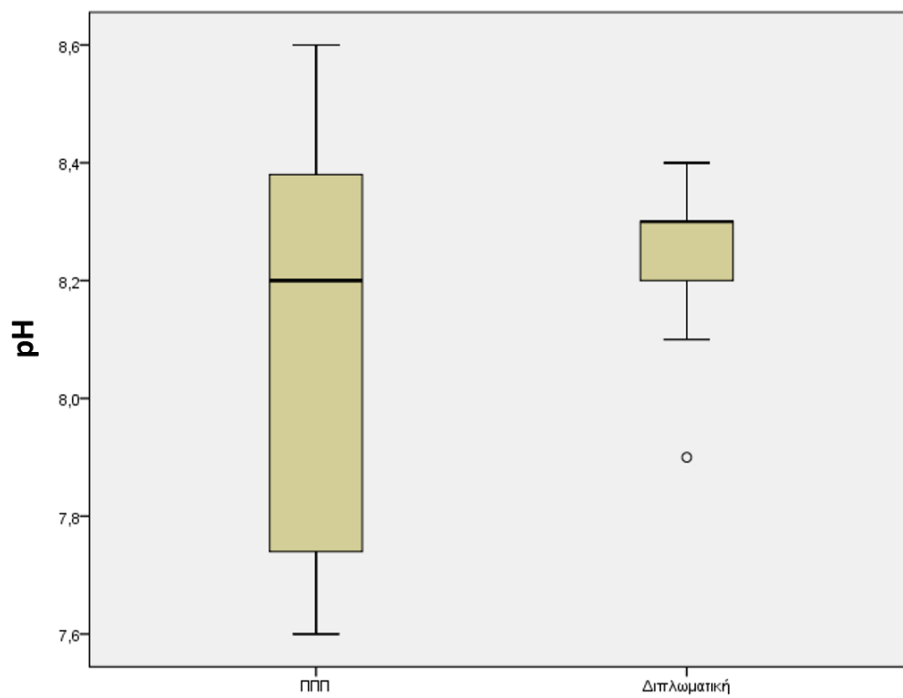
Όπως φαίνεται οι συγκεντρώσεις As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni και Zn είναι πάρα πολύ χαμηλές, στην πλειονότητά τους κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας και κάποιες μεμονομένες υψηλές τιμές που μετρήθηκαν δεν φαίνεται να είναι συστηματικές και ίσως τα αποτελέσματα να είναι αμφισβητίσιμο, αφού στις περιπτώσεις As, Cd, Fe και Pb αφορούν πολύ παλιές μετρήσεις (1997-1998). Όπως φάνηκε και από την επεξεργασία των δεδομένων που συλλέχθηκαν για την παρούσα εργασία, αλλά και από την επεξεργασία του προγράμματος περιβαλλοντικής παρακολούθησης οι συγκεντρώσεις Pb είναι σχετικά υψηλές και υπερβαίνουν το όριο των 10 μg/l, σύμφωνα με την ΚΥΑ 1811/2011 «Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ' αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (Β' 2075)» Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List) και τη Νέα Ολλανδική λίστα (VROM, 2000), καθώς οι επιτρεπτές τιμές Pb είναι 10 μg/l και 75 μg/l, αντίστοιχα.

Στην εικόνα 47 παρουσιάζονται θηκογράμματα (boxplots) για τις συγκεντρώσεις Pb από το πρόγραμμα περιβαλλοντικής παρακολούθησης (ΠΠΠ) και από τις μετρήσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Όπως φαίνεται, μπορεί οι τιμές να είναι σχετικά αυξημένες και ένα μεγάλο μέρος τους να ξεπερνά το όριο των 10 µg/l, αλλά όπως φαίνεται οι συγκεντρώσεις αυτές δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις και παρουσιάζονται συστηματικά.

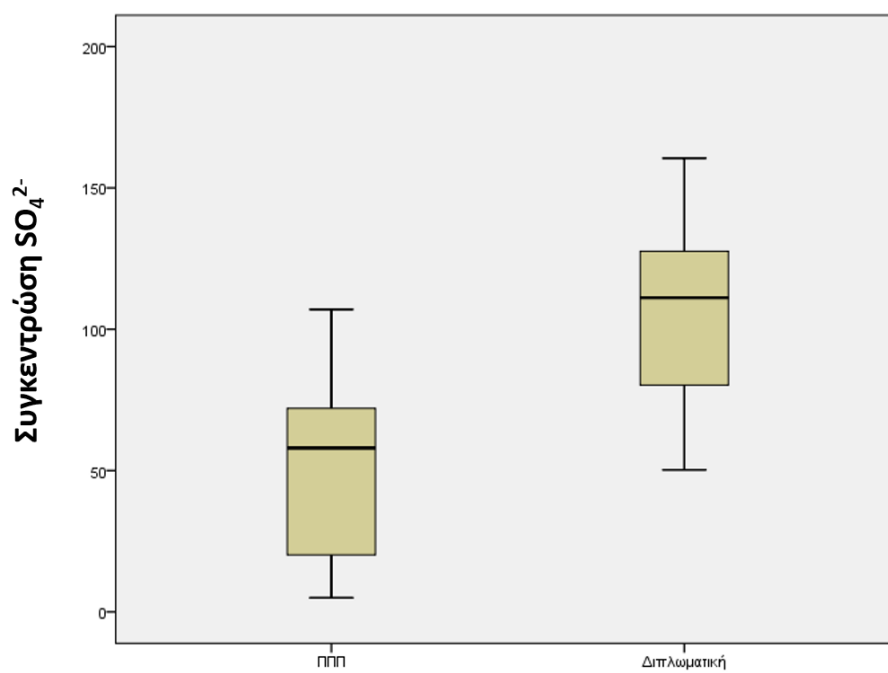


Εικόνα 47 – Θηκογράμματα συγκεντρώσεων Pb.

Στις εικόνες 48 και 49 παρουσιάζονται τα θηκογράμματα (boxplots) για pH και τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} από το πρόγραμμα περιβαλλοντικής παρακολούθησης (ΠΠΠ) και από τις μετρήσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Όπως φαίνεται, οι ελαφρώς αλκαλικές έως αλκαλικές τιμές pH εμφανίζονται συστηματικά στα δείγματα της περιοχής. Από την άλλη μεριά, οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} της διπλωματικής είναι υψηλότερες από την κατανομή των συγκεντρώσεων των δειγμάτων του ΠΠΠ. Οι συγκεντρώσεις Mn της διπλωματικής είναι πολύ χαμηλές, οι περισσότερες εκ των οποίων χαμηλότερες από το όριο ανιχνευσιμότητας των 0,005 mg/l, ενώ παρόμοιες συγκεντρώσεις Mn παρατηρούνται στο ΠΠΠ. Όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία της ΠΠΠ δεν προσδιορίστηκαν στην παρούσα διπλωματική και γι αυτό τον λόγο δεν μπορούν να συγκριθούν.



Εικόνα 48 - Θηκογράμματα pH.

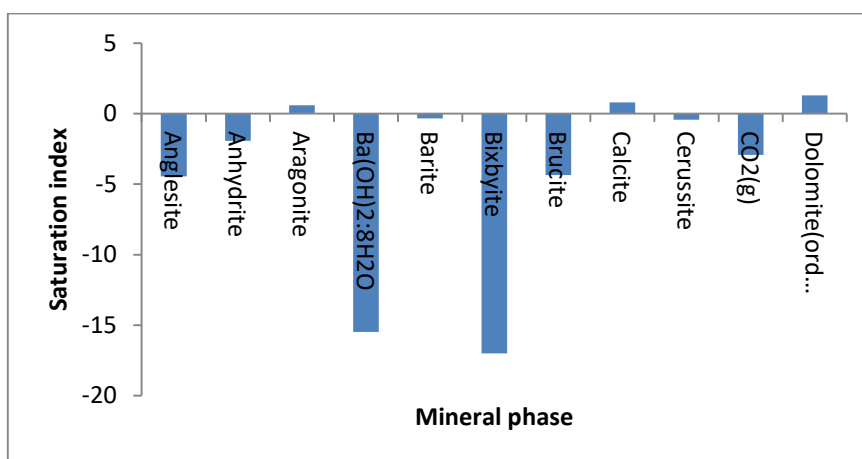


Εικόνα 49 - Θηκογράμματα συγκεντρώσεων SO_4^{2-} .

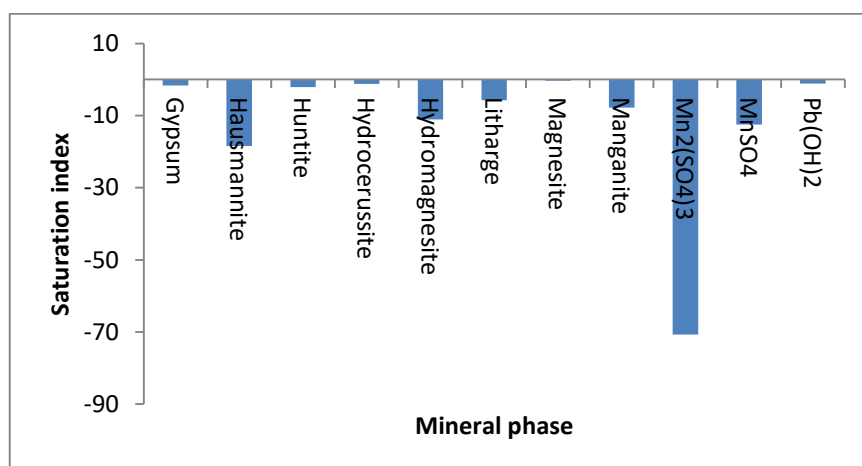
5.6 Υδροχημική μοντελοποίηση

5.6.1. ΣΕΝΑΡΙΟ Α - Δείκτες κορεσμού

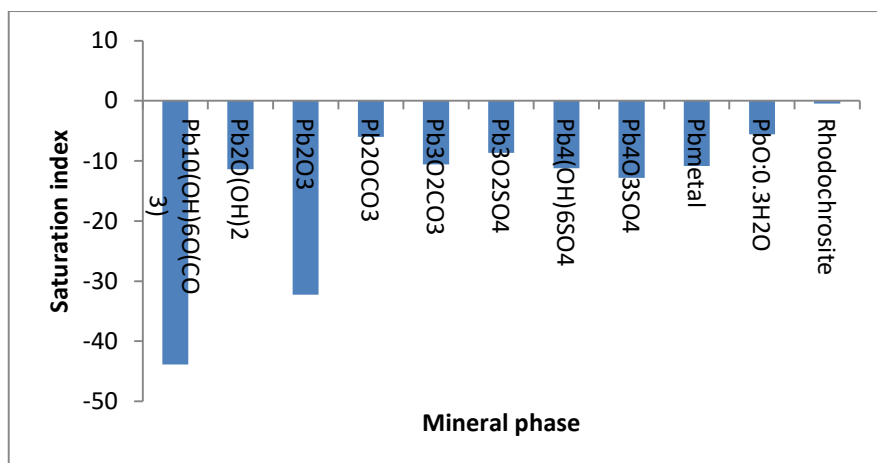
Στους πίνακες Π1-Π3 (Παράρτημα) και τις εικόνες 50-52, που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά των δεικτών κορεσμού (S.I.) διαφόρων ορυκτών φάσεων που επιλέχθηκαν με βάση γεωλογικά κριτήρια από τη θερμοδυναμική βάση MINTEQA. Οι θετικές τιμές S.I. υποδηλώνουν ότι το υδατικό διάλυμα είναι υπερκορεσμένο σε κάποια στερεά φάση, ενώ αντίθετα, οι αρνητικές τιμές υποδηλώνουν ότι το διάλυμα είναι υποκορεσμένο, και SI = 0 σημαίνει ισορροπία με την στερεά φάση. Στην πράξη, η ισορροπία μπορεί να θεωρηθεί για ένα εύρος SI από -0,2 έως 0,2 (Merkel & Planer-Friedrich, 2005).



Εικόνα 50- Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τις μετρημένες συγκεντρώσεις (μέρος 1^ο).



Εικόνα 51 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τις μετρημένες συγκεντρώσεις (μέρος 2^ο)



Εικόνα 52 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τις μετρημένες συγκεντρώσεις (μέρος 3^ο)

Από τις ορυκτές φάσεις που είναι διαθέσιμες στη βάση δεδομένων του λογισμικού PHREEQC επιλέχθηκαν, όσες θα ήταν εφικτό να βρεθούν βάσει το υπάρχον γεωχημικό περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση, όμως, για τον ισχυρισμό της ύπαρξής τους θα πρέπει να εφαρμοστεί και η κατάλληλη μέθοδος ταυτοποίησης τους (XRD, SEM κ.λπ.). Σύμφωνα με τους πίνακες και τις εικόνες οι ορυκτές φάσεις στις οποίες είναι υπερκορεσμένες στα υδατικά διαλύματα ή/και βρίσκονται σε ισορροπία με την υδατική φάση, άρα είναι και πιθανό να βρίσκονται στα πετρώματα της περιοχής ή/και στην ακόρεστη ζώνη. Τέτοιες είναι ανθρακικές ορυκτές φάσεις όπως αραγονίτης, ασβεστίτης και δολομίτης, ενώ κοντά στη χημική ισορροπία κατά - κύριο λόγο - ανθρακικές ορυκτές φάσεις όπως κερουσσίτης, υδροκερουσσίτης, μαγνησίτης, ροδοχρωσίτης και άλλες φάσεις όπως βαρίτης και υδροξείδια του Pb. Οι προαναφερθείσες ορυκτές φάσεις - αν υπάρχουν - καταβυθίζονται και είναι πιθανό να απελευθερώνουν χημικά στοιχεία στο υδατικό διάλυμα κατά τη διάλυση τους. Αντίθετα, οι υπόλοιπες φάσεις είναι υποκορεσμένες και η ύπαρξή τους είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση χημικών στοιχείων στα υδατικά διαλύματα.

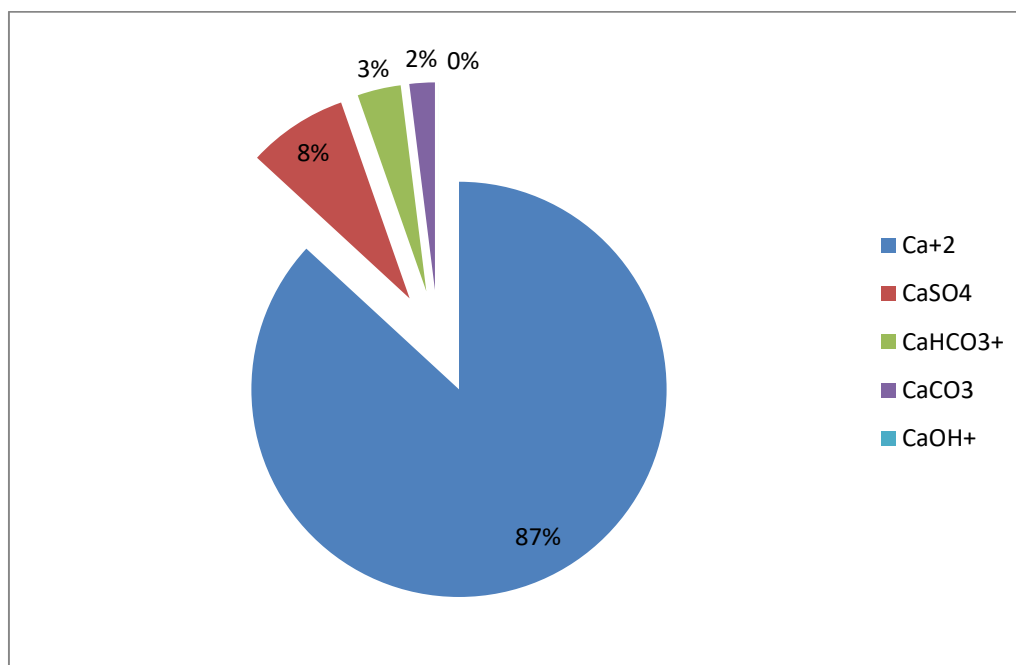
5.6.2 Μοντέλο Ειδογένεσης (Speciation) με βάση θερμοδυναμικά δεδομένα

Η χημική ειδογένεση αναφέρεται στην κατανομή ενός στοιχείου μεταξύ των διαφόρων χημικών ειδών σε ένα σύστημα. Είναι μεγάλης σημασίας για την κατανόηση της χημικής τοξικότητας, της βιοδιαθεσιμότητας, και μεταφοράς των χημικών ειδών στο περιβάλλον. Παρά την μεγάλη σημασία του να είναι γνωστή η πλήρης ειδογένεση μιας χημικής ουσίας, προκειμένου να προβλεπτεί η συμπεριφορά της σε ένα σύστημα, γενικά δεν είναι εφικτό να καθοριστεί η ανάλυση της ειδογένεσης χρησιμοποιώντας αναλυτικές μεθόδους χημείας και μόνο. Οι περισσότερες τεχνικές επικεντρώνονται στην ανίχνευση των συγκεντρώσεων ιόντων

(π.χ. Galceran et al, 2004, Salaun et al, 2003, Zeng et al., 2003) ή τις συνολικές συγκεντρώσεις μετάλλων (π.χ., Wang et al., 1998). Η άμεση μέτρηση της ειδογένεσης, χρησιμοποιώντας παραδοσιακές μεθόδους ανάλυσης απαιτεί σημαντική πολυπλοκότητα και γενικά συνδυαστικές τεχνικές (Sanzmedel, 1995, Yan και Ni, 2001). Ωστόσο, επειδή οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των περισσότερων μετάλλων είναι χαμηλές, και επειδή πολλές μορφές των μετάλλων δεν μπορούν να μετρηθούν άμεσα, οι αναλυτικές τεχνικές συχνά δεν είναι αποτελεσματικές για τον καθορισμό της ειδογένεσης (Fytianos, 2001). Έτσι, η θερμοδυναμική μοντελοποίηση ειδογένεσης έχει περιγραφεί λεπτομερώς (Morel και Morgan, 1972), και διατίθεται σε λογισμικά μοντελοποίησης όπως το PHREEQC.

5.6.2.1 Ασβέστιο

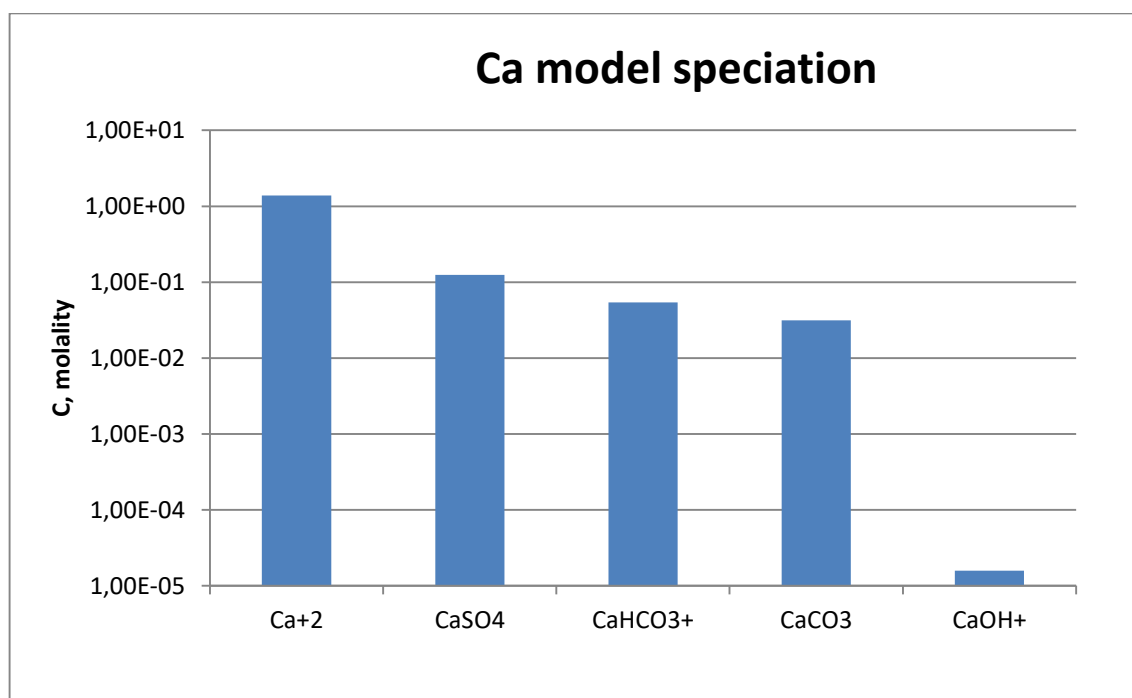
Στον πίνακα 10 και τις εικόνες 53 και 54, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Ca εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα δυνητικά χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Ca^{+2} , CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3 και CaOH^+ . Επομένως, το Ca^{2+} βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 53 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 10 – Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

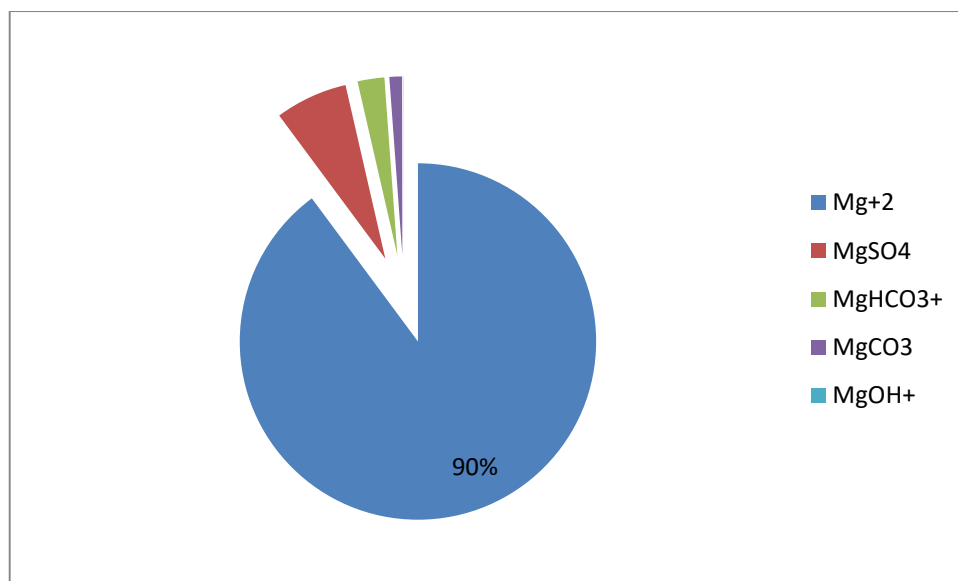
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Ca+2	1,39E+00	1,00E-01	1,23E+00	1,56E+00	1,31E+00	1,39E+00	1,44E+00	0,21	-0,53
CaSO4	1,24E-01	3,62E-02	5,76E-02	1,73E-01	1,01E-01	1,31E-01	1,49E-01	-0,35	-0,83
CaHCO3+	5,41E-02	4,86E-03	4,62E-02	6,55E-02	5,16E-02	5,33E-02	5,52E-02	1,08	1,79
CaCO3	3,15E-02	1,04E-02	1,15E-02	4,93E-02	2,54E-02	3,28E-02	3,93E-02	-0,12	-0,30
CaOH+	1,58E-05	4,91E-06	7,33E-06	2,31E-05	1,18E-05	1,64E-05	1,81E-05	-0,09	-0,86



Εικόνα 54 – Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.2 Μαγνήσιο

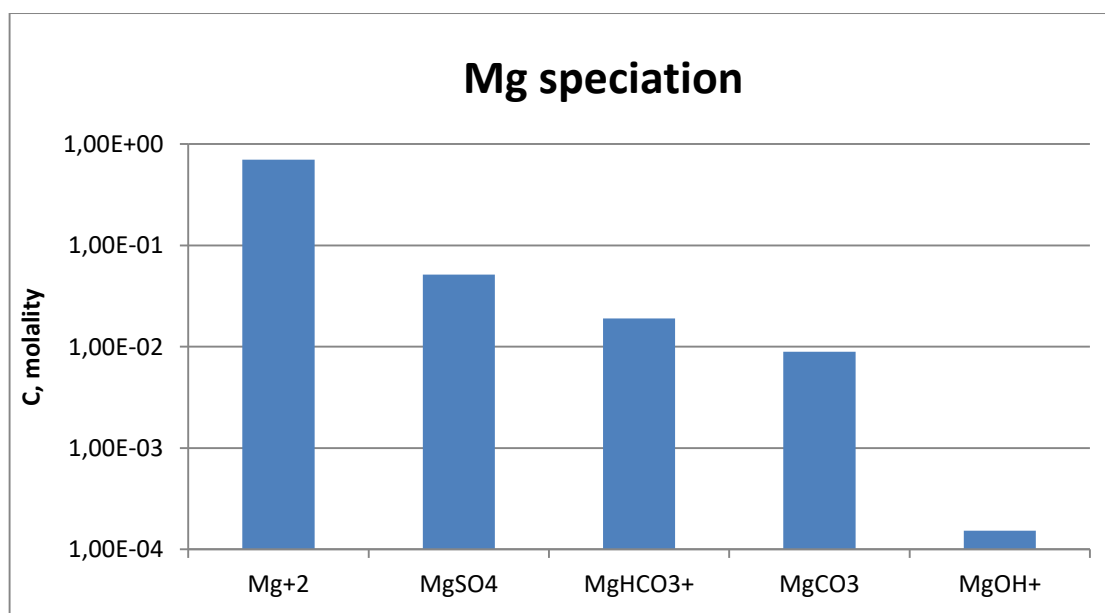
Στον πίνακα 11 και τις εικόνες 55 και 56, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Mg εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Mg²⁺, MgSO₄, MgHCO₃⁺, MgCO₃ και MgOH⁺. Επομένως, το Mg²⁺ βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 55 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Mg σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 11 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Mg σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

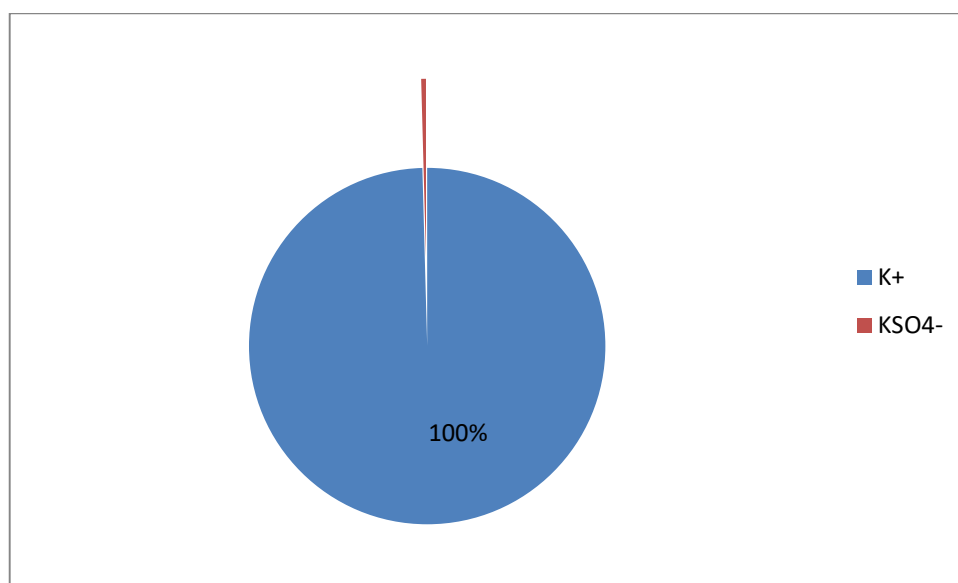
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Mg+2	7,03E-01	1,01E-01	4,86E-01	8,66E-01	6,32E-01	7,21E-01	7,75E-01	-0,52	0,12
MgSO4	5,14E-02	1,69E-02	2,13E-02	7,63E-02	4,18E-02	5,37E-02	6,19E-02	-0,33	-0,65
MgHCO3+	1,90E-02	3,44E-03	1,01E-02	2,48E-02	1,80E-02	1,86E-02	2,01E-02	-0,84	3,24
MgCO3	8,95E-03	2,93E-03	2,00E-03	1,26E-02	7,09E-03	9,47E-03	1,09E-02	-0,94	1,03
MgOH+	1,53E-04	4,88E-05	4,33E-05	2,27E-04	1,28E-04	1,65E-04	1,85E-04	-0,89	0,63



Εικόνα 56 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Mg σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.3 Κάλιο

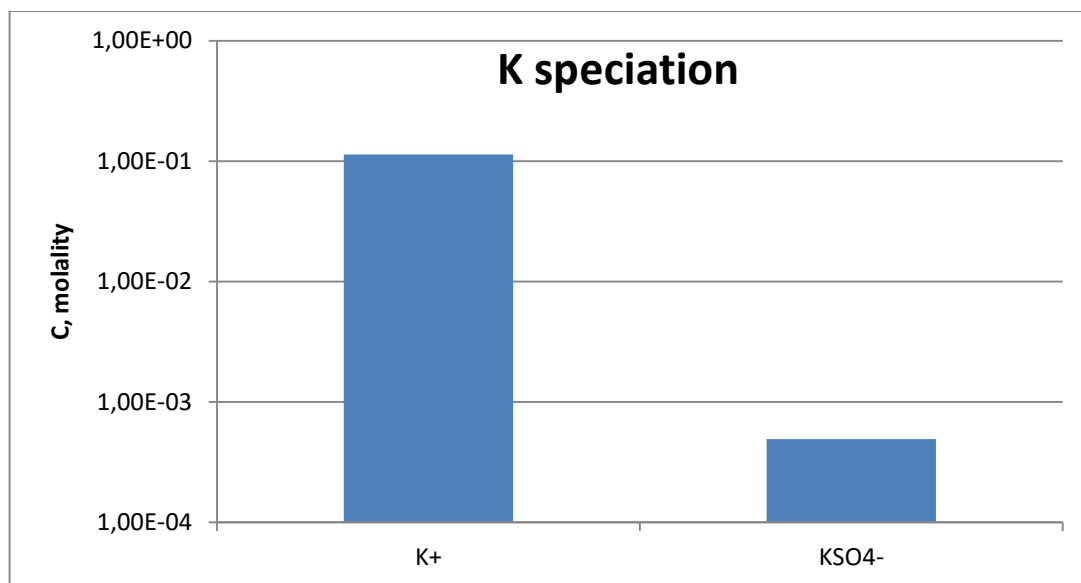
Στον πίνακα 12 και τις εικόνες 57 και 58, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το K εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: K⁺ και KSO₄⁻. Επομένως, το K⁺ βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 57 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του K σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 12 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του K σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

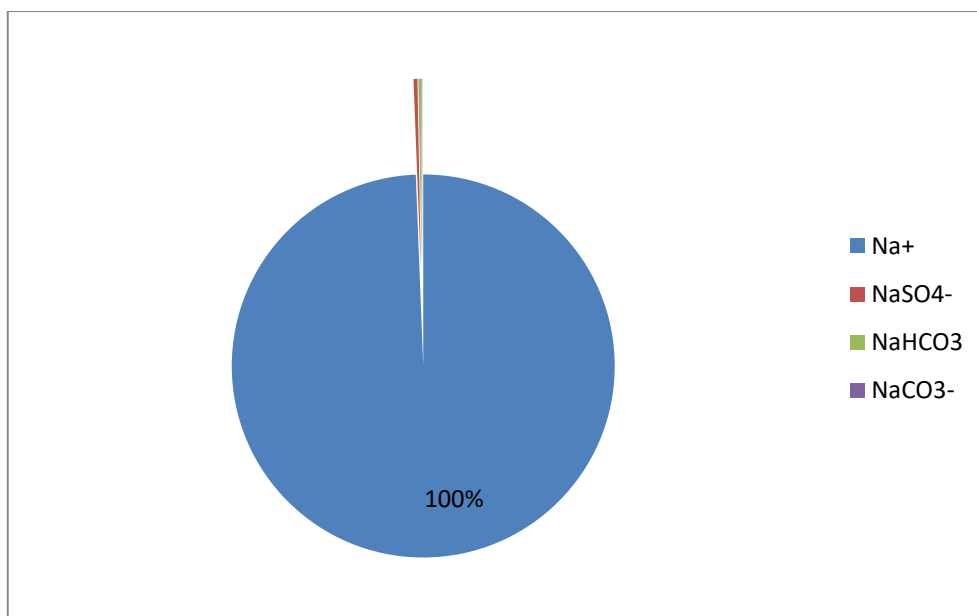
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
K ⁺	1,14E-01	3,96E-02	5,83E-02	2,16E-01	9,06E-02	1,20E-01	1,28E-01	0,98	2,60
KSO ₄ ⁻	4,92E-04	2,25E-04	1,23E-04	8,32E-04	3,16E-04	5,22E-04	6,16E-04	-0,09	-0,88



Εικόνα 58 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του K σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.4 Νάτριο

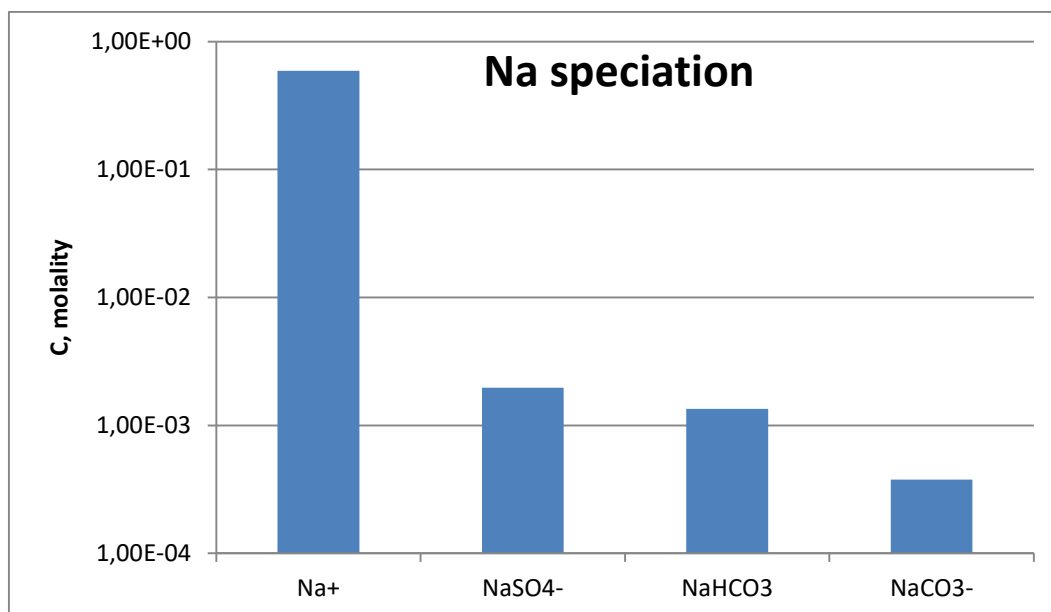
Στον πίνακα 13 και τις εικόνες 59 και 60, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Na εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Na⁺, NaSO₄⁻, NaHCO₃ και NaCO₃⁻. Επομένως, το Na⁺ βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 59 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Na σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 13 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Na σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

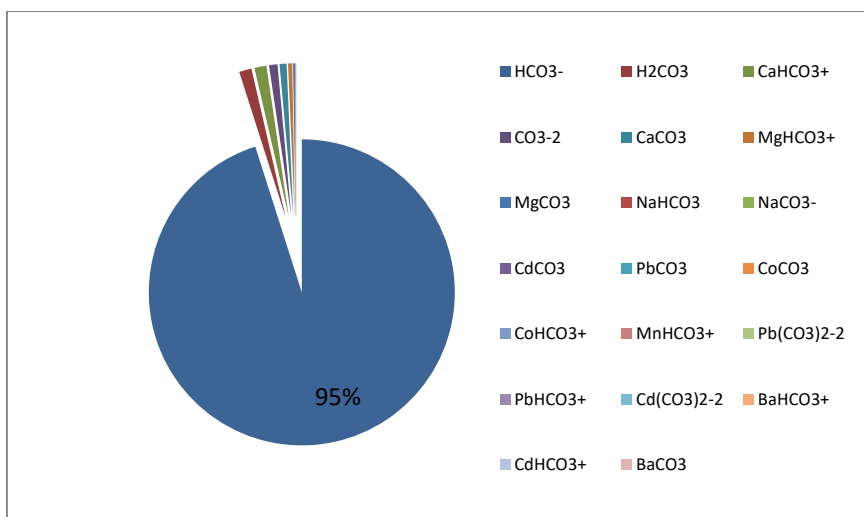
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Na+	5,91E-01	7,32E-02	4,67E-01	7,07E-01	5,47E-01	5,81E-01	6,31E-01	0,33	-0,60
NaSO4-	1,97E-03	6,25E-04	9,37E-04	2,96E-03	1,55E-03	1,94E-03	2,45E-03	0,04	-0,93
NaHCO3	1,35E-03	2,18E-04	9,97E-04	1,83E-03	1,25E-03	1,29E-03	1,46E-03	0,76	0,65
NaCO3-	3,76E-04	1,15E-04	1,51E-04	5,16E-04	2,83E-04	4,06E-04	4,66E-04	-0,80	-0,64



Εικόνα 60 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Na σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.5 Άνθρακας

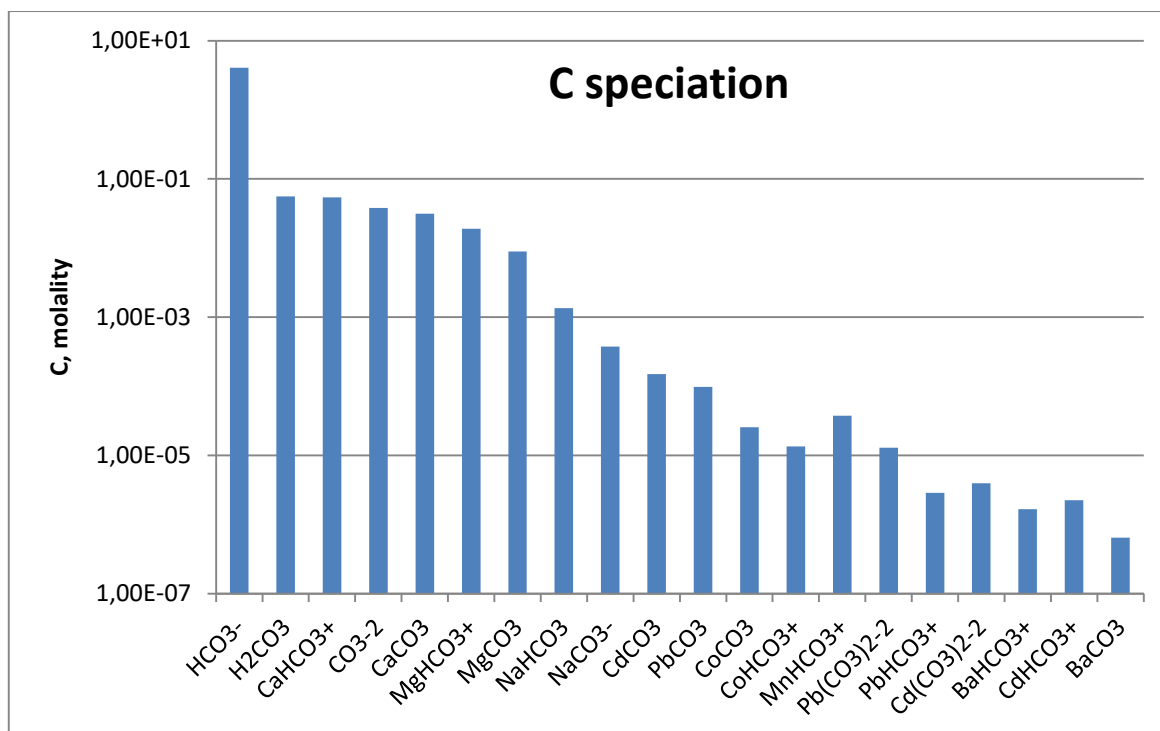
Στον πίνακα 14 και τις εικόνες 61 και 62, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το C εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: HCO₃⁻, H₂CO₃, CaHCO₃⁺, CO₃²⁻, CaCO₃, MgHCO₃, MgCO₃, NaHCO₃, NaCO₃⁻, CdCO₃, PbCO₃, MnHCO₃, CoCO₃, CoHCO₃⁺, Pb(CO₃)₂²⁻, Cd(CO₃)₂²⁻, PbHCO₃⁺, CdHCO₃⁺, BaHCO₃⁺ και BaCO₃. Επομένως, το C βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων (HCO₃⁻ και CO₃²⁻) στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 61 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του C σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 14 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του C σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

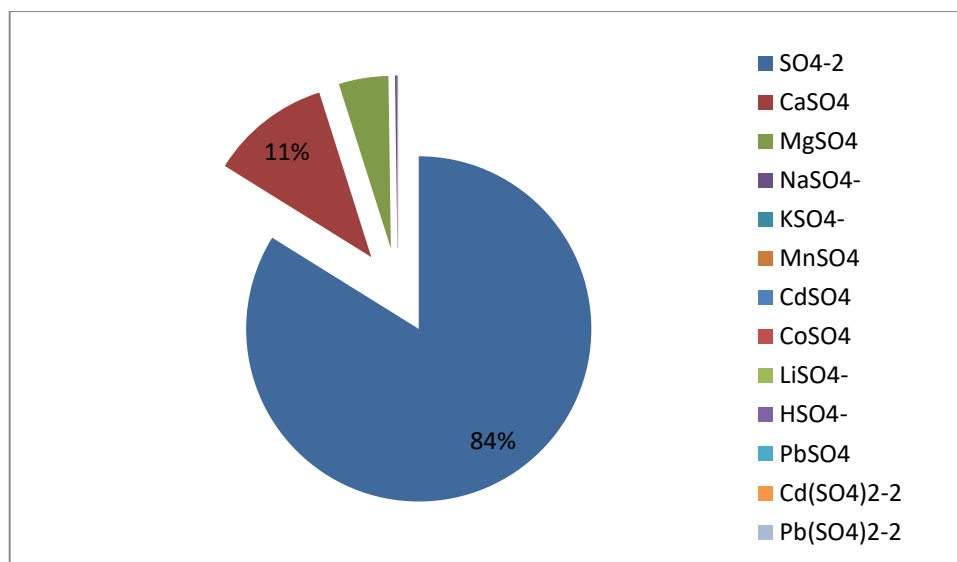
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
HCO3-	4,05E+00	4,57E-01	3,11E+00	5,01E+00	3,95E+00	4,14E+00	4,19E+00	-0,15	1,42
H2CO3	5,58E-02	1,70E-02	3,65E-02	9,19E-02	4,39E-02	4,92E-02	6,59E-02	0,84	-0,20
CaHCO3+	5,41E-02	4,86E-03	4,62E-02	6,55E-02	5,16E-02	5,33E-02	5,52E-02	1,08	1,79
CO3-2	3,82E-02	1,21E-02	1,24E-02	5,51E-02	2,94E-02	3,92E-02	4,89E-02	-0,49	-0,08
CaCO3	3,15E-02	1,04E-02	1,15E-02	4,93E-02	2,54E-02	3,28E-02	3,93E-02	-0,12	-0,30
MgHCO3+	1,90E-02	3,44E-03	1,01E-02	2,48E-02	1,80E-02	1,86E-02	2,01E-02	-0,84	3,24
MgCO3	8,95E-03	2,93E-03	2,00E-03	1,26E-02	7,09E-03	9,47E-03	1,09E-02	-0,94	1,03
NaHCO3	1,35E-03	2,18E-04	9,97E-04	1,83E-03	1,25E-03	1,29E-03	1,46E-03	0,76	0,65
NaCO3-	3,76E-04	1,15E-04	1,51E-04	5,16E-04	2,83E-04	4,06E-04	4,66E-04	-0,80	-0,64
CdCO3	1,50E-04	1,28E-04	5,97E-05	2,41E-04	1,05E-04	1,50E-04	1,95E-04	-	-
PbCO3	9,83E-05	1,64E-04	2,90E-05	6,58E-04	3,88E-05	5,41E-05	5,92E-05	3,53	12,76
CoCO3	2,55E-05	9,06E-06	1,38E-05	4,30E-05	1,96E-05	2,53E-05	3,00E-05	0,68	0,28
CoHCO3+	1,35E-05	3,11E-06	8,60E-06	1,86E-05	1,18E-05	1,38E-05	1,58E-05	0,09	-0,48
MnHCO3+	3,74E-05	1,95E-05	9,75E-06	5,58E-05	3,37E-05	4,20E-05	4,57E-05	-1,32	2,49
Pb(CO3)2-2	1,29E-05	2,55E-05	1,09E-06	1,01E-04	4,98E-06	5,87E-06	8,64E-06	3,65	13,51
PbHCO3+	2,88E-06	3,76E-06	9,91E-07	1,53E-05	1,34E-06	1,65E-06	2,12E-06	3,21	10,76
Cd(CO3)2-2	3,96E-06	3,33E-06	1,61E-06	6,32E-06	2,78E-06	3,96E-06	5,14E-06	-	-
BaHCO3+	1,66E-06	5,85E-07	9,12E-07	2,86E-06	1,22E-06	1,59E-06	1,89E-06	0,96	0,51
CdHCO3+	2,24E-06	1,92E-06	8,86E-07	3,60E-06	1,57E-06	2,24E-06	2,92E-06	-	-
BaCO3	6,47E-07	2,57E-07	1,71E-07	1,06E-06	4,29E-07	7,09E-07	8,02E-07	-0,32	-0,62



Εικόνα 62 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του C σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.6 Θειικά ιόντα

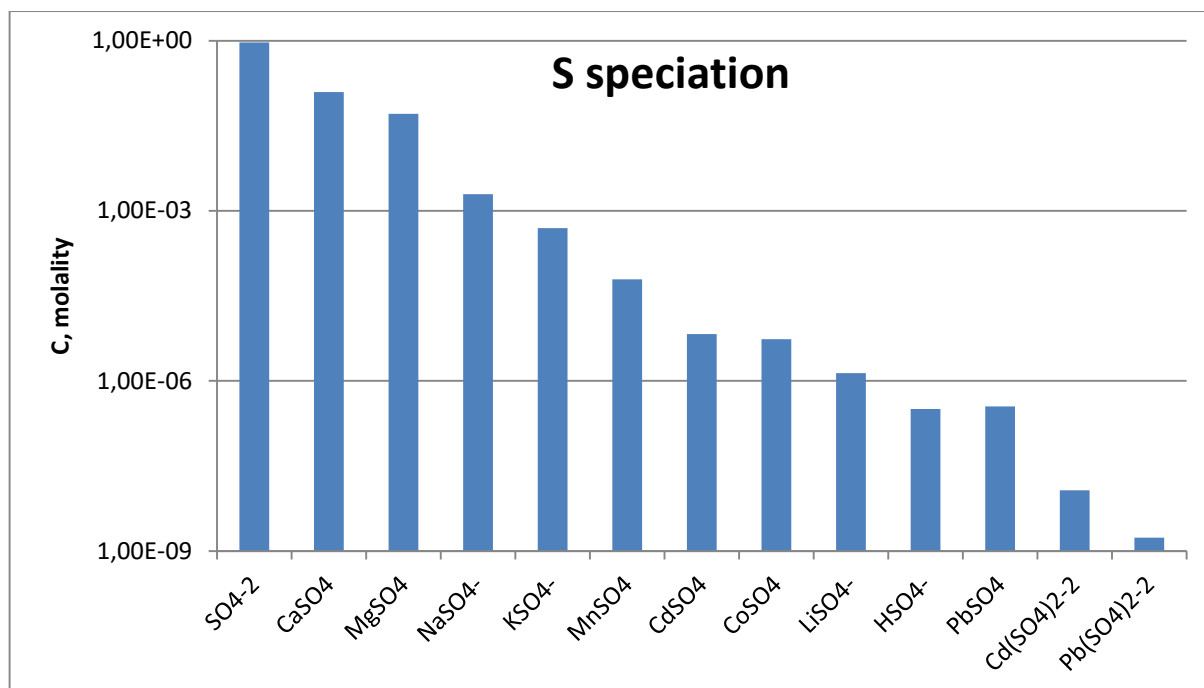
Στον πίνακα 15 και τις εικόνες 63 και 64, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για τα ιόντα SO₄ εκφρασμένα ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: SO₄²⁻, CaSO₄, MgSO₄, NaSO₄⁻, KSO₄⁻, MnSO₄, CdSO₄, CoSO₄, LiSO₄⁻, PbSO₄, HSO₄⁻, Cd(SO₄)₂²⁻ και Pb(SO₄)₂²⁻. Επομένως, το S βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 63 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του S σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 15 – Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του S σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

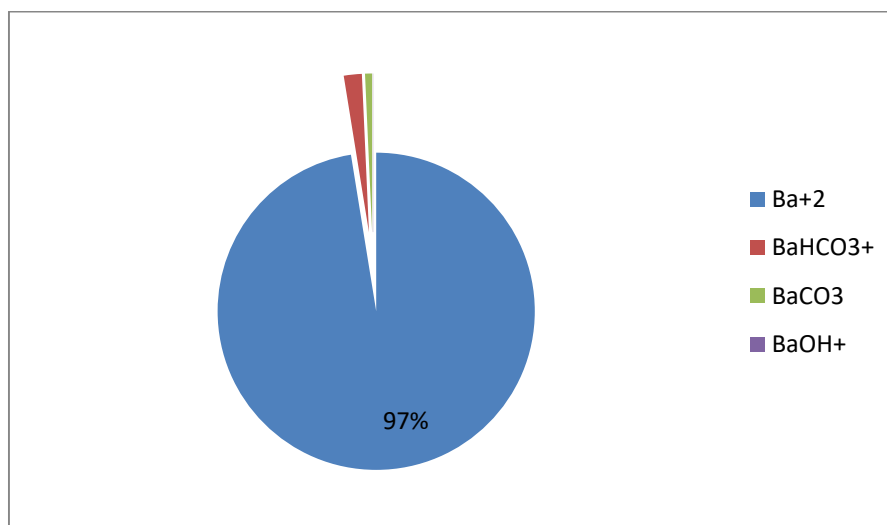
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
SO4-2	9,27E-01	2,82E-01	4,43E-01	1,42E+00	7,17E-01	9,69E-01	1,11E+00	-0,20	-0,57
CaSO4	1,24E-01	3,62E-02	5,76E-02	1,73E-01	1,01E-01	1,31E-01	1,49E-01	-0,35	-0,83
MgSO4	5,14E-02	1,69E-02	2,13E-02	7,63E-02	4,18E-02	5,37E-02	6,19E-02	-0,33	-0,65
NaSO4-	1,97E-03	6,25E-04	9,37E-04	2,96E-03	1,55E-03	1,94E-03	2,45E-03	0,04	-0,93
KSO4-	4,92E-04	2,25E-04	1,23E-04	8,32E-04	3,16E-04	5,22E-04	6,16E-04	-0,09	-0,88
MnSO4	6,19E-05	3,63E-05	1,52E-05	1,14E-04	5,07E-05	5,46E-05	7,48E-05	0,36	0,87
CdSO4	6,68E-06	4,16E-07	6,21E-06	7,01E-06	6,52E-06	6,82E-06	6,91E-06	-1,36	-
CoSO4	5,47E-06	1,93E-06	3,35E-06	9,40E-06	4,18E-06	4,92E-06	6,21E-06	1,30	1,72
LiSO4-	1,38E-06	1,68E-06	2,86E-07	4,31E-06	3,39E-07	4,10E-07	2,01E-06	1,42	0,79
HSO4-	3,22E-07	2,23E-07	1,08E-07	8,48E-07	1,77E-07	2,48E-07	3,30E-07	1,62	1,87
PbSO4	3,56E-07	4,12E-07	8,38E-08	1,46E-06	1,33E-07	1,69E-07	3,57E-07	2,32	5,54
Cd(SO4)2-2	1,17E-08	2,07E-08	1,31E-09	4,86E-08	1,58E-09	2,11E-09	5,01E-09	2,21	4,90
Pb(SO4)2-2	1,71E-09	1,85E-09	2,60E-10	6,36E-09	6,99E-10	1,00E-09	2,08E-09	2,07	4,68



Εικόνα 64 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του SO₄ σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.7 Βάριο

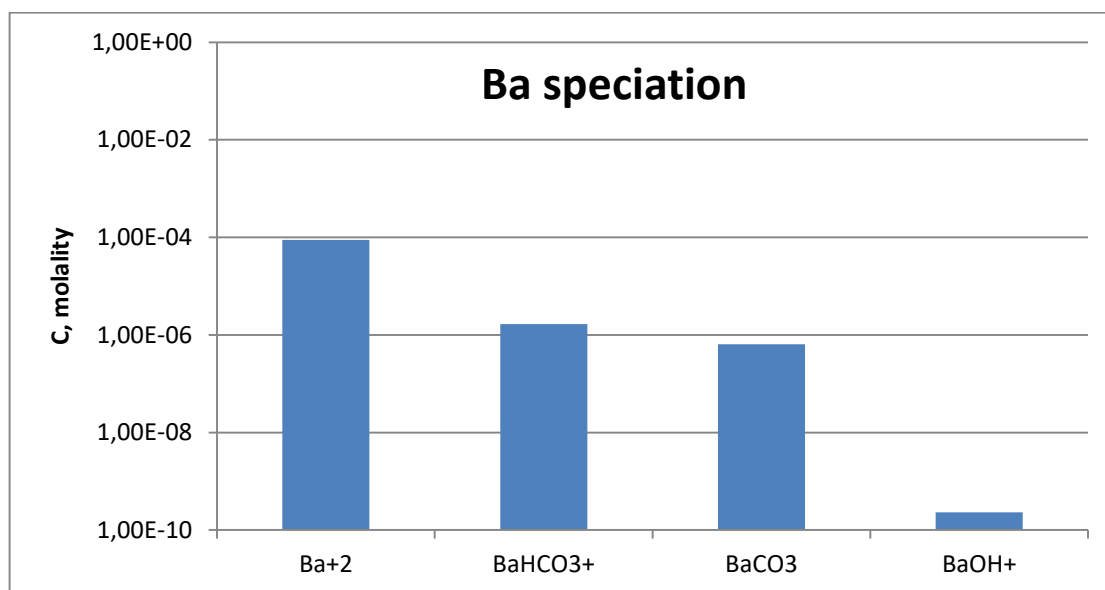
Στον πίνακα 16 και τις εικόνες 65 και 66, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Ba εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Ba⁺², BaHCO₃⁺, BaCO₃ και BaOH⁺. Επομένως, το Ba βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 65 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Ba σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 16 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ba σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

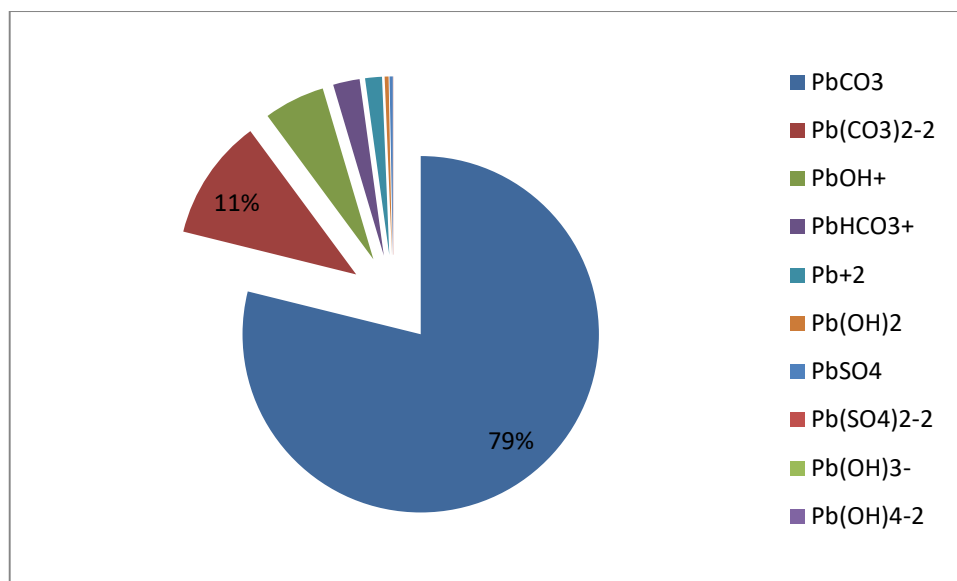
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Ba+2	8,82E-05	2,85E-05	5,67E-05	1,49E-04	6,58E-05	8,48E-05	9,24E-05	1,14	0,82
BaHCO3+	1,66E-06	5,85E-07	9,12E-07	2,86E-06	1,22E-06	1,59E-06	1,89E-06	0,96	0,51
BaCO3	6,47E-07	2,57E-07	1,71E-07	1,06E-06	4,29E-07	7,09E-07	8,02E-07	-0,32	-0,62
BaOH+	2,30E-10	8,99E-11	7,77E-11	3,94E-10	1,51E-10	2,46E-10	2,72E-10	-0,03	-0,58



Εικόνα 66 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Ba σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.8 Μόλυβδος

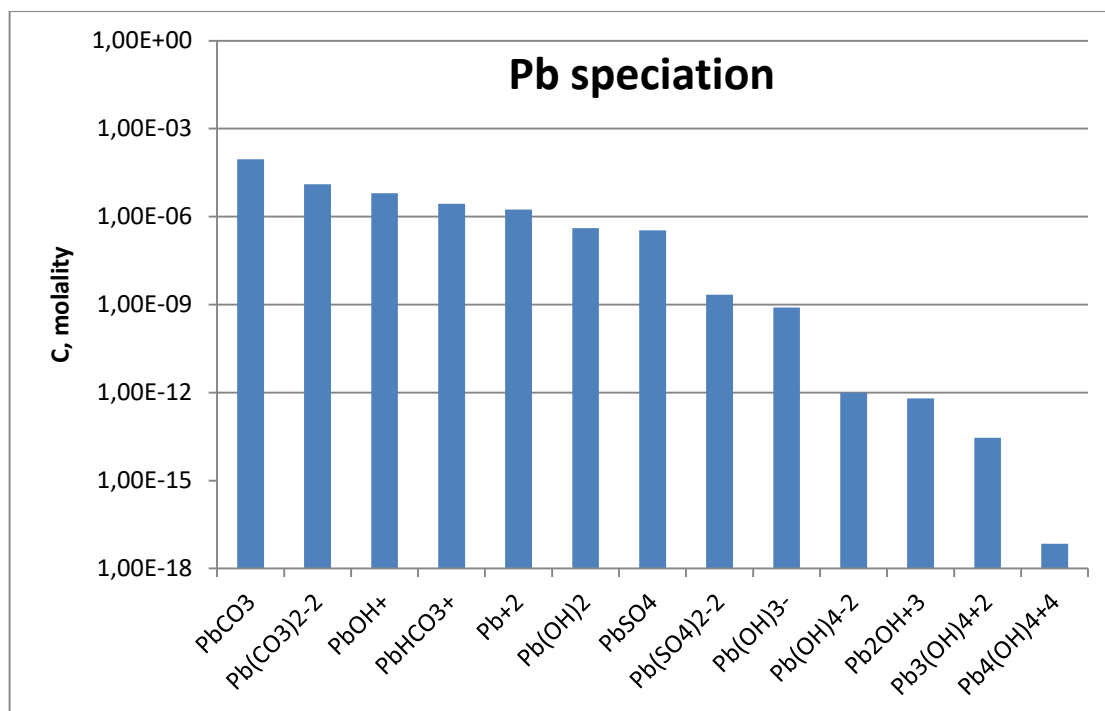
Στον πίνακα 17 και τις εικόνες 67 και 68, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Pb εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: PbCO₃, Pb(CO₃)₂-2, PbOH⁺, PbHCO₃⁺, Pb²⁺, Pb(OH)₂, PbSO₄, Pb(SO₄)₂-2, Pb(OH)₃⁻, Pb(OH)₄-2, Pb₂OH⁺, Pb₃(OH)₄²⁺ και Pb₄(OH)₄⁴⁺. Επομένως, το Pb βρίσκεται υπό την μορφή της ανθρακικής χημικής ορυκτής φάσης του κερουσίτη υδατικά διαλύματα. Σε αυτές τις συνθήκες pH-Eh ο ανθρακικός μόλυβδος καταβυθίζεται και γι αυτό βρίσκεται σαν ορυκτή φάση.



Εικόνα 67 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Pb σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 17 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

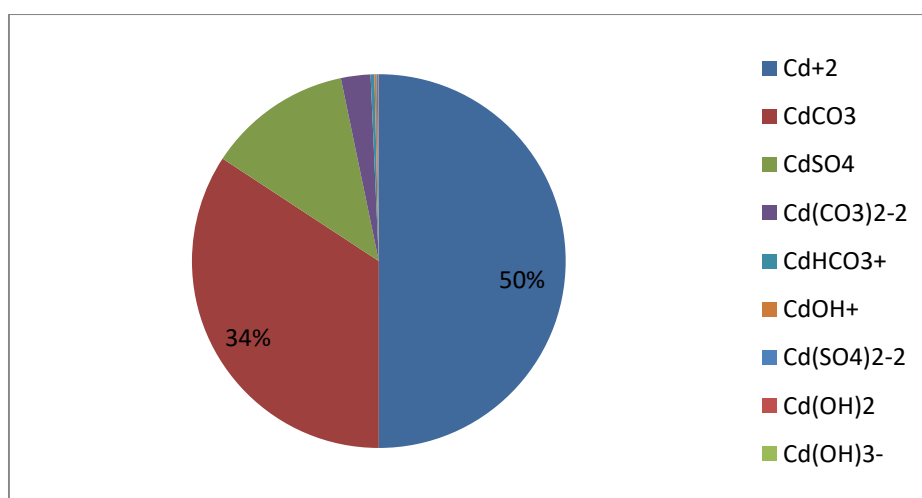
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
PbCO3	9,00E-05	1,68E-04	3,29E-06	6,58E-04	3,00E-05	5,01E-05	5,92E-05	3,43	12,26
Pb(CO3)2-2	1,26E-05	2,56E-05	1,09E-06	1,01E-04	2,98E-06	5,83E-06	8,64E-06	3,64	13,43
PbOH+	6,31E-06	1,11E-05	1,13E-06	4,37E-05	1,96E-06	3,11E-06	3,93E-06	3,41	12,00
PbHCO3+	2,75E-06	3,82E-06	6,55E-07	1,53E-05	1,12E-06	1,46E-06	2,12E-06	3,17	10,49
Pb+2	1,74E-06	2,25E-06	4,75E-07	8,96E-06	7,59E-07	1,01E-06	1,23E-06	3,00	9,34
Pb(OH)2	4,03E-07	8,01E-07	5,73E-08	3,15E-06	1,13E-07	1,69E-07	2,47E-07	3,60	13,18
PbSO4	3,40E-07	3,75E-07	8,38E-08	1,46E-06	1,51E-07	2,26E-07	2,80E-07	2,50	6,36
Pb(SO4)2-2	2,15E-09	2,27E-09	3,25E-10	8,84E-09	7,90E-10	1,40E-09	2,23E-09	2,32	5,76
Pb(OH)3-	7,95E-10	1,62E-09	5,09E-11	6,36E-09	2,38E-10	3,17E-10	5,03E-10	3,59	13,17
Pb(OH)4-2	1,00E-12	2,55E-12	1,37E-14	9,78E-12	1,48E-13	2,33E-13	5,35E-13	3,64	13,43
Pb2OH+3	6,33E-13	1,97E-12	2,25E-14	7,45E-12	5,50E-14	8,62E-14	1,09E-13	3,72	13,86
Pb3(OH)4+2	2,87E-14	1,06E-13	2,10E-17	3,96E-13	4,26E-17	1,30E-16	2,42E-16	3,74	13,99
Pb4(OH)4+4	6,92E-18	2,57E-17	3,06E-22	9,62E-17	1,06E-21	3,34E-21	6,49E-21	3,74	14,00



Εικόνα 68 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Pb σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.9 Κάδμιο

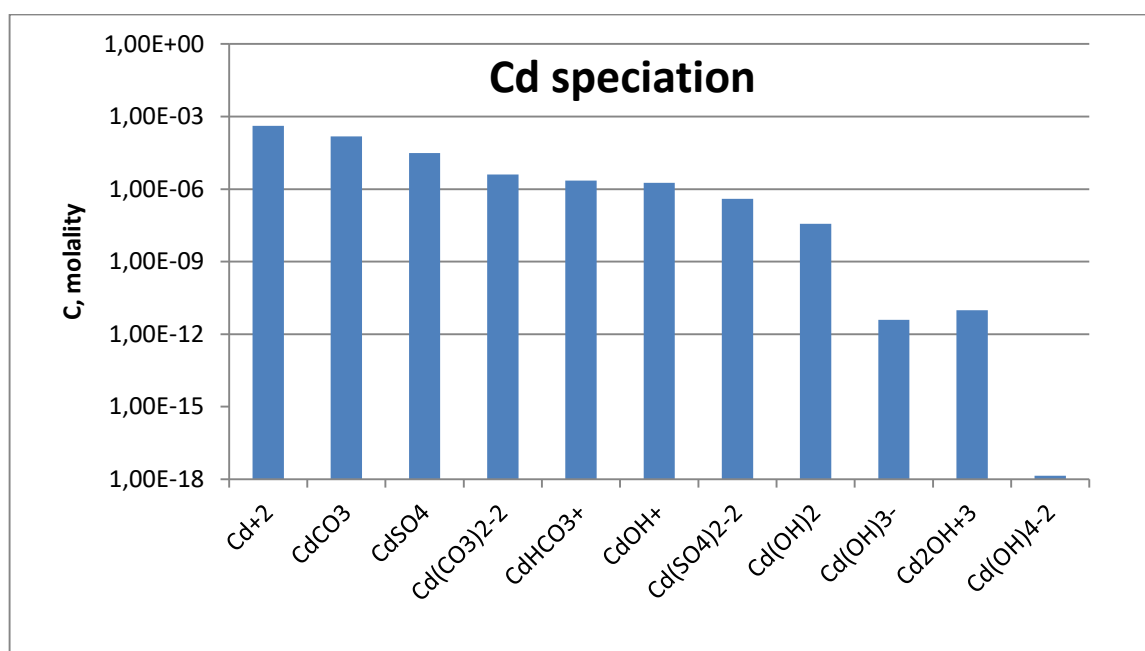
Στον πίνακα 18 και τις εικόνες 69 και 70, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Cd εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Cd²⁺, CdCO₃, CdSO₄, Cd(CO₃)₂-2, CdHCO₃⁺, CdOH⁺, Cd(SO₄)₂-2, Cd(OH)₂, Cd₂OH⁺, Cd(OH)₃⁻ και Cd(OH)₄-2. Επομένως, το Cd βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 69 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Cd σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 18 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Cd σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

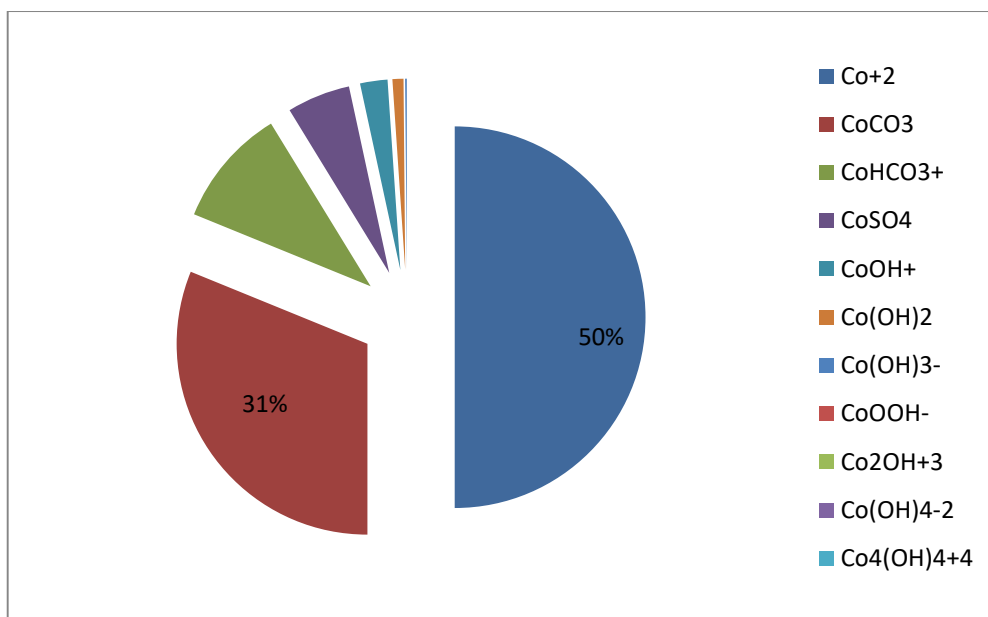
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Cd+2	4,11E-04	-	-	-	-	-	-	-	-
CdCO3	1,50E-04	-	-	-	-	-	-	-	-
CdSO4	3,07E-05	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd(CO3)2-2	3,96E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
CdHCO3+	2,24E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
CdOH+	1,82E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd(SO4)2-2	3,91E-07	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd(OH)2	3,61E-08	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd(OH)3-	3,91E-12	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd2OH+3	9,64E-12	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd(OH)4-2	1,40E-18	-	-	-	-	-	-	-	-



Εικόνα 70 – Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Cd σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.10 Κοβάλτιο

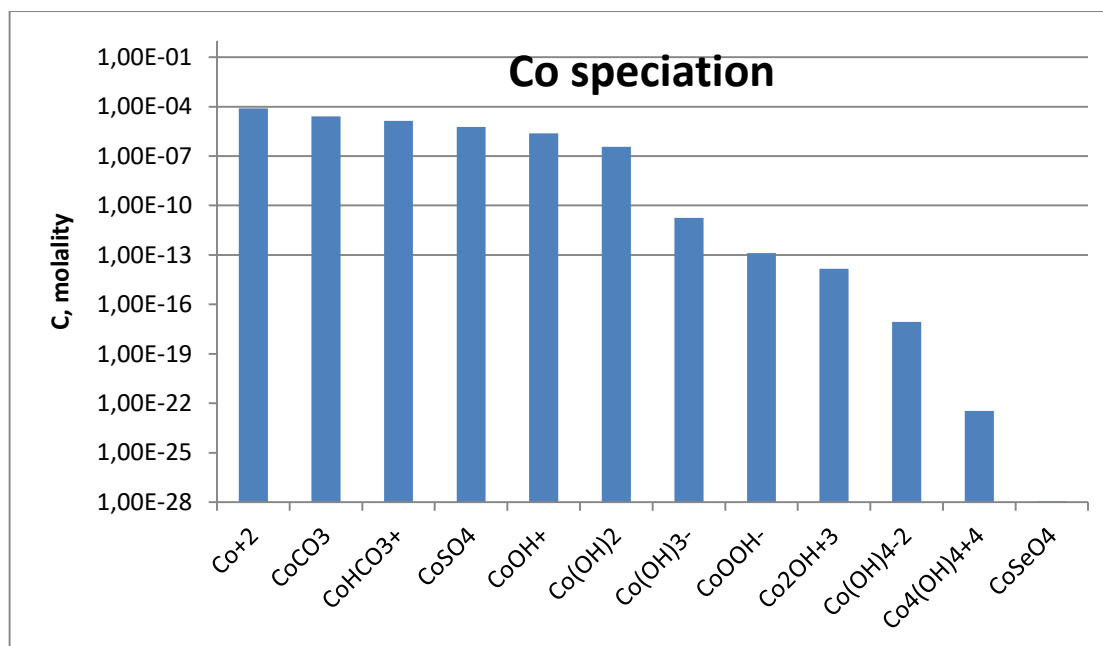
Στον πίνακα 19 και τις εικόνες 71 και 72, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Co (II) εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Co+2, CoCO3, CoHCO3+, CoSO4, CoOH+, Co(OH)2, Co(OH)3-, CoOOH-, Co2OH+3, Co(OH)4-2, Co4(OH)4+4 και CoSeO4. Επομένως, το Co²⁺ βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 71 - Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Co (II) σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

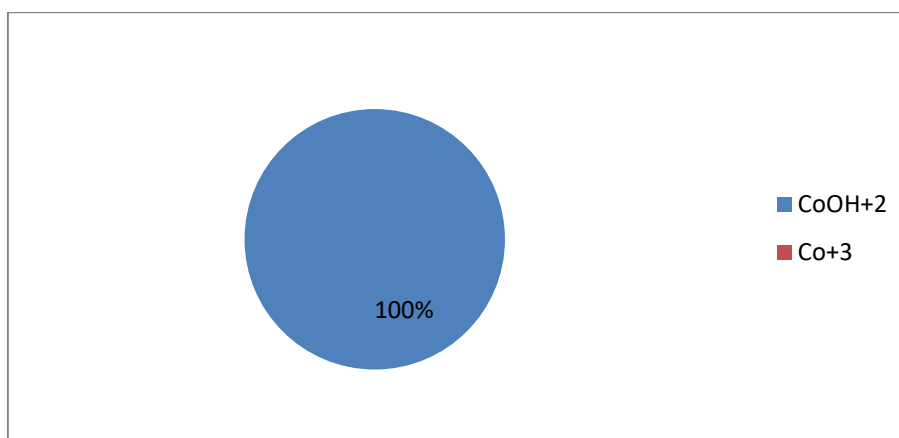
Πίνακας 19 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Co+2	7,88E-05	1,57E-05	5,09E-05	9,97E-05	6,88E-05	8,14E-05	8,86E-05	-0,50	-0,34
CoCO3	2,55E-05	9,06E-06	1,38E-05	4,30E-05	1,96E-05	2,53E-05	3,00E-05	0,68	0,28
CoHCO3+	1,35E-05	3,11E-06	8,60E-06	1,86E-05	1,18E-05	1,38E-05	1,58E-05	0,09	-0,48
CoSO4	5,87E-06	1,80E-06	3,35E-06	9,40E-06	4,75E-06	6,01E-06	6,82E-06	0,66	0,77
CoOH+	2,35E-06	7,48E-07	1,25E-06	3,71E-06	1,87E-06	2,29E-06	2,75E-06	0,44	-0,07
Co(OH)2	3,59E-07	1,69E-07	1,13E-07	6,72E-07	2,55E-07	3,39E-07	3,92E-07	0,61	0,38
Co(OH)3-	1,76E-11	1,08E-11	3,18E-12	3,76E-11	1,14E-11	1,66E-11	1,90E-11	0,77	0,29
CoOOH-	1,32E-13	7,74E-14	2,52E-14	2,65E-13	9,38E-14	1,05E-13	1,50E-13	0,61	-0,26
Co2OH+3	1,48E-14	7,00E-15	6,69E-15	2,78E-14	8,75E-15	1,43E-14	1,86E-14	0,58	-0,23
Co(OH)4-2	8,64E-18	6,35E-18	8,90E-19	2,04E-17	5,09E-18	7,23E-18	1,04E-17	0,90	0,14
Co4(OH)4+4	3,42E-23	3,96E-23	1,83E-24	1,28E-22	8,69E-24	2,09E-23	4,32E-23	1,92	4,05
CoSeO4	1,18E-28	-	-	-	-	-	-	-	-



Εικόνα 72 – Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Co (II) σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

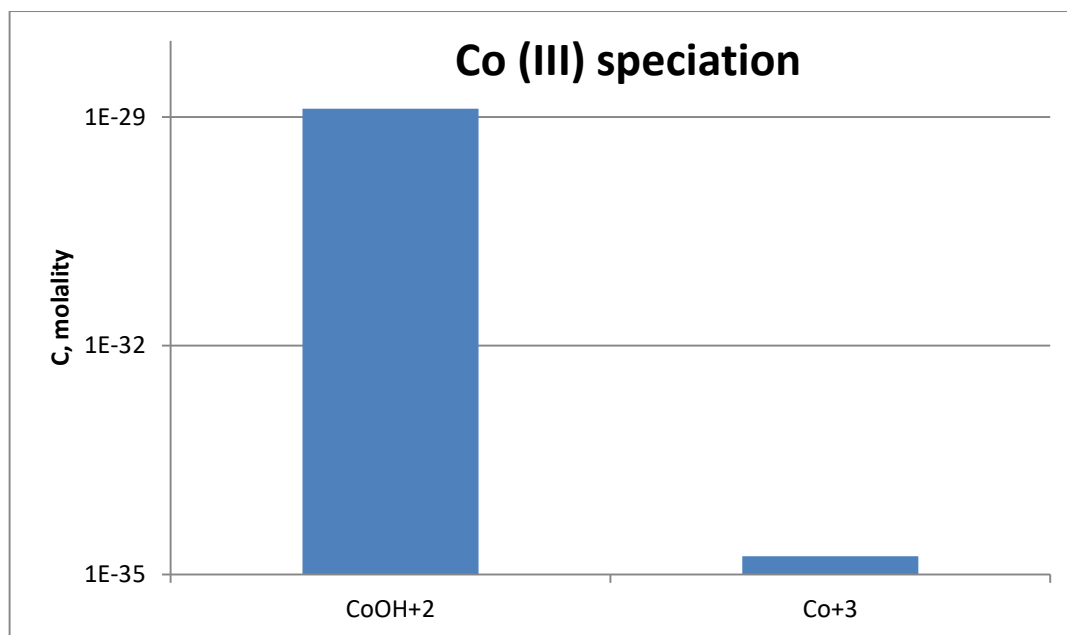
Στον πίνακα 20 και τις εικόνες 73 και 74, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Co (III) εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: CoOH+2 και Co+3.



Εικόνα 73 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Co (III) σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 20 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

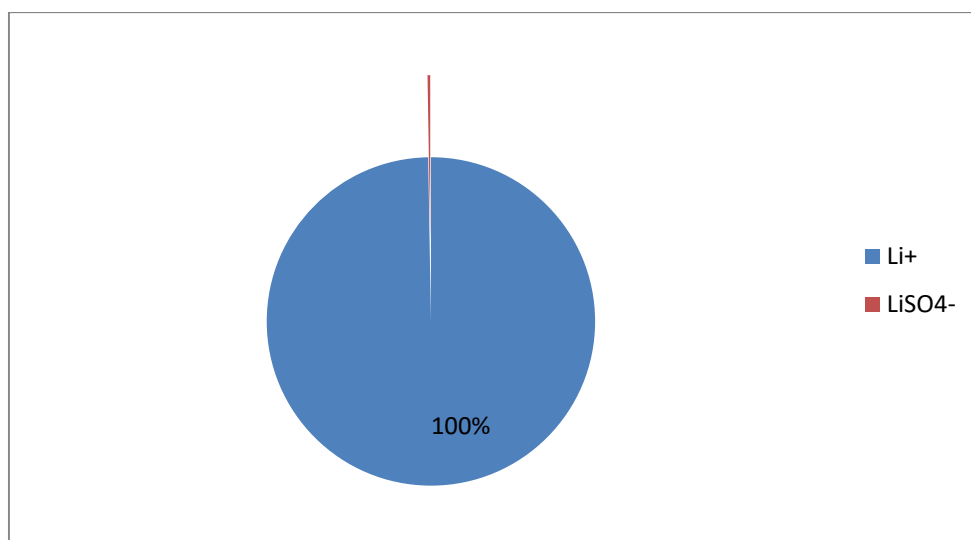
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
CoOH+2	1,28071E-29	3,8135E-29	5,81E-32	1,15E-28	8E-32	1,02E-31	1,22E-31	3,00	9,00
Co+3	1,742E-35	-	-	-	-	-	-	-	-



Εικόνα 74 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Co (III) σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.11 Λίθιο

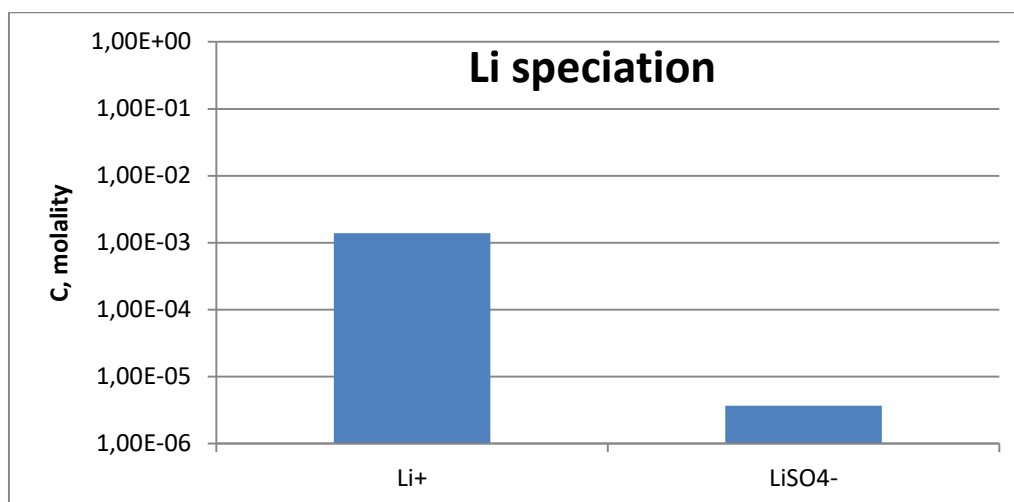
Στον πίνακα 21 και τις εικόνες 75 και 76, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Li εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Li⁺ και LiSO₄⁻. Επομένως, το Li βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 75 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Li σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 21 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

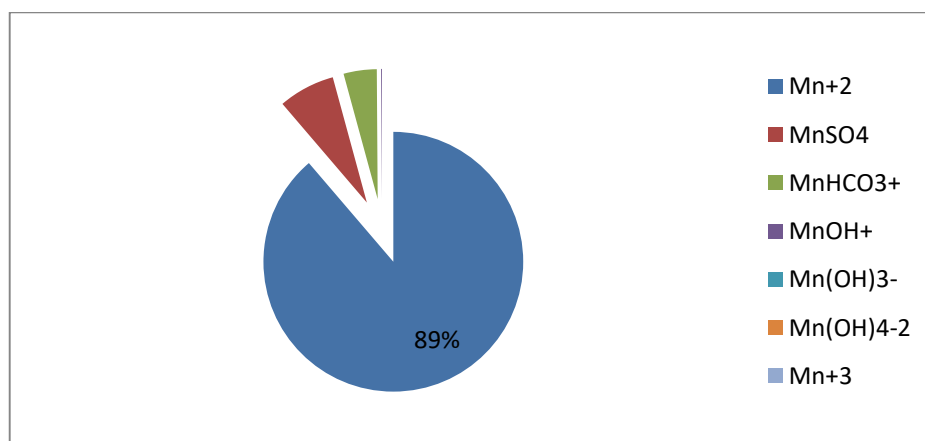
	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Li+	1,39E-03	-	-	-	-	-	-	-	-
LiSO4-	3,68E-06	-	-	-	-	-	-	-	-



Εικόνα 76 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Li σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

5.6.2.12 Μαγγάνιο

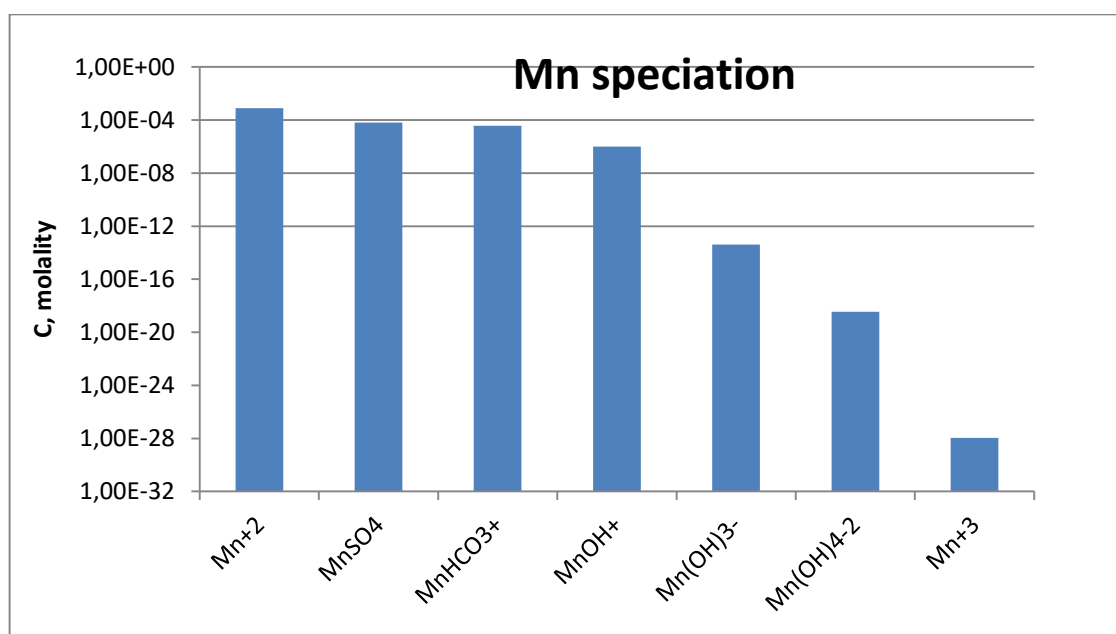
Στον πίνακα 22 και τις εικόνες 77 και 78, παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων της μοντελοποιημένης ειδογένεσης για το Mn εκφρασμένες ως γραμμομοριακότητα κατά βάρος (molality). Τα χημικά είδη που παρουσιάζονται για το στοιχείο αυτό, από την μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την μικρότερη είναι: Mn+2, MnSO4, MnHCO3+, MnOH+, Mn(OH)3-, Mn(OH)4-2, Mn+3. Επομένως, το Mn βρίσκεται υπό την μορφή ιόντων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 77 – Μέση τιμή της ποσοστιαίας κατανομής των χημικών ειδών του Mn σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

Πίνακας 22 - Περιγραφικά στατιστικά των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Mn+2	8,04E-04	5,19E-04	1,93E-04	1,45E-03	5,65E-04	7,86E-04	1,02E-03	0,19	0,85
MnSO4	6,37E-05	4,16E-05	1,52E-05	1,14E-04	4,18E-05	6,28E-05	8,47E-05	0,12	-0,07
MnHCO3+	3,74E-05	1,95E-05	9,75E-06	5,58E-05	3,37E-05	4,20E-05	4,57E-05	-1,32	2,49
MnOH+	9,75E-07	5,07E-07	3,09E-07	1,52E-06	7,74E-07	1,03E-06	1,23E-06	-0,65	0,95
Mn(OH)3-	4,12E-14	3,38E-14	8,28E-15	7,83E-14	1,50E-14	3,91E-14	6,53E-14	0,16	-4,42
Mn(OH)4-2	3,46E-19	3,08E-19	2,81E-20	6,78E-19	1,19E-19	3,39E-19	5,66E-19	0,07	-4,18
Mn+3	1,12E-28	2,22E-28	9,14E-32	4,45E-28	2,70E-31	9,40E-31	1,12E-28	2,00	4,00



Εικόνα 78 - Μέση συγκέντρωση των χημικών ειδών του Ca σύμφωνα με την ειδογένεση του λογισμικού PHREEQC.

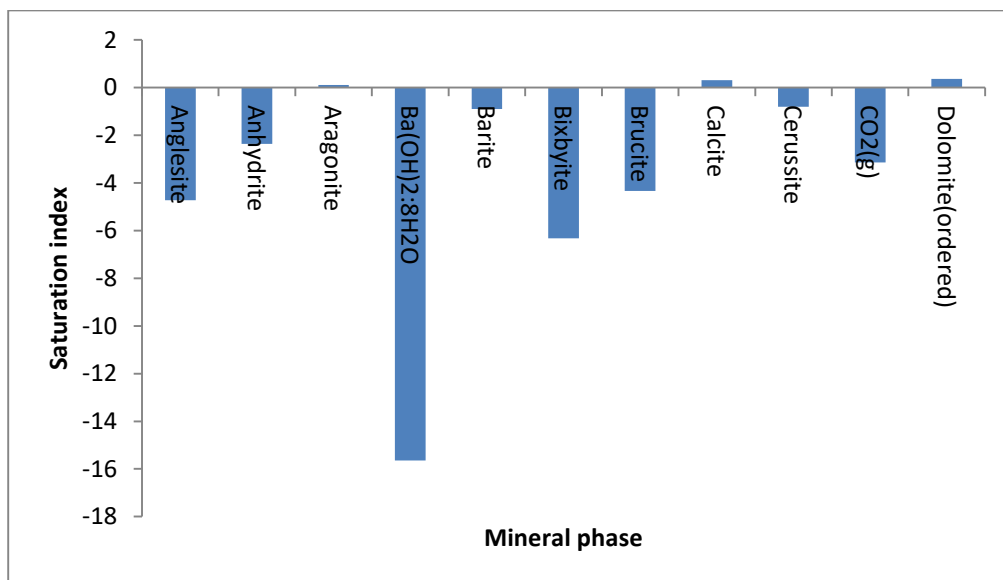
5.6.3 ΣΕΝΑΡΙΟ Β - Μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού

Για το σενάριο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι μετρημένες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων σε κάθε θέση του ρέματος –προσομοιώνοντας την κατάσταση στάσιμου νερού – και αναμείχθηκε με το νερό της βροχής. Αυτό το μοντέλο, με τον υπολογισμό των δεικτών κορεσμού δίνει τις πιθανές φάσεις που ελευθερώνονται στο επιφανειακά νερά και στην ακόρεστη υδρολογική ζώνη. Τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων για τις συγκεντρώσεις του νερού της βροχής είναι από τον Carroll (1962).

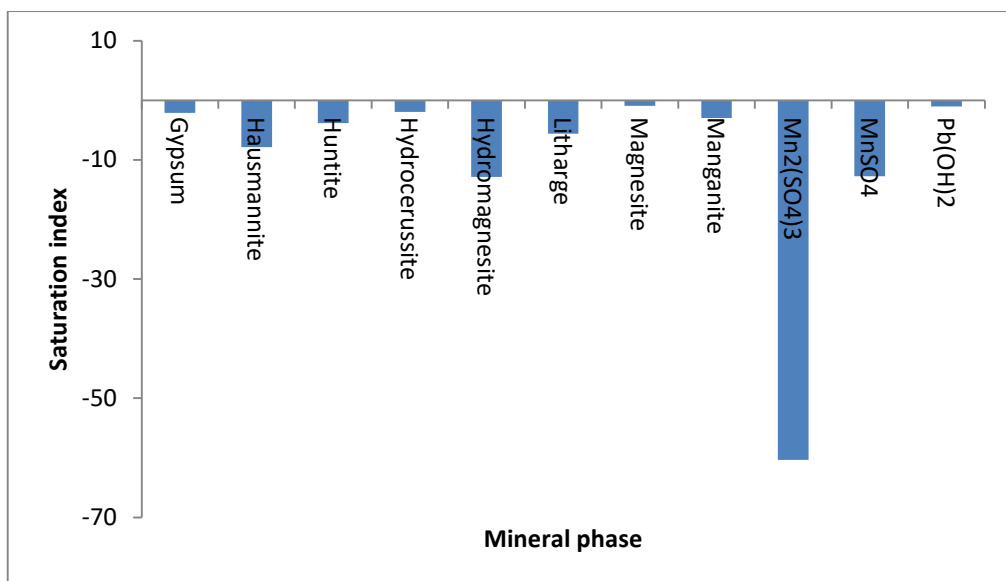
5.6.3.1 Ποσοστό 50-50

Σε αυτό το σενάριο της μοντελοποίησης οι συντελεστές μίξης των υδάτων ρέματος και του βρόχινου νερού είναι 1:1.

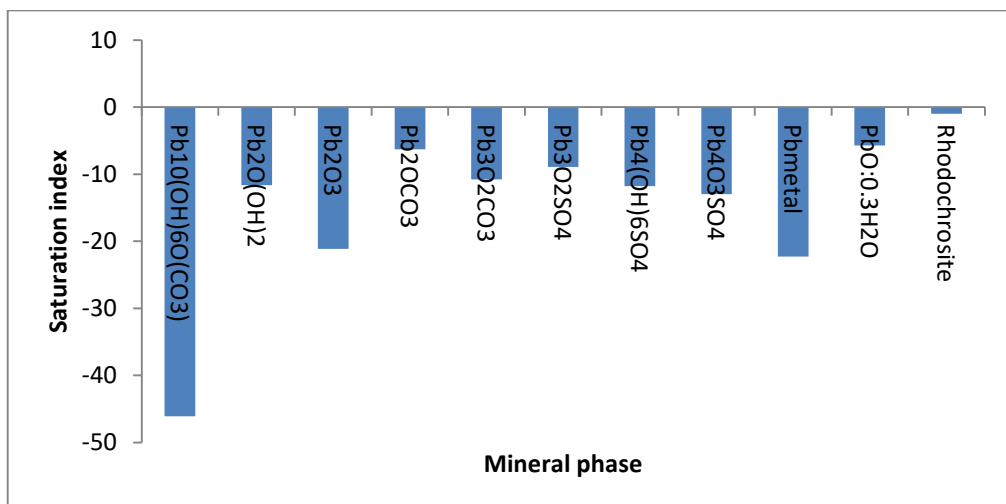
Όπως φαίνεται από τους πίνακες Π4-Π6 (Παράρτημα) και τις εικόνες 79-81, οι ορυκτές φάσεις που βρίσκονται σε χημική ισορροπία με τα υδατικά διαλύματα είναι ο αραγονίτης, ο ασβεστίτης και ο δολομίτης, ενώ μόνο στη θέση S13 φαίνεται να βρίσκονται σε χημική ισορροπία και δευτερογενείς ορυκτές φάσεις του μολύβδου όπως κερουσσίτης, υδροκερουσσίτης και υδροξείδια Pb. Οι υπόλοιπες φάσεις είναι υποκορεσμένες και η πιθανή διαλυτοποίησή τους είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση χημικών στοιχείων στα υδατικά διαλύματα



Εικόνα 79 – Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1 (μέρος 1^ο).



Εικόνα 80 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1 (μέρος 2°).



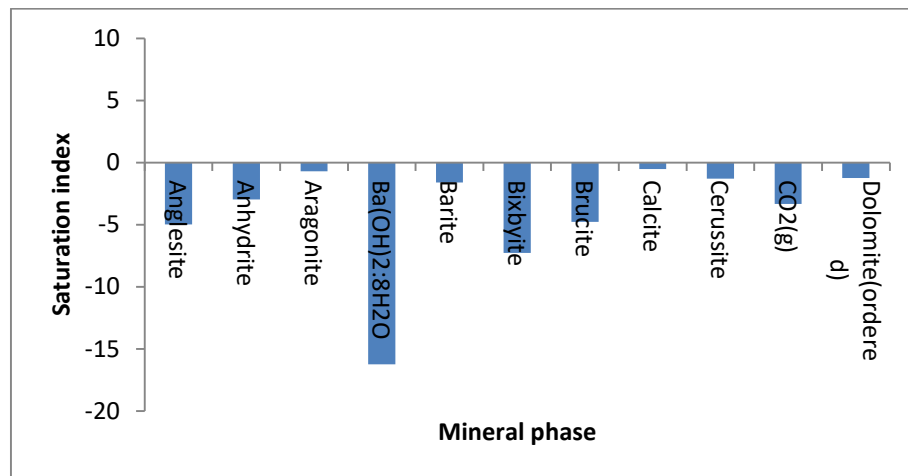
Εικόνα 81 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1 (μέρος 3°).

5.6.3.2 Ποσοστό 80-20

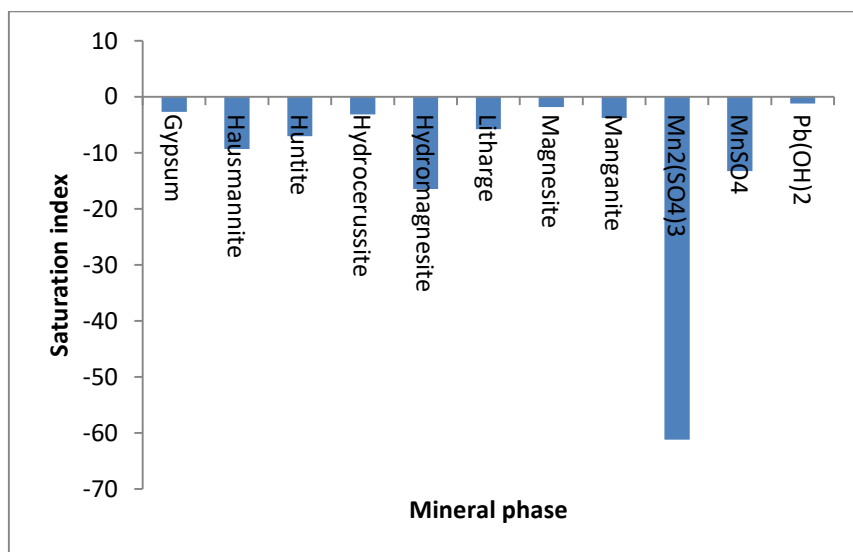
Σε αυτό το σενάριο της μοντελοποίησης οι συντελεστές μίξης των υδάτων ρέματος και του βρόχινου νερού είναι 1:4.

Όπως φαίνεται από τους πίνακες Π7-Π9 (Παράρτημα) και τις εικόνες 82-84, οι ορυκτές φάσεις που φαίνεται στο σύνολο τους να είναι υποκορεσμένες δηλαδή διαλύονται και αποτελούν δυνητικές πηγές τοξικών μετάλλων και χημικών στοιχείων. Οι ανθρακικές φάσεις του αραγονίτη, ασβεσίτη, κερουσίτη και δολομίτη είναι κοντά στην χημική ισορροπία, ενώ μόνο στο δείγμα S13 παρατηρούνται οι φάσεις των των υδροκερουσίτη και υδροξειδίων Pb

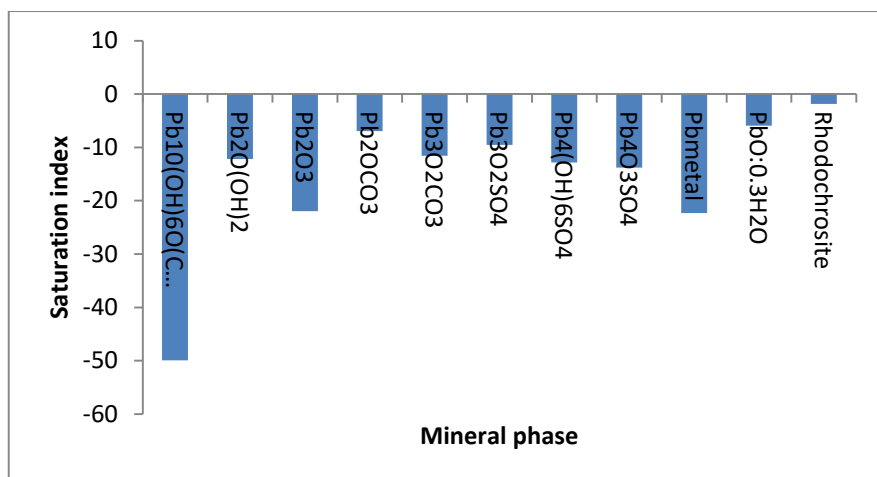
να βρίσκονται σε χημική ισορροπία. Οι υπόλοιπες φάσεις είναι υποκορεσμένες και η ύπαρξή τους είναι υπεύθυνη για την απελευθέρωση χημικών στοιχείων στα υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 82 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:4 (μέρος 1^ο).



Εικόνα 83 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:4 (μέρος 2^ο).

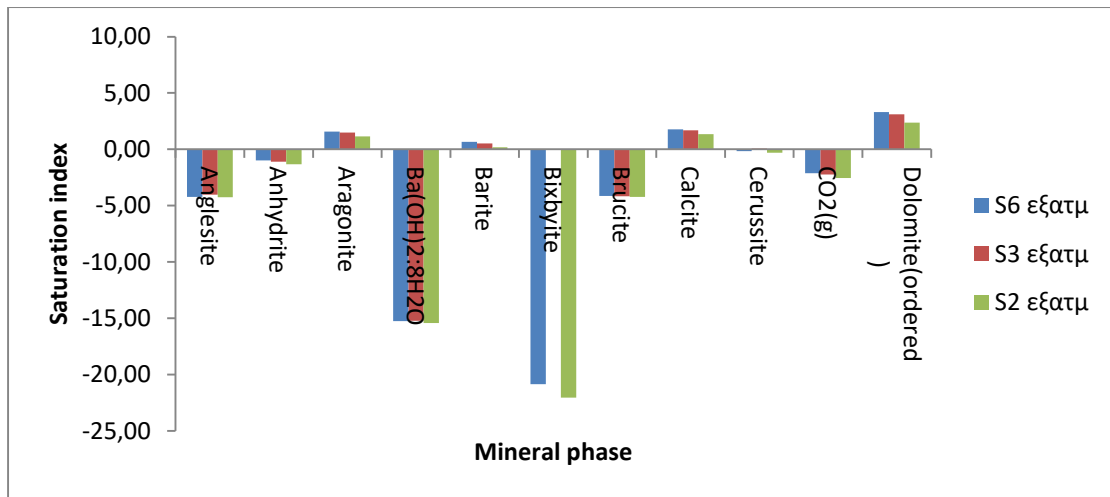


Εικόνα 84 - Μέση τιμή δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων σύμφωνα με τη μοντελοποίηση βρόχινου νερού σε αναλογία 1:4 (μέρος 3^ο).

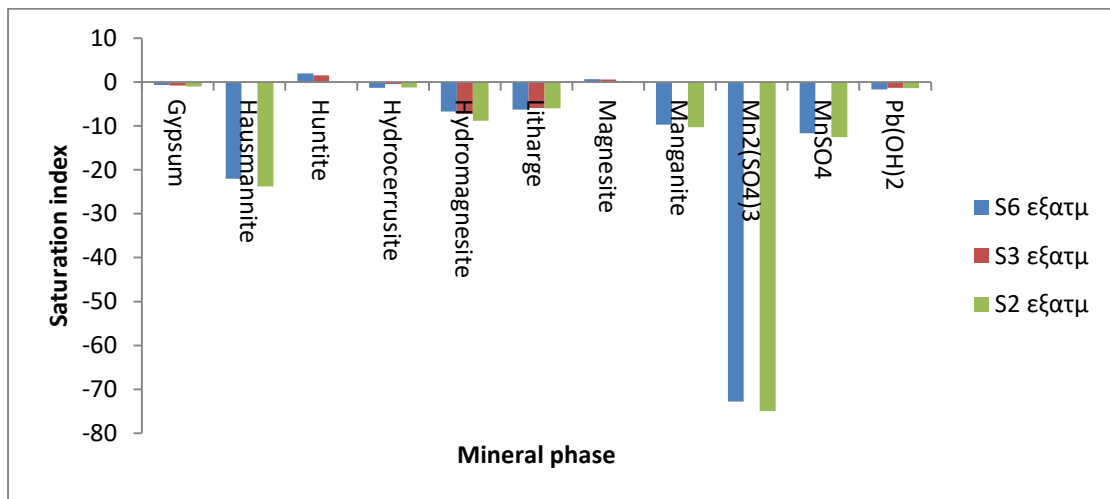
5.6.4 ΣΕΝΑΡΙΟ Γ - Μοντελοποίηση της διεργασίας εξάτμισης

Για τη θεώρηση του μοντέλου αυτού, λαμβάνονται υπόψη τα μεταλλευτικά τέλματα που σκοπεύουν να τοποθετηθούν εντός του Ασπρόλακκα –πιθανόν στον άνω ρου Κοκκινόλακκα - και γι αυτό το λόγο είναι πιθανό να διακοπεί ένα μεγάλο μέρος της ροής του. Αν συμβεί το παραπάνω, πρόκειται να επηρεαστούν και οι ταχύτητες ροής του και ενδέχεται να είναι διαφορετικές από τον Οκτώβριο 2012. Πιο συγκεκριμένα, η θέση S4 παρουσιάζει παροχή 56,3 m³/h, ενώ η θέση S6 244,5 m³/h. Όμως, αυτό με τα καινούργια δεδομένα δεν είναι ρεαλιστικό. Η θέση S6 θα έχει παρόμοια παροχή με αυτή της θέσης S4 γιατί πλέον θα αποτελεί συνέχεια του ίδιου ποταμού και αυτό θα επηρεάσει άμεσα και την ποσότητα των υδάτων, καθώς δεν θα τροφοδοτούνται από τον παρακείμενο παραπόταμο που τοποθετήθηκαν τα μεταλλευτικά τέλματα. Έτσι, μέσω της παροχής μπορεί να γίνει μια προσπάθεια ποσοστιαίας ποσοτικοποίησης της μεταβολής που δέχτηκε το ρέμα ως προς την παροχή και κατ' επέκταση την ποσότητα υδάτων και το καινούργιο ποσοστό να χρησιμοποιηθεί ως συντελεστής για την μοντελοποίηση της διεργασίας εξάτμισης, αφού από τη θέση S6 μειώθηκε – αισθητά – η ποσότητα εισερχόμενου ύδατος στο υπάρχον σύστημα. Πιο συγκεκριμένα για τις θέσεις S6, S3 και S2 που θα εξεταστούν στο σενάριο αυτό η ποσότητα του νερού αναμένεται να μειωθεί κατά 77%, 77% και 56% αντίστοιχα.

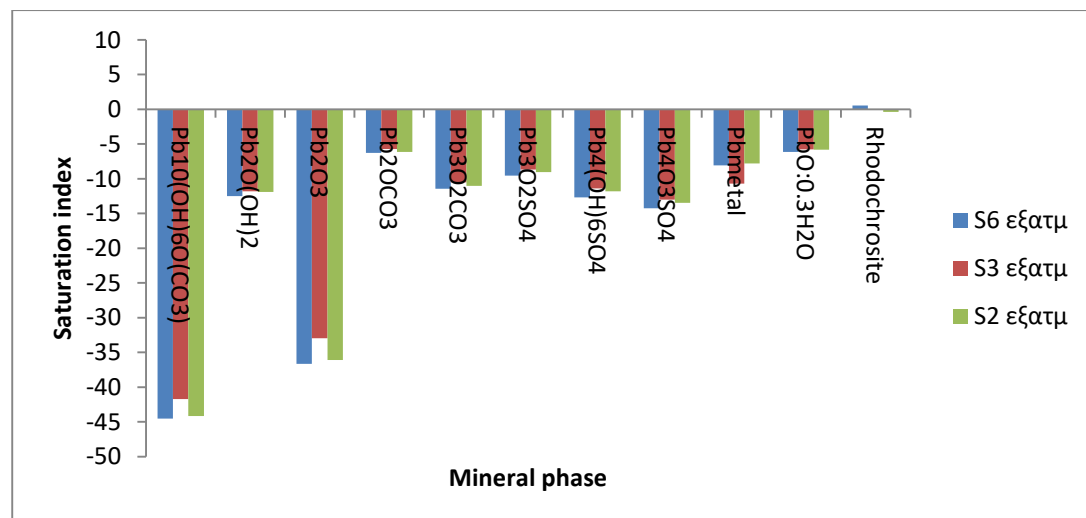
Στον πίνακα Π10 (Παράρτημα) και τις εικόνες 85-87, παρουσιάζονται οι Δείκτες κορεσμού όπως προκύπτουν για τις θέσεις S6, S3 και S2 μετά από την εφαρμογή της διεργασίας μοντελοποίησης της εξάτμισης. Όπως φαίνεται, ευνοείται η καθίζηση ορισμένων ορυκτών φάσεων όπως αγκλεσίτης, ανυδρίτης, αραγονίτης, βαρίτης, ασβεσίτης, κερουσίτης, δολομίτης, γύψος, χουντίτης, υδροκερουσίτης, υδρομαγνησίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης.



Εικόνα 85 - Δείκτες κορεσμού όπως προκύπτουν για τις θέσεις S6, S3 και S2 μετά από την εφαρμογή της διεργασίας μοντελοποίησης της εξάτμισης (μέρος 1°).



Εικόνα 86 - Δείκτες κορεσμού όπως προκύπτουν για τις θέσεις S6, S3 και S2 μετά από την εφαρμογή της διεργασίας μοντελοποίησης της εξάτμισης (μέρος 2°).



Εικόνα 87 – Δείκτες κορεσμού όπως προκύπτουν για τις θέσεις S6, S3 και S2 μετά από την εφαρμογή της διεργασίας μοντελοποίησης της εξάτμισης (μέρος 3°).

5.6.5 Μοντέλο ανάμιξης ρεμάτων

Είναι σημαντικό να διερευνηθεί αν τα αποτελέσματα που δίνει η γεωχημική μοντελοποίηση είναι αξιόπιστα. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να μοντελοποιηθεί ένα σενάριο το οποίο θα συγκριθεί με τα μετρημένα αποτελέσματα. Η ανάμιξη των ρεμάτων γίνεται με βάση την ταχύτητα ροής τους, όπου τα αποτελέσματα των μοντελοποιημένων θέσεων συγκρίνονται με τα μετρημένα αποτελέσματα. Στον πίνακα 23 δίνονται οι παροχές των ρεμάτων, ενώ στον πίνακα 24 δίνονται οι συντελεστές ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν σενάριο μοντελοποίησης.

Πίνακας 23 - Τιμές παροχής ρεμάτων ανά θέση.

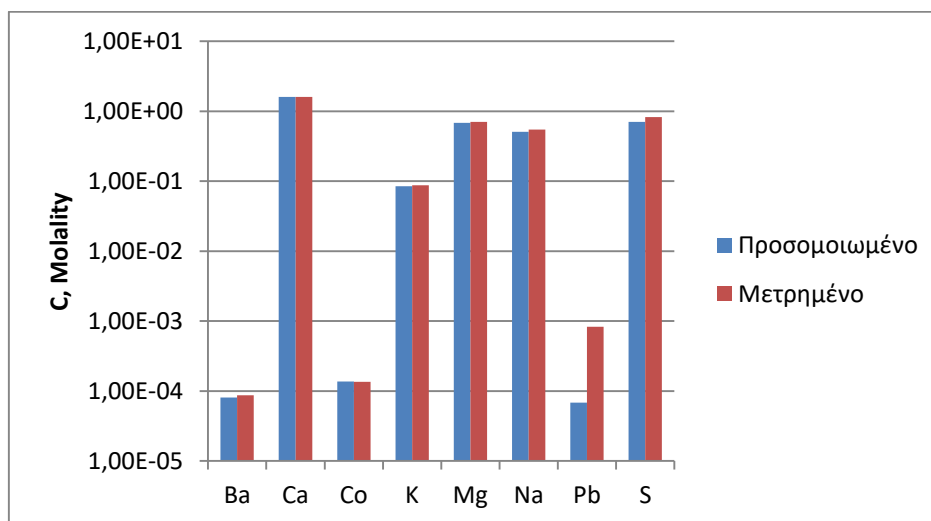
Θέση	παροχή Q
S12	87,2
S13	111,8
S9	174,9
S14	185,4
S5	188,3
S7	188,3
S6	244,6
S3	241,1
S2	327,9
S1	87,4
S4	56,3
S8	7,2
S10	60,3
S11	21,1

Πίνακας 24 – Συντελεστές ανάμιξης ρεμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στο σενάριο μοντελοποίησης.

Παραπόμενοι	Συντελεστές ανάμιξης μοντελοποίησης	Σημείο ρέματος
S11-S12	0,195 - 0,805	S13
S13-S10	0,650 - 0,350	S9
S5-S4	0,770 - 0,230	S6
S3-S1	0,735 - 0,265	S2

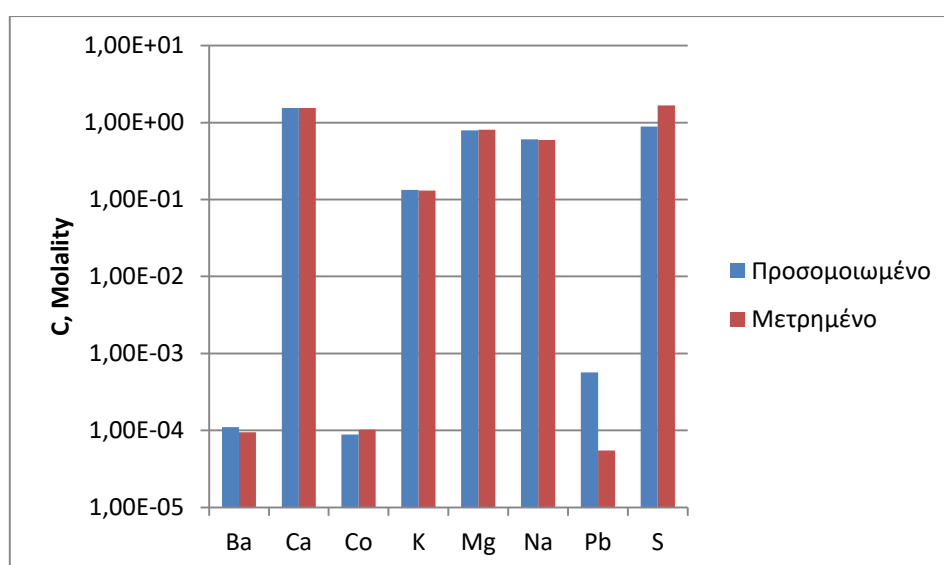
Στις εικόνες 88 -91, παρουσιάζονται οι προσομοιωμένες και μετρημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων Ba, Ca, Co, K, Mg, Na, Mn, Pb και S. Στην εικόνα 97 φαίνεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων για τη θέση S13. Σε άλλα στοιχεία το μοντέλο υποεκτιμά και σε άλλα

υπερεκτιμά με την εκτίμησή του. Στη συγκέντρωση Pb φαίνεται πως υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ μετρηθείσας και προσομοιωμένης συγκέντρωσης και αυτό οφείλεται στη σχετικά υψηλή συγκέντρωση της θέσης S13 καθώς το μοντέλο λαμβάνει μόνο ως δεδομένα εισόδου τις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των θέσεων S11 και S12.



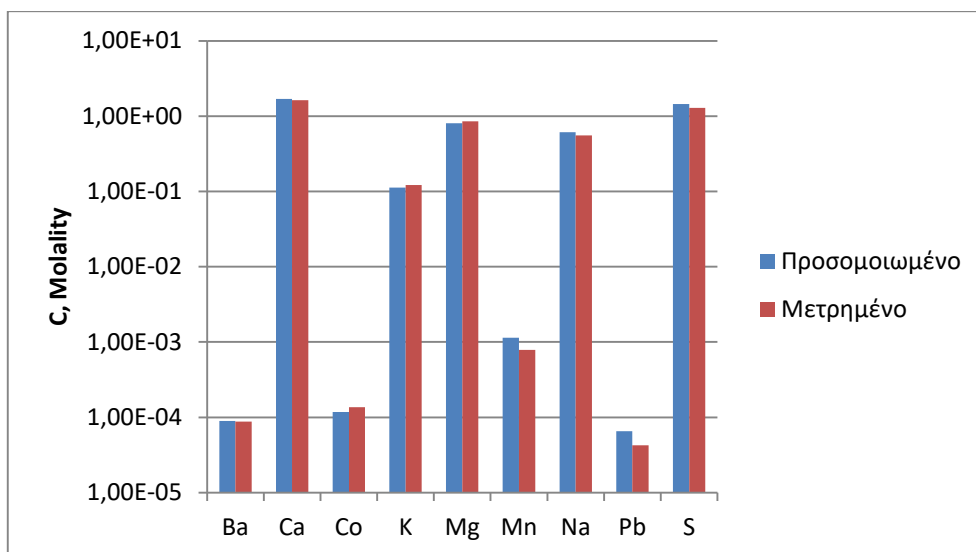
Εικόνα 88 – Μετρημένες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων στη θέση S13.

Στην εικόνα 89 φαίνεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων για τη θέση S9. Σε άλλα στοιχεία το μοντέλο υποεκτιμά και σε άλλα υπερεκτιμά με την εκτίμησή του. Στη συγκέντρωση Pb φαίνεται πως υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ μετρηθείσας και προσομοιωμένης συγκέντρωσης και αυτό οφείλεται στη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση της θέσης S9 καθώς το μοντέλο λαμβάνει μόνο ως δεδομένα εισόδου τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις των θέσεων S13 και S10.



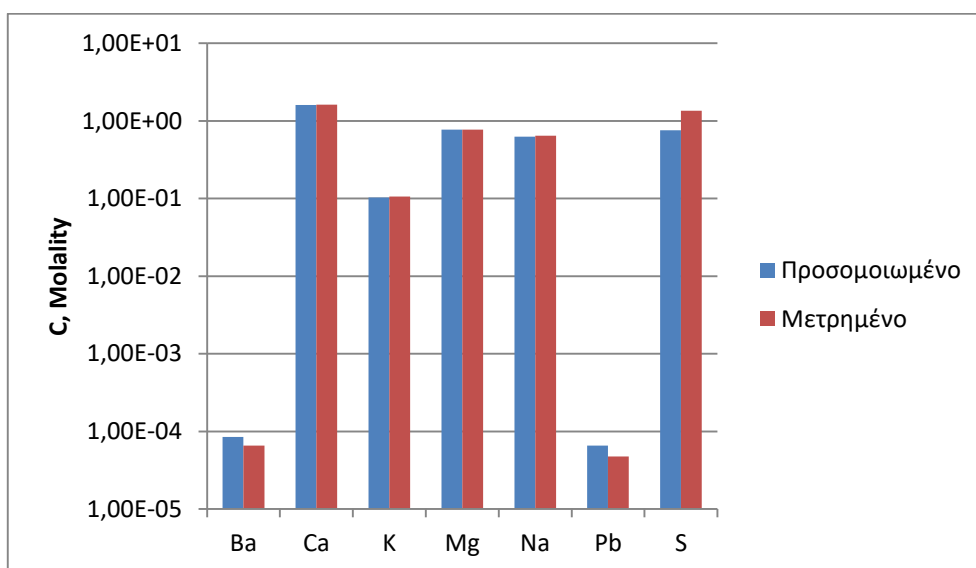
Εικόνα 89 - Μετρημένες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων στη θέση S9.

Στην εικόνα 90 φαίνεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων για τη θέση S6. Σε άλλα στοιχεία το μοντέλο υποεκτιμά και σε άλλα υπερεκτιμά με την εκτίμησή του.



Εικόνα 90 - Μετρημένες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων στη θέση S6.

Στην εικόνα 91 φαίνεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων για τη θέση S2. Σε άλλα στοιχεία το μοντέλο υποεκτιμά και σε άλλα υπερεκτιμά με την εκτίμησή του.



Εικόνα 91 - Μετρημένες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων στη θέση S2.

Σε κάθε περίπτωση για να προκύψουν αξιόπιστα και πιο ολοκληρωμένα αποτελέσματα τα οποία να απαντούν στο ερευνητικό ερώτημα για την αξιοπιστία της γεωχημικής μοντελοποίησης απαιτούνται περισσότερα δεδομένα πεδίου και πιο συστηματική μελέτη. Τα

φυσικά συστήματα είναι πολύπλοκα και για την κατανόησή τους απαιτείται πολύπλευρη προσέγγιση.

5.6.6 Αντίστροφη γεωχημική μοντελοποίηση

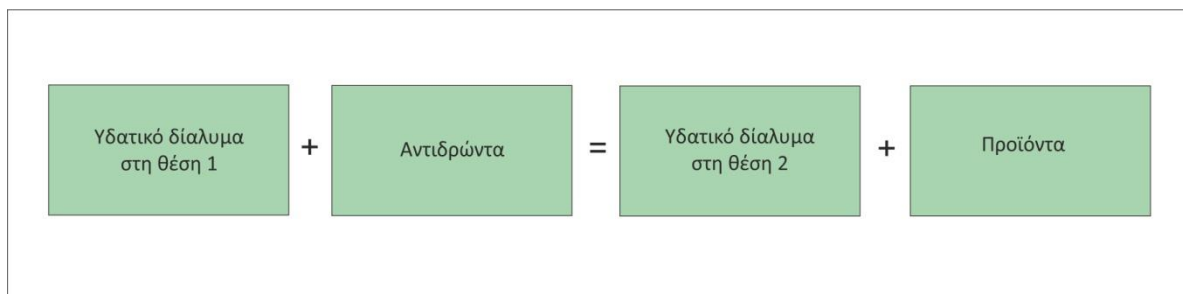
Η αντίστροφη μοντελοποίηση χρησιμοποιείται για να καθορίσει τις πληροφορίες που απαιτούνται για τον υπολογισμό του αντίστροφου προβλήματος μοντελοποίησης, δηλαδή επιχειρεί να προσδιορίσει σύνολα *mole* που μεταφέρονται μεταξύ των φάσεων αντιπροσωπεύοντας αλλαγές στη χημεία του νερού μεταξύ ενός ή ενός μίγματος από την αρχική και τελική σύνθεση του νερού. Τα δεδομένα εισαγωγής περιλαμβάνουν τον ορισμό των διαλυμάτων, τις ορυκτές φάσεις και τα όρια αβεβαιότητας που θα χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς. Το σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι η εμπειρία του χρήστη, ο οποίος πρέπει να ορίσει ποιο είναι το αρχικό και ποιο το τελικό διάλυμα ώστε το λογισμικό να δώσει τα πιθανά μοντέλα. Το κριτήριο επιλογής των θέσεων ήταν η κίνηση του νερού δηλαδή από τα ανάντη προς τα κατόντη του ρέματος.

Στο σενάρια που πρόκειται να εξεταστούν, εκτός από το αρχικό και τελικό διάλυμα είναι σημαντική και η γνώση της ορυκτολογίας, ώστε το μοντέλο να δώσει πιθανές λύσεις για την προέλευση των χημικών στοιχείων στο τελικό διάλυμα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα ορυκτολογικά δεδομένα από τους Kelepertzis et al. (2010), σύμφωνα με τους οποίους με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) προσδιορίστηκαν μείζονες ορυκτολογικές φάσεις όπως χαλαζίας, αλβίτης/ανορθίτης, ακτινολίθος, και ελάσσονες ορυκτολογικές φάσεις όπως κλινόχλωρο, ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης. Επίσης, με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) προσδιορίστηκαν ορυκτολογικές φάσεις όπως σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, σφαλερίτης, χαλκοπυρίτης, ροδοχρωσίτης που είναι πιθανό να περιλαμβάνει βαρέα μέταλλα όπως Pb, Sb και Zn και Fe-οξειδία που περιλαμβάνουν Pb, Cu, As και Zn.

Οι θέσεις που επιλέχθηκαν από τα ανάντη προς τα κατόντη είναι οι S13 και S7. Εκτός από τις ορυκτές φάσεις που βρέθηκαν και συζητήθηκαν παραπάνω, επιλέχθηκαν κάποιες ορυκτές φάσεις που βρίσκονται κοντά στην κατάσταση ισορροπίας – σύμφωνα με το μοντέλο δεικτών κορεσμού ($\sim SI \approx 0$) – και είναι πιθανό να υπάρχουν ή/και να συμμετέχουν στο υδροχημικό σύστημα της εξεταζόμενης περιοχής. Οι ορυκτές αυτές φάσεις είναι ο κερουσίτης, ο βαρίτης, ο μαγνησίτης και ο δολομίτης.

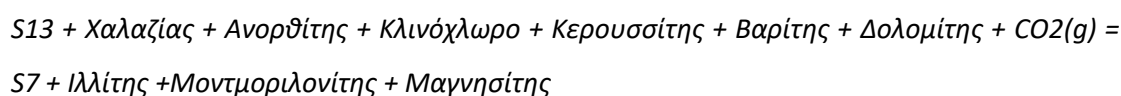
Οι ορυκτές φάσεις συμμετέχουν στις γεωχημικές αντιδράσεις με τον τρόπο που φαίνεται στην εικόνα 92. Με άλλα λόγια, όσες ορυκτές φάσεις έχουν θετικό πρόσημο μεταφερόμενων

mole είναι αυτές που διαλύονται και ανήκουν στα αντιδρώντα, ενώ όσες έχουν θετικό πρόσημο καταβυθίζονται και ανήκουν στα προϊόντα.



Εικόνα 92 – Αντίστροφη γεωχημική μοντελοποίηση.

Στον πίνακα 25, παρουσιάζονται τα πιθανά ορυκτολογικά μοντέλα που εξηγούν την εξέλιξη της υδροχημείας από τη θέση S13 στη θέση S7. Τα θετικά και αρνητικά σύμβολα δείχνουν ότι υπάρχει διάλυση και καταβύθιση κάποιας ορυκτής φάσης κατά μήκος της διαδρομής ροής του ρέματος, αντίστοιχα. Από τα τρία πιθανά μοντέλα θα πρέπει να επιλεγθεί το καταλληλότερο με γεωλογικά κριτήρια. Από τις επιλεγθείσες ορυκτές φάσεις ο χαλαζίας, οι αστριοί/πλαγιόκλαστα (αλβίτης-ανορθίτης), ασβεστίτης και δολομίτης είναι πιθανό να διαλύονται. Επιπλέον, ο κερουσσίτης διαλύεται και αυτό φαίνεται από την μεγάλη μεταβολή στο δείκτη κορεσμού του από τη θέση S13 (SI=0,61), στη θέση S7 (SI=-0,68), ενώ οι φάσεις του ιλλίτη και μοντμοριλονίτη φαίνεται να καταβυθίζονται. Το σύστημα καταναλώνει CO₂ και σε συνδυασμό με το υδατικό διάλυμα δημιουργεί H₂CO₃ δημιουργώντας – σχετικά – πιο όξινες συνθήκες από τις προϋπάρχουσες. Έτσι λοιπόν, το 3^ο μοντέλο του πίνακα 25 είναι αυτό που περιγράφει καλύτερα τις υπάρχουσες διεργασίες. Η εξέλιξη του υδροχημικού συστήματος από τη θέση S13 στη θέση S7 μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση:



Πίνακας 25 – Πιθανά μοντέλα ορυκτολογικών φάσεων που συμμετέχουν στην υδροχημική εξέλιξη των υδάτων από τη θέση S13 στη θέση S7.

Mineral phase	Phase mole transfers		
	1	2	3
Quartz	1,06E+06	-7,34E+08	1,52E+10
Albite	-	-1,58E-01	-

Anorthite	8,88E+05	-6,16E+08	1,27E+10
Clinochlore	2,47E+05	-1,68E+08	3,48E+09
Illite	-	-8,61E-02	-6,41E-02
CO2(g)	1,96E+06	-1,35E+09	2,78E+10
Ca-Montmorillonite	-9,74E+05	6,73E+08	-1,39E+10
Cerussite	-5,82E-04	9,36E-06	2,63E-05
Calcite	-	1,75E+08	-
Barite	-	-	3,25E-06
Magnesite	-5,08E+05	5,11E+08	-2,49E+10
Dolomite	-7,27E+05	3,30E+08	7,52E+09

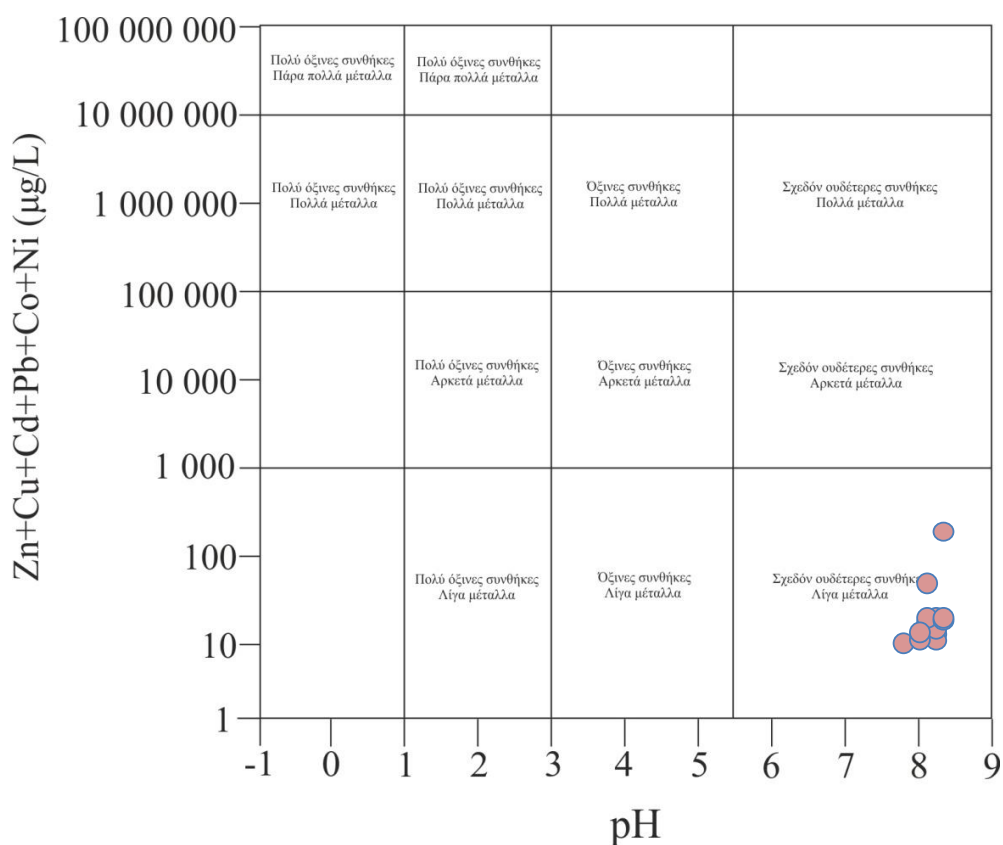
Τα παραπάνω μοντέλα αποτελούν πιθανές λύσεις του συστήματος και είναι σημαντικό να υπάρχει και η τεκμηριωμένη άποψη του χρήστη ώστε να επιλέξει το καταλληλότερο. Στην περίπτωση του ρέματος Ασπρόλακκα τα δεδομένα είναι περιορισμένα ως προς τις συγκεντρώσεις στοιχείων και ορυκτών φάσεων. Στην περίπτωση της αντίστροφης γεωχημικής μοντελοποίησης φάνηκε πως η αλληλεπίδραση πετρωμάτων και υδατικών διαλυμάτων είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την υδροχημεία. Δεν είναι όμως ο μοναδικός και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση. Επιπροσθέτως, οι περιορισμένες θερμοδυναμικές βάσεις απαιτούν περισσότερες ορυκτές φάσεις και διερεύνηση της χημικής τους ισορροπίας σε διάφορες γεωχημικές συνθήκες.

Για την γεωχημική μοντελοποίηση εκτός από καλές γνώσεις μοντελοποίησης απαιτείται μια ολοκληρωμένη προσέγγιση που περιλαμβάνει γνώσεις της ορυκτολογίας, γεωχημείας, υδρογεωλογίας, υδρολογίας, μελέτης περιβάλλοντος, τεχνικής γεωλογίας, δυναμικής γεωλογίας και άλλων κλάδων των γεωεπιστημών.

5.7. Σύνοψη και συζήτηση των αποτελεσμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν 14 δείγματα από διαφορετικές θέσεις του ρέματος Ασπρόλακκα και προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι και οι συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων και ιχνοστοιχείων: pH, T, CND, TDS, αλκαλικότητα, Ca, Mg, Na, SO₄, Mn, Ba, Co και Pb. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον – για την περιοχή μελέτης – παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του Pb, αφού σύμφωνα με κοιτασματολογικές-ορυκτολογικές μελέτες (Nicolau, 1964, Kalogeropoulos and Economou, 1987, Kalogeropoulos et al. 1989, Nebel et al., 1991) βρίσκεται στα υπάρχοντα ορυκτά (είτε σαν κύριο στοιχείο, είτε στο πλέγμα τους), ενώ διάφορες γεωχημικές μελέτες αναφέρουν τον Pb ως έναν από τους κύριους ρυπαντές σε εδάφη (Kelepertsis et al., 2006 ; Argyraki et al., 2007 ; Kelepertzis et al., 2010 ; Kelepertzis et al., 2012a) σκόνη σπιτιών (Argyraki, 2014) και

επιφανειακά νερά (Kelepertzis et al., 2011 ; Kelepertzis et al., 2012a). Σύμφωνα με την ΚΥΑ 1811/2011 «Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ' αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (Β' 2075)» Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List) και τη Νέα Ολλανδική λίστα (VROM, 2000) οι επιτρεπτές τιμές Pb είναι 10 $\mu\text{g/l}$ και 75 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα. Στην παρούσα δειγματοληψία η μέση τιμή συγκέντρωσης Pb είναι 25,52 $\mu\text{g/l}$, ενώ οι τιμές του κυμαίνονται από 7,63 $\mu\text{g/l}$ έως 172,10 $\mu\text{g/l}$. Το 69% των δειγμάτων έχει υψηλότερη τιμή από αυτή που υποδεικνύει η ΚΥΑ 1811/2011(>10 $\mu\text{g/l}$) και 7,6% των δειγμάτων έχει υψηλότερη τιμή από αυτή που έχει θέσει ως στόχο η Νέα Ολλανδική λίστα. Επομένως τα επιφανειακά νερά του ρέματος Ασπρόλακκα κρίνονται ρυπασμένα ως προς το Pb. Όμως, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Ficklin (Ficklin, 1992) στην εικόνα 93, παρουσιάζεται το άθροισμα της συγκέντρωσης βασικών μετάλλων συναρτήσει του pH. Τα μελετηθέντα υδατικά διαλύματα έχουν αλκαλικό pH και μικρή συγκέντρωση διαλελυμένων μετάλλων.



Εικόνα 93 – Διάγραμμα Ficklin για τις 14 θέσεις δειγματοληψίας

Για τη γεωχημική μοντελοποίηση των διεργασιών του ρέματος χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό PHREEQC. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε –με τη βοήθεια του λογισμικού – μοντελοποίηση της ειδογένεσης (speciation) η οποία έχει περιγραφεί από τους Morel and

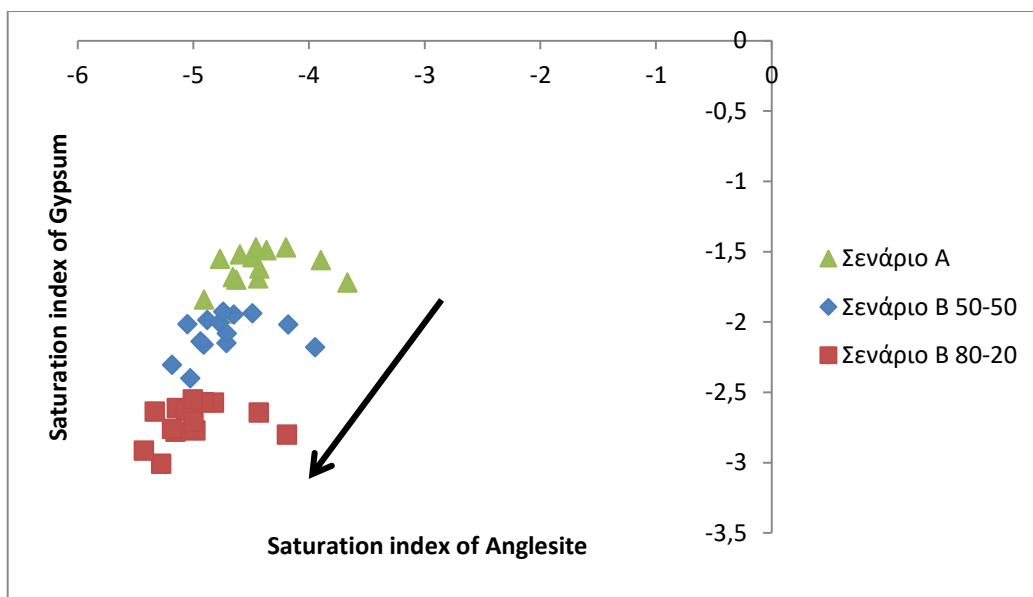
Morgan (1972) για να παρουσιαστεί το είδος των χημικών ειδών που δυνητικά επικρατούν στα διαλύματα που συλλέχθηκαν. Στις φυσικοχημικές συνθήκες (pH-Eh) των επιφανειακών υδάτων επικρατούν τα περισσότερα στοιχεία σε μορφή ιόντων και αυτό φάνηκε και παρουσιάστηκε και στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ba^{+2} , Li , Mn^{+2} βρίσκονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου ως ιόντα (84-100%), ενώ Cd^{+2} και Co^{+2} έχουν ως κυρίαρχη χημική μορφή τα ιόντα αλλά σε μικρότερη αναλογία (50%). Μόνο στον Pb φαίνεται πως επικρατούν οι ανθρακικές του φάσεις. Η παρατήρηση αυτή έχει μεγάλη σημασία για την επικινδυνότητα αφού στο πλαίσιο του pH, θερμοκρασίας και αλκαλικότητας που επικρατούν στο νερό της περιοχής οι ανθρακικές φάσεις (π.χ. κερουσίτης, υδροκερουσίτης) δεν εμφανίζουν υψηλές τιμές διαλυτότητας (Mohammadzadeh et al. 2015).

Οι θερμοδυναμικές βάσεις ορυκτολογικών δεδομένων που χρησιμοποιεί το PHREEQC είναι ελλιπείς και χρειάζονται προσθήκες. Γι' αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντική η γνώση της ορυκτολογίας και των υπαρχόντων θερμοδυναμικών δεδομένων. Επιπλέον, η έλλειψη δεδομένων για κάποια χημικά στοιχεία ως προς τις συγκεντρώσεις τους στα υδατικά δείγματα είναι σημαντική γιατί καθιστά ανέφικτο τον υπολογισμό δεικτών κορεσμού σημαντικών ορυκτολογικών φάσεων με το λογισμικό (π.χ. στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν υπάρχουν δεδομένα για τις συγκεντρώσεις Si στα υδατικά δείγματα, επομένως είναι και ανέφικτος ο υπολογισμός όλων των πυριτικών ορυκτών).

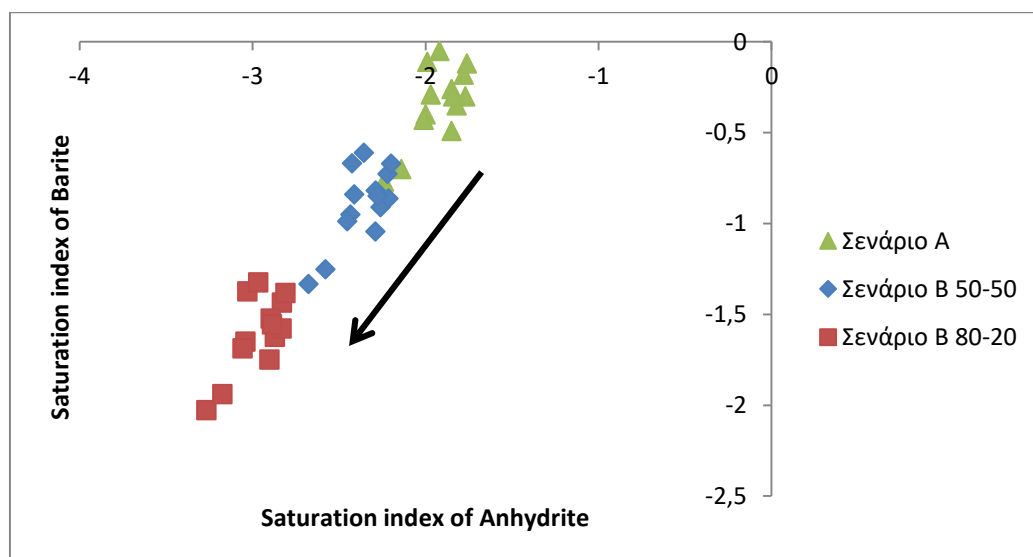
Στην προσπάθεια απάντησης του ερωτήματος αν επηρεάζεται η υδροχημεία του ρέματος Ασπρόλακκα από διάφορα σενάρια που είναι πιθανό να συμβούν σε ένα ανθρωπογενές περιβάλλον, όπως είναι οι μεταλλευτικές επιχειρήσεις, εξετάστηκαν διαφορετικές περιπτώσεις και μοντελοποιήθηκαν τα αποτελέσματά τους σχετικά με τον κορεσμό των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων που προσδιορίστηκαν είτε με τη βοήθεια κάποιας αναλυτικής μεθόδου, είτε από τη βιβλιογραφία, είτε εξαιτίας της πιθανής τους ύπαρξης λόγω του γεωχημικού περιβάλλοντος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν ορυκτολογικές φάσεις που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία μετά από διεξοδική μελέτη της ορυκτολογίας δειγμάτων ιζήματος από τα ρέματα της περιοχής μελέτης (Κελεπερτζής, 2011, Kelepertzis et al., 2011) και οι οποίες είναι διαθέσιμες στην θερμοδυναμική βάση MINTEQA (Allison et al., 1991).

Στο σενάριο Α υπολογίστηκαν οι δείκτες κορεσμού σύμφωνα με την υπάρχουσα κατάσταση στο ρέμα του Ασπρόλακκα, στο σενάριο Β υπολογίστηκαν οι δείκτες κορεσμού ύστερα από ανάμειξη με νερό βροχής σε διάφορες αναλογίες, ενώ τέλος, στο σενάριο Γ υπολογίστηκαν οι δείκτες κορεσμού ύστερα από εξάτμιση νερού σε συγκεκριμένες θέσεις δειγματοληψίας.

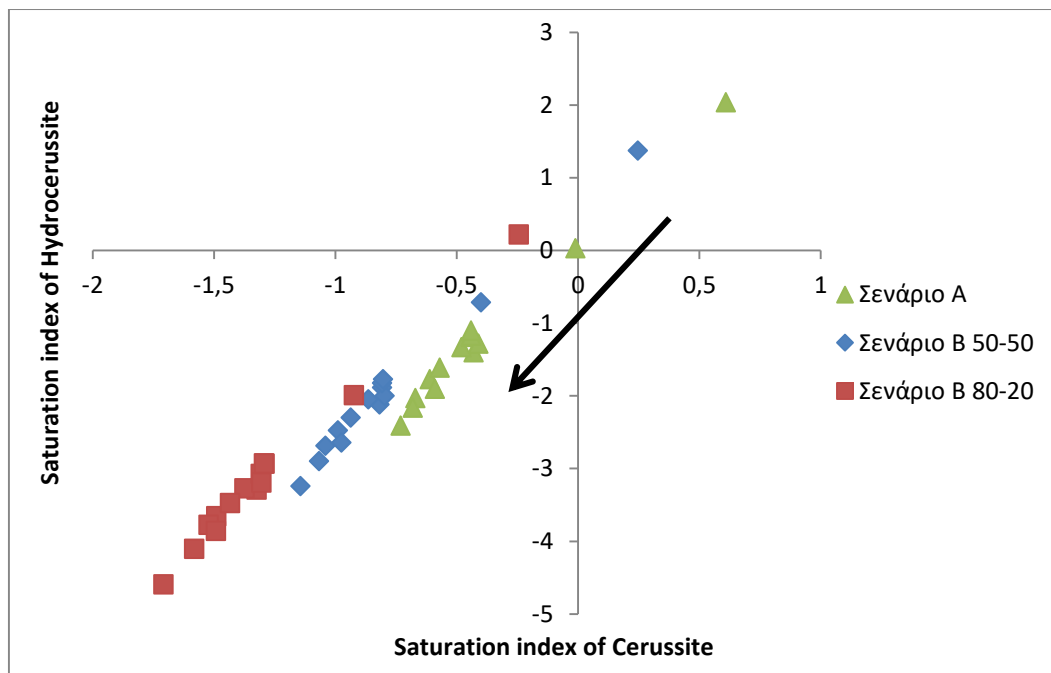
Από το σενάριο A, βρέθηκε ότι οι ορυκτές φάσεις που βρίσκονται σε χημική ισορροπία έως υπερκορεσμένες στα μετρηθέντα υδατικά δείγματα είναι ως επί το πλείστον ανθρακικές (αραγονίτης, ασβεστίτης, δολομίτης, κερουσσίτης, υδροκερουσσίτης, μαγνησίτης, ροδοχρωσίτης), μερικές θεικές φάσεις (βαρίτης, γύψος) και υδροξείδια Pb. Στο σενάριο B, βρέθηκε πως για την αναλογία 1:1 ο αραγονίτης, ο ασβεστίτης και ο δολομίτης βρίσκονται σε χημική ισορροπία με τα υδατικά δείγματα, ενώ μόνο στο θέση S13 φαίνεται να βρίσκονται σε χημική ισορροπία και δευτερογενείς ορυκτές φάσεις του μολύβδου όπως κερουσσίτης, υδροκερουσσίτης και υδροξείδια Pb. Στο σενάριο B, για την αναλογία 1:4 οι ορυκτές φάσεις φαίνεται στο σύνολο τους να είναι υποκορεσμένες. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των σημαντικότερων φάσεων από αυτές που επιλέχθηκαν για διερεύνηση από την αρχή της παρούσας μελέτης παρουσιάζεται στις Εικόνες 94-99 σε διαγράμματα δυο διαστάσεων που περιλαμβάνουν στους άξονες τους δείκτες κορεσμού διαφορετικών ορυκτών φάσεων και πως αυτοί μεταβάλλονται (μαύρο βέλος) συγκριτικά στα σενάρια A και B. Κάθε διάγραμμα επιλέχθηκε με σκοπό να εξεταστούν ορυκτές φάσεις παρόμοιας χημικής σύστασης, δηλαδή με απλά λόγια ομαδοποιήθηκαν οι ανθρακικές, θεικές και ορυκτές μοδυβδουχες φάσεις για να μελετηθεί η θερμοδυναμική τους συμπεριφορά στις αλλαγές που πραγματεύονται τα προαναφερθέντα σενάρια. Στις εικόνες αυτές φαίνεται πως οι ορυκτές φάσεις, στο Σενάριο B, έχουν χαμηλότερους δείκτες κορεσμού και αυτό σημαίνει πως εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση για διάλυση, άρα και απελευθέρωση χημικών στοιχείων και πιθανόν βαρέων μετάλλων στο υδατικό διάλυμα. Από τη σύγκριση των 2 αναλογιών/υποσεναρίων που αποτελείται το σενάριο B, παρατηρείται πως αύξηση της αναλογίας βρόχινου νερού στη συγκεκριμένη ανάμειξη χαμηλώνει τις τιμές των δεικτών κορεσμού εντείνοντας τη διεργασία της διάλυσης. Από την εικόνα 94, έχουν ομαδοποιηθεί η γύψος και ο ανγκλεσίτης που αποτελούν θεικές ορυκτές φάσεις, ένυδρη του ασβεστίου η πρώτη και του μολύβδου ο δεύτερος. Κάθε σημείο στην εικόνα δείχνει την θεωρητική τιμή δείκτη κορεσμού του διαλύματος για κάθε επιλεγμένη ορυκτή φάση και το μαύρο βέλος δείχνει την μείωση των δεικτών κορεσμού και για τις δυο προαναφερθείσες ορυκτές φάσεις και αυτό σημαίνει πως αναμένεται αύξηση της διάλυσης τους και απελευθέρωση Ca^{2+} και Pb κατ' αντιστοιχία. Παράλληλα αναμένεται και αύξηση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} . Οι εικόνες 95-100 επιβεβαιώνουν τον ίδιο μηχανισμό απελευθέρωσης στοιχείων για ορυκτές φάσεις που δυνητικά μπορούν να δώσουν στο υδατικό διάλυμα συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Ba^{2+} , Pb^{2+} και Mn^{2+} . Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και οι Triantafyllidis (2016) και Triantafyllidis et al. (2016) διερευνώντας την αλληλεπίδραση νερού και μεταλλευτικών τελμάτων και πως εισέρχονται βαρέα μέταλλα στο υδατικό διάλυμα.



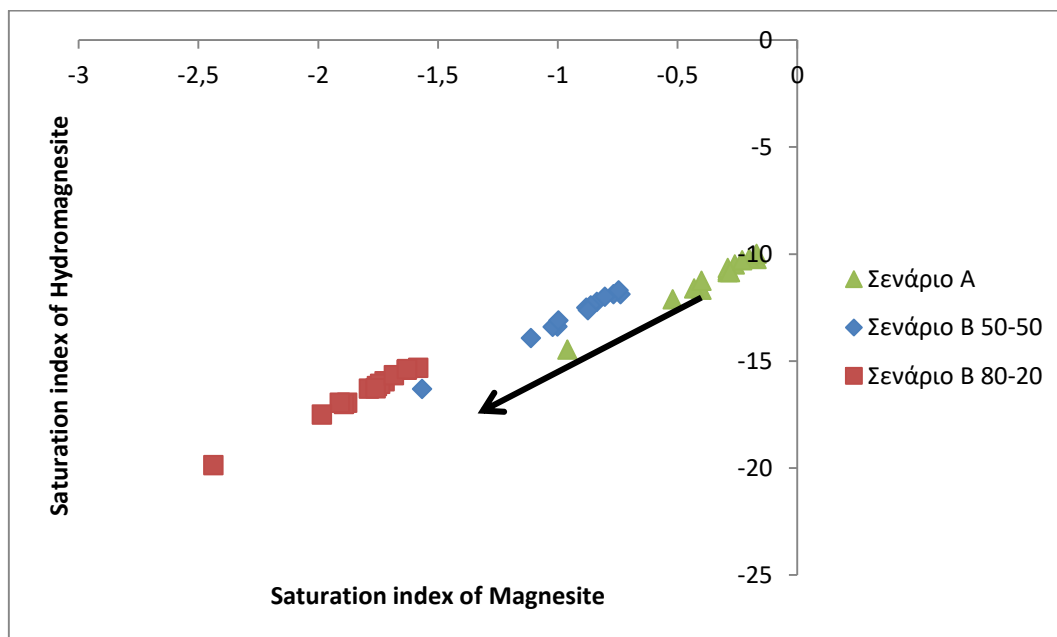
Εικόνα 94 – Δείκτες κορεσμού των θειικών ορυκτών φάσεων γύψου και αγγλεσίτη για τα σενάρια Α και Β.



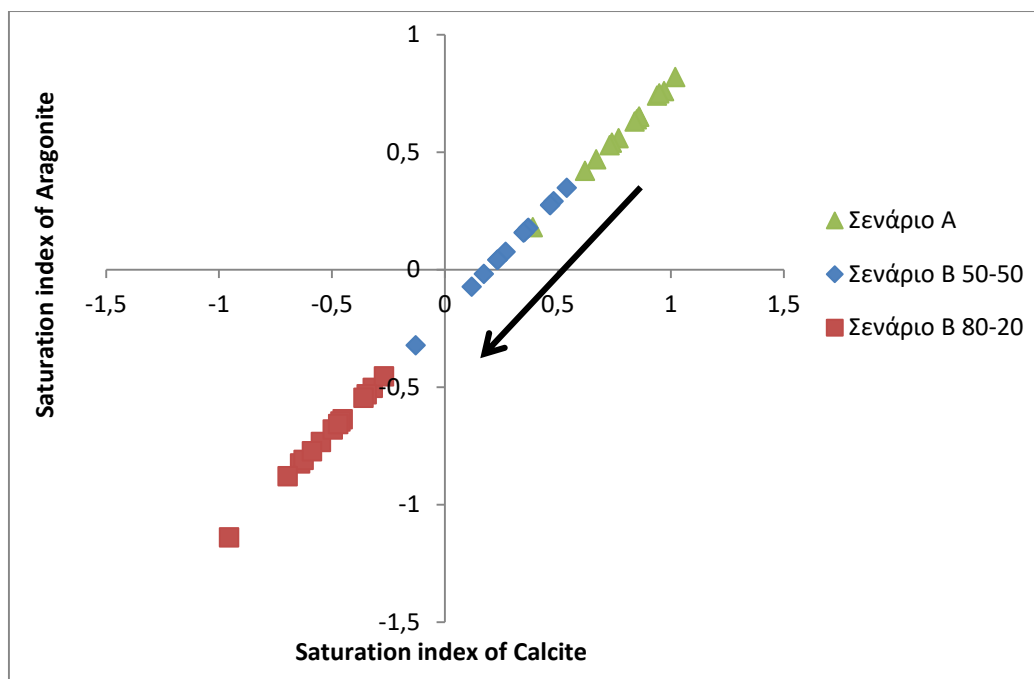
Εικόνα 95 - Δείκτες κορεσμού των θειικών ορυκτών φάσεων βαρίτη και ανυδρίτη για τα σενάρια Α και Β.



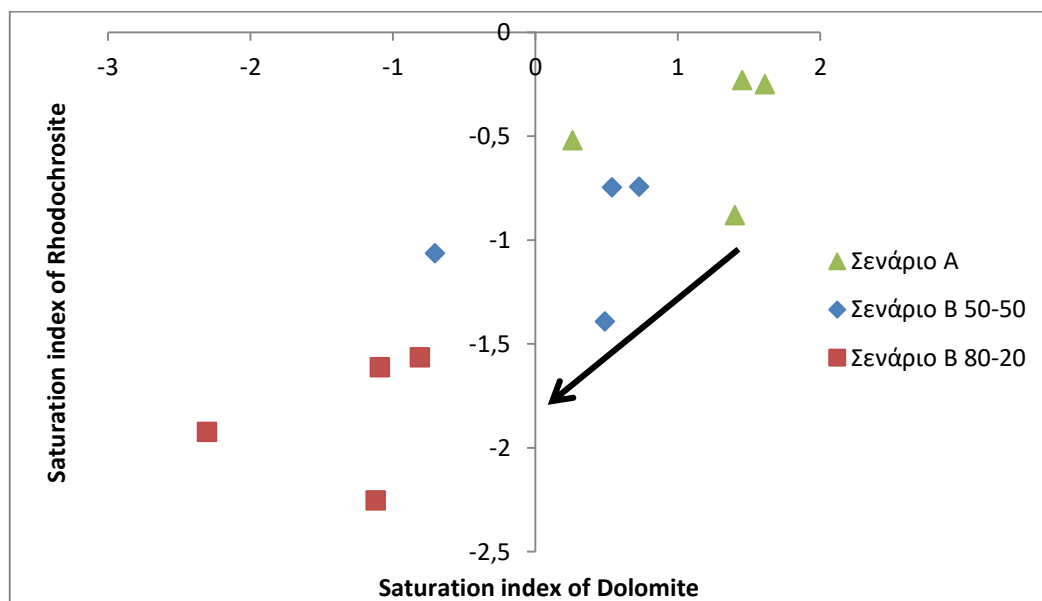
Εικόνα 96 - Δείκτες κορεσμού των ανθρακικών ορυκτών φάσεων υδροκερουσίτη και κερουσίτη για τα σενάρια A και B.



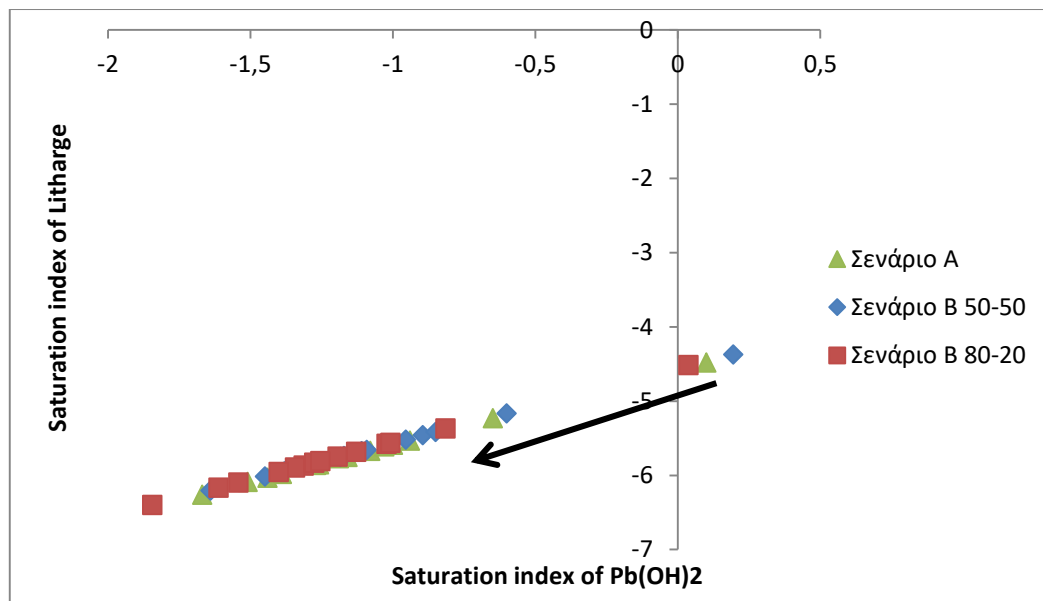
Εικόνα 97 - Δείκτες κορεσμού των ανθρακικών ορυκτών φάσεων υδρομαγνησίτη και μαγνησίτη για τα σενάρια A και B.



Εικόνα 98 - Δείκτες κορεσμού των ανθρακικών ορυκτών φάσεων αραγονίτη και ασβεσίτη για τα σενάρια A και B.

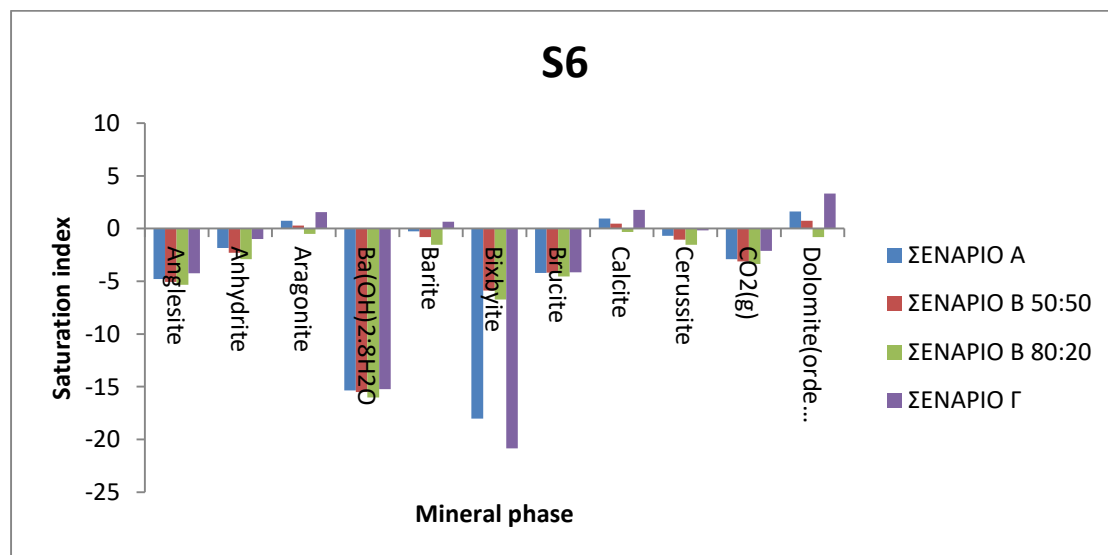


Εικόνα 99 - Δείκτες κορεσμού των ανθρακικών ορυκτών φάσεων ροδοχρωσίτη και δολομίτη για τα σενάρια A και B.

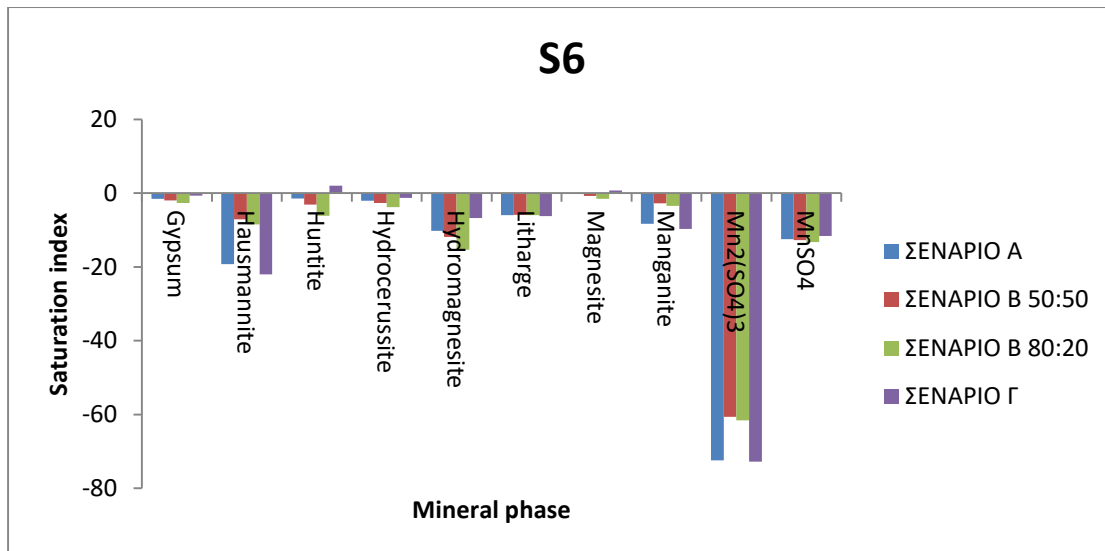


Εικόνα 100 - Δείκτες κορεσμού των οξειδίων-υδροξειδίων ορυκτών φάσεων λιθάργγου και υδροξειδίων Pb για τα σενάρια A και B.

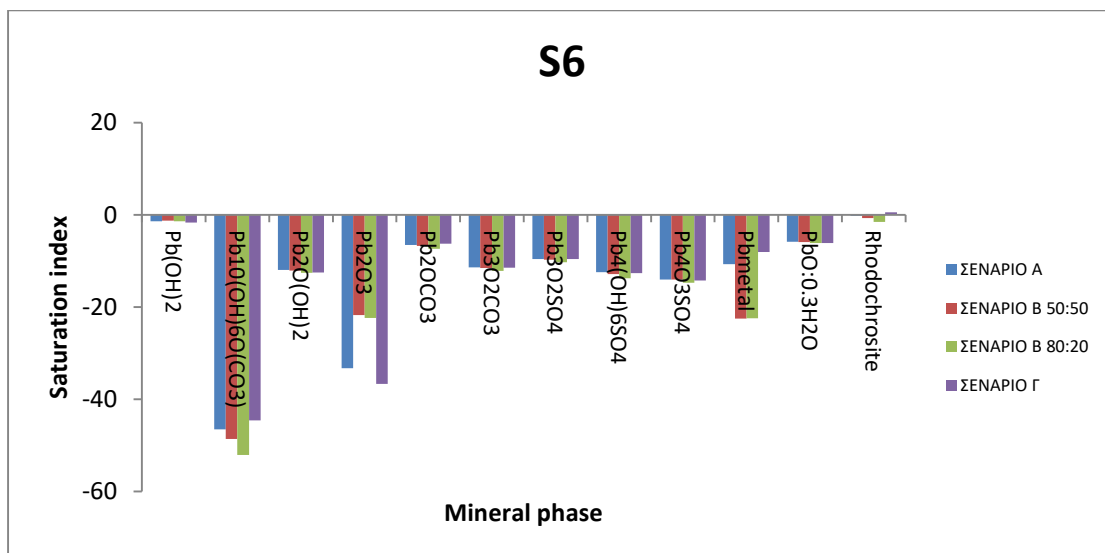
Στο σενάριο Γ, ευνοείται η καταβύθιση ορισμένων ορυκτών φάσεων όπως ο αγκλεσίτης, ανυδρίτης, αραγονίτης, βαρίτης, ασβεσίτης, κερουσίτης, δολομίτης, γύψος, χουντίτης, υδροκερουσίτης, υδρομαγνησίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης. Η διαφορά του σεναρίου αυτού, από τα προηγούμενα είναι πως εφαρμόστηκε σε συγκεκριμένες θέσεις και γι' αυτό στις εικόνες 101-109 συγκρίνονται οι δείκτες κορεσμού όλων των σεναρίων στις συγκεκριμένες θέσεις.



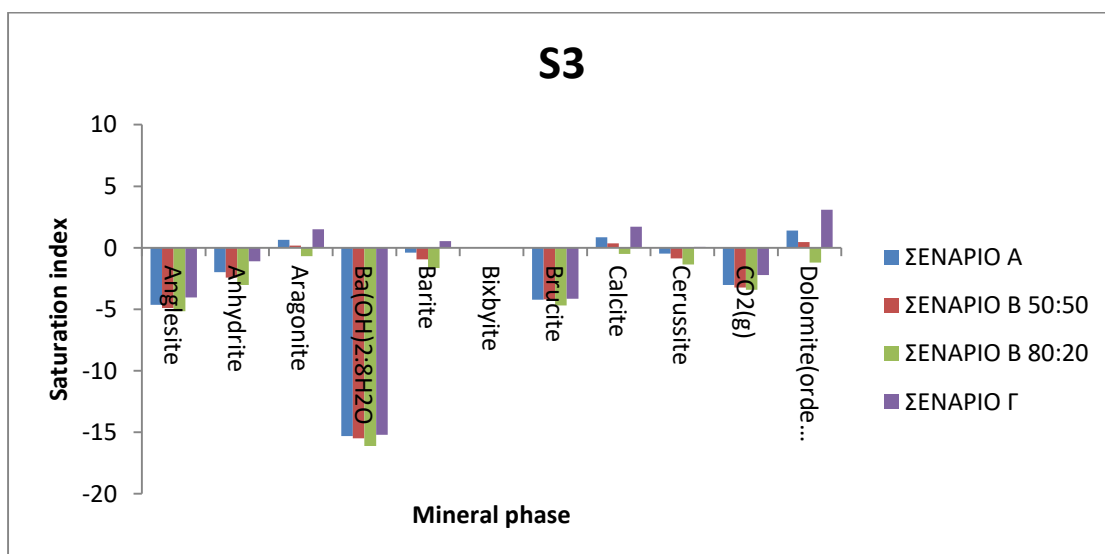
Εικόνα 101 – Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια A, B και Γ για τη θέση S6 (μέρος 1^ο).



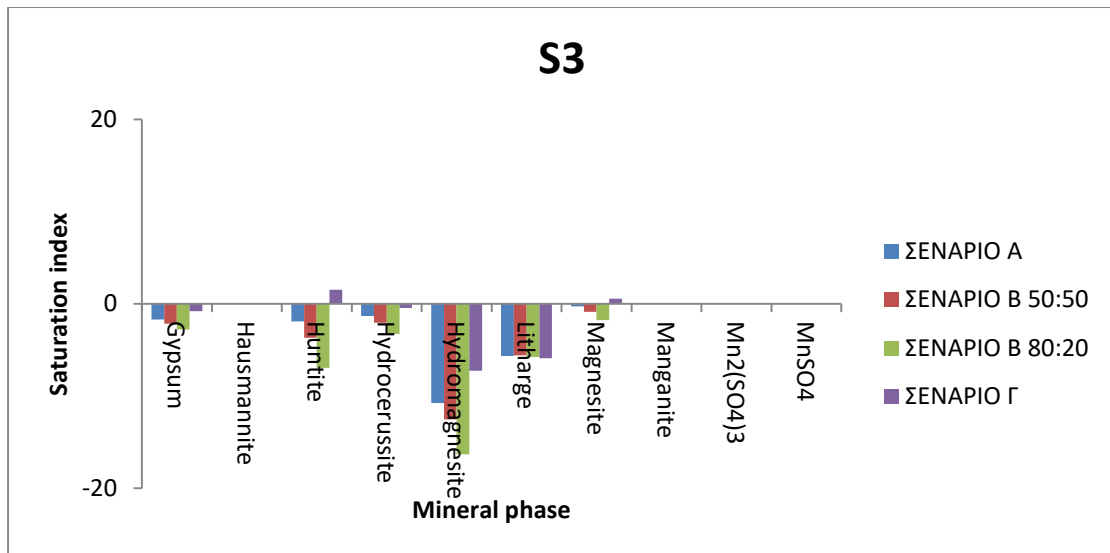
Εικόνα 102 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S6 (μέρος 2^ο).



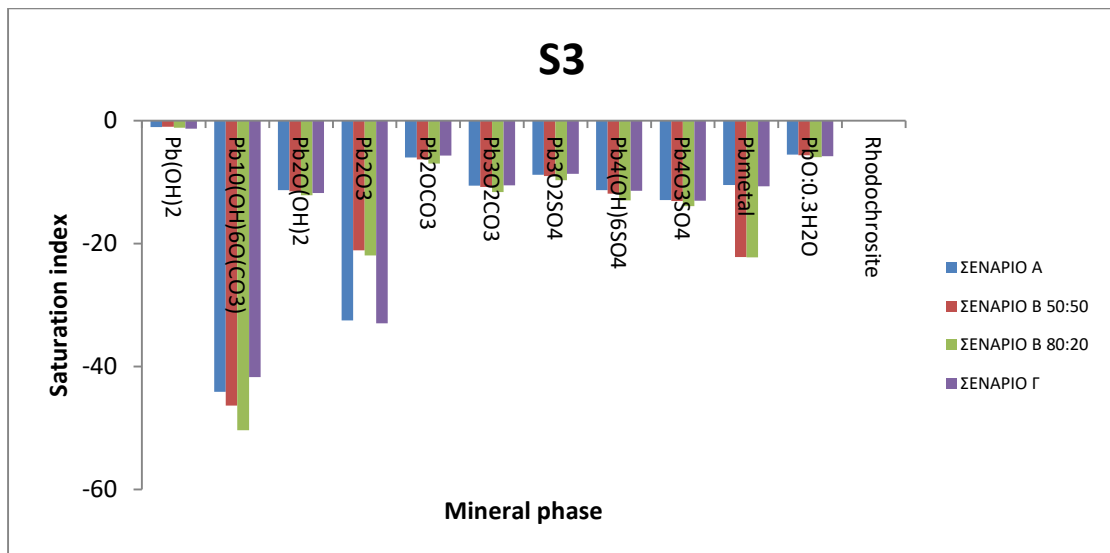
Εικόνα 103 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S6 (μέρος 3^ο).



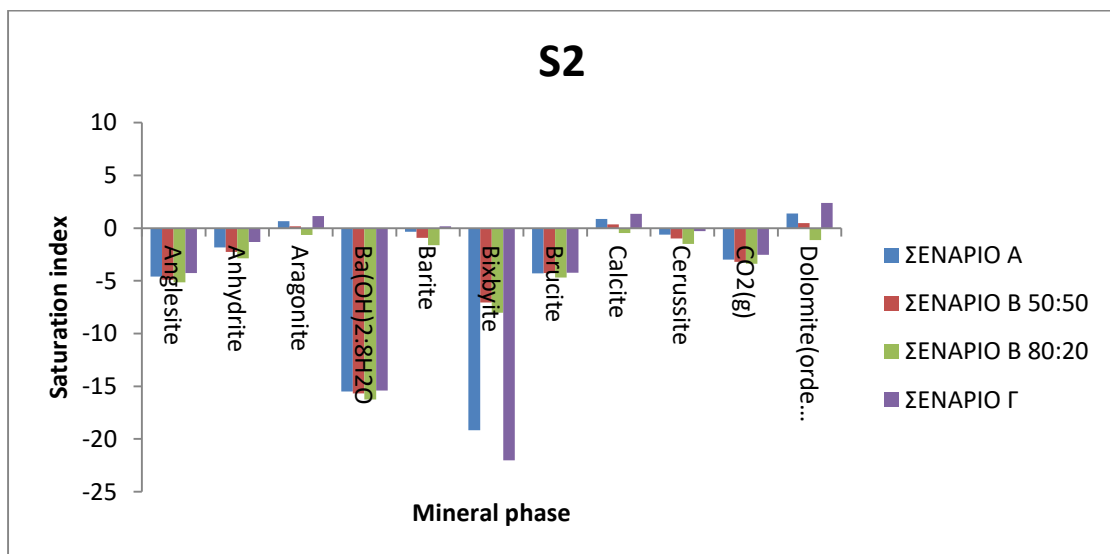
Εικόνα 104 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S3 (μέρος 1^ο).



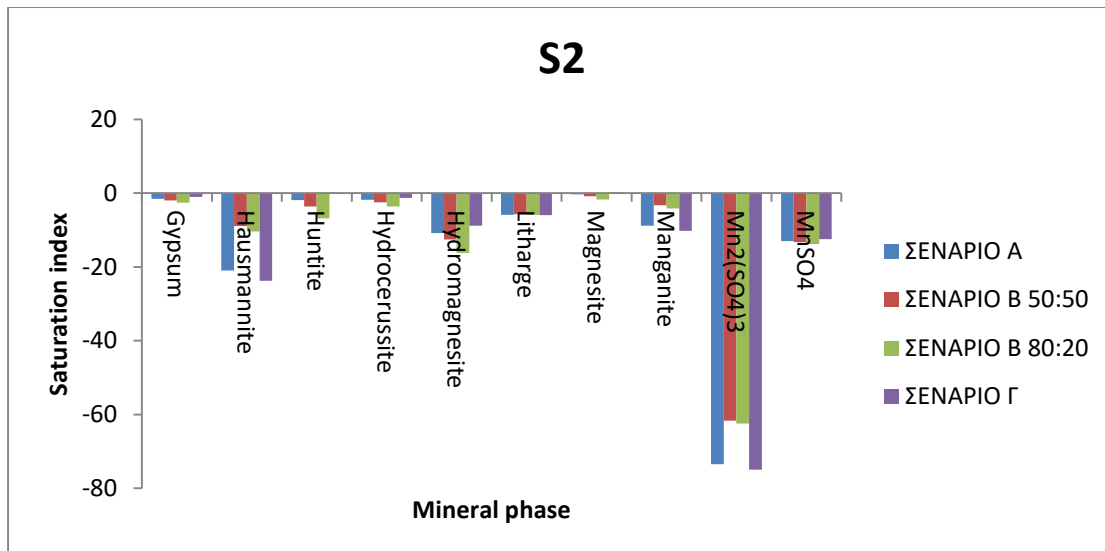
Εικόνα 105 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S3 (μέρος 2^ο).



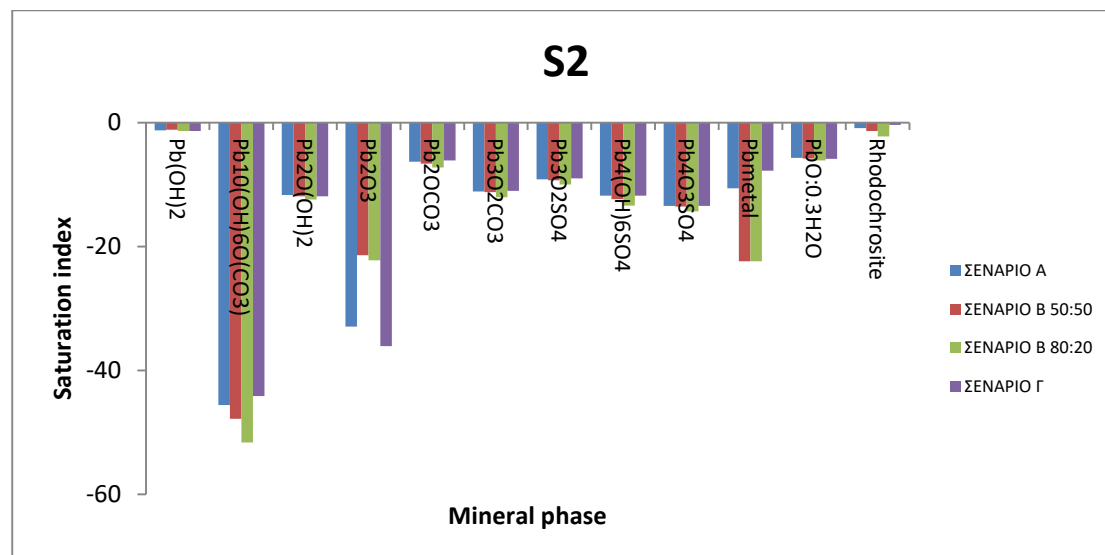
Εικόνα 106 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S3 (μέρος 3^ο).



Εικόνα 107 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S2 (μέρος 1^ο).



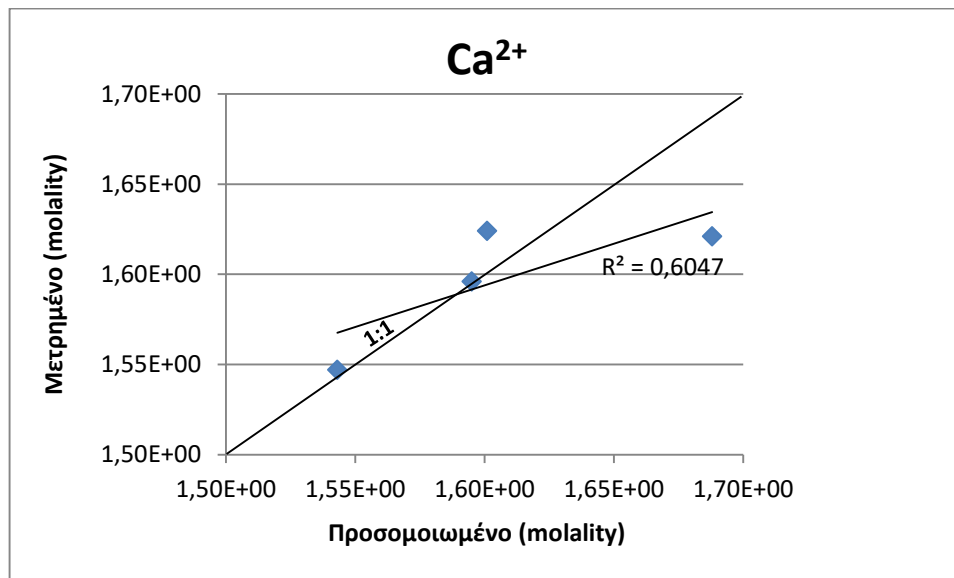
Εικόνα 108 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S2 (μέρος 2^ο).



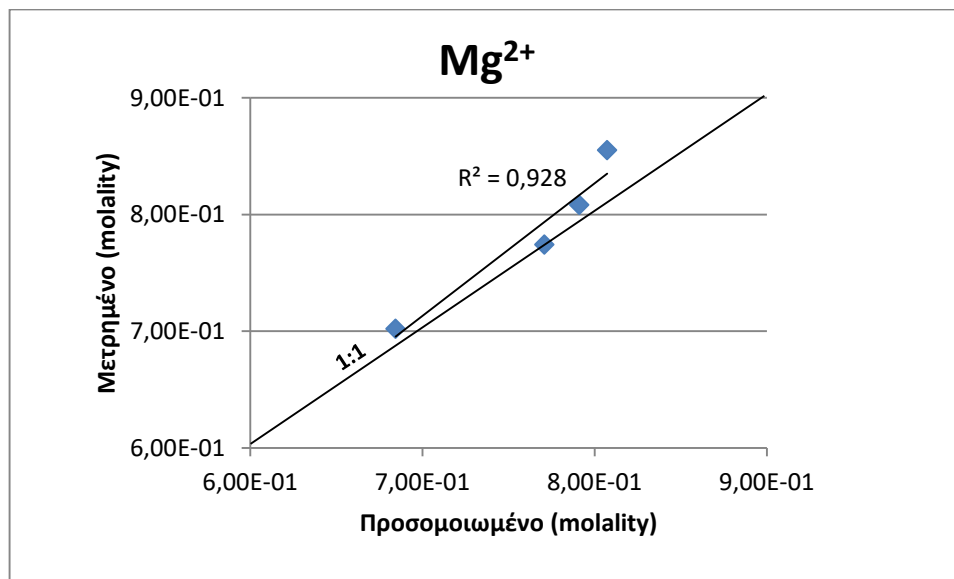
Εικόνα 109 - Σύγκριση των δεικτών κορεσμού ανάμεσα στα σενάρια Α, Β και Γ για τη θέση S2 (μέρος 3^ο).

Στη συνέχεια, έγινε προσπάθεια ώστε να απαντηθεί αν η γεωχημική μοντελοποίηση δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό έγινε με τη σύγκριση μετρημένων και μοντελοποιημένων χημικών παραμέτρων χρησιμοποιώντας υδρολογικά δεδομένα (παροχή ρέματος). Όπως φαίνεται από τις εικόνες 110-116, έγινε η προβολή σε διαγράμματα μετρημένων και προσομοιωμένων τιμών. Όσα σημεία είναι πάνω από την ευθεία 1:1 υποεκτιμούνται από το μοντέλο, ενώ όσα είναι από κάτω υπερεκτιμούνται. Τα στοιχεία Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} φαίνεται να συσχετίζονται καλά (R^2 0,604, 0,928, 0,431, 0,948 και 0,506 αντίστοιχα) και να βρίσκονται κοντά με την 1:1. Αντίθετα S και Pb φαίνεται να μην εμφανίζουν καλή συσχέτιση. Για το Pb, αυτό συμβαίνει εξαιτίας της θέσης S13 που εμφανίζει σημειακά πολύ υψηλή συγκέντρωση Pb και επειδή συμμετέχει στο μοντέλο ανάμειξης ρεμάτων επηρεάζει το

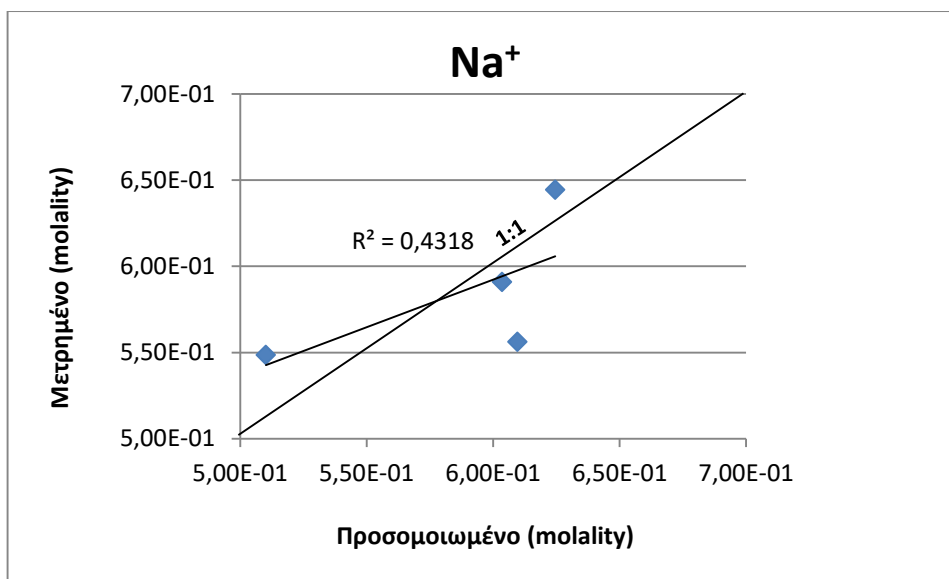
αποτέλεσμα και στη μια περίπτωση φαίνεται να υπερεκτιμά το αποτέλεσμα και στην άλλη να το υποεκτιμά.



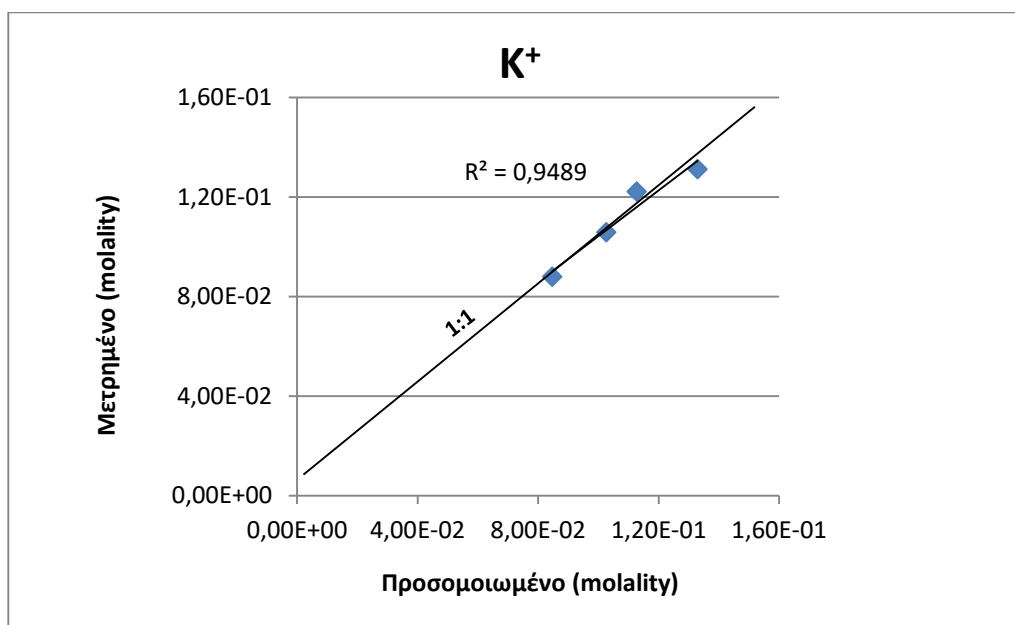
Εικόνα 110 – Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων Ca²⁺.



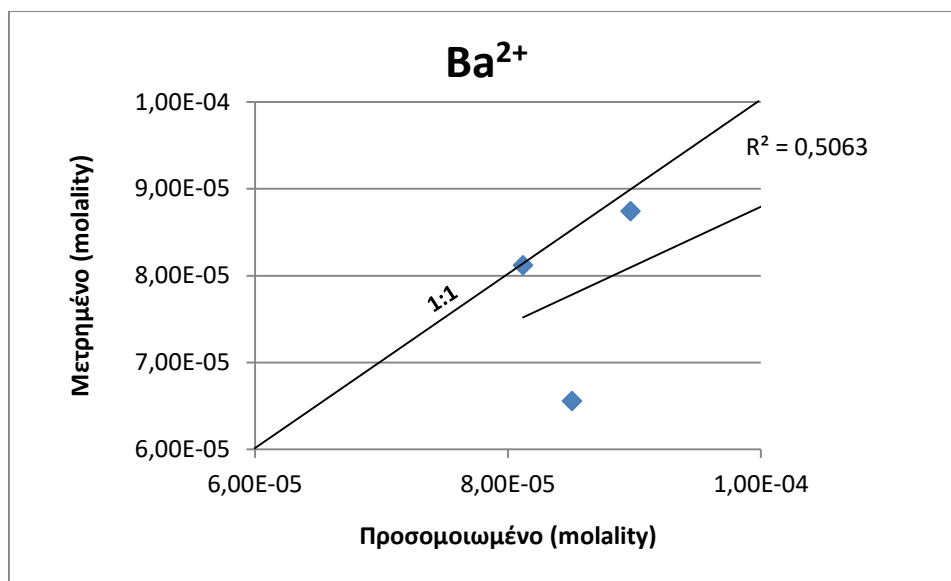
Εικόνα 111 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων Mg²⁺.



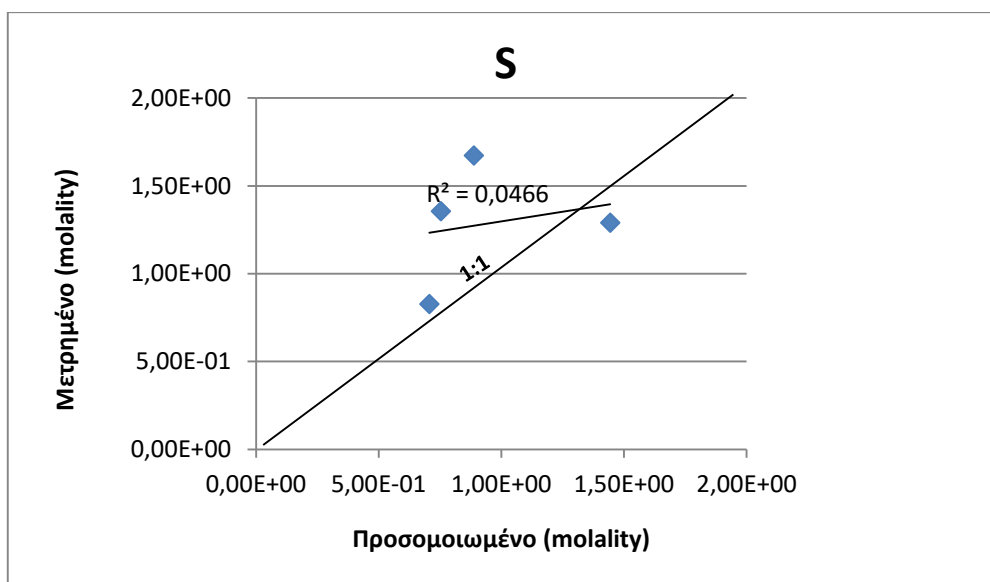
Εικόνα 112 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων Na⁺.



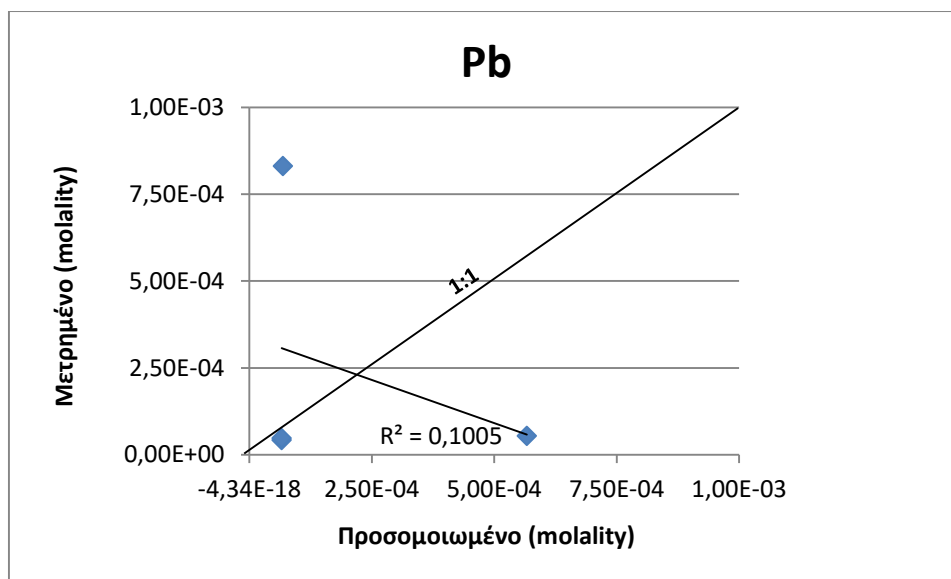
Εικόνα 113 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων K⁺.



Εικόνα 114 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων Ba²⁺.



Εικόνα 115 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων S.



Εικόνα 116 - Μετρημένες και προσομοιωμένες τιμές συγκεντρώσεων Pb.

Από τα παραπάνω φαίνεται πως το μοντέλο σε ένα βαθμό προσομοιάζει καλά την υδροχημεία του ρέματος. Όμως, σε κάθε περίπτωση, θα χρειαζόντουσαν περισσότερα δεδομένα για να μπορέσει να τεκμηριωθεί καλύτερα η απάντηση αυτή καθώς όπως φαίνεται στην περίπτωση του Pb, κάποια σημειακή ρύπανση επηρεάζει πολύ την προσέγγιση που παρουσιάστηκε παραπάνω και επειδή δεν γίνεται να εξαιρεθούν σημεία, μεγαλύτερος όγκος δεδομένων θα δώσει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Τέλος, έγινε προσπάθεια να απαντηθεί αν μέσω της αντίστροφης γεωχημικής μοντελοποίησης μπορούν να υπάρξουν μοντέλα σχετικά με τις ορυκτές φάσεις που συμμετέχουν στην υδροχημεία του ρέματος με περίπτωση μελέτης την υδρολογική λεκάνη του Ασπρόλακκα. Από την διαδικασία της μοντελοποίησης και σε συνδυασμό με την αξιοποίηση βιβλιογραφικών δεδομένων για την ορυκτολογία της περιοχής από τους Kelepertzis et al. (2010) προέκυψαν 3 μοντέλα που εξηγούν την υδροχημεία του ρέματος της περιοχής μελέτης. Σύμφωνα με γεωλογικά κριτήρια επιλέχθηκε το καταλληλότερο. Σύμφωνα με αυτό, πρωτογενείς ορυκτές φάσεις, όπως χαλαζίας, ανορθίτης, κλινόχλωρο, κερουσίτης, βαρίτης και δολομίτης, διαλύονται δίνοντας χημικά στοιχεία στην υδατική φάση, ενώ δευτερογενείς ορυκτές φάσεις καταβυθίζονται όπως ιλλίτης, μοντοριλονίτης και μαγνησίτης. Η αέρια φάση του CO₂ καταναλώνεται καθώς το υδροχημικό σύστημα εξελίσσεται. Βέβαια, η παραπάνω ανάλυση έχει αβεβαιότητα και απαιτεί άριστη γνώση της γεωλογίας, γεωχημείας, υδρολογίας/υδρογεωλογίας και ορυκτολογίας μιας περιοχής. Επιπλέον, όπως φάνηκε πολλές πυριτικές φάσεις είναι βασικές στην ορυκτολογία μιας περιοχής (όπως χαλαζίας, άστριοι, αργιλικά ορυκτά κ.λπ), αλλά χωρίς δεδομένα συγκέντρωσης Si και Al στα υδατικά διαλύματα είναι αδύνατος ο προσδιορισμός των δεικτών κορεσμού των πυριτικών ορυκτών και συνεπώς αυξάνεται η αβεβαιότητα των υπολογισμών.

Ορυκτές φάσεις που έχουν βρεθεί από τους Κελεπερτζής (2011) και Kelepertzis et al. (2010) όπως ροδοχρωσίτης και μοντομοριλονίτης είναι πιθανόν να φιλοξενούν βαρέα μέταλλα στη δομή τους, επομένως στην αλληλεπίδραση υδατικού διαλύματος – στερεού αν συμβαίνει η διεργασία της διαλύσης θα απελευθερώνονται τα στοιχεία αυτά στο διάλυμα.

Σύμφωνα με την Μ.Π.Ε (2010), για τη χωροθέτηση στερεών αποβλήτων στην περιοχή του άνω ρου Κοκκινόλακκα θα πρέπει να διερευνηθεί η ορυκτολογία των τελμάτων με τις αναλυτικές μεθόδους των XRD και SEM με σκοπό να προσδιοριστούν όλες οι στερεές φάσεις και τα επικίνδυνα τοξικά στοιχεία που μπορούν να εκχυλιστούν από αυτά και να μοντελοποιηθεί η διεργασία της εκχυλισιμότητας με τη χρήση του μοντέλου PHREEQC ώστε να συνταχθεί η μελέτη επικινδυνότητας ενός τέτοιου σεναρίου.

Το μοντέλο PHREEQC και τα σενάρια που εξετάστηκαν βασίζονται σε κάποιες παραδοχές και έχουν κάποιους περιορισμούς. Οι υπολογισμένοι δείκτες κορεσμού υπολογίστηκαν μόνο για ορυκτές φάσεις οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι γνωστές. Δεν υπολογίστηκαν δείκτες κορεσμού για πυριτικές φάσεις και από δευτερογενή ορυκτές φάσεις με θερμοδυναμικά δεδομένα που δεν περιλαμβάνοντας στη βάση MINTEQ. Η συστηματική δειγματοληψία πετρωμάτων, εδαφών και ιζημάτων για ορυκτολογική αναγνώριση με την κατάλληλη αναλυτική μέθοδο είναι απαραίτητη στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, συστηματικότερη δειγματοληψία, θα είναι σε θέση να δώσει περισσότερα δεδομένα προς επεξεργασία και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα στα διερευνηθέντα μοντέλα.

Συμπερασματικά, το γεωχημικό εργαλείο μοντελοποίησης PHREEQC είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο λήψης αποφάσεων. Το βασικότερο στοιχείο είναι η επιτόπια έρευνα της ορυκτολογίας, γεωχημείας και υδρολογίας/υδρογεωλογίας με όσον τον δυνατόν περισσότερα δεδομένα υπαίθρου. Στη συνέχεια γενική θεώρηση της βιβλιογραφίας με έμφαση στο γεωχημικό και ορυκτολογικό κομμάτι. Στο κομμάτι των αναλύσεων, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που συμμετέχουν στην ορυκτολογική προσέγγιση. Αφού συλλεχθούν όλα τα παραπάνω, τότε και μόνο τότε, μπορεί η γεωχημική μοντελοποίηση να αποτελέσει εργαλείο βέλτιστων αποφάσεων για γεωεπιστήμονες και μηχανικούς.

6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Συλλογή 14 δειγμάτων από διαφορετικές θέσεις του ρέματος Ασπρόλακκα και προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων και συγκεντρώσεων των παρακάτω επιλεγμένων κύριων ιόντων και ιχνοστοιχείων: pH, T, CND, TDS, αλκαλικότητα, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn, Ba, Co και Pb. Από τα προαναφερθέντα στοιχεία, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο Pb, καθώς σύμφωνα με την ΚΥΑ 1811/2011 και την νεα Ολλανδική λίστα τα επιφανειακά νερά του ρέματος Ασπρόλακκα κρίνονται ρυπασμένα. Όμως, ο Pb βρίσκεται στα υπάρχοντα ορυκτά (είτε σαν κύριο στοιχείο, είτε στο πλέγμα τους) και είναι σημαντική η (συν)-αξιολόγηση της υδροχημείας μιας περιοχής να γίνεται ολιστικά, λαμβάνονται υπόψιν την γεωλογία και το γεωχημικό υπόβαθρο μιας περιοχής. Επιπλέον, ο Pb είναι ένα στοιχείο που κινητοποιείται σε όξινες συνθήκες pH. Τα μελετηθέντα υδατικά διαλύματα έχουν αλκαλικό pH και μικρή συγκέντρωση διαλελυμένων μετάλλων.
- Στις φυσικοχημικές συνθήκες (pH-Eh) των επιφανειακών υδάτων επικρατούν στην περιοχή μελέτης τα μελετηθέντα στοιχεία επικρατούν σε μορφή ιόντων. Το μόνο στοιχείο που έδειξε να διαφοροποιείται είναι ο Pb όπου φαίνεται πως επικρατούν οι ανθρακικές του φάσεις καθώς σε αυτές τις συνθήκες pH-Eh καταβυθίζεται με τη μορφή του κερουσίτη.
- Δημιουργήθηκαν 3 διαφορετικά σενάρια για να εξεταστεί πως επηρεάζεται η υδροχημεία του ρέματος από τις πιθανές ανθρωπογενείς παρεμβάσεις.
- Στο σενάριο A, βρέθηκε ότι οι ορυκτές φάσεις που βρίσκονται σε χημική ισορροπία έως υπερκορεσμένες στα μετρηθέντα υδατικά δείγματα είναι ως επί το πλείστον ανθρακικές (αραγονίτης, ασβεστίτης, δολομίτης, κερουσίτης, υδροκερουσίτης, μαγνησίτης, ροδοχρωσίτης), μερικές θειϊκές φάσεις (βαρίτης, γύψος) και υδροξείδια Pb.
- Στο σενάριο B, εξετάστηκε η συμπεριφορά των διαλυμάτων σε 2 διαφορετικά υπο-σενάρια με ανάμειξη διαλύματος βρόχινου νερού. Συγκριτικά με το σενάριο A, παρατηρήθηκε η τάση μείωσης των δεικτών κορεσμού, άρα και οι διεργασίες διάλυσης των ορυκτών γίνονται εντονότερες.
- Στο σενάριο Γ εξετάστηκε η διακοπή ενός μεγάλου μερους της ροής του ρέματος Ασπρόλακκα από την χωροθέτηση των τελμάτων και δημιουργήθηκε ένα μοντέλο εξάτμισης δηλαδή αφαίρεση νερού από το υπάρχον υδατικό διάλυμα. Στο σενάριο αυτό, ευνοείται η καθίζηση ορισμένων ορυκτών φάσεων όπως ο αγκλεσίτης,

ανυδρίτης, αραγονίτης, βαρίτης, ασβεστίτης, κερουσσίτης, δολομίτης, γύψος, χουντίτης, υδροκερουσσίτης, υδρομαγνησίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης.

- Στη συνέχεια, εξετάστηκε αν η γεωχημική μοντελοποίηση δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα με τη χρήση μετρημένων και μοντελοποιημένων χημικών παραμέτρων χρησιμοποιώντας υδρολογικά δεδομένα όπως η παροχή του ρέματος. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε ότι το μοντέλο σε γενικές γραμμές και σε ένα βαθμό προσομοιάζει καλά την υδροχημεία του ρέματος.
- Τέλος, μέσω της αντίστροφης γεωχημικής μοντελοποίησης μελετήθηκε αν υπάρχουν μοντέλα που εξηγούν την υδροχημεία του ρέματος Ασπρόλακκα. Προέκυψαν 3 διαφορετικές προσομοιώσεις που εξηγούν την υδροχημεία του ρέματος της περιοχής μελέτης. Σύμφωνα με γεωλογικά κριτήρια και τις υπάρχουσες αβεβαιότητες (έλλειψη δεδομένων Si και Al) κατά την διαδικασία της μοντελοποίησης επιλέχθηκε το καταλληλότερο. Σύμφωνα με αυτό, ορυκτές φάσεις, όπως χαλαζίας, ανορθίτης, κλινόχλωρο, κερουσσίτης, βαρίτης και δολομίτης, διαλύονται δίνοντας χημικά στοιχεία στην υδατική φάση, ενώ άλλες ορυκτές φάσεις καταβυθίζονται όπως ιλλίτης, μοντμοριλονίτης και μαγνησίτης. Η αέρια φάση του CO₂ καταναλώνεται καθώς το υδροχημικό σύστημα εξελίσσεται.

Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

- Προσδιορισμός συγκεντρώσεων περισσότερων ιχνοστοιχείων, καθώς η έλλειψη υδροχημικών δεδομένων (πχ Si, Al) καθιστά ανέφικτο τον υπολογισμό δεικτών κορεσμού σημαντικών ορυκτολογικών φάσεων όπως είναι τα πυριτικά ορυκτά. Οι δείκτες κορεσμού υπολογίστηκαν μόνο για ορυκτές φάσεις που τα χημικά στοιχεία που ήταν στον τύπο τους είχαν προσδιοριστεί. Δεν υπολογίστηκαν δείκτες κορεσμού για πυριτικές φάσεις και από δευτερογενή ορυκτές φάσεις με θερμοδυναμικά δεδομένα που δεν περιλαμβάνοντας στη βάση MINTEQA.
- Οι θερμοδυναμικές βάσεις ορυκτολογικών δεδομένων που χρησιμοποιεί το PHREEQC είναι ελλιπείς και χρειάζονται προσθήκες.
- Περισσότερα υδρολογικά και υδροχημικά δεδομένα προκειμένου να βαθμονομηθεί το μοντέλο και να εξεταστεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του μοντέλου.
- Διερεύνηση της ορυκτολογίας των τελμάτων με τις αναλυτικές μεθόδους της περιθλασιμετρίας ακτίνων x (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) με σκοπό να προσδιοριστούν όλες οι στερεές φάσεις και τα επικίνδυνα τοξικά στοιχεία που μπορούν να εκχυλιστούν από αυτά και να μοντελοποιηθεί η διεργασία της εκχυλισιμότητας με τη χρήση του μοντέλου PHREEQC.

- Εκτεταμένη και συστηματική δειγματοληψία πετρωμάτων, εδαφών και ιζημάτων για ορυκτολογική αναγνώριση, καθώς και συστηματικότερη δειγματοληψία νερών.

Βιβλιογραφία

- Allison J.D., Brown D.S. & Novo-Gradac K.J. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems, Version 3.0 User's Manual, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021, Athens, Georgia, 30605, 92.
- Argyaki A. (2014). Garden soil and house dust as exposure media for lead uptake in the mining village of Stratoni, Greece. *Environ Geochem Health* (2014) 36:677–692.
- Argyaki A., Kelepertzis, E., 2012. Pre-mining environmental geochemical survey of a mineralised watershed in North Greece. 9th International Symposium on Environmental Geochemistry, Aveiro, Portugal.
- Argyaki A., Plakaki A. and Godelitsas A. (2007). Characterization of garden soil pollution in the mining village of Stratoni, N Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece* vol. XXXX, Proceedings of the 11th International Congress in Geoenvironment past, present, future, Athens 24-26 May, 1331.
- Ball J.W. and Nordstrom D.K. (1991). User's Manual for WATERQ4F with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Minor, Trace and Redox Elements in Natural Waters. U.S. Geological Survey Open-File Report, 91-183.
- Banks D, Younger, PL, Dumbleton S (1996) The historical use of mine-drainage and pyrite-oxidation waters in central and eastern England, United Kingdom. *Hydrogeology Journal*, 4(4): 55—68.
- Bonchev E. (1958). *Über die tektonische Synthese Westbulgariens*. *Geologija na BaOamite*, 2, 5-48 .
- Borsi S., Ferrara G. Mercier J. (1964). Détermination de l'âge des séries métamorphiques du Massif SerboMacedonien au Nord-est de Thessalonique (Grèce) par les méthodes Rb/Sr et K/Ar. *Ann. Soc. Geol. Nord*, LXXXIV, 223-225.
- Brun, J.P., and Sokoutis, D., 2007, Kinematics of the southern Rhodope core complex (North Greece): *International Journal of Earth Science.*, v. 96, p. 1079–1099.
- Burg, J.-P., Godfriaux, I., and Ricou, L.-E., 1995, Extension of the Mesozoic Rhodope thrust units in the Vertiskos-Kerdilion massifs (northern Greece): *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 320, p. 889–896.
- Carroll D. (1962). Rainwater as a Chemical Agent of Geologic Processes - A Review, U.S. Geological Survey, Washington, Water-Supply Paper 1535-G, 23 pp.

- Daveler S. A., and Wolery T. L. (1992). EQPTf A Data File Preprocessor for the EQ3/6 Software Package: User's Guide and Related Documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-II, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- de Moel P. J., van Dijk J. C., van der Meer W. G. J. (2013): Aquatic chemistry for engineers – Volume 1 – Starting with PHREEQC 3, Delft University of Technology, Delft, the Netherlands.
- De Wet A.P. (1989). Geology of part of the Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. Unpubl. Ph.D. Thesis, Wolfson College, Cambridge, 177p.
- Debye P., and Hockel E. (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. Phys. Z. 24:185-206.
- Dinter D.A., Royden, L. (1993). Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex. *Geology* 21: 45-48.
- Economou-Eliopoulos M, Eliopoulos DG (2000) Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance. *Ore Geol Rev* 16(1–2):59–70.
- Eldorado Gold Corporation. Resources and Reserves. 2017. Available online: www.eldoradogold.com/assets/resources-and-reserves/
- Eliopoulos D. & Economou - Eliopoulos M., (1991). Platinum-Group Element and Gold Contents in the Skouries Porphyry Copper Deposit, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Economic Geology*, 86: 740 – 749.
- Ficklin W.H., Plumlee G.S., Smith K.S., McHugh J.B. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka YK, Maest AS (eds) *Proceedings of water-rock interaction no 7*. Balkema, Rotterdam, pp 381–384.
- Fornadel, A.P., Spry, P.G., Melfos, V., Vavelidis, M. and Voudouris, P., 2011. Is the Palea Kavala Bi-Te-Pb-Sb±Au district, northeastern Greece, an intrusion-related system? *Ore Geology Reviews*, 39, 119-133.
- Frei R. (1995). Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (greece): evidence from combined Pb - Sr and stable isotope data. *Econ Geol* 90:746-762.
- Gaines G. L., and Thomas H. C. (1953). Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption: *Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 714-718.
- Grenthe I, Plyasunov AV, Spahiu K: Chapter IX Estimation of Medium Effects on Thermodynamic Data. In *Modeling in Aquatic Chemistry* Edited by: Grenthe I, Puigdomenech I. Issy-lesMoulineaux, France: OECD Nuclear Energy Agency; 1997:325-426.

- Harre W., Kockel F., Kreuzer H., Lenz H., Mulder P. Walther H.W., (1968). Über Rejuvenationen im SerboMazedonischen Massiv (Deutung radiometrischer AltersBestimmungen). (XXII int. Geol. Congress 6). *Geologica et Palaentologica* 2, 193-194. Marburg.
- Himmerkus F., Reischmann T., and Kostopoulos D., (2006). Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides, in Robertson, A.H.F., and Mountrakis, D., eds., *Tectonic Development of the Eastern Mediterranean Region*, Geological Society of London Special Publication, v. 260, p. 35–50.
- Jacobson R.L. and Langmuir D. (1974). Controls on the quality variations of some carbonate spring waters. *Journal of Hydrology* 23: 247-265.
- Kalogeropoulous S., Kiliass S., Bitzios D. (1989). Genesis of the Olympias Carbonate - Hosted Pb -Zn (Au,Ag) Sulfide Ore Deposit, Eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Economic Geology* Vol. 84, 1989, pp.1210-1234.
- Kalogeropoulous, S., and Economou, G. (1987). A study of carbonate sphalerites from the carbonatehosted Pb-Zn sulphide deposits of the eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*(25), pp. 639-646.
- Kelepertzis, E., 2013. Heavy metals baseline concentrations in soft tissues of *Patella* sp. from the Stratoni coastal environment, NE Greece. *Ecological Chemistry and Engineering S*, vol 20: 141-149.
- Kelepertzis A., Argyraki A., Alexakis D. (2006). Multivariate statistics and spatial interpretation of geochemical data for assessing soil contamination by potentially toxic elements in the mining area of Stratoni, north Greece. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6, 349–355.
- Kelepertzis E, Argyraki A, Daftsis E, Ballas D. (2010) Geochemical background heavy metal concentrations of stream sediments at mineralized areas of NE Chalkidiki. *Hellenic J Geosci* 45:153–162.
- Kelepertzis E., Argyraki A., Daftsis E. (2011). Factors controlling major ion and trace element content in surface water at Asprolakkas hydrological basin, NE Chalkidiki: Implications for elemental transport mechanisms.
- Kelepertzis E., Argyraki A., Daftsis E. (2012b). Geochemical signature of surface water and stream sediments of a mineralized drainage basin at NE Chalkidiki, Greece: A pre-mining survey. *Journal of Geochemical Exploration* 114 70-81.

- Kelepertzis E., Argyraki A., Valakos E., Daftsis E. (2012a). Distribution and Accumulation of Metals in Tadpoles Inhabiting the Metalliferous Streams of Eastern Chalkidiki, Northeast Greece. *Arch. Environ Contam. Toxicol.*
- Kockel F., Mollat H., Gundlach H. (1975). Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Servomacedonian Massif (Greece). *Miner Deposita* 10:195-204.
- Kockel F., Walther H.W. (1965). Die Strymon Linie als Grenze zwischen Serbo-Mazedonischem und Rila-Rhodope Massiv in Ost Mazedonien. *Geol J b* 83: 575±602.
- Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis A., Mylona E. and Adam K. (1996) "Rehabilitation of the flotation tailings dam in Lavrion. Part I: Environmental characterisation and development studies", In: *Clean technology for the mining industry*, (M.A. Sanchez, F. Vegara and S.H. Castro, eds), University of Concepcion—Chile, pp. 377–389.
- Kounov, A., Wüthrich, E., Seward, D., Burg, J.P., and Stockli, D., 2015, Low-temperature constraints on the Cenozoic thermal evolution of the southern Rhodope core complex (northern Greece): *International Journal of Earth Science*, v. 104, p. 1337–1352.
- Kroll T. (2001). Petrographic-geochemical studies on monzonite intrusions hosting the Skouries porphyry Cu-Au deposit: barren versus mineralized. MSc Thesis, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- Kroll, T., Müller, D., Seifert, T., Herzig, P.M., and Schneider, A., 2002, Petrology and geochemistry of the shoshonite-hosted Skouries porphyry Cu-Au deposit, Chalkidiki, Greece, *Mineralium Deposita*, v. 37, p. 137-144.
- Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J.-P., Jolivet, M., Gueydan, F., and Kostopoulos, D., 2014, Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope metamorphic province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece): *Tectonics*, v. 33, p. 1113–1132.
- Kydonakis, K., Brun, J.-P., Poujol, M., Monié, P., and Chatzitheodoridis, E., 2016, Inference on the Mesozoic evolution of the north Aegean from the isotopic record of the Chalkidiki block: *Tectonophysics*, v. 682, p. 65–84.
- Liati, A., 2005, Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: The Rhodope zone of northern Greece: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 150, p. 608–630.
- Lips, A.L.W., White, S.H., and Wijbrans, J.R., 2000, Middle-Late Alpine thermotectonic evolution of the southern Rhodope massif, Greece: *Geodinamica Acta*, v. 13, p. 281–292.
- Marchev, P., Kaiser-Rohrmeier, M., Heinrich, C., Ovtcharova, M., von Quadt, A. and Raicheva, R., 2005. Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and

- core complex formation: the Rhodope Massif of Bulgaria and Greece, *Ore Geology Reviews*, 27, 53-89
- McFall, K.A., Naden, J., Roberts, S., Baker, T., Spratt, J. & McDonald, I. 2018, "Platinum-group minerals in the Skouries Cu-Au (Pd, Pt, Te) porphyry deposit", *Ore Geology Reviews*, vol. 99, pp. 344-364.
- Melfos, V., Vavelidis, M., Christofides, G. and Seidel, E., 2002. Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece. *Miner. Deposita*, 37, 648-668.
- Melfos V. and Voudouris P.C. (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 2, 300-317.
- Mercier J. (1968). Etude geologique des zones internes hellenides en Macedoine centrale (Grece). Contribution a l etude du metamorphisme et de l evolution magmatique des zones internes des Hellenides. *Annales geologiques des pays helleniques* 20: 1-792.
- Merkel B.J. and Planer-Friedrich B. (2005). *Groundwater Geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-24195-7, 181 p.
- Mitchell, A.H.G., 1996. Distribution and genesis of some epizonal Zn-Pb and Au provinces in the Carpathian and Balkan region, *Trans. Inst. Mineral. Metall.*, 105, B127-B138
- Mohammadzadeh, M., Basu, O.D., Herrera, J.E. (2015). Impact of Water Chemistry on Lead Carbonate Dissolution in Drinking Water Distribution Systems. *Journal of Water Resource and Protection*, 7, 389-397.
- Mposkos, E.D., and Kostopoulos, D.K., 2001, Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: A new ultrahigh-pressure metamorphic province established: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 192, p. 497–506.
- Nebel M., Hutchinson R., Zartman R. (1991). Metamorphism and polygenesis of the Madem Lakkos polymetallic sulphide deposit, Chalkidiki, Greece. *Econ. Geol*, 86, pp. 81-105.
- Nicolaou M. (1964). Mineralogy and micrography of the sulfide ores of the Kassandra mines, Greece: *Annales Geol. Pays Helleniques*, v. 16, p. 111-139.
- Nordstrom D.K., Plummer L.N., Langmuir D., Busenberg E., May H.M., Jones B.F., Parkhurst D.L. (1990). Revised chemical equilibrium data for major watermineral reactions and their limitations. *Chem. Model. Aqueous Syst.* II 416, 398e413.
- Papanikolaou D. (2009). Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane paleogeography in the Hellenides. *Lithos*, 108, 262-280.

- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- Parkhurst D.L. (1995). User's guide to PHREEQC—A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 p.
- Parkhurst D., Thorstenson D., and Plummer L. (1980). PHREEQE—A computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Survey, Water Resources Investigations, Report 80-96.
- Pitzer K. (1973). Thermodynamics of electrolytes—1. Theoretical basis and general equations: *Journal of Physical Chemistry*, v. 77, no. 2, p. 268–277.
- Plummer L., Busenberg E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 1011–1040.
- Scheffer F., Schachtschabel P., Blume H. (2002). *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 15th edition, ISBN: 3-8274-1324-9.
- Siron, C.R., Rhys, D., Thompson, J.F.H., Baker, T., Veligrakis, T., Camacho, A. & Dalampiras, L. 2018, "Structural controls on porphyry Au-Cu and Au-rich polymetallic Carbonate-hosted replacement deposits of the Kassandra mining District, Northern Greece", *Economic Geology*, vol. 113, no. 2, pp. 309-345.
- Siron, C.R., Thompson, J.F.H., Baker, T., Friedman, R., Tsitsanis, P., Russell, S., Randall, S., and Mortensen, J., 2016, Magmatic and metallogenic framework of Au-Cu porphyry and polymetallic carbonate-hosted replacement deposits of the Kassandra Mining District, Northern Greece: *Society of Economic Geologists Special Publication* 19, p. 29–55.
- iron, C.R., Thompson, J.F.H., Baker, T., Friedman, R., Tsitsanis, P., Russell, S., Randall, S., Mortensen, J., 2016. Chapter 2 Magmatic and Metallogenic Framework of Au-Cu K.A. McFall et al. *Ore Geology Reviews* 99 (2018) 344–364 363 Porphyry and Polymetallic Carbonate- Hosted Replacement Deposits of the Kassandra Mining District , Northern Greece. *Econ. Geol. Spec. Publ.* 19, 29–55
- Turpaud, P., and Reischmann, T., 2003, Zircon ages of granitic gneisses from the Rhodope (N. Greece), determination of basement age evidences for a Cretaceous intrusive event: *Geophysical Research Abstracts*, 5:04435.

- Triantafyllidis S. (2016). Geochemical modeling of abandoned sulfidic flotation mill tailings: The case of Kirki, NE Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. L, 2016. Proceedings of the 14th International Congress, Thessaloniki, May 2016.
- Triantafyllidis S., Loupasakis C., Tsagaratos P. (2016). Geochemical modeling-based rehabilitation proposal for abandoned sulfidic flotation mill tailings, Kirki, Thrace, NE Greece. Environmental Earth Sciences. November 2016, 75:1403.
- Truesdell A., and Jones B. (1973). WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: NTIS PB2-20464, 77 p.
- Tsirambides, A.; Filippidis, A. Gold metallogeny of the Serbomacedonianrhodope metallogenic belt (SRMB). Bull. Geol. Soc. Greece 2016, 50, 2037–2046.
- VROM (2000). Circular on target values and intervention values for soil remediation: DBO/1999226863. Netherlands Government Gazette 39, 1–11.
- Wawrzenitz, N., and Krohe, A., 1998, Exhumation and doming of the Thassos metamorphic core complex (S. Rhodope, Greece): Structural and geochronological constraints: Tectonophysics, v. 285, p. 301–312.
- Wawrzenitz, N., and Mposkos, E., 1997, First evidence for Lower Cretaceous HP/HT-metamorphism in the eastern Rhodope, North Aegean region, Northeast Greece: European Journal of Mineralogy, v. 9, p. 659–664.
- Wolery T. (1992). EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide: UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Wolery T. (1992). EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Wolkersdorfer C, Bowell R, editors. Contemporary reviews of mine water studies in Europe, Part 1, vol. 23. Mine Water Environ 2004. p. 162–82.
- Younger, P.L., Wolkersdorfer, C., 2004. Mining impacts on the fresh water environment: technical and managerial guidelines for catchment scale management. Mine Water Environ. 23, 2–80.
- Zervas S. (1980). Age determination by the ^{87}Rb - ^{87}Sr method of some pigmatites in the area of Lagada (Macedonia, Greece). Ann. Geol. Pays Hellen. 30/1, 143-153.
- Βελεγράκης Γ. (2013a). Χρυσή «ανάπτυξη»: Αγώνας για γη και ελευθερία.
- Βελεγράκης Γ. (2013b). Εξορύξεις, «χρυσή ανάπτυξη» και αναπτυξιακός λόγος για τη Χαλκιδική.

- Βελεγράκης Γ. (2015a). Μερικά «Ανοικτά ερωτήματα» με αφορμή την προσπάθεια εξόρυξης χρυσού στη Χαλκιδική.
- Βελεγράκης Γ. (2015b). Εξόρυξη χρυσού στη Χαλκιδική και τοπικές αντιδράσεις: Ανάλυση των αποτελεσμάτων δημοτικών και βουλευτικών εκλογών.
- Βεράνης Ν. (2001). Υδρογεωλογική - Υδροχημική έρευνα των υδρολογικών λεκανών Ασπρόλακκα και Κοκκινόλακκα για την επίλυση του υδρευτικού προβλήματος Δημοτικού Διαμερίσματος Στρατωνίου, Δήμος Ακάνθου και Σταγείρων, Ν. Χαλκιδικής. ΙΓΜΕ, Θεσσαλονίκη.
- Βεράνης Ν. (2002). Ποιοτικός έλεγχος υδρευτικών σημείων δημοτικών διαμερισμάτων Ολυμπιάδας - Στρατωνίου - Στρατωνίκης - Σταγείρων, του Δήμου Σταγείρων-Ακάνθου, Ν. Χαλκιδικής. ΙΓΜΕ, Θεσσαλονίκη.
- Βεράνης Ν. (2010). Υδρογεωλογικές συνθήκες και μοντέλο υπόγειας ροής στην υπολέκάνη απορροής Ασπρόλακκα με έμφαση στην περιοχή κοιτάσματος σκουριών, Ν. Χαλκιδικής. ΙΓΜΕ.
- Βεράνης Ν. (1994). Γεωλογική δομή και ορυκτές πρώτες ύλες στο νομό Χαλκιδικής, Ι.Γ.Μ.Ε., Θεσσαλονίκη.
- Θεοδωρούδης και Γαλανόπουλος (1994). Τα μαγγανιούχα κοιτάσματα της ΒΑ Χαλκιδικής, ΙΓΜΕ 1994, σελ 519-531.
- Κομνίτσας Κ., Ξενίδης Α. (2001). Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων, Τεχνικά Χρονικά, V , 1-2, 2001, σελ. 19-36.
- Κελεπερτζής Ε. (2011). Βιοπροσβασιμότητα δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά γεωχημικά μέσα διασποράς για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας σε περιοχές μεταλλευτικής δραστηριότητας της ΒΑ Χαλκιδικής. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κομνίτσας Κ. “Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων”, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Περιβαλλοντικές Σπουδές – Διαχείριση Αποβλήτων, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2000, Πάτρα.
- Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Μ.Π.Ε) μεταλλευτικών - μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της εταιρίας Ελληνικός χρυσός στη Χαλκιδική (2010). Εκπόνηση: ENVECO.
- Παπανικολάου Δ. (2015). Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδόσεις Πατάκη.
- Περαντώνης, Γ. (1982). Γένεση των πορφυριτικών κοιτασμάτων Χαλκιδικής και Δυτικής Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Περαντώνης Γ. (1994) Μικτά θειούχα μεταλλείων Κασσάνδρας Μ.Λάκκου και Ολυμπιάδας, Πρακτικά Ημερίδας Ορυκτός Πλούτος Ν. Χαλκιδικής- Περιβάλλον, Γερακινή Χαλκιδικής 13 Μαΐου 1994, Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Θεσσαλονίκη., σελ. 113.

Φλόκας Α. (1994). Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ 465.

Ιστοσελίδες

www.hellas-gold.com

environmental.hellas-gold.com

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π1 – Σενάριο Α - Δείκτες κορεσμού των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στη λεκάνη του Ασπρόλακκα (μέρος 1^ο).

Mineral phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Anglesite	-4,75	-4,6	-4,63	-4,2	-4,37	-4,77	-4,49	-3,9	-4,46	-4,44	-4,43	-4,91	-3,67	-4,66
Anhydrite	-2,24	-1,82	-2	-1,77	-1,78	-1,85	-1,84	-1,85	-1,76	-1,99	-1,92	-2,14	-2,01	-1,97
Aragonite	0,56	0,65	0,64	0,19	0,65	0,74	0,47	0,54	0,63	0,53	0,42	0,82	0,76	0,75
Ba(OH)2·8H2O	-15,76	-15,5	-15,32	-16,25	-15,31	-15,36	-15,78	-15,71	-15,31	-15,32	-15,53	-15,27	-15,14	-15,04
Barite	-0,77	-0,35	-0,4	-0,3	-0,18	-0,26	-0,3	-0,49	-0,12	-0,11	-0,05	-0,7	-0,43	-0,29
Bixbyite	-	-19,17	-	-19,09	-11,73	-18,03	-	-	-	-	-	-	-	-
Brucite	-4,59	-4,29	-4,23	-5,24	-4,17	-4,22	-4,57	-4,35	-4,22	-4,36	-4,7	-4,09	-4,06	-4
Calcite	0,77	0,86	0,85	0,39	0,86	0,94	0,67	0,74	0,84	0,73	0,62	1,02	0,97	0,95
Cerussite	-0,43	-0,61	-0,48	-0,73	-0,44	-0,67	-0,68	-0,01	-0,57	-0,41	-0,59	-0,44	0,61	-0,44
CO2(g)	-2,84	-2,97	-3,02	-2,7	-2,99	-2,89	-2,77	-2,95	-2,97	-2,87	-2,76	-3,05	-3,08	-3,08
Dolomite(ordered)	1,17	1,4	1,39	1,45	1,45	1,61	1,09	1,19	1,41	1,28	0,95	1,66	1,59	1,63
Gypsum	-1,94	-1,52	-1,7	-1,49	-1,49	-1,55	-1,54	-1,56	-1,47	-1,69	-1,62	-1,84	-1,72	-1,68
Hausmannite	-	-20,96	-	-12,81	-12,81	-19,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Huntite	-2,4	-1,91	-1,9	-1,72	-1,72	-1,42	-2,44	-2,27	-1,83	-1,98	-2,79	-1,42	-1,55	-1,39
Hydrocerussite	-1,4	-1,77	-1,33	-1,19	-1,19	-2,03	-2,16	0,03	-1,61	-1,28	-1,9	-1,17	2,04	-1,1
Hydromagnesite	-11,67	-10,84	-10,77	-10,48	-10,48	-10,23	-11,61	-11,25	-10,65	-10,85	-12,11	-10,21	-10,29	-9,99
Litharge	-5,85	-5,86	-5,67	-5,61	-5,61	-5,98	-6,09	-5,23	-5,77	-5,75	-6,03	-5,59	-4,48	-5,53

Πίνακας Π2 – Σενάριο Α - Δείκτες κορεσμού των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στη λεκάνη του Ασπρόλακκα (μέρος 2^ο).

Mineral phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Magnesite	-0,4	-0,29	-0,29	-0,26	-0,26	-0,17	-0,43	-0,4	-0,29	-0,28	-0,52	-0,2	-0,23	-0,17
Manganite	-	-8,83	-	-5,22	-5,22	-8,32	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ (SO ₄) ₃	-	-73,48	-	-71,02	-65,92	-72,41	-	-	-	-	-	-	-	-
MnSO ₄	-	-13	-	-12,13	-12,28	-12,46	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb(OH) ₂	-1,26	-1,27	-1,08	-1,67	-1,03	-1,39	-1,51	-0,65	-1,19	-1,16	-1,44	-1	0,1	-0,94
Pb ₁₀ (OH) ₆ O(CO ₃) ₆	-44,45	-45,63	-44,12	-47,93	-43,67	-46,54	-47,06	-39,61	-45,07	-44,04	-46,18	-43,56	-32,83	-43,31
Pb ₂ O(OH) ₂	-11,62	-11,69	-11,34	-12,48	-11,29	-11,98	-12,23	-10,52	-11,59	-11,5	-12,05	-11,19	-9	-11,09
Pb ₂ O ₃	-32,92	-32,92	-32,53	-33,78	-26,6	-33,27	-33,85	-31,8	-32,85	-32,87	-33,29	-32,46	-30,17	-32,38
Pb ₂ O ₂ CO ₃	-6,16	-6,35	-6,03	-6,86	-5,93	-6,53	-6,66	-5,13	-6,21	-6,04	-6,49	-5,91	-3,75	-5,84
Pb ₃ O ₂ CO ₃	-10,92	-11,11	-10,61	-12,03	-10,45	-11,42	-11,66	-9,27	-10,89	-10,7	-11,43	-10,4	-7,14	-10,27
Pb ₃ O ₂ SO ₄	-9,27	-9,15	-8,82	-9,55	-8,46	-9,58	-9,54	-7,23	-8,86	-8,78	-9,33	-8,93	-5,49	-8,57
Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄	-11,86	-11,82	-11,32	-12,61	-10,97	-12,42	-12,52	-9,36	-11,53	-11,37	-12,19	-11,37	-6,85	-10,98
Pb ₄ O ₃ SO ₄	-13,56	-13,45	-12,93	-14,25	-12,52	-14,01	-14,08	-10,91	-13,08	-12,98	-13,8	-12,96	-8,42	-12,54
Pbmetal	-10,5	-10,62	-10,48	-10,95	-16,33	-10,69	-10,5	-9,98	-10,54	-10,38	-10,79	-10,32	-9,33	-10,26
PbO:0.3H ₂ O	-5,69	-5,73	-5,55	-6,13	-5,53	-5,88	-6	-5,15	-5,68	-5,64	-5,91	-5,48	-4,39	-5,43
Rhodochrosite	-	-0,88	-	-0,52	-0,23	-0,25	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας Π3 – Σενάριο Α - Περιγραφικά στατιστικά δεικτών κορεσμού επιλεγμένων ορυκτών φάσεων που είναι πιθανό να υπάρχουν στη λεκάνη του Ασπρόλακκα σύμφωνα με τις μετρημένες συγκεντρώσεις.

Mineral phase	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Anglesite	-4,45	0,34	-4,91	-3,67	-4,65	-4,48	-4,39	1,10	1,13
Anhydrite	-1,92	0,14	-2,24	-1,76	-2,00	-1,89	-1,83	-0,90	0,29
Aragonite	0,60	0,16	0,19	0,82	0,53	0,64	0,72	-1,06	1,66
Ba(OH)2·8H2O	-15,47	0,32	-16,25	-15,04	-15,67	-15,34	-15,31	-1,14	1,57
Barite	-0,34	0,21	-0,77	-0,05	-0,42	-0,30	-0,20	-0,77	0,25
Bixbyite	-17,01	3,55	-19,17	-11,73	-19,11	-18,56	-16,46	1,88	3,54
Brucite	-4,36	0,33	-5,24	-4,00	-4,52	-4,26	-4,18	-1,61	3,16
Calcite	0,80	0,17	0,39	1,02	0,73	0,85	0,92	-1,10	1,64
Cerussite	-0,42	0,35	-0,73	0,61	-0,61	-0,46	-0,43	2,37	6,32
CO2(g)	-2,92	0,12	-3,08	-2,70	-3,01	-2,96	-2,85	0,45	-0,89
Dolomite(ordered)	1,38	0,22	0,95	1,66	1,21	1,41	1,56	-0,49	-0,56
Gypsum	-1,63	0,14	-1,94	-1,47	-1,70	-1,59	-1,53	-0,93	0,29
Hausmannite	-16,46	4,27	-20,96	-12,81	-19,68	-16,03	-12,81	-0,14	-5,21
Huntite	-1,91	0,43	-2,79	-1,39	-2,20	-1,87	-1,59	-0,64	-0,36
Hydrocerussite	-1,15	1,06	-2,16	2,04	-1,73	-1,31	-1,18	2,36	6,51
Hydromagnesite	-10,82	0,63	-12,11	-9,99	-11,15	-10,71	-10,34	-0,77	-0,26
Litharge	-5,65	0,40	-6,09	-4,48	-5,86	-5,71	-5,60	1,99	5,15
Magnesite	-0,30	0,10	-0,52	-0,17	-0,37	-0,29	-0,24	-0,76	0,03
Manganite	-6,90	1,95	-8,83	-5,22	-8,45	-6,77	-5,22	-0,06	-5,66
Mn2(SO4)3	-70,71	3,35	-73,48	-65,92	-72,68	-71,72	-69,75	1,48	2,25
MnSO4	-12,47	0,38	-13,00	-12,13	-12,60	-12,37	-12,24	-1,29	1,66
Pb(OH)2	-1,11	0,43	-1,67	0,10	-1,36	-1,18	-1,01	1,70	4,17
Pb10(OH)6O(CO3)	-43,86	3,77	-47,93	-32,83	-46,04	-44,29	-43,59	2,14	5,62
Pb2O(OH)2	-11,40	0,85	-12,48	-9,00	-11,91	-11,55	-11,22	1,75	4,40
Pb2O3	-32,26	1,87	-33,85	-26,60	-33,18	-32,86	-32,40	2,49	6,89
Pb2OCO3	-5,99	0,77	-6,86	-3,75	-6,46	-6,10	-5,92	2,07	5,38
Pb3O2CO3	-10,59	1,21	-12,03	-7,14	-11,34	-10,80	-10,41	1,95	4,95
Pb3O2SO4	-8,68	1,10	-9,58	-5,49	-9,32	-8,90	-8,62	2,22	5,36
Pb4(OH)6SO4	-11,23	1,51	-12,61	-6,85	-12,11	-11,45	-11,07	2,15	5,33
Pb4O3SO4	-12,82	1,53	-14,25	-8,42	-13,74	-13,03	-12,64	2,12	5,16
Pbmetal	-10,83	1,63	-16,33	-9,33	-10,67	-10,50	-10,34	-3,35	12,11
PbO·0.3H2O	-5,59	0,43	-6,13	-4,39	-5,84	-5,66	-5,49	1,73	4,36
Rhodochrosite	-0,47	0,30	-0,88	-0,23	-0,61	-0,39	-0,25	-1,06	-0,20

Πίνακας Π4 – Σενάριο Β – Δείκτες κορεσμού για κάθε θέση με τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1 (μέρος 1^ο).

Mineral Phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Anglesite	-5,03	-4,88	-4,91	-4,49	-4,65	-5,05	-4,78	-4,18	-4,74	-4,72	-4,71	-5,19	-3,95	-4,94
Anhydrite	-2,68	-2,26	-2,44	-2,21	-2,22	-2,29	-2,28	-2,29	-2,20	-2,42	-2,36	-2,58	-2,45	-2,41
Aragonite	0,08	0,18	0,16	-0,32	0,18	0,27	-0,02	0,04	0,16	0,04	-0,07	0,35	0,29	0,27
Ba(OH)2·8H2O	-15,93	-15,67	-15,50	-16,47	-15,48	-15,51	-15,98	-15,92	-15,49	-15,50	-15,73	-15,42	-15,30	-15,20
Barite	-1,33	-0,91	-0,95	-0,86	-0,73	-0,82	-0,85	-1,04	-0,67	-0,67	-0,61	-1,25	-0,99	-0,84
Bixbyite	-	-7,05	-	-6,71	-5,67	-5,87	-	-	-	-	-	-	-	-
Brucite	-4,55	-4,25	-4,20	-5,24	-4,15	-4,16	-4,57	-4,37	-4,20	-4,35	-4,69	-4,03	-4,03	-3,96
Calcite	0,27	0,37	0,35	-0,13	0,37	0,47	0,17	0,23	0,35	0,23	0,12	0,54	0,48	0,47
Cerussite	-0,82	-0,99	-0,86	-1,14	-0,81	-1,04	-1,07	-0,40	-0,94	-0,80	-0,97	-0,81	0,25	-0,80
CO2(g)	-3,04	-3,18	-3,23	-2,88	-3,20	-3,11	-2,98	-3,15	-3,18	-3,07	-2,96	-3,28	-3,31	-3,31
Dolomite(ordere	0,25	0,49	0,47	-0,71	0,54	0,73	0,16	0,24	0,49	0,36	0,00	0,77	0,68	0,72
Gypsum	-2,40	-1,99	-2,16	-1,94	-1,95	-2,01	-2,00	-2,02	-1,93	-2,15	-2,08	-2,31	-2,18	-2,14
Hausmannite	-	-8,90	-	-8,53	-6,83	-7,13	-	-	-	-	-	-	-	-
Huntite	-4,15	-3,63	-3,67	-6,22	-3,48	-3,11	-4,24	-4,10	-3,58	-3,76	-4,59	-3,12	-3,28	-3,12
Hydrocerussite	-2,12	-2,47	-2,05	-3,24	-1,88	-2,69	-2,90	-0,71	-2,30	-2,00	-2,64	-1,82	1,37	-1,77
Hydromagnesite	-13,39	-12,54	-12,51	-16,31	-12,24	-11,88	-13,41	-13,10	-12,40	-12,62	-13,92	-11,87	-12,00	-11,70
Litharge	-5,74	-5,75	-5,57	-6,21	-5,52	-5,86	-6,01	-5,16	-5,67	-5,66	-5,95	-5,46	-4,37	-5,41

Πίνακας Π5 - Σενάριο Β – Δείκτες κορεσμού για κάθε θέση με τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1 (μέρος 2^ο).

Mineral Phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Magnesite	-1,00	-0,87	-0,88	-1,57	-0,84	-0,74	-1,02	-1,00	-0,86	-0,87	-1,11	-0,77	-0,80	-0,75
Manganite	-	-3,31	-	-3,14	-2,68	-2,75	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn2(SO4)3	-	-61,66	-	-58,80	-60,21	-60,65	-	-	-	-	-	-	-	-
MnSO4	-	-13,26	-	-12,39	-12,55	-12,73	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb(OH)2	-1,17	-1,18	-1,01	-1,64	-0,96	-1,29	-1,45	-0,60	-1,11	-1,09	-1,38	-0,90	0,19	-0,85
Pb10(OH)6O(CO3)	-46,73	-47,83	-46,38	-50,58	-45,85	-48,58	-49,38	-41,98	-47,24	-46,31	-48,54	-45,59	-34,92	-45,40
Pb2O(OH)2	-11,85	-11,90	-11,55	-12,80	-11,47	-12,13	-12,46	-10,76	-11,78	-11,72	-12,30	-11,34	-9,17	-11,26
Pb2O3	-21,28	-21,44	-21,11	-22,07	-21,08	-21,71	-21,92	-20,29	-21,38	-21,22	-21,72	-20,99	-18,82	-20,92
Pb2OCO3	-6,43	-6,62	-6,31	-7,23	-6,20	-6,78	-6,96	-5,44	-6,49	-6,33	-6,80	-6,15	-4,00	-6,10
Pb3O2CO3	-11,07	-11,26	-10,78	-12,33	-10,62	-11,53	-11,87	-9,50	-11,06	-10,89	-11,64	-10,50	-7,27	-10,41
Pb3O2SO4	-9,46	-9,35	-9,02	-9,87	-8,67	-9,74	-9,78	-7,49	-9,07	-9,00	-9,57	-9,08	-5,66	-8,74
Pb4(OH)6SO4	-12,44	-12,37	-11,88	-13,34	-11,50	-12,89	-13,10	-9,96	-12,05	-11,94	-12,80	-11,83	-7,34	-11,47
Pb4O3SO4	-13,67	-13,57	-13,07	-14,54	-12,66	-14,07	-14,27	-11,12	-13,21	-13,13	-13,99	-13,01	-8,51	-12,63
Pbmetal	-22,49	-22,41	-22,21	-23,14	-22,13	-22,48	-22,77	-21,85	-22,29	-22,37	-22,73	-22,02	-20,92	-21,96
PbO:0.3H2O	-5,81	-5,83	-5,66	-6,29	-5,62	-5,95	-6,11	-5,27	-5,78	-5,75	-6,04	-5,55	-4,47	-5,51
Rhodochrosite	-	-1,39	-	-1,06	-0,75	-0,74	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας Π6 - Σενάριο Β - Περιγραφικά στατιστικά δεικτών κορεσμού για τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε αναλογία 1:1.

Mineral Phase	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Anglesite	-4,73	0,34	-5,19	-3,95	-4,93	-4,76	-4,67	1,13	1,19
Anhydrite	-2,36	0,14	-2,68	-2,20	-2,43	-2,32	-2,26	-0,90	0,27
Aragonite	0,11	0,18	-0,32	0,35	0,04	0,16	0,25	-1,08	1,64
Ba(OH)2·8H2O	-15,65	0,33	-16,47	-15,20	-15,87	-15,51	-15,49	-1,13	1,52
Barite	-0,89	0,21	-1,33	-0,61	-0,98	-0,86	-0,75	-0,80	0,29
Bixbyite	-6,33	0,66	-7,05	-5,67	-6,80	-6,29	-5,82	-0,14	-4,34
Brucite	-4,34	0,34	-5,24	-3,96	-4,50	-4,23	-4,15	-1,56	2,98
Calcite	0,31	0,18	-0,13	0,54	0,23	0,35	0,44	-1,08	1,63
Cerussite	-0,80	0,35	-1,14	0,25	-0,99	-0,84	-0,80	2,35	6,35
CO2(g)	-3,14	0,13	-3,31	-2,88	-3,22	-3,17	-3,05	0,44	-0,73
Dolomite(ordered)	0,37	0,39	-0,71	0,77	0,24	0,48	0,65	-1,73	3,97
Gypsum	-2,09	0,14	-2,40	-1,93	-2,16	-2,05	-1,99	-0,89	0,23
Hausmannite	-7,85	1,02	-8,90	-6,83	-8,62	-7,83	-7,06	-0,03	-4,97
Huntite	-3,86	0,82	-6,22	-3,11	-4,14	-3,65	-3,33	-1,98	5,00
Hydrocerussite	-1,94	1,13	-3,24	1,37	-2,60	-2,08	-1,84	2,13	5,69
Hydromagnesite	-12,85	1,20	-16,31	-11,70	-13,32	-12,53	-12,06	-2,03	5,11
Litharge	-5,60	0,44	-6,21	-4,37	-5,83	-5,67	-5,47	1,63	4,13
Magnesite	-0,93	0,21	-1,57	-0,74	-1,00	-0,87	-0,81	-2,19	5,91
Manganite	-2,97	0,31	-3,31	-2,68	-3,18	-2,95	-2,73	-0,22	-4,21
Mn2(SO4)3	-60,33	1,19	-61,66	-58,80	-60,90	-60,43	-59,85	0,47	0,97
MnSO4	-12,73	0,38	-13,26	-12,39	-12,86	-12,64	-12,51	-1,25	1,63
Pb(OH)2	-1,03	0,44	-1,64	0,19	-1,27	-1,10	-0,91	1,63	4,14
Pb10(OH)6O(CO3)	-46,09	3,83	-50,58	-34,92	-48,36	-46,55	-45,66	2,08	5,55
Pb2O(OH)2	-11,61	0,88	-12,80	-9,17	-12,07	-11,75	-11,37	1,65	4,23
Pb2O3	-21,14	0,81	-22,07	-18,82	-21,65	-21,25	-21,01	1,94	4,99
Pb2OCO3	-6,27	0,78	-7,23	-4,00	-6,74	-6,38	-6,16	2,00	5,29
Pb3O2CO3	-10,77	1,22	-12,33	-7,27	-11,46	-10,97	-10,53	1,88	4,90
Pb3O2SO4	-8,89	1,11	-9,87	-5,66	-9,54	-9,07	-8,81	2,21	5,43
Pb4(OH)6SO4	-11,78	1,53	-13,34	-7,34	-12,71	-12,00	-11,59	2,11	5,28
Pb4O3SO4	-12,96	1,54	-14,54	-8,51	-13,91	-13,17	-12,75	2,09	5,20
Pbmetal	-22,27	0,52	-23,14	-20,92	-22,49	-22,33	-22,05	1,06	2,93
PbO·0.3H2O	-5,69	0,44	-6,29	-4,47	-5,92	-5,76	-5,57	1,65	4,23
Rhodochrosite	-0,99	0,31	-1,39	-0,74	-1,15	-0,90	-0,75	-0,88	-1,16

Πίνακας Π7 – Σενάριο Β - Δείκτες κορεσμού για κάθε θέση με τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε αναλογία 1:4 (μέρος 1°).

Mineral Phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Anglesite	-5,28	-5,15	-5,16	-4,82	-4,91	-5,33	-5,06	-4,43	-5,01	-4,98	-5,00	-5,43	-4,19	-5,19
Anhydrite	-3,27	-2,87	-3,04	-2,83	-2,83	-2,90	-2,89	-2,90	-2,81	-3,03	-2,97	-3,17	-3,06	-3,02
Aragonite	-0,73	-0,64	-0,68	-1,14	-0,65	-0,50	-0,83	-0,81	-0,66	-0,77	-0,88	-0,45	-0,53	-0,55
Ba(OH)2·8H2O	-16,50	-16,26	-16,13	-17,04	-16,10	-16,03	-16,54	-16,57	-16,10	-16,09	-16,31	-15,97	-15,90	-15,80
Barite	-2,03	-1,62	-1,65	-1,58	-1,43	-1,52	-1,56	-1,75	-1,38	-1,37	-1,32	-1,94	-1,69	-1,54
Bixbyite	-	-8,03	-	-7,66	-6,69	-6,74	-	-	-	-	-	-	-	-
Brucite	-4,96	-4,69	-4,69	-5,66	-4,62	-4,54	-5,00	-4,88	-4,66	-4,80	-5,12	-4,45	-4,48	-4,43
Calcite	-0,55	-0,45	-0,50	-0,95	-0,46	-0,32	-0,64	-0,63	-0,47	-0,59	-0,70	-0,27	-0,35	-0,36
Cerussite	-1,32	-1,49	-1,37	-1,71	-1,31	-1,52	-1,58	-0,92	-1,43	-1,30	-1,49	-1,29	-0,24	-1,29
CO2(g)	-3,25	-3,38	-3,41	-3,09	-3,40	-3,35	-3,19	-3,33	-3,38	-3,28	-3,18	-3,49	-3,50	-3,51
Dolomite(ordere	-1,35	-1,12	-1,20	-2,31	-1,09	-0,81	-1,44	-1,44	-1,12	-1,26	-1,59	-0,81	-0,94	-0,90
Gypsum	-3,01	-2,61	-2,78	-2,57	-2,57	-2,64	-2,63	-2,64	-2,55	-2,77	-2,71	-2,91	-2,80	-2,76
Hausmannite	-	-10,40	-	-9,99	-8,39	-8,45	-	-	-	-	-	-	-	-
Huntite	-7,29	-6,81	-6,94	-9,36	-6,70	-6,14	-7,39	-7,43	-6,77	-6,95	-7,73	-6,24	-6,47	-6,32
Hydrocerussite	-3,29	-3,65	-3,27	-4,59	-3,07	-3,77	-4,10	-1,99	-3,47	-3,19	-3,85	-2,93	0,22	-2,93
Hydromagnesite	-16,95	-16,17	-16,29	-19,87	-15,95	-15,32	-17,01	-16,96	-16,06	-16,29	-17,51	-15,41	-15,66	-15,38
Litharge	-5,87	-5,90	-5,75	-6,40	-5,68	-5,95	-6,16	-5,37	-5,83	-5,81	-6,09	-5,58	-4,51	-5,56

Πίνακας Π8 – Σενάριο Β - Δείκτες κορεσμού για κάθε θέση με τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε αναλογία 1:4 (μέρος 2°).

Mineral Phase	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Magnesite	-1,88	-1,76	-1,79	-2,44	-1,72	-1,58	-1,89	-1,91	-1,74	-1,76	-1,98	-1,63	-1,68	-1,63
Manganite	-	-4,12	-	-3,93	-3,47	-3,48	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn2(SO4)3	-	-62,49	-	-59,66	-61,06	-61,58	-	-	-	-	-	-	-	-
MnSO4	-	-13,79	-	-12,92	-13,09	-13,26	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb(OH)2	-1,31	-1,34	-1,19	-1,85	-1,13	-1,40	-1,61	-0,82	-1,28	-1,26	-1,54	-1,02	0,04	-1,01
Pb10(OH)6O(CO3)	-50,51	-51,63	-50,34	-54,95	-49,69	-52,05	-53,26	-46,13	-51,03	-50,16	-52,44	-49,16	-38,64	-49,12
Pb2O(OH)2	-12,36	-12,43	-12,14	-13,43	-12,02	-12,55	-12,98	-11,39	-12,31	-12,26	-12,83	-11,80	-9,68	-11,77
Pb2O3	-22,09	-22,24	-21,94	-22,97	-21,85	-22,40	-22,68	-21,13	-22,14	-22,01	-22,52	-21,71	-19,58	-21,67
Pb2OCO3	-7,07	-7,26	-7,00	-7,98	-6,87	-7,35	-7,62	-6,17	-7,14	-6,99	-7,46	-6,74	-4,64	-6,73
Pb3O2CO3	-11,82	-12,05	-11,63	-13,27	-11,44	-12,19	-12,68	-10,43	-11,86	-11,69	-12,45	-11,21	-8,04	-11,18
Pb3O2SO4	-10,05	-9,98	-9,69	-10,66	-9,32	-10,28	-10,44	-8,21	-9,71	-9,64	-10,23	-9,62	-6,26	-9,35
Pb4(OH)6SO4	-13,45	-13,42	-12,98	-14,60	-12,56	-13,79	-14,16	-11,14	-13,09	-12,99	-13,87	-12,75	-8,33	-12,47
Pb4O3SO4	-14,40	-14,36	-13,92	-15,54	-13,49	-14,72	-15,09	-12,07	-14,02	-13,93	-14,81	-13,69	-9,27	-13,40
Pbmetal	-22,46	-22,42	-22,27	-23,19	-22,18	-22,43	-22,79	-21,96	-22,33	-22,39	-22,74	-22,00	-20,95	-21,99
PbO:0.3H2O	-6,07	-6,10	-5,95	-6,60	-5,89	-6,16	-6,38	-5,58	-6,04	-6,02	-6,30	-5,79	-4,73	-5,77
Rhodochrosite	-	-2,25	-	-1,92	-1,61	-1,57	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας Π9 - Περιγραφικά στατιστικά δεικτών κορεσμού για τη μοντελοποίηση με ανάμιξη βρόχινου νερού σε ποσοστό 1:4.

Mineral Phase	Mean	Stdev	Min	Max	Q1	Median	Q3	Skew	Kurt
Anglesite	-5,00	0,34	-5,43	-4,19	-5,18	-5,04	-4,93	1,28	1,66
Anhydrite	-2,97	0,14	-3,27	-2,81	-3,04	-2,94	-2,88	-0,86	0,19
Aragonite	-0,70	0,18	-1,14	-0,45	-0,80	-0,67	-0,57	-0,95	1,44
Ba(OH)2·8H2O	-16,24	0,33	-17,04	-15,80	-16,45	-16,11	-16,05	-1,10	1,30
Barite	-1,60	0,20	-2,03	-1,32	-1,68	-1,57	-1,46	-0,77	0,26
Bixbyite	-7,28	0,67	-8,03	-6,69	-7,75	-7,20	-6,73	-0,25	-4,55
Brucite	-4,79	0,33	-5,66	-4,43	-4,94	-4,69	-4,56	-1,47	2,81
Calcite	-0,52	0,18	-0,95	-0,27	-0,62	-0,48	-0,38	-0,95	1,43
Cerussite	-1,31	0,36	-1,71	-0,24	-1,49	-1,35	-1,30	2,27	6,28
CO2(g)	-3,34	0,13	-3,51	-3,09	-3,41	-3,36	-3,25	0,38	-0,62
Dolomite(ordered)	-1,24	0,39	-2,31	-0,81	-1,42	-1,16	-0,98	-1,56	3,52
Gypsum	-2,71	0,14	-3,01	-2,55	-2,78	-2,68	-2,62	-0,86	0,17
Hausmannite	-9,31	1,04	-10,40	-8,39	-10,09	-9,22	-8,44	-0,13	-5,21
Huntite	-7,04	0,82	-9,36	-6,14	-7,36	-6,87	-6,53	-1,81	4,48
Hydrocerussite	-3,14	1,15	-4,59	0,22	-3,74	-3,28	-2,97	2,06	5,71
Hydromagnesite	-16,49	1,18	-19,87	-15,32	-16,96	-16,23	-15,73	-1,89	4,67
Litharge	-5,75	0,44	-6,40	-4,51	-5,94	-5,82	-5,60	1,59	4,35
Magnesite	-1,81	0,21	-2,44	-1,58	-1,89	-1,76	-1,69	-2,01	5,33
Manganite	-3,75	0,33	-4,12	-3,47	-3,98	-3,71	-3,48	-0,27	-4,45
Mn2(SO4)3	-61,20	1,18	-62,49	-59,66	-61,81	-61,32	-60,71	0,57	0,78
MnSO4	-13,27	0,38	-13,79	-12,92	-13,39	-13,18	-13,05	-1,24	1,66
Pb(OH)2	-1,19	0,44	-1,85	0,04	-1,39	-1,27	-1,05	1,59	4,36
Pb10(OH)6O(CO3)	-49,94	3,87	-54,95	-38,64	-51,95	-50,42	-49,29	2,01	5,58
Pb2O(OH)2	-12,14	0,88	-13,43	-9,68	-12,52	-12,29	-11,85	1,60	4,39
Pb2O3	-21,92	0,82	-22,97	-19,58	-22,36	-22,05	-21,74	1,89	5,05
Pb2OCO3	-6,93	0,79	-7,98	-4,64	-7,33	-7,03	-6,77	1,94	5,37
Pb3O2CO3	-11,57	1,23	-13,27	-8,04	-12,16	-11,76	-11,26	1,82	5,02
Pb3O2SO4	-9,53	1,12	-10,66	-6,26	-10,19	-9,70	-9,42	2,20	5,64
Pb4(OH)6SO4	-12,83	1,54	-14,60	-8,33	-13,70	-13,04	-12,61	2,08	5,43
Pb4O3SO4	-13,77	1,55	-15,54	-9,27	-14,64	-13,98	-13,54	2,07	5,40
Pbmetal	-22,29	0,51	-23,19	-20,95	-22,45	-22,36	-22,04	1,04	3,25
PbO·0.3H2O	-5,96	0,44	-6,60	-4,73	-6,15	-6,03	-5,81	1,60	4,39
Rhodochrosite	-1,84	0,32	-2,25	-1,57	-2,01	-1,77	-1,60	-0,82	-1,30

Πίνακας Π10 – Σενάριο Γ - Δείκτες κορεσμού όπως προκύπτουν για τις θέσεις S6, S3 και S2 μετά από την εφαρμογή της διεργασίας μοντελοποίησης της εξάτμισης. Με το πράσινο χρώμα παρουσιάζονται οι δείκτες κορεσμού από το σενάριο Α.

Mineral Phase	S6 77% εξατμ.	S6	S3 77% εξατμ.	S3	S2 56% εξατμ.	S2
Anglesite	-4,23	-4,77	-4,04	-4,63	-4,25	-4,6
Anhydrite	-0,98	-1,85	-1,11	-2	-1,31	-1,82
Aragonite	1,58	0,74	1,49	0,64	1,14	0,65
Ba(OH)2·8H2O	-15,24	-15,36	-15,22	-15,32	-15,42	-15,5
Barite	0,67	-0,26	0,54	-0,4	0,19	-0,35
Bixbyite	-20,85	-18,03	-	-	-22,03	-19,17
Brucite	-4,13	-4,22	-4,15	-4,23	-4,23	-4,29
Calcite	1,78	0,94	1,70	0,85	1,35	0,86
Cerussite	-0,17	-0,67	0,07	-0,48	-0,29	-0,61
CO2(g)	-2,11	-2,89	-2,23	-3,02	-2,54	-2,97
Dolomite(ordere	3,31	1,61	3,10	1,39	2,38	1,4
Gypsum	-0,68	-1,55	-0,81	-1,7	-1,01	-1,52
Hausmannite	-22,04	-19,25	-	-	-23,78	-20,96
Huntite	1,99	-1,42	1,53	-1,9	0,06	-1,91
Hydrocerussite	-1,28	-2,03	-0,46	-1,33	-1,25	-1,77
Hydromagnesite	-6,73	-10,23	-7,24	-10,77	-8,80	-10,84
Litharge	-6,24	-5,98	-5,90	-5,67	-5,97	-5,86
Magnesite	0,68	-0,17	0,57	-0,29	0,20	-0,29
Manganite	-9,73	-8,32	-	-	-10,26	-8,83
Mn2(SO4)3	-72,80	-72,41	-	-	-74,97	-73,48
MnSO4	-11,63	-12,46	-	-	-12,51	-13
Pb(OH)2	-1,66	-1,39	-1,32	-1,08	-1,38	-1,27
Pb10(OH)6O(CO3)	-44,55	-46,54	-41,72	-44,12	-44,16	-45,63
Pb2O(OH)2	-12,51	-11,98	-11,80	-11,34	-11,92	-11,69
Pb2O3	-36,67	-33,27	-32,98	-32,53	-36,09	-32,92
Pb2OCO3	-6,29	-6,53	-5,71	-6,03	-6,14	-6,35
Pb3O2CO3	-11,44	-11,42	-10,52	-10,61	-11,02	-11,11
Pb3O2SO4	-9,57	-9,58	-8,68	-8,82	-9,03	-9,15
Pb4(OH)6SO4	-12,67	-12,42	-11,42	-11,32	-11,82	-11,82
Pb4O3SO4	-14,26	-14,01	-13,03	-12,93	-13,45	-13,45
Pbmetal	-8,09	-10,69	-10,72	-10,48	-7,79	-10,62
PbO·0.3H2O	-6,14	-5,88	-5,79	-5,55	-5,85	-5,73
Rhodochrosite	0,56	-0,25	-	-	-0,41	-0,88