



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Διερεύνηση της Παρουσίας και Προέλευσης του
Εξασθενούς Χρωμίου στα Φυσικά Ύδατα της
Ευρύτερης Περιοχής Γερανείων Ορέων και
Λουτρακίου.**

ΠΥΡΓΑΚΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ,

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Διερεύνηση της Παρουσίας και Προέλευσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Φυσικά Ύδατα της Ευρύτερης Περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου.

ΠΥΡΓΑΚΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

A.M. :91404

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ε. Δασενάκης, Καθηγητής, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΑΡΙΑΔΝΗ ΑΡΓΥΡΑΚΗ

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΗΤΣΗΣ

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ,
ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ:14/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας και στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κι έχει ως σκοπό τη διερεύνηση της παρουσίας και προέλευσης του Cr(VI) στα φυσικά ύδατα της ευρύτερης περιοχής Λουτρακίου και Γερανείων Ορέων. Για την κατανόηση ενός τέτοιου πολύπλοκου φυσικού προβλήματος είναι αναγκαία η συνδυασμένη, λεπτομερής και συστηματική έρευνα ως προς τα γεωλογικά, υδροχημικά, γεωχημικά, ορυκτολογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής έρευνας όσο και ως προς τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τις χρήσεις γης.

Για τη συλλογή πρωτογενών δεδομένων στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υπόγειων (26 δείγματα) και επιφανειακών υδάτων (12 δείγματα) τόσο κατά την υγρή περίοδο Απριλίου 2015 όσο και κατά την ξηρή Σεπτεμβρίου 2015 (15 δείγματα) καθώς επίσης και συλλογή στερεών δειγμάτων συμπεριλαμβανομένων πετρωμάτων, εδαφών και χαλαρών υλικών. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στο νερό μετρήθηκαν με φασματοφωτομετρία UV-VIS με όριο ανίχνευσης τα 2μg/L. Παράλληλα, μετρήθηκε μία σειρά υδατικών παραμέτρων με συνδυασμό επιτόπου και εργαστηριακών αναλυτικών τεχνικών οι οποίες επέτρεψαν τον πλήρη χαρακτηρισμό του τύπου του νερού καθώς και τον εντοπισμό σημαντικών αλληλοσυσχετίσεων των χημικών στοιχείων και ενώσεων που προσδιορίστηκαν.

Από την επεξεργασία όλων των παραπάνω στοιχείων προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στο νερό βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτά που έχουν ήδη μετρηθεί στην περιοχή κατά προηγούμενες έρευνες. Συγκεκριμένα, μέτριες έως υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) εντοπίζονται στον μεταλλικό υδροφορέα του Λουτρακίου καθώς και στον αλλουβιακό υδροφορέα του Σχίνου (max 120 μg/L). Η μέση συγκέντρωση του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα του Λουτρακίου εκτιμήθηκε στην παρούσα έρευνα στα 22,8 μg/L και δεν ξεπερνά το ανώτερο αποδεκτό όριο για το συνολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης που είναι 50μg/L. Οι πηγές των Γερανείων Ορέων της υδρολογικής Λεκάνης του Λουτρακίου χαρακτηρίζονται από πιο χαμηλές έως μέτριες συγκεντρώσεις ενώ στα υδατορέματα το Cr(VI) βρίσκεται στα φυσικά αναμενόμενα χαμηλά έως μη ανιχνεύσιμα επίπεδα. Τα ευρήματα αυτά δεν εμπνέουν ανησυχία καθώς βρίσκονται σε συμφωνία με δημοσιευμένα αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία αναφέρονται σε περιοχές γεωγενούς προέλευσης χρωμίου λόγω της παρουσίας υπερμαφικών πετρωμάτων (οφιόλιθοι). Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα του νερού του Λουτρακίου σε μαγνήσιο, ένα στοιχείο πολύ ευεγερτικό για τον ανθρώπινο οργανισμό, το καθιστά έναν πολύτιμο φυσικό πόρο που χρήζει περιβαλλοντικής προστασίας.

Η προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα κυρίως των αλλουβιακών υδροφόρων οριζόντων αποδίδεται σε συνδυασμό παραγόντων οι οποίοι περιλαμβάνουν σε πρώτο στάδιο την γεωγενή απελευθέρωση του τρισθενούς χρωμίου από τα υπερβασικά πετρώματα και τα προϊόντα αποσάθρωσης τους και σ'ένα δεύτερο στάδιο την οξείδωσή του σε Cr(VI). Η παρούσα έρευνα εντόπισε τρεις διαφορετικούς πιθανούς παράγοντες οι οποίοι εμπλέκονται στην απελευθέρωση του Cr(VI): α) γεωγενείς φάσεις του Mn(IV) οι οποίες εντοπίστηκαν στα υπερμαφικά πετρώματα, β) νιτρικά ιόντα τα οποία οφείλονται στις ανθρωπογενείς πιέσεις που δέχεται ο υδροφόρος, και γ) γεωγενείς φάσεις του Fe(III), χαρακτηριστικών δευτερογενών ορυκτών των υπερμαφικών πετρωμάτων της περιοχής. Υπό το πρίσμα της γεωγενούς προέλευσης, δεν τίθεται θέμα περιβαλλοντικής ευθύνης ως προς την παρουσία του Cr(VI) στα φυσικά ύδατα της ευρύτερης περιοχής. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να πραγματοποιείται συνεχής παρακολούθηση του φαινομένου και ταυτοχρόνως θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερο βάρος στην έρευνα ως προς τον ρόλο που διαδραματίζουν επιπρόσθετες ανθρωπογενείς πιέσεις όπως η νιτρορύπανση και η υφαλμύριση στην εμφάνιση του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα έτσι ώστε σε περίπτωση όξυνσης του φαινομένου να μπορεί να γίνει σωστή αντιμετώπιση του με την εφαρμογή ορθών πρακτικών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Εξασθενές Χρώμιο, Ρύπανση υπόγειων υδάτων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Λουτράκι, Γεράνεια Όρη, Υπόγεια Ύδατα, Εξασθενές Χρώμιο, Γεωγενής Ρύπανση.

ABSTRACT

The main objective of the present master thesis is to investigate all the factors (anthropogenic and natural) that led to the genesis of Cr(VI) in the groundwater of the study area of Loutraki & Geraneia Mountains. For the understanding of such a complicate contamination case is necessary to examine in detail every aspect such as the geological, hydrochemical , geochemical and hydrogeological features of the study area so as the anthropogenic activities and land use.

Specifically, the sampling of surface and groundwater took place both in wet (April 2015) and dry season (September 2015) as well as the sampling of some rocks and soils.

Briefly, it was observed that moderate to high concentrations of Cr(VI) occur in groundwater of the alluvial aquifers of Loutraki and Schinos. Specifically, in the case of Loutraki it must be mentioned that the mean concentration of Cr(VI) in groundwater is 22,8µg/L , a value which is below the upper limit for total chromium in drinking water which is 50µg/L according to the legislation of European Union. For this reason the results of the present study don't bring concerns while there are in accordance with previous studies. This fact in combination with the high concentrations of magnesium in Loutraki's groundwater , an element which is very beneficial for human organism, shows that Loutraki's groundwater is a valuable natural resource which needs protection. In contrary, low to moderate concentrations of Cr(VI) occur in the springs of the drainage basin of Loutraki while the stream waters present very low concentrations as it is natural.

According to the present study, the origin of Cr(VI) in the groundwater of alluvial aquifers is dependent on different factors which lead firstly at the release of trivalent chromium from the ultramafic rocks and their weathering materials and secondly at the oxidation of trivalent chromium into Cr(VI) in the presence probably of nitric anions. As a result , the presence of chromium in groundwater is of geogenic occurrence so there is no environmental responsibility to be assigned. Nevertheless, this phenomenon must be constantly observed so as further investigation is needed for the role of nitric anions and salination, in order to be prepared in case of intensification of the problem.

SUBJECT AREA: Hexavalent Chromium, Cr(VI), Groundwater contamination

KEYWORDS: Loutraki, Geraneia Mountains, Groundwater, Hexavalent Chromium, Geogenic Contamination

Αφιερώνω

την εργασία αυτή

στην οικογένειά μου,

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	20
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	21
1.1 Εισαγωγή.....	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΡΩΜΙΟ	23
2.1 Ιστορική Αναδρομή Χρωμίου.....	23
2.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Χρωμίου.....	23
2.3 Χημικές Ενώσεις Χρωμίου.....	24
2.4 Χρώμιο στο Περιβάλλον.....	24
2.4.1 Ορυκτολογία Χρωμίου.....	24
2.4.2 Χρώμιο στο Έδαφος.....	27
2.4.3 Χρώμιο στην Ατμόσφαιρα.....	28
2.4.4 Χημική Σύσταση Φυσικών Υδάτων.....	28
2.4.5 Χρώμιο στα Φυσικά Ύδατα.....	30
2.5 Οξειδοαναγωγή του Χρωμίου σε Υδατικό Περιβάλλον.....	30
2.6 Μελέτες Περιπτώσεων Γεωγενούς Προέλευσης Χρωμίου σε Υπόγεια Ύδατα.....	31
2.7 Ανθρωπογενής Προέλευση Χρωμίου στο Περιβάλλον.....	32
2.8 Γεωχημική Κατανομή Χρωμίου στην Ελλάδα.....	33
2.9 Χρώμιο και Ανθρώπινη Υγεία.....	39
2.9.1 Έκθεση και Διασπορά.....	39
2.9.2 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία.....	40
2.9.3 Χρώμιο και Μηχανισμοί Καρκινογένεσης.....	40
2.10 Νομοθετικό Πλαίσιο για το Χρώμιο.....	41
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	42
3.1 Γεωγραφικά Στοιχεία.....	42
3.2 Γεωμορφολογικά Στοιχεία.....	42
3.3 Γεωλογική Δομή.....	44

3.3.1 Λουτράκι-Γεράνεια Όρη	44
3.3.2 Σχίνος.....	48
3.4 Ορυκτολογικά Χαρακτηριστικά των Υπερβασικών Πετρωμάτων των Γερανείων	50
3.5 Υδρομετεωρολογικά Μεγέθη Λεκάνης Λουτρακίου	51
3.5.1 Ατμοσφαιρικά Κατακρημνίσματα.....	51
3.5.2 Θερμοκρασία και Υγρασία	52
3.5.3 Υδρολογικό Ισοζύγιο Λεκάνης Λουτρακίου.....	53
3.5.4 Υδρογεωλογική Δομή και Λειτουργία της Λεκάνης	54
3.5.5 Υδρογεωλογικά Στοιχεία της Υδρολογικής Λεκάνης του Σχίνου	56
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	57
4.1 Δειγματοληψία Στερεών.....	57
4.2 Δειγματοληψία Υπόγειων κι Επιφανειακών Υδάτων.....	58
4.3 Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης Στερεών Δειγμάτων	63
4.3.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών-Χ (XRD).....	63
4.3.2 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).....	63
4.3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυσης (SEM-EDS)....	63
4.4 Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης Υδατικών Δειγμάτων	63
4.4.1 Όξινα Ανθρακικά Ιόντα (HCO_3^-).....	64
4.4.2 Κατιόντα Μαγνησίου (Mg)	64
4.4.3 Κατιόντα Ασβεστίου (Ca)	64
4.4.4 Κατιόντα Νατρίου(Na) και Καλίου(K).....	64
4.4.5 Θειϊκά (SO_4^{2-}) και Χλωρικά Ανιόντα (Cl^-)	64
4.4.6 Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI)).....	64
4.4.7 Νιτρικά Ιόντα (NO_3^-)	65
4.4.8 Αμμωνιακά Ιόντα (NH_4).....	66
4.4.9 Νιτρώδη Ιόντα (NO_2^-).....	66

4.4.10 Βαρέα Μέταλλα.....	67
4.4.11 Πυρίτιο(Si)	67
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	68
5.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD).	68
5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυσης (SEM-EDS).....	73
5.3 Χημική Ανάλυση δειγμάτων με φθορισμετρία ακτινών-Χ (XRF).....	80
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ-ΠΟΙΟΤΗΤΑ	
ΥΔΑΤΩΝ.....	83
6.1 Αβεβαιότητα Μετρήσεων	83
6.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	83
6.2.1 Θερμοκρασία	83
6.2.2 pH.....	84
6.2.3 PCO ₂	86
6.2.4 Όξινα Ανθρακικά Ιόντα (HCO ₃ ⁻)-Αλκαλικότητα	88
6.2.5 Ολική Σκληρότητα (H.T.).....	90
6.2.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (E.C.)	91
6.2.7 Σύνολο Διαλυμένων Στερεών (T.D.S.)	93
6.3 Κύρια Ιόντα.....	94
6.3.1 Κατιόντα Μαγνησίου (Mg ²⁺)	94
6.3.2 Κατιόντα Ασβεστίου (Ca ²⁺).....	96
6.3.3 Κατιόντα Νατρίου (Na ⁺).....	97
6.3.4 Κατιόντα Καλίου (K ⁺).....	98
6.3.5 Ανιόντα Χλωρίου (Cl ⁻)	99
6.3.6 Θεϊικά Ιόντα (SO ₄ ²⁻).....	100
6.4 Δευτερεύοντα Στοιχεία & Ιχνοστοιχεία	101
6.4.1 Νιτρικά Ιόντα (NO ₃ ⁻)	102
6.4.2 Πυρίτιο (Si)	103
6.4.3 Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI)).....	104

6.4.4 Σίδηρος (Fe)	106
6.4.5 Χαλκός (Cu).....	108
6.4.6 Μαγγάνιο(Mn).....	109
6.4.7 Νικέλιο(Ni)	110
6.4.8 Βανάδιο (V).....	110
6.4.9 Αρσενικό (As)	111
6.4.10 Μόλυβδος (Pb)	112
6.5 Σύγκριση Υγρής-Ξερής περιόδου.....	112
6.6 Υδροχημικός Τύπος Υδάτων -Ταξινόμηση κατά Piper	117
6.7 Ταξινόμηση κατά Durov.....	118
6.8 Ταξινόμηση κατά Schoeller.....	119
6.10 Τριγωνικά Διαγράμματα.....	122
6.11 Ιοντικές Σχέσεις	123
6.12 Συσχετίσεις Κύριων Στοιχείων	125
6.12.1 Συσχετίσεις Cr(VI).....	128
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	134
7.1 Εμπλουτισμός Cr(VI) στα φυσικά ύδατα της περιοχής.....	134
7.2 Προέλευση Cr(VI) στα φυσικά ύδατα.....	135
8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	138
8.1 Συμπεράσματα.....	138
8.2 Προτάσεις	139
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	140
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΩΝ	140
10. ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	147

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Υδρολογικός Κύκλος.....	22
Εικόνα 2.1 Κροκοϊτης (αριστερά) και Χρωμίτης (δεξιά).....	24
Εικόνα 2.2 Τομή Οφιολιθικού Συμπλέγματος	26
Εικόνα 2.3 Τρίγωνο Κατάταξης Περιδοτιτών.....	26
Εικόνα 2.4 Λατεριτίωση υπερβασικών πετρωμάτων.....	27
Εικόνα 2.5 Κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον.....	28
Εικόνα 2.6 Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου στα εδάφη.....	29
Εικόνα 2.7 Επικρατούσες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH.....	32
Εικόνα 2.8 Διάγραμμα Roubaix Χρωμίου.....	32
Εικόνα 2.9 Ανθρωπογενείς πηγές απελευθέρωσης του χρωμίου στο περιβάλλον.....	34
Εικόνα 2.10 Γεωχημική κατανομή ολικού χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης.....	36
Εικόνα 2.11 Γεωχημική κατανομή στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα των εδαφών της Ευρώπης.....	37
Εικόνα 2.12 Γεωχημική κατανομή του χρωμίου στο υπέδαφος της Ευρώπης.....	38
Εικόνα 2.13 Οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελλαδικό χώρο.....	39
Εικόνα 2.14 Περιοχές δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων αναφερόμενης μελέτης.....	39.
Εικόνα 2.15 Μέσες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ανά υδατικό διαμέρισμα	40
Εικόνα 3.1 Περιοχές Έρευνας.....	43
Εικόνα 3.2 Γεωμορφολογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου.....	45
Εικόνα 3.3 Γεωμορφολογικός Χάρτης ευρύτερης περιοχής του Κόλπου των Αλκυονίδων με το Ακρωτήριο του Σχίνου (αριστερά).....	45
Εικόνα 3.4 Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου.....	48
Εικόνα 3.5 Γεωλογικός Χάρτης Σχίνου.....	50

Εικόνα 3.6	Επιφανειακή εξαλλοίωση δουνιτών με ανάπτυξη κρούστας οξειδίων σιδήρου.....	51
Εικόνα 3.7	Κατάταξη σπινελίων Γερανείων.....	52
Εικόνα 3.8	Θέσεις Βροχόμετρων στη Λεκάνη Λουτρακίου.....	52
Εικόνα 3.9	Ετήσιο ύψος βροχής για τα υδρολογικά έτη 2003-2009.....	53
Εικόνα 3.10	Μηνιαία βροχόπτωση για τα υδρολογικά έτη 2007-2009.....	53
Εικόνα 3.11	Κλιματικές ζώνες του Ελληνικού Χώρου.....	54
Εικόνα 3.12	Μηνιαίες Αντλήσεις 1997-2002.....	55
Εικόνα 3.13	Μηνιαίες Αντλήσεις 2007-2009.....	55
Εικόνα 3.14	Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Σχίνου με υδροκρίτη.....	57
Εικόνα 4.1	α)Θέση δειγματοληψίας δείγματος PL1S2,β)Θέση δειγματοληψίας δειγμάτων PA1 PA4.....	59
Εικόνα 4.2	Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου με θέσεις υδροληψίας.....	62
Εικόνα 4.3	Γεωλογικός Χάρτης Σχίνου με θέσεις υδροληψίας.....	63
Εικόνα 4.4	Τοπογραφικός χάρτης με θέσεις υδροληψίας.....	63
Εικόνα 5.1	Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-χ δειγμάτων PA1-PA4.....	69
Εικόνα 5.2	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PL1S1.....	70
Εικόνα 5.3	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PL1S1.....	70
Εικόνα 5.4	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος RF(δουνίτης>90% φορστερίτη).....	71
Εικόνα 5.5	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PS1 (σερπεντινίτης).....	71
Εικόνα 5.6	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PS2.....	72
Εικόνα 5.7	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος RS2.....	72
Εικόνα 5.8	Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ RS3.....	73
Εικόνα 5.9	Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτινών X YS1(υδρομαγνησίτης).....	73
Εικόνα 5.10	α,β (SEM and Spectrum)Σιδηροχρωμίτες υπό εξαλλοίωση εντός μάζας σερπεντίνη (PA1).....	75

Εικόνα 5.11 γ) Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου με Mn δ) Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου με Ni (PA1).....	75
Εικόνα 5.12 Εξαλλοίωση χρωμίτη(α) σε σιδηροχρωμίτη(β) και μαγνητίτη (γ)(PA2).....	76
Εικόνα 5.13 α,β) Al-πλούσιοι χρωμίτες, γ)Εξαλλοιωμένος κόκκος κλινοπυροξένου με χρώμιο(PA3).....	77
Εικόνα 5.14 Εξαλλοιωμένος σιδηροχρωμίτης εντός σερπεντίνη (PA4).....	77
Εικόνα 5.15 Al-πλούσιος χρωμίτης εντός σερπεντίνη (PL1S1).....	78
Εικόνα 5.16 Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου και νικελίου(PL1S1).....	78
Εικόνα 5.17 Σερπεντίνης με χρώμιο (PL1S1).....	78
Εικόνα 5.18 Κόκκοι σερπεντίνη, χρωμίτη, αραγωνίτη και οξειδίων υδροξειδίων του σιδήρου (PL1S2).....	78
Εικόνα 5.19 Χημική χαρτογράφηση περιοχής του δείγματος PL1S2 με α)Πράσινο χρώμα-Cr, β) Έντονο ροζ χρώμα-Al.....	79
Εικόνα 5.20 (Sem micrograph_free surface) Υδρομαγνησίτης (YS1).....	79
Εικόνα 5.21 Φωτογραφίες SEM micrograph από το φίλτρο 0,45μm του δείγματος SB2(α,β), α)Κόκκος σερπεντίνη, β) Μεγέθυνση στην περιοχή με χρώμιο της εικόνας α, γ)Sem and spectrum του λευκού κόκκου της εικόνας β.	80
Εικόνα 5.22 Φωτογραφίες SEM micrograph από το φίλτρο 0,45μm του δείγματος SB2(α,β,γ),α)Κόκκος κλινοπυροξένου,β) Sem and spectrum του κόκκου της εικόνας α,γ)Φωτογραφία SEM micrograph υδρομαγνησίτη.....	80
Εικόνα 5.23 Διάγραμμα Cr ₂ O ₃ -MnO , όπου κόκκινα τετραγωνάκια είναι τα λεπτόκοκκα χαλαρά υλικά και όπου μπλε ρόμβοι τα πετρώματα.....	81
Εικόνα 5.24 Διάγραμμα Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	81
Εικόνα 5.25 Διάγραμμα Cr ₂ O ₃ -NiO.....	82
Εικόνα 5.26 Διάγραμμα Cr ₂ O ₃ -MgO.....	82
Εικόνα 5.27 Διάγραμμα MnO-Fe ₃ O ₄	82
Εικόνα 5.28 Διάγραμμα NiO-Fe ₃ O ₄	83
Εικόνα 5.29 Διάγραμμα MnO- NiO.....	83
Εικόνα 6.1 Θηκόγραμμα θερμοκρασίας υπόγειων (gw) και επιφανειακών υδάτων(sw).....	85

Εικόνα 6.2 Ραβδόγραμμα pH.	86
Εικόνα 6.3 Θηκόγραμμα pH υπόγειων (gw) και επιφανειακών υδάτων(sw).....	87
Εικόνα 6.4 Ραβδόγραμμα PCO ₂	88
Εικόνα 6.5 Διάγραμμα logPCO ₂	89
Εικόνα 6.6 Θηκόγραμμα logPCO ₂	89
Εικόνα 6.7 Κατανομή των ανθρακικών ριζών σε σχέση με το pH.....	90
Εικόνα 6.8 Ραβδόγραμμα HCO ₃	90
Εικόνα 6.9 Θηκόγραμμα HCO ₃	91
Εικόνα 6.10 Ραβδόγραμμα Ολικής Σκληρότητας.....	92
Εικόνα 6.11 Θηκόγραμμα Ολικής Σκληρότητας.....	92
Εικόνα 6.12 Ραβδόγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	93
Εικόνα 6.13 Θηκόγραμμα E.C.....	93
Εικόνα 6.14 Ραβδόγραμμα T.D.S.....	95
Εικόνα 6.15 Θηκόγραμμα T.D.S.....	95
Εικόνα 6.16 Ραβδόγραμμα Mg.....	96
Εικόνα 6.17: Θηκόγραμμα Mg.....	96
Εικόνα 6.18 Ραβδόγραμμα Ca.....	97
Εικόνα 6.19 Θηκόγραμμα Ca.....	98
Εικόνα 6.20 Ραβδόγραμμα Na.....	98
Εικόνα 6.21 Θηκόγραμμα Na.....	99
Εικόνα 6.22 Ραβδόγραμμα K.....	99
Εικόνα 6.23 Θηκόγραμμα K.....	100
Εικόνα 6.24 Ραβδόγραμμα Cl.....	101
Εικόνα 6.25 Θηκόγραμμα Cl.....	101
Εικόνα 6.26 Ραβδόγραμμα SO ₄	102
Εικόνα 6.27 Θηκόγραμμα SO ₄	102
Εικόνα 6.28 Ραβδόγραμμα NO ₃	103
Εικόνα 6.29 Θηκόγραμμα NO ₃	104

Εικόνα 6.30 Ραβδόγραμμα Si.....	105
Εικόνα 6.31 Θηκόγραμμα Si.....	105
Εικόνα 6.33 Ραβδόγραμμα Cr(VI).....	106
Εικόνα 6.34 Θηκόγραμμα Cr(VI).....	107
Εικόνα 6.35 Διάγραμμα Pourbaix Fe.....	108
Εικόνα 6.36 Ραβδόγραμμα Fe.....	108
Εικόνα 6.37 Θηκόγραμμα Fe.....	109
Εικόνα 6.38 Ραβδόγραμμα Cu.....	109
Εικόνα 6.39 Διάγραμμα Pourbaix Mn.....	110
Εικόνα 6.40 Ραβδόγραμμα Mn.....	110
Εικόνα 6.41 Ραβδόγραμμα Ni.....	111
Εικόνα 6.42 Ραβδόγραμμα V.....	112
Εικόνα 6.43 Ραβδόγραμμα As.....	112
Εικόνα 6.44 Ραβδόγραμμα Pb.....	113
Εικόνα 6.45 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα Cr(VI) μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).....	114
Εικόνα 6.46 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα Na μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).....	114
Εικόνα 6.47 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα NO ₃ μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).....	115
Εικόνα 6.48 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα NO ₃ μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου (κόκκινο).....	115
Εικόνα 6.49 Συγκριτικό Θηκόγραμμα NO ₃ υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).....	115
Εικόνα 6.50 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cr(VI) υγρής(αριστερά) και ξηρής περιόδου(δεξιά).....	116
Εικόνα 6.51 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cr _{tot} υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).....	116
Εικόνα 6.52 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Na υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).....	116

Εικόνα 6.53 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cl υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).....	117
Εικόνα 6.54 Συγκριτικό Θηκόγραμμα SO ₄ υγρής και ξηρής περιόδου.....	117
Εικόνα 6.55 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Fe υγρής και ξηρής περιόδου	117
Εικόνα 6.56 Διάγραμμα Piper.....	118
Εικόνα 6.57 Διάγραμμα Piper των υδατικών δειγμάτων.....	119
Εικόνα 6.58 Διάγραμμα Durog των υδατικών δειγμάτων.....	120
Εικόνα 6.59 Διάγραμμα Schoeller των υδατικών δειγμάτων.....	121
Εικόνα 6.60 Διάγραμμα Wilcox των υδατικών δειγμάτων.....	122
Εικόνα 6.61 Τριγωνικό διάγραμμα Mg-HCO ₃ -Si των υπόγειων υδάτων.....	123
Εικόνα 6.62 Τριγωνικό διάγραμμα Mg-Ca-Na των υπόγειων υδάτων.....	124
Εικόνα 6.63 Διάγραμμα Mg-Ca.....	127
Εικόνα 6.64 Διάγραμμα Mg-HCO ₃	127
Εικόνα 6.65 Διάγραμμα Mg-Si.....	128
Εικόνα 6.66 Διάγραμμα LogPCO ₂ Si.....	128
Εικόνα 6.67 Διάγραμμα Na-Cl.....	129
Εικόνα 6.68 Διάγραμμα Cr(VI)-Si.....	129
Εικόνα 6.69 Διάγραμμα Cr(VI)-Mg.....	129
Εικόνα 6.70 Διάγραμμα Cr(VI)-NO ₃	130
Εικόνα 6.71 Διάγραμμα K-Na για την ομάδα LB.....	130
Εικόνα 6.72 Διάγραμμα K-Ca για την ομάδα LB.....	130
Εικόνα 6.73 Διάγραμμα Na-Ca για την ομάδα LB.....	131
Εικόνα 6.74 Διάγραμμα Cr(VI)-Ca για την ομάδα LB.....	131
Εικόνα 6.75 Διάγραμμα Cr(VI)-K για την ομάδα LB.....	131
Εικόνα 6.76 Διάγραμμα Cr(VI)-Na για την ομάδα LB.....	132
Εικόνα 6.77 Διάγραμμα Na-Si για την ομάδα LB.....	132
Εικόνα 6.78 Διάγραμμα Ca-Si για την ομάδα LB.....	132
Εικόνα 6.79 Διάγραμμα K-Si για την ομάδα LB.....	133

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Υδρολογικό Ισοζύγιο Λεκάνης Λουτρακίου.....	54
Πίνακας 4.1: Καταγραφή Στερέων Δειγμάτων	58
Πίνακας 4.2: Καταγραφή Σημείων υδροληψίας.....	60
Πίνακας 6.1: Ταξινόμηση υδάτων ως προς την Ολική Σκληρότητα.....	94
Πίνακας 6.2 Ιοντικοί Λόγοι σε mg/L.....	125

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ένα σύνολο ατόμων χωρίς την βοήθεια των οποίων δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αν. Καθηγήτρια Κα Αριάδνη Αργυράκη του τομέα Γεωχημείας & Οικονομικής Γεωλογίας, η οποία πάντα πρόθυμη να συζητήσουμε οποιαδήποτε απορία μου , πραγματικά με βοήθησε και με στήριξε σε κάθε μου βήμα από την αρχή έως το τέλος αυτού του εγχειρήματος. Ευχαριστώ πάρα πολύ τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Εμμανουήλ Δασενάκη για τις ουσιαστικές και πολύτιμες συμβουλές του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το μέλος ΕΔΙΠ Στράτο Κελεπερτζή του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας για την άψογη συνεργασία μας τόσο κατά την δειγματοληψία όσο και για τις χρήσιμες συμβουλές του και κυρίως για την αρχική του ιδέα να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα που πραγματικά μου κέντρισε το ενδιαφέρον. Θερμές ευχαριστίες απευθύνω σε όλους όσους με βοήθησαν στην εκπόνηση του πειραματικού μέρους της εργασίας και συγκεκριμένα στα μέλη ΕΔΙΠ του τομέα Χημείας Περιβάλλοντος Βίκη Παρασκευοπούλου, Φωτεινή Μπότσου και Σωτήρη Καραβόλτσο. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τον Επίκουρο Καθηγητή Ιωάννη Μήτση για τις πολύτιμες συμβουλές του σχετικά με την πετρολογία και ορυκτολογία. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το μέλος ΕΔΙΠ Εμμανουήλ Σκούρτσο του τομέα Τεκτονικής Γεωλογίας για την παροχή χρήσιμου υλικού για την περιοχή μελέτης καθώς και σε όσους βοήθησαν στις ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις και συγκεκριμένα τον Αν. Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλειολόγων και το μέλος Ι.Δ.Α.Χ. Πέτρο Σχοινά της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της Δ.Ε.Υ.Α. Λουτρακίου και ιδιαίτερα στον διευθυντή Κ. Μαστραντωνάκη καθώς επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Γιάννη Λυγκούδη του συλλόγου πυροπροστασίας του Λουτρακίου για την χρήσιμη βοήθειά του κατά τη δειγματοληψία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί το σημαντικότερο φυσικό αγαθό καθώς είναι απαραίτητο συστατικό για την δημιουργία και την επιβίωση της ζωής στον πλανήτη μας. Η κύρια πηγή γλυκού νερού είναι οι υπόγειοι ταμιευτήρες που καλύπτουν περίπου το 90% της συνολικής ποσότητας, ακολουθούν οι λίμνες, τα ποτάμια και οι υγρότοποι. Ο όγκος του γλυκού νερού της γης είναι σταθερός κι ανακυκλώνεται μέσω του υδρολογικού κύκλου (εικ.1.1) κατά την αλληλεπίδραση των συστημάτων της λιθόσφαιρας, υδρόσφαιρας και ατμόσφαιρας.



Εικόνα 1.1 Υδρολογικός Κύκλος[1].

Σήμερα όμως, η συνεχής αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού που αναμένεται να φτάσει τα 9,6 δισεκατομμύρια μέχρι το 2050 σε συνδυασμό με την έλλειψη ορθής διαχείρισης των παγκόσμιων υδάτινων αποθεμάτων αποτελεί μία πρόκληση για την ανθρωπότητα. Η λειψυδρία σύμφωνα με πολλές έρευνες θα αποτελέσει ένα από τα βασικά προβλήματα του 21^{ου} αιώνα. Ήδη στις μέρες μας, περίπου το ένα πέμπτο του πληθυσμού της γης (1,2 δισεκατομμύρια άνθρωποι) κατοικεί σε περιοχές όπου υπάρχει μεγάλη έλλειψη νερού. Σύμφωνα με το επικρατές σενάριο για την κλιματική αλλαγή μέχρι το 2030 ο μισός πληθυσμός της γης θα κατοικεί σε περιοχές όπου θα επικρατεί πολύ μεγάλη λειψυδρία καθώς επίσης 24-200 εκατομμύρια άνθρωποι θα αναγκαστούν να εγκαταλείψουν περιοχές με ξηρό-ημιξηρό κλίμα. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τα επικρατέστερα κλιματικά μοντέλα για τον 21^ο αιώνα

- Τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα είναι πολύ πιθανό ότι θα αυξηθούν στα υψηλά γεωγραφικά πλάτη και σε κάποια μέρη των τροπικών περιοχών ενώ θα μειωθούν στις υποτροπικές περιοχές και στα χαμηλά-μεσαία γεωγραφικά πλάτη.
- Περιοχές του πλανήτη με ξηρό-ημιξηρο κλίμα (Μεσογειακές Χώρες, Δυτικές Η.Π.Α., Νότιος Αφρική και Βορειοανατολική Βραζιλία) πρόκειται να υποστούν μεγάλη μείωση των υδάτινων πόρων τους.

- Η αύξηση της έντασης των βροχοπτώσεων στα υψηλά γεωγραφικά πλάτη και η ταυτόχρονη μείωση στα χαμηλά-μεσαία γεωγραφικά πλάτη θα οδηγήσει σε ακραία καιρικά φαινόμενα όπως πλημμύρες και ξηρασία.

Τα ακραία αυτά καιρικά φαινόμενα πρόκειται να επηρεάσουν την ποιότητα των υδάτινων πόρων ενισχύοντας φαινόμενα ρύπανσης λόγω της έντονης διάβρωσης ιζημάτων και τη μεταφορά θρεπτικών συστατικών, οργανικού άνθρακα, φυτοφαρμάκων κτλ. Επίσης, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας σε παράκτιες περιοχές θα οδηγήσει σε υφαλμύριση των υπόγειων υδάτων με αποτέλεσμα την περαιτέρω υποβάθμιση των φυσικών αποθεμάτων. [2].

Όλοι οι παραπάνω λόγοι αναδεικνύουν το πόσο απαραίτητη είναι η σωστή διαχείριση των υδάτινων πόρων σε παγκόσμιο επίπεδο έτσι ώστε η ανθρωπότητα να μπορέσει να αντιμετωπίσει τις μελλοντικές προκλήσεις που θα επιφέρει η κλιματική αλλαγή. Δυστυχώς όμως σήμερα, σε πολλές περιοχές του πλανήτη μας δεν γίνεται ορθή διαχείριση των υδάτινων πόρων με αποτέλεσμα να έχουμε υποβάθμιση τόσο της ποσότητας όσο και της ποιότητας των φυσικών υδάτων. Οι κυριότερες πιέσεις που επιβαρύνουν τα υπόγεια υδάτινα συστήματα είναι η υπεράντληση σε παράκτιες περιοχές που οδηγούν σε φαινόμενα υφαλμύρισης, η νιτρορύπανση που μπορεί να προέρχεται είτε από αγροτικές δραστηριότητες (λιπάσματα) είτε από αστικά απόβλητα, η ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα (απόβλητα μεταλλείων, οργανικές ενώσεις κτλ).

Στο πλαίσιο αυτό της προστασίας των υδάτινων πόρων, η παρούσα εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη της προέλευσης και παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια κι επιφανειακά ύδατα της ευρύτερης περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΡΩΜΙΟ

2.1 Ιστορική Αναδρομή Χρωμίου

Το χρώμιο στην ορυκτή του μορφή περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1766 από τον Γερμανό ορυκτολόγο Johann Gottlob Lehmann, ο οποίος ανακάλυψε ένα κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία χρυσού Berezovsk των Ουραλίων που το ονόμασε κόκκινο μόλυβδο της Σιβηρίας και είναι γνωστό σήμερα ως το ορυκτό κροκοΐτης ($PbCrO_4$). Στη συνέχεια, το 1797 ο Γάλλος χημικός Louis-Nicholas Vauquelin παρατήρησε ότι αναμιγνύοντας τον κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ παράγεται οξειδίο του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο μετά από θέρμανση σε φούρνο με άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του μεταλλικού χρωμίου. Ο ίδιος λίγο αργότερα ανακάλυψε ότι το πράσινο χρώμα των σμαραγδιών οφείλεται στην παρουσία του χρωμίου. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους καλύπτουν σχεδόν όλο το ορατό φάσμα από το ιώδες (άλατα του $Cr(III)$) έως και το βαθύ κόκκινο (ενώσεις του $Cr(VI)$). Οι Fourcroy και Abbe Rene-Just Haüy εμπνευσμένοι από την ποικιλία των χρωμάτων των ενώσεων του εισηγήθηκαν το όνομα του χρωμίου από την ελληνική λέξη «χρώμα». Τέλος, το 1798 ανακαλύφθηκε το ορυκτό χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) από τους Γερμανούς χημικούς Louwitz και Klaproth [3].



Εικόνα 2.1 Κροκοΐτης (αριστερά) και Χρωμίτης (δεξιά)[4].

2.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα σκληρό αργυρότεφρο μέταλλο που ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και συγκεκριμένα στην 6^η ομάδα και την 4^η περίοδο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό $Z=24$, ατομική μάζα $A_r=51,996$ και πυκνότητα $d=7,1g/cm^3$ [5]. Είναι σχετικά εύθραυστο μέταλλο και έχει σημείο τήξης $1.900^{\circ}C$ και σημείο βρασμού $2.642^{\circ}C$. Είναι αρκετά δραστικό μέταλλο, αν και δεν αντιδρά με το νερό, αντιδρά με τα περισσότερα οξέα. Συγκεκριμένα τα χρωμικά άλατα των μετάλλων είναι δυσδιάλυτα στο νερό με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου όπως επίσης και του μαγνησίου και ασβεστίου [6]. Επίσης αξιοσημείωτες είναι οι μαγνητικές του ιδιότητες καθώς είναι το μόνο στερεό στοιχείο που είναι αντισιδερομαγνητικό σε θερμοκρασία δωματίου ενώ σε θερμοκρασία άνω των $38^{\circ}C$ μετατρέπεται σε παραμαγνητικό [7]. Ένα άλλο μοναδικό χαρακτηριστικό του χρωμίου είναι ότι όταν έρχεται σε επαφή με το ελεύθερο οξυγόνο, δημιουργείται στην επιφάνεια του ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) που εμποδίζει την περαιτέρω οξειδωση στο εσωτερικό σε αντίθεση με τον σίδηρο. Το επιφανειακό αυτό στρώμα μπορεί να ενισχυθεί με την επαφή του μετάλλου με οξέα όπως το νιτρικό οξύ ενώ μπορεί να αποδυναμωθεί με την επαφή του με αναγωγικές ουσίες.

2.3 Χημικές Ενώσεις Χρωμίου

Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, ο αριθμός οξειδωσης του μπορεί να κυμαίνεται από -2 έως και +6. Οι πιο συνηθισμένες χημικές ενώσεις του χρωμίου είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) που είναι ισχυρά αναγωγικές και ασταθείς παρουσία οξυγόνου, του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) που είναι οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου στη φύση και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) που είναι τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) και διχρωμικά ιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) που είναι σταθερές ενώσεις αλλά ισχυρά οξειδωτικές. Το Cr(VI), ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικά ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ. Fe(II), SO_2 , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). [6].

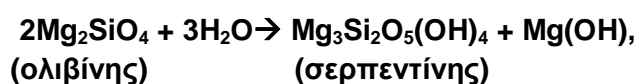
Επίσης, τα ισότοπα χρωμίου έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της ρύπανσης υπόγειων νερών από Cr(VI)[8]. Επίσης, πολλά από τα ισότοπα του χρωμίου χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές όπως το ^{50}Cr που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ραδιοϊσότοπου ^{51}Cr που χρησιμοποιείται στην μέτρηση του όγκου του αίματος καθώς και για την διάσωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων[9].

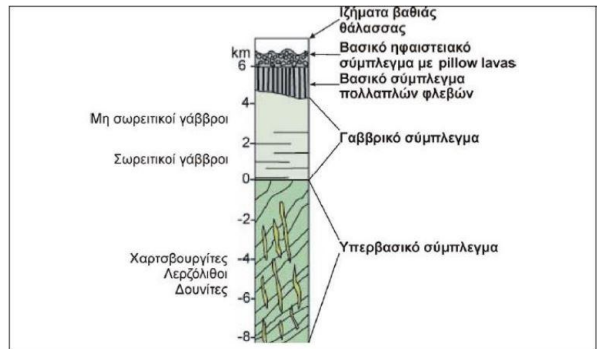
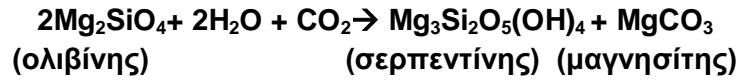
2.4 Χρώμιο στο Περιβάλλον

2.4.1 Ορυκτολογία Χρωμίου

Το χρώμιο είναι το 21ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση 100-180 mg/kg[10]. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι υψηλές σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα με μέσες συγκεντρώσεις 200 και 2400 mg/kg αντίστοιχα ενώ σε γρανιτικά πετρώματα η μέση συγκέντρωση είναι περίπου 10 mg/kg[11].

Ως υπερβασικά χαρακτηρίζονται τα πυριγενή πετρώματα στα οποία το ποσοστό του SiO_2 είναι μικρότερο από 45% και αποτελούν τα κατώτερα μέλη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων (εικόνα 2.2 & 2.3). Τα κύρια ορυκτά που συναντώνται σε αυτά τα πετρώματα είναι ο ολιβίνης (φορστερίτης (Mg_2SiO_4)-φαυαλίτης (Fe_2SiO_4)), πυρόξενοι (ενστατίτης (MgSiO_3)-διοψίδιος ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)), αμφίβολοι (τρεμολίτης ($\text{Ca}_2(\text{Mg}_{5.0-4.5}\text{Fe}^{2+}_{0.0-0.5})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)) και άλλα μαφικά ορυκτά όπως βιοτίτης ($(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$)), ο γρανάτης και ο σπινέλλιος. Τα πετρώματα που αποτελούνται κυρίως από ολιβίνη, πυροξένους και αμφιβόλους ονομάζονται περιδοτίτες και είναι ολομελανοκρατικά. Οι περιδοτίτες διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, σε δουνίτες όταν ολιβίνης καταλαμβάνει ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, σε χαρτζβουργίτες όταν τα κύρια ορυκτά είναι ολιβίνης και ορθοπυρόξενος και σε λερζόλιθους όταν τα κύρια ορυκτά είναι ολιβίνης, ορθοπυρόξενος και κλινοπυρόξενος[64]. Κατά την σερπεντινίωση των περιδοτιτών σχηματίζονται ορυκτά της ομάδας των σερπεντινών (χρυσοτίλης, αντιγορίτης, λιζαρδίτης κτλ.) με αποτέλεσμα οι περιδοτίτες να μεταπίπτουν σε σερπεντινωμένους περιδοτίτες και τελικά σε σερπεντινίτες. Η διαδικασία της σερπεντινίωσης αρχίζει ήδη από την γένεση του οφιολιθικού συμπλέγματος στις μεσοωκεάνιες ράχες υπό την επίδραση του θερμού θαλασσινού νερού και μπορεί να συνεχίζεται και μετά την επώθηση του οφιολιθικού συμπλέγματος μέσω της κυκλοφορίας των υδροθερμικών ρευστών μέσω ρηγμάτων και διακλάσεων[65]. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σερπεντινίωση είναι οι παρακάτω:



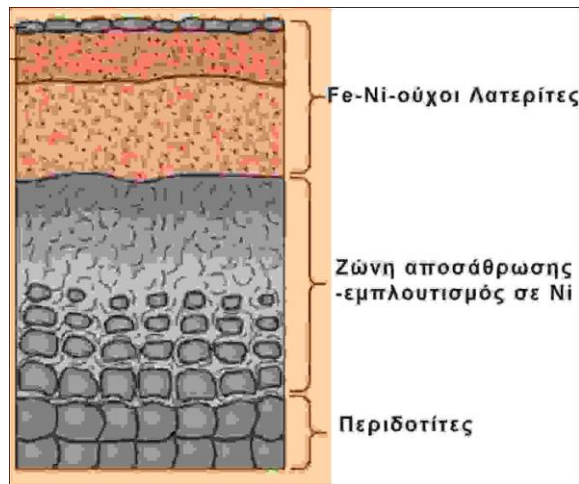


Εικόνα 2.2 Τομή Οφιολιθικού Συμπλέγματος [64].



Εικόνα 2.3 Τρίγωνο Κατάταξης Περιδοτιτών [66].

Μια άλλη κατηγορία πετρωμάτων που προέρχονται από την χημική αποσάθρωση (λατεριτίωση) των υπερβασικών πετρωμάτων είναι τα Fe-Ni-ούχα πετρώματα που είναι γνωστά με την ονομασία λατερίτες. Η λατεριτίωση των υπερβασικών πετρωμάτων πραγματοποιείται σε συνθήκες τροπικού κλίματος και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή σιδηρομεταλλευμάτων πλούσιων σε Ni (εικόνα 2.4). Οι Fe-Ni λατερίτες μπορεί να περιέχουν ορυκτά όπως οξειδία π.χ. αιματίτης, γκαϊπίτης, μαγνητίτης, χρωμίτης κι άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά όπως νικελιούχος χλωρίτης, τάλκης, μοντμοριλλονίτης και σερπεντίνης. Οι λατερίτες μέσω της αποσάθρωσης και της διάβρωσης μπορούν εύκολα να αποτεθούν σε θαλάσσια περιβάλλοντα δίνοντας αλλόχθονα κοιτάσματα όπως π.χ. πάνω σε καρστικοποιημένους ασβεστολίθους [67].



Εικόνα 2.4 Λατεριτίωση υπερβασικών πετρωμάτων.

Οι φυσικές πηγές του χρωμίου είναι κυρίως τα ορυκτά που συνδέονται με τη γένεση οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία κατά την αποσάθρωση τους απελευθερώνουν το στοιχειακό χρώμιο στο περιβάλλον. Τα ορυκτά αυτά είναι οι σπινέλλιοι (υποομάδα οξειδίων), οι πυροξένοι (ινοπυριτικά ορυκτά), και οι σερπεντίνες (φυλλοπυριτικά ορυκτά) στα οποία το χρώμιο βρίσκεται στην τρισθενή του μορφή με κυριότερο ορυκτό των χρωμίτη $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο βρίσκεται ως $\text{Cr}(\text{VI})$ από τα οποία γνωστότερο είναι ο κροκοίτης PbCrO_4 . Η ομάδα των σπινέλλιων περιγράφεται από τον γενικό χημικό τύπο $\text{R}_1^{2+}\text{O}(\text{R}_2^{3+})_2\text{O}_3$ με κύρια ορυκτά τον σπινέλλιο (MgAl_2O_4), τον μαγνητίτη (Fe_3O_4) και τον χρωμίτη (FeCr_2O_4). Οι χρωμιούχοι σπινέλλιοι διακρίνονται στους σιδηροχρωμίτες (FeCr_2O_4), τους μαγνησιοχρωμίτες (MgCr_2O_4) και πικωτίτες $(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$. Η ομάδα των πυροξένων περιγράφεται από τον γενικό χημικό τύπο $\text{R}_1\text{R}_2(\text{R}_3)_2\text{O}_6$, όπου:

R1: Na, Ca, Mn, Fe, Mg, Li,

R2: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , και

R3: Si^{4+} , Al^{3+} .

Ανάλογα με το στοιχείο που κυριαρχεί στη θέση R1 διακρίνονται σε Fe/Mg-ούχους πυροξένους με ακραία μέλη τους ενστατίτη (MgSiO_3) και φεροσιλίτη (FeSiO_3), σε Ca-ούχους πυροξένους στους οποίους το ασβέστιο καταλαμβάνει $>2/3$ της χημικής σύστασης με κύρια μέλη τους διοσιδίος ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$), αυγίτης κι ενδεμβεργίτης ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$) και σε Na-ούχους πυροξένους με κύρια μέλη τους ιαδεΐτη ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) και αιγιρίνη.

Η ομάδα των σερπεντινών περιγράφεται από τον γενικό χημικό τύπο $\text{R}_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ με τον πιο συνήθη χημικό τύπο να είναι $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ με κύρια ορυκτά τον λιζαρδίτη, τον χρυσοσίλη και τον αντιγορίτη, όπου:

R: Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni, Al, Zn ή Mn^{2+} .

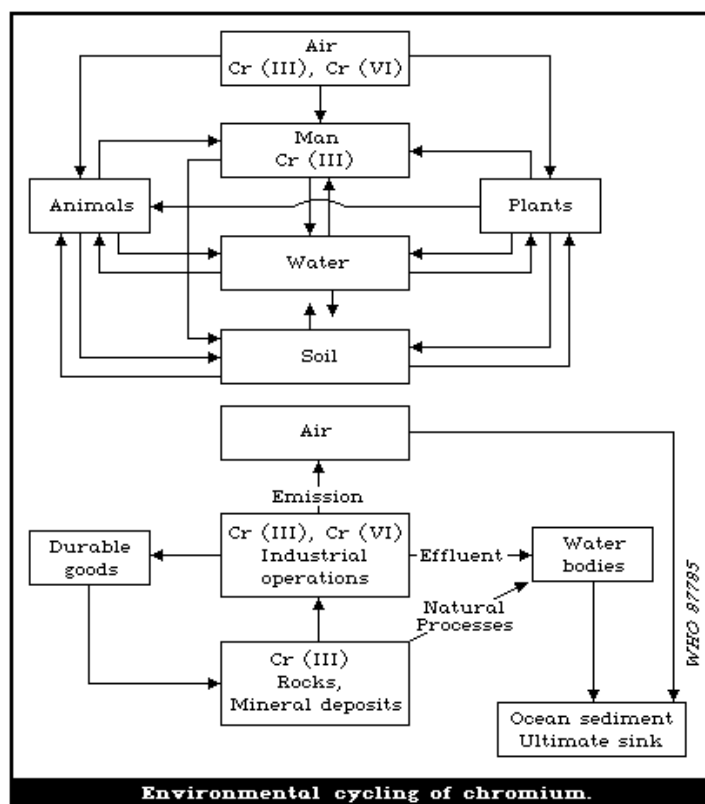
Επίσης, ορυκτά της ομάδας των χλωριτών με γενικό χημικό τύπο $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_{12}(\text{Si}_8 \cdot x\text{R}_x^{+3})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ μπορεί να είναι χρωμιούχα, όπου:

R^{2+} : Mg, Fe^{2+} , Mn, Ni, Zn

R^{3+} : Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} με $x=1-3$.

Άλλα ορυκτά τα οποία θα μπορούσαν να απελευθερώσουν χρώμιο στο περιβάλλον είναι αργιλικά ορυκτά στα οποία το χρώμιο έχει πιθανώς προσροφηθεί όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο αλλουσίτης και οξειδία του σιδήρου όπως ο αιματίτης, γκαϊπίτης

κτλ. Τέλος, υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) απελευθερώνονται στο περιβάλλον από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενη παράγραφο. Η γενική κυκλοφορία του χρωμίου στο περιβάλλον απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα της εικόνας 2.5.

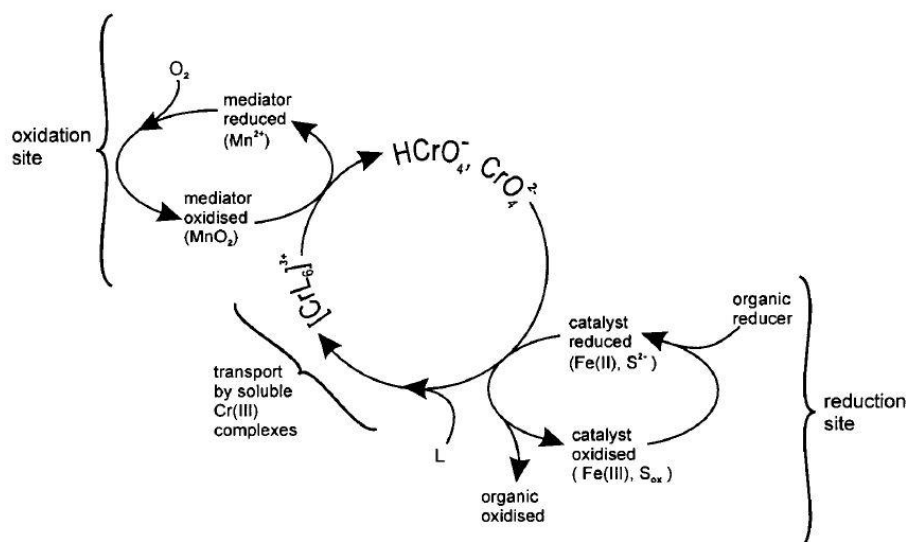


Εικόνα 2.5 Κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον [12].

2.4.2 Χρώμιο στο Έδαφος

Η κύρια πηγή του χρωμίου στα φυσικά εδάφη είναι η αποσάθρωση των χρωμιούχων ορυκτών των πετρωμάτων. Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου σε διάφορους τύπους εδαφών κυμαίνεται από 0,02 έως 58 $\mu\text{mol/g}$ [13] [14]. Άλλες πηγές χρωμίου στο έδαφος είναι τα ατμοσφαιρικά σωματίδια που μπορεί να εκπλένονται με το νερό της βροχής καθώς και τα βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στο έδαφος το χρώμιο βρίσκεται στην πλειονότητα στην τρισθενή μορφή ως $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ που είναι δυσδιάλυτο ή ως ιόντα τρισθενούς χρωμίου $\text{Cr}(\text{III})$ που είναι προσροφημένα σε συστατικά του εδάφους, εμποδίζοντας την περαιτέρω κυκλοφορία του στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψή του από τους φυτικούς οργανισμούς. Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από το pH. Συγκεκριμένα, σε όξινα εδάφη με $\text{pH} < 4$ η κυρίαρχη χημική ένωση του χρωμίου είναι $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ενώ σε $\text{pH} > 5,5$ κυριαρχούν τα προϊόντα της υδρόλυσης $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$ τα οποία επίσης προσροφούνται εύκολα από αργιλικά ορυκτά [15]. Η προσρόφηση αυξάνεται όσο το pH αυξάνεται εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών. Τα ιόντα $\text{Cr}(\text{III})$ που είναι προσροφημένα στα χουμικά οξέα είναι χημικά πολύ σταθερά σ'ένα εύρος pH 2,7-4,5 ενώ σε πιο αλκαλικά pH 7-10 η επιφανειακή επικάλυψη του $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ ανταγωνίζεται έντονα την συμπλοκοποίηση. Στα ουδέτερα-αλκαλικά εδάφη το $\text{Cr}(\text{VI})$ συναντάται κυρίως στη ευδιάλυτη μορφή π.χ. Na_2CrO_4 αλλά και σε πιο δυσδιάλυτες μορφές όπως CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 ενώ στα πιο όξινα εδάφη $\text{pH} < 6$, η κυρίαρχη μορφή του είναι HCrO_4^- [16]. Τα HCrO_4^- και CrO_4^{2-} ιόντα είναι οι πιο ευκίνητες μορφές του $\text{Cr}(\text{VI})$.

στο έδαφος και μπορούν εύκολα να προσληφθούν από τους φυτικούς οργανισμούς καθώς επίσης να ρυπάνουν τους υποκείμενους υδροφόρους ορίζοντες. Το CrO_4^{2-} μπορεί να προσροφηθεί από οξείδια του σιδήρου όπως ο γκαϊπίτης $\text{FeO}(\text{OH})$ και άλλα κolloειδή με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Τέλος, μέρος του $\text{Cr}(\text{VI})$ στο έδαφος υφίσταται αναγωγή είτε κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είτε κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους ή από την παρουσία συστατικών του εδάφους όπως Fe^{2+} και S^{2-} και μετατρέπεται σε τρισθενές χρώμιο(εικ. 2.6).



Εικόνα 2.6 Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου στα εδάφη[16].

2.4.3 Χρώμιο στην Ατμόσφαιρα

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (60-70%) αλλά και από φυσικές πηγές (30-40%) [17]. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές είναι οι μεταλλευτικές και χημικές βιομηχανίες (χρωμάτων, ηλεκτρόλυσης, παραγωγής τσιμέντου, χάλυβα κτλ.) ενώ στις φυσικές πηγές ανήκουν οι εκπομπές από ηφαιστειακή δραστηριότητα καθώς και σωματίδια που προέρχονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου ($5-13 \mu\text{g}/\text{m}^3$) έχουν ανιχνευθεί στον νότιο πόλο ενώ η μέση συγκέντρωση του κυμαίνεται από $1 \text{ng}/\text{m}^3$ στις αγροτικές περιοχές έως και $10 \text{ng}/\text{m}^3$ σε αστικές περιοχές [18]. Όπως και στα άλλα περιβάλλοντα έτσι και στην ατμόσφαιρα το χρώμιο συναντάται και ως $\text{Cr}(\text{III})$ και ως $\text{Cr}(\text{VI})$. Σε γενικές γραμμές η ατμοσφαιρική χημεία του χρωμίου δεν διαφέρει από την υδατική χημεία σχετικά με τους παράγοντες που καθορίζουν την κατανομή των μορφών του. Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα φυσικά ύδατα είναι το πιο όξινο $\text{pH} \sim 1$ των αεροζόλ. Σε χαμηλές τιμές pH , οι κυρίαρχες μορφές του $\text{Cr}(\text{III})$ είναι $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ και CrOH^{2+} ενώ του $\text{Cr}(\text{VI})$ είναι HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, οι οποίες συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα αεροζόλ. Η οξειδωση του $\text{Cr}(\text{III})$ που κατά κύριο λόγο απελευθερώνεται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες οξειδώνεται σε $\text{Cr}(\text{VI})$ στην επιφάνεια των αεροζόλ. Στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια με υψηλότερο pH , το χρώμιο καθιζάνει ως $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ καθώς επίσης υπό την παρουσία ενώσεων του σιδήρου είναι δυνατόν να σχηματίζονται υδροξείδια όπως $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_3$.

2.4.4 Χημική Σύσταση Φυσικών Υδάτων

Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων καθορίζεται τόσο από τις γεωχημικές και βιοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο υπόγειο νερό και τα περιβάλλοντα πετρώματα και εδάφη (αντιδράσεις διάλυσης, ιοντοανταλλαγής

,ρόφησης, κτλ.),όσο και από την επίδραση ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (φυτοφάρμακα, υπεραντλήσεις κ.ά.).

Η χημική σύσταση του υπογείου νερού διαμορφώνεται καθώς το μετεωρικό νερό που εισέρχεται στο υπέδαφος ,κινείται εντός της ακόρεστης ζώνης και αλλάζει χημική σύσταση εξαιτίας της προσθήκης οργανικού υλικού και διαλυτών αλάτων.Κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα το νερό είναι απομονωμένο από την ατμόσφαιρα και γι'αυτό το λόγο καθώς παραμένει εντός του υδροφορέα το οξυγόνο καταναλώνεται από την οξειδωση του διαλυτού οργανικού άνθρακα με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής.Οι συνθήκες που διαμορφώνονται είναι σημαντικές για το πώς θα αντιδράσει το υπόγειο νερό με τα περιβάλλοντα πετρώματα και ορυκτά και με ποια χημικά στοιχεία θα εμπλουτιστεί.Επίσης, σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι ο χρόνος παραμονής του νερού εντός του υδροφόρου ορίζοντα καθώς και η αρχική σύσταση του μετεωρικού νερού.Η χημική σύσταση του υπογείου νερού περιγράφεται από:

- Τα κύρια ιόντα (HCO_3 , Cl , SO_4 , Na , K , Ca , Mg ,),
- Τα δευτερεύοντα ιόντα (NO_3 , CO_3 , F , PO_4 , Sr , Fe , B),
- Τα ιχνοστοιχεία (Al , As , Ba , Br , Cd , Cs , Cr , Co , Au , I , Pb , Li , Mn , Ni , Ra , Se , Ag , Th , Sn , Ti , U , V , Zn),
- Τα ανόργανα συστατικά σε μη ιοντική μορφή (SiO_2),
- Και τα διαλυμένα αέρια (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4).

Συνήθως τα κύρια ιόντα συνιστούν το 90% του συνόλου των διαλυμένων στοιχείων ανεξάρτητα της προέλευσης του νερού (βρόχινο, υφάλμυρο κλπ.)[75].

Εκτός όμως από το υπόγειο νερό εξίσου σημαντικός είναι και ο ρόλος των επιφανειακών γλυκών υδάτων που ρυθμίζουν τον υδρολογικό κύκλο.Η χημική σύσταση των επιφανειακών νερών εξαρτάται από τρεις βασικούς παράγοντες [76],1)τη χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων με χαμηλά συνολικά διαλυμένα άλατα,2)την αποσάθρωση κατά την οποία η χημική διάλυση των πετρωμάτων (ορυκτών) στην λεκάνη απορροής παρέχει τα διαλυμένα συστατικά και 3)την εξάτμιση κατά τη διάρκεια της οποίας η συγκέντρωση των συνολικών διαλυμένων συστατικών αυξάνει.Σύμφωνα με το μοντέλο Gibbs τα επιφανειακά νερά των ποταμών κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες σε αυτά όπου επικρατούν οι διαδικασίες εξάτμισης και καταβύθισης και σε αυτά που επικρατούν οι διαδικασίες κατακρήμνισης [77]. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική σύσταση των επιφανειακών νερών είναι το κλίμα και το ανάγλυφο.Σε κάθε περίπτωση η ποιότητα τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδάτων πρέπει να διασφαλίζεται μέσω της ορθής τους διαχείρισης.

2.4.5 Χρώμιο στα Φυσικά Ύδατα

Το χρώμιο στα φυσικά ύδατα μπορεί να προέρχεται τόσο από φυσικές πηγές όπως είναι κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων όσο κι από ανθρωπογενείς πηγές όπως είναι τα απόβλητα της μεταλλουργίας καθώς και βιομηχανίες χρωμάτων, βυρσοδεψίας κτλ. Στο φυσικό επίπεδο, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου σε ποτάμια και λίμνες κυμαίνονται από 0,5-100nM και στα υπόγεια ύδατα από 0,4μg/L-8μg/L [19] [20][21]. Αντίθετα, σε περιοχές με ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι πολύ υψηλές όπως π.χ. στα Οινόφυτα εντοπίστηκαν στα υπόγεια ύδατα συγκεντρώσεις Cr(VI) έως και 10mg/L[22].Στα φυσικά ύδατα το χρώμιο συναντάται και στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις δηλαδή και ως Cr(III) και ως Cr(VI). Οι παράγοντες που ελέγχουν τη κατανομή των μορφών του χρωμίου είναι διαδικασίες όπως η χημική και φωτοχημική οξειδωση , αντιδράσεις καταβύθισης και διάλυσης καθώς και αντιδράσεις ρόφησης-εκρόφησης.Υπό ανοξικές-υποοξικές συνθήκες κυριαρχούν οι μορφές του Cr(III). Σε ουδέτερες τιμές pH, η αναλογία

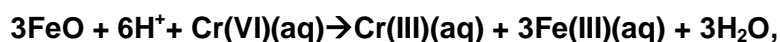
Cr(III)/Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O₂. Εκτός από το διαλελυμένο O₂ και το pH, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η συγκέντρωση των αναγωγικών και οξειδωτικών παραγόντων καθώς και η ύπαρξη υποκαταστατών για τη δημιουργία συμπλοκών. Τα ένυδρα υδροξυσύμπλοκα είναι οι κύριες μορφές του τρισθενούς χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα τα οποία έχουν την τάση να προσροφώνται στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων. Επίσης, το Cr(III) υπό την παρουσία οργανικού υλικού τείνει να δημιουργεί σύμπλοκα στα φυσικά ύδατα. Η διαδικασία της συμπλοκοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της καταβύθισης Cr(OH)_{3(aq)}. Τα υδροξυσύμπλοκα του Cr(III) οξειδώνονται ευκολότερα σε σχέση με τα οργανικά σύμπλοκα. Σε αντίθεση με το Cr(III), το Cr(VI) προσροφάται ασθενώς σε ανόργανες επιφάνειες και γι' αυτό παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα στο υδατικό περιβάλλον.

2.5 Οξειδοαναγωγή του Χρωμίου σε Υδατικό Περιβάλλον

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με υδροξειδία. Σε pH 3,8-6,3 τα κύρια υδροξυσύμπλοκα του Cr(III) που σχηματίζονται είναι το CrOH²⁺, σε pH 6,3-11,5 το Cr(OH)₃ και σε pH > 11,5 το Cr(OH)₄⁻ [23]. Ανάμεσα στους πιθανούς υποκαταστάτες OH⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ κυρίως το OH⁻ είναι αυτό που δημιουργεί σύμπλοκα με το Cr(III) (εικ. 2.7). Οι κυρίαρχες μορφές του Cr(VI) είναι τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα όπως έχει προαναφερθεί και στην παράγραφο 2.3.

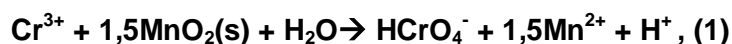
Στο παρακάτω διάγραμμα Pourbaix, Eh-pH (εικόνα 2.8) απεικονίζονται οι κυρίαρχες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. Συνεπώς, η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, οι οποίες είναι μεταβλητές.

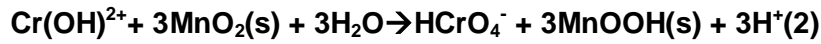
Το Cr(VI) είναι ισχυρό οξειδωτικό καθώς είναι σταθερό υπό συνθήκες υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής και αντιδρά γρήγορα με αναγωγικούς παράγοντες που βρίσκονται στο περιβάλλον. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το Cr(VI) ανάγεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα από τα ιόντα του δισθενή σιδήρου Fe²⁺ και μέσα σε λίγες ώρες έως μέρες από οξειδία του σιδήρου και πυριτικά ορυκτά σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο περιβάλλον ο Fe²⁺ μπορεί να προέρχεται είτε από την αποσάθρωση ορυκτών είτε από βιομηχανικά απόβλητα. Τα ορυκτά αυτά μπορεί να είναι είτε πυριτικά (ολιβίνης, πυρόξενοι, βιοτίτης), αργιλικά ορυκτά (χλωρίτης), οξειδία (μαγνητίτης, αιματίτης) και σουλφίδια (σιδηροπυρίτης) [24]. Η αναγωγή του Cr(VI) από τον Fe²⁺ επικρατεί σε υπόξιες έως και ανοξικές συνθήκες σε υπόγεια νερά καθώς επίσης η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του pH και της θερμοκρασίας καθώς τα υδροξυλιωμένα ιόντα Fe²⁺ αυξάνονται [25]. Επίσης το Cr(VI) ανάγεται υπό την παρουσία οργανικής ύλης και H₂S [26]. Τέλος, αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί και υπό την επίδραση μικροοργανισμών όπως ο *Bacillus* sp και η *Pseudomonas fluorescens* [27].

Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να λάβει χώρα μόνο σε παρουσία ενός άλλου ζεύγους που είναι δέκτης-δότης ηλεκτρονίων. Στα φυσικά υδατικά συστήματα τα ζεύγη αυτά είναι: H₂O/O_{2(aq)}, Mn(II)/Mn(IV), NO₂/NO₃, Fe(II)/Fe(III), S²⁻/SO₄²⁻ και CH₄/CO₂. Επίσης, το διαλυτό O₂ φαίνεται ότι προκαλεί την οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI), αλλά ο ρυθμός της οξείδωσης είναι πολύ αργός με αποτέλεσμα το Cr(III) να εμπλέκεται σε ταχύτερες αντιδράσεις (προσρόφησης, επιφανειακής επικάθισης) [28] [23]. Τα οξειδία του μαγγανίου είναι πιθανό ότι διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του Cr(III) στο υδατικό περιβάλλον. Συνήθως βρίσκονται είτε στην επιφάνεια των μαφικών ορυκτών είτε σε ρωγμές των υπερβασικών πετρωμάτων [29]. Η οξείδωση πραγματοποιείται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [30]:

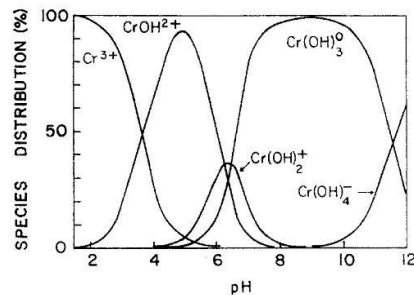




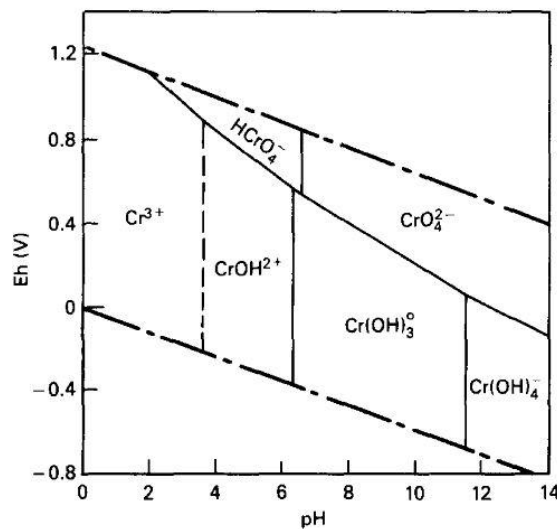
και σύμφωνα με τα τρία παρακάτω στάδια:

- 1) Προσρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του MnO₂,
- 2) Οξειδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από την παρουσία Mn⁴⁺,
- 3) Εκρόφηση των τελικών προϊόντων Cr(VI) και Mn²⁺.

Ο ρυθμός της οξειδωσης σχετίζεται με την ποσότητα και την ειδική επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου (MnOOH). Η οξειδωση του Cr(III) μέσω της αλληλεπίδρασης τους με ιόντα Mn⁴⁺ πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα στην αρχή ενώ μετά το πέρασμα 20-60 λεπτών ο ρυθμός μειώνεται σημαντικά. Η οξειδωση του Cr(III) από τα οξείδια του μαγγανίου συμβαίνει σ'ένα μεγάλο εύρος pH και συγκεντρώσεων Cr(III) [31]. Τέλος, το υπεροξείδιο του υδρογόνου H₂O₂ καθώς και υδροξείδια του Fe³⁺ δρουν ως οξειδωτικοί παράγοντες του Cr(III) [32].



Εικόνα 2.7 Επικρατούσες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH. [23]



Εικόνα 2.8 Διάγραμμα Pourbaix Χρωμίου. [23]

2.6 Μελέτες Περιπτώσεων Γεωγενούς Προέλευσης Χρωμίου σε Υπόγεια Ύδατα

Η γεωγενής προέλευση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του μεταωρικού νερού με σερπεντινωμένα υπερβασικά πετρώματα όπως αποδεικνύεται από πληθώρα μελετών [22,29,32,33,34,35]. Συγκεκριμένα, ο υδροχημικός τύπος των υπόγειων υδάτων που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) είναι οξυανθρακικός μαγνησιούχος (Mg-HCO₃⁻) και πιθανότατα

φιλοξενούνται σε ρηχούς υδροφορείς όπου επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες [32]. Ο εμπλουτισμός της υδατικής φάσης σε μαγνήσιο προέρχεται από την επίδραση του μετεωρικού νερού που εκπλένει τα Mg-ούχα ορυκτά των υπερβασικών πετρωμάτων όπως ο σερπεντίνης. Επίσης μέσω της αλληλεπίδρασης του CO₂ του μετεωρικού νερού δημιουργούνται χαρακτηριστικά δευτερογενή ορυκτά όπως ο μαγνησίτης (MgCO₃), ο υδρομαγνησίτης (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) και ο βρουσίτης (Mg(OH)₂) που συναντώνται σε περιοχές που επικρατούν υπερβασικά πετρώματα [36]. Η κινητικότητα του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από τις αντιδράσεις διάλυσης-καταβύθισης καθώς και ρόφησης-εκρόφησης στην επιφάνεια σωματιδίων του υδροφορέα [37]. Τα χαρακτηριστικά και η χημική σύσταση κάθε υδροφόρου ορίζονται ποικίλουν και γι' αυτό διαφορετικοί είναι και οι παράγοντες που ελέγχουν τις αντιδράσεις αυτές από περίπτωση σε περίπτωση. Στα υπόγεια ύδατα το χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 90-98% στην εξασθενή του μορφή σε ουδέτερες τιμές pH [22][29][32].

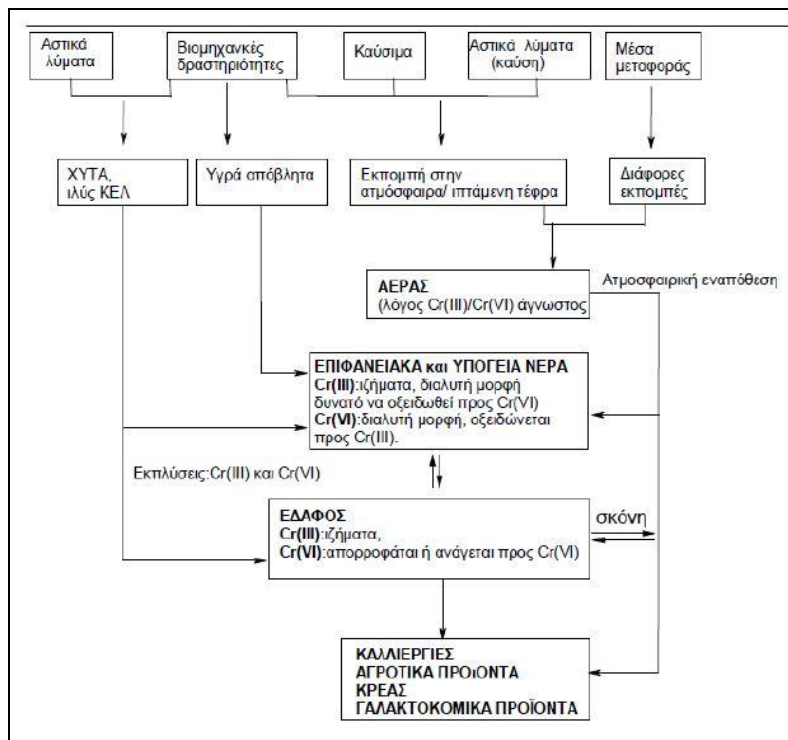
Σε γεωγενή προέλευση οφείλεται η παρουσία του Cr(VI) σε υπόγεια νερά της Κεντρικής Εύβοιας με μέση συγκέντρωση 25μg/L[33]. Υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν επίσης σε ρηχούς αλλουβιακούς υδροφορείς στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ με μέγιστη συγκέντρωση τα 32μg/L [38] καθώς και στη λεκάνη του ποταμού Ανθεμούνα ανατολικά του Θερμαϊκού κόλπου με μέγιστη συγκέντρωση τα 70μg/L.[29]. Επιπροσθέτως, συγκεντρώσεις 5-73μg/L εντοπίστηκαν στα υπόγεια ύδατα της επαρχίας La Spezia της Ιταλίας όπου κυριαρχούν σερπεντινωμένα υπερβασικά πετρώματα [28]. Η γεωγενής προέλευση σχετίζεται με το Cr(III), το οποίο περιέχεται στα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά των υπερβασικών πετρωμάτων. Οι παράγοντες που οδηγούν όμως στην οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) σχεδόν σε ποσοστό 90-98% στα υπόγεια ύδατα είναι υπό διερεύνηση. Σύμφωνα με την ευρύτερη βιβλιογραφία τον κυρίαρχο ρόλο στην οξείδωση διαδραματίζουν τα ιόντα Mn⁴⁺ δηλαδή η ύπαρξη MnO₂. Παρολαυτά εξίσου σημαντικοί παράγοντες για την διαδικασία της οξείδωσης είναι η παρουσία του διαλελυμένου οξυγόνου σε συνδυασμό με τον χρόνο παραμονής του νερού στον υδροφορέα καθώς και πιθανότατα η νιτρορύπανση καθώς έχει παρατηρηθεί θετική συσχέτιση των νιτρικών (NO₃⁻) με το Cr(VI) [38] [39] [40].

2.7 Ανθρωπογενής Προέλευση Χρωμίου στο Περιβάλλον

Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου που ανιχνεύονται στα φυσικά ύδατα, το έδαφος και την ατμόσφαιρα συνήθως οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία σε ποσοστό 67% (παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, κραμάτων Fe-Ni/Cu-Cr), στη χημική βιομηχανία σε ποσοστό 15% (χρωμιούχα άλατα, επιχρωμίσεις, χρωματουργία, υφαντουργία κ.α.) και σε πυρίμαχα υλικά σε ποσοστά 18% (π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg)[41]. Το 2015 η παγκόσμια παραγωγή ήταν 31.000 τόνοι[42]. Οι κύριες χώρες παραγωγής χρωμίου είναι η Ινδία, το Καζακστάν, η νότιος Αφρική και η Τουρκία. Το 95% των αποθεμάτων βρίσκεται στο Καζακστάν και στη νότιο Αφρική με το γνωστό κοίτασμα του Bushveld.

Στην εικόνα 2.9 απεικονίζεται ο μηχανισμός με τον οποίο απελευθερώνεται το χρώμιο μέσω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στο περιβάλλον. Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του χρωμίου στα απόβλητα που απορρίπτονται στο περιβάλλον εξαρτώνται κυρίως από τις χημικές ενώσεις του Cr(VI), που χρησιμοποιούνται κατά τη βιομηχανική επεξεργασία, αλλά και από το pH των διαλυμάτων. Επίσης, η αύξηση των συγκεντρώσεων του Cr(III) στην ατμόσφαιρα προέρχεται κυρίως από την καύση γαιανθράκων και ορυκτελαίων όπως και κατά την παραγωγή χάλυβα. Η εναπόθεση της τέφρας από την καύση ορυκτών ανθράκων καθώς και οι τα απόβλητα χυτηρίων χρωμικών αλάτων είναι οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης χρωμίου στο έδαφος[43]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης από

Cr(VI) από ανθρωπογενή πηγή είναι η υπόθεση Erin Brockovitch, όπου η εταιρεία φυσικού αερίου (Pacific Gas Company) είχε απορρίψει μέχρι το 1972 περίπου 370 εκατομμύρια γαλόνια αποβλήτων που περιείχαν Cr(VI) σε μη στεγανοποιημένες δεξαμενές με αποτέλεσμα το τοξικό μέταλλο να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα όπου γινόταν η ύδρευση της πόλης Hinkley της Καλιφόρνια των ΗΠΑ με τις συγκεντρώσεις του Cr(VI) να φτάνουν τα 560μg/L. Μια άλλη σοβαρή περίπτωση περιβαλλοντικής ρύπανσης είναι αυτή του Ασωπού ποταμού των νομών Βοιωτίας και Αττικής, όπου στα υπόγεια ύδατα της περιοχής των Οινόφυτων εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έως και 10mg/L που οφείλονται στην ύπαρξη βιομηχανιών, οι οποίες επί δεκαετίες απέρριπταν τα απόβλητά τους ανεξέλεγκτα στη λεκάνη του Ασωπού[22].



Εικόνα 2.9 Ανθρωπογενείς πηγές απελευθέρωσης του χρωμίου στο περιβάλλον [40].

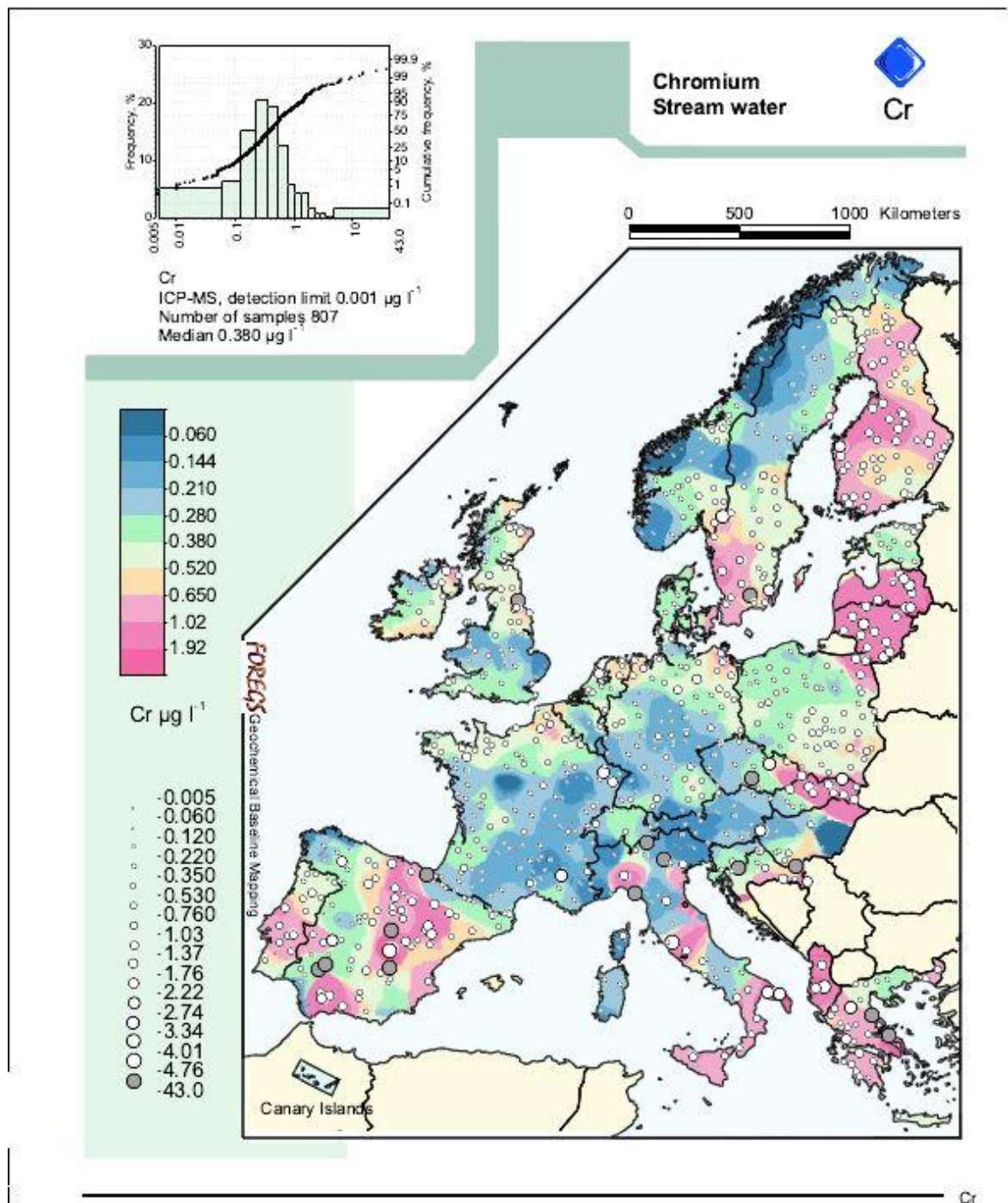
2.8 Γεωχημική Κατανομή Χρωμίου στην Ελλάδα

Όπως φαίνεται κι από τους γεωχημικούς χάρτες (εικ. 2.10-2.12) για την κατανομή του χρωμίου τόσο στους εδαφικούς ορίζοντες όσο και στα επιφανειακά ύδατα, η Ελλάδα παρουσιάζει από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό δικαιολογείται από την εκτεταμένη παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων όπως απεικονίζεται και στον χάρτη της εικόνας 2.13. Τα ελληνικά κοιτάσματα χρωμίτη εντοπίζονται στις οφιολιθικές εμφανίσεις των ζωνών Ολωνού-Πίνδου, της Υποπελαγονικής και της ζώνης Αξιού. Συγκεκριμένα, τα σημαντικότερα κοιτάσματα έχουν εντοπιστεί στις περιοχές του Βούρινου (Σκούμτσα-Ξερολίβαδο), της Ροδιανής, της Ερέτριας Φαρσάλων και του Δομοκού.

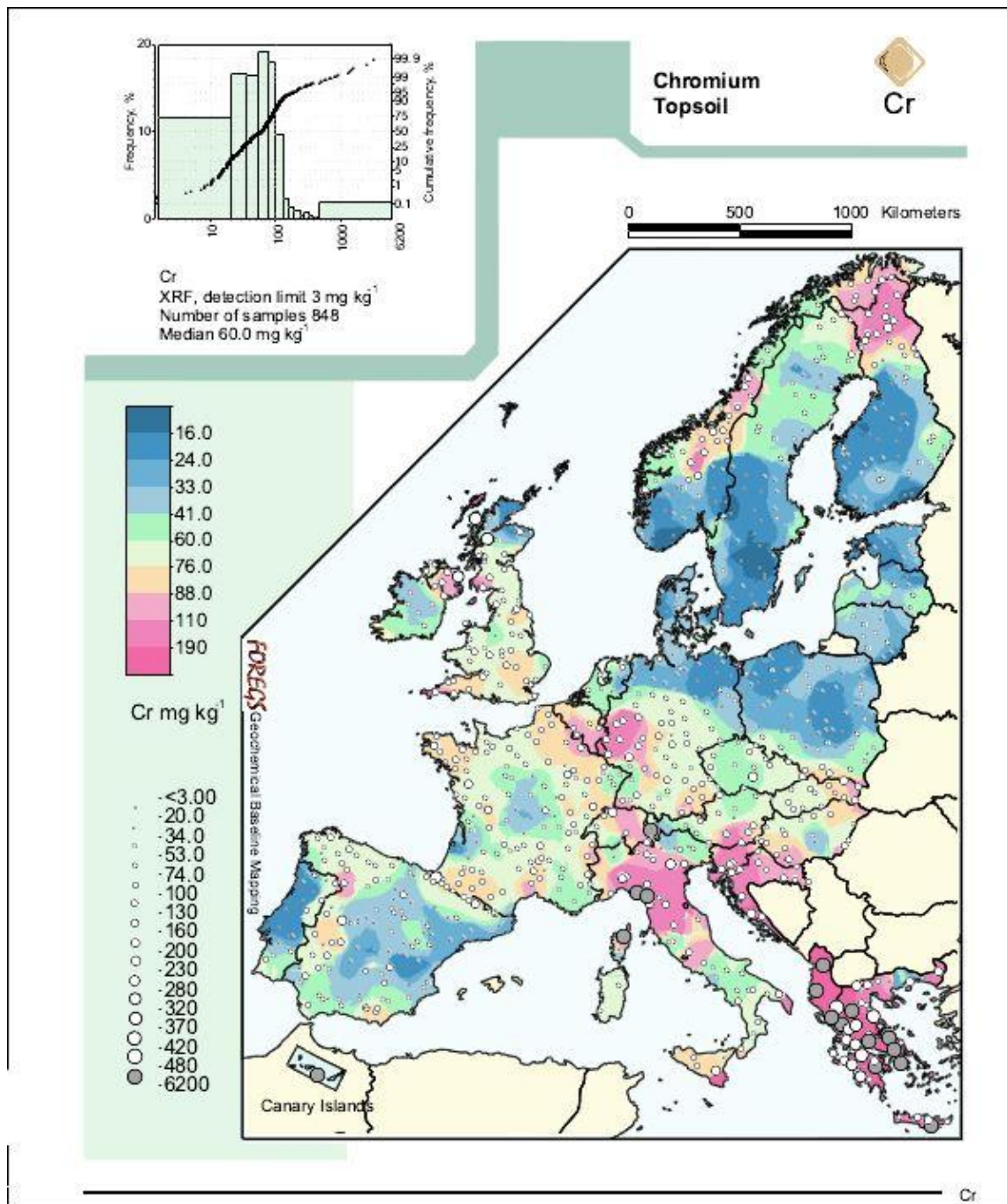
Η πιθανότητα γεωγενούς προέλευσης του χρωμίου σε υπόγεια ύδατα είναι αυξημένη σε περιοχές πλησίον των οφιολιθικών πετρωμάτων. Σύμφωνα με μελέτη όπου αναλύθηκαν 600 δείγματα πόσιμου νερού από υπόγειους υδροφορείς από διάφορες περιοχές της Ελλάδας (εικόνα 2.14) όπου το γεωλογικό υπόβαθρο σχετίζεται με υπερβασικά πετρώματα, το 25% των δειγμάτων παρουσιάζουν συγκεντρώσεις Cr(VI) μεγαλύτερες των 10μg/L με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στους

αλλουβιακούς υδροφόρους ορίζοντες που σχετίζονται με οφιολιθικά πετρώματα [44]. Συγκεκριμένα, στην περιοχή A (εικόνα 2.14) της Βορειανατολικής Ελλάδας συμπεριλαμβανομένων των περιοχών του Έβρου και των νησιών Λήμνου και Σαμοθράκης εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις έως και 3μg/L εκτός από την περιοχή της Λέσβου όπου ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις έως και 28μg/L. Στην περιοχή B όπου ανήκουν η Θεσσαλονίκη και η Χαλκιδική εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) έως και 105μg/L, στην περιοχή C όπου ανήκουν η λεκάνη του Αξιού και της Πτολεμαΐδας ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) έως και 99μg/L, σε αυτή την περιοχή όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ανθρωπογενής προέλευση του χρωμίου από την ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από την καύση του λιγνίτη. Στην περιοχή D της Θεσσαλίας βρέθηκαν συγκεντρώσεις έως και 74μg/L. Επίσης, στις περιοχές E&G που απουσιάζουν τα υπερβασικά πετρώματα, οι συγκεντρώσεις δεν υπερβαίνουν τα 3μg/L ενώ αντίθετα υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν στην περιοχή F όπου ανήκουν οι περιοχές της Εύβοιας, της Λεκάνης του Ασωπού και του Λουτρακίου όπου εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις 17-25μg/L, 135μg/L και 10-50μg/L αντιστοίχως. Τέλος στις περιοχές I & H που ανήκουν τα νησιά της Κρήτης και της Ρόδου, οι μέγιστες συγκεντρώσεις Cr(VI) που μετρήθηκαν ήταν 7,8μg/L και 35μg/L αντίστοιχα. Σε όλες τις παραπάνω περιοχές θα πρέπει να γίνει μια πιο λεπτομερής διάκριση μεταξύ του γεωγενούς και ανθρωπογενούς αιτίου.

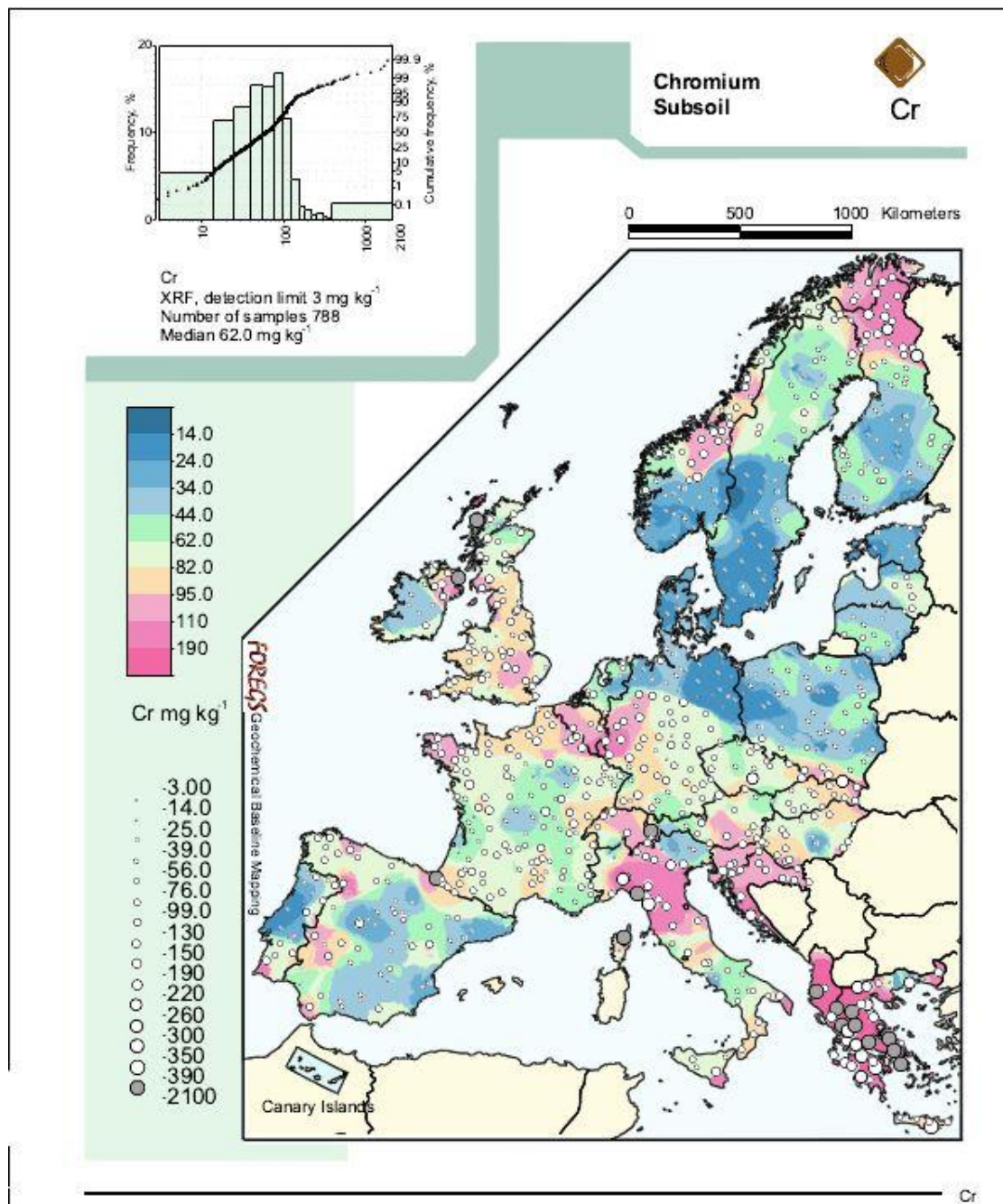
Στον πίνακα της εικόνας 2.15 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα όπου την μέγιστη μέση συγκέντρωση παρουσιάζει το διαμέρισμα της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας με 15,86μg/L και μετά ακολουθούν τα υδατικά διαμερίσματα της Θράκης, Κρήτης και Αττικής με μέσες τιμές 9,16μg/L, 8,68μg/L, 8,64μg/L[45].



Εικόνα 2.10 Γεωχημική κατανομή ολικού χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης.



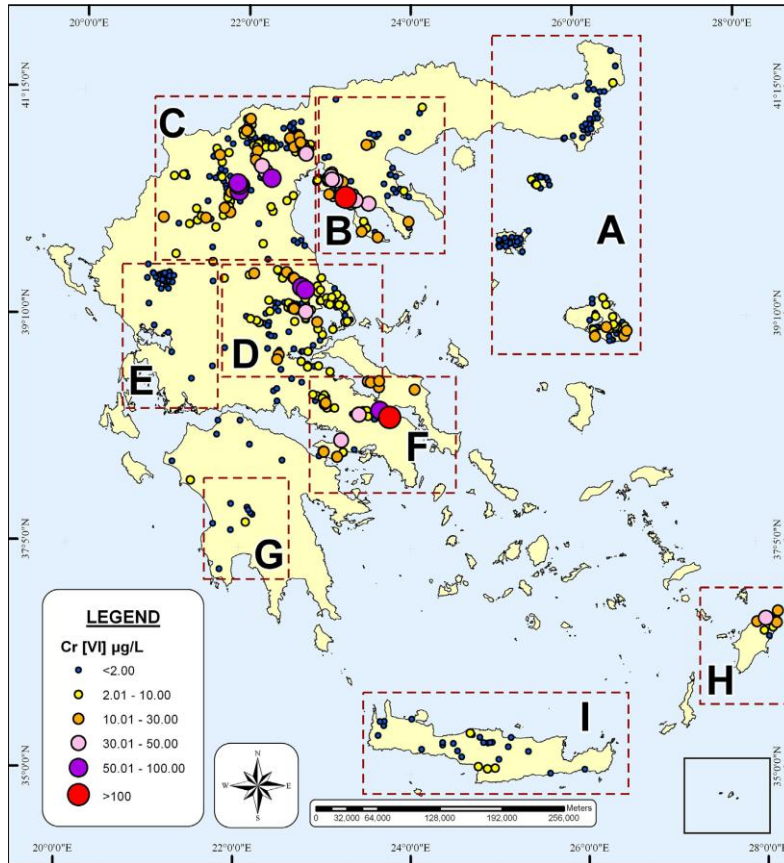
Εικόνα 2.11 Γεωχημική κατανομή στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα των εδαφών της Ευρώπης.



Εικόνα 2.12 Γεωχημική κατανομή του χρωμίου στο υπέδαφος της Ευρώπης.



Εικόνα 2.13 Οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελλαδικό χώρο.



Εικόνα 2.14 Περιοχές δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων αναφερόμενης μελέτης [44].

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΑ	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ Cr(tot)							
	Μέση Τιμή (μg/L)	Τυπική Απόκλιση	Συνηθέστερη Τιμή (μg/L)	Ελάχιστη Τιμή (μg/L)	Διάμεσος	Μέγιστη Τιμή (μg/L)	Εύρος	# Πλήθος
Δ. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	3,26	3,94	2,5	2,5	2,5	30	27,5	210
Β. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	5,43	7,27	2,5	2,5	2,5	30	27,5	321
ΑΝ. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	5,29	13,40	2,5	2,5	2,5	153	150,5	213
ΑΝ. ΣΤ. ΕΛΛΑΔΑΣ	15,86	25,43	2,5	0,01	5	190	190	573
ΗΠΕΙΡΟΥ	2,73	3,38	2,5	2,5	2,5	94	91,5	831
ΑΤΤΙΚΗΣ	8,64	20,11	2,5	2,5	2,5	250	247,5	249
Δ. ΣΤ. ΕΛΛΑΔΑΣ	7,99	10,62	2,5	2,5	2,5	90	87,5	197
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ	7,88	12,30	2,5	2,5	2,5	70	67,5	229
Δ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ	7,84	10,66	2,5	2,5	2,5	83	80,5	731
Κ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ	7,14	11,17	2,5	2,5	2,5	203	200,5	1195
ΑΝ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ	8,34	15,52	2,5	2,5	2,5	170	167,5	296
ΘΡΑΚΗΣ	9,16	15,84	10	2,5	10	160	157,5	188
ΚΡΗΤΗΣ	8,68	12,82	2,5	2,5	2,5	55	52,5	144
ΝΗΣΩΝ ΑΙΓΑΙΟΥ	5,91	10,85	2,5	2,5	2,5	150	147,5	717
ΣΥΝΟΛΟ	7,28	13,56	2,5	0,01	2,5	250	250	6095

Εικόνα 2.15 Μέσες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ανά υδατικό διαμέρισμα [45].

2.9 Χρώμιο και Ανθρώπινη Υγεία

2.9.1 Έκθεση και Διασπορά

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφίμων και ποτών που το περιέχουν. Το Cr(III) είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό καθώς συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη για έναν ενήλικα κυμαίνεται από 50-200μg. Το χρώμιο στον αέρα μπορεί να προέρχεται από τις εκπομπές βιομηχανιών που χρησιμοποιούν ενώσεις του χρωμίου, από χώρους που αποτίθενται βιομηχανικά απόβλητα καθώς κι από τον καπνό του τσιγάρου. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του χρωμίου στις αγροτικές περιοχές και τα προάστια είναι χαμηλότερα και είναι της τάξης των 10ng/m³ ενώ σε αστικές περιοχές κυμαίνονται από 0-30ng/m³. Σε εσωτερικούς χώρους καπνιστών οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στον αέρα μπορεί να είναι 10-400 φορές υψηλότερες. Επίσης οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες βυρσοδεψίας και μεταλλουργίας εκτίθενται σε υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Οι πιο συνήθεις τρόποι έκθεσης σε χρώμιο είναι μέσω του πόσιμου νερού και της τροφής. Ποικιλία τροφίμων όπως τα φρούτα, τα λαχανικά και το κρέας περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(III). Η πρόσληψη του χρωμίου από τον ανθρώπινο οργανισμό πραγματοποιείται είτε μέσω της αναπνοής με κάποιες μορφές χρωμίου να παραμένουν στους πνεύμονες για αρκετά χρόνια, μικρές ποσότητες εισέρχονται στον οργανισμό μέσω της πέψης και της επαφής με το δέρμα. Το Cr(VI) όταν εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μετατρέπεται σχεδόν εξολοκλήρου σε Cr(III) παρολ'αυτά κάποια ποσότητα μπορεί να παραμείνει στο εσωτερικό των κυττάρων για αρκετά χρόνια. Υπάρχουν ποικίλες μελέτες που αναφέρουν περιπτώσεις ρύπανσης του πόσιμου νερού από Cr(VI) που αναφέρθηκαν και παραπάνω καθώς και μελέτες πρόσληψης του χρωμίου από λαχανικά όπως πατάτες, κρεμμύδια από ρυπασμένο αρδευτικό νερό [46]. Τέλος, σύμφωνα με μελέτη όπου προσδιορίστηκαν τα επίπεδα βαρέων μετάλλων μεταξύ των οποίων και το χρώμιο σε πατάτες, καρότα και κρεμμύδια που έχουν καλλιεργηθεί στην περιοχή του

Ασωπού ποταμού βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι δύο φορές υψηλότερες σε σχέση με τις μέσες φυσιολογικές τιμές[47].

2.9.2 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, τα προβλήματα υγείας που παρουσιάζονται σε άτομα που εκτίθενται καθημερινά στο εργασιακό τους περιβάλλον σε Cr(VI) μέσω της αναπνευστικής οδού μπορεί να είναι ερεθισμός της ρινικής κοιλότητας, ρινική καταρροή κι αναπνευστικά προβλήματα όπως άσθμα, βήχας καθώς επίσης και καρκίνος της ρινικής κοιλότητας και των πνευμόνων. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στον αέρα που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στο εργασιακό περιβάλλον είναι τουλάχιστον 60 φορές υψηλότερες από το φυσικό επίπεδο καθώς επίσης η επικινδυνότητα τους διαφέρει ανάλογα με τον τύπο των χημικών ενώσεων, με τις ενώσεις του Cr(VI) να είναι πολύ πιο τοξικές σε σχέση με τις χημικές ενώσεις του Cr(III). Παρόμοια προβλήματα έχουν εμφανιστεί και σε ζώα που έχουν εκτεθεί σε αέρα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Επίσης, η εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Επιπροσθέτως, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI), προκαλεί δερματικά έλκη και δριμύεις αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχουν κατεργαστεί με ενώσεις του Cr(VI)[48].

2.9.3 Χρώμιο και Μηχανισμοί Καρκινογένεσης

Το Cr(VI) ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί κι ανάγεται σε Cr(III). Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας τους, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του κτλ. Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από πλήθος των αναγωγικών ουσιών κι ενζύμων όπως για παράδειγμα η γλουταθειόνη. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH^\cdot) δηλαδή δημιουργούν δραστικά οξυγονούχα σωματίδια, τα γνωστά ως ROS (reactive oxygen species). Οι παραγόμενες ρίζες OH^\cdot είναι σε θέση να προκαλέσουν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη. Επίσης, η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Συγκεκριμένα, μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C[49].

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την αύξηση του ρυθμού της θνησιμότητας από καρκίνο σε διάφορες περιοχές όπου έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στο πόσιμο νερό. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με μελέτη [50] όπου αναλύθηκαν στοιχεία της επαρχίας Liaoning της Κίνας στην οποία είχε διαπιστωθεί ρύπανση του πόσιμου νερού από βιομηχανία σιδηροχρωμίτη, ο ρυθμός θνησιμότητας από καρκίνο του στομάχου στις ρυπασμένες περιοχές ήταν πιο υψηλός σε σχέση με τις μη ρυπασμένες καθώς και συγκριτικά με το σύνολο της

επαρχίας , καθώς και επίσης ο ρυθμός θνησιμότητας από καρκίνο των πνευμόνων δεν παρουσίαζε σημαντική διαφοροποίηση σχετικά με τις μη ρυπασμένες περιοχές αλλά ήταν πιο υψηλός σχετικά με το σύνολο της επαρχίας. Επίσης, σύμφωνα με μια άλλη μελέτη στην περιοχή της Εύβοιας [51] διαπιστώθηκε αύξηση των θανάτων από διάφορες μορφές καρκίνου στη περιοχή των Οινοφύτων από το 1999 έως το 2009 κάτι που όμως δεν έχει αποδειχθεί ότι σχετίζεται με την ρύπανση από Cr(VI).

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με τον οργανισμό IARC (International Agency for Research of Cancer), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. Επίσης, πειράματα με ποντίκια και επίμους στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg Na₂Cr₂O₇·2H₂O/L έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του Cr(VI) και την ανάπτυξη καλοήθων και κακοήθων όγκων σε σημεία και όργανα των πειραματόζωων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι [52]. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες καθώς η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr(VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr(VI) νερού της Καλιφόρνιας της υπόθεσης Erin Brockovich. Τέλος, σύμφωνα με μια άλλη μελέτη όπου διεξήχθησαν πειράματα με ποντίκια στα οποία για εννέα μήνες δινόταν νερό με 5-20mg Na₂Cr₂O₇·2H₂O/L , το Cr(VI) δεν φαίνεται να είναι γενετοξικό για το γαστρεντερικό σύστημα[53].

2.10 Νομοθετικό Πλαίσιο για το Χρώμιο

Σύμφωνα με την οδηγία πλαίσιο 2000/60/EK της Ευρωπαϊκής ένωσης για τα ύδατα ,για όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης το ανώτατο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο και υπόγειο νερό είναι 50μg/L ενώ για το Cr(VI) δεν έχει οριστεί ανώτατο όριο. Παρολαυτά η Ιταλία έχει υιοθετήσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό τα 5μg/L για το Cr(VI)[32]. Σύμφωνα με το αμερικανικό πρακτορείο περιβάλλοντος U.S.E.P.A. η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό για τις Ηνωμένες πολιτείες της Αμερικής είναι τα 100μg/L με εξαίρεση την πολιτεία της Καλιφόρνια που έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο τα 10μg/L για το Cr(VI) [38].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 Γεωγραφικά Στοιχεία

Οι περιοχές έρευνας τοποθετούνται στην ευρύτερη περιοχή Λουτρακίου-Γερανείων Ορέων όπως απεικονίζεται στον χάρτη της εικόνας 3.1 και ανήκουν στον Δήμο Λουτρακίου-Περαχώρας-Αγ.Θεοδώρων της Περιφέρειας Πελοποννήσου με έκταση 293,23km² και πληθυσμό 18.349 κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2011 της ΕΛΣΤΑΤ. Έδρα του Δήμου είναι η πόλη του Λουτρακίου που βρίσκεται στο νοτιανατολικό μέρος του Κορινθιακού κόλπου ενώ ο οικισμός του Σχίνου βρίσκεται νότια των νήσων Αλκυονίδων του Κορινθιακού κόλπου. Βορειανατολικά της πεδινής περιοχής του Λουτρακίου εκτείνονται τα Γεράνια Όρη που καταλαμβάνουν το ανατολικότερο τμήμα του νομού Κορινθίας και φτάνουν μέχρι τα όρια της Δυτικής Αττικής με μέγιστο υψόμετρο τα 1.368m. Τα Γεράνια Όρη διαθέτουν πλούσια χλωρίδα και πανίδα, αποτελώντας βίοτοπο για πάνω από 950 είδη και γι' αυτό αποτελούν προστατευόμενη περιοχή του δικτύου Natura 2000.



Εικόνα 3.1 Περιοχές Έρευνας.

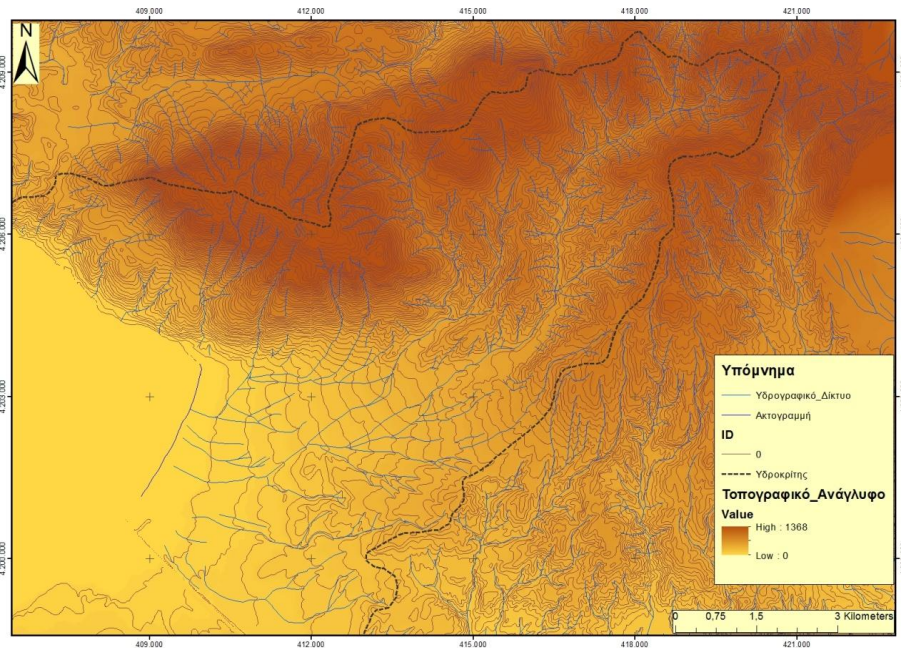
3.2 Γεωμορφολογικά Στοιχεία

Η ευρύτερη περιοχή της χερσονήσου Λουτρακίου-Περαχώρας σχετίζεται με την ύπαρξη έντονων γεωλογικών φαινομένων όπως ο σύγχρονος ρηγματογόνος τεκτονισμός (Ισθμός και Κόλπος Αλκυονίδων) με έντονα νεοτεκτονικά φαινόμενα και σεισμικότητα καθώς και φαινόμενα ηφαιστειότητας και υδροθερμικής δραστηριότητας (Σουσαάκι)[54][55].

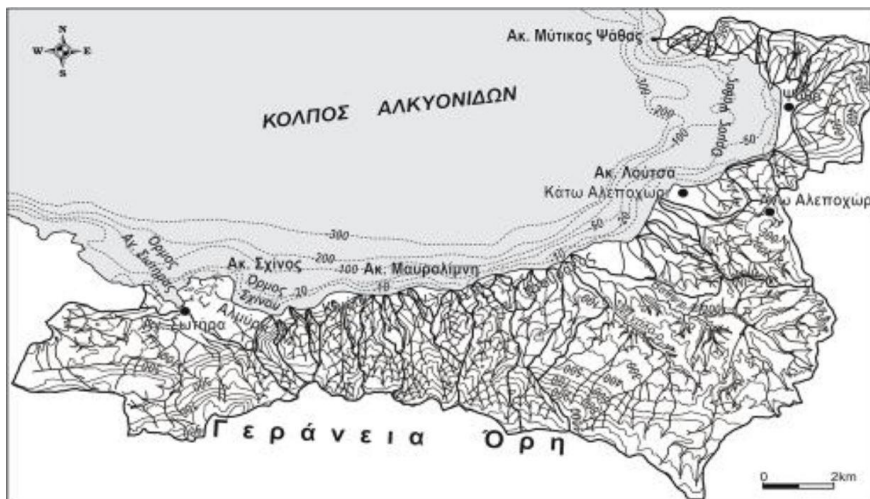
Η περιοχή του Λουτρακίου οριοθετείται από το ορεινό ανάγλυφο των Γερανείων Ορέων στα βόρεια και βορειανατολικά, την λοφώδη περιοχή Άσπρα Χώματα και Κατουνίστρας στα νότια και από την ομαλή τοπογραφική περιοχή Σκάρπας στο κεντρικό της τμήμα όπου αναπτύσσεται και ο μεταλλικός υδροφόρος ορίζοντας. Η

γεωμορφολογία της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου (εικ.3.2) που καταλαμβάνει μια έκταση $53,27\text{km}^2$, οφείλεται σε τεκτονικά αίτια καθώς η ευρύτερη περιοχή είναι γεωδυναμικά ενεργή. Η μετάβαση από το ορεινό ανάγλυφο των Γερανείων προς το πεδινό του Λουτρακίου, νοτιότερα, είναι σχετικά απότομη, ενώ προς βορρά και μέχρι τις ακτές του Κορινθιακού Κόλπου, παρατηρείται κλιμακωτή ταπείνωση του αναγλύφου μέσω μιας σειράς λόφων, διεύθυνσης Α-Δ. Το υδρογραφικό δίκτυο της ευρύτερης περιοχής αναπτύσσεται από ΒΑ-Β προς ΝΔ-Δ τόσο σε αλπικούς όσο και μεταλπικούς σχηματισμούς. Η μορφή του υδρογραφικού δικτύου της λεκάνης Λουτρακίου δεν είναι ομοιόμορφη καθώς η ανάπτυξη του εξαρτάται τόσο από την φύση των πετρωμάτων όσο και από τις γεωδυναμικές διεργασίες. Στην ημιορεινή περιοχή της Κατουνίστρας που επικρατούν τεταρτογενείς σχηματισμοί το υδρογραφικό δίκτυο έχει παράλληλη μορφή ενώ στο βόρειο-βορειανατολικό τμήμα της λεκάνης όπου επικρατούν μεγάλες κλίσεις το υδρογραφικό δίκτυο είναι δενδριτικού τύπου. Κλιμακωτή ή ρηξιγενής μορφή υδρογραφικού δικτύου εντοπίζεται στην βορειανατολική περιοχή όπου επικρατούν οι οφιόλιθοι και οφείλεται στον τεκτονισμό των πετρωμάτων. Σε γενικές όμως γραμμές το υδρογραφικό δίκτυο χαρακτηρίζεται ως δενδριτικού τύπου [56]. Η λεκάνη βρίσκεται σε στάδιο μορφολογικής ωριμότητας με μέσο υψόμετρο τα 470m και με το 90% της επιφάνειας της να βρίσκεται σε υψόμετρο χαμηλότερο των 820m και το υπόλοιπο 10% μέχρι του μέγιστου υψόμετρου των 1368m . Το ανάγλυφο παρουσιάζει σχετικά μεγάλες κλίσεις με το 50% να υπερβαίνουν τις 20° [57], γι' αυτό η λεκάνη διοχετεύει γρήγορα τις επιφανειακές της απορροές από το υψηλό ανάγλυφο στις κοιλάδες της, οι οποίες εκβάλλουν στην πεδινή περιοχή όπου αναπτύσσεται ο τελικός αποδέκτης που είναι ο μεταλλικός υδροφορέας. Το υδρογραφικό δίκτυο αποσβένει στον μεταλλικό υδροφορέα εκτός από ορισμένους βραχείας διαδρομής κλάδους που εκβάλλουν στην θάλασσα. Επί του μεταλλικού υδροφορέα έχουν σχηματιστεί δύο προσχωσιγενείς αναβαθμίδες με την πιο σύγχρονη να διαπλατύνεται σε φακοειδής επιφάνειες μέχρι πλάτους 350μ . από τον κλάδο Κριακατζούρι μέχρι πλάτους 150μ στο κλάδο Λουμπινιάρη.

Η περιοχή του Σχίνου βρίσκεται στο βορειανατολικό μέρος του Κορινθιακού κόλπου και περιβάλλεται από τον κόλπο των Αλκυονίδων. Η μορφολογία της ευρύτερης περιοχής μεταξύ του όρμου Αγίας Σωτήρας και του ακρωτηρίου Μύτικας Ψάθας όπου ανήκει και ο όρμος του Σχίνου ελέγχεται από γεωδυναμικές διεργασίες που εκδηλώνονται με την σεισμική δραστηριότητα και την ενεργοποίηση κανονικών ρηγμάτων διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ που ανυψώνουν τη νότια χερσαία περιοχή και ταπεινώνουν την υποθαλάσσια περιοχή του κόλπου. Η λεκάνη απορροής του Σχίνου καλύπτει μια επιφάνεια $16,7\text{km}^2$ κι έχει περίμετρο $19,4\text{km}$. Το ανάγλυφο της περιοχής είναι ορεινό νότια, εκεί όπου αναπτύσσονται τα Γεράνεια Όρη και πεδινό εντός του οικισμού του Σχίνου που αναπτύσσεται στο βόρειο μέρος, το υψόμετρο κυμαίνεται από το επίπεδο της θάλασσας έως και περίπου τα 760m [58][59].



Εικόνα 3.2 Γεωμορφολογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου.



Εικόνα 3.3 Γεωμορφολογικός Χάρτης ευρύτερης περιοχής του Κόλπου των Αλκυονίδων με το Ακρωτήριο του Σχίνου (αριστερά) [59].

3.3 Γεωλογική Δομή

3.3.1 Λουτράκι-Γεράνεια Όρη

Η περιοχή του Λουτρακίου αποτελεί την συνέχεια της τάφρου του Κορινθιακού κόλπου η οποία σχηματίστηκε από το Μειόκαινο μέχρι το τέλος του Πλειστοκαίνου. Στο βόρειο τμήμα του Λουτρακίου όπου βρίσκεται η ορεινή μάζα των Γερανείων Ορέων, κυριαρχούν οι αλπικοί γεωλογικοί σχηματισμοί ενώ στο νότιο πεδινό, λοφώδες τμήμα που αποτελεί μέρος του ευρύτερου τεκτονικού βυθίσματος, κυριαρχούν οι μεταλπικές αποθέσεις. Οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί που επικρατούν στην ευρύτερη περιοχή του Λουτρακίου είναι [60],[61]:

-Οφιολιθικό Σύμπλεγμα

Το οφιολιθικό σύμπλεγμα εμφανίζεται στο βορειανατολικό-ανατολικό μέρος της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου και καταλαμβάνει έκταση 20,36km². Αποτελείται από περιδοτίτες σερπεντινωμένους σε ποικίλο βαθμό με κατά τόπους εμφανίσεις μαγνησίτη και οξειδίων του σιδήρου τα οποία εμφανίζονται εντός των διαρρήξεων και διακλάσεων των πετρωμάτων κι έχει μέσο πάχος 100m. Οι οφιολίθοι είναι τεκτονικά επωθημένοι στην Βοιωτική ζώνη και γι' αυτό και είναι έντονα τεκτονισμένοι κι εξαλλοιωμένοι κοντά στην επαφή της επώθησης. Στη βάση του οφιολιθικού συμπλέγματος εμφανίζονται σχιστοκερατόλιθοι οι οποίοι αποτελούνται από αργιλικούς σχιστολίθους σε εναλλαγές με ραδιολαρίτες και ασβεστόλιθους ενώ στην επιφάνεια τους καλύπτονται σε ένα μεγάλο τμήμα από Νεογενείς και Τεταρτογενείς σχηματισμούς. Η ηλικία της τεκτονικής τοποθέτησης του καλύμματος των οφιολίθων στους υποκείμενους στρωματογραφικά σχηματισμούς είναι Κατ.Κρητιδικό.

-Βοιωτικός Φλύσχη

Ο κλαστικός αυτός σχηματισμός είναι τεκτονικά υπερκείμενος των οφιολίθων κι επίσης έντονα τεκτονισμένος. Αποτελείται από ρυθμικές κυρίως εναλλαγές από ανοιχτόχρωμους ψαμμίτες, κλασικούς ασβεστόλιθους, πηλίτες και ραδιολαρίτες. Οι κλαστικοί σχηματισμοί περιέχουν θραύσματα οφιολίθων, ραδιολαριτών και ασβεστολίθων. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Ανώτατο Ιουρασικό – Κατώτερο Κρητιδικό. Η επαφή του βοιωτικού φλύσχη με τους υποκείμενους ασβεστολίθους αλλότε χαρακτηρίζεται από διακοπή ιζηματογένεσης (hardground) κι άλλοτε είναι τεκτονική. Ο Βοιωτικός φλύσχη υπέρκειται της ηφαιστειοιζηματογενούς ακολουθίας που αποτελείται από βασικά πετρώματα κυρίως διαβάσεις και σπιλίτες καθώς και από ερυθρούς ραδιολαρίτες μικρού πάχους.

-Σχιστοκερατόλιθοι

Οι σχιστοκερατόλιθοι ηλικίας Αν.Ιουρασικού (Δογγέριο) υπόκεινται του τεκτονικού καλύμματος των οφιολίθων. Πρόκειται για αργιλικούς σχιστόλιθους εναλλασόμενους με ερυθρούς ραδιολαρίτες μέσα στους οποίους υπάρχουν λεπτές διαχωριστικές επιφάνειες μαγγανίου και λεπτοπλακώδεις ερυθρωποί ή τεφροί ασβεστόλιθοι με πυριτόλιθους. Η επωθημένη σειρά του οφιολιθικού συμπλέγματος και των σχιστοκερατόλιθων έχουν πάχος που υπερβαίνει τα 300 m. Το μεγαλύτερο τμήμα της σειράς αυτής καλύπτεται από τις Νεογενείς και Τεταρτογενείς αποθέσεις.

-Ασβεστόλιθοι

Οι ασβεστόλιθοι ηλικίας Τριαδικό-Αν.Ιουρασικό είναι νηριτικοί το χρώμα των οποίων ποικίλει, από λευκό έως λευκότεφρο ή τεφρό στα κατώτερα τμήματα σε ερυθρωπό ή ερυθρότεφρο στα ανώτερα και ανήκουν στην ενότητα της Υποπελαγονικής. Στα κατώτερα της μέλη, η ακολουθία παρουσιάζεται με άστρωτους, παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθους, οι οποίοι μεταβαίνουν σε πλακώδεις στα ανώτερα. Η όλη ακολουθία είναι έντονα τεκτονισμένη, ως αποτέλεσμα τόσο των παλαιών αλπικών καταπονήσεων όσο και των μεταγενέστερων νεοτεκτονικών, γι' αυτό είναι έντονα κατακερματισμένοι. Ως εκ τούτου, εμφανίζονται μετρίως έως έντονα καρστικοποιημένοι. Επίσης, ο βαθμός αποσάθρωσης είναι μικρός και οδηγεί στη δημιουργία εδαφικού μανδύα αποσάθρωσης μικρού πάχους. Στην περιοχή του Λουτρακίου εμφανίζονται υποκείμενοι των πλευρικών κορημάτων, που εντοπίζονται στο Βόρειο τμήμα του οικισμού, όπου και είναι έντονα κερματισμένοι, λόγω της δράσης της ρηξιγενούς ζώνης του Λουτρακίου.

-Μεταλλικά ιζήματα

Τα μεταλλικά ιζήματα στην ευρύτερη περιοχή καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση και αυτό σχετίζεται άμεσα με την νεοτεκτονική δραστηριότητα. Στην υδρολογική λεκάνη του Λουτρακίου οι κυρίαρχοι μεταλλικοί σχηματισμοί διακρίνονται σε:

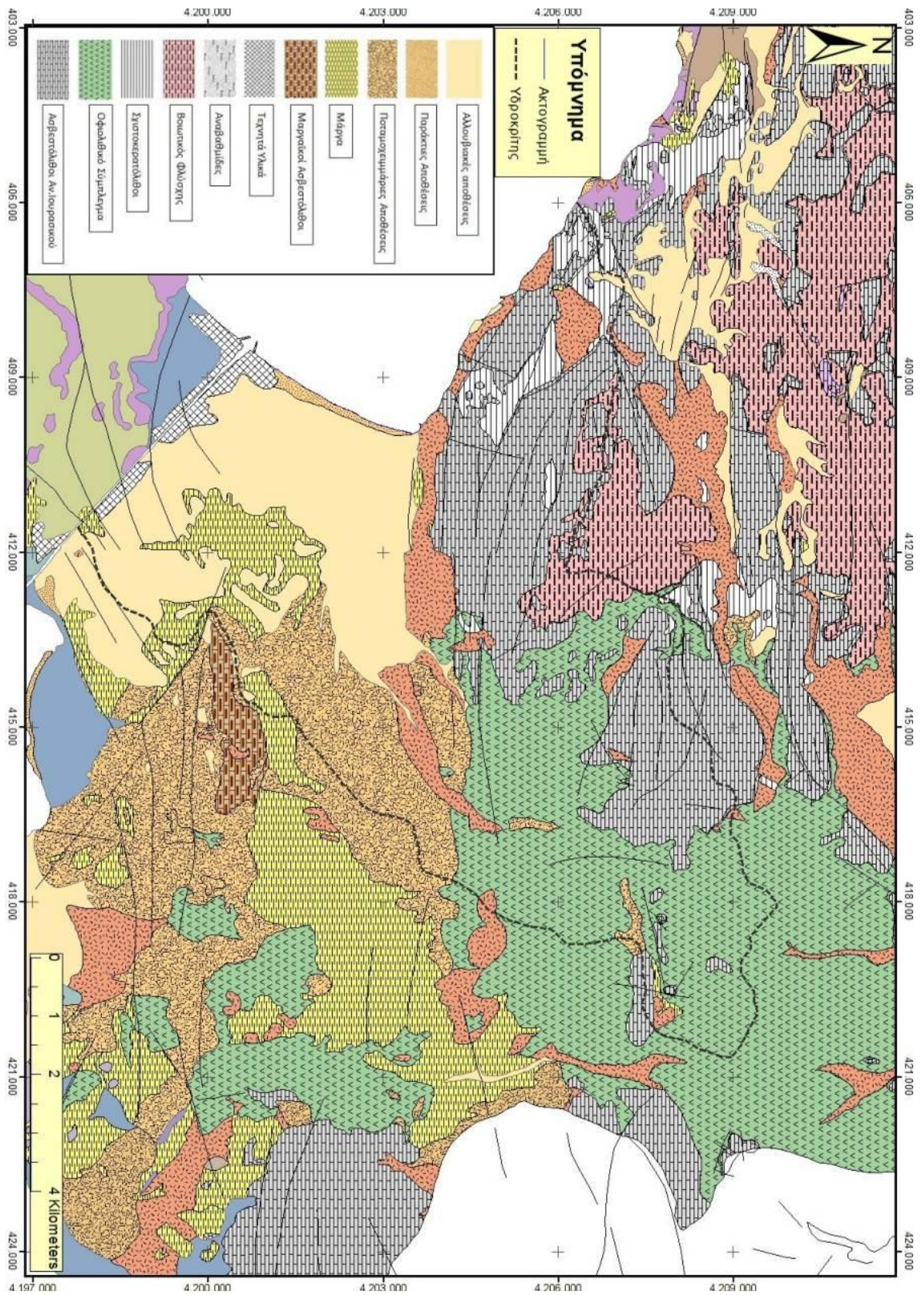
Μάργες (Κατ. Πλειόκαινο) :Πρόκειται για εναλλαγές υπόλευκων, μαλακών μαργών και σκληρότερων αμμούχων μαργαϊκών στρωμάτων.Ο σχηματισμός αυτός εντοπίζεται στο νοτιοανατολικό μέρος της λεκάνης του Λουτρακίου[56].

Μάργες Ασπροχωμάτων (Μ. – Αν. Πλειόκαινο) :Εμφανίζεται στην ομώνυμη περιοχή νοτιοανατολικά του Λουτρακίου. Αποτελείται από λευκές ή κιτρινωπές μάργες αμμούχες μάργες και λεπτούς πάγκους ψαμμιτών. Το πάχος του σχηματισμού είναι σημαντικό και πιθανόν να υπερβαίνει τα 250 m. Συνολικά οι μάργες εντός της λεκάνης Λουτρακίου καταλαμβάνουν μια έκταση 1,13km² [57].

Ποταμοχειμμάριες αποθέσεις (Πλειστόκαινο): Πρόκειται για σχηματισμό ποταμοχειμμάριας φάσης,οι εμφανίσεις του οποίου κυριαρχούν και δομούν τη λοφώδη περιοχή ανατολικά του Λουτρακίου.Το πάχος αυτού του σχηματισμού έχει υπολογιστεί περίπου στα 160m. Ο σχηματισμός αυτός καταλαμβάνει μια έκταση 8,125km².

Σύγχρονα Κορήματα και Κώνοι Κορημάτων (Ολόκαινο): Αποτελούν προϊόντα σύγχρονης διαβρωτικής δραστηριότητας και είναι γενικά χαλαρά υλικά, αποτελούμενα από γωνιώδη θραύσματα πετρωμάτων (ασβεστολιθικές και οφιολιθικές λατύπες, που μερικές φορές είναι συγκολλημένες με αργιλομαργαϊκό υλικό), τα οποία μεταφέρονται είτε μέσω υδατορεμάτων είτε μέσω βαρύτητας.Οι κώνοι κορημάτων καλύπτουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου τις μάργες και τους υπόλοιπους Νεογενείς σχηματισμούς της βόρειας και βορειοανατολικής πλευράς της λεκάνης του Λουτρακίου.Το μέγιστο πάχος τους είναι 50m και καταλαμβάνουν μία έκταση 1,862km².

Αλλουβιακές Προσχώσεις (Ολόκαινο) :Πρόκειται για χαλαρά υλικά, αργίλους, άμμοι, κροκάλες και λατύπες (ασβεστολιθικές – οφιολιθικές), προϊόντα διάβρωσης των παρακείμενων παλαιότερων σχηματισμών που καλύπτουν χαμηλές τοπογραφικά περιοχές και μεγάλο μέρος της πόλης του Λουτρακίου. Ο σχηματισμός αυτός παρουσιάζει έντονη και συχνή διαφοροποίηση τόσο στη λιθολογική του σύσταση όσο και στη συνεκτικότητά του.

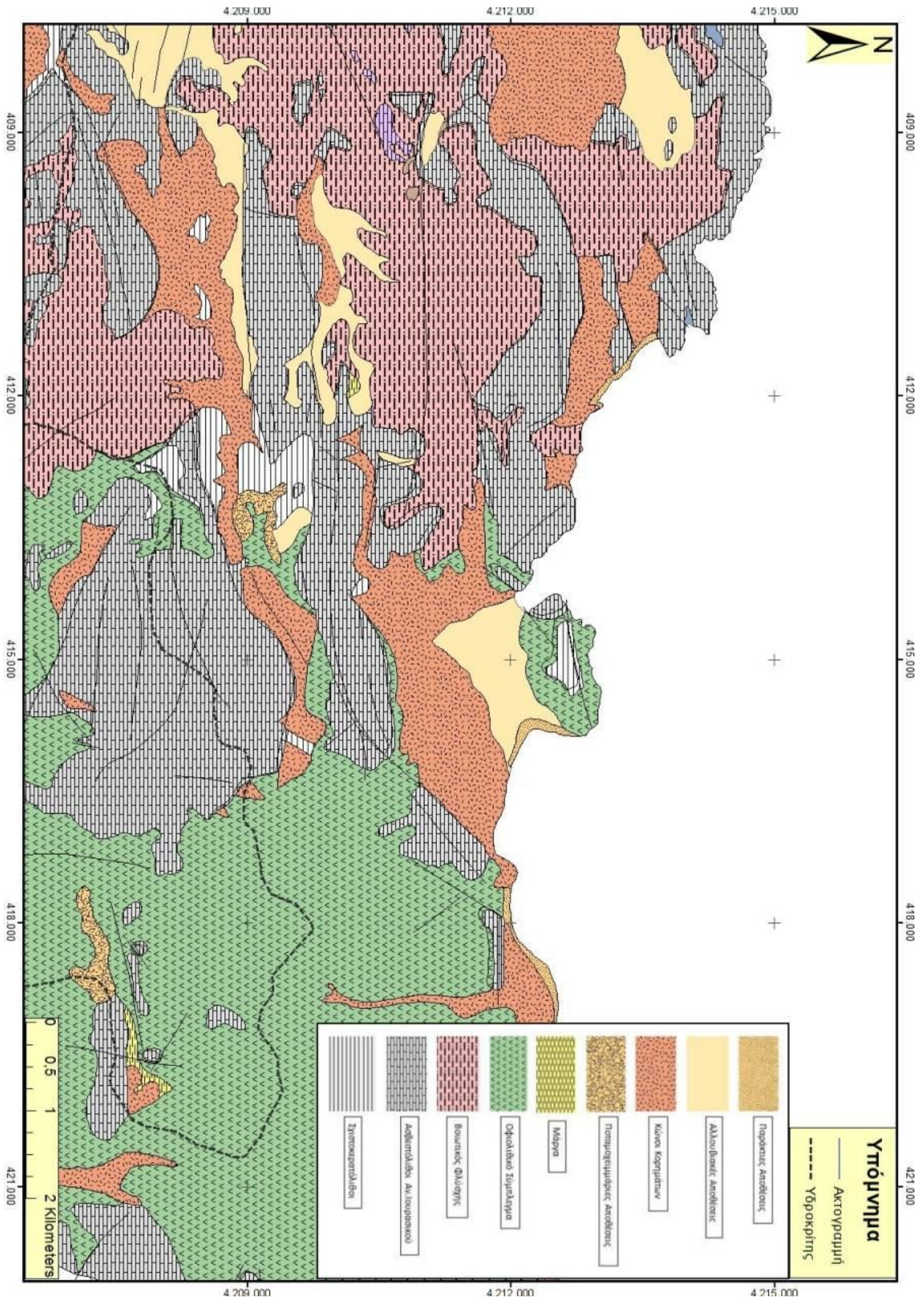


Εικόνα 3.4 Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου.

3.3.2 Σχίνος

Στην ευρύτερη περιοχή του Σχίνου συναντώνται οι γεωλογικοί σχηματισμοί που περιγράφηκαν παραπάνω και για την περιοχή του Λουτρακίου. Συγκεκριμένα οι γεωλογικοί σχηματισμοί που επικρατούν είναι οι νηριτικοί ασβεστόλιθοι ηλικίας Τριαδικό-Αν.Ιουρασικό της Υποπελαγονικής ζώνης ,το οφιολιθικό σύμπλεγμα των Γερανείων,η σχιστοκερατολιθική διάπλαση καθώς και ο Βοιωτικός φλύσχης της Βοιωτικής Ενότητας.Οι παραπάνω σχηματισμοί αποτελούν το αλπικό γεωλογικό υπόβαθρο ,το οποίο καλύπτεται από μεταλπικούς γεωλογικούς σχηματισμούς στην πεδινή περιοχή που υπάρχει ο οικισμός του Σχίνου.Οι μεταλπικοί σχηματισμοί είναι τεταρτογενείς αποθέσεις που διακρίνονται σε:

- Θαλάσσιες αποθέσεις που αποτελούνται από χαλαρά λεπτοκοκκώδη αργιλοαμμώδη υλικά, που έχουν υποστεί έντονη θαλάσσια επεξεργασία, με μέγιστο πάχος 2 m και καλύπτουν την παράκτια περιοχή.
- Αλλουβιακές αποθέσεις που αποτελούνται από ασύνδετα υλικά, άμμους, κροκαλολατύπες αργιλοαμμώδη και ποταμοχειμάρρια υλικά ποικίλου πάχους κυρίως οφιολιθικής και ασβεστολιθικής σύστασης.
- Σύγχρονα πλευρικά κορήματα και κώνοι κορημάτων πλειστοκαινικής ηλικίας, πάχους 25 m. που αποτελούνται από λατύπες συγκολλημένες με ασβεστιτικό ή αργιλικό υλικό.



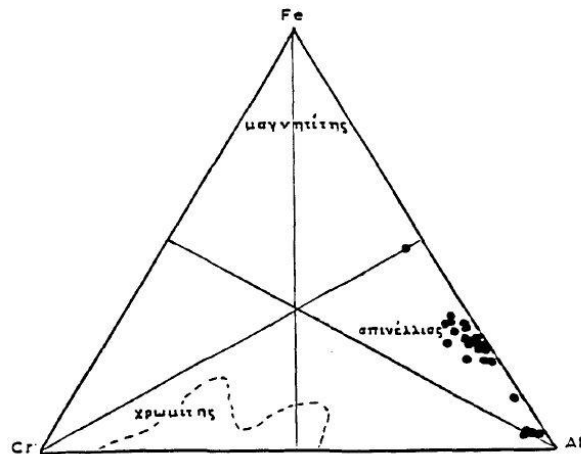
Εικόνα 3.5: Γεωλογικός Χάρτης Σχίνου

3.4 Ορυκτολογικά Χαρακτηριστικά των Υπερβασικών Πετρωμάτων των Γερανείων

Τα υπερβασικά πετρώματα καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος του ορεινού όγκου των Γερανείων με τη μεγαλύτερη εμφάνιση να καταλαμβάνει μια έκταση περίπου 50km². Οι περιδοτίτες εμφανίζονται έντονα τεκτονισμένοι έως μυλονιτωμένοι και σε μεγάλο βαθμό εξαλλοιωμένοι. Εκτός από την σερπεντινίωση που είναι εμφανής, παρατηρείται συχνά παρουσία αμφιβόλου (τρεμόλιθος-ακτινόλιθος), χλωρίτης και τάλκης. Ο βαθμός σερπεντινίωσης μεταβάλλεται από θέση σε θέση. Συγκεκριμένα, στην περιοχή του Σχίνου, οι οφιόλιθοι παρουσιάζονται ως χαλαρό σερπεντινικό λατυποπαγές πλήρως αποσαθρωμένο ενώ στο κέντρο της οφιολιθικής μάζας (περιοχές Κορυφή, Μακρυά Ράχη κ.ά.) ο βαθμός σερπεντινίωσης είναι μικρότερος. Η κύρια κατηγορία περιδοτιτών που κυριαρχεί είναι οι σπινελιούχοι λερζόλιθοι με εμφανίσεις δουνιτικών σωμάτων που σχηματίστηκαν σε χώρο μεσσωκεάνιας ράχης τύπου MORB και δεν παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον ως προς το χρώμιο [68]. Στην εικόνα 3.6 φαίνεται η χαρακτηριστική εξαλλοίωση των δουνιτών όπου στην επιφάνεια εμφανίζεται ένα πορτοκαλί έως κόκκινο χρώμα που οφείλεται στην δημιουργία κρούστας οξειδίων του σιδήρου ενώ στο εσωτερικό διατηρείται το μελανοπράσινο χρώμα του υγιούς πετρώματος. Επίσης, στην περιοχή έχουν εντοπιστεί και γάββροι NA της μονής Παναγιάς και πρόκειται κυρίως για φλέβες πάχους μερικών εκατοστών (<10cm) ενώ ηφαιστειακά έκχυτα πετρώματα (pillow lavas) δεν έχουν εντοπιστεί. Οι λερζόλιθοι μικροσκοπικά αποτελούνται από ολιβίνη, ορθοπυρόξενο, λίγους κλινοπυρόξενους και πλούσιο σε αργίλιο σπινέλλιο. Ο χρωμίτης της περιοχής των Γερανείων είναι ένας χρωμοσπινέλλιος που έχει σύσταση πικωτίτη (εικ. 3.7) δηλαδή είναι πλούσιος σε αργίλιο και είναι διάσπαρτος μέσα στο δουνίτη σε περιεκτικότητα που κατά θέσεις υπερβαίνει το 5% του όγκου του πετρώματος. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι συχνά αδρόκοκκοι με διαστάσεις μέχρι 3-4mm. Στην περιφέρεια των κρυστάλλων το ορυκτό είναι εξαλλοιωμένο κι έχει μετατραπεί σε σιδηροχρωμίτη όπου σταδιακά προς την περιφέρεια μειώνεται το αργίλιο κι αυξάνεται ο σίδηρος. Οι μεγαλύτερες εμφανίσεις χρωμιπίτη έχουν εντοπιστεί στις θέσεις α) Ντάριζα στα δυτικά του δρόμου προς τη Μονή Παναγιάς μέσα σε έντονα τεκτονισμένο και σερπεντινιωμένο δουνίτη όπου υπάρχουν συσσωματώματα μεγάλων κρυστάλλων, β) Στα νότια του οικισμού Μαυρολίμνη, σε περιοχή που καλύπτεται από κορήματα όπου υπάρχει συγκέντρωση πυκνού διάσπαρτου χρωμίτη πολύ πλούσιο σε Al (>60%) που μεταπίπτει σε συμπαγή, γ) Μπελούσι όπου οι δουνίτες καταλαμβάνουν μεγάλη επιφάνεια σε ζώνη αρκετών μέτρων πάχους όπου ο διάσπαρτος χρωμίτης συχνά υπερβαίνει το 5% του όγκου του πετρώματος [68].



Εικόνα 3.6 Επιφανειακή εξαλλοίωση δουνιτών με ανάπτυξη κρούστας οξειδίων σιδήρου.

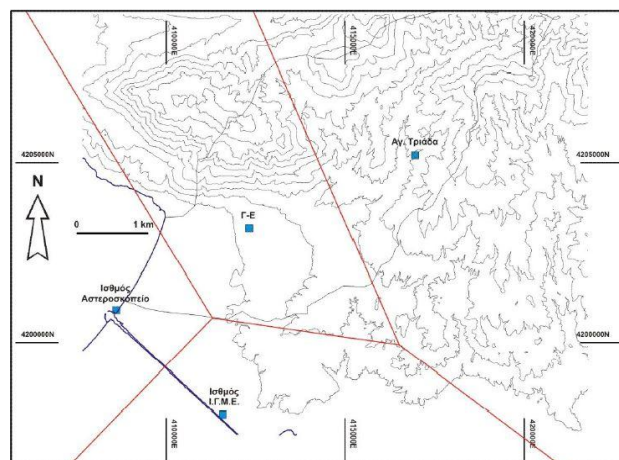


Εικόνα 3.7 Κατάταξη σπινελλίων Γερανείων [68].

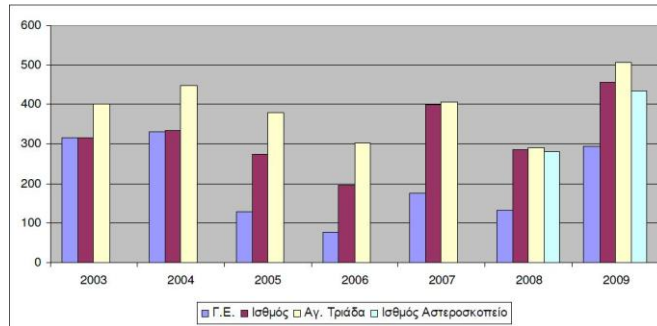
3.5 Υδρομετεωρολογικά Μεγέθη Λεκάνης Λουτρακίου

3.5.1 Ατμοσφαιρικά Κατακρημνίσματα

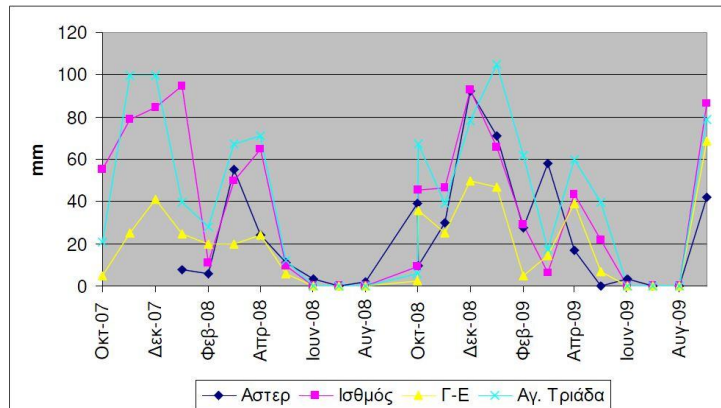
Στην υδρολογική λεκάνη του Λουτρακίου για την παρακολούθηση του μεταλλικού υδροφόρου ορίζοντα λειτουργούν πέντε βροχόμετρα κι ένα εξαμισίμετρο από το έτος 1999. Οι τρεις κύριοι σταθμοί από τους οποίους χρησιμοποιήθηκαν τα βροχομετρικά δεδομένα για τον υπολογισμό του όγκου της βροχόπτωσης για τα υδρολογικά έτη 1999-2002 [57] και 2003-2009 [63] είναι η θέση όπου λειτουργεί η γεώτρηση ΓΕ σε υψόμετρο 127m, η θέση πλησίον της μονής Αγίας Τριάδος σε υψόμετρο 402m και η θέση πλησίον της μονής Παναγίας Πράθη σε υψόμετρο 765m (εικ.3.8). Αξίζει να σημειωθεί ότι από το έτος 2008 λειτουργεί στην περιοχή του Ισθμού στην γέφυρα της Ποσειδωνίας μετεωρολογικός σταθμός του Αστεροσκοπείου Αθηνών σε υψόμετρο 6m. Στο παρακάτω ιστόγραμμα απεικονίζεται το ετήσιο ύψος βροχής σε mm για τα υδρολογικά έτη 2003-2009 σε κάθε βροχομετρικό σταθμό (εικ.3.9). Στο διάγραμμα της εικόνας 3.10 επίσης φαίνεται η κατανομή της μηνιαίας βροχόπτωσης για τα υδρολογικά έτη 2007-08 και 2008-09 όπου παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των βροχοπτώσεων πραγματοποιείται κατά τους χειμερινούς μήνες.



Εικόνα 3.8: Θέσεις Βροχόμετρων στη Λεκάνη Λουτρακίου [57].



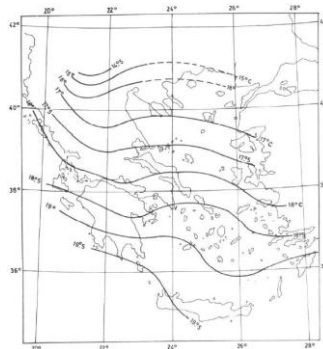
Εικόνα 3.9: Ετήσιο ύψος βροχής για τα υδρολογικά έτη 2003-2009[57].



Εικόνα 3.10: Μηνιαία βροχόπτωση για τα υδρολογικά έτη 2007-2009[63].

3.5.2 Θερμοκρασία και Υγρασία

Το Λουτράκι και η ευρύτερη περιοχή της χερσονήσου της Περαχώρας ανήκουν στον εύκρατο τύπο κλίματος με ξηρό θέρος. Σύμφωνα με τον χάρτη της εικόνας 3.11 όπου απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες για τις μέσες ετήσιες θερμοκρασίες που επικρατούν στον Ελλαδικό χώρο, η μέση ετήσια θερμοκρασία για την περιοχή του Λουτρακίου ανέρχεται τους 18,2 °C ενώ το ετήσιο θερμομετρικό εύρος είναι 18,3°C. Η μέση μέγιστη θερμοκρασία κυμαίνεται από 32 έως 22°C το μήνα Ιούλιο ενώ η μέση ελάχιστη από 12-7 °C τον μήνα Ιανουάριο. Η υγρομετρική κατάσταση του αέρα στην περιοχή του Λουτρακίου κατά τη διάρκεια του έτους δεν διαφέρει σχεδόν καθόλου από τους υπόλοιπες παράκτιες περιοχές της Ελλάδας με τη μέγιστη υγρασία να παρατηρείται κατά τους χειμερινούς μήνες και η ελάχιστη κατά τους θερινούς μήνες. Οι μέσες μηνιαίες τιμές της σχετικής υγρασίας κυμαίνονται από την ελάχιστη τιμή (57%) που παρατηρείται το μήνα Ιούλιο μέχρι την μέγιστη τιμή (77%) που εμφανίζεται κατά τους μήνες Ιανουάριο και Δεκέμβριο.



Εικόνα 3.11: Κλιματικές ζώνες του Ελληνικού Χώρου.[63]

3.5.3 Υδρολογικό Ισοζύγιο Λεκάνης Λουτρακίου

Η γνώση του υδρολογικού ισοζυγίου μιας λεκάνης απορροής στην οποία αναπτύσσεται οικιστική δραστηριότητα είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ορθολογική διαχείριση των υδάτινων πόρων της. Το υδρολογικό ισοζύγιο μιας λεκάνης απορροής περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση:

$$P=E+R+I \pm \Delta S$$

Όπου,

P: Ετήσια Ατμοσφαιρικά Κατακρημνίσματα,

E: Πραγματική Εξατμισοδιαπνοή,

R: Επιφανειακή Απορροή,

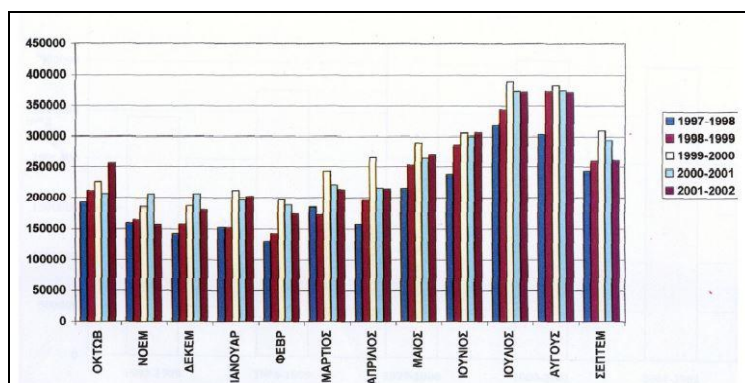
I: Κατείσδυση.

ΔS : Μεταβολές στο υδάτινο απόθεμα.

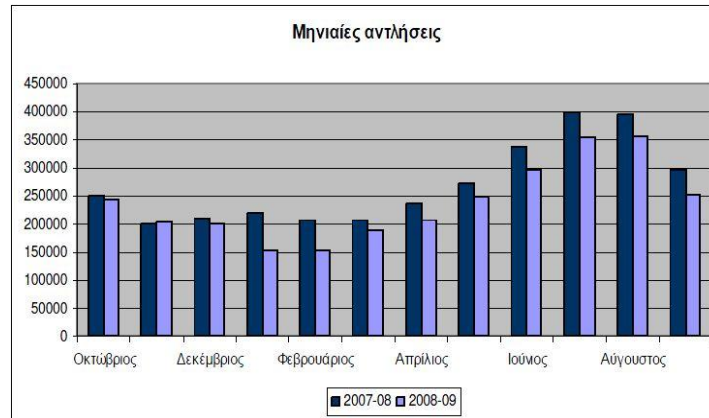
Στον παρακάτω πίνακα 3.1 απεικονίζεται το υδρολογικό ισοζύγιο της λεκάνης απορροής του Λουτρακίου για τα υδρολογικά έτη 2007-2009 όπου παρατηρείται ένα έλλειμμα $1.100.000 \text{ m}^3$ κατά το υδρολογικό έτος 2007-08 ενώ αντίθετα κατά το έτος 2008-09 υπολογίστηκε περίσσεια 840.000 m^3 [63]. Ως αποτέλεσμα κατά την διετία 2007-2009 υπήρξε ένα τελικό έλλειμμα 260.000 m^3 . Στα διαγράμματα (εικ.3.12-3.13) καταγράφονται οι μηνιαίες αντλήσεις κατά τα έτη 1997-2002 και 2007-2009, όπου είναι φανερό ότι κατά τους θερινούς μήνες οι απολήψεις αυξάνονται, γεγονός που οφείλεται στην τουριστική δραστηριότητα της περιοχής.

Πίνακας 3.1: Υδρολογικό Ισοζύγιο Λεκάνης Λουτρακίου.[63]

	2007-08		2008-09	
	m^3	mm	m^3	mm
Βροχοπτώσεις	$15,7 \times 10^6$	305.55	$22,1 \times 10^6$	429.94
Εξάτμιση	$11,6 \times 10^6$	224.38	$16,1 \times 10^6$	313.32
Επιφανειακή Απορροή	0	0.00	$0,33 \times 10^6$	6.45
Αντλήσεις	$3,23 \times 10^6$	62.67	$2,86 \times 10^6$	55.47
Υπόγειες εκροές	$1,97 \times 10^6$	38.25	$1,97 \times 10^6$	38.25
Σύνολο Εκρών	$16,8 \times 10^6$	325.30	$21,3 \times 10^6$	413.49
Έλλειμμα / Περίσσεια	-1.1×10^6	-19.75	$0,84 \times 10^6$	16.45



Εικόνα 3.12: Μηνιαίες Αντλήσεις 1997-2002.[57]



Εικόνα 3.13: Μηνιαίες Αντλήσεις 2007-2009.[63]

3.5.4 Υδρογεωλογική Δομή και Λειτουργία της Λεκάνης

Οι υπόγειες υδροφορίες που αναπτύσσονται στην υδρολογική λεκάνη του Λουτρακίου περιγράφονται παρακάτω:

- **Μεταλλικός Υδροφόρας**

Είναι ο προσχωματικός αδρόκοκκος ελεύθερος υδροφόρος ορίζοντας που αναπτύσσεται εντός των αλλουβιακών σχηματισμών στην τάφρο Λουτρακίου-Σκάρπας και καταλαμβάνει μια έκταση 7,45km². Στο Νότιο και Ανατολικό του μέρος, ο φρεάτιος υδροφόρας οριοθετείται από τις μάργες του Νεογενούς και μεταπίπτει σε μερικώς υπό πίεση προς τα δυτικά, λόγω της παρουσίας επάλληλων αργιλικών ενστρώσεων. Το κλαστικό υλικό, στο οποίο φιλοξενείται ο υδροφόρας προέρχεται από την αποσάθρωση και διάβρωση των Γερανείων Ορέων και συνίσταται κυρίως από άμμους, χάλικες, αργιλικές ενστρώσεις και κροκάλες κυρίως οφιολιθικής και λιγότερο ασβεστολιθικής προέλευσης. Η ζώνη κορεσμού έχει έκταση 5,91km² και η ελεύθερη στάθμη υδροφορίας έχει υψόμετρο $0 < Z_w < 50m$ και βάθος $0 < H_w < 150m$. Η μορφολογία του υδροφόρου είναι ελαφρά κωνική με έκδηλη υδροδοτική κάμψη στο ΒΔ τμήμα της. Λόγω του ότι οι ετήσιες απολήψεις υπερβαίνουν τις ετήσιες εισροές στον υδροφόρα παρατηρείται μια διαχρονική ταπείνωση της στάθμης.

- **Ασβεστόλιθοι**

Εντός των ασβεστολίθων αναπτύσσεται ενδορωγματική καρστική υδροφορία από την οποία τροφοδοτούνται οι ιαματικές πηγές του Λουτρακίου. Συγκεκριμένα, το νερό των κατακρημνισμάτων διεισδύει μέσω των ρηγμάτων και διακλάσεων και κατέρχεται σε βαθύτερους ορίζοντες. Όταν αυτό φτάσει σε μεγάλα βάθη θερμαίνεται και εμπλουτίζεται σε συστατικά όπως H₂S, CO₂ κ.ά. Στη συνέχεια, λόγω υψηλής πίεσης των αερίων και διαφοράς πυκνότητας, ανέρχεται στην επιφάνεια με ταχύτητα και υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας γεωθερμικής βαθμίδας ή ηφαιστειακής επίδρασης δημιουργώντας τις θερμές ιαματικές πηγές. Οι ιαματικές αυτές πηγές κατατάσσονται στην κατηγορία των ολιγομεταλλικών – μαγνησιούχων και των χλωρο – νατριούχων, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των υπόθερμων, χλωρονατριούχων ραδιενεργών. Η υδροφορία αποστραγγίζεται στον Κορινθιακό κόλπο. Επίσης, με βάση τις υφιστάμενες μελέτες δεν υπάρχει υδραυλική επικοινωνία μεταξύ του μεταλλικού υδροφόρου ορίζοντα και του καρστικού υδροφόρα. Στο βόρειο τμήμα των ασβεστολίθων λόγω αυξημένης καρστικοποίησης η κατείδυση είναι αυξημένη ενώ στο νότιο τμήμα κυριαρχεί περισσότερο η επιφανειακή απορροφή. Ο συντελεστής κατείδυσης είναι μεγάλος, αφού φτάνει μέχρι το 60% των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, με αποτέλεσμα το νερό σε σύντομο χρονικό διάστημα να φτάνει σε βαθείς υδροφόρους ορίζοντες [56].

- **Κροκαλοπαγή**

Τα κροκαλοπαγή παρουσιάζουν ενδοπορική υδροφορία αλλά λόγω της αυξημένης συνεκτικότητας και της αυξημένης παρουσίας λεπτόκοκκων φάσεων παρουσιάζουν μειωμένη περατότητα. Η υδροφορία μεταγγίζεται στο σύνολο της στον μεταλλικό κλαστικό υδροφορέα. Το ίδιο συμβαίνει και για τους κώνους κορημάτων που αναπτύσσονται στην λεκάνη.

- **Οφιόλιθοι**

Οι οφιόλιθοι (περιδοίτες, σερπεντινίτες) που αναπτύσσονται στο βορειανατολικό μέρος της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου φέρουν ασθενή μέτρια ενδορωγματική υδροφορία εντός του αποσαθρωμένου ρηγματωμένου ανώτερου τμήματος τους πάχους περίπου 10m. Γι' αυτό το λόγο ο υδρογεωλογικός υδροκρίτης ταυτίζεται ουσιαστικά με τον επιφανειακό. Η παρουσία ορισμένων πηγών επαφής (Αγίας Τριάδας, Πράθι, Λιάκη κτλ) στους οφιόλιθους της λεκάνης Λουτρακίου φανερώνει τη σχετική υδροφορία των πετρωμάτων. Στο σύνολο της τόσο η υπόγεια υδροφορία όσο και η επιφανειακή καταλήγει στον μεταλλικό υδροφόρο ορίζοντα.

- **Αδιαπέρατοι Σχηματισμοί**

Στους αδιαπέρατους σχηματισμούς ανήκει το σύστημα των μαργών που εμφανίζεται στα ΝΔ σύνορα της λεκάνης κι αποτελεί το αδιαπέρατο υπόβαθρο του μεταλλικού υδροφορέα μη επιτρέποντας υπόγειες/μεταγγίσεις απώλειες.

3.5.4 Υδρογεωλογικό Ισοζύγιο Μεταλλικού Υδροφορέα Λουτρακίου

Το υδρογεωλογικό ισοζύγιο του μεταλλικού υδροφορέα για δεδομένη περίοδο δίνεται από τη σχέση:

$$Q_i = Q_o + \Delta S = Q_d + Q_p + \Delta S$$

Όπου

Q_i : Υπόγειες κι επιφανειακές εισροές στον υδροφορέα,

Q_o : Συνολικές εκροές,

Q_d : Υπόγειες εκροές από τον υδροφορέα,

Q_p : Απολήψεις από τον υδροφορέα,

ΔS : Μεταβολές στο υδατικό απόθεμα.

Οι μεταβολές στο υδατικό απόθεμα δίνονται από τον τύπο $\Delta S = \Delta H \cdot S \cdot A$ όπου

ΔH : Η μεταβολή της στάθμης (θετική ή αρνητική),

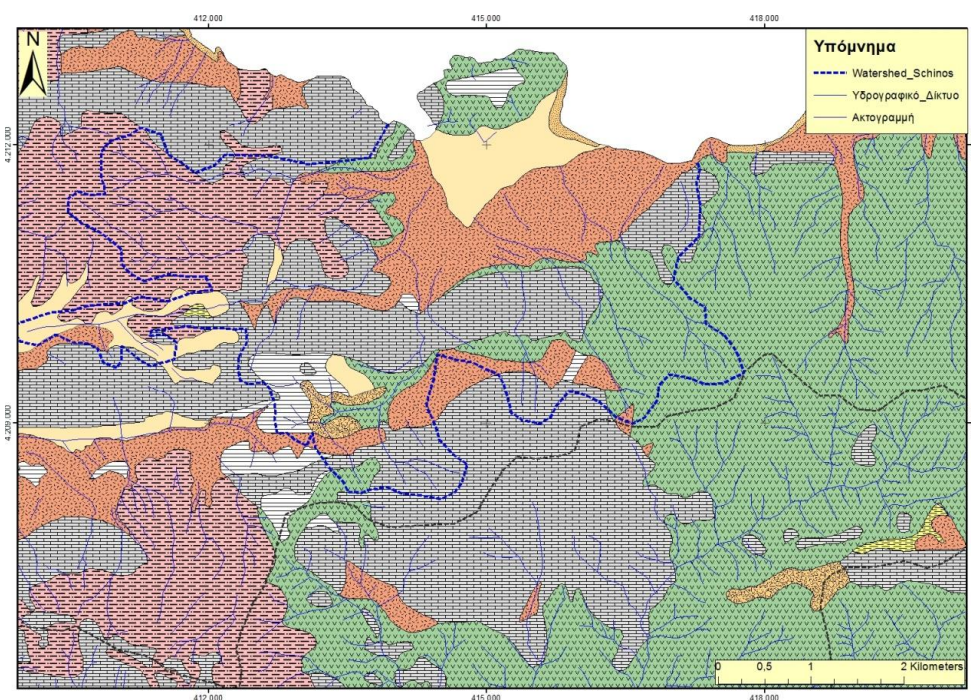
S : Το ενεργό πορώδες,

A : Η οριζόντια επιφάνεια της υδροφορίας.

Σύμφωνα με το μέσο υδρογεωλογικό ισοζύγιο για τα υδρολογικά έτη 1999-2002, οι συνολικές εισροές στον μεταλλικό υδροφορέα ισούται με $Q_i = 4,794 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, ενώ οι εκροές ισούται με $Q_d = 1,971 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ και $Q_p = 3,074 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, οπότε υπολογίστηκε ότι η μέση μεταβολή στο υδατικό απόθεμα ισούται με $\Delta S = -0,251 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, δηλαδή υπάρχει ένα έλλειμμα $251.000 \text{ m}^3/\text{έτος}$ που είναι συνέπεια της υπερεκμετάλλευσης του υπογείου υδάτινου αποθέματος [57]. Οι εισροές προκύπτουν από το άθροισμα της καθαρής κατείσδυσης στους οφιόλιθους της λεκάνης η οποία μεταγγίζεται στον μεταλλικό υδροφορέα, της τελικής καθαρής επιφανειακής απορροής από τους οφιόλιθους, της άμεσης κατείσδυσης στον υδροφορέα από την βροχόπτωση και της επιφανειακής απορροής από τους ασβεστολίθους. Οι εκροές Q_o είναι το σύνολο των φυσικών (υπόγεια απορροή) κι ανθρωπογενών εκροών (απολήψεις). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ετήσιες απολήψεις του υδροφορέα δεν πρέπει να ξεπερνούν τις ετήσιες εισροές καθώς σε διαφορετική περίπτωση έχουμε σταδιακή μείωση του υδάτινου αποθέματος.

3.5.5 Υδρογεωλογικά Στοιχεία της Υδρολογικής Λεκάνης του Σχίνου

Στην υδρολογική λεκάνη του Σχίνου (εικ.3.14) συναντώνται οι ακόλουθοι γεωλογικοί σχηματισμοί που διακρίνονται σε περατούς, ημιπερατούς κι αδιαπέρατους. Στους αδιαπέρατους ανήκει ο σχηματισμός του Βοιωτικού φλύσχη και των σχιστοκερατολίθων. Ως ημιπερατοί μπορούν να θεωρηθούν οι οφιόλιθοι, οι οποίοι έχουν αναπτύξει δευτερογενείς πορώδες λόγω της έντονης τεκτονικής τους καταπόνησης. Μεγάλη διαπερατότητα παρουσιάζουν οι ασβεστόλιθοι στους οποίους αναπτύσσεται ο καρστικός υδροφόρος ο οποίος καθορίζεται εξολοκλήρου από τις διακλάσεις καθώς επίσης και οι αλλουβιακές αποθέσεις εντός των οποίων αναπτύσσεται ο ελεύθερος υδροφόρος ορίζοντας εντός του οικισμού του Σχίνου.



Εικόνα 3.14 Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Σχίνου με υδροκρίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 Δειγματοληψία Στερεών

Στα πλαίσια της μελέτης της γεωγενοϋς προέλευσης του χρωμίου στα ύδατα των περιοχών Λουτρακίου και Σχίνου εξετάστηκαν γεωχημικά και ορυκτολογικά ορισμένα δείγματα πετρωμάτων και προϊόντα αποσάθρωσής τους από την ευρύτερη περιοχή έρευνας. Τα πετρώματα που συλλέχθηκαν ανήκουν στα υπερβασικά μέλη του οφιολιθικού συμπλέγματος των Γερανείων (περιδοτίτες) καθώς επίσης και τα προϊόντα της εξαλλοίωσης τους (σερπεντινίτες). Συνολικά 14 στερεά δείγματα, 5 από την περιοχή του Σχίνου και 9 από την ευρύτερη περιοχή Γερανείων Ορέων-Λουτρακίου αναλύθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση με περιθλασιμετρία ακτίνων χ (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση (SEM-EDS) καθώς και ως προς την χημική τους σύσταση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων χ (XRF). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.1: Καταγραφή Στερεών Δειγμάτων.

	Κωδικός Δείγματος	Τύπος Δείγματος	Θέση Συλλογής
1	PA1	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Λιάκη Χ: 23° 3' 48.60" Α Υ: 37° 59' 8.71" Β
2	PA2	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Λιάκη
3	PA3	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Λιάκη
4	PA4	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Λιάκη
5	BD2	Πέτρωμα	Χ: 23° 04' 53.7" Α Υ: 38° 01' 16.0" Β

6	PL1S1	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Αγίας Τριάδας X: 23° 2'56.06''Α Y: 37°59'15.33'' Β
7	PL1S2	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Αγίας Τριάδας
8	YS1	Λεπτόκοκκο υλικό	Πηγή Σχίνος SS1 X: 23° 3'24.16''Α Y: 38° 3'3.91''Β
9	RG9	Υλικό Ρέματος	Ρέμα Γερανείων X:023 04' 51.7''Α Y:38 01' 18.2''Β
10	RF	Πέτρωμα	X:023 03' 04.9''Α Y:N:38 00' 02.4''Β
11	PS1	Πέτρωμα	Πηγή Σχίνος SS1
12	PS2	Πέτρωμα	Πηγή Σχίνος SS1
13	RS2	Υλικό ρέματος	Πηγή Σχίνος SS1
14	RS3	Υλικό ρέματος	Πηγή Σχίνος SS1



Εικόνα 4.1 α)Θέση δειγματοληψίας δείγματος PL1S2,β)Θέση δειγματοληψίας δειγμάτων PA1-PA4.

4.2 Δειγματοληψία Υπόγειων κι Επιφανειακών Υδάτων

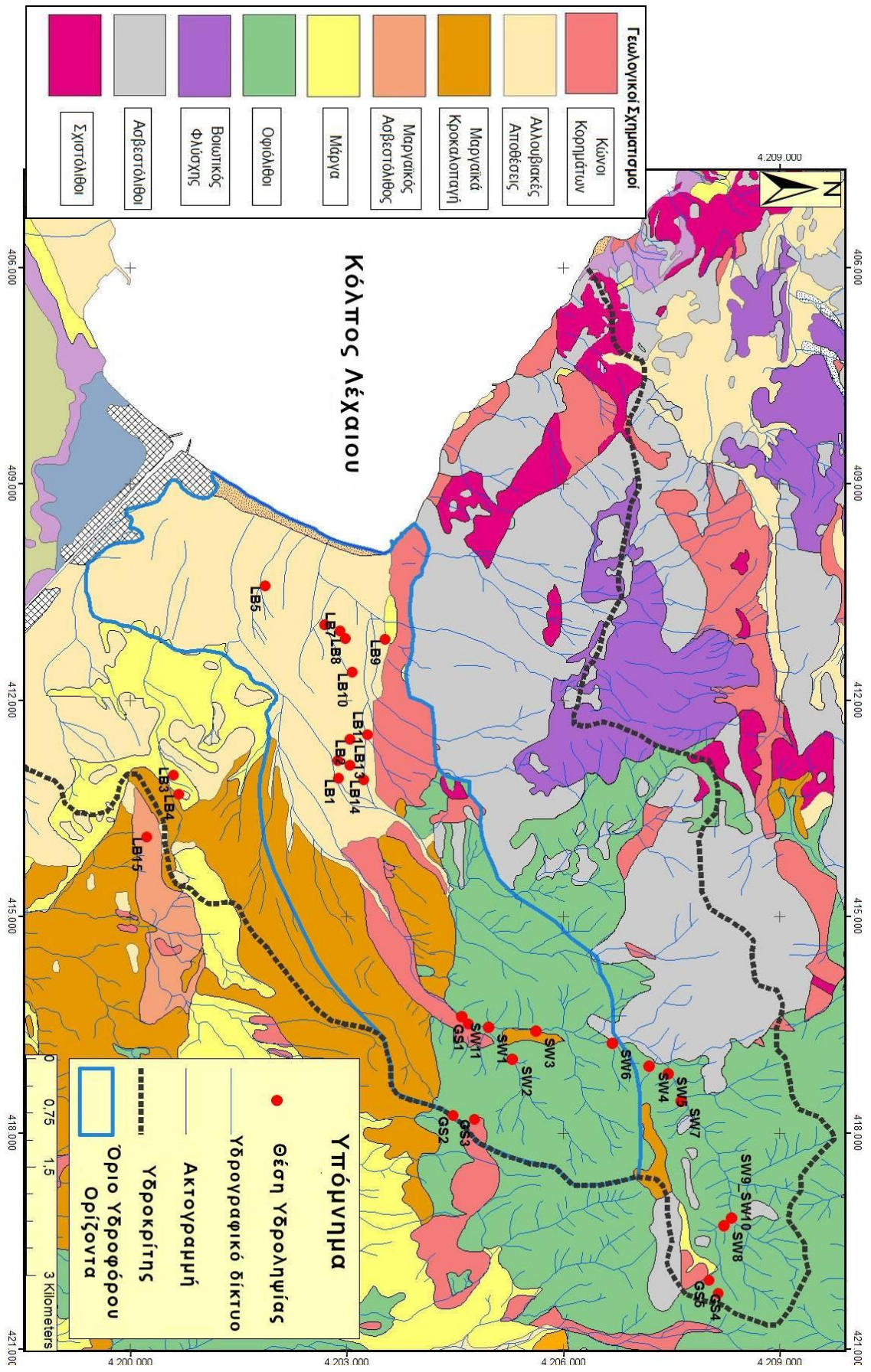
Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υπόγειων κι επιφανειακών υδάτων στην ευρύτερη περιοχή Λουτρακίου-Γερανείων Ορέων και Σχίνου τόσο κατά την υγρή περίοδο Μαρτίου-Απριλίου 2015 όσο και κατά την ξηρή περίοδο Σεπτεμβρίου 2016. Κατά την δειγματοληψία της υγρής περιόδου πραγματοποιήθηκε η συλλογή συνολικά 38 δειγμάτων συμπεριλαμβανομένων υπόγειων και επιφανειακών υδάτων ενώ κατά την δειγματοληψία της ξηρής περιόδου έγινε συλλογή 15 δειγμάτων υπόγειων υδάτων γεωτρήσεων καθώς τα υδατορέματα των Γερανείων Ορέων και οι πηγές κατά την ξηρή περίοδο δεν έχουν νερό. Στον πίνακα 4.2 καταγράφονται οι θέσεις δειγματοληψίας των διαφόρων σημείων υδροληψίας ενώ επίσης η ακριβής θέση τους φαίνεται και στους γεωλογικούς χάρτες των περιοχών Λουτρακίου και Σχίνου (εικ.4.2&4.3) καθώς και στον τοπογραφικό χάρτη της ευρύτερης περιοχής (εικ.4.4).

Σε κάθε θέση δειγματοληψίας λαμβάνονταν τρία δείγματα. Συγκεκριμένα, για την χημική ανάλυση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε μπουκάλι πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 1L, για την χημική ανάλυση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε μπουκάλι πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 100ml όπου γινόταν οξίνιση επί τόπου με προσθήκη 2 σταγόνων πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 και τέλος για τον προσδιορισμό του Cr(VI) χρησιμοποιήθηκε μπουκάλι πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 200ml όπου είχε πραγματοποιηθεί από πριν η προσθήκη 2ml από το συντηρητικό διάλυμα $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σύμφωνα με τη μέθοδο της EPA 218-7[78]. Όλα τα δοχεία πριν χρησιμοποιηθούν στη δειγματοληψία είχαν παλαιωθεί με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια είχαν εκπλυθεί με δισαπτεσταγμένο νερό έτσι ώστε να γίνει αποφυγή πιθανών επιμολύνσεων. Πριν τη λήψη του δείγματος για τα ανιόντα γινόταν έκπλυση με το νερό του δείγματος ενώ κατά την λήψη των δειγμάτων για τα μέταλλα και το Cr(VI) γινόταν επί τόπου διήθηση με τη χρήση φίλτρων 0,45μm. Επιπλέον, στην ύπαιθρο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των ακόλουθων παραμέτρων με τη χρήση κατάλληλων οργάνων: pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.), θερμοκρασία (θ) και ολικά διαλυμένα στερεά (T.D.S.). Η μεταφορά των δειγμάτων στα εργαστήρια της Χημείας Περιβάλλοντος και της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας πραγματοποιήθηκε εντός φορητών ψυγείων για την αποφυγή της χημικής αλλοίωσης τους.

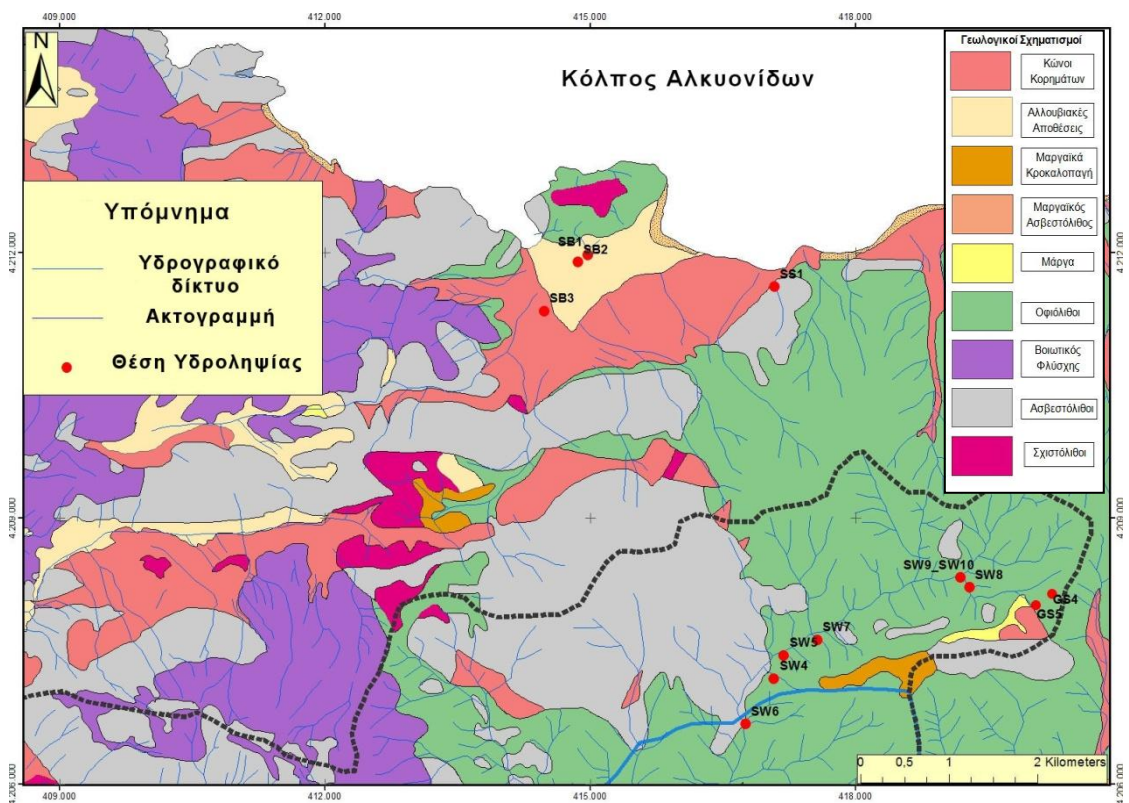
Πίνακας 4.2: Καταγραφή Σημείων υδροληψίας.

Κωδικός Δείγματος	X	Y	Z (A.Y.) (m)	Τύπος Δείγματος
GS1	23° 2'56.06''A	37°59'15.33'' B	333	Πηγή Αγίας Τριάδας
GS2	23° 3'48.60''A	37°59'8.71''B	538	Πηγή Λιάκη
GS3	23° 3'50.43''A	37°59'18.41''B	558	Πηγή Φουβάγια
GS4	23° 5'28.10''A	38° 1'8.90''B	733	Πηγή Πράθι 1
GS5	23° 5'20.66''A	38° 1'4.69''B	743	Πηγή Πράθι 2
LB1	23° 0'37.41''A	37°58'15.82''B	143	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB2	23° 0'14.93''A	37°58'20.50''B	133	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB3	23° 0'36.36''A	37°57'1.48''B	133	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB4	23° 0'47.15''A	37°57'3.94''B	156	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB5	22°58'48.17''A	37°57'41.77''B	24	Γεώτρηση Ύδρευσης

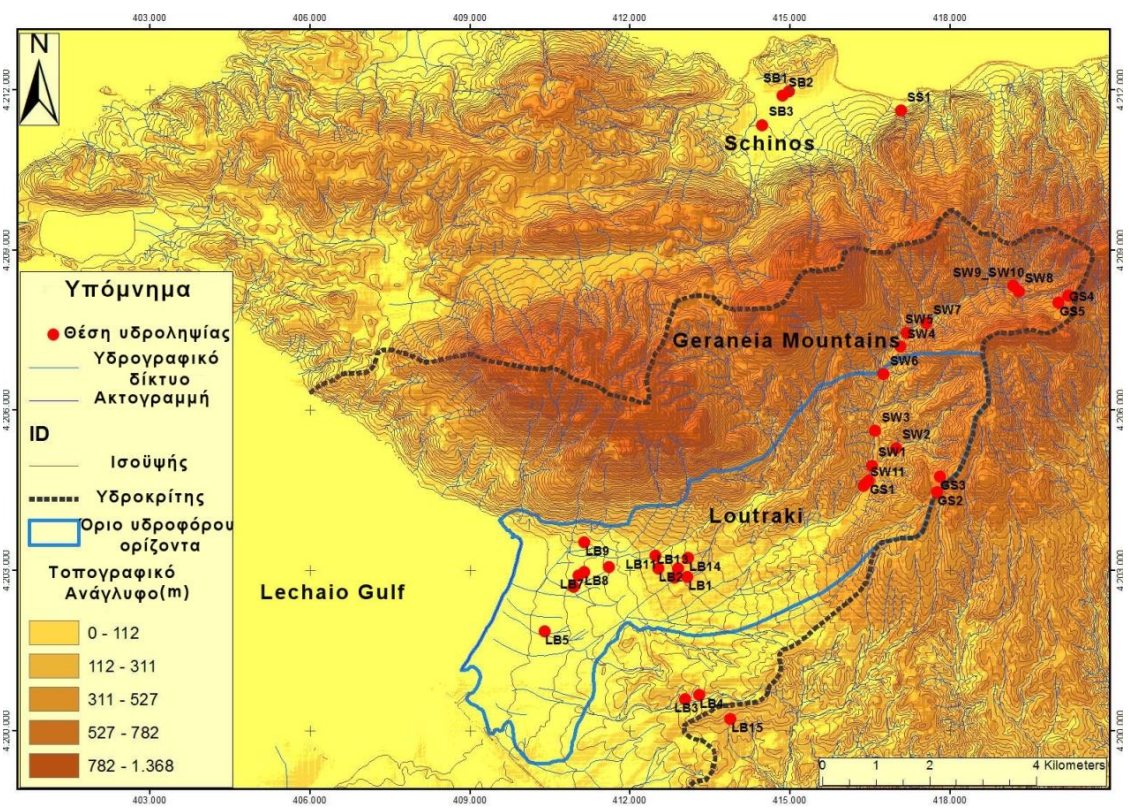
LB6	22°59'10.06''A	37°58'8.74''B	31	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB7	22°59'13.70''A	37°58'15.77''B	37	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB8	22°59'17.83''A	37°58'18.00''B	41	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB9	22°59'17.96''A	37°58'35.87''B	39	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB10	22°59'37.02''A	37°58'21.1''B	61	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB11	23° 0'12.56''A	37°58'28.42''B	117	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB12	23° 0'27.42''A	37°58'15.10''B	146	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB13	23° 0'29.83''A	37°58'20.74''B	137	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB14	23° 0'37.81''A	37°58'27.16''B	155	Γεώτρηση Ύδρευσης
LB15	23° 1'11.63''A	37°56'49.78''B	163	Γεώτρηση Ύδρευσης
SB1	23° 1'54.31''A	38° 3'12.92''B	1	Πηγάδι Άρδευσης
SB2	23° 1'52.74''A	38° 3'12.10''B	4	Πηγάδι Άρδευσης
SB3	23° 1'37.36''A	38° 2'54.13''B	16	Πηγάδι Άρδευσης
SBF	23° 3'24.16''A	38° 3'3.91''B	16	Γεώτρηση Ύδρευσης
SS1	23° 3'24.16''A	38° 3'3.91''B	16	Πηγή Σχίνου
SS2	23° 3'24.16''A	38° 3'3.91''B	16	Πηγή Σχίνου
SSW	-	-		Επιφανειακό Σουσαάκι
SW1	23° 3'4.57''A	37°59'27.93''B	359	Επιφανειακό Γεράνεια-Ρέμα Πραθιού
SW2	23° 3'22.85''A	37°59'38.86''B	365	Επιφανειακό Γεράνεια
SW3	23° 3'6.66''A	37°59'49.23''B	369	Επιφανειακό Γεράνεια
SW4	23° 3'25.63''A	38° 0'40.51''B	470	Επιφανειακό Γεράνεια
SW5	23° 3'30.11''A	38° 0'48.95''B	465	Επιφανειακό Γεράνεια
SW6	23° 3'12.80''A	38° 0'23.70''B	416	Επιφανειακό Γεράνεια
SW7	23° 3'45.62''A	38° 0'54.85''B	480	Επιφανειακό Γεράνεια
SW8	23° 4'56.01''A	38° 1'14.59''B	571	Επιφανειακό Γεράνεια
SW9	23° 4'51.70''A	38° 1'18.16''B	569	Επιφανειακό Γεράνεια
SW10	23° 4'55.32''A	38° 1'20.06''B	581	Επιφανειακό Γεράνεια
SW11	23° 2'58.46''A	37°59'15.87''B	334	Επιφανειακό Γεράνεια



Εικόνα 4.2 Γεωλογικός Χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου με τις θέσεις υδροληψίας



Εικόνα 4.3 Γεωλογικός Χάρτης Σχίνου με τις θέσεις υδροληψίας.



Εικόνα 4.4 Τοπογραφικός χάρτης με θέσεις υδροληψίας.

4.3 Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης Στερεών Δειγμάτων

4.3.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών-Χ (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και της δομής των δειγμάτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές φάσεις, μέσω αντιπροσωπευτικού κονιοποιημένου αρχικού δείγματος. Για την ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών χ (XRD) τα στερεά δείγματα (PA1, PA2, PA3, PA4, RF, YS1, PL1S1, PLIS2, PS1, PS2, RS2, RS3) υπέστησαν κατάλληλη προκατεργασία. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα των χαλαρών υλικών έτσι ώστε να γίνει παραλαβή του κλάσματος <math><63\mu\text{m}</math> και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε κονιοποίηση έτσι ώστε τα δείγματα να ομογενοποιηθούν σε ενιαία κοκκομετρία σε μορφή πούδρας. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο περιθλασίμετρο τύπου Siemens D5005 του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α , τάση στα 40kV και ένταση στα 40nA. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τους.

4.3.2 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Η μέθοδος της φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-Χ κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες-Χ. [69]. Για την χημική ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτινών χ (XRF) τα στερεά δείγματα (PA1, PA2, PA3, PA4, RF, YS1, PL1S1, PLIS2, EL8, BD2) υπέστησαν κατάλληλη προκατεργασία έτσι ώστε να αποκτηθεί κλάσμα σε μορφή πούδρας. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής των μηχανικών μεταλλειολόγων του Ε.Μ.Π με τη χρήση του οργάνου SPECTRO X-LabPro με τη μέθοδο Tq-9217.

4.3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυσης (SEM-EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών και χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων καθώς και για την απόκτηση εικόνων υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Με αυτόν τον τρόπο το SEM-EDS δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας [70]. Για την ανάλυση των δειγμάτων (PA1, PA2, PA3, PA4, PL1S1, PL1S2, YS1) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρασκευάστηκαν επιμεταλλωμένες λεπτές στιλπνές τομές οι οποίες μελετήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης-μικροανάλυσης SEM-EDS τύπου JEOL GSM 5600 στο Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε).

4.4 Εργαστηριακές Μέθοδοι Ανάλυσης Υδατικών Δειγμάτων

Όλες οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια Χημείας Περιβάλλοντος και Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας εντός του κατάλληλου χρονικού πλαισίου έτσι ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα των αποτελεσμάτων. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι διάφορες αναλυτικές μέθοδοι και τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των χημικών συστατικών των υδατικών δειγμάτων.

4.4.1 Ώξινα Ανθρακικά Ιόντα (HCO_3^-)

Ο υπολογισμός των όξινων ανθρακικών ιόντων πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του διαλυμένου ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) δηλαδή της σκληρότητας, μέσω του τύπου :

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L}) = 1,22 * \text{CaCO}_3 (\text{mg/L})$$

Συγκεκριμένα το ανθρακικό ασβέστιο προσδιορίστηκε την αμέσως επόμενη ημέρα από την δειγματοληψία με τη μέθοδο της τιτλοδότησης σε δείγμα 100 ml με τιτλοδότη τύπου HACH με τη χρήση θειϊκού οξέος H_2SO_4 1,6N και την προσθήκη του δείκτη bromocresol green.

4.4.2 Κατιόντα Μαγνησίου (Mg)

Τα κατιόντα μαγνησίου προσδιορίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F-AAS) στο εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας. Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:100 σε δοκιμαστικούς σωλήνες πολυαιθυλενίου όγκου 10ml με προσθήκη 1ml διαλύματος λανθανίου 4%. Για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 0, 0,25, 0,5, 1 και 2,5 ppm.

4.4.3 Κατιόντα Ασβεστίου (Ca)

Τα κατιόντα ασβεστίου προσδιορίστηκαν επίσης με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Varian SpectraAA-200) στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος. Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες αραιώσεις (1:2, 1:20) και έγινε προσθήκη 1ml διαλύματος λανθανίου 4%. Για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 0,2, 4, 10 και 20ppm καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε και ποιοτικός έλεγχος με πρότυπο διάλυμα 10ppm.

4.4.4 Κατιόντα Νατρίου(Na) και Καλίου(K)

Τα κατιόντα νατρίου και καλίου προσδιορίστηκαν με τη χρήση φλογοφωτόμετρου (Jenway FP7) στο εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας. Για την μέτρηση των κατιόντων Na^+ κατασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 5 και 10 ppm έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση του οργάνου. Επίσης πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες αραιώσεις (1:10, 1:50, 1:100) σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10ml. Για την μέτρηση των κατιόντων K^+ κατασκευάστηκαν επίσης πρότυπα διαλύματα 2,5 και 5ppm και δεν χρειάστηκε να γίνουν αραιώσεις των δειγμάτων.

4.4.5 Θεϊικά (SO_4^{2-}) και Χλωρικά Ανιόντα (Cl^-)

Τα θεϊκά και χλωρικά ανιόντα προσδιορίστηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του ιοντικού χρωματογράφου Metrohm modular .

4.4.6 Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI))

Το Cr(VI) προσδιορίστηκε σύμφωνα με το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 18412 [79] με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-vis Carry 1E. Συγκεκριμένα η προκατεργασία των δειγμάτων για την διαδικασία της χημικής ανάλυσης των κατιόντων του Cr(VI) περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Εισαγωγή 40ml δείγματος σε φυγοκεντρικό σωλήνα των 50ml,
2. Προσθήκη 4ml από μίγμα οξέων ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) και ανάδευση,

3. Προσθήκη 500ml από το αντιδραστήριο DPC και ανάδευση,
4. Αραίωση έως τα 50ml.

Επίσης, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 5,10,20,40,60,120 και 180μg/L για την δημιουργία της πρότυπης καμπύλης. Για κάθε δείγμα με DPC παρασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία ένα χωρίς έτσι ώστε να συνυπολογιστεί στην τελική μέτρηση. Τέλος, για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης και για τον υπολογισμό της τελικής συγκέντρωσης μετρήθηκε και ένα τυφλό δείγμα. Στη συνέχεια, μετά το πέρας 5-20 λεπτών έτσι ώστε να αναπτυχθεί πλήρως το χρώμα πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή των δειγμάτων στο φασματοφωτόμετρο όπου και μετρήθηκαν στα 540nm. Ο τελικός υπολογισμός της συγκέντρωσης του Cr(VI) έγινε μέσω του τύπου:

$$\rho = \frac{A1 - A2 - A3}{b},$$

όπου, ρ: Συγκέντρωση του Cr(VI) σε μg/L,

A1: Απορρόφηση του δείγματος στα 540nm,

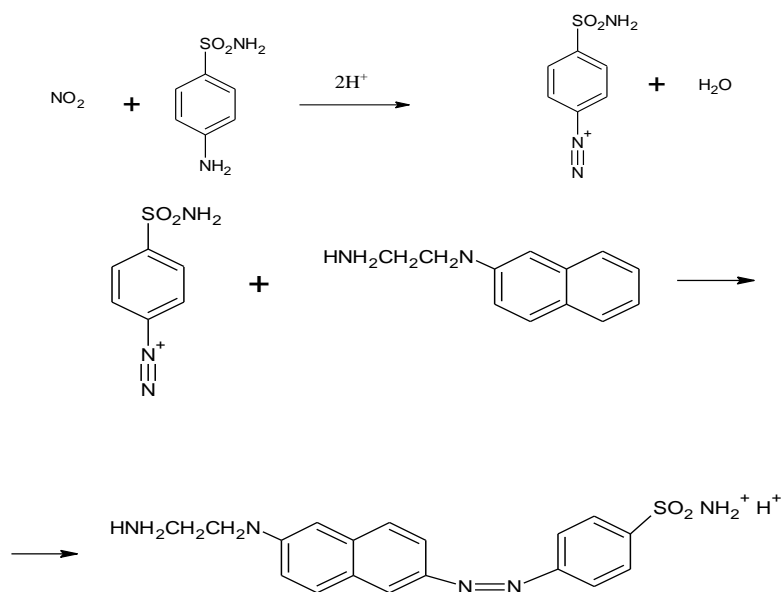
A2: Απορρόφηση του τυφλού δείγματος στα 540nm,

A3: Απορρόφηση του δείγματος χωρίς DPC στα 540nm,

b : Η κλίση της πρότυπης καμπύλης σε (L/μg).

4.4.7 Νιτρικά Ιόντα (NO₃⁻)

Ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας περιβάλλοντος με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-vis Carry 1E. Η μέθοδος προσδιορισμού των νιτρικών βασίζεται στην ιδιότητά τους να σχηματίζουν διαζωνιακά άλατα με αρωματικές αμίνες. Η σύζευξη των νιτρικών με τα διαζωνιακά άλατα δίνει έντονα αζωχρώματα, η συγκέντρωση των οποίων μετρείται φασματοσκοπικά στα 540-550nm. Στο δείγμα προστίθεται διάλυμα σουλφανιλαμιδίου και έτσι παράγεται το διαζωνιακό ιόν, το οποίο στη συνέχεια ενώνεται με την υδροχλωρική ναφθυλαιθυλενοδιαμίνη (σε pH 2-2,5), οπότε σχηματίζεται κόκκινο αζώχρωμα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

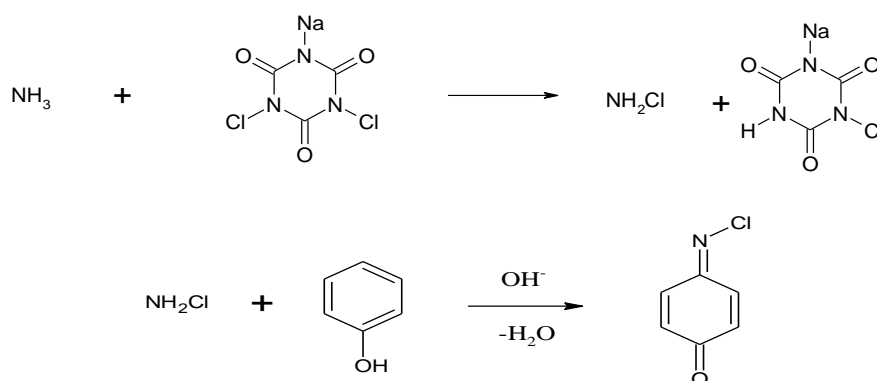


Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,05μmol/L. Για την δημιουργία της πρότυπης καμπύλης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 0,2,5,10,20,50 και 100μmol/L. Η μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά από το πέρας 24 ωρών από την προσθήκη του μικτού έτσι ώστε να αναπτυχθεί πλήρως το χρώμα στα 543nm.

4.4.8 Αμμωνιακά Ιόντα (NH₄)

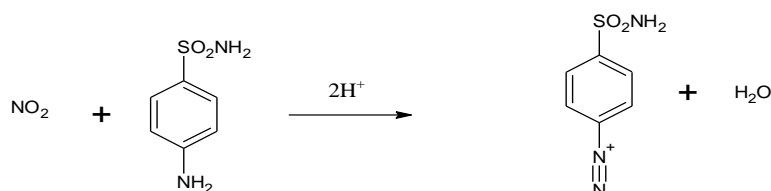
Ο προσδιορισμός των αμμωνιακών ιόντων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-vis Carry 1E. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η αμμωνία αντιδρά με διχλωροισοκυανουρονικό νάτριο και φαινόλη σε αλκαλικό περιβάλλον, οπότε σχηματίζεται το κυανούν της ινδοφαινόλης, η απορρόφηση του οποίου μετράται φωτομετρικά στα 640 nm. Ως καταλύτης της τελευταίας αντίδρασης χρησιμοποιείται νιτροπρωσσικό νάτριο. Παράλληλα, χρησιμοποιείται και κιτρικό νάτριο προκειμένου να διατηρηθεί η εναιώρηση, στοιχεία όπως το Ca και το Mg, καταβυθίζονται στο απαιτούμενο, για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, αλκαλικό περιβάλλον. Από την τιμή της απορρόφησης υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε NH₄⁺ με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς που κατασκευάζεται με πρότυπα διαλύματα. Στη συνέχεια τα δείγματα μετρούνται μετά το πέρας τουλάχιστον 12 ωρών έτσι ώστε να αναπτυχθεί πλήρως το χρώμα στα 640nm

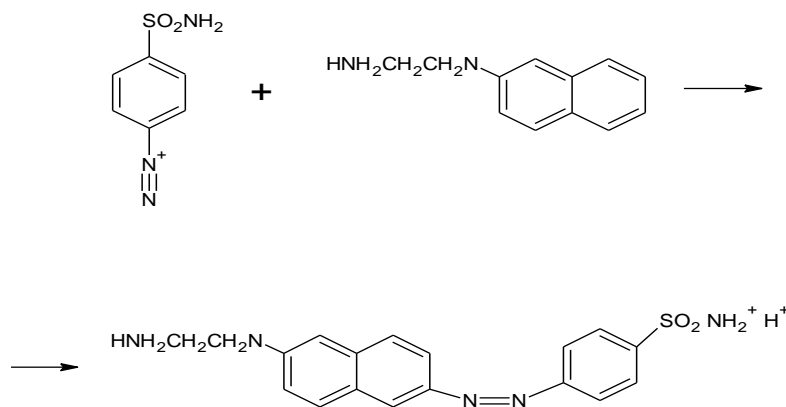
Συνολικά οι πραγματοποιούμενες αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:



4.4.9 Νιτρώδη Ιόντα (NO₂⁻)

Ο προσδιορισμός των νιτρωδών ιόντων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου UV-vis Carry 1E. Η μέθοδος βασίζεται στην επίδραση νιτρωδους οξέος επί αρωματικών αμινών, οπότε σχηματίζονται διαζωνιακά άλατα, η σύζευξη των οποίων με κατάλληλες ενώσεις δίνει έντονα χρωματισμένα αζωχρώματα. Δεδομένου ότι διαζωνιακά άλατα σχηματίζονται αποκλειστικά από νιτρώδες οξύ, η παραπάνω αντίδραση καθίσταται ειδική για τον προσδιορισμό νιτρωδών. Κατά την εκτέλεση του προσδιορισμού, το δείγμα αντιδρά με διάλυμα σουλφανιλαμιδίου και το διαζωνιακό ιόν που προκύπτει, ενώνεται με την υδροχλωρική ναφθυλαιθυλενοδιαμίνη (σε pH 2-2.5), οπότε σχηματίζεται κόκκινο αζώχρωμα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Έτσι, προκύπτει το κόκκινο αζώχρωμα, του οποίου η απορρόφηση μετράται σε φασματοφωτόμετρο UV – Vis στα 543 nm. Εκτός από τα δείγματα ταυτόχρονα η ίδια διαδικασία γίνεται και σε πρότυπα διαλύματα NO_2^- και κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς. Από την τιμή της απορρόφησης μέσω της καμπύλης αναφοράς υπολογίζεται η συγκέντρωση των δειγμάτων σε NO_2^- . [80].

4.4.10 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα (V,Cr_tot,Cu,Co,Mn,Ni,As,Pb,Cd,Sr,Rb,Bi) μετρήθηκαν με επαγωγική σύζευξη φασματομετρίας μάζας και πλάσματος (ICP-MS) στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του οργάνου Thermo Scientific IQAP Qc. Τέλος, ο σίδηρος μετρήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F-AAS) με όριο ανίχνευσης τα 0,04mg/L.

4.4.11 Πυρίτιο(Si)

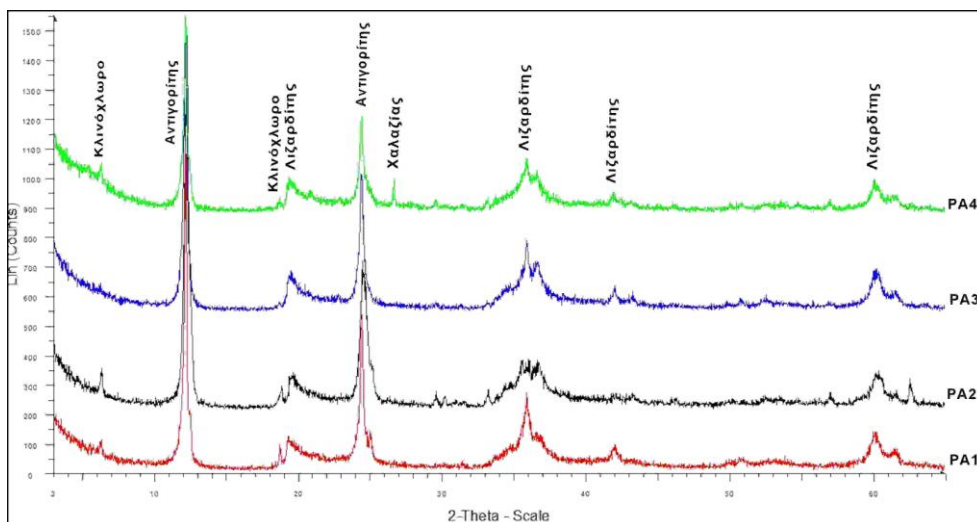
Ο προσδιορισμός του διαλυτού πυριτίου στα υδατικά δείγματα πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-vis Carry 1E. Σύμφωνα με τη φωτομετρική αυτή μέθοδο το δείγμα αντιδρά με το διάλυμα των μολυβδαινικών ιόντων σε συνθήκες που οδηγούν στην δημιουργία συμπλόκων του μολυβδαινίου με το πυρίτιο, το φώσφορο και το αρσενικό. Στη συνέχεια, προστίθεται το αναγωγικό αντιδραστήριο που περιέχει μετόλη, θειώδες νάτριο και οξαλικό οξύ. Το αντιδραστήριο αυτό ανάγει το σύμπλοκο των μολυβδαινικών-πυριτικών και ταυτόχρονα διασπά τα σύμπλοκα με τα φωσφορικά και τα αρσενικά έτσι ώστε να μην υπάρχουν παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό. Μετά την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων τα δείγματα αφήνονται για 2-3 ώρες έτσι ώστε να αναπτυχθεί πλήρως το μπλε χρώμα και στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρησή τους στα 810nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

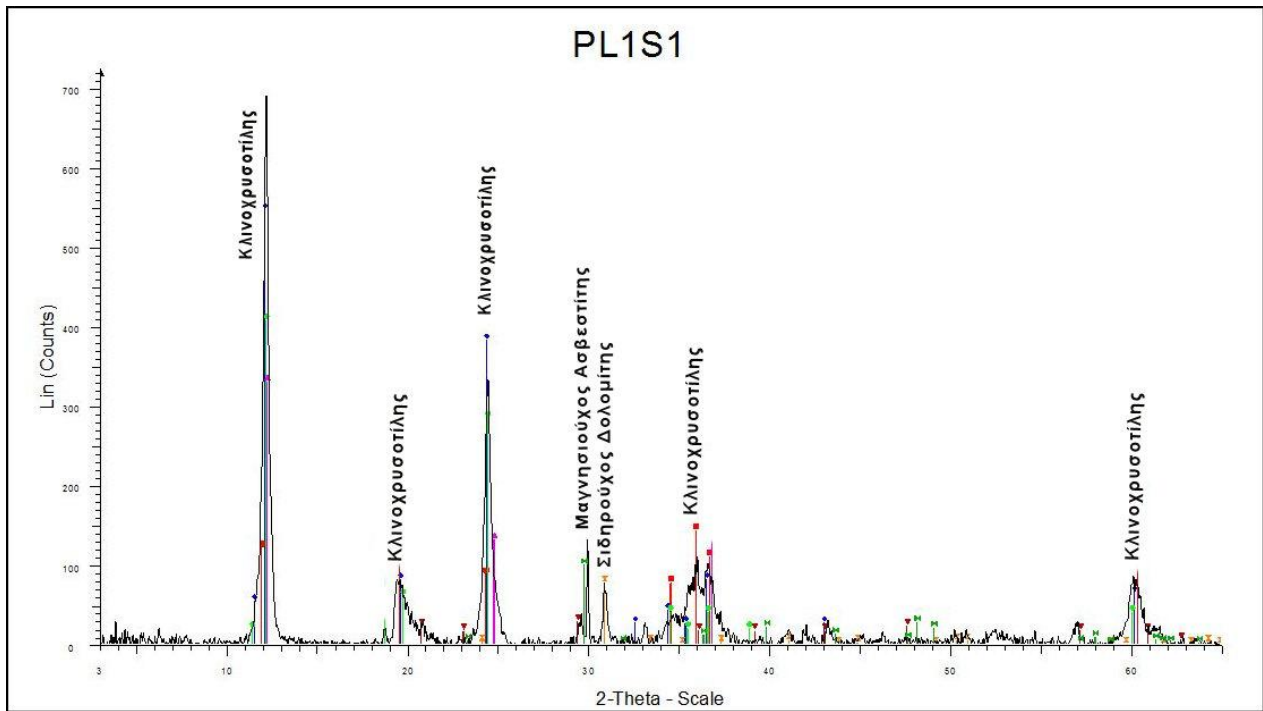
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

5.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD).

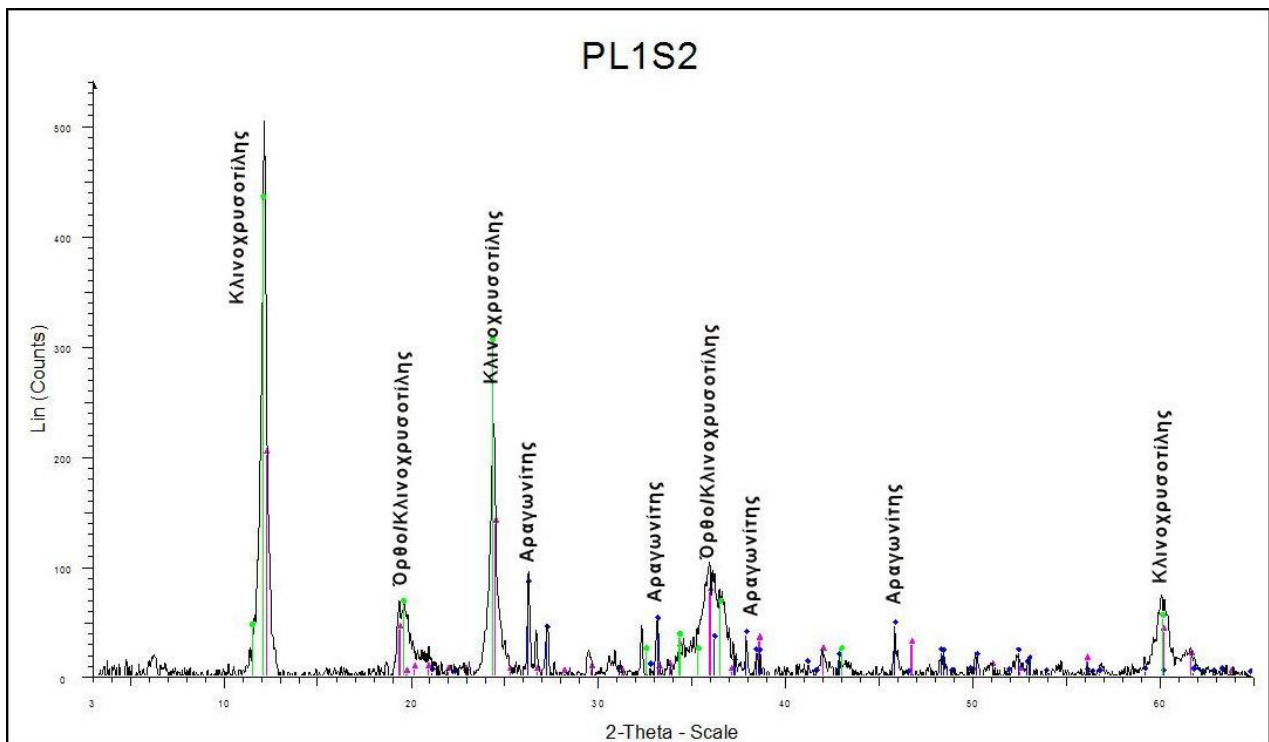
Στην εικόνα 5.1 απεικονίζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτινών χ για τα δείγματα PA1-PA4 που συλλέχθηκαν κατά μήκος κατακόρυφης τομής πλησίον της πηγής Λιάκη. Τα ορυκτά τα οποία εντοπίστηκαν είναι ορυκτά της ομάδας των κλινοχλωρίτων και σερπεντινών. Συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκαν τα ορυκτά κλινοχλωρο [(Mg₅Al)(AlSi₃)O₁₀(OH)₈] της ομάδας των κλινοχλωρίτων, αντιγορίτης και λιζαρδίτης [Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄] της ομάδας των σερπεντινών και χαλαζίας (PA4). Στις εικόνες 5.2, 5.3 απεικονίζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτινών χ για τα δείγματα PL1S1 και PL1S2, η συλλογή των οποίων έγινε κοντά στην πηγή Αγίας Τριάδας (GS1). Τα ορυκτά που εντοπίστηκαν είναι κλινοχρυσοσίλης [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] και ορθοχρυσοσίλης [(Mg,Fe,Ca)₃(Si,Al)₂O₅(OH)₄] της ομάδας των σερπεντινών καθώς επίσης δολομίτης [(Ca,Mg)(CO₃)], σιδηρούχος δολομίτης [Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂] και αραγωνίτης [Ca(CO₃)]. Στην εικόνα 5.4 απεικονίζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ του δείγματος RF σύμφωνα με το οποίο προκύπτει το συμπέρασμα ότι πρόκειται για ένα περιδοτίτη-δουνίτη καθώς αποτελείται κατά το πλείστον από ολιβίνη και συγκεκριμένα φορστερίτη (Mg₂SiO₄). Στις εικόνες 5.5-5.8, απεικονίζονται τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας των στερεών δειγμάτων από το Σχίνο (PS1, PS2, RS2, RS3) κοντά στη θέση της πηγής SS1 και συγκεκριμένα συλλέχθηκαν κατά μήκος του ρέματος. Τα ορυκτά που εντοπίστηκαν είναι επίσης ορυκτά της ομάδας των σερπεντινών και συγκεκριμένα είναι αντιγορίτης [MgFe₃Si₂O₅(OH)₄], λιζαρδίτης, κλινοχρυσοσίλης και ορθοχρυσοσίλης καθώς επίσης ανιχνεύθηκε και βερμικουλίτης [(Mg,Al)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ * 4H₂O], ο οποίος ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών, φορστερίτης (Mg₂SiO₄), σιδηρούχος ενστατίτης [(Mg,Fe)SiO₃], χαλαζίας (SiO₂), ασβεστίτης (CaCO₃) και μαγγανιούχος ασβεστίτης (Ca,Mn(CO₃)). Τα ανθρακικά ορυκτά που εντοπίστηκαν στις ορυκτολογικές αναλύσεις (ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης) πιθανότατα δημιουργήθηκαν κατά την επαφή των υδροθερμικών ρευστών με το κρύο θαλασσινό νερό κατά την σερπεντινίωση των υπερβασικών πετρωμάτων [71]. Τέλος στην περιοχή δειγματοληψίας της πηγής SS1 στην περιοχή του Σχίνου εντοπίστηκε υδρομαγνησίτης (εικ. 5.9).



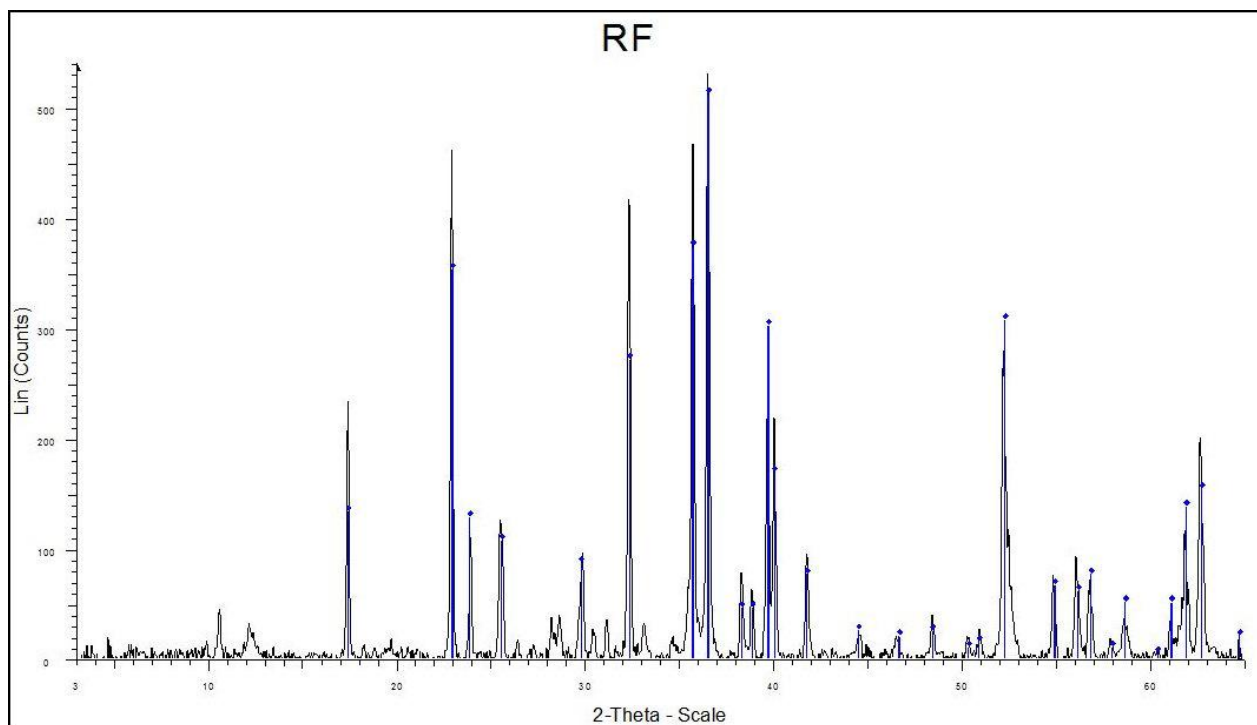
Εικόνα 5.1 Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτινών-χ δειγμάτων PA1-PA4.



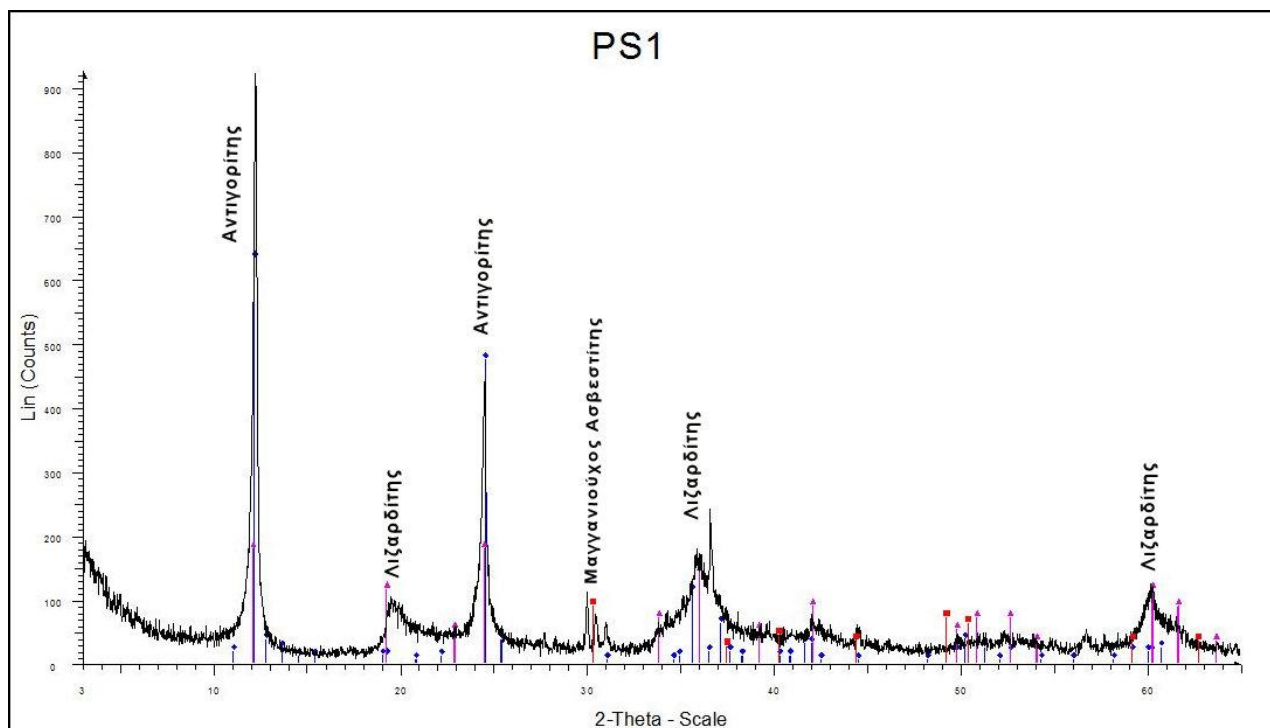
Εικόνα 5.2 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PL1S1.



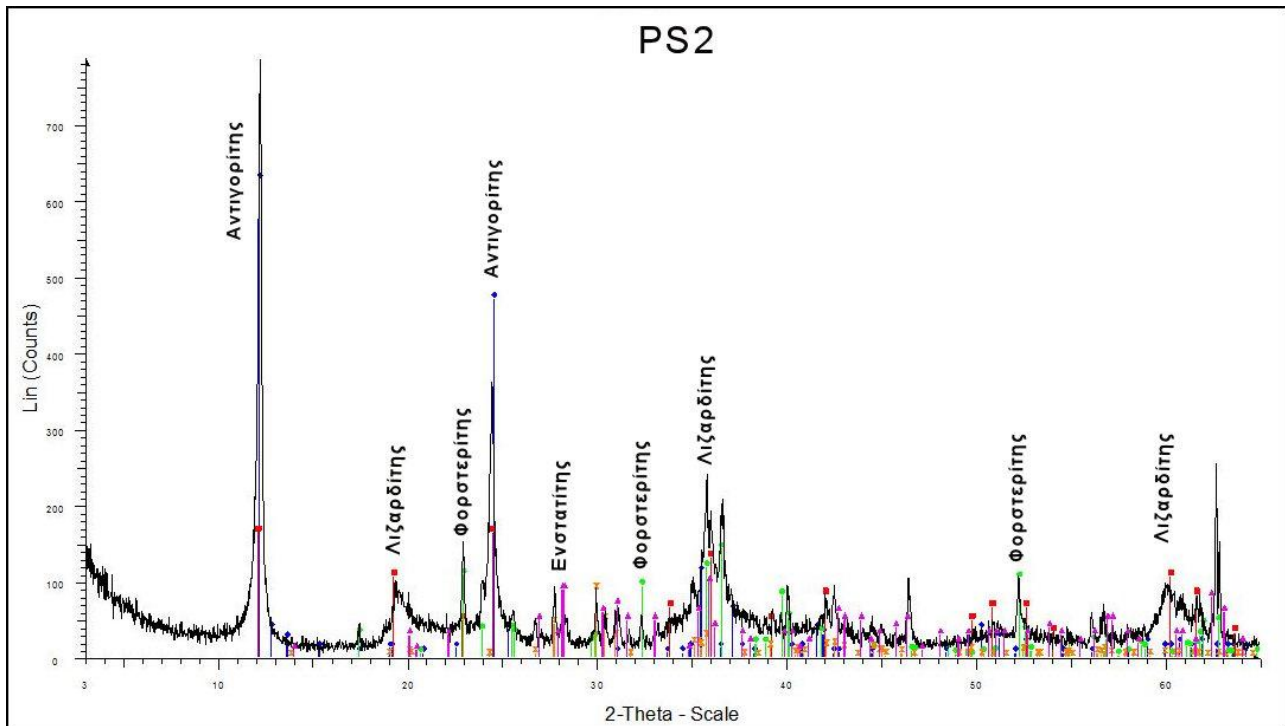
Εικόνα 5.3 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PL1S1.



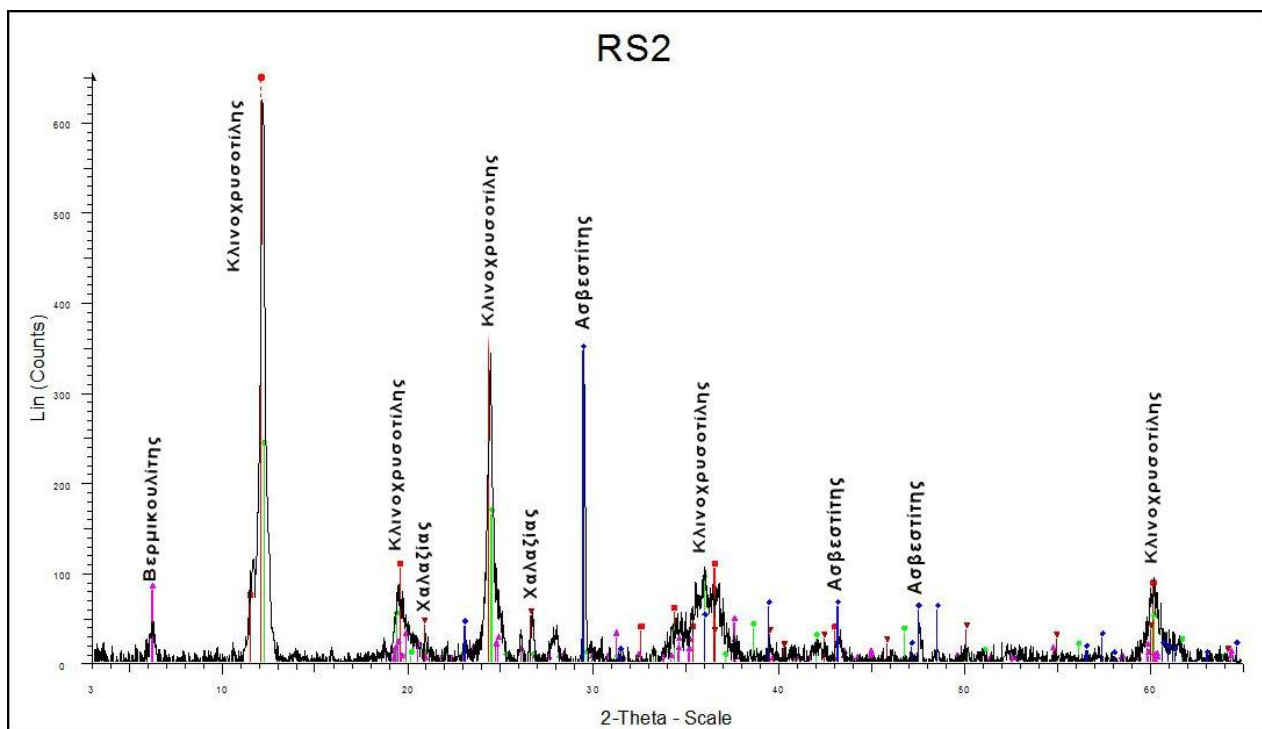
Εικόνα 5.4 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος RF(δουνίτης>90% φορστερίτη).



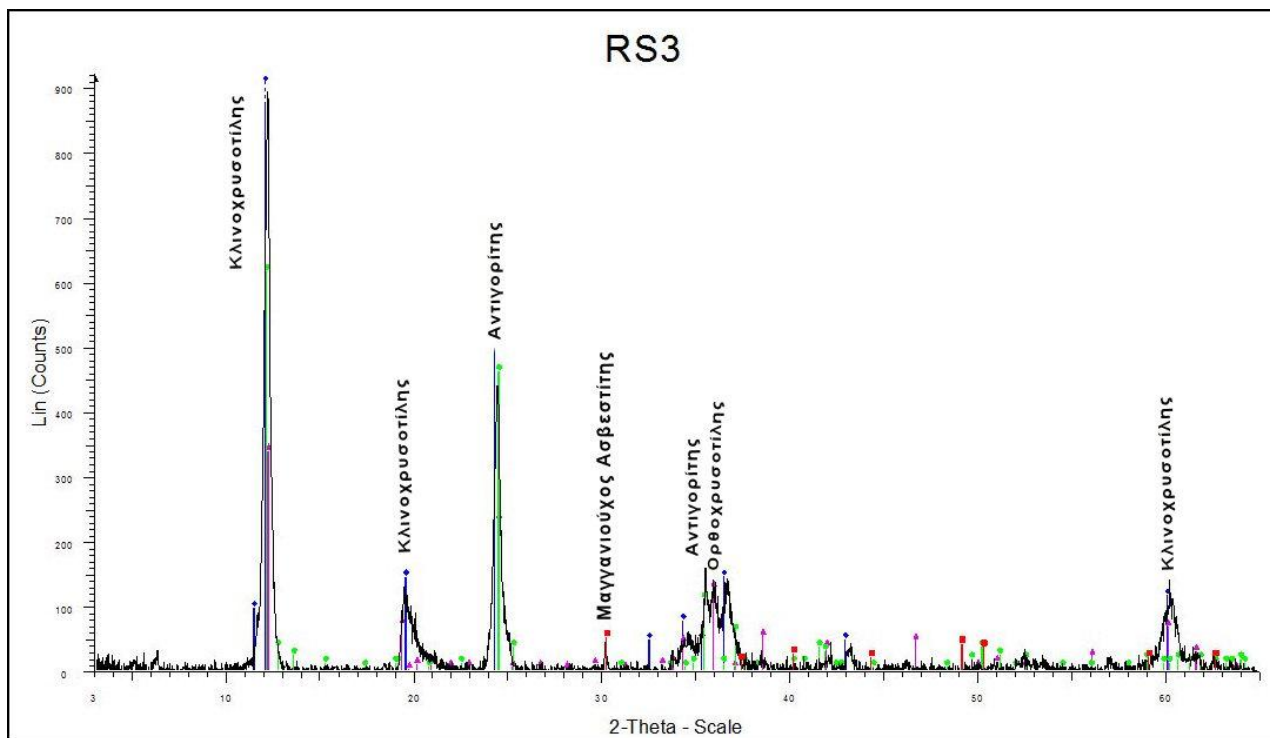
Εικόνα 5.5 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PS1(σερπεντινίτης).



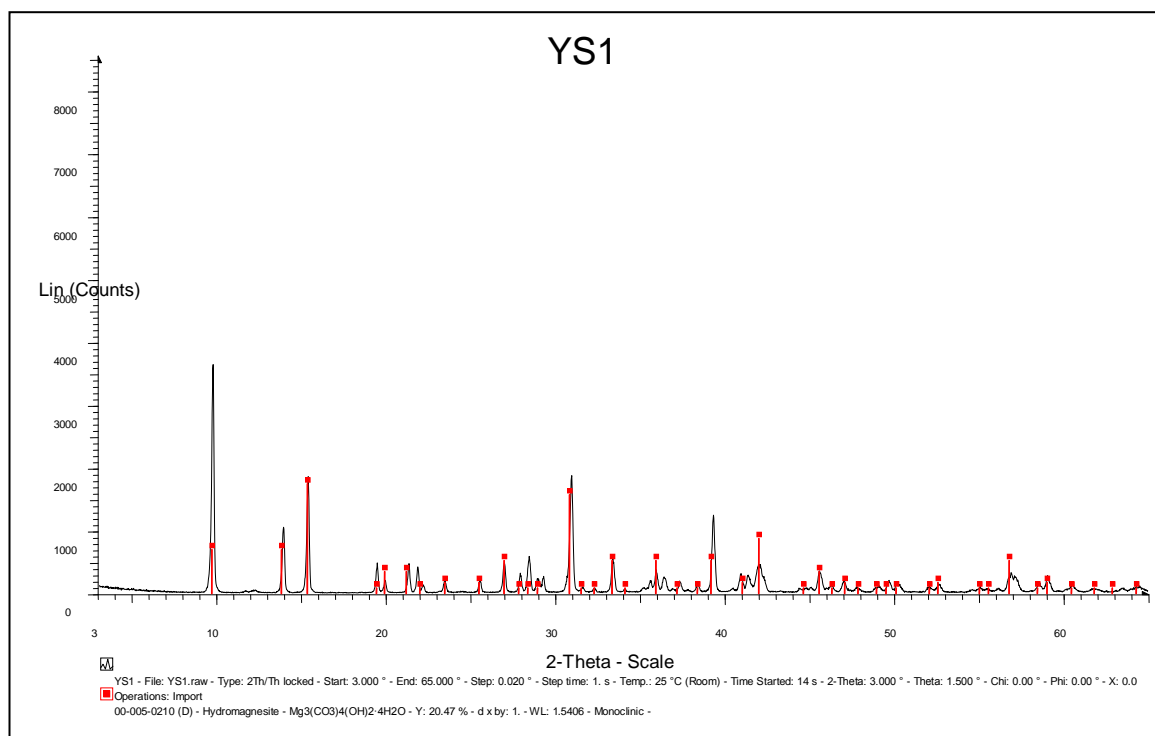
Εικόνα 5.6 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος PS2 (σερπεντινωμένος χαρτζβουργίτης).



Εικόνα 5.7 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών χ δείγματος RS2.



Εικόνα 5.8 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων χ RS3.



Εικόνα 5.9 Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X YS1(υδρομαγνησίτης).

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυσης (SEM-EDS)

PA1: Στην εικόνα 5.10α&β παρατηρούνται εξαλλοιωμένοι κόκκοι χρωμίτη που ανήκουν στο δείγμα PA1, οι οποίοι είναι σιδηροχρωμίτες ($Fe \gg Al$) με ποσοστό κ.β. του χρωμίου να είναι 37% και 35% αντίστοιχα εντός της κύριας μάζας που αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σερπεντινών. Στην εικόνα 5.11γ παρατηρούνται οξειδία/υδροξειδία του σιδήρου (μαγνητίτης, αιματίτης) εντός μάζας σερπεντίνη. Επίσης στην εικόνα 5.11γ στο σημείο της μικροανάλυσης η περιοχή είναι εμπλουτισμένη σε μαγγάνιο, το οποίο πιθανώς βρίσκεται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του σερπεντίνη. Τέλος, στην εικόνα 5.11δ εντοπίστηκαν οξειδία/υδροξειδία του σιδήρου εμπλουτισμένα σε νικέλιο εντός της κύριας μάζας του σερπεντίνη.

PA2: Στην εικόνα 5.12 παρατηρείται ένας κόκκος χρωμίτη εντός της κύριας μάζας του σερπεντίνη που ανήκει στο δείγμα PA2 στον οποίο διακρίνονται τρεις ζώνες μαγματικής εξαλλοίωσης από το εσωτερικό προς την περιφέρεια. Στην εικόνα 5.12α φαίνεται ότι πρόκειται για έναν χρωμίτη αργιλοπλούσιο ($Al > Fe$) με 24% κ.β. χρώμιο, ο οποίος σταδιακά εξαλλοιώνεται σε μαγνητίτη. Συγκεκριμένα, από το κέντρο του κόκκου (ζώνη 1) παρατηρείται αισθητή μείωση του αργιλίου (Al) και μαγνησίου (Mg) στη ζώνη 2 ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται ο σίδηρος (Fe) για να εξαλλοιωθεί πλήρως στη ζώνη 3 όπου το μαγνήσιο, αργίλιο απουσιάζουν ενώ το χρώμιο (Cr^{3+}) έχει μειωθεί σε μεγάλο ποσοστό και έχει παραμείνει μόνο σίδηρος.

PA3: Στην εικόνα 5.13α παρατηρείται ένας κόκκος χρωμίτης με 25% κ.β. χρώμιο που ανήκει στο δείγμα PA3, ο οποίος είναι αργιλοπλούσιος, στην εικόνα 5.13β επίσης εντοπίστηκε ένας αργιλοπλούσιος χρωμίτης με 27% κ.β. χρώμιο και στην 4.22γ, ένας κλινοπυροξένος με 2% κ.β. χρώμιο.

PA4: Στην εικόνα 5.14 παρατηρείται ένας εξαλλοιωμένος σιδηροχρωμίτης με 35% κ.β. χρώμιο.

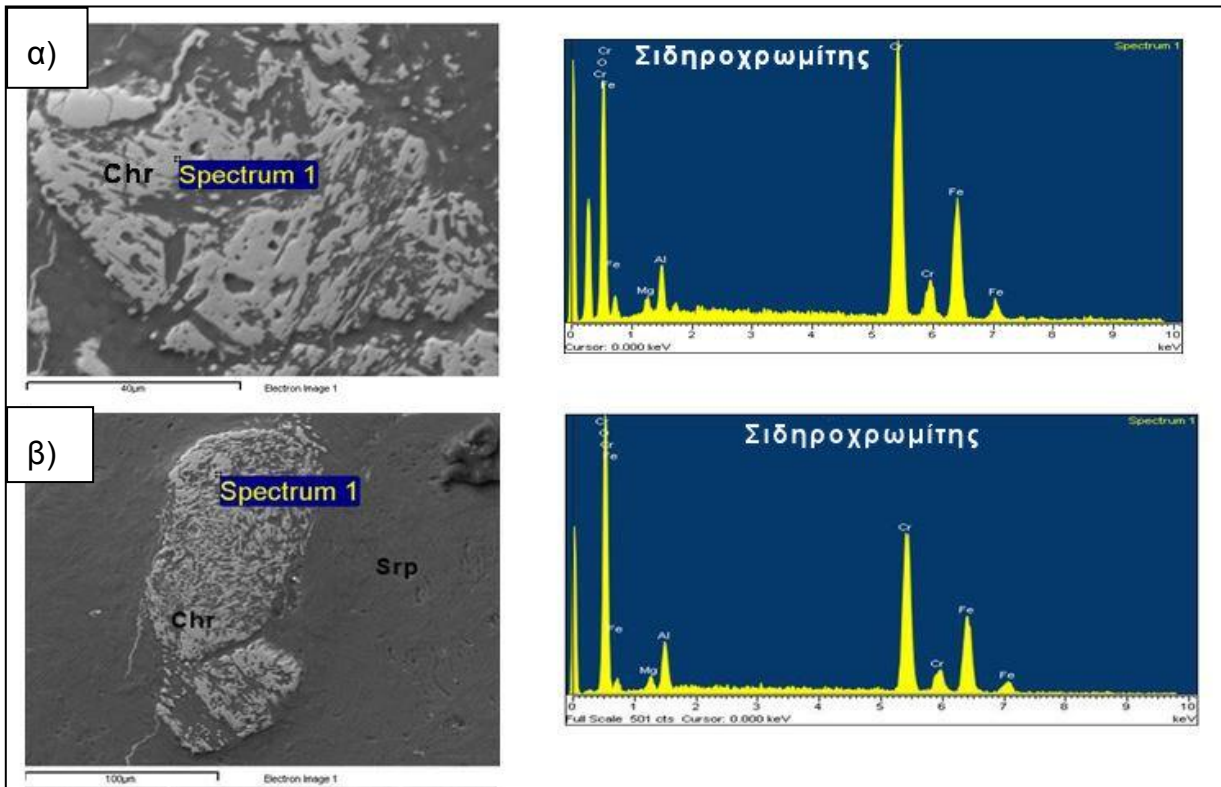
PL1S1: Στις εικόνες 5.15, 5.16 & 5.17 που ανήκουν στο δείγμα PL1S1 παρατηρείται επίσης ένας αργιλοπλούσιος χρωμίτης με 22% κ.β. χρωμίου και πιθανότατα οξειδία/υδροξειδία νικελίου Ni σε πολύ μεγάλο ποσοστό αντιστοίχως. Στην εικόνα 5.17 οι λευκές περιοχές εντός της κύριας μάζας του σερπεντίνη είναι πλούσιες σε χρώμιο.

PL1S2: Στην εικόνα 5.18 απεικονίζεται ένας μέρος του δείγματος PL1S2 στο οποίο διακρίνονται κόκκοι χρωμίτη, οξειδίων/υδροξειδίων σιδήρου, σερπεντίνη και αραγωνίτη. Η διάκριση του αργιλοπλούσιου χρωμίτη από τον σερπεντίνη φαίνεται και στις εικόνες όπου με πράσινες κουκίδες απεικονίζεται το χρώμιο και με έντονο ροζ το αργίλιο (εικ. 5.19).

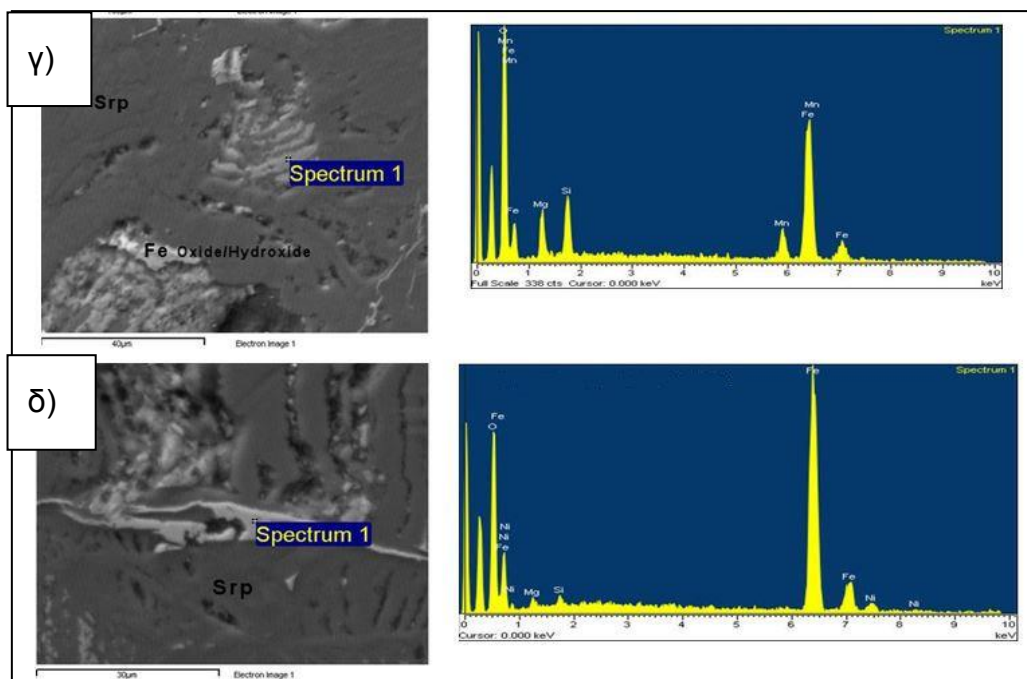
YS1: Στην εικόνα 5.20 α,β απεικονίζονται χαρακτηριστικές μικροφωτογραφίες του υδρομαγνησίτη με τους πλακώδεις κρυστάλλους.

Φίλτρο SB2: Στην εικόνα 5.21 α,β απεικονίζονται μικροφωτογραφίες ενός κόκκου από το φίλτρο 0,45μm του υδατικού δείγματος SB2 όπου εντοπίζεται χρώμιο. Μεταξύ του ευρύτερου κόκκου που είναι σερπεντίνης (εικ. 4.30 α) και της φωτεινής περιοχής αυτού (εικ. 4.30 β) παρατηρείται αύξηση του σιδήρου και του χρωμίου. Τέλος στην εικόνα 5.22 α απεικονίζεται ένας κόκκος κλινοπυροξένου και στην εικόνα 5.22 κρυστάλλοι υδρομαγνησίτη.

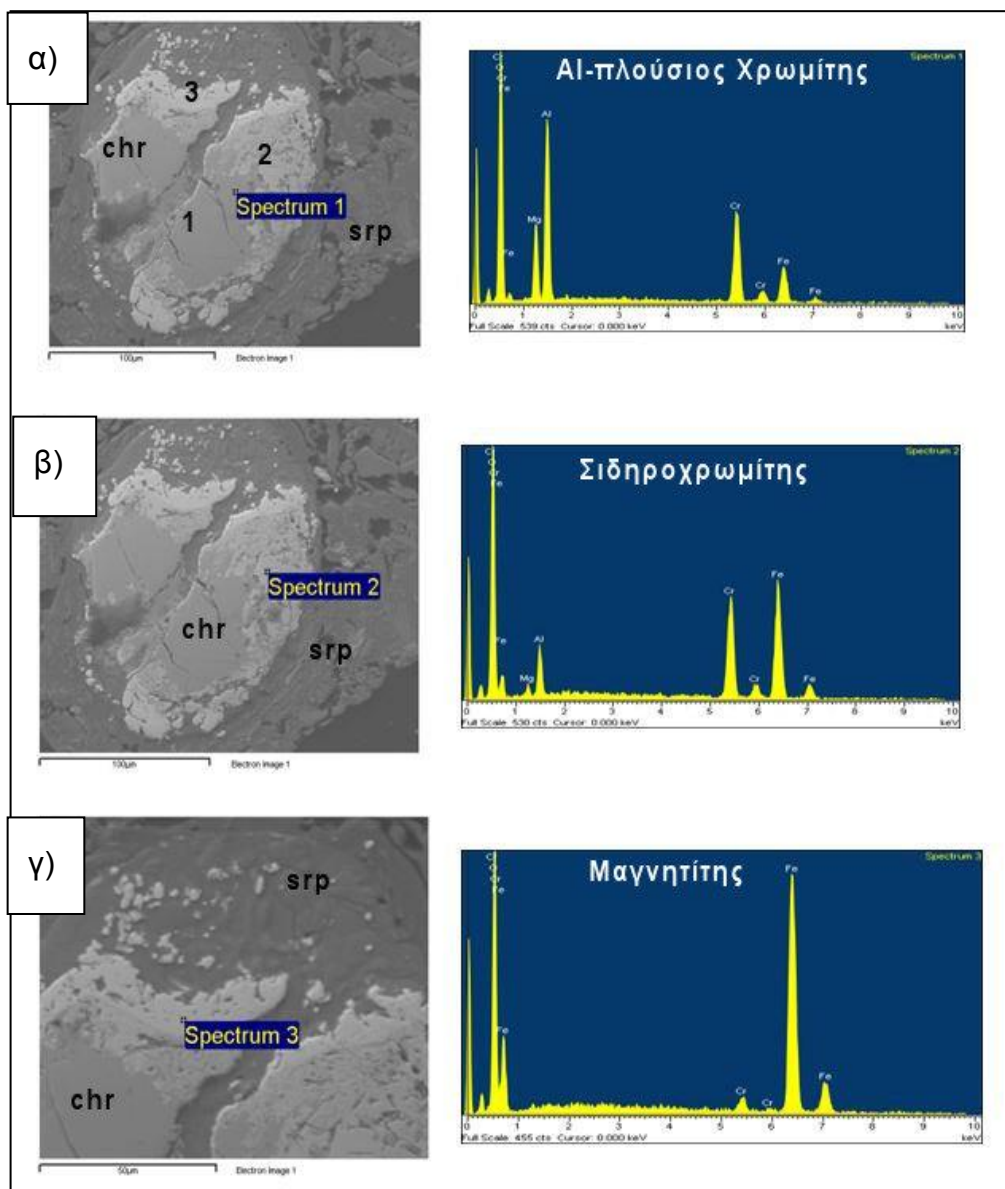
Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι στην ευρύτερη περιοχή έρευνας το χρώμιο βρίσκεται κυρίως εντός των χρωμιτών αλλά και δευτερευόντως εντός των σερπεντινών και των κλινοπυροξένων. Τέλος σημειώνεται επίσης ότι αρκετοί χρωμιτικοί κόκκοι είναι εξαλλοιωμένοι είτε υπό εξαλλοίωση.



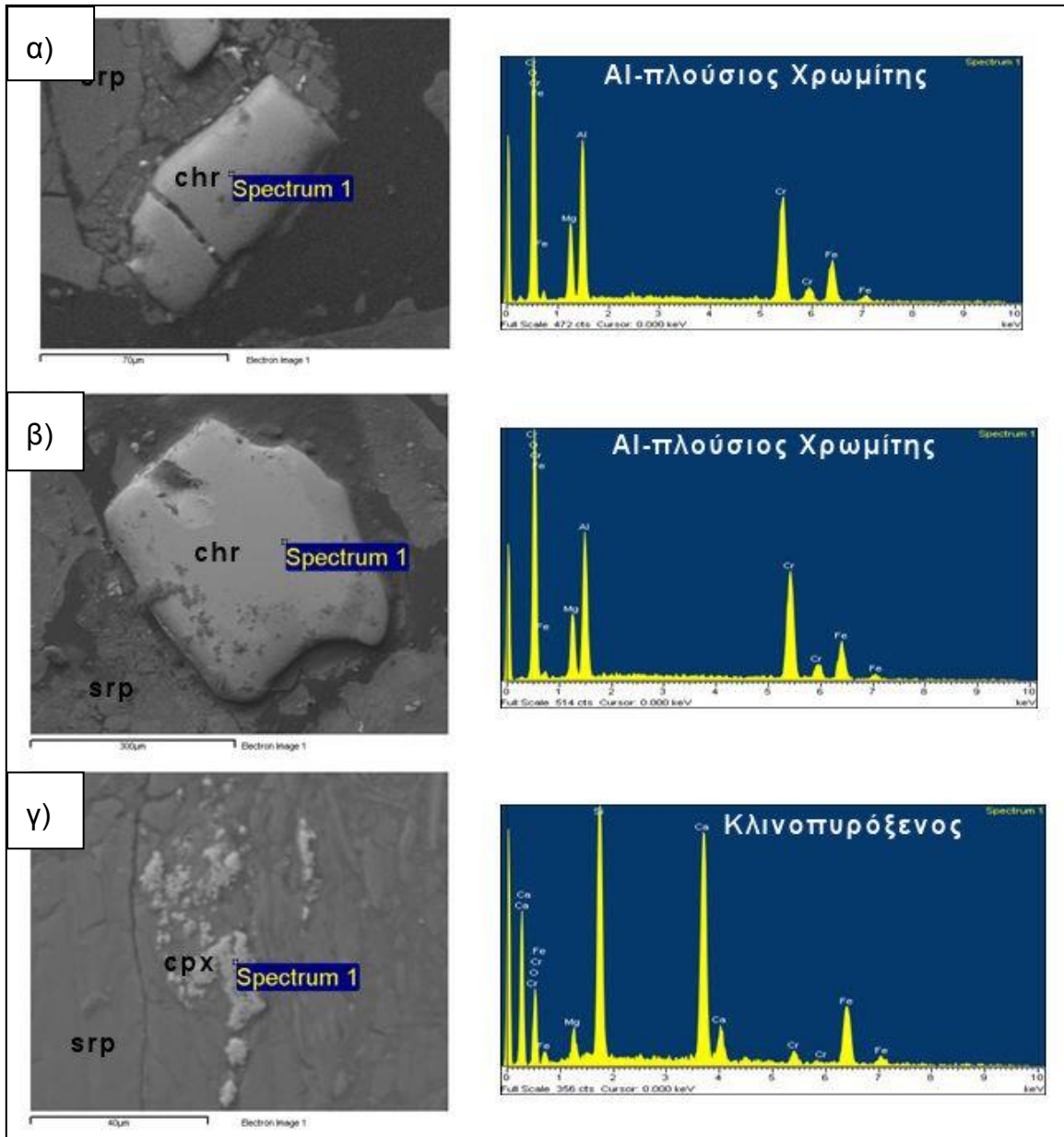
Εικόνα 5.10 α,β (SEM and Spectrum) Σιδηροχρωμίτης υπό εξαλλοίωση εντός μάζας σερπεντίνη (PA1).



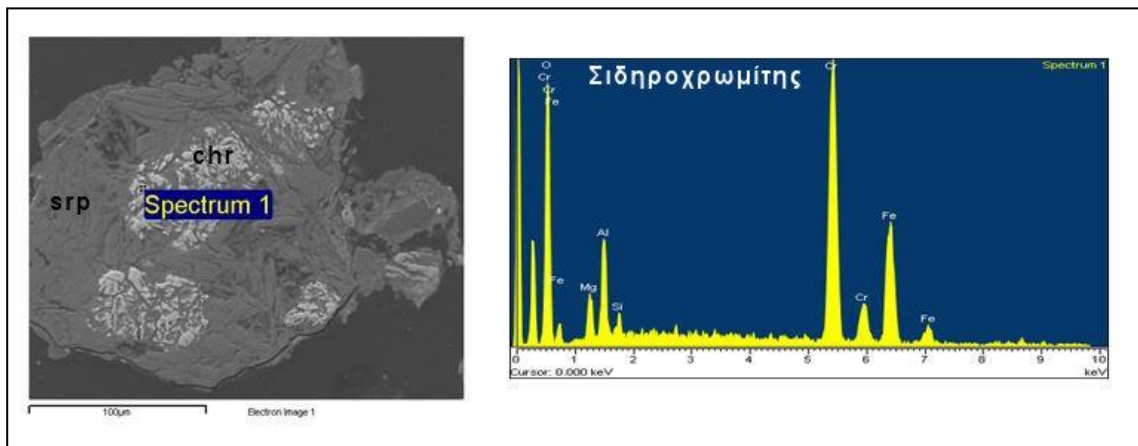
Εικόνα 5.11 γ) Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου με Mn δ) Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου με Ni (PA1).



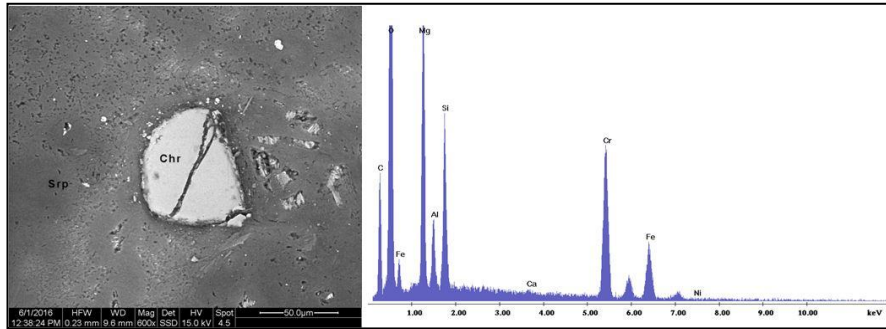
Εικόνα 5.12 Εξαλλοίωση χρωμίτη(α) σε σιδηροχρωμίτη(β) και μαγνητίτη (γ)(PA2).



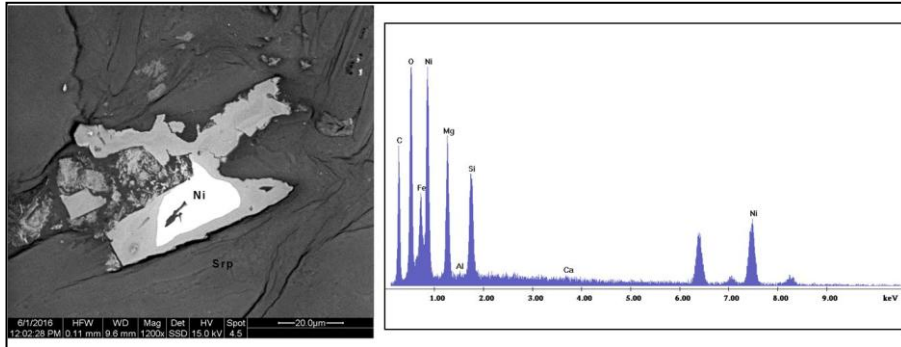
Εικόνα 5.13 α,β) Al-πλούσιοι χρωμίτες, γ)Εξαλλοιωμένος κόκκος κλινοπυροξένου με χρώμιο(PA3).



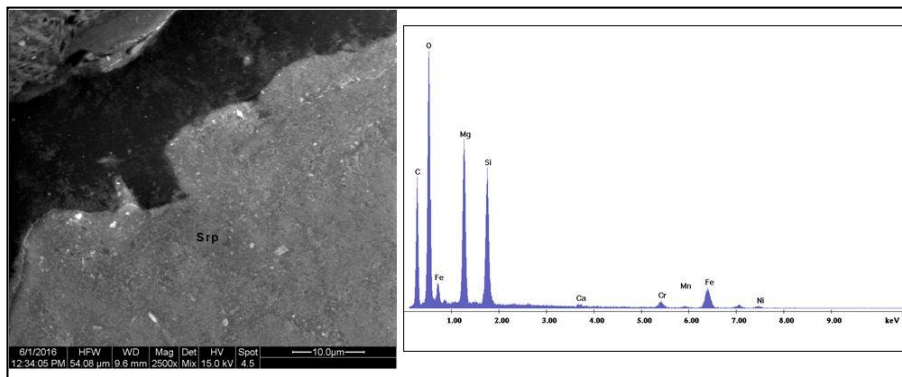
Εικόνα 5.14 Εξαλλοιωμένος σιδηροχρωμίτης εντός σερπεντίνη (PA4).



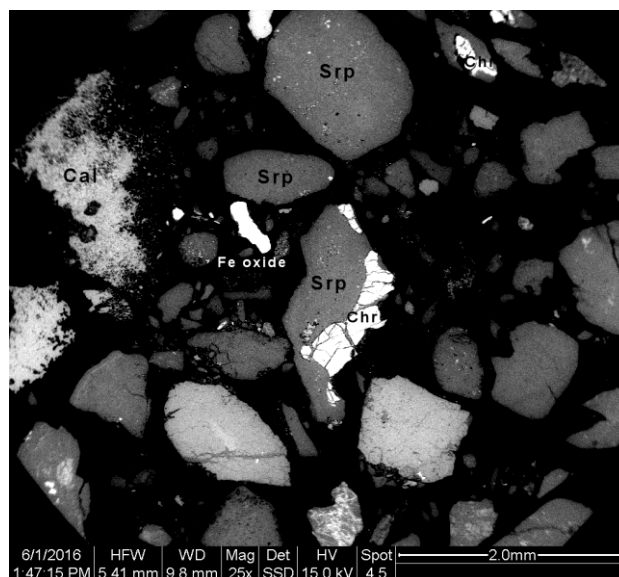
Εικόνα 5.15 Al-πλούσιος χρωμίτης εντός σερπεντίνη (PL1S1).



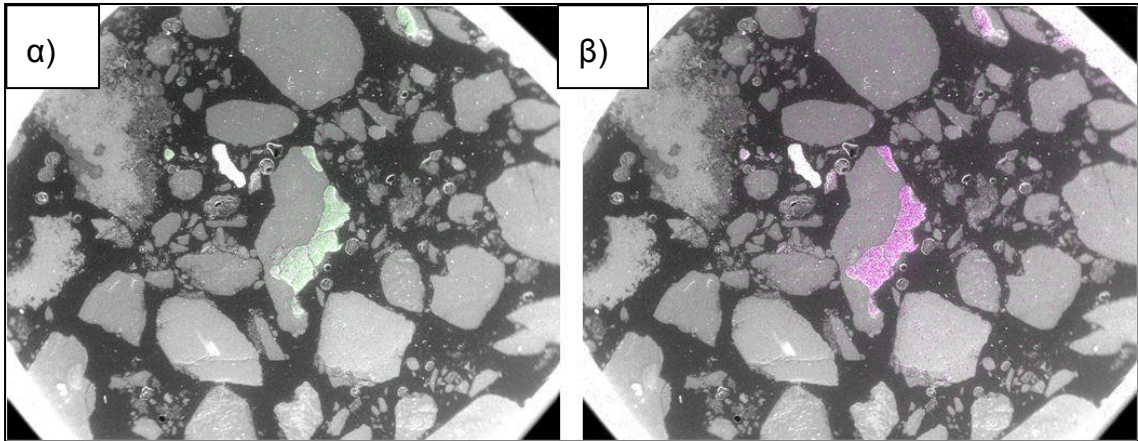
Εικόνα 5.16 Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου και νικελίου(PL1S1).



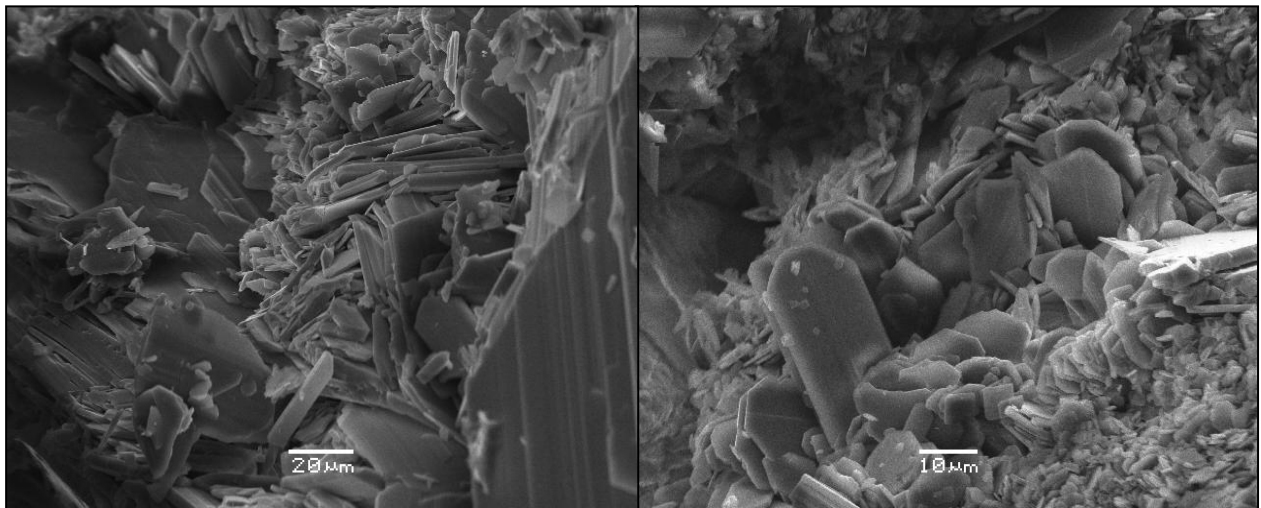
Εικόνα 5.17 Σερπεντίνης με χρώμιο (PL1S1).



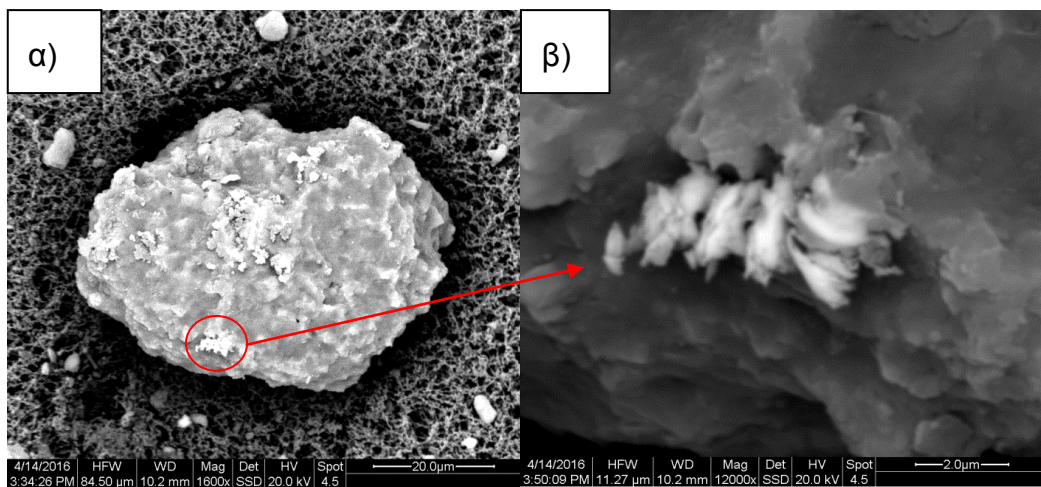
Εικόνα 5.18 Κόκκοι σερπεντίνη, χρωμίτη, αραγωνίτη και οξειδίων υδροξειδίων του σιδήρου (PL1S2).

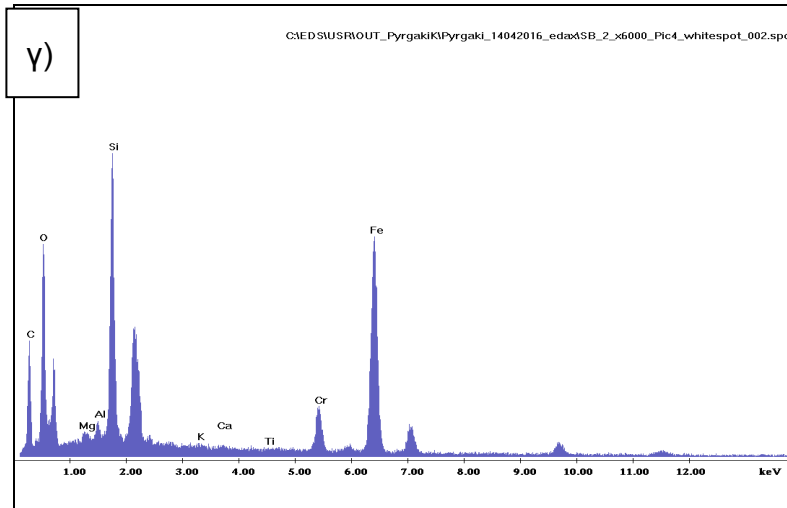


Εικόνα 5.19 Χημική χαρτογράφηση περιοχής του δείγματος PL1S2 με α) Πράσινο χρώμα-Cr, β) Έντονο ροζ χρώμα-Al.

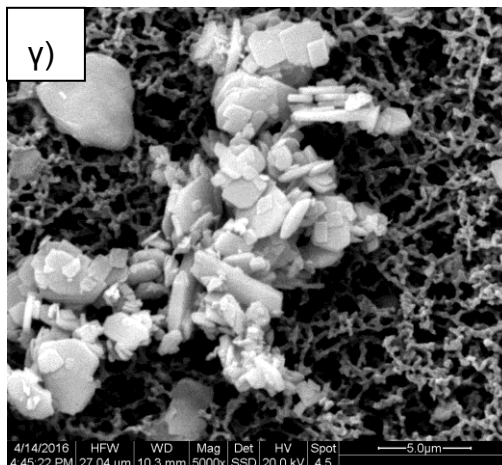
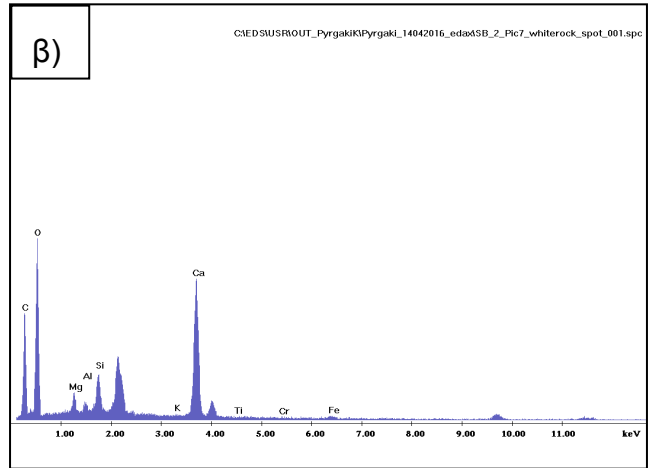
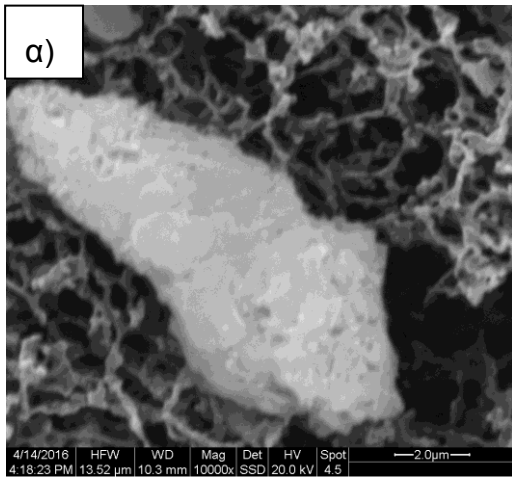


Εικόνα 5.20 (Sem micrograph_free surface) Υδρομαγνησίτης (YS1).





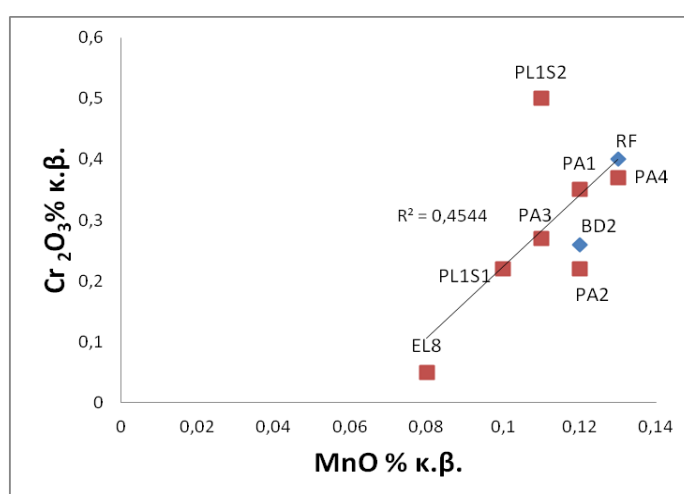
Εικόνα 5.21 Φωτογραφίες SEM micrograph από το φίλτρο 0,45μm του δείγματος SB2(α,β), α)Κόκκος σερπεντίνη, β) Μεγέθυνση στην περιοχή με χρώμιο της εικόνας α, γ)Sem and spectrum του λευκού κόκκου της εικόνας β.



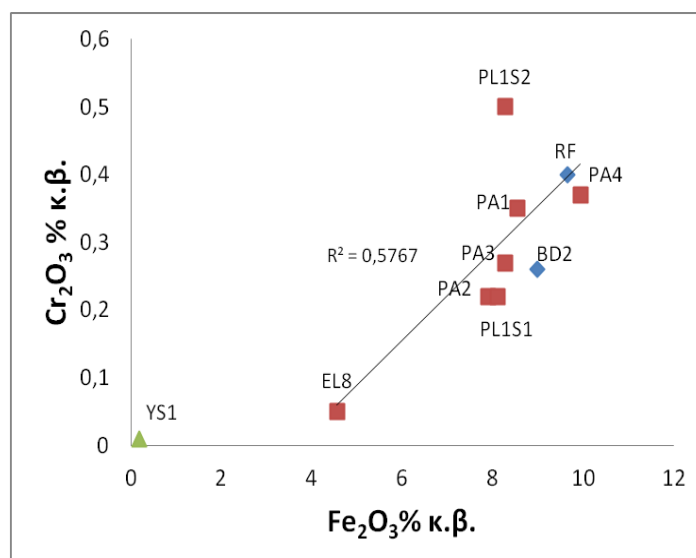
Εικόνα 5.22 Φωτογραφίες SEM micrograph από το φίλτρο 0,45μm του δείγματος SB2(α,β,γ),α)Κόκκος κλινοπυρόξενου,β) Sem and spectrum του κόκκου της εικόνας α,γ)Φωτογραφία SEM micrograph υδρομαγνησίτη.

5.3 Χημική Ανάλυση δειγμάτων με φθορισμετρία ακτινών-X (XRF).

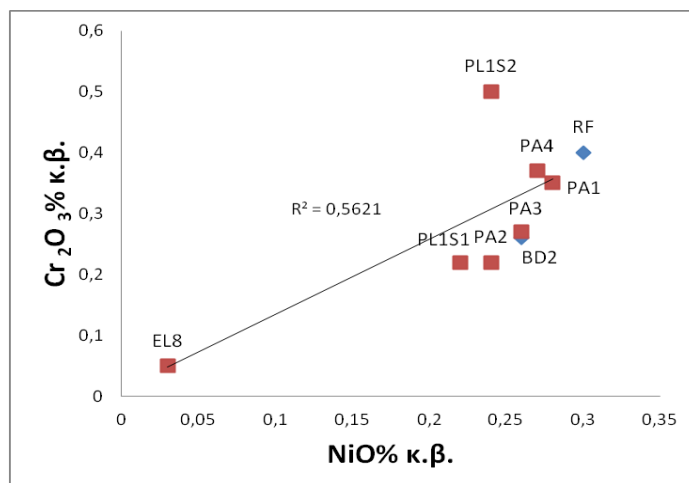
Στα διαγράμματα των εικόνων 5.23-5.27 παρατηρείται ότι το Cr(III) παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τον Fe(III) [40], το Mn(II) και το Ni [73] ενώ με το Mg δεν παρατηρείται ιδιαίτερη συσχέτιση. Επίσης παρατηρείται θετική συσχέτιση όπως προκύπτει από τα διαγράμματα των εικόνων 5.27-5.29 μεταξύ των στοιχείων Fe(III), Ni και Mn(II) κάτι που δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα στοιχεία συναντώνται στα συγκεκριμένα πετρώματα και τα προϊόντα εξαλλοίωσης τους. Επιπροσθέτως, δεν παρατηρείται κάποια έντονη διαφοροποίηση μεταξύ των πετρωμάτων και των εδαφών-ιζημάτων βέβαια σημειώνεται ότι τα συγκεκριμένα δείγματα είναι ενδεικτικά των γενικότερων σχηματισμών της περιοχής και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για τη σύγκριση των προϊόντων εξαλλοίωσης με τα μητρικά τους πετρώματα. Τέλος, το μόνο δείγμα που διαφοροποιείται είναι το YS1 που αποτελεί καθαρό υδρομαγνησίτη ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$).



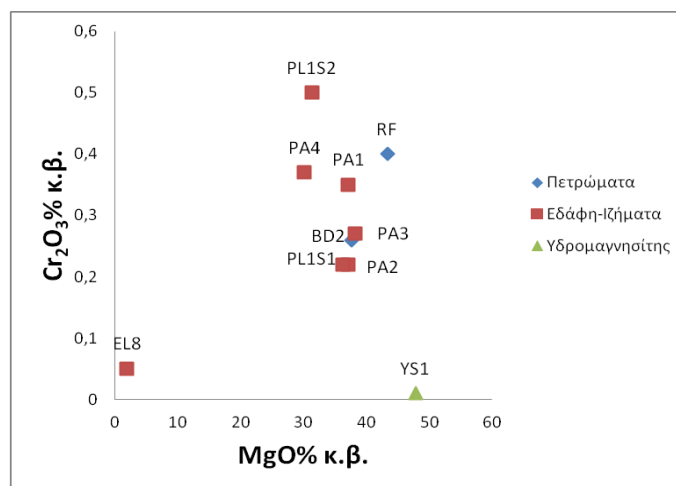
Εικόνα 5.23 Διάγραμμα Cr₂O₃-MnO, όπου κόκκινα τετραγωνάκια είναι τα λεπτόκοκκα χαλαρά υλικά και όπου μπλε ρόμβοι τα πετρώματα.



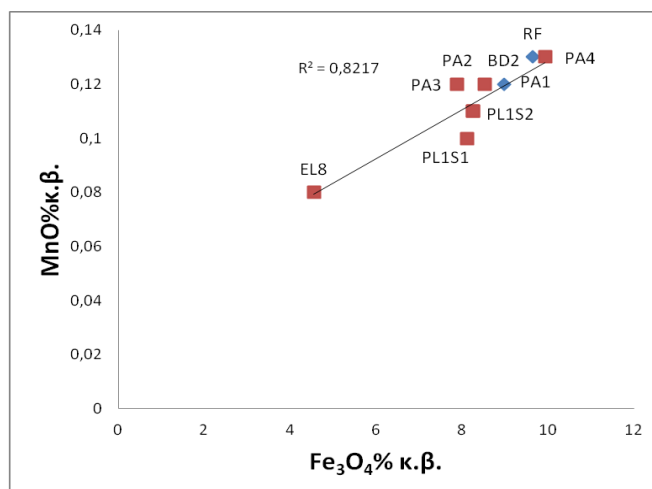
Εικόνα 5.24 Διάγραμμα Cr₂O₃-Fe₂O₃.



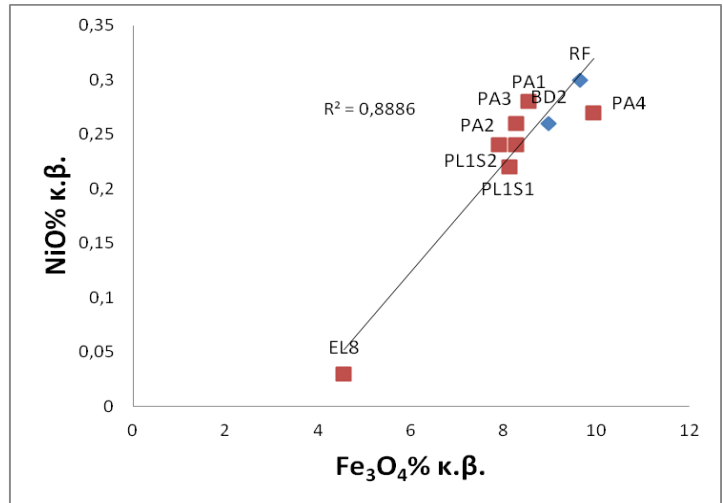
Εικόνα 5.25 Διάγραμμα Cr₂O₃-NiO.



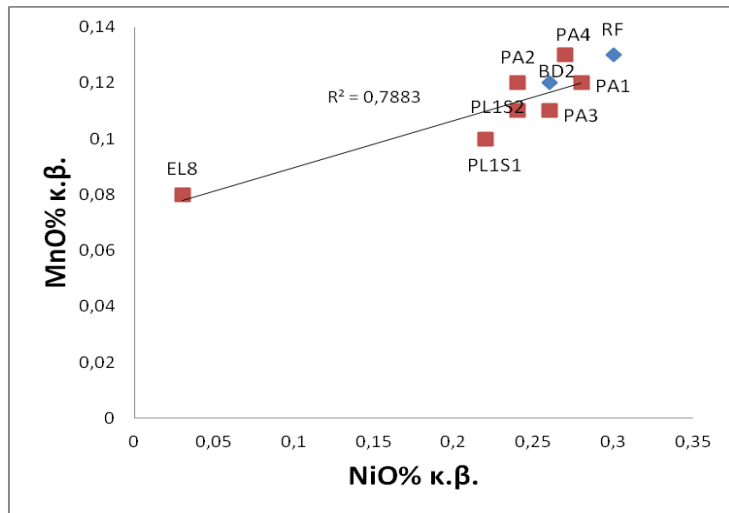
Εικόνα 5.26 Διάγραμμα Cr₂O₃-MgO.



Εικόνα 5.27 Διάγραμμα MnO-Fe₃O₄.



Εικόνα 5.28 Διάγραμμα $\text{NiO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$.



Εικόνα 5.29 Διάγραμμα $\text{MnO}-\text{NiO}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ-ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ

6.1 Αβεβαιότητα Μετρήσεων

Κατά την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων υπεισέρχονται δύο είδη σφαλμάτων:

- Στατιστικά σφάλματα που οφείλονται σε τυχαίες διακυμάνσεις κατά την διαδικασία της ανάλυσης.
- Συστηματικά σφάλματα τα οποία οφείλονται σε συστηματικές αποκλίσεις που δημιουργούνται από λάθη ή παρεμβολές κατά τη διαδικασία της ανάλυσης.

Τα στατιστικά σφάλματα μπορούν να αντιμετωπιστούν από επανάληψη των μετρήσεων στο ίδιο δείγμα. Αντίθετα, τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να ελεγχθούν με ανάλυση δειγμάτων αναφοράς (*reference samples*) ή με σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλα εργαστήρια. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων, ως προς τα κύρια ιόντα, μπορεί να υπολογιστεί με την εφαρμογή του τύπου της ηλεκτρικής ουδετερότητας Η.Ο. (%) [81], καθώς το άθροισμα των κατιόντων σε meq/L θα πρέπει να ισούται με το άθροισμα των ανιόντων σε meq/L στο διάλυμα:

$$\text{H.O.}(\%) = \frac{\text{άθροισμα κατιόντων} + \text{άθροισμα ανιόντων}}{\text{άθροισμα κατιόντων} - \text{άθροισμα ανιόντων}} \times 100$$

Στο άθροισμα των κατιόντων συμμετέχουν τα ιόντα Na^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} , ενώ στο άθροισμα των ανιόντων τα ιόντα Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} και NO_3^- . Η ηλεκτρική ισορροπία εκφράζει το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις και το οποίο δεν πρέπει να ξεπερνά το $\pm 10\%$. Στην παρούσα εργασία, σύμφωνα με την επεξεργασία των χημικών αναλύσεων με το λογισμικό Aquachem 4.0 το σφάλμα για όλα τα δείγματα δεν ξεπέρασε το $\pm 10\%$.

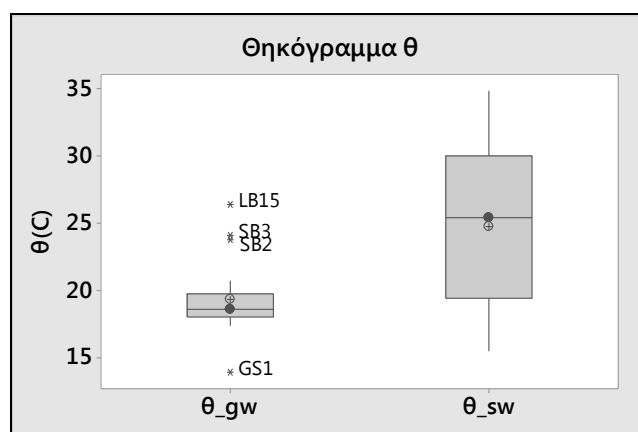
6.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

6.2.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υπόγειων υδάτων είναι αποτέλεσμα της θερμικής ισορροπίας τους με τα πετρώματα εντός των οποίων αναπτύσσεται ο υδροφόρος ορίζοντας και παρουσιάζει σχετική σταθερότητα σε σχέση με την θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων που παρουσιάζουν διακυμάνσεις λόγω των μεταβολών της ηλιακής ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων, το βάθος και η ροή του νερού εντός του υδροφόρου ορίζοντα είναι επίσης δύο σημαντικοί παράγοντες που διαμορφώνουν τη θερμοκρασία του νερού. Συγκεκριμένα, όσο πιο κοντά στην επιφάνεια του εδάφους βρίσκεται ένας υδροφόρος ορίζοντας, τόσο περισσότερο αναμένεται να επηρεάζεται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες [82]. Επίσης αν η ροή του υπογείου νερού είναι τυρβώδης τότε θα επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία του αέρα ενώ το αντίθετο θα συμβαίνει αν η ροή είναι τύπου διάχυσης καθώς η επίδραση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας θα εξομαλύνεται από τους υπερκείμενους γεωλογικούς σχηματισμούς. Τέλος η μικρή χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας του υπογείου νερού είναι ένδειξη καλής ομογενοποίησης του νερού που κατεισδύει στον υδροφόρο ορίζοντα και μεγαλύτερου χρόνου παραμονής [83]. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία της Ε.Ε. 80/778/15-7-80 [84] το μέγιστο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας για τα πόσιμα νερά είναι 25°C καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων της ευρύτερης περιοχής Λουτρακίου-Γερανείων-Σχίνου η μέση τιμή της θερμοκρασίας (εικ.5.4) είναι 19,2 °C και η διάμεσος τιμή είναι 18,6 °C με ελάχιστη τιμή να ανέρχεται στους 13,9 °C και μέγιστη τιμή στους 26,4°C.Οι τρεις τιμές (outliers) που φαίνεται να υπερβαίνουν τους 23°C δεν είναι αντιπροσωπευτικές καθώς αντιστοιχούν σε δείγματα όπου η λήψη του υδατικού δείγματος πραγματοποιήθηκε αναγκαστικά μέσω λαστίχου (SB1,SB2) και δεξαμενής(LB15).Η ελάχιστη τιμή των 13,9 °C αντιστοιχεί στην πηγή της Αγίας Τριάδας (PL1).Το μικρό εύρος (1,75°C) είναι ενδεικτικό της καλής ομογενοποίησης των υπόγειων υδάτων στον υδροφόρο ορίζοντα του Λουτρακίου.Σ' αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι οι συγκεκριμένες θερμοκρασίες αντιστοιχούν στην δειγματοληψία της υγρής περιόδου.

Στην περίπτωση των επιφανειακών υδάτων (εικ. 6.1) η μέση τιμή της θερμοκρασίας ανέρχεται στους 24,7°C , η διάμεσος τιμή στους 25,4°C ,η ελάχιστη τιμή στους 15,4°C και η μέγιστη τιμή στους 19,4°C. Είναι φανερό ότι τα επιφανειακά ύδατα παρουσιάζουν υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα υπόγεια κάτι που είναι λογικό λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας .Τέλος, σε αντίθεση με τα υπόγεια ύδατα, τα επιφανειακά παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος διακύμανσης (10,6°C), γεγονός που δικαιολογείται απόλυτα καθώς τα επιφανειακά ύδατα επηρεάζονται πολύ ευκολότερα από διάφορους παράγοντες(ηλιακή ακτινοβολία, μετεωρικό νερό, ανθρωπογενείς δραστηριότητες κτλ.) σε σχέση με τα υπόγεια.



Εικόνα 6.1 Θηκόγραμμα θερμοκρασίας υπόγειων (gw) και επιφανειακών υδάτων(sw).

6.2.2 pH

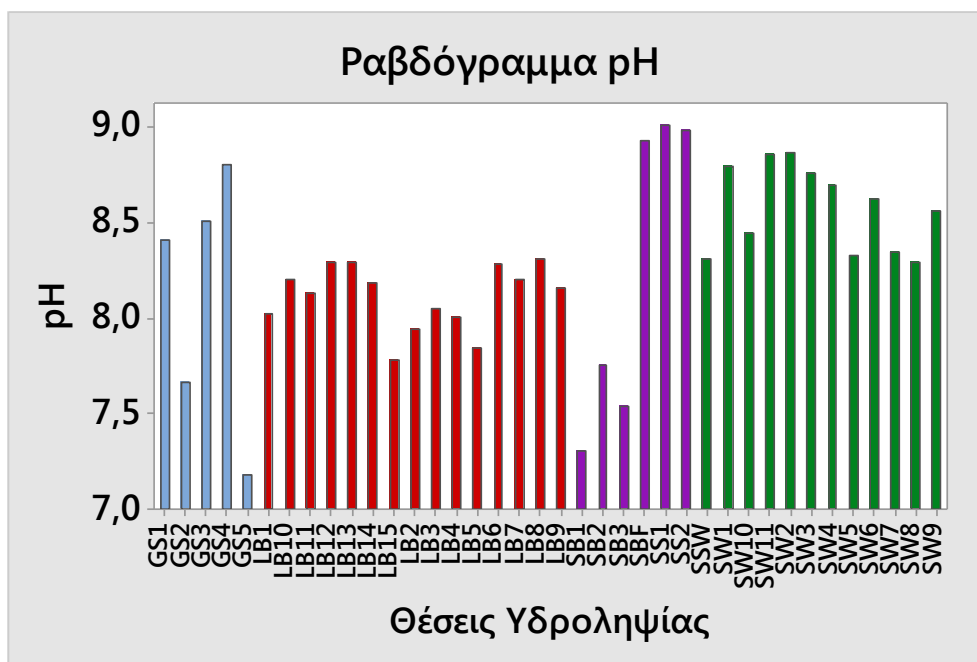
Η ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των πρωτονίων (H⁺) που περιέχονται σ'ένα διάλυμα η οποία εκφράζεται με το pH δηλαδή των αρνητικό λογάριθμο της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου , pH= -log[H⁺].Η κλίμακα του pH λαμβάνει τιμές από 0-14.Συγκεκριμένα, η έννοια του pH προκύπτει από την διάσταση του νερού σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



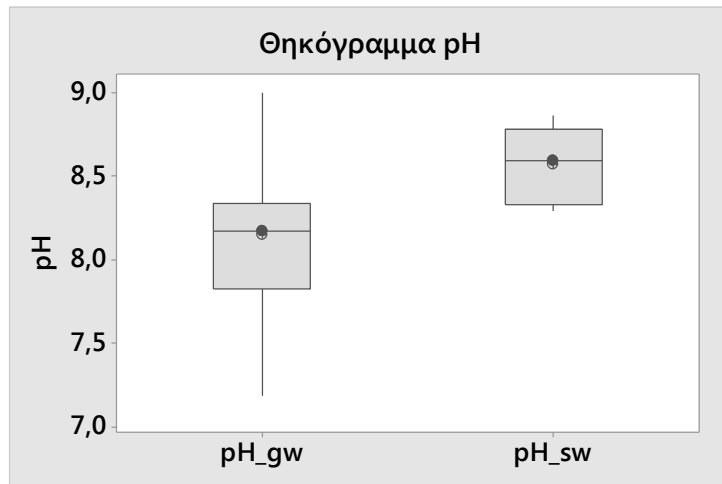
Όπου η σταθερά ισορροπίας $K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ στους 25°C.Η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη από 10⁻¹⁴.Όταν η ενεργότητα των H⁺ είναι ίση με αυτήν των OH⁻,το διάλυμα είναι ουδέτερο (pH=7), όταν είναι μεγαλύτερη τότε το διάλυμα είναι όξινο (pH<7) ενώ όταν είναι μικρότερη τότε το διάλυμα είναι αλκαλικό (pH>7).Τα περισσότερα φυσικά νερά έχουν pH μεταξύ 4 και 10.Για τα πιο πολλά φυσικά νερά το σύστημα ανθρακικών-ανθρακικού οξέος αποτελεί τον κύριο ρυθμιστή του pH.Τα νερά που βρίσκονται σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO₂ έχουν pH γύρω στο 5,7 [77] Επίσης τα περισσότερα ορυκτά μπορούν να θεωρηθούν άλατα ασθενών οξέων με ισχυρές βάσεις τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση του pH των φυσικών

υδάτων. Το pH των υπόγειων υδάτων διαμορφώνεται καθώς πραγματοποιείται η κατείδυση του μετεωρικού νερού και έρχεται σε επαφή με διαφορετικούς λιθολογικούς σχηματισμούς όπου λαμβάνουν χώρα διαφορετικές χημικές αντιδράσεις (υδρόλυσης, διάλυσης, ιοντοανταλλαγής, καταβύθισης). Έτσι τα φυσικά νερά που σχετίζονται με υπερβασικά πετρώματα όπως οι οφιόλιθοι είναι αλκαλικά [38] ενώ αντίθετα τα νερά που σχετίζονται με ασβεστολιθικά πετρώματα είναι κυρίως όξινα [85]. Το pH είναι βασικός παράγοντας για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά ύδατα. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές τιμές pH ευνοείται η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων καθώς επίσης το pH τείνει να μειώνεται όσο το υπόγειο νερό γίνεται «γρηαιότερο» λόγω της συσσώρευσης οργανικής ύλης, η αποσύνθεση της οποίας οδηγεί σε αυξημένη συγκέντρωση CO₂ [77][86]. Τέλος, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο 2000/60/EK για την διαχείριση των υδάτινων πόρων, το pH του υπογείου νερού πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6,5-9,5[87].

Στην περιοχή έρευνας, οι τιμές του pH των υπόγειων υδάτων κυμαίνονται από 7,18-9, με μέση τιμή 8,14, διάμεσο τιμή 8,17 και εύρος διακύμανσης 0,5(εικ.6.3). Η υψηλότερη τιμή (pH= 9) αντιστοιχεί στην πηγή του Σχίνου SS1 ενώ η χαμηλότερη τιμή (pH=7,18) αντιστοιχεί στην πηγή των Γερανείων GS5. Η διαφοροποίηση της πηγής GS5 οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι σχετίζεται με καρστική υδροφορία και το πιο όξινο pH οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος. Το σύνολο των υπόγειων υδάτων ανήκει στην κατηγορία των ουδέτερων έως αλκαλικών νερών. Το pH των επιφανειακών υδάτων είναι κατά μέσο όρο πιο υψηλό σε σχέση με τα υπόγεια ύδατα και κυμαίνεται από 8,29-8,86 με μέση τιμή 8,56, διάμεσο τιμή 8,59 και εύρος 0,45, οπότε και ανήκουν στην κατηγορία των αλκαλικών νερών.



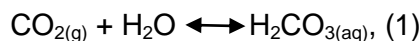
Εικόνα 6.2 Ραβδόγραμμα pH.



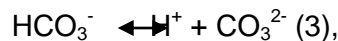
Εικόνα 6.3 Θηκόγραμμα pH υπόγειων (gw) και επιφανειακών υδάτων(sw).

6.2.3 PCO₂

Το σύστημα ανθρακικού οξέος(H₂CO₃) –διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση του pH των φυσικών υδάτων.Το σύστημα αυτό περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις ισορροπίας. Η πρώτη αφορά την ισορροπία μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας και του ανθρακικού οξέος στο διάλυμα μέσω της αντίδρασης (1):



Για λόγους ευκολίας δεχόμαστε ότι όλο το CO₂ στο διάλυμα βρίσκεται ως H₂CO_{3(aq)}.Στη συνέχεια το ασθενές ανθρακικό οξύ διίσταται στο διάλυμα μέσω των χημικών αντιδράσεων (2),(3) :



Σύμφωνα με τις σταθερές ισορροπίας των παραπάνω αντιδράσεων μπορούμε να υπολογίσουμε ανάλογα με το pH του διαλύματος ποια είδη επικρατούν στο διάλυμα. Για παράδειγμα σε σχετικά όξινα νερά(<6,35) επικρατεί το H₂CO₃ , σε πολύ αλκαλικά νερά(>10,33) επικρατεί το CO₃²⁻ ενώ σε ενδιάμεσα pH όπως στην περίπτωση της παρούσας εργασίας κυριαρχούν τα HCO₃⁻.Ο προσδιορισμός της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα (PCO₂) είναι σημαντικός γιατί αντανάκλα την ικανότητα του νερού να διαλύει τα ανθρακικά κυρίως ορυκτά[91].Η τιμή της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε θερμοκρασία 25°C είναι της τάξης των 10^{-3,5} atm [92].Υψηλότερες τιμές PCO₂ στο υπόγειο νερό συνεπάγονται και μεγαλύτερη διάλυση των ανθρακικών ορυκτών.Εκτός από το ατμοσφαιρικό CO₂, το νερό κατά την κατέισδυσή του, δεσμεύει CO₂ και από το έδαφος στο οποίο η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με διαδικασίες διαπνοής των ριζικών συστημάτων και την παρουσία μικροβιακών οργανισμών [93].Επίσης θα πρέπει να εξετάζεται η περίπτωση παρουσίας ενδογενούς CO₂.Συγκεκριμένα, στην ευρύτερη περιοχή μελέτης έχει επιβεβαιωθεί η ύπαρξη ενός γεωθερμικού πεδίου χαμηλής ενθαλπίας (80°C) με κύριο αέριο συστατικό το CO₂[94][55].

Για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης PCO₂ στους 25°C χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

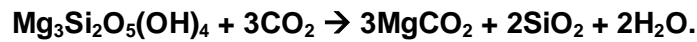
$$\log \text{PCO}_2 = -\text{pH} + \log([\text{HCO}_3^-]/K_{a1} \times K_{\text{CO}_2}) \text{ όπου,}$$

- [HCO₃⁻] : Η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ιόντων σε mol/L,

- K_{a1} : Η σταθερά ισορροπίας του H_2CO_3 στους $25^\circ C$ που ισούται με $10^{-6,35}$,
- K_{co2} : Η σταθερά ισορροπίας του CO_2 στους $25^\circ C$ που ισούται με $10^{-1,47}$.

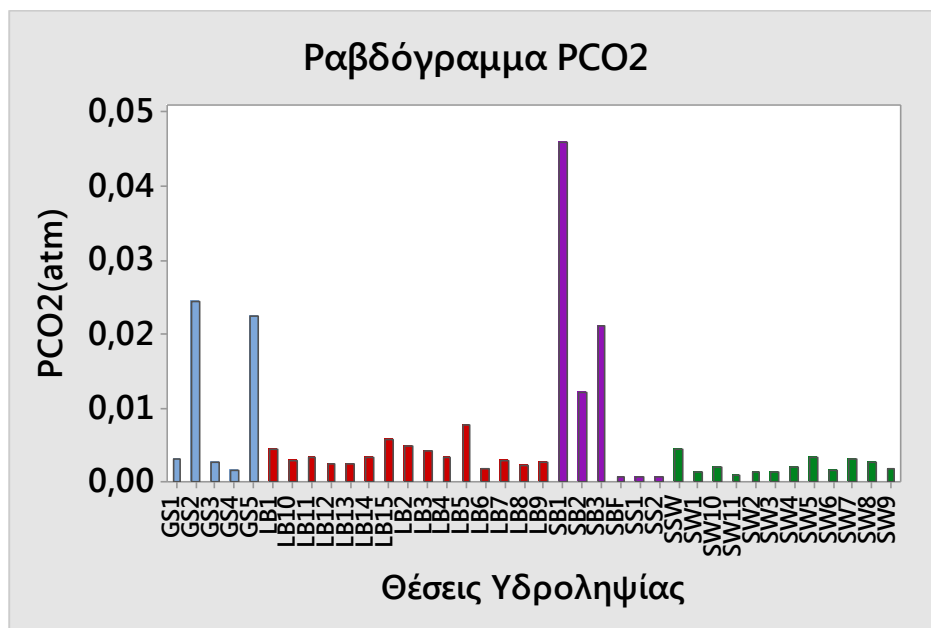
Όπως παρατηρείται από το ραβδόγραμμα (εικ.6.4) και το διάγραμμα της εικόνας 6.5 όπου γίνεται σύγκριση με το ατμοσφαιρικό PCO_2 τα δείγματα GS2,GS5,SB1,SB2 και SB3 παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές PCO_2 ενώ τις χαμηλότερες κοντά στο ατμοσφαιρικό PCO_2 παρουσιάζουν τα δείγματα SBF,SS1 και SS2.Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων το $\log PCO_2$ παρουσιάζει μέγιστη τιμή $-1,33(SB1)$ και ελάχιστη τιμή $-3,25(SS1)$ με μέση τιμή $-2,41$ ενώ στα επιφανειακά ύδατα, το $\log PCO_2$ παρουσιάζει μέγιστη τιμή $-2,35(SSW)$ και ελάχιστη τιμή $-3,01(SW11)$ με μέση τιμή $-2,71(εικ6.6)$.

Η περίσσεια του CO_2 που επικρατεί στα υπόγεια ύδατα της περιοχής του Σχίνου, στις πηγές των Γεράνια Όρων καθώς επίσης και η ανέρευση δευτερογενών ορυκτών όπως ο υδρομαγνησίτης στην ευρύτερη περιοχή δείχνουν ότι λαμβάνει χώρα διεργασίες δημιουργίας ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου (carbonation) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

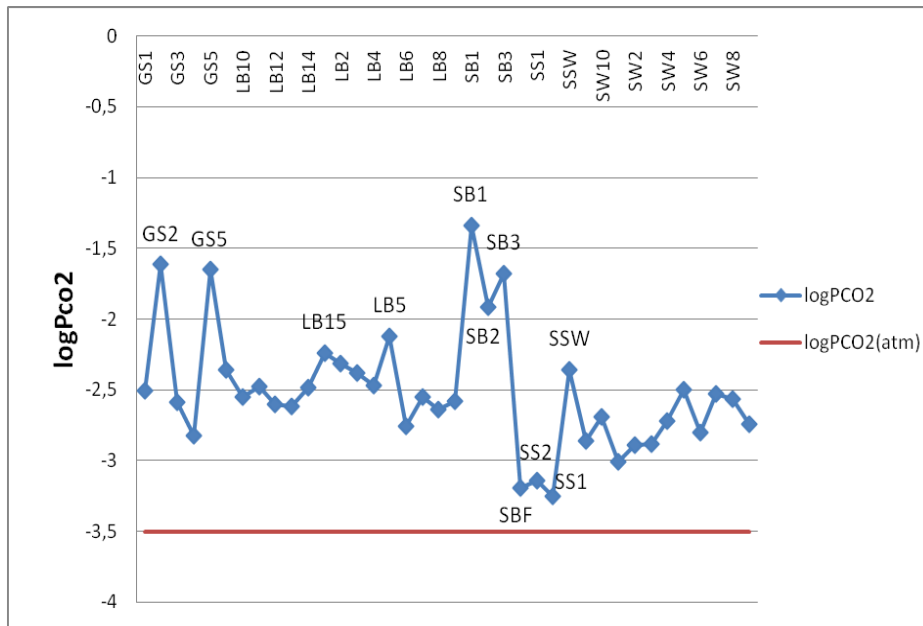


σερπεντίνης

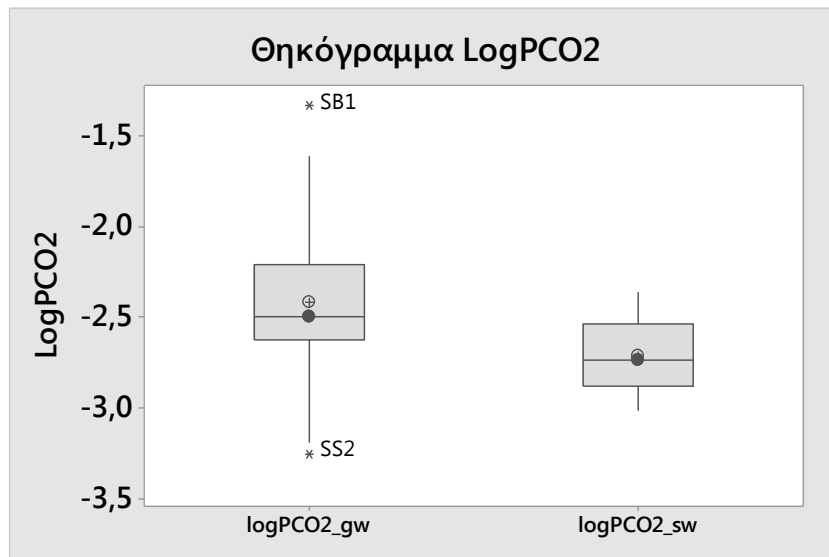
μαγνησίτης



Εικόνα 6.4 Ραβδόγραμμα PCO_2 .



Εικόνα 6.5 Διάγραμμα logPCO₂.

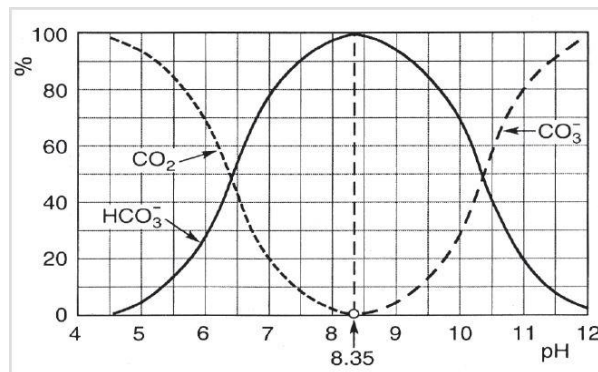


Εικόνα 6.6 Θηκόγραμμα logPCO₂.

6.2.4 Όξινα Ανθρακικά Ιόντα (HCO₃⁻)-Αλκαλικότητα

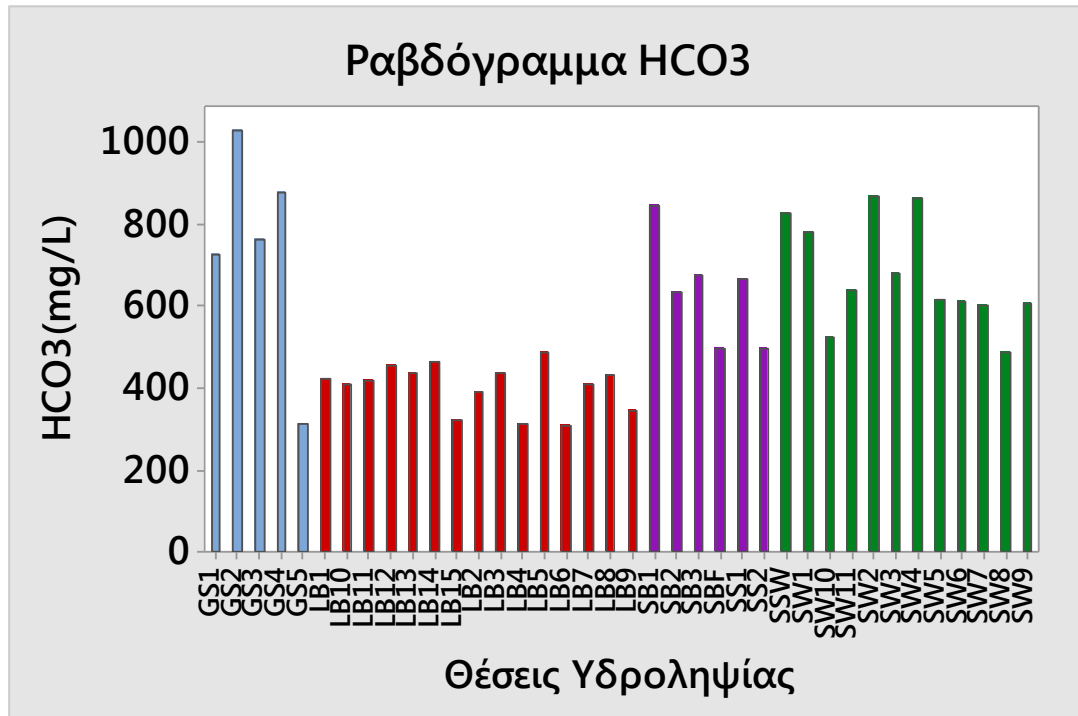
Τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO₃⁻) και ανθρακικά ιόντα (CO₃²⁻) στα φυσικά ύδατα μπορεί να προέρχονται από: Το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα CO₂ μέσω του μετεωρικού νερού, το έδαφος λόγω της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης καθώς επίσης και από τη διάλυση τόσο των ανθρακικών ορυκτών όπως ο ασβεστίτης και ο δολομίτης όσο και των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών. Επίσης, όξινα ανθρακικά ιόντα μπορεί να παράγονται και κατά την αναγωγή των θειϊκών ριζών από την οργανική ύλη. Το σύνολο των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων ορίζεται ως αλκαλικότητα και ουσιαστικά εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα. Στα υπόγεια ύδατα, οι αυξημένες συγκεντρώσεις όξινων ανθρακικών ιόντων οφείλονται κυρίως στη διάλυση ανθρακικών ορυκτών [81]. Οι συγκεντρώσεις των όξινων ανθρακικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 50-400mg/L [95],[96]. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000mg/l παρατηρούνται σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον, ιδίως σε συνθήκες υψηλής παρουσίας CO₂ λόγω ενδογενετικών και διαγενετικών διαδικασιών. Σύμφωνα με το διάγραμμα

της εικόνας 6.7 παρατηρείται ότι σε τιμές $7 < \text{pH} < 10$ η κύρια μορφή που κυριαρχεί στο διάλυμα είναι αυτή των όξινων ανθρακικών ιόντων.

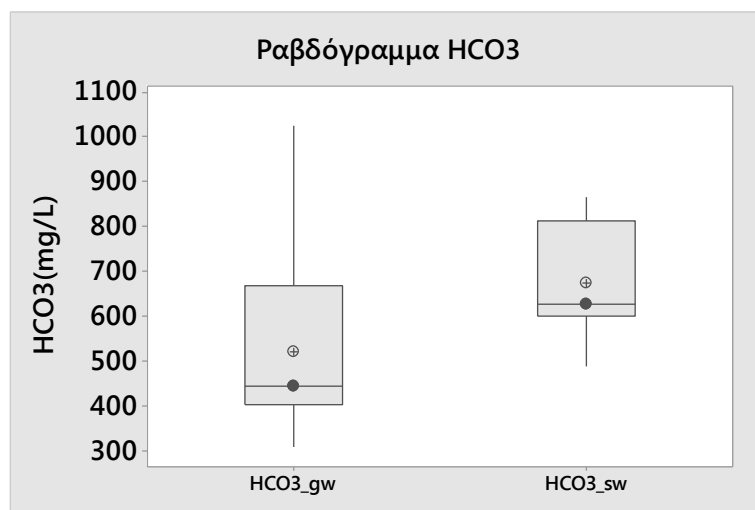


Εικόνα 6.7 Κατανομή των ανθρακικών ριζών σε σχέση με το pH.

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα (εικ.6.8) απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις όξινων ανθρακικών ιόντων για τις διάφορες θέσεις υδροληψίας. Παρατηρείται ότι τα υπόγεια ύδατα του Λουτρακίου παρουσιάζουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (μέση συγκέντρωση 402mg/L) σε σχέση με τις πηγές των Γερανείων (μέση συγκέντρωση 739mg/L) εκτός από την πηγή GS5 άλλωστε οι επιφανειακές εκδηλώσεις του γεωθερμικού πεδίου (με κύριο αέριο συστατικό το CO₂) παρουσιάζονται κυρίως στα νότια των Γερανείων. Επίσης τα υπόγεια ύδατα του Σχίνου έχουν μία μέση συγκέντρωση της τάξης των 635mg/L. Στο θηκόγραμμα (εικ.6.9) οι συγκεντρώσεις των όξινων ανθρακικών ιόντων για τα υπόγεια ύδατα κυμαίνονται από 307mg/L (LB6) έως και 1024mg/L (GS2) με μέση τιμή είναι 521mg/L. Τα επιφανειακά ύδατα παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 866mg/L (SW2) και ελάχιστη τιμή 488mg/L (SW8) με μέση τιμή 674mg/L.



Εικόνα 6.8 Ραβδόγραμμα HCO₃.



Εικόνα 6.9 Θηκόγραμμα HCO₃.

6.2.5 Ολική Σκληρότητα (Η.Τ.)

Η ολική σκληρότητα (Η.Τ.) των φυσικών υδάτων ισούται με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κατιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) και μαγνησίου (Mg²⁺) και εκφράζεται ισοδύναμα σε CaCO₃ mg/L και υπολογίζεται μέσω του τύπου:

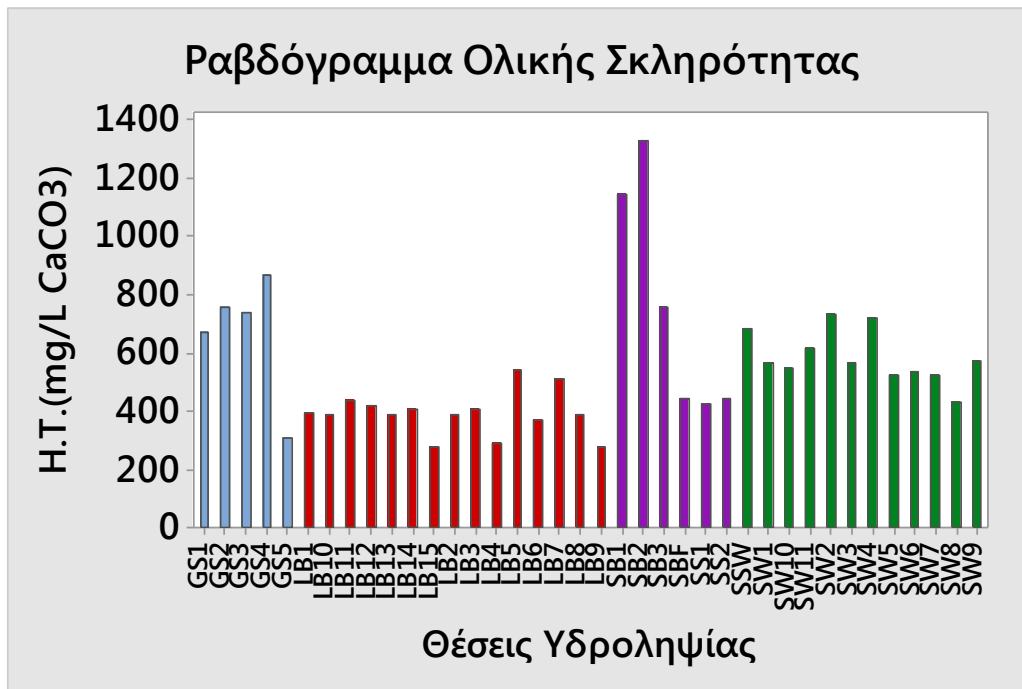
$$H.T. = Ca(mg/L) \times (M.Wt. CaCO_3 / A.Wt. Ca) + Mg(mg/L) \times (M.Wt. CaCO_3 / A.Wt. Mg)$$

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας είναι σημαντικός γιατί αποτελεί κριτήριο καταλληλότητας για πολλές χρήσεις νερού καθώς δείχνει την τάση για σχηματισμό ανθρακικών ιζημάτων στους λέβητες και τις ψυκτικές δεξαμενές, την ικανότητα δέσμευσης σαπώνων και χρωμάτων κ.ά. Ανάλογα με τη σκληρότητα τους τα φυσικά ύδατα ταξινομούνται σε μαλακά, μετρίως σκληρά, σκληρά και πολύ σκληρά σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα[86].

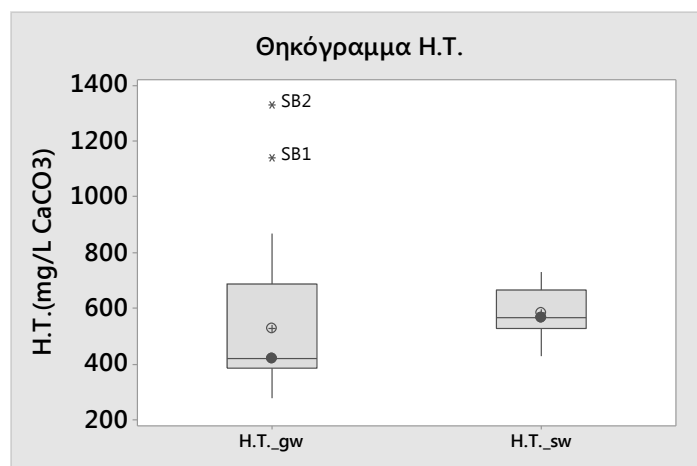
Πίνακας 6.1: Ταξινόμηση υδάτων ως προς την Ολική Σκληρότητα.

Ισοδύναμο CaCO ₃ (mg/L)	Γαλλικοί Βαθμοί	Σκληρότητα (ΗΤ)
0-100	0-10	Μαλακό
101-200	10-20	Μέτρια Σκληρό
201-300	20-30	Σκληρό
>300	>30	Πολύ Σκληρό

Στην περιοχή έρευνας όπως παρατηρείται και από το ραβδόγραμμα (εικ.6.10), τόσο τα υπόγεια ύδατα όσο και τα επιφανειακά ταξινομούνται στην κατηγορία των πολύ σκληρών νερών εκτός από τα δείγματα των γεωτρήσεων LB4, LB9 και LB15 που ταξινομούνται στην κατηγορία των σκληρών νερών. Στα υπόγεια ύδατα η ολική σκληρότητα κυμαίνεται από 276mg/L CaCO₃ (LB15) έως και 1330mg/L CaCO₃ (SB2) με μέση τιμή 529mg/L CaCO₃ (εικ.5.30). Την μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζουν τα νερά των φρεατίων του Σχίνου (SB1, SB2, SB3), ακολουθούν οι πηγές των Γερανείων (εκτός GS5) και τέλος σχετικά μικρότερη σκληρότητα παρουσιάζουν οι γεωτρήσεις του Λουτρακίου και οι πηγές (SS1, SS2) καθώς και η γεώτρηση του Σχίνου (SBF). Στα επιφανειακά ύδατα η σκληρότητα κυμαίνεται από 428mg/L CaCO₃ (SW8) έως και 732mg/L CaCO₃ (SW2) με μέση τιμή 584mg/L CaCO₃.



Εικόνα 6.10 Ραβδόγραμμα Ολικής Σκληρότητας.



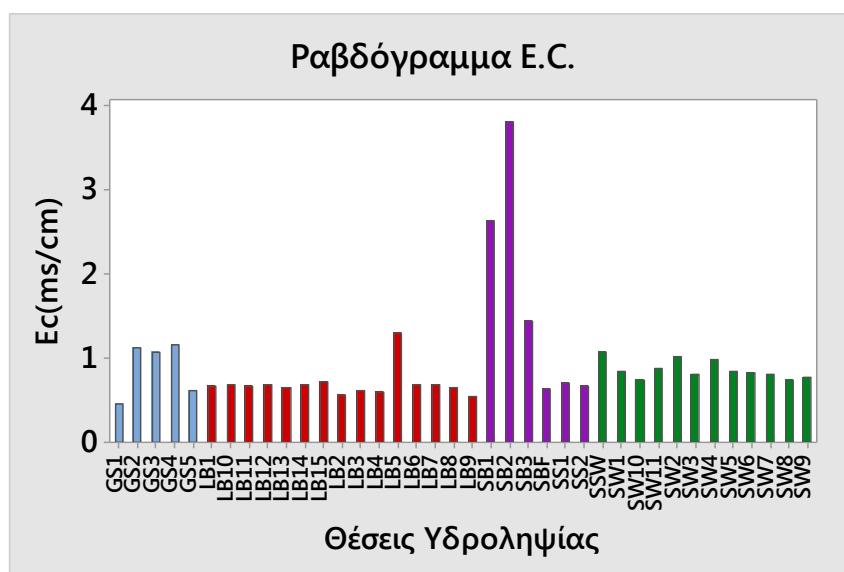
Εικόνα 6.11 Θηκόγραμμα Ολικής Σκληρότητας.

6.2.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (E.C.)

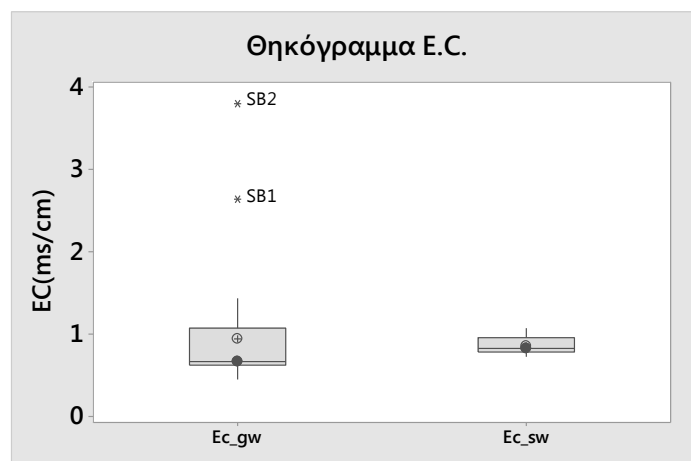
Η ικανότητα 1cm^3 νερού να απάγει το ηλεκτρικό ρεύμα ονομάζεται ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.). Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C και των διαλυμένων αλάτων προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας κατά 2% περίπου [88]. Η πλέον χρησιμοποιούμενη μονάδα ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι τα $\mu\text{S}/\text{cm}$ προσαρμοσμένη στους 25°C . Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού αυξάνει όσο αυξάνονται οι ηλεκτρολύτες όπως π.χ. τα διαλυμένα άλατα τα οποία μπορούν να υποστούν διάσπαση σε αρνητικά και θετικά φορτισμένα ιόντα επιτρέποντας τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από τη μάζα τους. Στην περίπτωση των υφάλμυρων νερών, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερες από $2000\text{-}3000\mu\text{S}/\text{cm}$ έως και $10.000\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ στα αλμυρά ύδατα είναι μεγαλύτερες των $10.000\mu\text{S}/\text{cm}$ (π.χ. το θαλασσινό νερό έχει $34.000\mu\text{S}/\text{cm}$). Μέσω της ειδικής αγωγιμότητας είναι δυνατό να υπολογιστούν τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) μέσω του τύπου $\text{TDS}=0,65 \times \text{EC}$. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα 2000/60/EK, η ανώτερη επιτρεπτή τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το υπόγειο νερό είναι $2500\mu\text{S}/\text{cm}$.

Στην ευρύτερη περιοχή έρευνας, όπως παρατηρείται και από το ραβδόγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (εικ.6.12), οι θέσεις που παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα είναι οι SB1,SB2,SB3 και LB5 γεγονός που οφείλεται σε θαλάσσια διείσδυση ενώ αυτές που παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη είναι οι GS2,GS3,GS4 κάτι που πιθανώς οφείλεται σε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του υπογείου νερού καθώς πρόκειται για πηγές των Γερανείων.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υπόγειων υδάτων κυμαίνεται από 460 μ S/cm (GS1) έως 3810 μ S/cm (SB2), με μέση τιμή 949 μ S/cm, διάμεσο τιμή 678 μ S/cm και εύρος 0,45 μ S/cm.Όπως φαίνεται και στο θηκόγραμμα της εικόνας 6.13 οι πολύ υψηλές τιμές αγωγιμότητας (2640 μ S/cm,3810 μ S/cm) που διαφοροποιούνται (outliers) αντιστοιχούν στις θέσεις υδροληψίας SB1 και SB2 που αποτελούν φρεάτια άρδευσης στην περιοχή του Σχίνου και έχουν σχεδόν μηδενικό απόλυτο υψόμετρο οπότε και έχουν υποστεί υφαλμύριση.Τέλος, η αγωγιμότητα των επιφανειακών υδάτων κυμαίνεται από 730 μ S/cm (SW10) έως 1080 μ S/cm(SSW) με μέση τιμή 862 μ S/cm,διάμεσο τιμή 835 μ S/cm και εύρος 0,175 μ S/cm.



Εικόνα 6.12 Ραβδόγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Εικόνα 6.13 Θηκόγραμμα E.C.

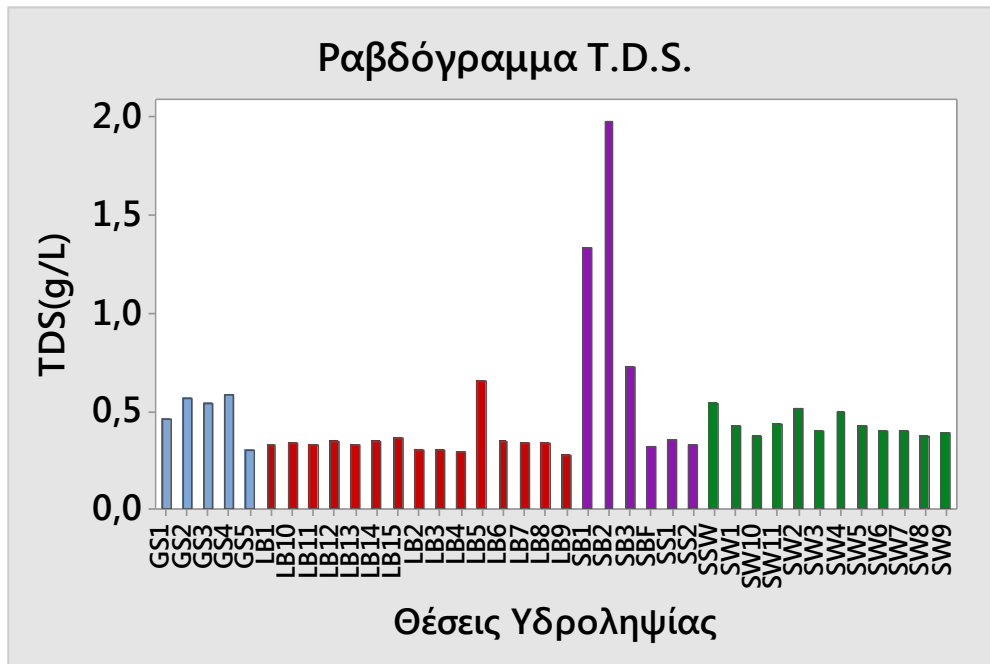
6.2.7 Σύνολο Διαλυμένων Στερεών (T.D.S.)

Το σύνολο των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό αλάτων όπου δεν περιλαμβάνονται τα αιωρούμενα σωματίδια και κολλοειδή. Εξαρτάται από τη διαλυτότητα των σχηματισμών οι οποίοι φιλοξενούν το υπόγειο νερό ή πάνω στους οποίους ρέει το επιφανειακό νερό. Το σύνολο των διαλυμένων στερεών των υπόγειων υδάτων αυξάνεται όσο αυξάνει ο χρόνος παραμονής του νερού εντός του υδροφόρου ορίζοντα και το μήκος της διαδρομής που διασχίζει. Επίσης, τα ολικά διαλυμένα στερεά αυξάνουν με τη δειξοδυσή θαλασσινού νερού στο γλυκό νερό. Στον πίνακα 6.1 απεικονίζονται οι μεθοδολογίες κατάταξης των υδάτων ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ολικά διαλυμένα στερεά [89][90].

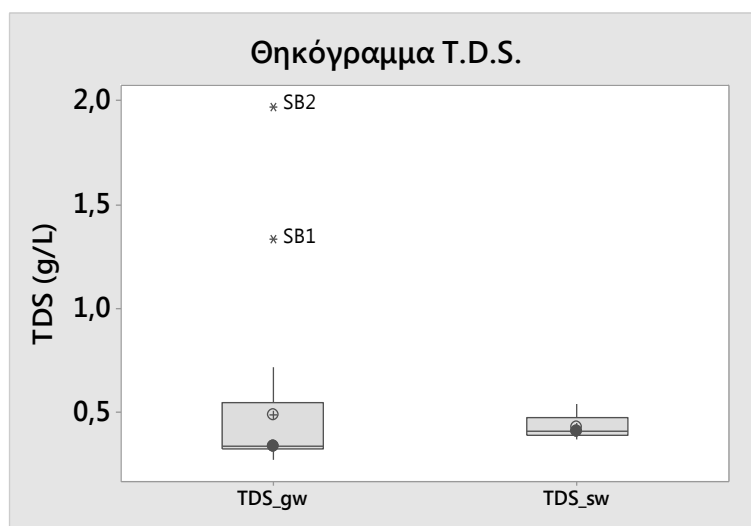
Στην περιοχή έρευνας, το σύνολο των υδάτων ανήκει στην κατηγορία των γλυκών υδάτων εκτός από τις θέσεις SB1 και SB2 που ανήκουν στην κατηγορία των υφάλμυρων υδάτων. Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο για την αγωγιμότητα (παρ.6.2.6) στην περίπτωση των θέσεων SB1,SB2,SB3 και LB5 οι αυξημένες τιμές TDS οφείλονται στην ανάμιξη του γλυκού νερού με θαλασσινό ενώ στην περίπτωση των πηγών GS1,GS2,GS3,GS4 οφείλεται ίσως στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής. Επίσης στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων των γεωτρήσεων του Λουτρακίου καθώς και των θέσεων SS1,SS2 και SBF παρατηρείται ότι πρόκειται για φρέσκα ύδατα με σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής καθώς παρουσιάζουν ελαφρώς μικρότερες τιμές TDS σε σχέση με τα επιφανειακά ύδατα. Το σύνολο των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) των υπόγειων υδάτων κυμαίνεται από 270mg/L έως 1970mg/L, με μέση τιμή 486mg/L, διάμεσο τιμή 340mg/L και εύρος 219mg/L(εικ.6.14). Το σύνολο των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) των επιφανειακών υδάτων κυμαίνεται από 370mg/L έως 540mg/L, με μέση τιμή 428mg/L, διάμεσο τιμή 410mg/L και εύρος 83mg/L.

Πίνακας 6.1: Ταξινόμηση υπόγειων υδάτων [89][90].

Κατηγορία	TDS(mg/L)	Κατηγορία	TDS(mg/L)
Γλυκό νερό	0-1000	Γλυκό νερό	0-1000
Υφάλμυρο νερό	1000-10000	Ελαφρά Αλατούχο	1000-3000
Αλμυρό νερό(θαλασσινό)	10000-100000	Μέτρια Αλατούχο	3000-10000
		Πολύ Αλατούχο	10000-35000
Άλμη	>100000	Υπεράλμυρο	>35000



Εικόνα 6.14 Ραβδόγραμμα T.D.S.



Εικόνα 6.15 Θηκόγραμμα T.D.S.

6.3 Κύρια Ιόντα

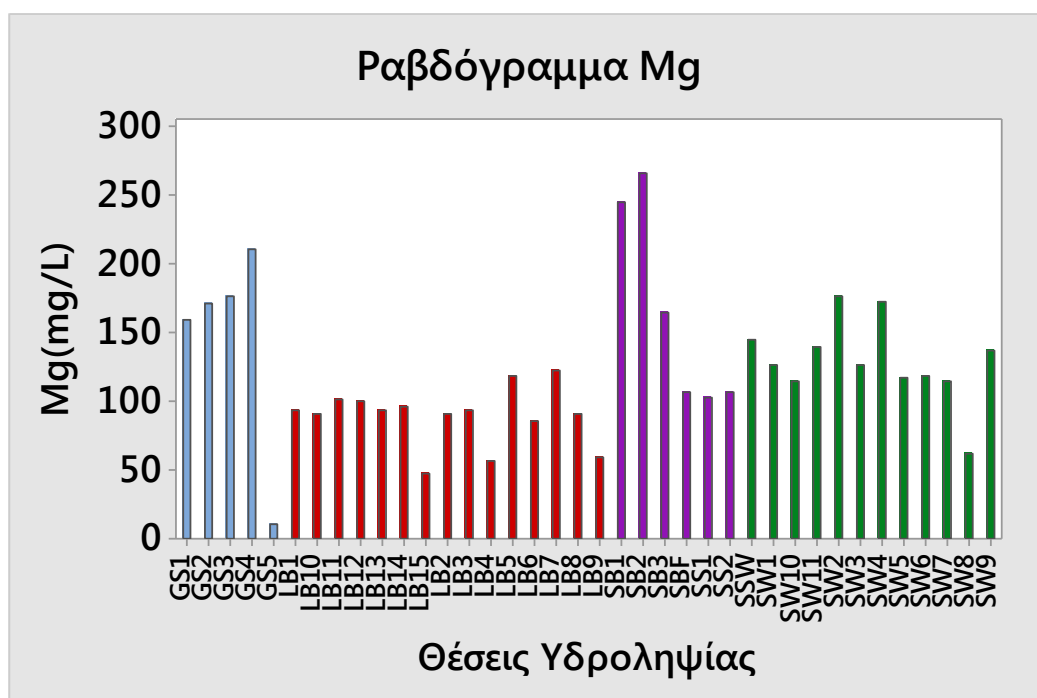
Τα κύρια ιόντα των φυσικών υδάτων της τάξης των mg/L είναι τα όξινα ανθρακικά ιόντα HCO_3^- , τα χλωριόντα Cl^- , τα θειικά ιόντα SO_4^{2-} , το νάτριο Na, το κάλιο K, το ασβέστιο Ca και το μαγνήσιο Mg. Τα νιτρικά ιόντα NO_3^- επίσης συναντώνται σε τάξεις μεγέθους των mg/L αλλά η αυξημένη συγκέντρωσή τους οφείλεται καθαρά σε ανθρωπογενή ρύπανση.

6.3.1 Κατιόντα Μαγνησίου (Mg^{2+})

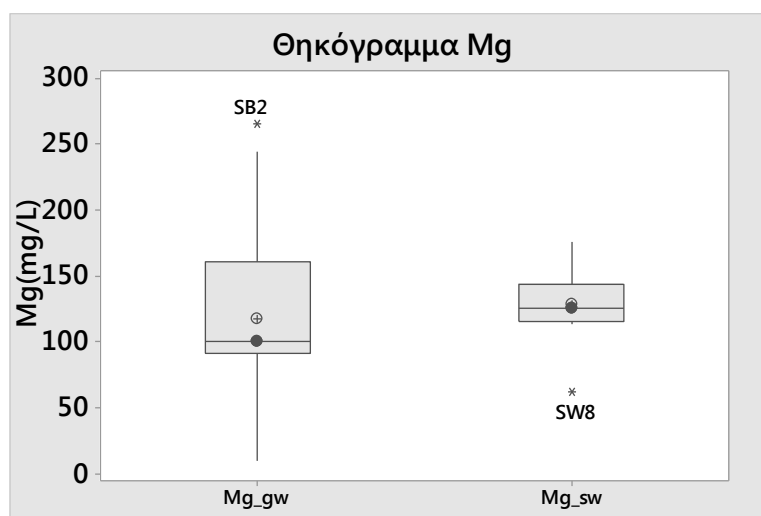
Το μαγνήσιο βρίσκεται εν διάλυση στο νερό κυρίως ως ελεύθερο ιόν καθώς η παρουσία του MgOH^+ είναι σχεδόν ανύπαρκτη σε τιμές $\text{pH} < 10$ [90]. Η προσθήκη του μαγνησίου στα φυσικά ύδατα πραγματοποιείται μέσω της διάλυσης των μαγνησιούχων ορυκτών όπως ο δολομίτης ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$), ο μαγνησίτης (MgCO_3), ο

ολιβίνης (π.χ. φορστερίτης, Mg_2SiO_4), ο πυρόξενος (π.χ. διοψίδιος, $CaMgSi_2O_6$), οι μαγνησιούχες αμφίβολοι, ο σερπεντίνης ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), ο χλωρίτης [$(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$] και άλλα μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά.

Στο ραβδόγραμμα της εικόνας 6.16 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των κατιόντων Mg^{2+} στις διάφορες θέσεις υδροληψίας. Στο θηκόγραμμα για τα υπόγεια ύδατα (εικ.6.17), τα κατιόντα μαγνησίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 266 mg/L (SB2) και ελάχιστη τιμή 10 mg/L (GS5) με μέση τιμή 118mg/L. Συγκεκριμένα για την ομάδα LB η μέση τιμή είναι 89,2mg/L, για την ομάδα GS είναι 179mg/L (εκτός GS5), για τα φρεάτια του Σχίνου SB είναι 225mg/L. Πιο συγκεκριμένα, τα υπόγεια ύδατα του Λουτρακίου είναι λιγότερο μαγνησιούχα σε σχέση με τις πηγές των Γερανείων (εκτός GS5) και σε σχέση με τα υπόγεια ύδατα του αλλουβιακού υδροφορέα (SB1, SB2, SB3) του Σχίνου που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στα επιφανειακά ύδατα, τα κατιόντα μαγνησίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 176mg/L (SW2) και ελάχιστη τιμή 62mg/L (SW8) με μέση τιμή 129mg/L.



Εικόνα 6.16 Ραβδόγραμμα Mg.



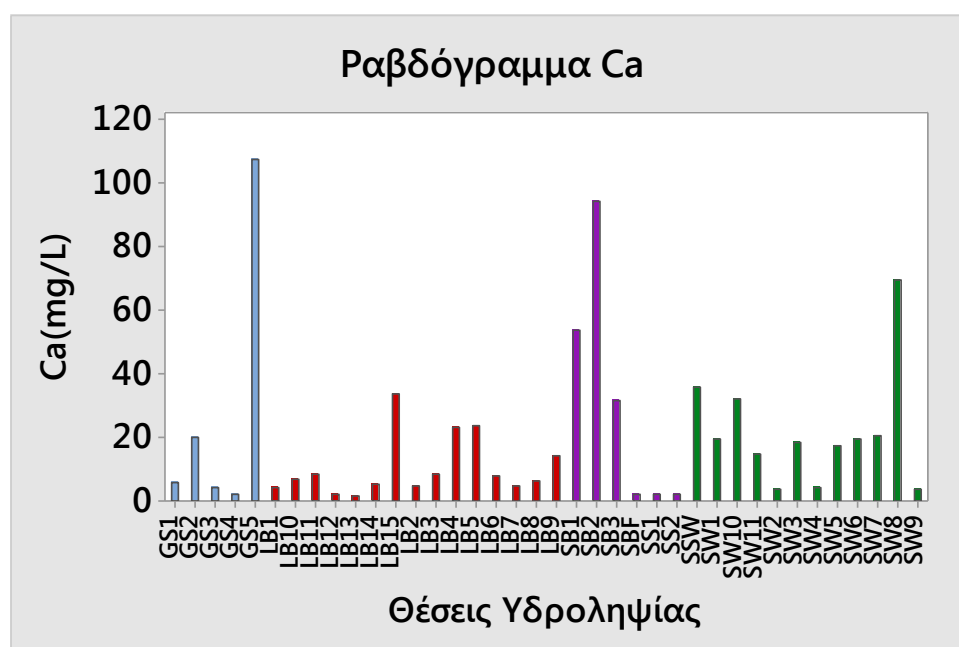
Εικόνα 6.17: Θηκόγραμμα Mg.

6.3.2 Κατιόντα Ασβεστίου (Ca²⁺)

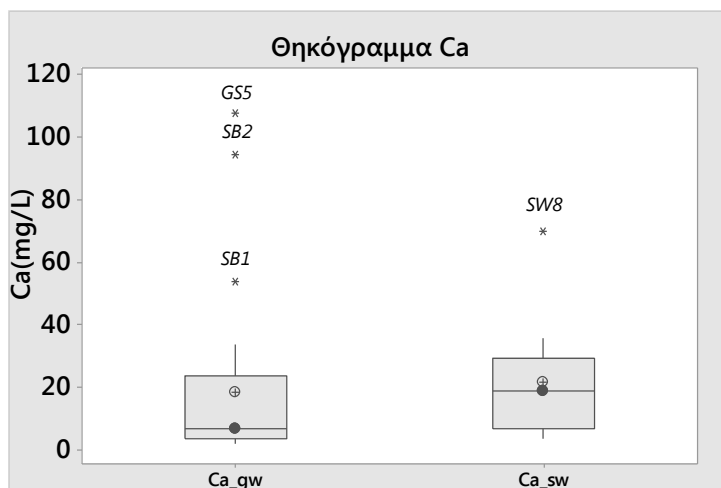
Οι κύριες πηγές των κατιόντων Ca²⁺ στα φυσικά ύδατα είναι τα ασβεστούχα ορυκτά όπως ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης (CaCO₃), ο δολομίτης [Ca,Mg(CO₃)₂], ο γύψος (CaSO₄ * 2H₂O), ο ανυδρίτης (CaSO₄), ο φθορίτης (CaF₂), τα πλαγιόκλαστα (ανορθίτης, CaAl₂Si₂O₈), οι πυρόξενοι (διοψίδιος, αυγίτης) και οι αμφίβολοι (τρεμολίτης, ακτινολίθος). Από όλα τα παραπάνω ορυκτά η πιο συνήθης πηγή ασβεστίου στα υπόγεια κι επιφανειακά ύδατα είναι τα ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα (ασβεστόλιθοι, μάργες) που αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη.

Στο θηκόγραμμα της εικ.6.19, τα κατιόντα ασβεστίου για τα υπόγεια ύδατα παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 108 mg/L (GS5) και ελάχιστη τιμή 1,8 mg/L (LB13) με μέση τιμή 18,5mg/L. Επίσης στα υπόγεια ύδατα των γεωτρήσεων του Λουτρακίου που έχουν μία μέση τιμή 10,4mg/L παρατηρούνται και κάποιες αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου στα δείγματα LB15, LB4, LB5 καθώς επίσης και τα φρεάτια του αλλουβιακού υδροφορέα του Σχίνου (SB) παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου με μέση τιμή 59,9mg/L. Ακόμα, οι πηγές των Γερανείων (εκτός GS5) έχουν μία μέση τιμή 6mg/L. Στα επιφανειακά ύδατα, τα ιόντα ασβεστίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 69,7mg/L (SW8) και ελάχιστη τιμή 3,4mg/L (SW9) με μέση τιμή 21,5mg/L.

Στην περιοχή έρευνας, τα κατιόντα Ca²⁺ μπορεί να προέρχονται τόσο από τη διάλυση του ασβεστίτη και δολομίτη όσο και από τη διάλυση ασβεστούχων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών όπως ο διοψίδιος (MgCaSi₂O₆) και ο τρεμολίτης [Ca₂(Mg,Fe²⁺)Si₈O₂₂(OH)₂]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της πηγής GS5 όπου παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση (εικ.6.18), το ασβέστιο προέρχεται πιθανότατα κυρίως από τη διάλυση του ασβεστίτη ενώ στην περίπτωση των φρεατίων του Σχίνου πιθανότατα προέρχεται κυρίως από τη διάλυση ασβεστούχων μαφικών ορυκτών.



Εικόνα 6.18 Ραβδόγραμμα Ca.

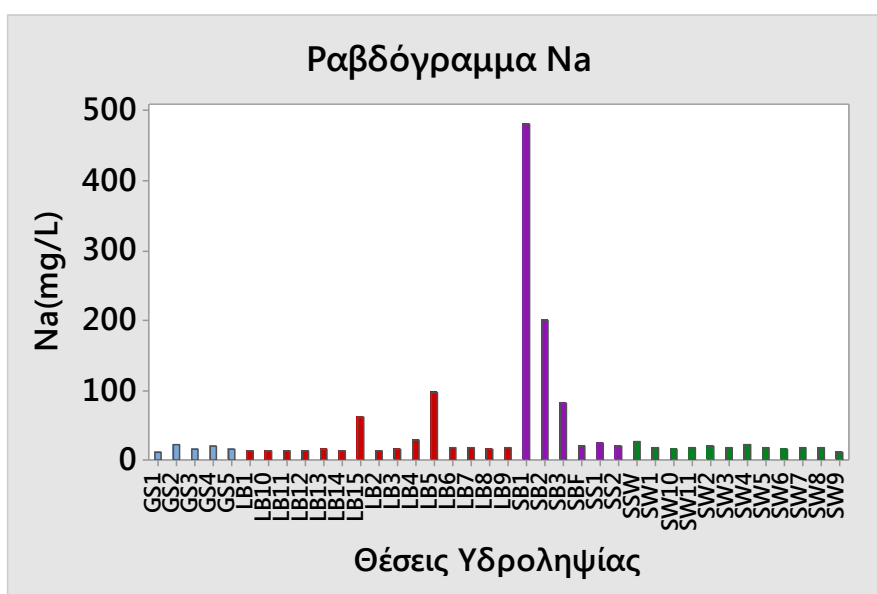


Εικόνα 6.19 Θηκόγραμμα Ca.

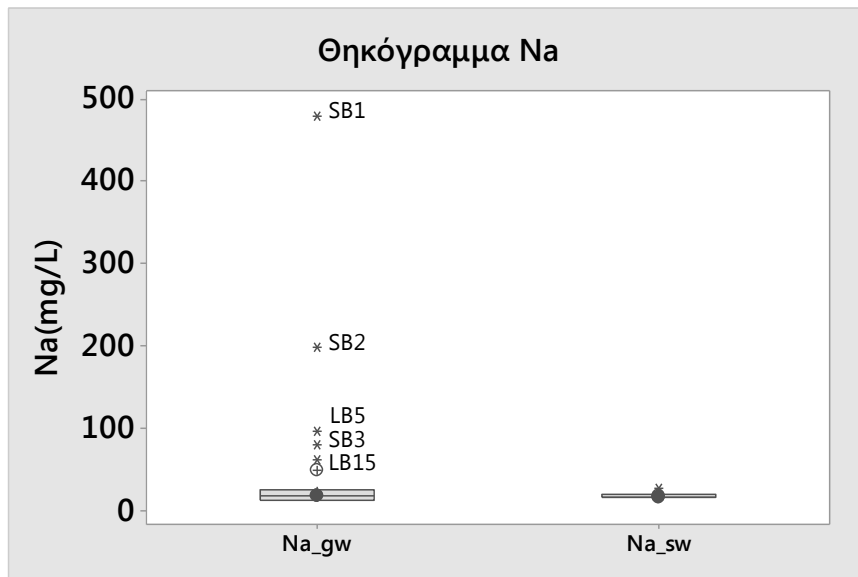
6.3.3 Κατιόντα Νατρίου (Na⁺)

Οι κύριες πηγές κατιόντων νατρίου (Na⁺) στα φυσικά ύδατα είναι η διάλυση ορυκτών όπως ο αλίτης (NaCl) και πυριτικών ορυκτών όπως π.χ. ο αλβίτης (NaAlSi₃O₈), η διείδυση θαλασσινού νερού λόγω υπεράντλησης των υπόγειων υδάτων, τα θαλάσσια αερολύματα καθώς και η παρουσία θερμών πηγών. Μια άλλη πηγή μπορεί να είναι η απελευθέρωση Na⁺ από αργιλικά ορυκτά (π.χ. μοντμοριλλονίτης) λόγω ιοντοανταλλαγής με τα κατιόντα Ca²⁺ και Mg²⁺.

Στο θηκόγραμμα για τα υπόγεια ύδατα (εικ.6.21), τα ιόντα νατρίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 480 mg/L (SB1) και ελάχιστη τιμή 12 mg/L (GS1) με μέση τιμή 49 mg/L. Συγκεκριμένα για τις ομάδες των υπόγειων υδάτων LB, SB και GS οι μέσες συγκεντρώσεις είναι 24,6mg/L, 254mg/L και 16,8mg/L. Στα επιφανειακά ύδατα, τα ιόντα νατρίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 27mg/L (SSW) και ελάχιστη τιμή 12mg/L (SW9) με μέση τιμή 18mg/L. Τα δείγματα στις θέσεις υδροληψίας SB1, SB2, SB3, LB5 παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Na⁺, γεγονός που οφείλεται στη διείδυση θαλασσινού νερού εντός του υδροφόρου ορίζοντα. Σχετικά υψηλή τιμή παρουσιάζει και η γεώτρηση LB15 γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα ιοντοανταλλαγής.



Εικόνα 6.20 Ραβδόγραμμα Na.

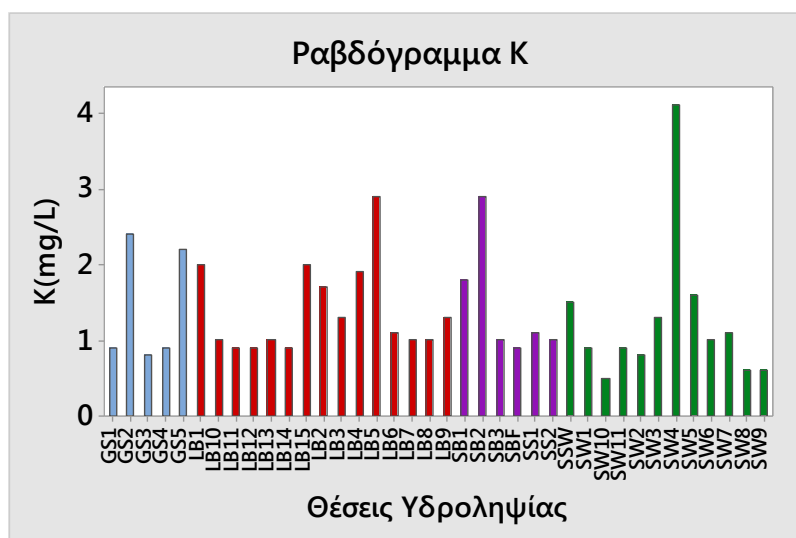


Εικόνα 6.21 Θηκόγραμμα Na.

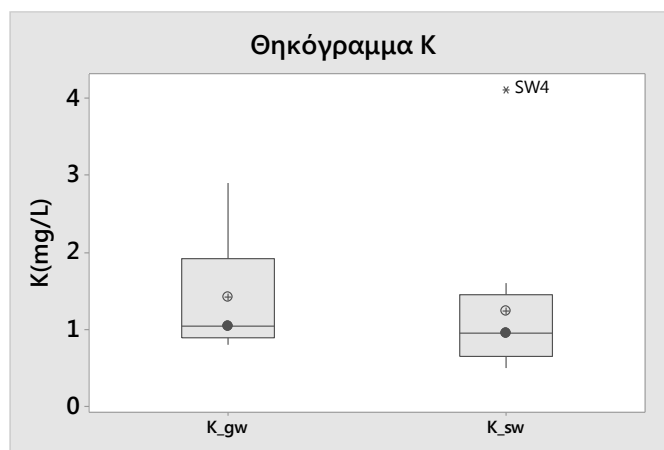
6.3.4 Κατιόντα Καλίου (K⁺)

Το κάλιο συναντάται περισσότερο συχνά στα ιζηματογενή πετρώματα (άργιλοι) και λιγότερο στα πυριγενή. Οι Κ-ούχοι άστριοι, (ορθόκλαστο, μικροκλινής, σανίδινο (KAlSi₃O₈)), είναι τα κυριότερα πυριτικά ορυκτά από τη διάλυση των οποίων επιτυγχάνεται εμπλουτισμός του νερού σε ιόντα καλίου. Επίσης, άλλα ορυκτά πλούσια σε κάλιο είναι οι Κ-ούχοι μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης, φλογοπίτης), ο ιλλίτης ((K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂, (H₂O)]), ο συλβίτης (KCl), ο καρναλλίτης (KMgCl₃·6(H₂O)) και ο πολυαλίτης (K₂Ca₂Mg(SO₄)₄·2H₂O).

Στην περιοχή έρευνας, οι συγκεντρώσεις των κατιόντων καλίου είναι χαμηλές σε όλες τις θέσεις υδροληψίας με την μέγιστη τιμή να είναι 4,1mg/L (εικ. 6.22). Στο θηκόγραμμα της εικόνας 6.23, τα ιόντα καλίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 2,9 mg/L (SB1) και ελάχιστη τιμή 0,8 mg/L (GS1) με μέση τιμή 1,4 mg/L. Στις διάφορες ομάδες υπόγειων υδάτων LB, SB και GS οι μέσες συγκεντρώσεις είναι 1,4mg/L, 1,9mg/L και 1,44mg/L αντιστοίχως. Στα επιφανειακά ύδατα, τα ιόντα καλίου παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 4,1mg/L (SW4) και ελάχιστη τιμή 0,5mg/L (SW10) με μέση τιμή 1,24mg/L. Οι χαμηλές αυτές συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν μπορεί να οφείλονται πιθανότατα σε Κ-ούχους μαρμαρυγίες είτε ιλλίτη.



Εικόνα 6.22 Ραβδόγραμμα K.



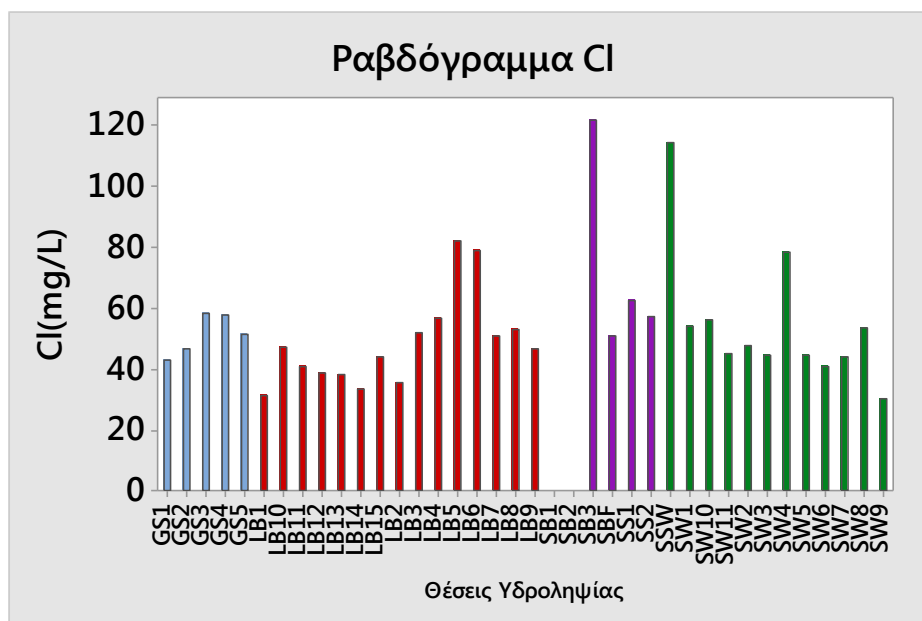
Εικόνα 6.23 Θηκόγραμμα Κ.

6.3.5 Ανιόντα Χλωρίου (Cl⁻)

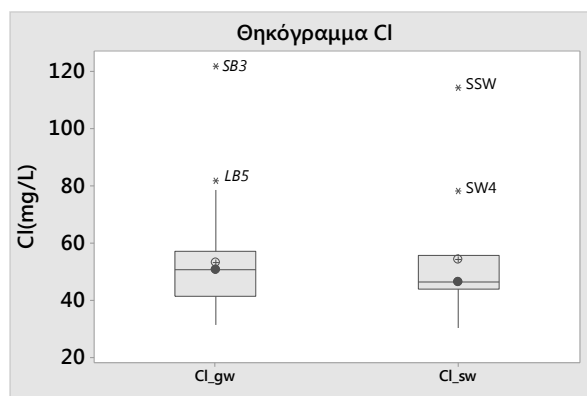
Τα ανιόντα χλωρίου στο υπόγειο νερό μπορεί να προέρχονται από: 1) εγκλωβισμένο νερό μεγάλης ηλικίας, 2) διάλυση του ορυκτού αλίτη (NaCl) και συναφών ορυκτών που συμμετέχουν στους εβαπορίτες, 3) διαδικασίες εξάτμισης, 4) διείσδυση του θαλασσινού νερού, 5) μεταφορά και απόθεση θαλάσσιων αερολυμάτων και 6) φαινόμενα ξηρής εναπόθεσης, ιδίως σε ερημικές περιοχές [96]. Το χλώριο μπορεί να λειτουργήσει ως ιχνηθέτης του υπόγειου νερού καθώς δεν αντιδρά με τα υπόλοιπα διαλυτά συστατικά και γενικά είναι αδρανές [90]. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο 2000/60/ΕΚ το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο για το υπόγειο νερό είναι 250 mg/L και το ενδεικτικό όριο 25 mg/L.

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα (εικ.6.24) απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις χλωριόντων για τις διάφορες θέσεις υδροληψίας εκτός των δειγμάτων SB1 και SB2 καθώς τα συγκεκριμένα δείγματα λόγω της υψηλής τους αγωγιμότητας δεν μπορούσαν να μετρηθούν για λόγους αδυναμίας της μεθόδου. Στο θηκόγραμμα (εικ.6.25), οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων των υπόγειων υδάτων κυμαίνονται από 31 mg/L (LB1) έως και 121 mg/L (SB3) με μέση τιμή 53,1 mg/L. Στα επιφανειακά ύδατα, τα χλωριόντα παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 114 mg/L (SSW) και ελάχιστη τιμή 30 mg/L (SW9) με μέση τιμή 54,4 mg/L.

Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις στα δείγματα SB3, LB5 και LB6 γεγονός που οφείλεται στη θαλάσσια διείσδυση λόγω και του απόλυτου υψομέτρου τους. Στην περίπτωση των επιφανειακών υδάτων, στην περίπτωση του επιφανειακού νερού του Σουσακίου η αυξημένη παρουσία χλωριόντων οφείλεται πιθανότατα στην επίδραση υδροθερμικών ρευστών.



Εικόνα 6.24 Ραβδόγραμμα Cl.



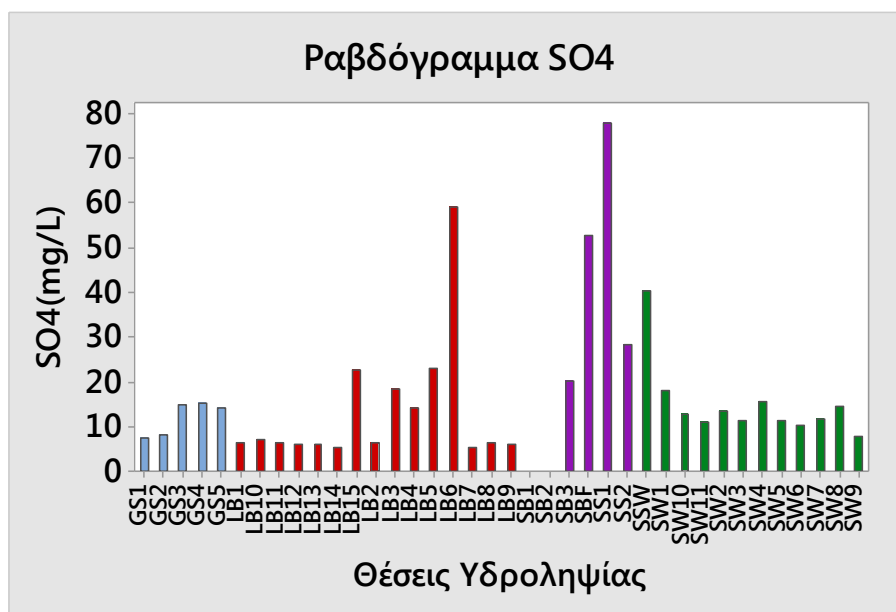
Εικόνα 6.25 Θηκόγραμμα Cl.

6.3.6 Θειϊκά Ιόντα (SO_4^{2-})

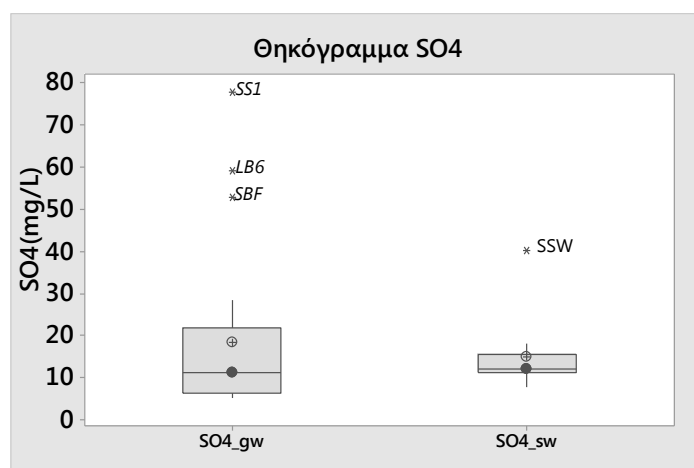
Τα θειϊκά ιόντα στα φυσικά ύδατα μπορεί να προέρχονται είτε από τη διάλυση θειϊκών ορυκτών όπως ο ο γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ο ανυδρίτης ($CaSO_4$) και ο πολυαλίτης ($K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$) είτε από την οξειδωση θειούχων ορυκτών όπως ο σιδηροπυρίτης (FeS_2). Άλλες φυσικές πηγές θειϊκών ιόντων είναι η αποσύνθεση οργανικού υλικού καθώς επίσης ο εμπλουτισμός από θαλάσσια αερολύματα. Ανθρωπογενείς πηγές θειϊκών ιόντων αποτελούν τα αστικά απόβλητα και τα λιπάσματα. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για τα θειϊκά ιόντα στο υπόγειο νερό είναι 250mg/L.

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα (εικ.6.26) απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις θειϊκών ιόντων για τις διάφορες θέσεις υδροληψίας εκτός των δειγμάτων SB1 και SB2 καθώς τα συγκεκριμένα δείγματα λόγω της υψηλής τους αγωγιμότητας δεν μπορούσαν να μετρηθούν για λόγους αδυναμίας της μεθόδου. Σύμφωνα με το θηκόγραμμα (εικ.6.27), οι συγκεντρώσεις των θειϊκών ιόντων στα υπόγεια ύδατα κυμαίνονται από 5,2mg/L (LB1) έως και 77,9mg/L (SS1) με μέση τιμή 18,3mg/L. Στην περίπτωση της γεώτρησης LB6 ο εμπλουτισμός σε θειϊκά ιόντα οφείλεται στη διείσδυση θαλασσινού νερού καθώς παρουσιάζει και υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων ενώ στην περίπτωση του επιφανειακού νερού του Σουσακίου οφείλεται στη διάλυση σουλφιδίων λόγω της παρουσίας του υδροθερμικού πεδίου και

γύψου. Στα επιφανειακά ύδατα, τα θειϊκά ιόντα παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 40,3mg/L (SSW) και ελάχιστη τιμή 7,7mg/L (SW9) με μέση τιμή 14,8mg/L.



Εικόνα 6.26 Ραβδόγραμμα SO4.



Εικόνα 6.27 Θηκόγραμμα SO4.

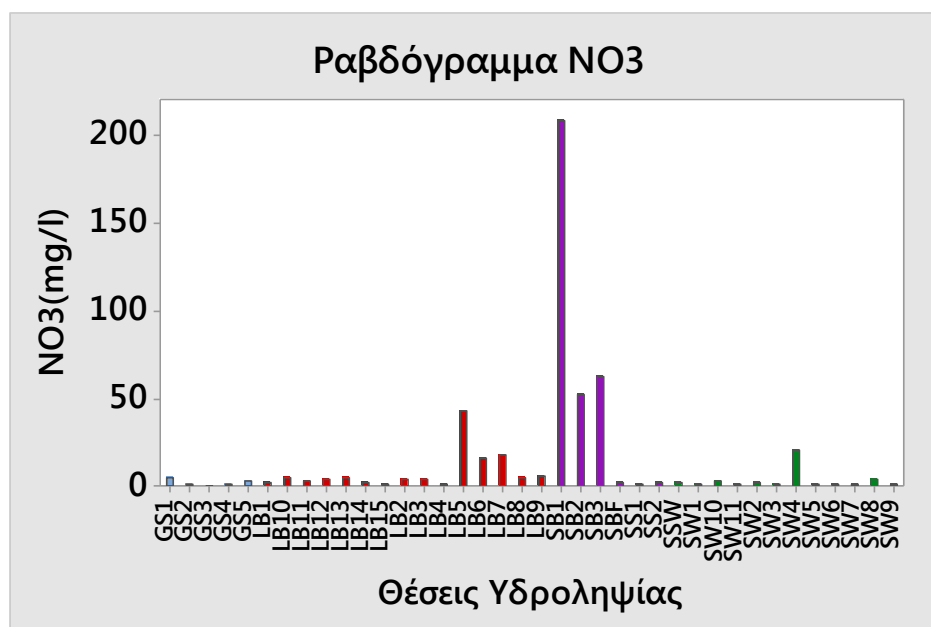
6.4 Δευτερεύοντα Στοιχεία & Ιχνοστοιχεία

Δευτερεύοντα στοιχεία του νερού αποτελούν τα θρεπτικά συστατικά, το πυρίτιο και τα ιχνοστοιχεία. Τα ιχνοστοιχεία αποτελούνται από τα μέταλλα κι αμέταλλα στοιχεία των οποίων η συγκέντρωσή τους στα φυσικά ύδατα είναι μικρότερη από 1mg/L και είναι τα ακόλουθα: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Cd, Cs, Cr, Co, F, Hg, I, Li, Mn, Ni, P, Pb, Se, Sn, Ti, U, V, Zn. Οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν τα ιχνοστοιχεία οφείλονται στη δυσδιαλυτότητα των ορυκτών που τα φιλοξενούν καθώς επίσης και λόγω της προσρόφησης τους από αργιλικά ορυκτά, οξείδια του Mn και από την οργανική ύλη. Συνήθως, οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως απόβλητα μεταλλευτικών δραστηριοτήτων, στερεά και υγρά απόβλητα, αγροτικά απόβλητα (λιπάσματα, φυτοφάρμακα), βιομηχανικά απόβλητα κτλ. Ο προσδιορισμός τους στα φυσικά ύδατα και ιδιαίτερα στα υπόγεια πόσιμα ύδατα είναι απαραίτητος καθώς πρέπει να ελέγχονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους έτσι ώστε να μην υπερβαίνουν τα ανώτατα νομοθετημένα όρια καθώς μπορεί να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

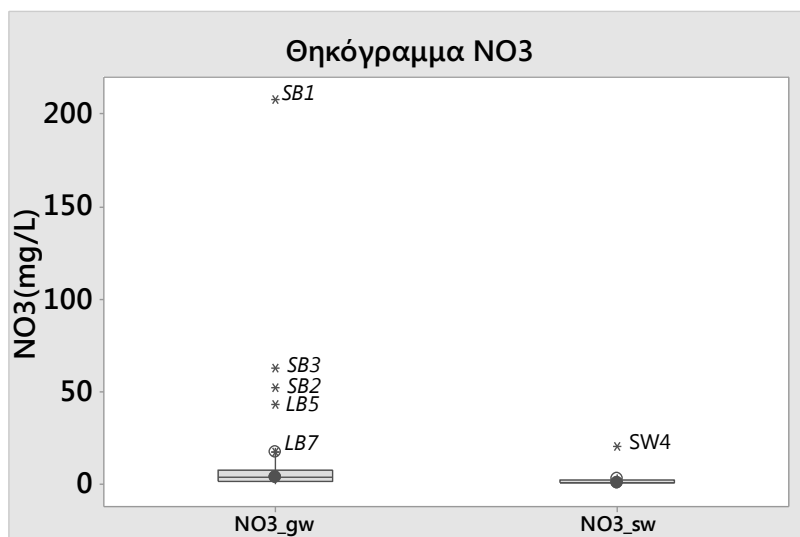
6.4.1 Νιτρικά Ιόντα (NO_3^-)

Το άζωτο (N) στα φυσικά ύδατα μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή διάφορων χημικών ενώσεων όπως η αμμωνία σε αέρια φάση (NH_3) (μόνο υπό πολύ αναγωγικές συνθήκες), τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα αντίστοιχα (NO_3^- , NO_2^-), τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) και οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις. Τα αμμωνιακά ιόντα δεσμεύονται εύκολα στις θέσεις προσρόφησης από τα αργιλικά ορυκτά σε αντίθεση με τα νιτρικά ιόντα τα οποία παραμένουν σε διαλυτή μορφή υπό διάφορες συνθήκες. Τα νιτρώδη και οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις είναι ασταθείς καθώς οξειδώνονται πολύ γρήγορα. Μέσω φυσικών διαδικασιών, το άζωτο καταλήγει στο υπόγειο νερό μέσω της νίτρωσης του κατά την οποία πραγματοποιείται η οξείδωση της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων υπό την επίδραση μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αρχικά νιτρωδών και τελικά νιτρικών ιόντων. Ανθρωπογενείς πηγές αζώτου στα φυσικά ύδατα αποτελούν τα λιπάσματα και τα βιολογικά απόβλητα. Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) πιθανότατα δρουν ως οξειδωτικός παράγοντας για το τρισθενές χρώμιο καθώς παρουσιάζουν έντονη θετική συσχέτιση με το Cr(VI), κάτι που αποδεικνύεται και από την παρούσα μελέτη [39][40]. Το ανώτερο αποδεκτό όριο για το υπόγειο νερό σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο είναι 50mg/L.

Στην περιοχή έρευνας, τα υπόγεια ύδατα παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων εκτός από τα δείγματα των θέσεων υδροληψίας LB5, SB1, SB2 και SB3 (εικ. 6.28). Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα (εικ. 6.29) κυμαίνονται από <0,5mg/L έως και 207,5mg/L με μέση τιμή 17,3mg/L. Συγκεκριμένα για η μέση τιμή των νιτρικών για την ομάδα των γεωτρήσεων του Λουτρακίου LB είναι 7,6mg/L και για τα υπόγεια ύδατα εντός των αλλουβίων του Σχίνου είναι 107,4mg/L. Οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στην περίπτωση των πηγαδιών SB1, SB2 και SB3 οφείλεται πιθανότατα τόσο στη χρήση λιπασμάτων καθώς υπήρχε τοπική καλλιέργεια λαχανικών, φρούτων και καλλωπιστικών φυτών όσο και στη διεύδυση της θάλασσας. Πιο υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων σε σχέση με τα υπόλοιπες γεωτρήσεις του Λουτρακίου συναντώνται και στα δείγματα LB5, LB6 και LB7. Στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων κυμαίνονται από <0,5mg/L έως και 20,7mg/L με μέση τιμή 3mg/L.



Εικόνα 6.28 Ραβδόγραμμα NO₃.

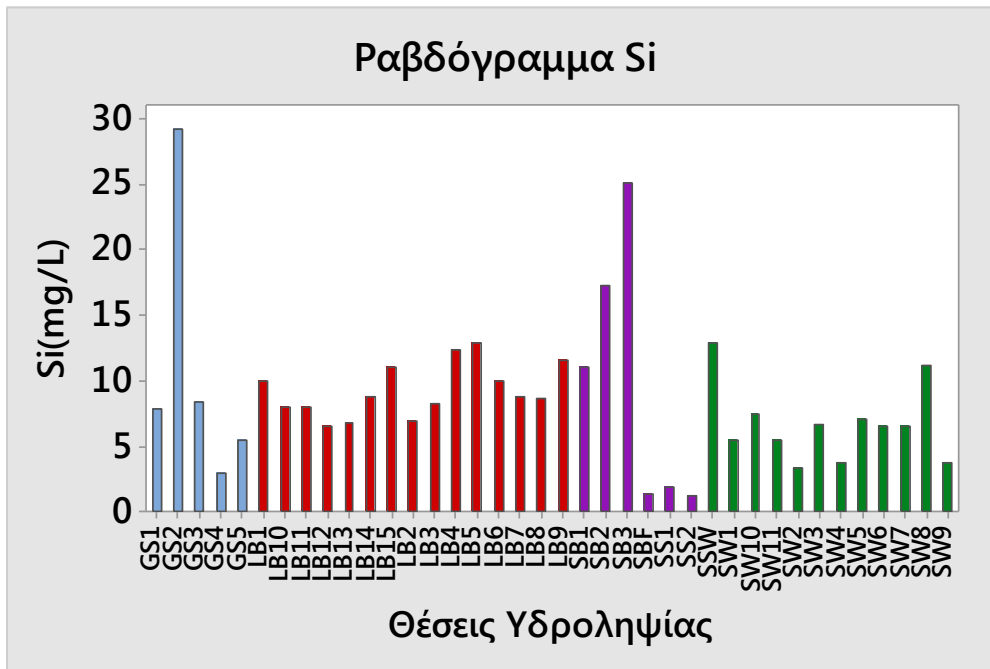


Εικόνα 6.29 Θηκόγραμμα NO₃.

6.4.2 Πυρίτιο (Si)

Στα φυσικά ύδατα, η παρουσία του πυριτίου εκφράζεται από το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), στην πραγματικότητα όμως υπάρχει εν διάλυση στο νερό ως πυριτικό οξύ (H₄SiO₄). Η κύρια πηγή του πυριτίου στα φυσικά ύδατα είναι η διάλυση των πυριτικών ορυκτών των πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Το άμορφο SiO₂ είναι αυτό που συμβάλλει κατά κύριο λόγο στον εμπλουτισμό του νερού σε πυρίτιο, ενώ το κρυσταλλικό SiO₂ (κυρίως ο χαλαζίας) είναι σχεδόν αδιάλυτο. Σε μη υδροθερμικά νερά, το πυρίτιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1mg/l και 30mg/l, ενώ η διαλυτότητά του δεν επηρεάζεται από την τιμή του pH στο εύρος 0-9 [97]. Μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες pH>9 μπορεί να αυξηθεί η συγκέντρωση του πυριτίου στο νερό σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε να γίνει υπερκορεσμένο ως προς το SiO₂ [77].

Στην περιοχή έρευνας οι συγκεντρώσεις του πυριτίου στα φυσικά ύδατα κυμαίνονται από 1,3mg/L-29,2mg/L (εικ.6.30). Οι συγκεντρώσεις του στα υπόγεια ύδατα κυμαίνονται από 1,2mg/L (SS2) έως και 29,2mg/L (GS2) με μέση τιμή 10mg/L (εικ.6.31) και συγκεκριμένα οι μέσες τιμές για τις ομάδες LB,GS,SB είναι 7,6mg/L,10,8mg/L και 17,8 αντιστοίχως. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν στις θέσεις GS2 (πηγή Λιάκη), SB2 και SB3 κάτι που υποδηλώνει ότι στις συγκεκριμένες θέσεις έχουμε αυξημένη διάλυση πυριτικών ορυκτών. Στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις του πυριτίου κυμαίνονται από 3,3mg/L (SW2) έως και 12,9mg/L (SSW) με μέση τιμή 6,7mg/L. Οι υψηλότερες τιμές συναντώνται στις θέσεις SSW και SW8. Στην περίπτωση του δείγματος SSW η αυξημένη συγκέντρωση οφείλεται στο γεγονός ότι στην περιοχή του Σουσακίου επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω της πιο έντονης παρουσίας υδροθερμικής δραστηριότητας που ευνοούν τη διάλυση των πυριτικών ορυκτών.



Εικόνα 6.30 Ραβδόγραμμα Si.



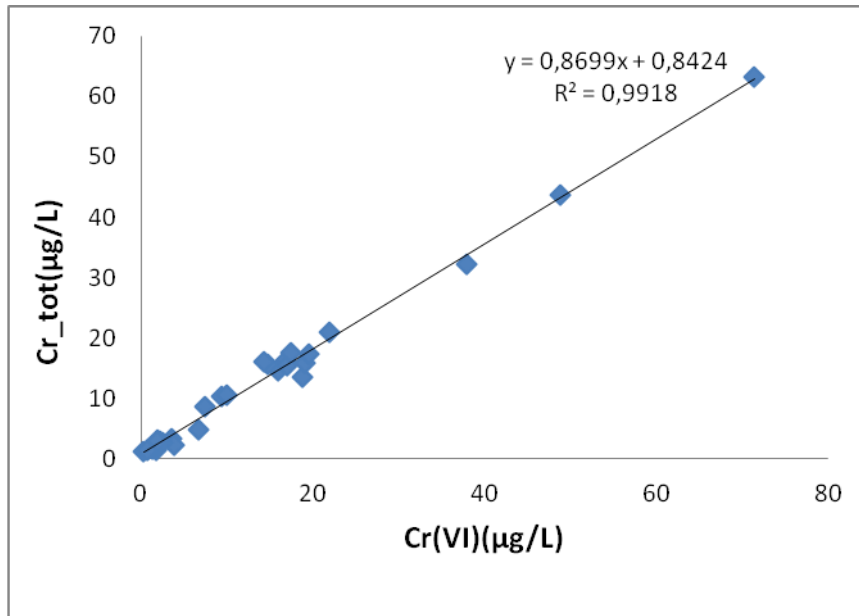
Εικόνα 6.31 Θηκόγραμμα Si.

6.4.3 Εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI))

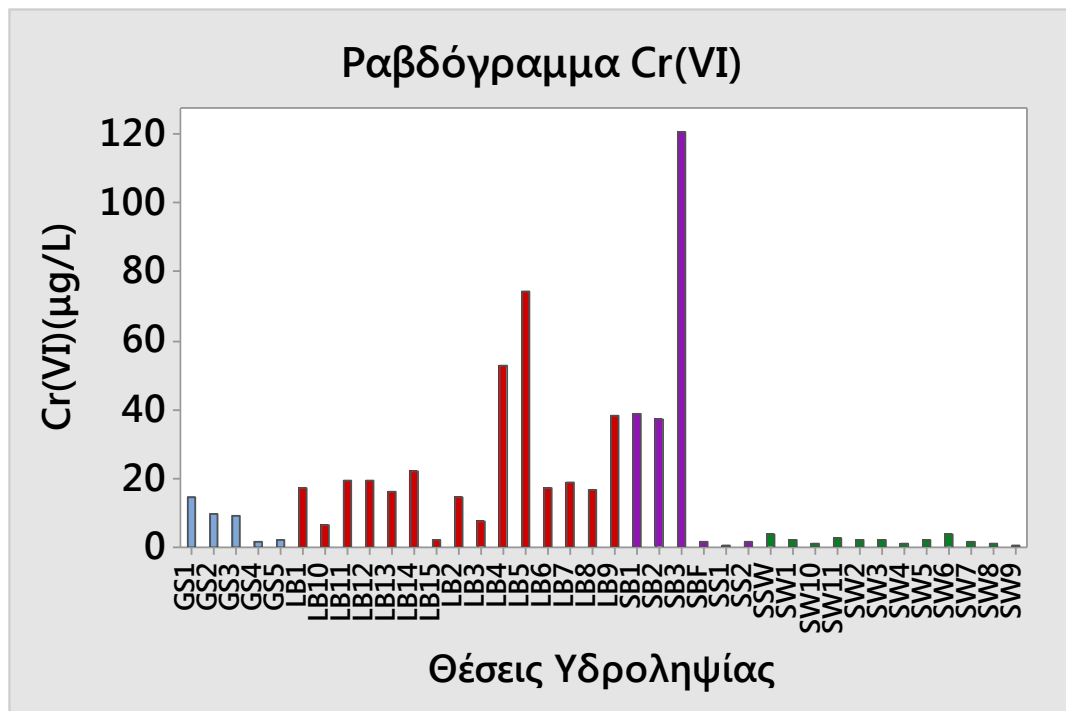
Το Cr(VI) είναι πιο ευδιάλυτο και κινητικό από το τρισθενές χρώμιο. Η παρουσία του στα φυσικά ύδατα θεωρείται ότι προέρχεται κατά το πλείστον από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, εντούτοις σύμφωνα με πολλές πρόσφατες έρευνες, το Cr(VI) μπορεί να είναι και γεωγενούς προέλευσης όταν υπάρχουν οξειδωτικοί παράγοντες όπως π.χ οξείδια μαγγανίου, νιτρικά ιόντα, οξείδια του τρισθενούς σιδήρου κτλ [36], [98], [22], [34]). Στα υπόγεια ύδατα το χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 90-99% ως Cr(VI) όπως αποδεικνύεται κι από την παρούσα μελέτη στο διάγραμμα του ολικού χρωμίου με το Cr(VI) (εικ.6.32).

Στην περιοχή έρευνας οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) στα φυσικά ύδατα κυμαίνονται από <math><2\mu\text{g/L}</math>-$120\mu\text{g/L}$(εικ.6.33). Στα υπόγεια ύδατα, οι συγκεντρώσεις του Cr(VI)

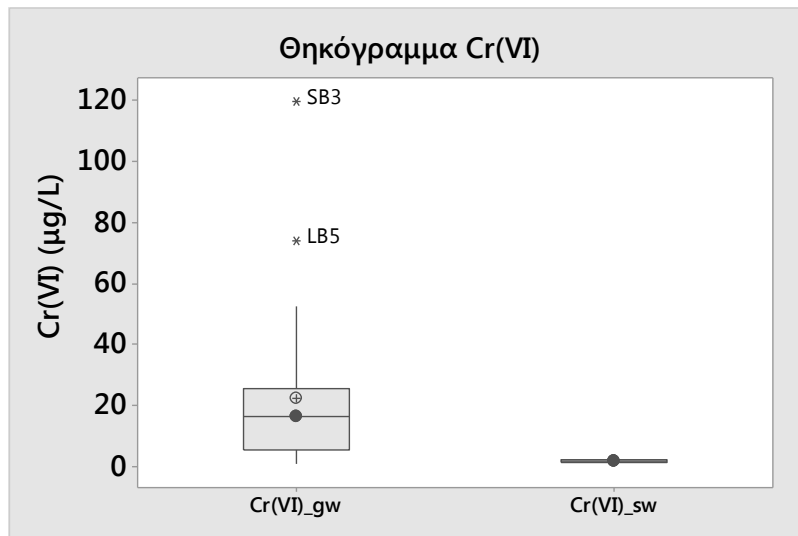
κυμαίνονται από $2\mu\text{g/L}$-$120\mu\text{g/L}$ με μέση τιμή $23\mu\text{g/L}$ (εικ.6.34). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) εντοπίστηκαν στις θέσεις LB4, LB5, LB9, SB1, SB2 και SB3 με συγκεντρώσεις $52,8\mu\text{g/L}$, $74,3\mu\text{g/L}$, $37,9\mu\text{g/L}$, $38,6\mu\text{g/L}$, $37,1\mu\text{g/L}$ και $120\mu\text{g/L}$ αντιστοίχως. Οι μέσες τιμές για τις ομάδες των υπόγειων υδάτων LB, GS και SB είναι $22,8\mu\text{g/L}$, $7,4\mu\text{g/L}$ και $65,3\mu\text{g/L}$. Στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) είναι πολύ χαμηλές και κυμαίνονται από $2\mu\text{g/L}$-$3,9\mu\text{g/L}$ με μέση τιμή $2\mu\text{g/L}$ κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω του μικρού χρόνου αλληλεπίδρασης του νερού με την επιφάνεια των υπερβασικών πετρωμάτων.



Εικόνα 6.32 Διάγραμμα Cr_{tot}-Cr(VI).



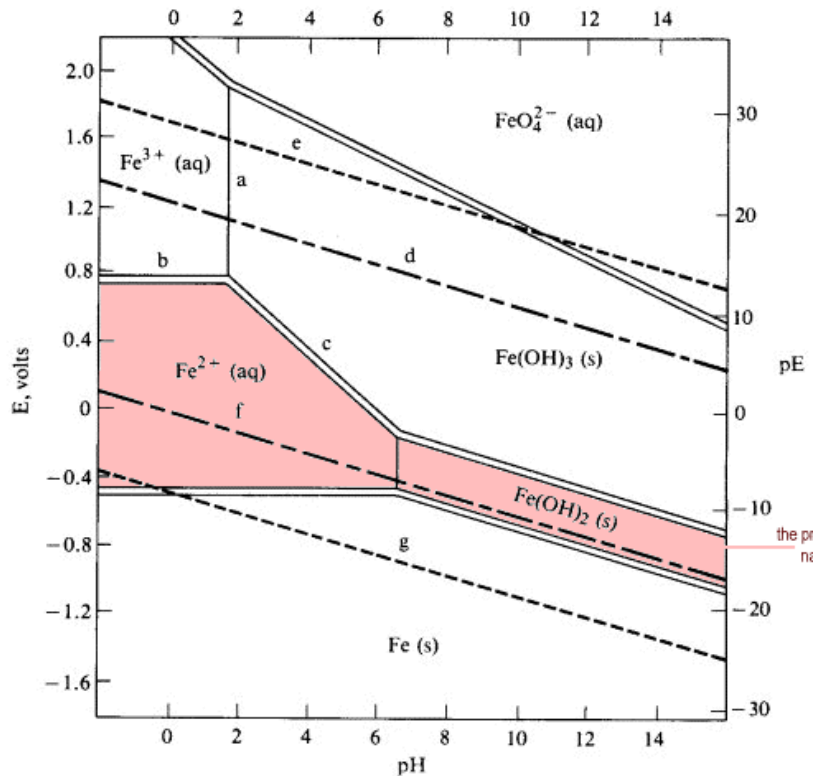
Εικόνα 6.33 Ραβδόγραμμα Cr(VI).



Εικόνα 6.34 Θηκόγραμμα Cr(VI).

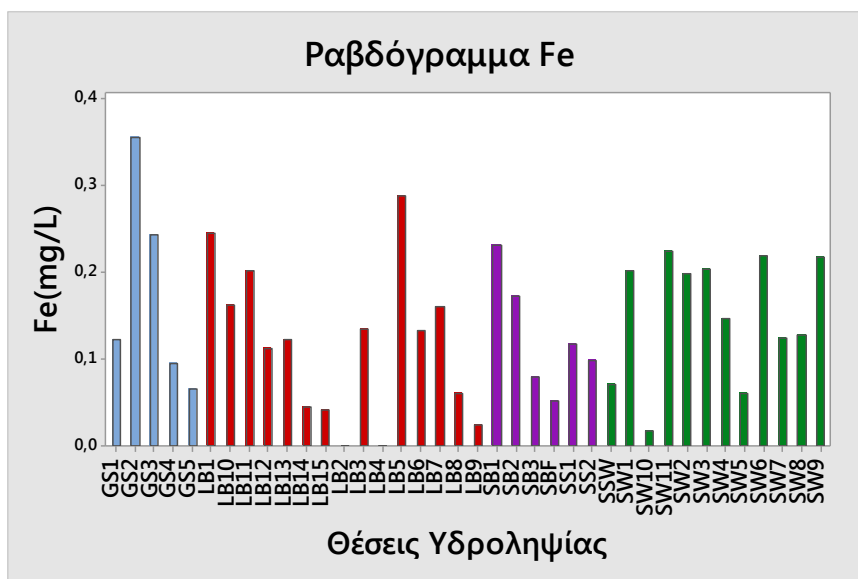
6.4.4 Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος υπάρχει σε αφθονία στον φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση 63.000 mg/kg. Στην επιφάνεια της γης συναντάται κυρίως στην τρισθενή του μορφή (Fe^{+3}) λόγω του οξειδωτικού περιβάλλοντος. Στα φυσικά ύδατα, ο τρισθενής σίδηρος παραμένει αδιάλυτος εκτός αν αυτά είναι πολύ όξινα $\text{pH} < 4$ καθώς επίσης μπορεί να ανάγεται σε δισθενή σε μετρίως αναγωγικά ύδατα όπου κυριαρχούν αναερόβιες συνθήκες με τις συγκεντρώσεις του να κυμαίνονται από 1-10mg/L[99]. Φυσικές πηγές σιδήρου αποτελούν τα σιδηρούχα ορυκτά όπως τα οξειδία του σιδήρου (αιματίτης, μαγνητίτης), τα υδροξείδια του σιδήρου (γκαιίτης, λειμωνίτης), τα ανθρακικά ορυκτά (ανκερίτης, σιδηρίτης), τα θειούχα ορυκτά (σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης, μαγνητοπυρίτης) καθώς και πλούσια σε σίδηρο πυριτικά ορυκτά όπως ο Fe-ούχος ολιβίνης (φαυαλίτης), ο Fe-ούχος πυρόξενος (φεροσυλλίτης) κτλ. Στα υπόγεια ύδατα ο δισθενής σίδηρος παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καθώς το οξυγόνο είναι μειωμένο σε σχέση με τα επιφανειακά ύδατα όπου ο σίδηρος επικρατεί στην τρισθενή του μορφή. Οι συνήθεις συγκεντρώσεις στις οποίες απαντά ο δισθενής σίδηρος στα υπόγεια ύδατα είναι της τάξης των 0-0,5mmol/L[81]. Ο δισθενής σίδηρος των υπόγειων υδάτων όταν αυτά οξυγονωθούν μετατρέπεται σε τρισθενή και κατακρημνίζεται. Η παρουσία του σιδήρου στα φυσικά ύδατα σπάνια ξεπερνά το 1mg/L κι αυτό οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες [100]. Επίσης, ο σίδηρος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς εμπλέκεται στις οξειδοαναγωγικές διαδικασίες που ελέγχουν με την σειρά τους την οξειδοαναγωγή του χρωμίου. Οι διάφορες χημικές ενώσεις του σιδήρου που κυριαρχούν σε διάφορες οξειδοαναγωγικές συνθήκες απεικονίζονται στο διάγραμμα της εικόνας 6.35. Τέλος, το ανώτατο αποδεκτό όριο του σιδήρου σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για το πόσιμο νερό είναι 200µg/L.

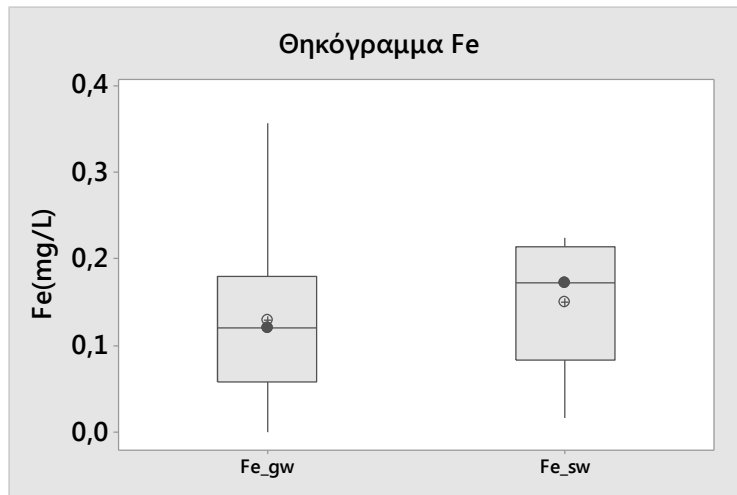


Εικόνα 6.35 Διάγραμμα Pourbaix Fe [101].

Στο ραβδόγραμμα (εικ.6.36) απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του σιδήρου για τις διάφορες θέσεις υδροληψίας. Παρατηρείται ότι την υψηλότερη συγκέντρωση εμφανίζει η πηγή GS2 στα 356μg/L κάτι που δικαιολογείται από την αυξημένη διάλυση σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών. Στα υπόγεια ύδατα, οι συγκεντρώσεις του σιδήρου κυμαίνονται από <40μg/L-356μg/L με μέση τιμή 131μg/L ενώ στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται από <40μg/L-224μg/L με μέση τιμή 147μg/L (εικ.6.37). Ο εμπλουτισμός σε σίδηρο των φυσικών υδάτων της περιοχής έρευνας προέρχεται από τα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά των υπερβασικών πετρωμάτων όπως είναι ο μαγνητίτης, ο σιδηροχρωμίτης, ο σερπεντίνης και ο ολιβίνης.



Εικόνα 6.36 Ραβδόγραμμα Fe.

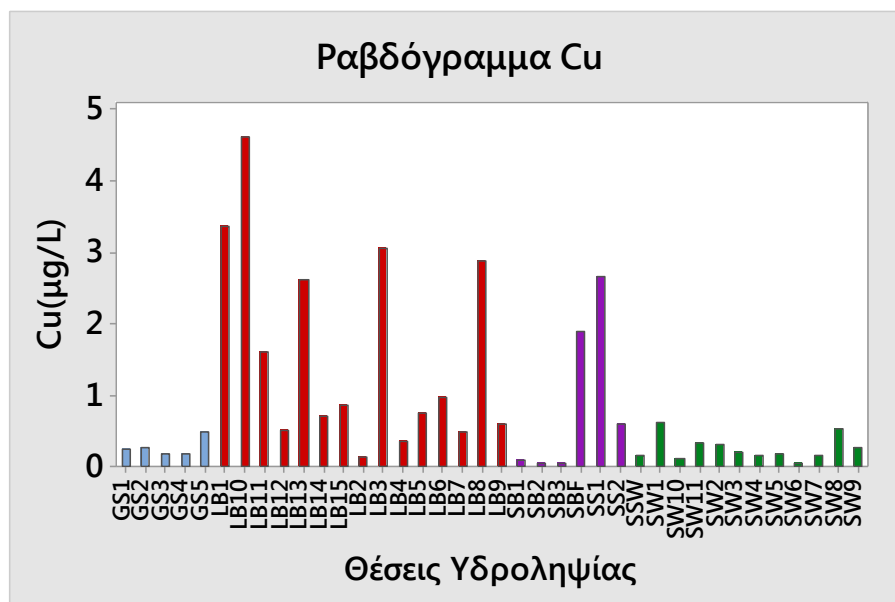


Εικόνα 6.37 Θηκόγραμμα Fe.

6.4.5 Χαλκός (Cu)

Η μέση συγκέντρωση του χαλκού στο φλοιό της γης είναι περίπου 68mg/kg κι εντοπίζεται σε πληθώρα ορυκτών όπως τα μεικτά θειούχα (κυπρίτης, χαλκοσίνης, χαλκοπυρίτης,) και ανθρακικά ορυκτά (αζουρίτης, μαλαχίτης). Στα φυσικά ύδατα, γεωγενείς πηγές του χαλκού αποτελούν κυρίως τα θειούχα ορυκτά ενώ ανθρωπογενείς πηγές είναι κυρίως τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές καλλιέργειες. Ο χαλκός είναι δυσκίνητο στοιχείο στο έδαφος καθώς προσροφάται και ακινητοποιείται σε αυτό. Στα υπόγεια ύδατα οι συγκεντρώσεις του χαλκού είναι κατώτερες του 1mg/L. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο 2000/60/EK είναι 2mg/L.

Τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα οι συγκεντρώσεις του Cu είναι πολύ χαμηλές με μέγιστη συγκέντρωση τα 4,6μg/L (LB10)(εικ.6.38).

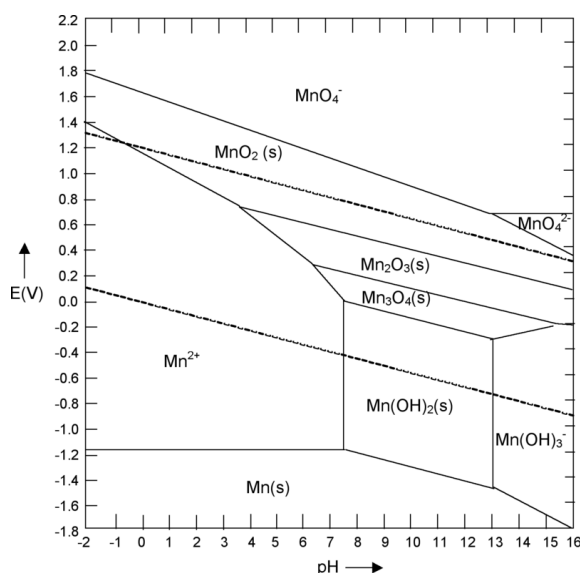


Εικόνα 6.38 Ραβδόγραμμα Cu.

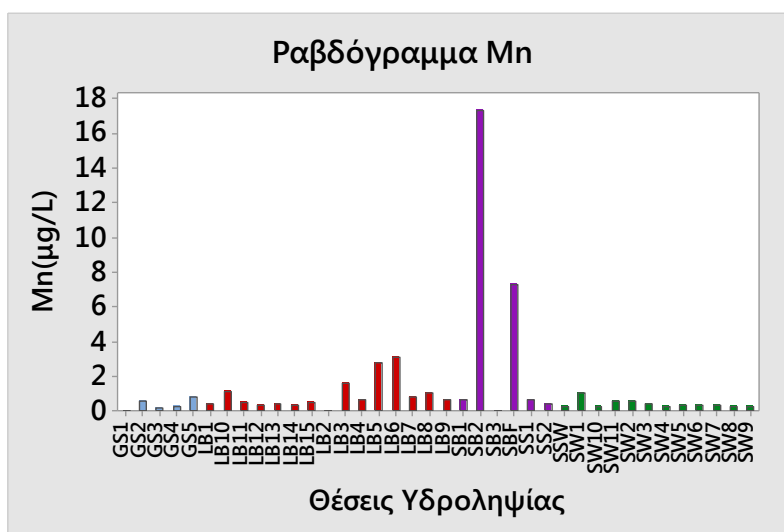
6.4.6 Μαγγάνιο(Mn)

Στη φύση, το μαγγάνιο συναντάται στα μαγγανιούχα ορυκτά όπως τα οξειδία του μαγγανίου (πυρολουσίτης, βιρνεσίτης), υδροξειδία του μαγγανίου (πυροχρωίτης), ανθρακικά ορυκτά (ροδοχρωσίτης) καθώς επίσης και στο μαγγανιούχο γρανάτη (σπεσσαρτίνης) και μαγγανιούχο ιλμενίτη. Τα υπόγεια ύδατα μπορούν να εμπλουτιστούν σε μαγγάνιο κατά την διήθηση του νερού από τον εδαφικό ορίζοντα προς την ζώνη κορεσμού του υδροφόρου ορίζοντα. Η χημική συμπεριφορά του μαγγανίου ελέγχεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που κυριαρχούν όπως φαίνεται και στο διάγραμμα Pourbaix (εικ. 6.39). Οι συγκεντρώσεις του στα φυσικά ύδατα είναι αυξημένες σε υποοξικές έως και ανοξικές συνθήκες. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1mg/L οφείλονται συνήθως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες [100]. Σε καλά οξυγονωμένα ύδατα με ουδέτερο pH το μαγγάνιο βρίσκεται στη δισθενή του μορφή. Το ανώτατο αποδεκτό όριο για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 98/83/EK είναι 50μg/L.

Στην περιοχή έρευνας, οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου είναι πολύ χαμηλές και κυμαίνονται κάτω από 10μg/L εκτός από την περίπτωση του δείγματος SB2(εικ. 6.40).



Εικόνα 6.39 Διάγραμμα Pourbaix Mn[102].

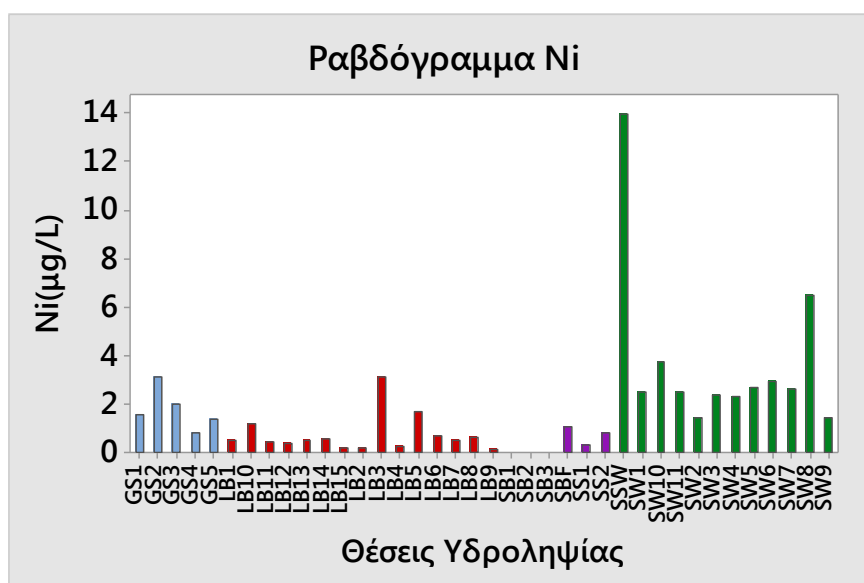


Εικόνα 6.40 Ραβδόγραμμα Mn.

6.4.7 Νικέλιο(Ni)

Φυσικές πηγές νικελίου αποτελούν τα σουλφίδια του νικελίου(π.χ. πετλανδίτης, $(Fe,Ni)_9S_8$), τα υδροξειδία του νικελίου (π.χ. θεοφραστίτης, $Ni(OH)_2$) καθώς και φυλλοπυριτικά ορυκτά που συναντώνται στα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα όπως του σερπεντίνη (π.χ. νεπουίτης $Ni_3(Si_2O_5)(OH)_4$), του χλωρίτη κτλ. Σε ουδέτερες συνθήκες το νικέλιο δεν εντοπίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα όπου βρίσκεται στη δισθενή του μορφή. Συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L είναι δυνατό να εντοπιστούν λόγω ρύπανσης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (μεταλλευτικές βιομηχανίες, μπαταρίες, χρώματα, χυτήρια κτλ.). Το ανώτατο όριο του νικελίου στο πόσιμο νερό συμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο 2000/60/EK είναι 20μg/L.

Στο ραβδόγραμμα της εικόνας 6.41 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου για τις διάφορες θέσεις υδροληψίας (εκτός SB1,SB2,SB3). Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές (<10μg/L) ωστόσο τα επιφανειακά νερά παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόγεια ύδατα και συγκεκριμένα το επιφανειακό νερό του Σουσακίου (SSW) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση της τάξης των 13,9μg/L.

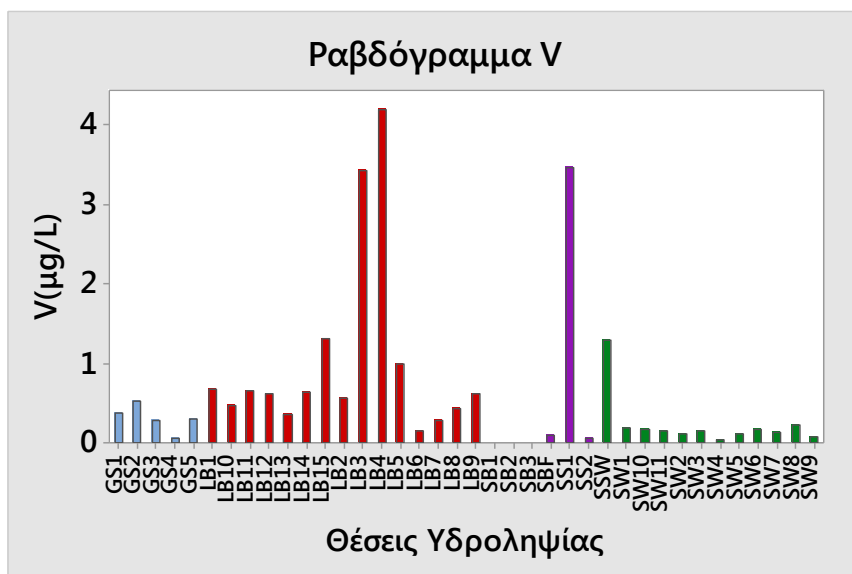


Εικόνα 6.41 Ραβδόγραμμα Ni.

6.4.8 Βανάδιο (V)

Το βανάδιο εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο πατρονίτης (VS_4) και ο βαναδινίτης ($Pb_5(VO_4)_3Cl$). Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις του εντοπίζονται στον μαγνητίτη των υπερβασικών πετρωμάτων, στους βωξίτες και σε κοιτάσματα γαιανθράκων και πετρελαίου. Σύμφωνα με τη παρούσα νομοθεσία δεν έχει οριστεί ανώτατο αποδεκτό όριο για το υπόγειο νερό.

Στην περιοχή έρευνας, οι συγκεντρώσεις του βαναδίου είναι πάρα πολύ χαμηλές, με μέγιστη συγκέντρωση τα 4,2μg/L(LB4)(εικ.6.42).

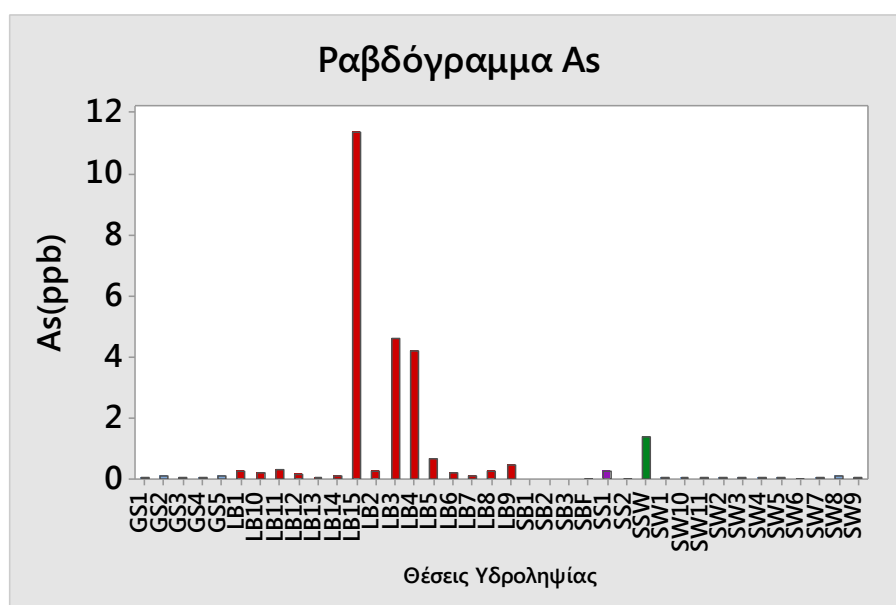


Εικόνα 6.42 Ραβδόγραμμα V.

6.4.9 Αρσενικό (As)

Το αρσενικό εντοπίζεται και ως αυτοφυές στοιχείο αλλά κυρίως στα ορυκτά των σουλφιδίων (π.χ. αρσеноπυρίτης, $FeAsS$). Συναντάται σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις αλλά οι πιο συνηθισμένες είναι το τρισθενές (As^{3+}) και πεντασθενές (As^{5+}). Στα φυσικά ύδατα οι συγκεντρώσεις του αρσενικού κυμαίνονται συνήθως από 1-2µg/L εκτός από τις περιπτώσεις όπου υπάρχουν ηφαιστειακά πετρώματα και σουλφίδια όπου έχουν εντοπιστεί και συγκεντρώσεις έως και 12mg/L[103]. Επίσης, το αρσενικό μπορεί να προέρχεται από πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως μεταλλευτικές βιομηχανίες, φυτοφάρμακα κ.ά. Το ανώτατο όριο του αρσενικού στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2000/60/ΕΚ είναι 10µg/L.

Στην περιοχή έρευνας, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού τόσο στα υπόγεια όσο και στα επιφανειακά ύδατα είναι πολύ χαμηλές (<1µg/L) εκτός από τις γεωτρήσεις LB3, LB4 και LB15 (εικ. 6.43). Ειδικά στην περίπτωση της LB15 το αρσενικό είναι πάνω από το ανώτατο όριο για το πόσιμο νερό κάτι που το πιθανότερο οφείλεται σε τοπική ανθρωπογενή πηγή.

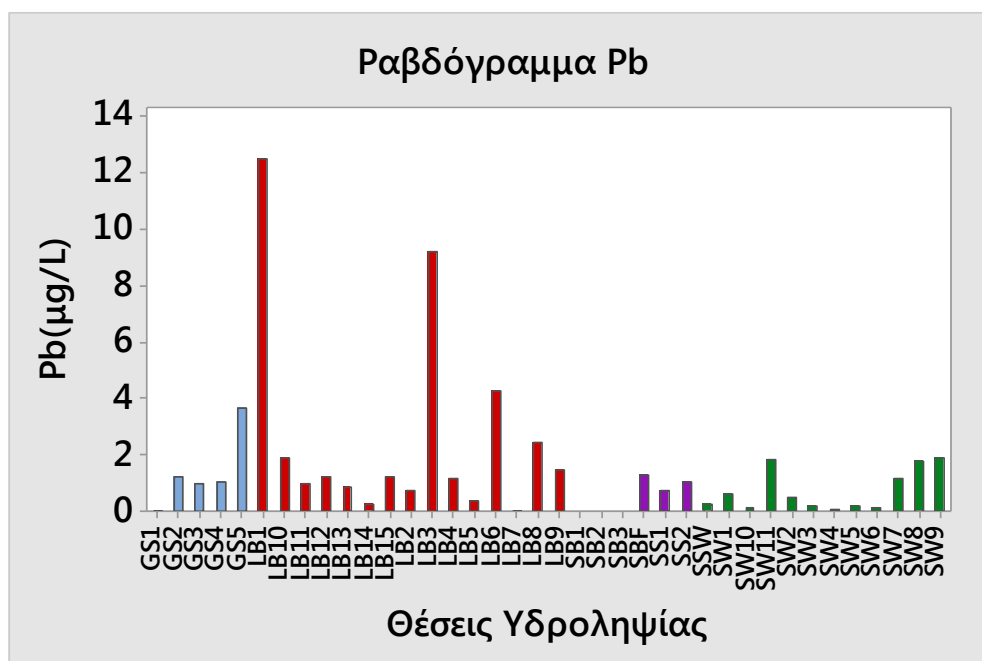


Εικόνα 6.43 Ραβδόγραμμα As.

6.4.10 Μόλυβδος (Pb)

Τα κυριότερα ορυκτά που αποτελούν φυσικές πηγές του μολύβδου στο περιβάλλον είναι ο γαληνίτης (PbS), ο κερουσίτης (PbCO₃), ο αγγλεσίτης (PbSO₄) και ο κροκοίτης (PbCrO₄). Ο μολύβδος εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα σε σχέση με τα υπόγεια καθώς έχει την τάση να προσροφάται στο έδαφος κι έτσι συγκρατείται και δεν συμπαρασύρεται κατά τη κατείσδυση του νερού. Η διαλυτότητα των μολυβδούχων ενώσεων είναι μεγαλύτερη στα μαλακά όξινα νερά. Ανθρωπογενείς πηγές μολύβδου αποτελούν οι εργασίες εξόρυξης και χύτευσης, η χρήση μολυβδούχων χρωμάτων και βερνικιών, οι μπαταρίες κ.α. Το ανώτατο όριο του μολύβδου στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα 2000/60/ΕΚ είναι 50μg/L.

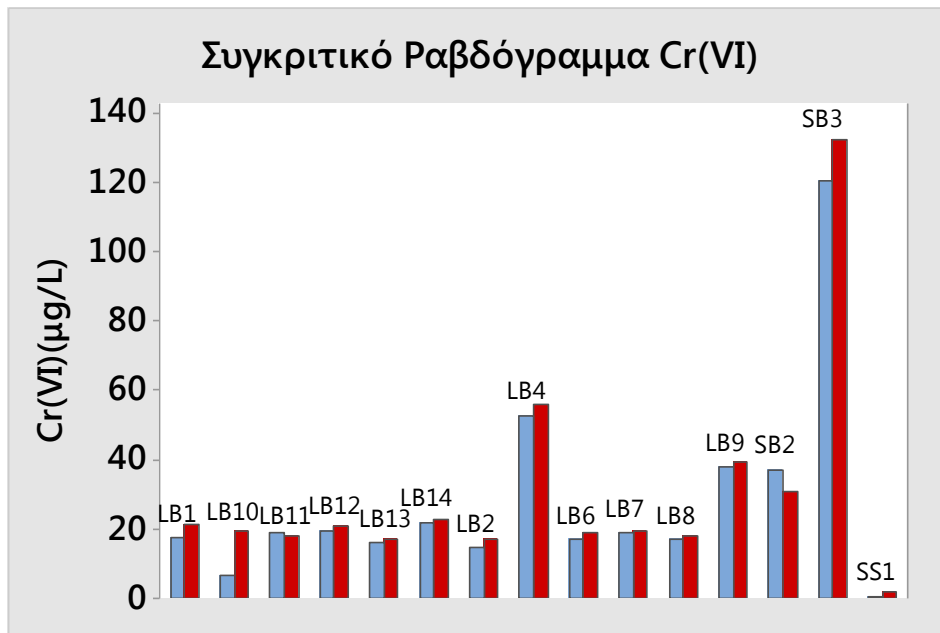
Στην περιοχή έρευνας οι συγκεντρώσεις του μολύβδου κυμαίνονται από <2μg/L έως και 12,5μg/L. Τα δείγματα που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι οι γεωτρήσεις LB1 και LB3 με 12,5μg/L και 9,2μg/L αντίστοιχα, κάτι που πιθανώς οφείλεται σε τοπική ανθρωπογενή πηγή (εικ.6.44).



Εικόνα 6.44 Ραβδόγραμμα Pb.

6.5 Σύγκριση Υγρής-Ξηρής περιόδου

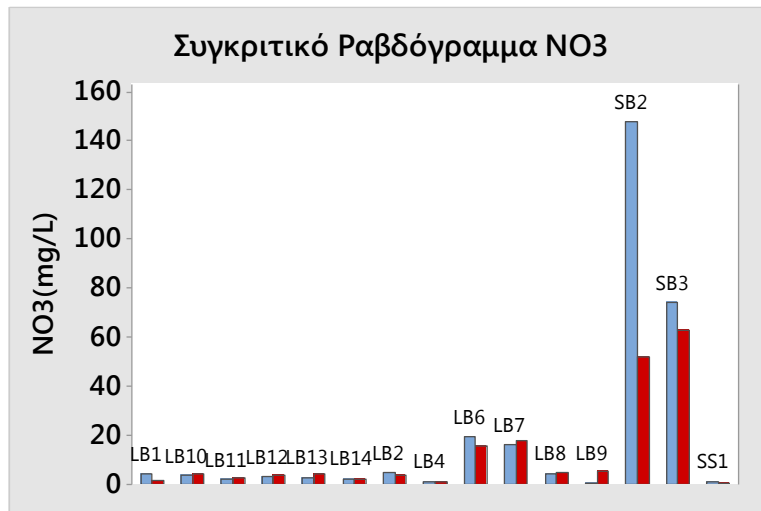
Κατά την υγρή περίοδο Μαρτίου-Απριλίου 2015 όσο και κατά την ξηρή Σεπτεμβρίου 2015 πραγματοποιήθηκε η συλλογή 15 δειγμάτων από τις γεωτρήσεις του μεταλλικού υδροφορέα του Λουτρακίου (LB1, LB2, LB4, LB6, LB7, LB8, LB9, LB10, LB11, LB12, LB13 και LB14) και του υδροφορέα του Σχίνου (SB2, SB3 και SS1). Όπως παρατηρείται και από τα συγκριτικά ραβδογράμματα και θερμογράμματα (εικ.6.45-6.55) δεν εντοπίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων δειγμάτων μεταξύ της υγρής και ξηρής περιόδου καθώς οι μέσες τιμές τους είναι παραπλήσιες. Στο συγκριτικό ραβδόγραμμα για το Cr(VI) (εικ.6.45) παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση σχεδόν σε όλες τις γεωτρήσεις. Επίσης κατά την ξηρή περίοδο παρατηρείται μια αύξηση της μέσης συγκέντρωσης του Fe από 109μg/L σε 197 μg/L (εικ.6.55). Τέλος, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ υγρής και ξηρής περιόδου στις συγκεντρώσεις των νιτρικών, των χλωριόντων και του νατρίου (εικ.6.47-6.48).



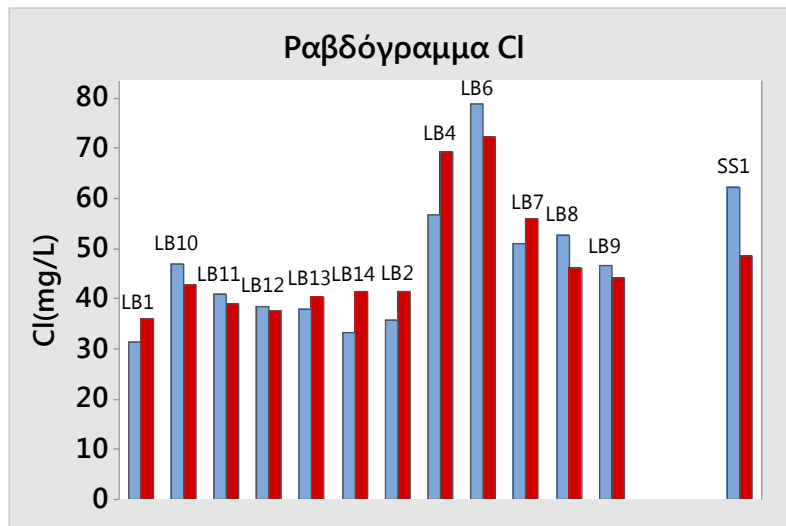
Εικόνα 6.45 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα Cr(VI) μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).



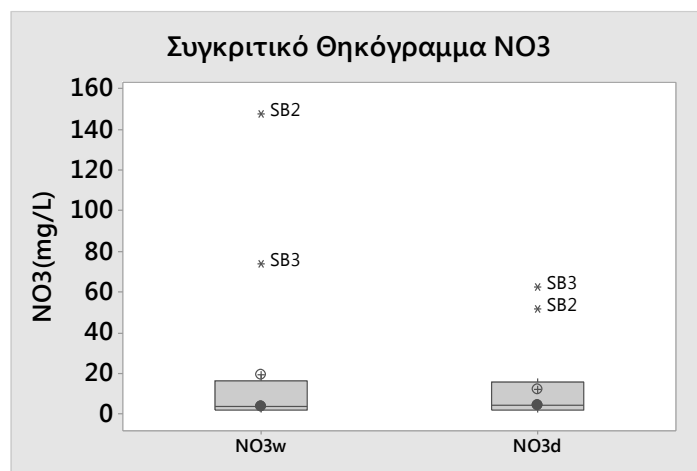
Εικόνα 6.46 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα Na μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).



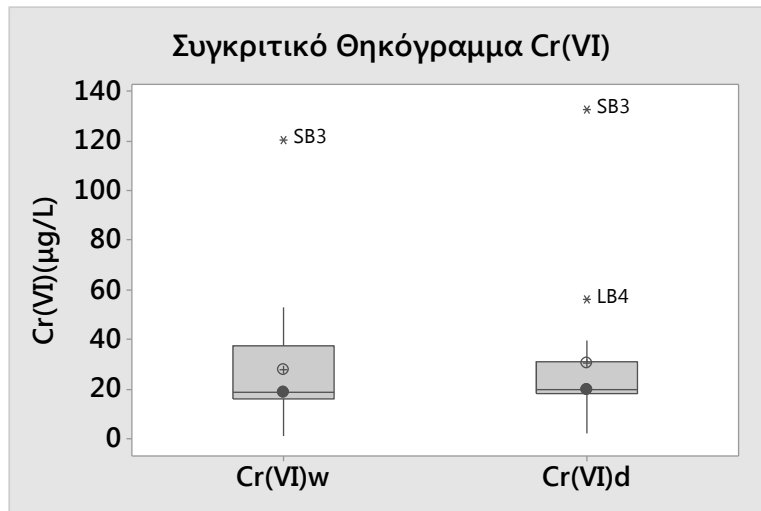
Εικόνα 6.47 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα NO₃ μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου(κόκκινο).



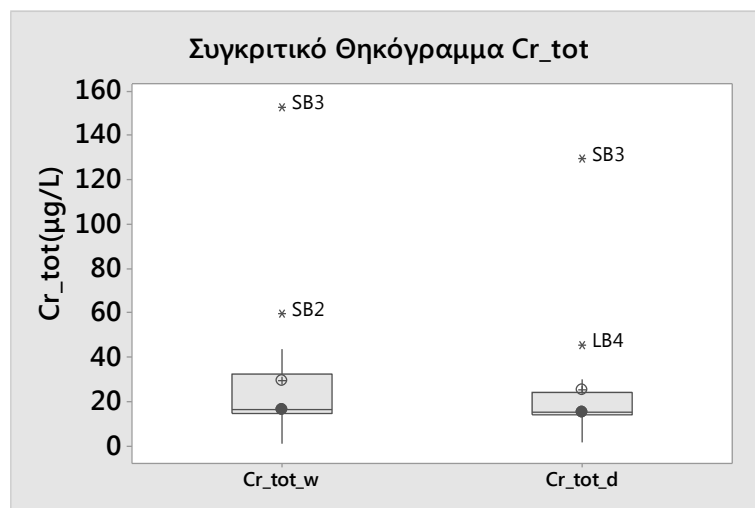
Εικόνα 6.48 Συγκριτικό Ραβδόγραμμα NO₃ μεταξύ υγρής (μπλε) και ξηρής περιόδου (κόκκινο).



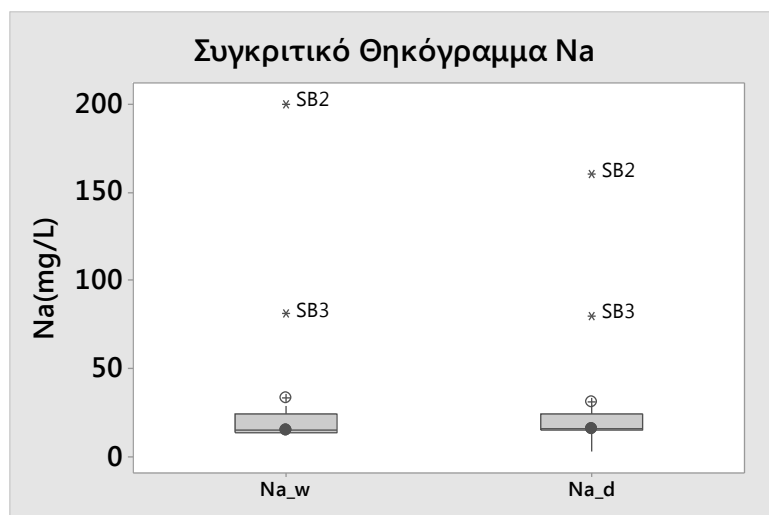
Εικόνα 6.49 Συγκριτικό Θηκόγραμμα NO₃ υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).



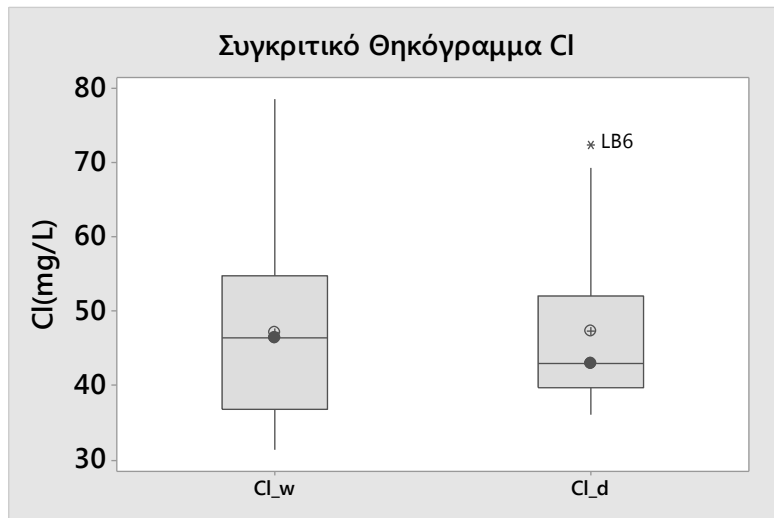
Εικόνα 6.50 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cr(VI) υγρής(αριστερά) και ξηρής περιόδου(δεξιά).



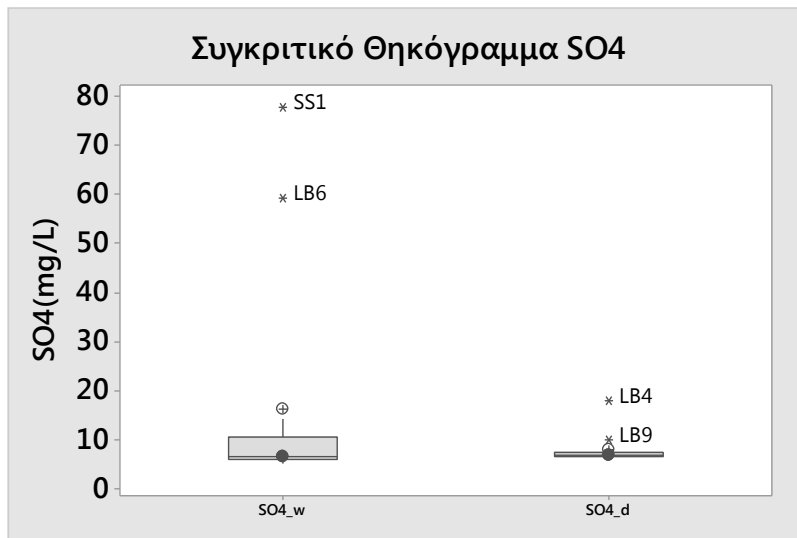
Εικόνα 6.51 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cr_tot υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).



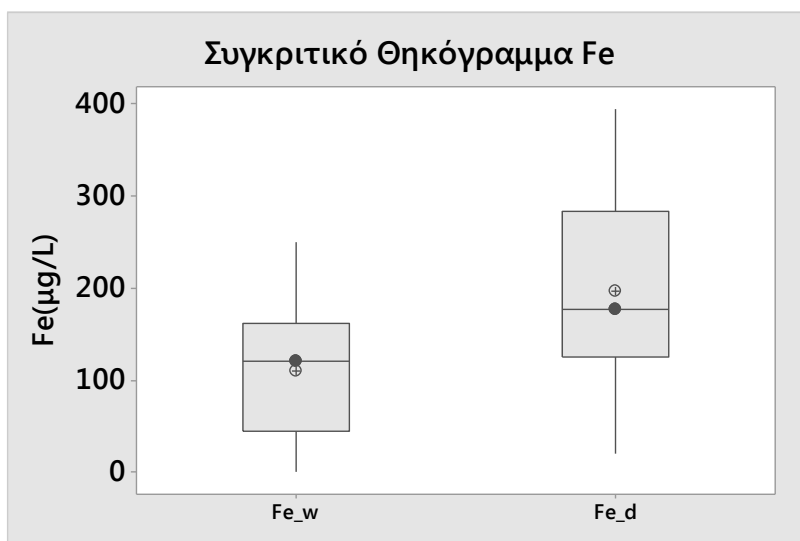
Εικόνα 6.52 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Na υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).



Εικόνα 6.53 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Cl υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).



Εικόνα 6.54 Συγκριτικό Θηκόγραμμα SO₄ υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).



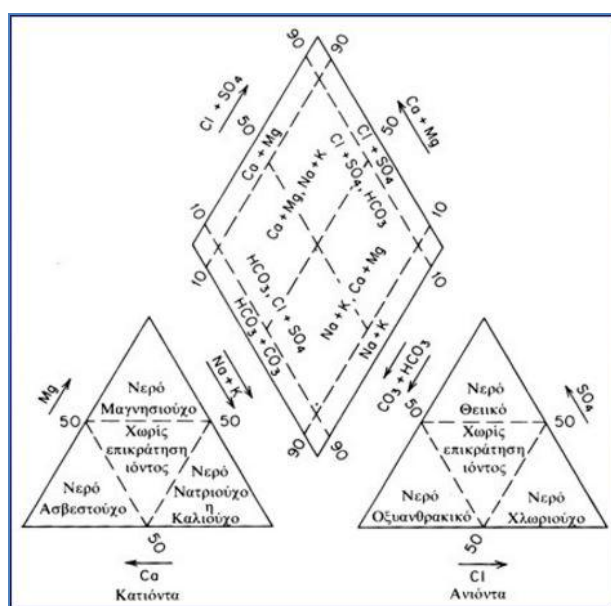
Εικόνα 6.55 Συγκριτικό Θηκόγραμμα Fe υγρής (αριστερά) και ξηρής περιόδου (δεξιά).

6.6 Υδροχημικός Τύπος Υδάτων -Ταξινόμηση κατά Piper

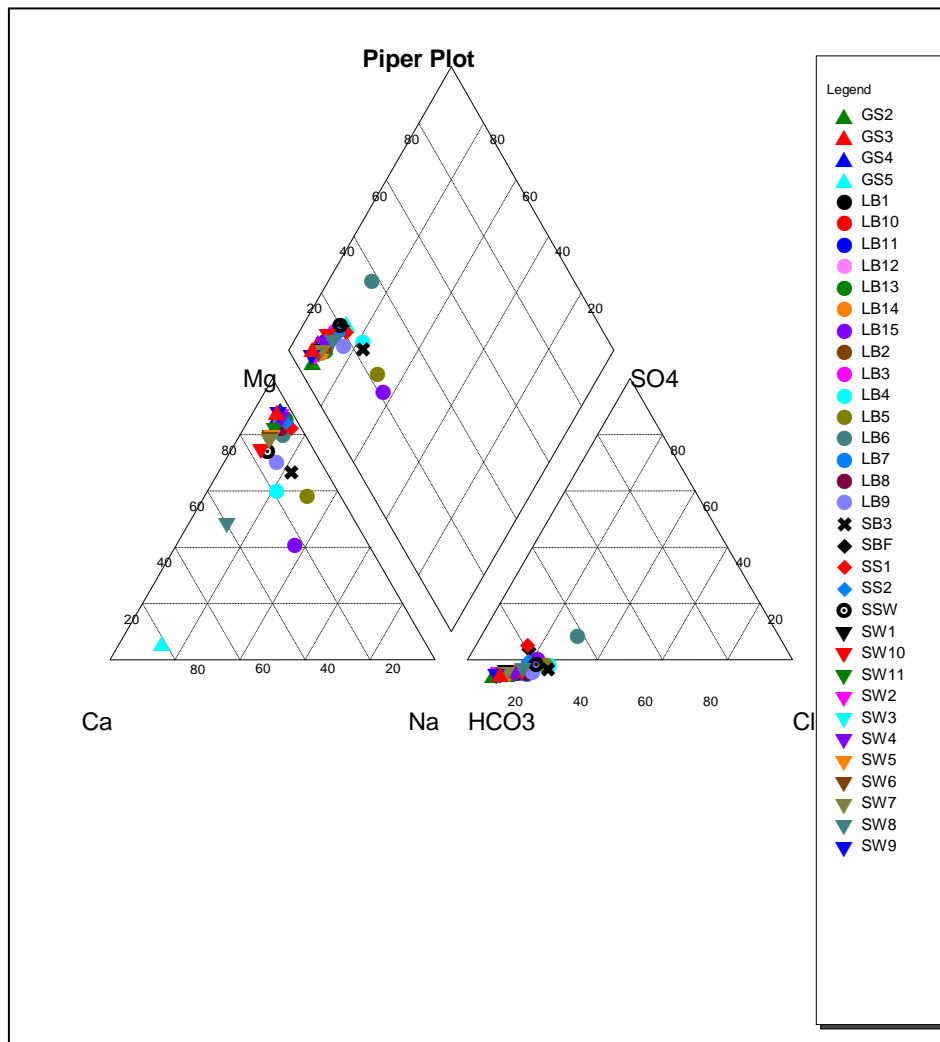
Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Aquachem 4.0. Ο κυρίαρχος υδροχημικός τύπος της πλειονότητας των υπόγειων υδάτων είναι οξυανθρακικός μαγνησιούχος ($Mg-HCO_3$). Ένα από τα δείγματα που διαφοροποιούνται είναι η πηγή GS5 όπου κυριαρχεί το ασβέστιο έναντι του μαγνησίου με υδροχημικό τύπο $Ca-HCO_3$, γεγονός που υποδηλώνει ότι πιθανότατα το συγκεκριμένο νερό κινείται εντός ασβεστιτικών πετρωμάτων. Επίσης τα δείγματα LB4, LB5, LB15, SB2 και SB3 έχουν υδροχημικό τύπο $Mg-Na-HCO_3$ και το δείγμα LB15 έχει υδροχημικό τύπο $Mg-Na-Ca-HCO_3$ γεγονός που δείχνει ότι οι συγκεκριμένες γεωτρήσεις και πηγάδια έχουν επηρεαστεί από τη διείδυση θαλασσινού νερού (LB5, SB1, SB2) αλλά πιθανότατα λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα ιοντοανταλλαγής (LB15). Το δείγμα SB1 έχει υδροχημικό τύπο $Na-Mg-HCO_3$ με κυρίαρχο κατιόν το νάτριο όπου αποτελεί ένδειξη υπαλμύρινσης της συγκεκριμένης γεώτρησης. Τέλος, τα επιφανειακά ύδατα των ρεμάτων των Γερανείων Ορέων έχουν υδροχημικό τύπο οξυανθρακικό μαγνησιούχο ($Mg-HCO_3$) εκτός από το δείγμα SW8 όπου συμμετέχει και το ασβέστιο με υδροχημικό τύπο $Mg-Ca-HCO_3$.

Στο αριστερό τρίγωνο του διαγράμματος piper προβάλλονται οι συγκεντρώσεις των κύριων κατιόντων ως προς το ποσοστό τους επί τοις εκατό ($Mg, Ca, Na+K$) και στο δεξί προβάλλονται οι συγκεντρώσεις των ανιόντων ως προς το ποσοστό τους επί τοις εκατό (SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-). Τα δύο αυτά σημεία στη συνέχεια προβάλλονται στον κεντρικό ρόμβο παράλληλα προς τις δύο πλευρές. Το σημείο τομής των προβολών αντικατοπτρίζει την ιοντική κατανομή των κύριων ιόντων στα διάφορα υδατικά δείγματα (εικ. 6.56).

Στην περιοχή έρευνας, τόσο τα υπόγεια όσο και τα επιφανειακά ύδατα ανήκουν στην κατηγορία των οξυανθρακικών μαγνησιούχων στο πεδίο της παροδικής σκληρότητας. Το δείγμα που διαφοροποιείται ελαφρώς προς την κατηγορία των θειικών-οξυανθρακικών είναι το δείγμα LB6 το οποίο έχει αναμιχθεί με θαλασινό νερό, ενώ τα δείγματα SB3, LB4, LB5 και LB15 μπορούν να χαρακτηριστούν ως οξυανθρακικά νερά με υψηλό ποσοστό αλκαλίων γεγονός που οφείλεται σε φαινόμενα ιοντοανταλλαγής όπου το Mg αντικαθιστά το Na στη στερεά φάση καθώς η στροφή παράλληλα προς τον άξονα $Na+K$ είναι χαρακτηριστική [99]. Τέλος, το δείγμα GS5 αποτελεί τη μόνη εξαίρεση καθώς ανήκει στην κατηγορία των ασβεστούχων υδάτων (εικ. 6.57).



Εικόνα 6.56 Διάγραμμα Piper.

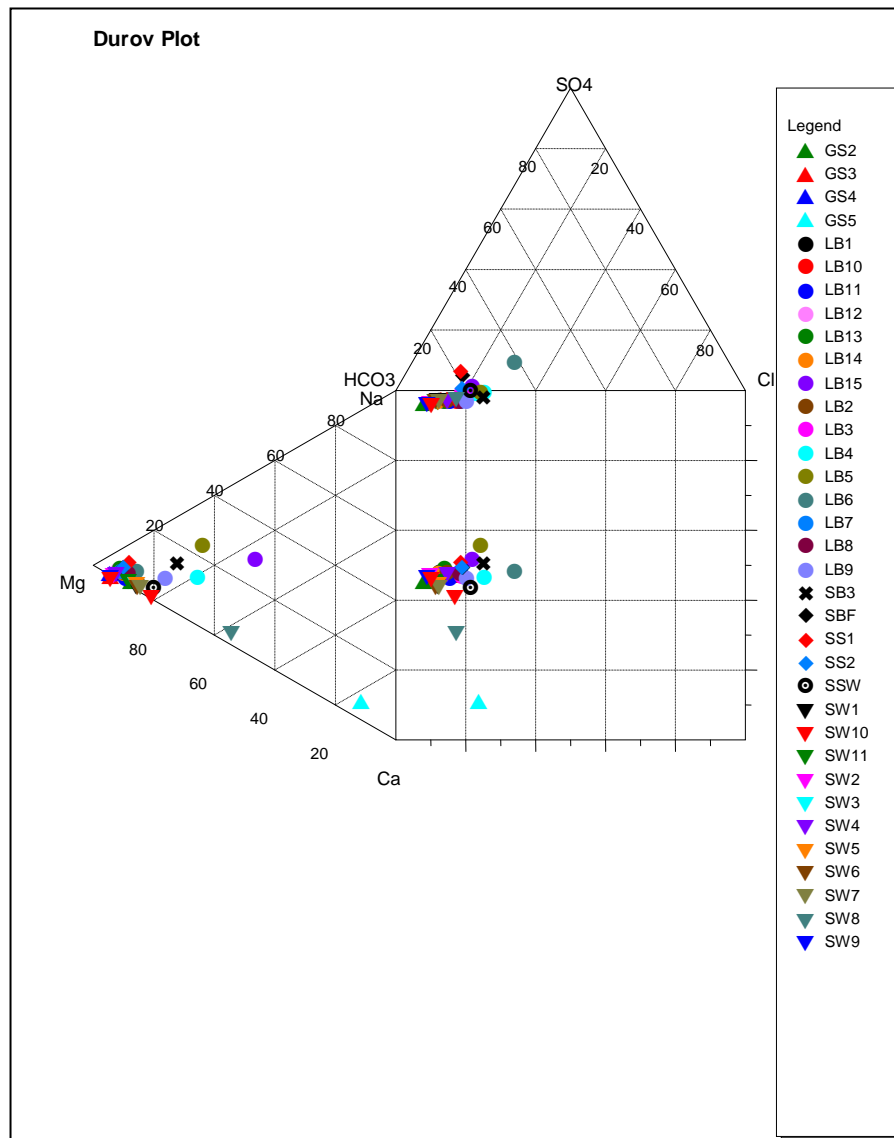


Εικόνα 6.57 Διάγραμμα Piper των υδατικών δειγμάτων.

6.7 Ταξινόμηση κατά Durov

Στο διάγραμμα Durov (εικ.6.58), στο οποίο επίσης προβάλλονται τα κύρια στοιχεία επί τοις εκατό, φαίνεται ότι η πλειοψηφία των υδατικών δειγμάτων της περιοχής έρευνας ανήκει στο πεδίο όπου επικρατούν τα όξινα ανθρακικά και το μαγνήσιο. Πρόκειται για ύδατα τα οποία έχουν κινηθεί εντός υπερβασικών πετρωμάτων και γι' αυτό έχουν εμπλουτιστεί σε μαγνήσιο. Επίσης φαίνεται η διαφοροποίηση των δειγμάτων GS5 και SW8 που είναι πιο εμπλουτισμένα σε ασβέστιο με υδροχημικό τύπο Ca-HCO₃ και Mg-Ca-HCO₃.

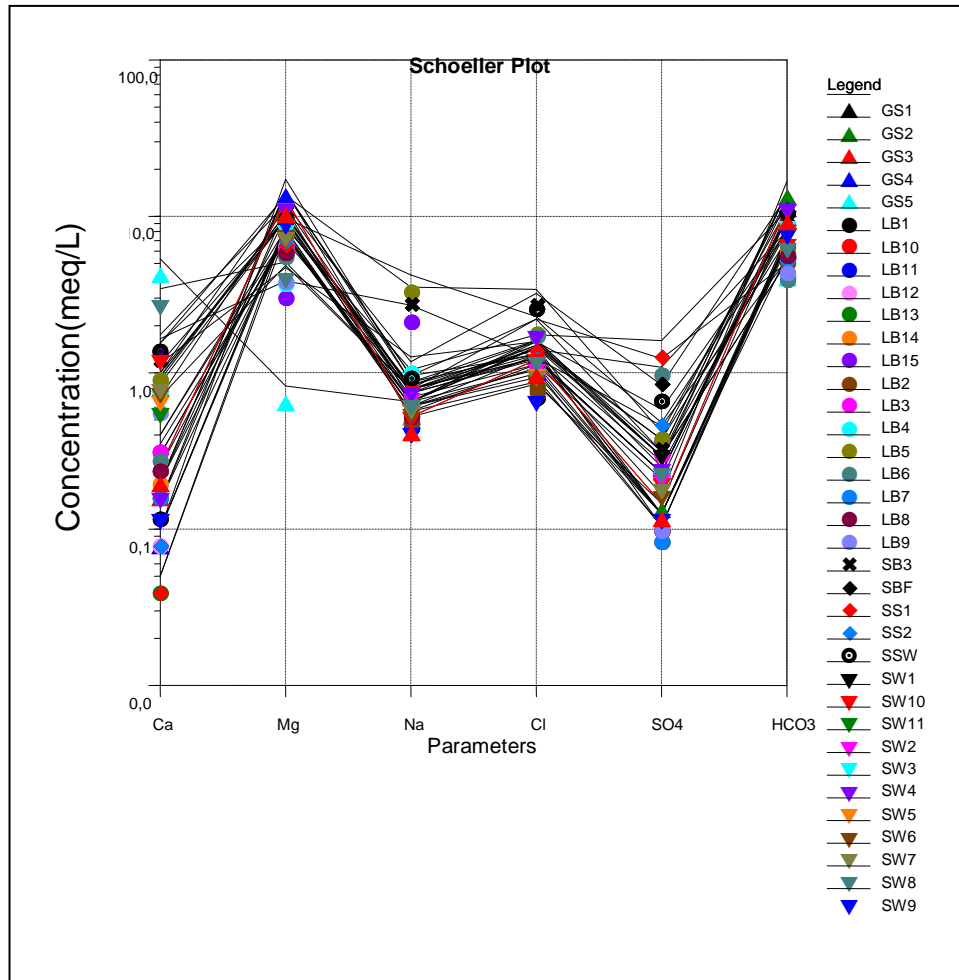
Με βάση τις ταξινομήσεις κατά Durov και piper διαπιστώνεται ότι στα φυσικά ύδατα της περιοχής έρευνας επικρατεί ο υδροχημικός τύπος Mg-HCO₃. Πρόκειται για φρέσκα νερά τα οποία έχουν κινηθεί μέσω τόσο ανθρακικών όσο και οφιολιθικών σχηματισμών. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα SB3, LB5, LB6 τα οποία είναι μικτά νερά κι έχουν επηρεαστεί από τη θαλάσσια διείσδυση.



Εικόνα 6.58 Διάγραμμα Durov των υδατικών δειγμάτων.

6.8 Ταξινόμηση κατά Schoeller

Το διάγραμμα Schoeller (εικ.6.59) αποτελείται στον άξονα των y από τους λογάριθμους των συγκεντρώσεων των κύριων κατιόντων που απεικονίζονται στον άξονα των x . Με το διάγραμμα αυτό διακρίνονται εύκολα οι διαφοροποιήσεις μεταξύ διαφορετικών ειδών νερών όπως περιγράφηκαν και παραπάνω. Συγκεκριμένα γίνεται πιο ξεκάθαρό ότι σε θαλάσσια διείσδυση οφείλονται τα αυξημένα επίπεδα Na και Cl των δειγμάτων LB5 και SB3 ενώ τα αυξημένα επίπεδα Na στην περίπτωση του δείγματος LB15 οφείλονται πιθανότατα σε φαινόμενα ιοντοανταλλαγής.



Εικόνα 6.59 Διάγραμμα Schoeller των υδατικών δειγμάτων.

6.9 Wilcox

Η ισχυρή παρουσία του νατρίου στο αρδευτικό νερό μπορεί να καταστρέψει τη σύσταση του εδάφους καθώς το νάτριο αντικαθιστά το ασβέστιο και το μαγνήσιο τα οποία έχουν προσροφηθεί από τις αργίλους και τα κολλοειδή με αποτέλεσμα τη μείωση της διαπερατότητας και τη σκλήρυνση του εδάφους. Το διάγραμμα Wilcox χρησιμοποιείται για την καταλληλότητα των αρδευτικών νερών και αποτελείται στον άξονα των y από το συντελεστή προσρόφησης νατρίου (SAR) (πιν.5.7) και στον άξονα των x από την αγωγιμότητα (EC), ο συντελεστής SAR δίνεται από τη σχέση:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

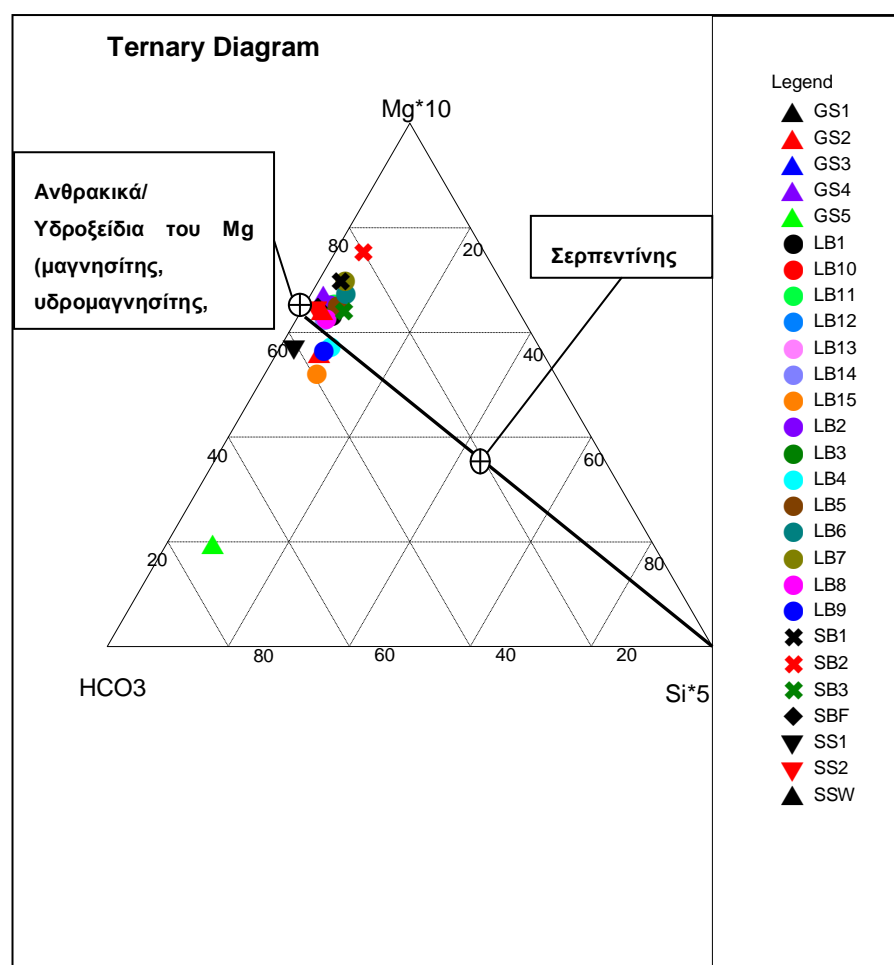
Σύμφωνα με το διαγράμμα Wilcox (εικ.6.60) τα φυσικά ύδατα της περιοχής ταξινομούνται στις ομάδες C_2S_1 και C_3S_1 όπου:

C_2S_1 : Μέτριος κίνδυνος αλατότητας και χαμηλός κίνδυνος αλκαλικότητας από κατιόντα νατρίου. Σύμφωνα με την κατηγορία αυτή, η περιεκτικότητα σε άλατα είναι μέση και η περιεκτικότητα σε νάτριο χαμηλή. Επομένως, ως προς την αλατότητα, το νερό αυτής της κατηγορίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εδάφη με μέτρια απόπλυση που στραγγίζονται καλά και για φυτά με μέτρια ανθεκτικότητα σε άλατα.

6.10 Τριγωνικά Διαγράμματα

6.10.1 $Mg-HCO_3-Si$

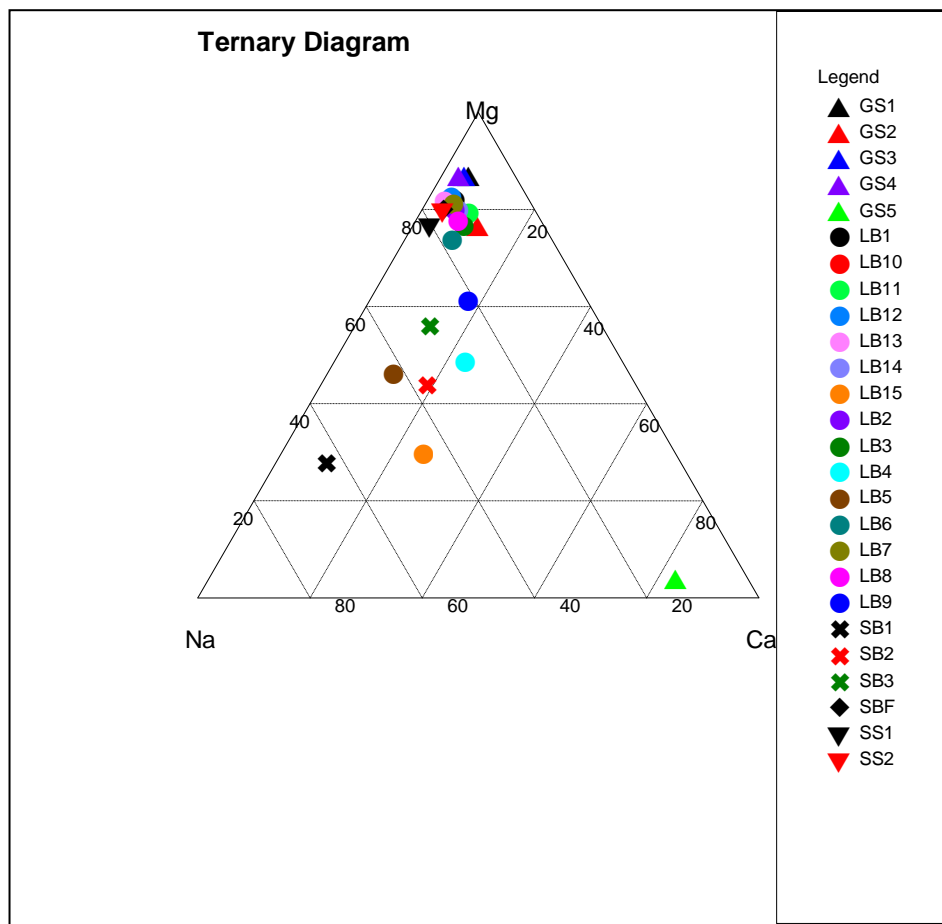
Στο παρακάτω τριγωνικό διάγραμμα $Mg-HCO_3-Si$, οι θέσεις που σημειώνονται με το σύμβολο του σταυρού εντός κύκλου αποτελούν τις θεωρητικές συγκεντρώσεις της υδατικής φάσης σε mg/L που προέρχονται από τη διάλυση των διάφορων μαγνησιούχων φάσεων όπως τα ανθρακικά και υδροξείδια του μαγνησίου και ο σερπεντίνης [36] (εικ.6.61). Επίσης φαίνεται ότι σχεδόν το σύνολο των υπόγειων υδάτων βρίσκεται κοντά στην περιοχή των υδροξειδίων του μαγνησίου κάτι που επαληθεύεται από το γεγονός ότι εντοπίστηκε υδρομαγνησίτης στην περιοχή του Σχίνου. Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι η κύρια φάση που τροφοδοτεί τα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής μελέτης σε μαγνήσιο είναι η διάλυση των ανθρακικών-υδροξειδίων του μαγνησίου τα οποία είναι ευδιάλυτα.



Εικόνα 6.61 Τριγωνικό διάγραμμα $Mg-HCO_3-Si$ των υπόγειων υδάτων.

6.10.2 $Mg-Ca-Na$

Στο τριγωνικό διάγραμμα $Mg-Ca-Na$ (εικ.6.62) είναι φανερή η διαφοροποίηση των υδάτων που είναι εμπλουτισμένα σε κατιόντα νατρίου (SB1, SB2, SB3, LB5, LB15) καθώς και της πηγής GS5 που διέρχεται από ασβεστιτικά πετρώματα και είναι εμφανώς μετατοπισμένη προς την κορυφή του ασβεστίου.



Εικόνα 6.62 Τριγωνικό διάγραμμα *Mg-Ca-Na* των υπόγειων υδάτων.

6.11 Ιοντικές Σχέσεις

-Mg/Ca: Αν ο λόγος $Mg/Ca > 3$ τότε τα υπόγεια ύδατα τύπου $Mg-HCO_3$ προέρχονται από σερπεντινίτες ενώ υπόγεια ύδατα τύπου $Ca-HCO_3$ έχουν λόγο $Mg/Ca < 1$ [22,32]. Σύμφωνα με τις τιμές που παίρνει ο λόγος Mg/Ca μπορούμε να διακρίνουμε 5 ομάδες στα υπόγεια ύδατα.

1. Η ομάδα αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο **$Mg/Ca > 60$** και αποτελείται από τα υπόγεια ύδατα των θέσεων GS3, GS4, LB12, LB13, SBF, SS1 και SS2.
2. Η ομάδα αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο **$20 < Mg/Ca < 60$** και αποτελείται από τα υπόγεια ύδατα των θέσεων GS1, LB1, LB2, LB7, LB8, LB10, LB11 και LB14.
3. Η ομάδα αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο **$10 < Mg/Ca < 20$** και αποτελείται από τα υπόγεια ύδατα των θέσεων GS2, LB3 και LB6.
4. Η ομάδα αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο **$1 < Mg/Ca < 10$** και αποτελείται από τα υπόγεια ύδατα των θέσεων LB4, LB5, LB9, LB15, SB1, SB2 και SB3 που εμφανίζουν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) εκτός από το LB15 που βρίσκεται εκτός της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου .
5. Η ομάδα αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο **$Mg/Ca < 1$** και αποτελείται από το υπόγειο νερό της θέσης GS5.

-HCO₃/Mg: Σύμφωνα με τις τιμές που παίρνει ο λόγος HCO_3/Mg μπορούμε να διακρίνουμε 3 ομάδες. Αν ο λόγος HCO_3/Mg πλησιάζει το 2 τότε η κυρίαρχη φάση εμπλουτισμού των υπόγειων υδάτων με μαγνήσιο είναι η διάλυση του σερπεντίνης

ενώ αν είναι μεγαλύτερος του 2 τότε κυριαρχεί η διάλυση ασβεστιτικών πετρωμάτων [32]. Οι πολύ υψηλοί λόγοι Mg/Ca και σε συνδυασμό με τους λόγους $\text{HCO}_3/\text{Mg} \sim 2$ αποδεικνύουν ότι το μαγνήσιο προέρχεται κυρίως από τη διάλυση ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου όπως ο μαγνησίτης και ο υδρομαγνησίτης και δευτερευόντος από τον σερπεντίνη. Τη μόνη εξαίρεση αποτελεί η πηγή GS5 που παρουσιάζει εμφανώς μεγαλύτερο λόγο (6,22) καθώς σχετίζεται με νερό που κινείται εντός ασβεστιτικών πετρωμάτων. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα LB5 και SB1, SB2 και SB3 αποτελούν μικτά νερά λόγω ανάμιξης τους με το θαλασσινό νερό.

Πίνακας 6.2 Ιοντικοί Λόγοι σε meq/L και mol/L.

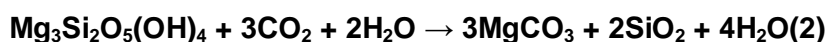
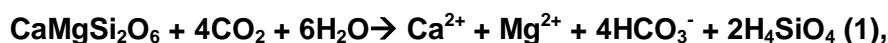
Κωδικός Δείγματος	Mg/Ca	HCO_3/Mg (mol/L)	Na/Cl	SAR
GS1	45,5	1,82	0,43	0,2
GS2	13,95	2,39	0,73	0,35
GS3	68,52	1,71	0,40	0,24
GS4	148,57	1,66	0,54	0,3
GS5	0,15	6,22	0,45	0,37
LB1	38,79	1,79	0,64	0,28
LB2	31,11	1,7	0,61	0,31
LB3	18,47	1,86	0,45	0,33
LB4	4,02	2,18	0,79	0,74
LB5	8,17	1,64	1,84	1,81
LB6	17,88	1,44	0,35	0,4
LB7	43,11	1,34	0,55	0,34
LB8	22,9	1,88	0,44	0,33
LB9	6,77	2,31	0,6	0,47
LB10	22,01	1,79	0,46	0,31
LB11	20,05	1,65	0,49	0,27
LB12	69,72	1,81	0,56	0,3
LB13	83,76	1,87	0,61	0,33
LB14	29,96	1,91	0,65	0,3
LB15	2,3	2,73	2,18	1,26
SB1	7,5	1,37	-	6,1
SB2	4,82	0,95	-	2,39
SB3	8,58	1,63	1,03	1,28
SBF	79,42	1,84	0,58	0,39
SS1	90,88	2,57	0,60	0,5
SS2	81,83	1,86	0,5	0,39

-Na/Cl: Ο λόγος Na/Cl παραμένει σταθερός ίδιος με αυτόν του νερού της βροχής (~0,48 στην περιοχή μελέτης) και του θαλασσινού νερού (~0,85), όταν όμως παίρνει πολύ χαμηλές τιμές σημαίνει ότι λαμβάνει χώρα διεύδυση θαλασσινού νερού ενώ αν παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας πραγματοποιείται διάλυση πυριτικών ορυκτών ή λαμβάνουν χώρα διαδικασίες ιοντοανταλλαγής (ιοντική αλλαγή Ca, Mg με Na) [88]. Παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων των γεωτρήσεων του Λουτρακίου χαρακτηρίζονται από χαμηλούς λόγους κάτι που δείχνει ότι το θαλασσινό νερό έχει επηρεάσει τη σύσταση των υπόγειων υδάτων του αλλουβιακού υδροφορέα. Στην περίπτωση LB5 και SB3 ο λόγος Na/Cl > 1 κάτι που υποδηλώνει ότι εκτός της επιρροής του θαλασσινού νερού λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα ιοντοανταλλαγής που έχουν ως αποτέλεσμα την περίσσεια των κατιόντων νατρίου. Τέλος, οι χαμηλοί λόγοι που μετρήθηκαν στην περίπτωση των πηγών των

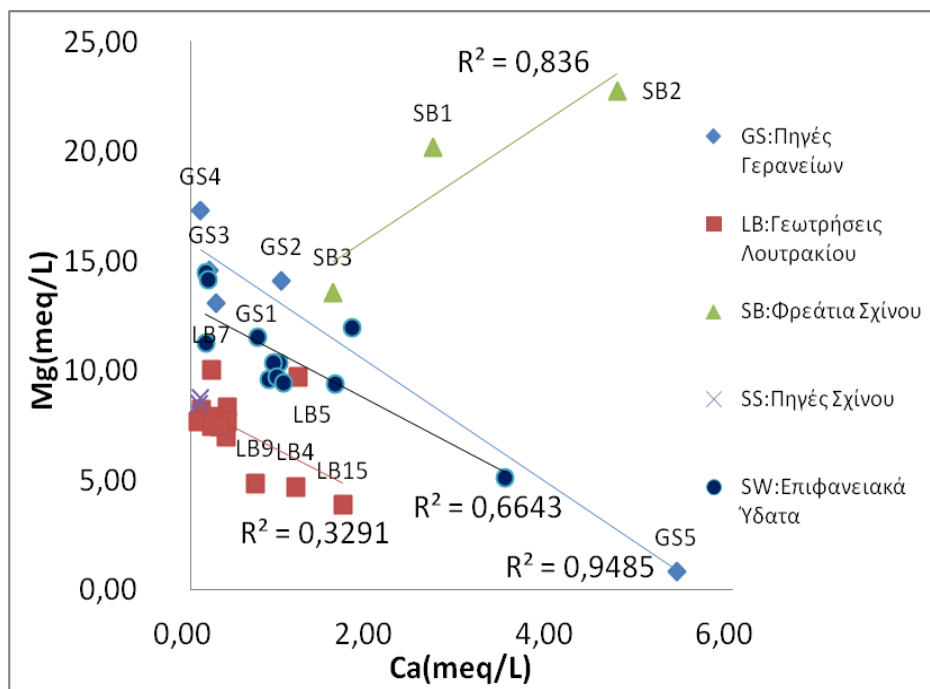
Γερανείων (GS,SS) οφείλονται στην αρχική σύσταση του μετεωρικού νερού καθώς το νερό κινείται εντός του ρωγματικού υδροφορέα του Λουτρακίου.

6.12 Συσχετίσεις Κύριων Στοιχείων

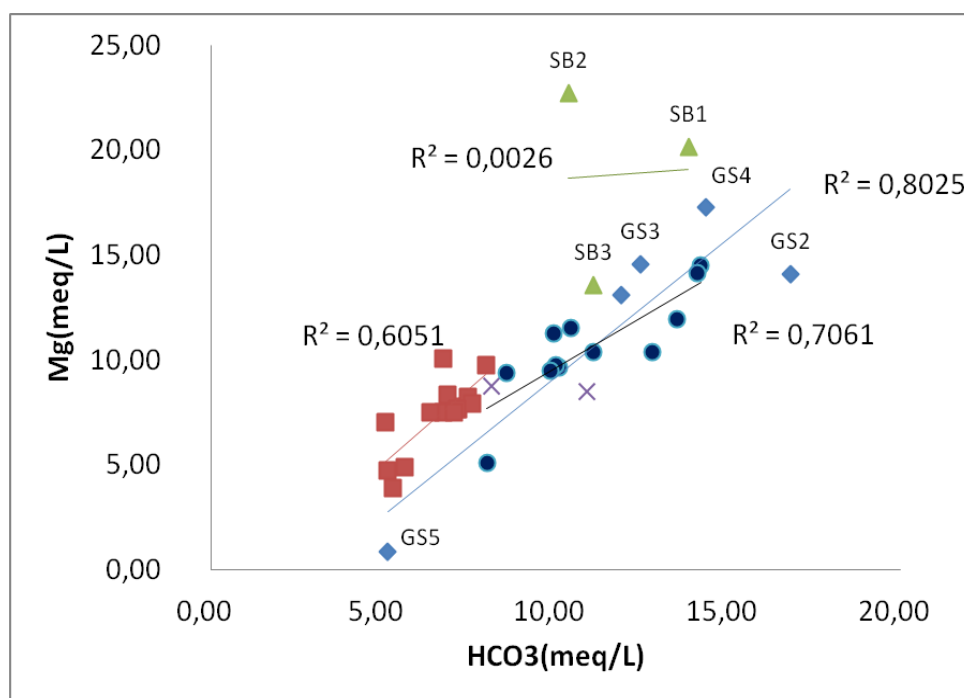
- **Mg-Ca:** Στο διάγραμμα Mg-Ca (εικ.6.63) παρατηρείται ότι το Mg παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το Ca για όλες τις ομάδες δειγμάτων (LB,GS και SW) εκτός από την περίπτωση της ομάδας SB που παρουσιάζει θετική συσχέτιση. Η αρνητική συσχέτιση που παρουσιάζουν τόσο τα υπόγεια ύδατα των ομάδων των γεωτρήσεων του Λουτρακίου LB, των πηγών των Γερανείων GS όσο και των επιφανειακών υδάτων (SW) της ευρύτερης περιοχής Λουτρακίου-Γερανείων επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το μαγνήσιο δεν σχετίζεται με τη διάλυση ασβεστιτικών ορυκτών. Η θετική συσχέτιση του Mg με το Ca των υπόγειων υδάτων της ομάδας SB οφείλεται πιθανότατα στη διάλυση της αμφιβόλου (π.χ. τρεμολίτης) και του κλινοπυροξένου (π.χ. διοψίδιος).
- **Mg-HCO₃:** Στο διάγραμμα Mg-HCO₃ (εικ.6.64) παρατηρείται θετική συσχέτιση μεταξύ του Mg και των HCO₃ σε όλες τις ομάδες των υδάτων εκτός από την ομάδα των φρεατίων του Σχίνου (SB) κάτι που πιθανώς οφείλεται στην επίδραση του θαλασσινού νερού σε αυτά τα δείγματα. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η κυρίαρχη φάση που τροφοδοτεί τα φυσικά ύδατα σε Mg είναι η διάλυση ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου (μαγνησίτης, υδρομαγνησίτης) και δευτερογενώς ο σερπεντίνης και ο κλινοπυροξένος σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις υδρόλυσης (πυρόξενος(1),σερπεντίνης(2)).



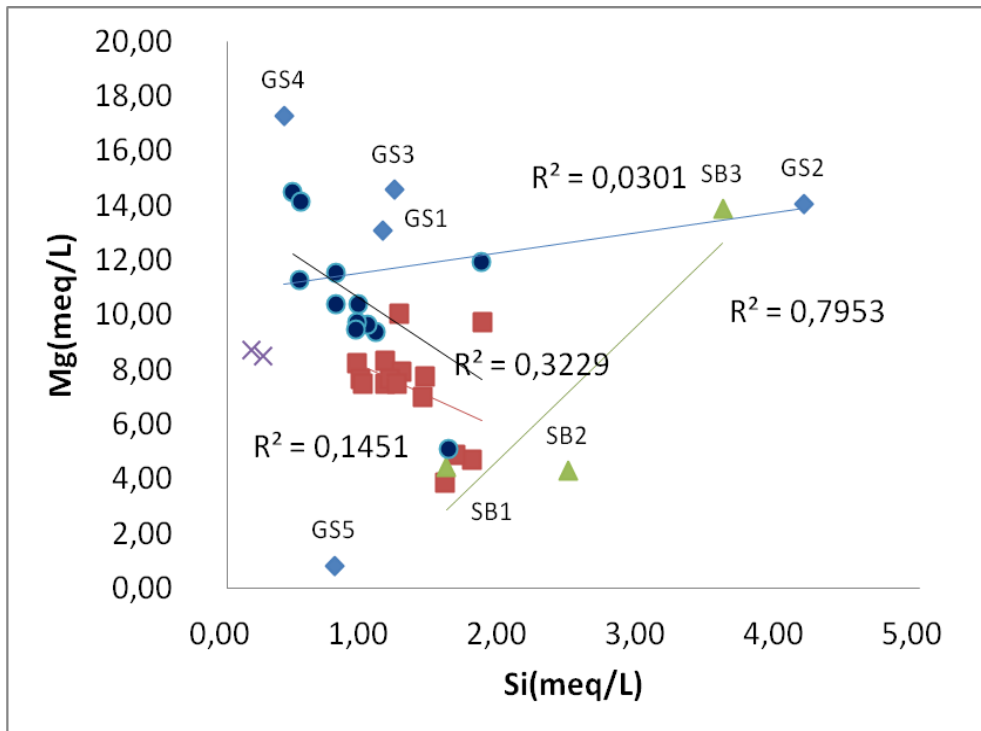
- **Mg-Si:** Στο διάγραμμα Mg-Si (εικ.6.65) δεν παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων εκτός από την ομάδα των υπόγειων υδάτων του αλλουβιακού υδροφορέα του Σχίνου(SB). Αυτό δείχνει ότι το Mg προέρχεται κυρίως από τη διάλυση των ανθρακικών φάσεων του μαγνησίου και δευτερογενώς από τη διάλυση σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών όπως ο σερπεντίνης και ο πυρόξενος.
- **Si-LogPCO₂:** Στο διάγραμμα της συσχέτισης του Si με το logpCO₂ (εικ.6.66) παρατηρείται θετική συσχέτιση κάτι που δικαιολογείται από το γεγονός ότι όσο αυξάνει το PCO₂ δηλαδή αυξάνει το CO₂ ευνοούνται συνθήκες υδρόλυσης των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών.
- **Na-Cl:** Στο διάγραμμα Na-Cl (εικ.6.67) επιβεβαιώνεται ότι τα υπόγεια ύδατα των θέσεων LB5 και LB15 που αποκλίνουν από το μέσο όρο καθώς εμφανίζουν περίσσεια Na που οφείλεται πιθανότατα σε φαινόμενα ιοντοανταλλαγής.



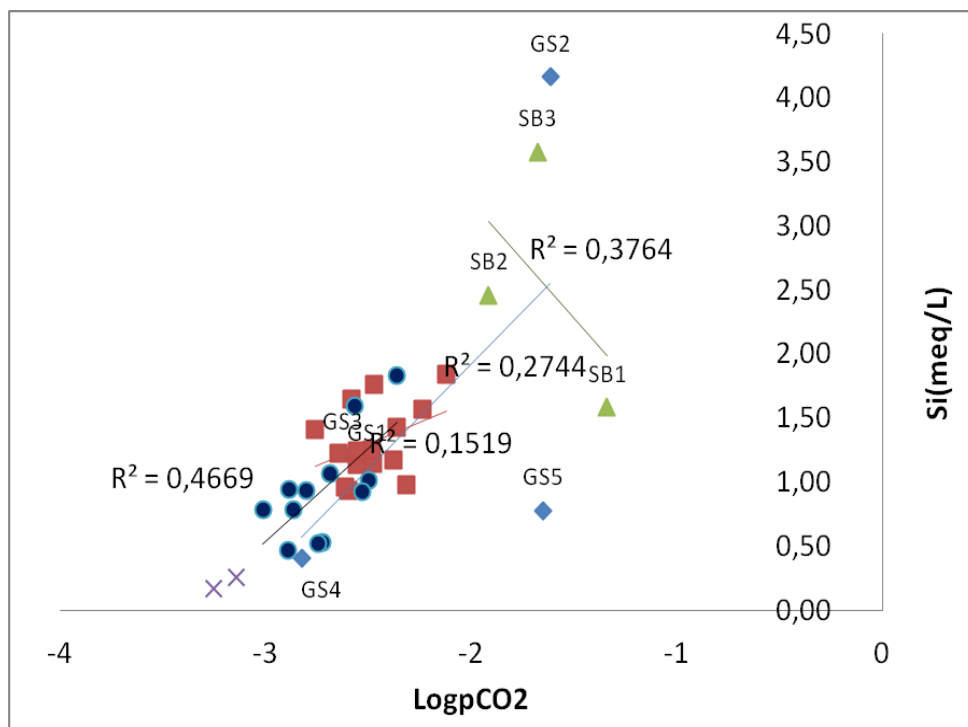
Εικόνα 6.63 Διάγραμμα Mg-Ca.



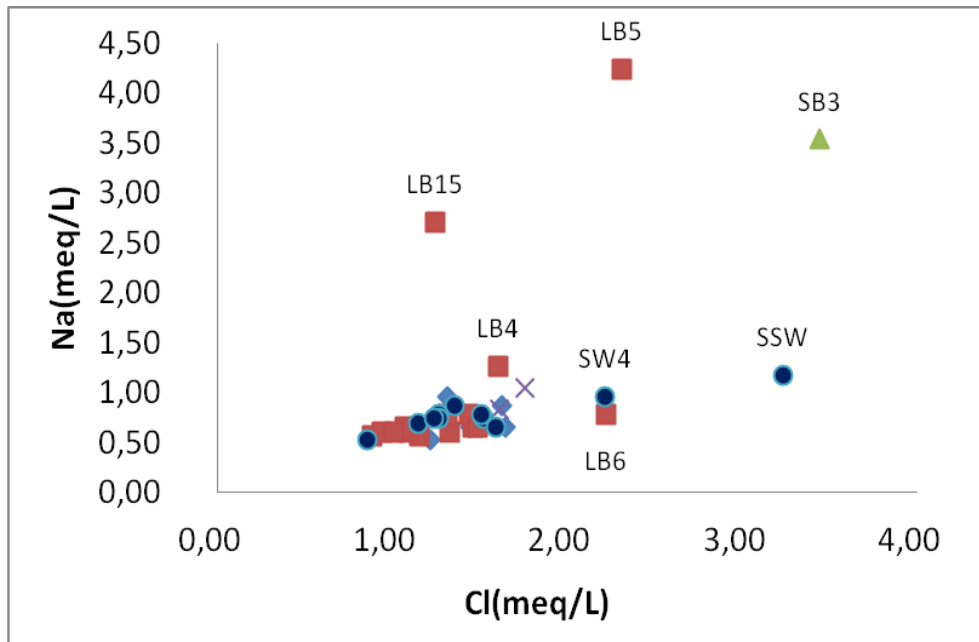
Εικόνα 6.64 Διάγραμμα Mg-HCO₃.



Εικόνα 6.65 Διάγραμμα Mg-Si.



Εικόνα 6.66 Διάγραμμα LogPCO₂-Si.

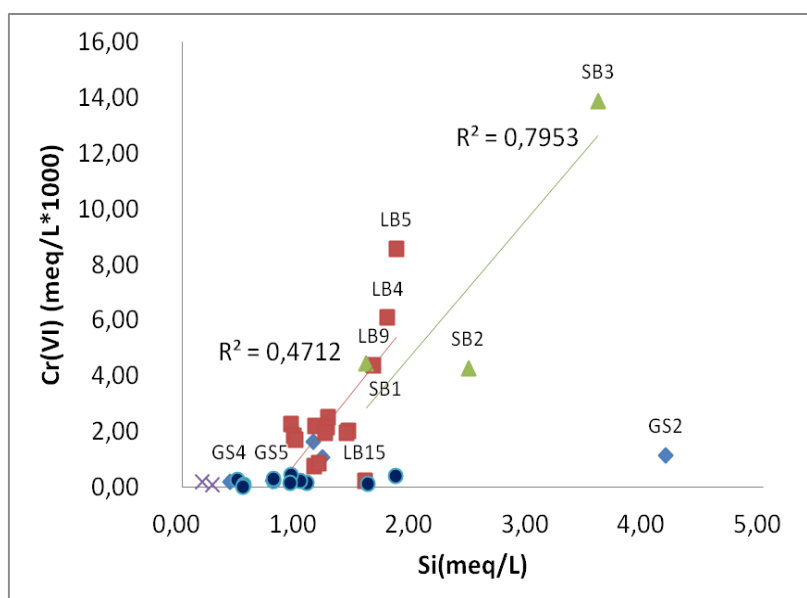


Εικόνα 6.67 Διάγραμμα Na-Cl.

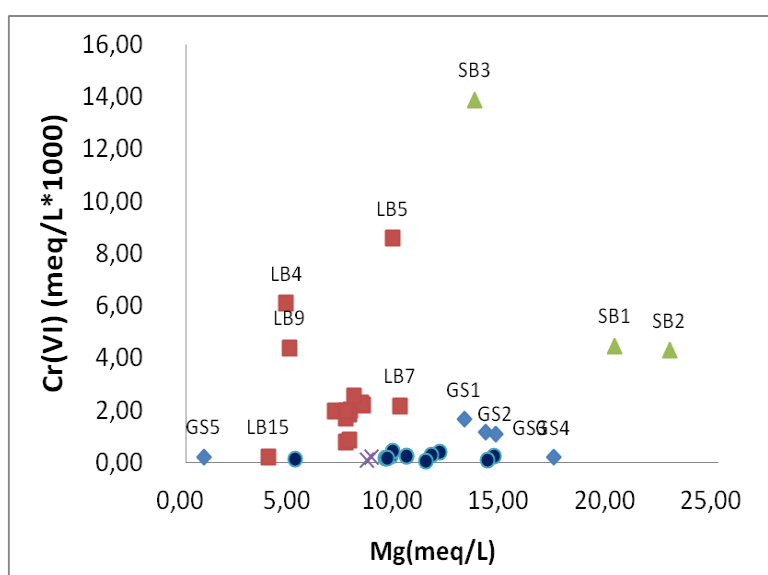
6.12.1 Συσχετίσεις Cr(VI)

- Cr(VI)-Si:** Στο διάγραμμα του Cr(VI) με το Si (εικ.6.68) είναι φανερή η θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων στις ομάδες των υπόγειων υδάτων του Λουτρακίου (LB) ($R^2=0,47$) και των υδάτων του αλλουβιακού υδροφορέα του Σχίνου (SB) ($R^2=0,8$) γεγονός που αποδεικνύει ότι το Cr(III) είναι γεωγενούς προέλευσης και προέρχεται από τη διάλυση πυριτικών ορυκτών πλούσιων σε Cr(III). Η ομάδα των πηγών των Γερανείων (GS) δεν παρουσιάζει συσχέτιση ($R^2=0,17$). Τέλος, η ομάδα των επιφανειακών υδάτων δεν παρουσιάζει κάποια συσχέτιση και γενικά οι συγκεντρώσεις Cr(VI) σε αυτά είναι πολύ χαμηλές.
- Cr(VI)-Mg:** Στο διάγραμμα του Cr(VI) με το Mg (εικ.6.69) δεν παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων εκτός από την ομάδα υδάτων του αλλουβιακού υδροφορέα του Σχίνου (SB) όπου υπάρχει ισχυρή θετική συσχέτιση ($R^2=0,88$) κάτι που επαληθεύεται και από προϋπάρχουσα μελέτη [25]. Η θετική αυτή συσχέτιση μπορεί να ερμηνευτεί από την διάλυση ορυκτών του σερπεντίνη πλούσια σε χρώμιο. Στην περίπτωση της ομάδας των γεωτρήσεων του Λουτρακίου LB είναι αξιοσημείωτο ότι δεν παρουσιάζεται θετική συσχέτιση με το Mg παρόλο που χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).
- Cr(VI)-NO₃:** Στο διάγραμμα της εικόνας 6.70 παρατηρείται θετική συσχέτιση του Cr(VI) με τα NO₃ για την ομάδα των υπόγειων υδάτων του Λουτρακίου (LB) ($R^2=0,44$) γεγονός που υποδηλώνει ότι πιθανώς τα νιτρικά ιόντα λειτουργούν ως οξειδωτικός παράγοντας του Cr(III) σε Cr(VI). Καμία συσχέτιση δεν εμφανίζεται στην περίπτωση της ομάδας SB αλλά αυτό πιθανότατα οφείλεται στο μικρό αριθμό δειγμάτων γιατί στη συγκεκριμένη περιοχή έχει αναφερθεί ότι το Cr(VI) σχετίζεται θετικά με τα NO₃ [39].
- Cr(VI)/Na/K/Ca:** Στην περίπτωση της ομάδας LB παρατηρείται θετική συσχέτιση του Cr(VI) με το Si ($R^2=0,47$), το Ca ($R^2=0,79$) [25][39], το Na ($R^2=0,74$) [105] και το K ($R^2=0,58$). Θετικές συσχέτισεις παρατηρήθηκαν επίσης κι ανάμεσα στα ακόλουθα στοιχεία: Na-Si ($R^2=0,42$), Ca-Si ($R^2=0,78$)

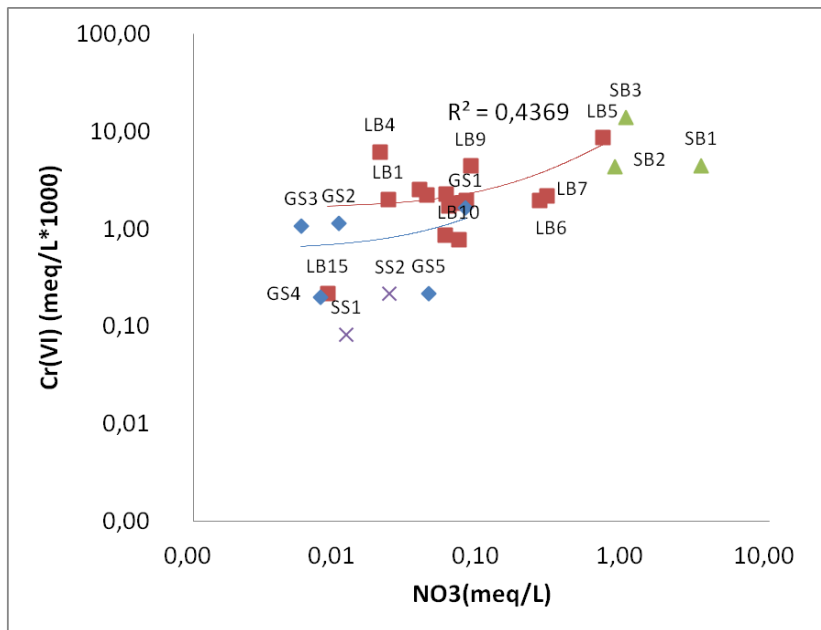
,K-Si ($R^2=0,47$) και Na-K($R^2=0,65$) (εικ.6.71-6.79).Αυτές οι συσχετίσεις σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες γεωτρήσεις βρίσκονται κι εντός αργιλικών οριζόντων (κίτρινη, γκρι και μπλε μάργα) [56] δείχνουν ότι ίσως η προέλευση του Cr(VI) σχετίζεται με αργιλικά ορυκτά (σαπωνίτες). Συγκεκριμένα η δημιουργία μοντμοριλλονίτη $[(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$ είναι δυνατή κατά την χημική εξαλλοίωση του σερπεντίνη υπό την επίδραση υδροθερμικών ρευστών[107].Επίσης ο μοντμοριλλονίτης θεωρείται δευτερογενής πηγή Cr(VI) υπό κατάλληλες συνθήκες[34], καθώς επίσης σε αλκαλικές συνθήκες και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων η προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών μειώνεται [23],[108].Σ'αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με ορυκτολογικές αναλύσεις ,η μπλε μάργα του ισθμού της Κορίνθου αποτελείται σε ποσοστό 60% από ασβεσίτη,16% σε χαλαζία, 7% από ιλλίτη, 7% από μοντμοριλλονίτη, 3%από αλβίτη, 2% από δολομίτη και 1,5% από χλωρίτη [106].



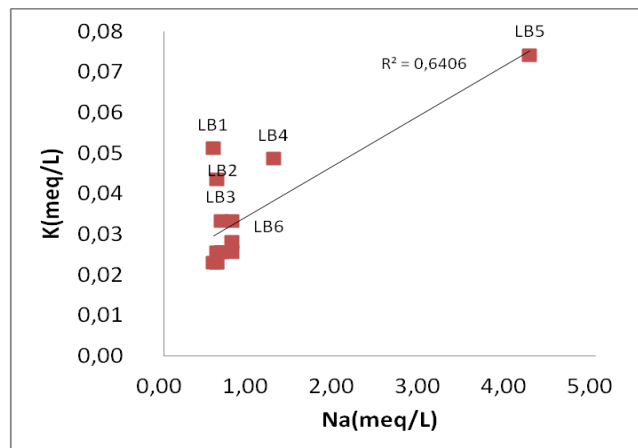
Εικόνα 6.68 Διάγραμμα Cr(VI)-Si.



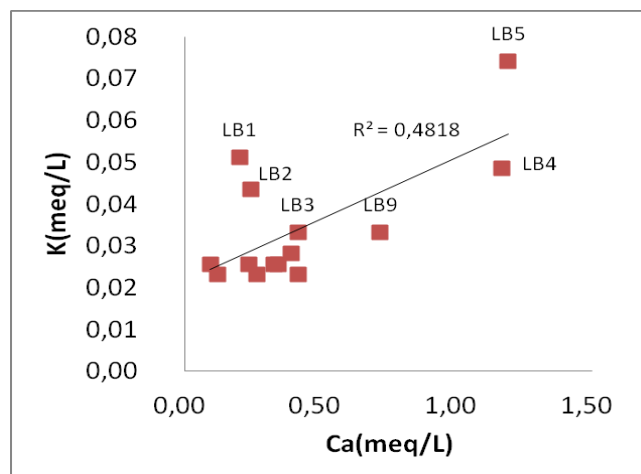
Εικόνα 6.69 Διάγραμμα Cr(VI)-Mg.



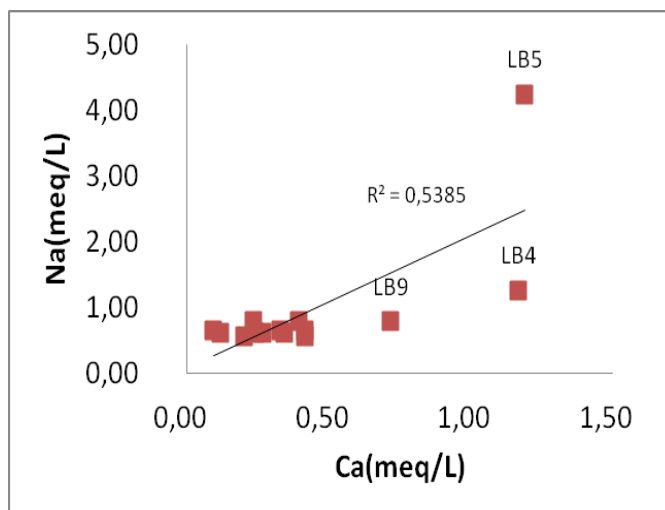
Εικόνα 6.70 Διάγραμμα Cr(VI)-NO₃ των υπόγειων υδάτων.



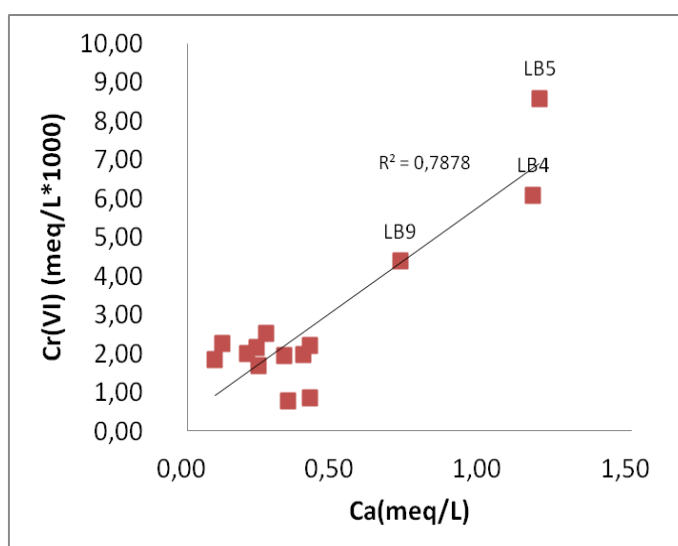
Εικόνα 6.71 Διάγραμμα K-Na για την ομάδα LB.



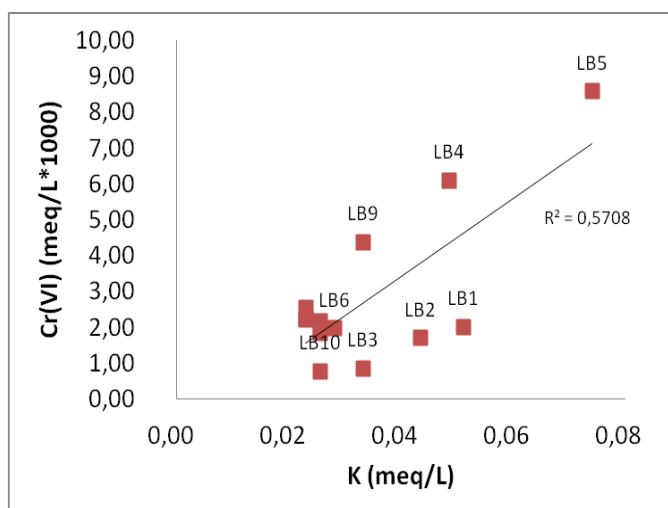
Εικόνα 6.72 Διάγραμμα K-Ca για την ομάδα LB.



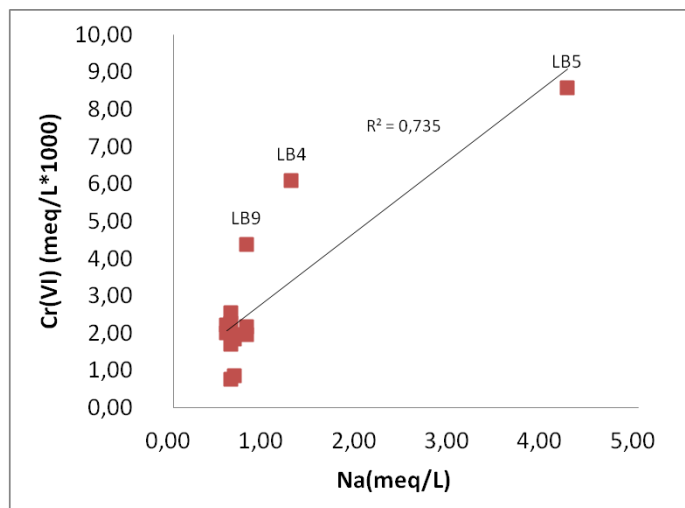
Εικόνα 6.73 Διάγραμμα Na-Ca για την ομάδα LB.



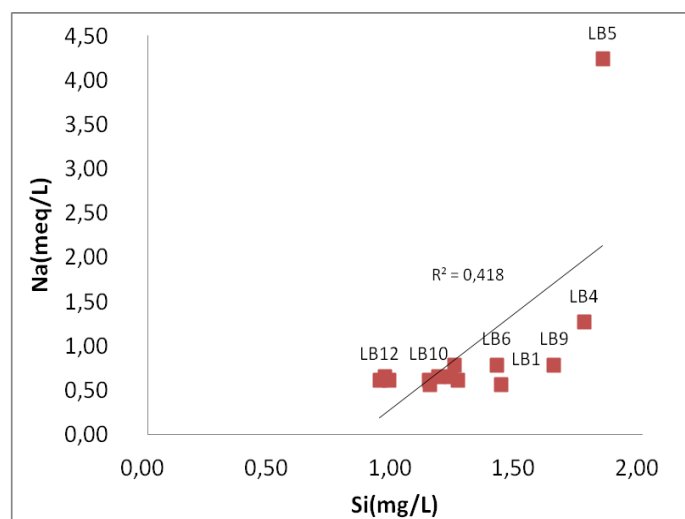
Εικόνα 6.74 Διάγραμμα Cr(VI)-Ca για την ομάδα LB.



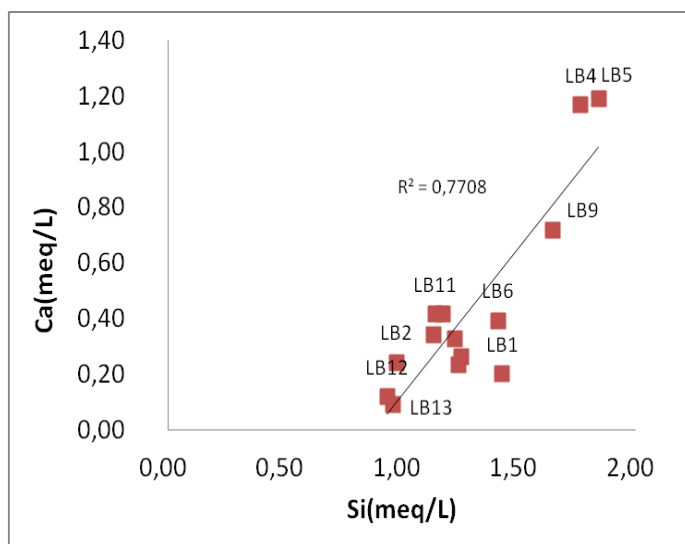
Εικόνα 6.75 Διάγραμμα Cr(VI)-K για την ομάδα LB.



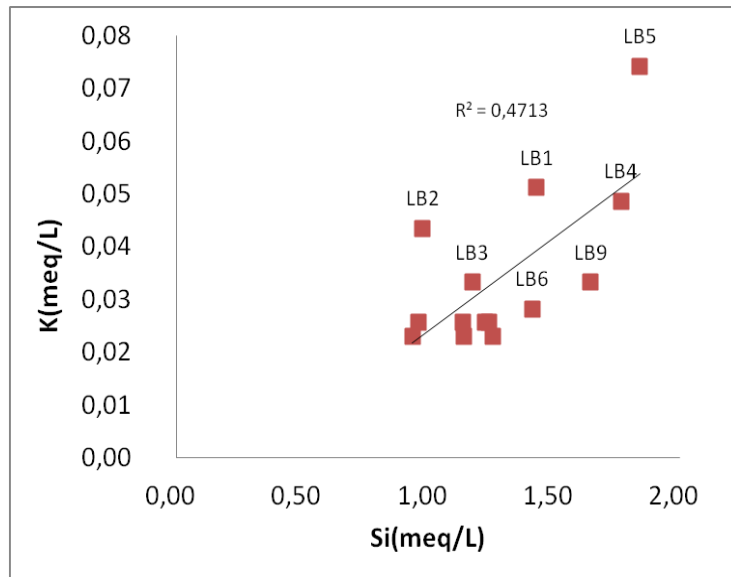
Εικόνα 6.76 Διάγραμμα Cr(VI)-Na για την ομάδα LB.



Εικόνα 6.77 Διάγραμμα Na-Si για την ομάδα LB.



Εικόνα 6.78 Διάγραμμα Ca-Si για την ομάδα LB.



Εικόνα 6.79 Διάγραμμα K-Si για την ομάδα LB.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Εμπλουτισμός Cr(VI) στα φυσικά ύδατα της περιοχής

Στην ευρύτερη περιοχή έρευνας διακρίνονται τέσσερις ομάδες υδάτων ανάλογα με τη φύση του υδροφόρου ορίζοντα και ανά περιοχή: α) Τα υπόγεια ύδατα των γεωτρήσεων του Λουτρακίου εντός του αλλουβιακού υδροφορέα (LB), β) τα υπόγεια ύδατα των φρεατίων του Σχίνου εντός του αλλουβιακού υδροφορέα (SB), γ) οι πηγές των Γερανείων της υδρολογικής λεκάνης Λουτρακίου (GS) που τοποθετούνται εντός του ρωγματικού υδροφορέα των οφιολίθων και δ) οι πηγές της υδρολογικής λεκάνης του Σχίνου (SS) που βρίσκονται εντός κατακερματισμένων οφιολίθων-ασβεστολίθων και τέλος, ε) τα επιφανειακά ύδατα από τα υδατορέματα των Γερανείων της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου (SW).

Όλες οι παραπάνω ομάδες υδάτων έχουν υδροχημικό τύπο οξυανθρακικό μαγνησιούχο, ($Mg-HCO_3$), και ανήκουν στην κατηγορία των ουδέτερων έως αλκαλικών νερών. Ο εμπλουτισμός σε Mg καθώς και η σχετικά υψηλή αλκαλικότητα τους οφείλεται κυρίως στη διάλυση ανθρακικών ορυκτών-υδροξειδίων του μαγνησίου (π.χ. υδρομαγνησίτης, βρουσίτης) και δευτερευόντως στη διάλυση σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών (π.χ. σερπεντίνης). Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι για την πλειοψηφία των υδάτων ο λόγος Mg/Ca είναι πολύ υψηλός (>10) και ο λόγος HCO_3/Mg πολύ κοντά στο 2. Θεωρητικά, όταν $HCO_3/Mg \approx 2$ η διάλυση του σερπεντίνης κυριαρχεί ως διεργασία εμπλουτισμού σε Mg [32,22]. Δεδομένης της εγγύτητας στη θάλασσα πολλών σημείων υδροληψίας της παρούσας μελέτης δεν μπορεί να αποκλειστεί και η επίδραση του θαλασσινού νερού στις υψηλές συγκεντρώσεις Mg. Το σύνολο των υπόγειων υδάτων είναι πολύ πλούσια σε Mg, ένα στοιχείο που είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς συμμετέχει σε πολλές ενζυμικές αντιδράσεις [116]. Συγκεκριμένα, το νερό του αλλουβιακού υδροφορέα του Λουτρακίου είναι ένα πόσιμο νερό υψηλής περιεκτικότητας σε Mg γεγονός που το καθιστά πολύ ευεργετικό για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου (Cr-tot) μετρήθηκαν μόνο στα υπόγεια νερά της περιοχής στα οποία η συσχέτιση Cr-tot και Cr(VI) ήταν ισχυρά θετική ($R^2 = 0,99$). Αυτό το γεγονός μας δείχνει ότι σχεδόν όλο το χρώμιο στα υπόγεια ύδατα εμφανίζεται ως Cr(VI). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται γενικά σε περιοχές όπου έχουν εντοπιστεί αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI) στο υπόγειο νερό [44,32]. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) εντοπίστηκαν εντός των αλλουβιακών υδροφόρων οριζόντων του Λουτρακίου (δείγματα LB) και του Σχίνου (δείγματα SB) με μέσες τιμές 22,8 $\mu g/L$ και 65,3 $\mu g/L$ αντιστοίχως. Στις υπόλοιπες ομάδες υδάτων οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν χαμηλότερες έως μη ανιχνεύσιμες και συγκεκριμένα για τις πηγές των Γερανείων (GS) η μέση τιμή είναι 7,4 $\mu g/L$ ενώ στις πηγές του Σχίνου (SS) και στα επιφανειακά ύδατα (SW) οι συγκεντρώσεις Cr(VI) ήταν μικρότερες του ορίου ανιχνευσιμότητας της μεθόδου (2 $\mu g/L$).

Γενικά οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στους δύο αλλουβιακούς υδροφορείς. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες σχετικά με γεωγενές χρώμιο στο υπόγειο νερό από την Ελλάδα [22,33,29,98] και το εξωτερικό [32,38,34]. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης Cr(VI) είναι παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις με μέγιστη συγκέντρωση περίπου στα 100 $\mu g/L$. Ο εμπλουτισμός των αλλουβιακών υδροφόρων σε Cr(VI) πιθανά συνδέεται με μεγαλύτερους χρόνους παραμονής του νερού εντός αυτών, καθώς και με τη διαμόρφωση κατάλληλων οξειδοαναγωγικών συνθηκών που επιτρέπουν τη

συντήρηση του είδους αυτού στο νερό. Συγκεκριμένα έχει επισημανθεί ότι η παρουσία NO_3^- στο νερό, σύνηθες φαινόμενο ρύπανσης λόγω ανθρωπίνης δραστηριότητας σε αλλουβιακούς υδροφορείς, μπορεί να αποτελεί έναν σημαντικό οξειδωτικό παράγοντα του χρωμίου [39,40,38]. Στην παρούσα έρευνα παρατηρήθηκε υψηλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,44$) μεταξύ NO_3^- και Cr(VI) για τα δείγματα των γεωτρήσεων του Λουτρακίου. Παρόμοια συσχέτιση στην περιοχή μελέτης και συγκεκριμένα στον αλλουβιακό υδροφορέα του Σχίνου αναφέρεται και από τους Paradooulou et al. [39]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι στον συγκεκριμένο υδροφόρο ο οποίος χρησιμοποιείται για την υδροδότηση του Λουτρακίου και την τροφοδοσία του πληθυσμού με πόσιμο νερό η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Cr(VI) δεν υπερβαίνει το ανώτατο θεσμοθετημένο όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ στην Ευρωπαϊκή Ένωση [109].

7.2 Προέλευση Cr(VI) στα φυσικά ύδατα

Η απουσία καταφανών ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης Cr(VI) στην περιοχή υποδεικνύει ότι ο εμπλουτισμός του Cr(VI) στο νερό οφείλεται σε φυσικές διεργασίες και συγκεκριμένα στην αλληλεπίδραση του νερού με τα πετρώματα του γεωλογικού υποβάθρου. Η περιοχή μελέτης δεν αποτελεί μοναδική περίπτωση φυσικού εμπλουτισμού του υπόγειου νερού με Cr(VI) στον Ελλαδικό χώρο καθώς η εκτεταμένη εξάπλωση των οφιολιθικών πετρωμάτων έχει επηρεάσει κατά παρόμοιο τρόπο το χημισμό του νερού αρκετών περιοχών (π.χ. Λεκάνη Ανθεμούνα, Βεργίνα, Κεντρική Εύβοια, Λέσβος) [29,22,33,44]. Η άποψη αυτή ενισχύεται από τις ισχυρά θετικές συσχετίσεις μεταξύ Cr και Ni-Fe-Mn στα στερεά δείγματα που μελετήθηκαν. Υπό αυτό το πρίσμα δεν τίθεται θέμα περιβαλλοντικής ευθύνης σχετικά με την παρουσία Cr(VI) στο νερό. Πέρα από αυτή τη γενική θεώρηση, στο δεδομένο περιβάλλον, οι παράγοντες που οδηγούν στον φυσικό εμπλουτισμό του νερού με Cr(VI) είναι δύσκολο να προσδιοριστούν επακριβώς λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος που εξετάζεται. Παρόλα αυτά κατά την παρούσα έρευνα εντοπίστηκαν συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων που μετρήθηκαν οι οποίες μπορούν να υποδείξουν πιθανές διεργασίες που συντελούν στον εμπλουτισμό αυτό.

Ο πρώτος παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει το χημισμό του νερού ως προς το Cr(VI) είναι ο χρόνος παραμονής εντός του υδροφορέα, καθώς μεγαλύτερος χρόνος επαφής του νερού με το περιβάλλον πέτρωμα επιτρέπει την εξέλιξη αντιδράσεων διάλυσης και υδρόλυσης των πρωτογενών ορυκτών-φορέων του Cr(III). Η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων Cr(VI) μεταξύ των διαφόρων τύπων υδροφόρου στην παρούσα έρευνα είναι πιθανό να οφείλεται κατά μεγάλο ποσοστό στον χρόνο παραμονής του νερού. Έτσι, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου παρατηρούνται σε σημεία υδροληψίας που βρίσκονται τοπογραφικά χαμηλότερα και σε περιοχές με ήπιο ανάγλυφο π.χ. οι αλλουβιακές πεδιάδες του Λουτρακίου και Σχίνου. Αντιθέτως, οι πηγές των Γερανείων οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερο υψόμετρο και σε έντονο ανάγλυφο, έστω κι αν εκφορτίζουν τον ρωγματικό υδροφόρο που αναπτύσσεται εντός υπερβασικών πετρωμάτων εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI).

Εξίσου σημαντικός παράγοντας στην απελευθέρωση Cr(VI) στο νερό είναι ο βαθμός εξαλλοίωσης των πρωτογενών ορυκτών-φορέων του στοιχείου. Αυτά τα ορυκτά περιλαμβάνουν τους χαρακτηριστικούς αργιλοπλούσιους χρωμίτες (σπινέλλιους) των Γερανείων [68] αλλά και άλλα, πυριτικά ορυκτά των λερζολίθων της περιοχής όπως ο πυρόξενος. Ωστόσο η μεγαλύτερη μάζα των υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής εμφανίζεται έντονα σερπεντινιωμένα, οπότε τα ορυκτά του σερπεντίνης (λιζαρδίτης, αντιγορίτης, χρυσοσίλης) είναι οι επικρατούσες φάσεις της κύριας μάζας του πετρώματος της περιοχής και αξιόλογη πηγή χρωμίου, όπως έγινε σαφές και μέσο της ορυκτολογικής μελέτης των στερεών δειγμάτων που συλλέχθηκαν. Η καλή θετική αλληλοσυσχέτιση Cr(VI) -Si- $\log p\text{CO}_2$ στα υπόγεια ύδατα της περιοχής υποδεικνύει ότι οι χημικές αντιδράσεις της υδρόλυσης των πυριτικών ορυκτών (π.χ. πυρόξενος ο

οποίος εντοπίστηκε σε υπολειμματικούς, εξαλλοιωμένους κόκκους στα δείγματα που μελετήθηκαν) απελευθερώνουν Cr. Περιπτώσεις απελευθέρωσης Cr από κλινοπυρόξενο έχουν αναφερθεί από συγγραφείς στην περιοχή του Sao Paulo της Βραζιλίας [105].

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι στην ευρύτερη περιοχή έρευνας έχει επιβεβαιωθεί η ύπαρξη ενός γεωθερμικού πεδίου χαμηλής ενθαλπίας και η κυκλοφορία υδροθερμικών ρευστών πλούσιων σε CO₂. Η περιοχή μέγιστης εκδήλωσης των υδροθερμικών φαινομένων στην επιφάνεια εντοπίζεται στο Σουσάκι [94,55] όπου έχει διαπιστωθεί η δημιουργία χρωμοπλούσιων αργιλικών ορυκτών και συγκεκριμένα σμηκτιτών με 6% κ.β. χρώμιο ως αποτέλεσμα εξαλλοίωσης χρωμιούχων σπινελίων [110]. Επιπροσθέτως, στην περιοχή έρευνας και ειδικά στην περιοχή του Σχίνου όπου μετρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις Cr(VI) στο νερό, είναι χαρακτηριστική η παρουσία υδρομαγνησίτη [Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O] καθώς και πυροαυρίτη [Mg₆Fe³⁺₂(CO₃)(OH)₁₆·4(H₂O)], των οποίων η γένεση έχει αποδοθεί σε πιθανή υδροθερμική εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων σε συνδυασμό με την επίδραση των αλκαλικών υπόγειων υδάτων που επικρατούν στην ευρύτερη περιοχή [111]. Παρόμοιες εμφανίσεις ανθρακικών ορυκτών εντός σερπεντινιωμένων περιδοτιτών (υδρομαγνησίτης, πυροαυρίτης, ασβεσίτης, αραγωνίτης κ.ά) έχουν εντοπιστεί και στην επαρχία La Sprenzia της Ιταλίας όπου επίσης εκδηλώνονται πηγές εμπλουτισμένες σε Cr(VI) [32]. Συνεπώς η περίσσεια CO₂ εντός των υδροφόρων της περιοχής, νοτίως των Γερανείων, υποβοηθούμενη από τον έντονο τεκτονισμό και τις πολλαπλές διακλάσεις προκαλεί τη δημιουργία ανθρακικών και ένυδρων ανθρακικών ορυκτών μέσω αντίδρασης με τα ορυκτά του σερπεντίνης (carbonation). Το φαινόμενο αυτό έχει ερευνηθεί και σε άλλες περιοχές παγκοσμίως στο πλαίσιο προσομοίωσης συνθηκών αποθήκευσης CO₂ σε υπερβασικά πετρώματα [112,113] και μπορεί να συνοδεύεται από την απελευθέρωση δυνητικά τοξικών στοιχείων συμπεριλαμβανομένου και του Cr στο υπόγειο νερό [110,113].

Η πλέον προφανής πηγή- κύριος φορέας Cr είναι ο σπινέλλιος όπως υποδεικνύεται από την ανέρευση έντονα εξαλλοιωμένων κόκκων σιδηροχρωμιτών στα στερεά δείγματα. Βιβλιογραφικά ο σιδηροχρωμίτης θεωρείται πιο επιρρεπής στην αποσάθρωση από αντίστοιχους αργιλοπλούσιους χρωμίτες [72], κάτι που επιβεβαιώθηκε από την εικόνα της διάβρωσης των χρωμιτικών κόκκων που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα. Συγκεκριμένα ενώ οι κόκκοι των αργιλοπλούσιων χρωμιτικών κόκκων εμφανίζονται συμπαγείς, οι κόκκοι των σιδηροχρωμιτών είναι έντονα εξαλλοιωμένοι. Σημειώνεται επίσης η χαρακτηριστική ζώνωση κόκκων με μεταβολή από αργιλοπλούσιο χρωμίτη σε σιδηροχρωμίτη και μαγνητίτη από το κέντρο προς την περιφέρεια, η οποία ωστόσο πιθανότατα σχετίζεται με το στάδιο της αρχικής σερπεντινίωσης στον ωκεάνιο πυθμένα [36,114].

Η οξειδωση του Cr(III) μετά την απελευθέρωσή του πραγματοποιείται άμεσα [14]. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές προϋποθέτει τη δράση φάσεων του Mn. Τέτοιες φάσεις αναγνωρίστηκαν στα στερεά δείγματα που μελετήθηκαν συνεπώς η οξειδωση του χρωμίου είναι δυνατό να ακολουθεί την προτεινόμενη διεργασία. Ωστόσο, καθώς η αφθονία των οξειδίων του Mn σχετίζεται στενά με διεργασίες πεδογένεσης υπό τροπικές κλιματικές συνθήκες, σε πιο εύκρατες περιοχές ενδέχεται οι κυρίαρχοι παράγοντες της οξειδωσης να διαφέρουν, με πιθανή τη συμμετοχή στη διαδικασία οξειδωσης ορυκτών όπως ο υδρομαγνησίτης και ο πυροαυρίτης [36]. Στην περίπτωση του Σχίνου, η παρουσία ορυκτών όπως τα προαναφερθέντα, υποδεικνύει το ενδεχόμενο της συμμετοχής τους ως οξειδωτικός παράγοντας του Cr των υπόγειων υδάτων [36]. Επίσης, στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων του Λουτρακίου παρατηρήθηκε καλή θετική συσχέτιση μεταξύ NO₃-Cr(VI) (R²= 0,44) όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οπότε παρά τις χαμηλές γενικά συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στο νερό (<2mg/L-42,9mg/L) είναι πιθανό αυτά να δρουν ως οξειδωτικός παράγοντας του χρωμίου. Τέλος θα πρέπει να

επισημανθεί η πιθανή επίδραση της υφαλμύρισης στις αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI) στους αλλουβιακούς υδροφορείς. Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές της αγωγιμότητας και τις αναλογίες των κύριων ιόντων, επίδραση της θάλασσας εντοπίστηκε στα τέσσερα δείγματα με τις μέγιστες συγκεντρώσεις Cr(VI) στη περιοχή μελέτης κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενη έρευνα σε υπόγεια νερά της Κεντρικής Εύβοιας [115].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

8.1 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με την επεξεργασία τόσο των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων των στερεών δειγμάτων (εδαφών, πετρωμάτων και ιζημάτων) όσο και με την επεξεργασία των χημικών αναλύσεων των υπόγειων κι επιφανειακών υδάτων εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Το σύνολο τόσο των υπόγειων όσο και των επιφανειακών υδάτων της ευρύτερης περιοχής Λουτρακίου-Γερανείων Ορέων-Σχίνου έχουν υδροχημικό τύπο οξυανθρακικό-μαγνησιούχο ($Mg-HCO_3$).
- ✓ Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όλων των υδάτων σε Mg και HCO_3 οφείλονται κυρίως στη διάλυση των δευτερογενών ανθρακικών ορυκτών και υδροξειδίων του Mg που προέρχονται από την υδροθερμική εξαλλοίωση του σερπεντίνη όπως ο υδρομαγνησίτης και δευτερευόντως απευθείας από τον σερπεντίνη.
- ✓ Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) εντοπίζονται στα υπόγεια νερά των δύο αλλουβιακών υδροφόρων του Λουτρακίου και του Σχίνου κάτι το οποίο σχετίζεται πιθανότατα με τον υψηλό χρόνο παραμονής του νερού εντός των υδροφόρων. Επίσης, η συσχέτιση του Cr(VI) με το ολικό χρώμιο είναι πολύ υψηλή ($R^2=0,99$) γεγονός που δείχνει ότι σχεδόν όλο το χρώμιο στα υπόγεια ύδατα εμφανίζεται ως Cr(VI).
- ✓ Στην περίπτωση του υπογείου νερού του Λουτρακίου σημειώνεται ότι η μέση συγκέντρωση Cr(VI) είναι 22,8μg/L και δεν ξεπερνά την ανώτερη αποδεκτή τιμή για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό που είναι 50μg/L σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Τα ευρήματα αυτά δεν πρέπει να εμπνέουν ανησυχία καθώς βρίσκονται σε συμφωνία και με προϋπάρχουσες μελέτες. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τον υψηλό εμπλουτισμό του σε Mg το καθιστά πολύτιμο φυσικό πόρο που χρήζει περιβαλλοντικής προστασίας.
- ✓ Η παρουσία του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα είναι γεωγενούς προέλευσης υπό την έννοια ότι πραγματοποιείται απελευθέρωση του Cr(III) κατά την χημική αποσάθρωση των σπινελίων (μαγνητίτης, χρωμίτης) του πυρόξενου και του σερπεντίνη των υπερβασικών πετρωμάτων. Λόγω της γεωγενούς προέλευσης δεν τίθεται θέμα περιβαλλοντικής ευθύνης ως προς την εμφάνιση του Cr.
- ✓ Τα NO_3 λειτουργούν πιθανώς ως οξειδωτικός παράγοντας του Cr(III) σε Cr(VI), κάτι που επιβεβαιώνεται στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων του αλλουβιακού υδροφορέα του Λουτρακίου με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,44$.
- ✓ Μέτριες έως χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) ανιχνεύθηκαν στα υπόγεια ύδατα των πηγών των Γερανείων που αναπτύσσονται εντός των οφιολίθων γεγονός που σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής του νερού εντός

των οφιολίθων ο οποίος είναι μικρός καθώς το πορώδες των οφιολίθων είναι δευτερογενές δηλαδή προέρχεται από την τεκτονική καταπόνηση και την ανάπτυξη διακλάσεων.

- ✓ Συγκεντρώσεις Cr(VI) στο όριο ανιχνευσιμότητας ή και μικρότερες μετρήθηκαν στα επιφανειακά ύδατα των υδατορεμάτων των Γερανείων Ορέων γεγονός που σχετίζεται επίσης με τον μικρό χρόνο παραμονής του νερού που συνεπάγεται και μικρό χρόνο επαφής με τα υπερβασικά πετρώματα.
- ✓ Καθώς το σύνολο των υπόγειων υδάτων σύμφωνα με το διάγραμμα Wilcox ταξινομείται στις κατηγορίες με μέτριο έως υψηλό κίνδυνο αλατότητας και χαμηλό κίνδυνο αλκαλικότητας, θα πρέπει να επισημανθεί η πιθανή επίδραση της υπαλμύρινσης στις αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI) στους αλλουβιακούς υδροφορείς καθώς δείγματα με υψηλή αγωγιμότητα εμφανίζουν και υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

8.2 Προτάσεις

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω συμπεράσματα της παρούσας έρευνας, η προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού της γεωγενούς προέλευσης του Cr(III) και της επίδρασης διαφόρων παραγόντων που οδηγούν στην οξειδωση του στο τοξικό Cr(VI) και οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις συμπεριλαμβανομένων της νιτρορύπανσης που αποτελεί ανθρωπογενή παράγοντα. Γι' αυτό το λόγο είναι αναγκαία η περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη συσχέτιση των ορυκτολογικών και υδρογεωχημικών συνθηκών και ανθρωπογενών πιέσεων έτσι ώστε να είναι δυνατή η εύρεση λύσεων σε περίπτωση όξυνσης του φαινομένου. Στο πλαίσιο αυτό προτείνονται οι παρακάτω ενέργειες οι οποίες θα ήταν καλό να πραγματοποιηθούν σε επόμενο στάδιο:

- Υπολογισμός των δεικτών κορεσμού των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών καθώς και των δευτερογενών ανθρακικών ορυκτών και υδροξειδίων του μαγνησίου.
- Υπολογισμός των χρόνων παραμονής των υδάτων εντός των αλλουβιακών υδροφόρων οριζόντων του Λουτρακίου και του Σχίνου με σταθερά ισότοπα O, H.
- Περαιτέρω έρευνα σχετικά με την επίδραση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και της υπαλμύρινσης στην εμφάνιση του Cr(VI) που συνδέεται άμεσα με ανθρωπογενείς δραστηριότητες (γεωργικές δραστηριότητες, διαχείριση βιολογικών αποβλήτων, υπεράντληση γεωτρήσεων κτλ.).
- Ένταξη δεδομένων της παρούσας μελέτης καθώς και προηγούμενων στο σχέδιο διαχείρισης των υδάτων της ευρύτερης περιοχής.
- Συνέχιση της παρακολούθησης της ποιότητας των υπόγειων υδάτων του Λουτρακίου που αποτελούν ζώνη πόσιμου ύδατος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΩΝ

Δείγμα	pH	Ec(ms/cm)	TDS(g/L)	HCO ₃ (mg/L)	CaCO ₃ (mg/l)	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	Na(mg/L)	K(mg/L)	Cl(mg/L)	SO4(mg/L)	Si(mg/L)	NO ₃ (mg/L)
GS1	8,4	0,46	0,46	724,68	594	5,75	159	12	0,9	43,12	7,40	7,88	4,80
GS2	7,66	1,12	0,56	1024,8	840	20,18	171	22	2,4	46,53	8,21	29,23	0,63
GS3	8,5	1,07	0,54	758,84	622	4,25	177	15	0,8	58,17	14,99	8,44	0,35
GS4	8,8	1,16	0,58	875,96	718	2,33	210	20	0,9	57,47	15,22	2,86	0,47
GS5	7,18	0,61	0,3	312,32	256	107,64	10	15	2,2	51,13	14,10	5,43	2,65
LB1	8,02	0,67	0,33	423,34	347	3,99	94	13	2	31,31	6,41	10,03	1,40
LB10	8,2	0,68	0,338	409,92	336	6,80	91	14	1	46,97	6,96	7,97	4,31
LB11	8,13	0,66	0,33	417,24	342	8,29	101	13	0,9	40,73	6,28	8,01	2,57
LB12	8,29	0,68	0,341	453,84	372	2,36	100	14	0,9	38,52	6,10	6,58	3,53
LB13	8,29	0,66	0,328	436,76	358	1,83	93	15	1	37,98	5,98	6,74	4,40
LB14	8,18	0,68	0,342	461,16	378	5,27	96	14	0,9	33,16	5,25	8,81	2,31
LB15	7,78	0,72	0,358	322,08	264	33,70	47	62	2	44,05	22,52	11,02	0,53
LB2	7,94	0,57	0,3	387,96	318	4,82	91	14	1,7	35,69	6,48	6,85	3,70
LB3	8,05	0,61	0,3	434,32	356	8,29	93	15	1,3	51,66	18,26	8,24	3,45
LB4	8	0,60	0,29	312,32	256	23,34	57	29	1,9	56,79	14,23	12,39	1,23
LB5	7,84	1,30	0,65	485,56	398	23,78	118	97	2,9	81,80	23,13	12,92	42,88
LB6	8,28	0,69	0,346	307,44	252	7,83	85	18	1,1	78,65	59,31	9,91	15,67
LB7	8,2	0,68	0,338	409,92	336	4,66	122	18	1	50,91	5,39	8,72	17,61
LB8	8,31	0,66	0,331	429,44	352	6,54	91	15	1	52,69	6,51	8,60	4,88
LB9	8,15	0,54	0,27	341,6	280	14,35	59	18	1,3	46,48	6,01	11,54	5,22
SB1	7,3	2,64	1,33	844,24	692	53,76	245	480	1,8	-	-	11,10	207,48
SB2	7,75	3,81	1,97	631,96	518	94,40	266	200	2,9	-	-	17,26	52,19
SB3	7,54	1,44	0,72	675,88	554	31,66	165	81	1	121,84	20,34	25,12	62,54
SBF	8,92	0,64	0,32	495,32	406	2,22	107	19	0,9	50,56	52,90	1,27	1,64
SS1	9	0,70	0,35	664,9	545	1,87	103	24	1,1	62,19	77,86	1,80	0,71

SS2	8,98	0,66	0,33	495,32	406	2,13	106	19	1	56,96	28,50	1,19	1,43
SSW	8,31	1,08	0,54	824,72	676	35,84	145	27	1,5	114,46	40,29	12,88	1,52
SW1	8,79	0,85	0,42	780,8	640	19,50	126	17	0,9	53,84	18,15	5,47	0,96
SW10	8,44	0,73	0,37	522,16	428	31,96	114	15	0,5	56,22	12,69	7,48	2,49
SW11	8,85	0,87	0,43	636,84	522	14,84	140	18	0,9	44,80	11,10	5,50	0,80
SW2	8,86	1,02	0,51	866,2	710	3,57	176	20	0,8	47,89	13,47	3,31	1,40
SW3	8,75	0,81	0,4	677,1	555	18,34	126	18	1,3	44,66	11,33	6,60	0,73
SW4	8,69	0,99	0,49	860,1	705	4,06	172	22	4,1	78,36	15,70	3,71	20,66
SW5	8,32	0,85	0,42	616,1	505	17,32	117	17	1,6	44,64	11,17	7,11	0,86
SW6	8,62	0,82	0,4	610	500	19,22	118	16	1	40,64	10,22	6,55	0,71
SW7	8,34	0,80	0,4	600,24	492	20,50	115	17	1,1	43,69	11,57	6,47	1,03
SW8	8,29	0,74	0,37	488	400	69,74	62	18	0,6	53,37	14,60	11,21	3,82
SW9	8,56	0,78	0,39	605,12	496	3,43	137	12	0,6	30,19	7,70	3,66	1,12

Δείγμα	NH4(mg/L)	NO2(mg/L)	Cr_tot(μg/L)	Cr(VI)(μg/L)	Ni(μg/L)	Mn(μg/L)	Fe(mg/L)	Cu(μg/L)	V(μg/L)	Co(μg/L)	As(μg/L)	Pb(μg/L)
GS1	<0,5	<0,01	16,08	14,30	1,58	-	0,12	0,25	0,38	0,06	0,07	-
GS2	<0,5	<0,01	10,66	9,91	3,11	0,58	0,36	0,26	0,53	0,05	0,10	1,22
GS3	<0,5	<0,01	10,26	9,33	2,00	0,19	0,24	0,17	0,28	0,02	0,05	0,95
GS4	<0,5	<0,01	1,45	1,72	0,80	0,22	0,10	0,19	0,06	0,03	0,05	1,02
GS5	<0,5	<0,01	2,18	1,89	1,37	0,82	0,07	0,48	0,30	0,06	0,12	3,63
LB1	<0,5	<0,01	17,59	17,40	0,50	0,40	0,25	3,36	0,67	0,01	0,25	12,49
LB10	<0,5	<0,01	4,86	6,67	1,21	1,09	0,16	4,60	0,46	0,01	0,20	1,86
LB11	<0,5	<0,01	15,88	19,17	0,41	0,51	0,20	1,60	0,65	0,01	0,31	0,96
LB12	<0,5	<0,01	17,35	19,56	0,37	0,32	0,11	0,51	0,62	0,01	0,15	1,21
LB13	<0,5	<0,01	14,62	16,00	0,48	0,42	0,12	2,61	0,36	0,01	0,07	0,82

LB14	<0,5	<0,01	20,94	21,94	0,54	0,35	0,04	0,70	0,65	0,02	0,10	0,23
LB15	<0,5	<0,01	3,07	1,89	0,16	0,51	0,04	0,86	1,32	0,01	11,37	1,25
LB2	<0,5	<0,01	15,68	14,70	0,19	-	0,00	0,13	0,56	0,01	0,24	0,76
LB3	<0,5	<0,01	8,74	7,42	3,09	1,56	0,14	3,05	3,42	0,02	4,59	9,22
LB4	<0,5	<0,01	43,71	52,78	0,23	0,63	0,00	0,35	4,18	0,01	4,19	1,16
LB5	<0,5	<0,01	63,17	74,31	1,66	2,76	0,29	0,76	1,00	0,05	0,65	0,36
LB6	<0,5	<0,01	15,38	17,06	0,68	3,08	0,13	0,96	0,15	0,02	0,19	4,27
LB7	<0,5	<0,01	13,49	18,72	0,49	0,76	0,16	0,49	0,29	0,01	0,09	-
LB8	<0,5	<0,01	16,32	16,89	0,61	1,01	0,06	2,88	0,43	0,01	0,26	2,43
LB9	<0,5	<0,01	32,31	37,94	0,12	0,65	0,02	0,59	0,62	0,00	0,45	1,47
SB1	<0,5	0,04	49,78	38,62	-	0,62	0,23	0,09	-	-	-	-
SB2	<0,5	<0,01	60,00	37,14	-	17,28	0,17	0,04	-	-	-	-
SB3	<0,5	<0,01	152,97	120,14	-	0,00	0,08	0,05	-	-	-	-
SBF	<0,5	<0,01	2,25	1,38	1,07	7,26	0,05	1,89	0,09	0,27	0,02	1,30
SS1	<0,5	<0,01	1,34	0,71	0,31	0,63	0,12	2,65	3,47	0,01	0,26	0,75
SS2	<0,5	<0,01	2,22	1,86	0,79	0,41	0,10	0,60	0,06	0,02	0,02	1,03
SSW	<0,5	<0,01	3,39	3,50	13,92	0,24	0,07	0,16	1,28	0,05	1,39	0,23
SW1	<0,5	<0,01	2,99	1,95	2,51	1,04	0,20	0,61	0,19	0,05	0,05	0,60
SW10	<0,5	<0,01	1,71	1,33	3,75	0,25	0,02	0,10	0,17	0,03	0,07	0,15
SW11	<0,5	<0,01	2,63	2,48	2,50	0,57	0,22	0,32	0,16	0,06	0,06	1,80
SW2	<0,5	<0,01	2,97	2,24	1,43	0,58	0,20	0,32	0,11	0,04	0,07	0,51
SW3	<0,5	<0,01	2,61	2,14	2,36	0,42	0,20	0,19	0,15	0,04	0,04	0,20
SW4	<0,5	<0,01	1,76	0,90	2,28	0,26	0,15	0,16	0,04	0,04	0,05	0,06
SW5	<0,5	<0,01	2,34	1,95	2,66	0,29	0,06	0,18	0,12	0,03	0,07	0,20
SW6	<0,5	<0,01	2,39	3,90	2,95	0,32	0,22	0,05	0,16	0,03	0,02	0,12
SW7	<0,5	<0,01	2,26	1,43	2,62	0,33	0,12	0,15	0,13	0,03	0,07	1,15

SW8	<0,5	<0,01	1,81	1,24	6,48	0,22	0,13	0,52	0,22	0,03	0,11	1,74
SW9	<0,5	<0,01	1,18	0,29	1,40	0,20	0,22	0,26	0,08	0,03	0,06	1,86

Δείγμα	pH	EC(ms/cm)	TDS(g/L)	HCO3(mg/L)	CaCO3(mg/l)	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	Na(mg/L)	K(mg/L)	Cl(mg/L)	SO4(mg/L)	Si(mg/L)
LB1	8,05	0,65	0,32	456,28	374	3,53	66	2,8	1	36,00	6,92	11,07
LB10	8,13	0,64	0,32	400,16	328	6,81	67	15,5	0,8	42,90	6,88	8,01
LB11	8	0,64	0,32	387,96	318	8,67	62	15	0,8	39,04	6,97	7,67
LB12	8,29	0,63	0,32	419,68	344	2,45	70	15	0,9	37,47	6,88	6,26
LB13	8,18	0,65	0,32	414,8	340	1,99	75	15	0,8	40,45	6,48	6,85
LB14	8,14	0,69	0,35	329,4	270	3,06	70	16	0,8	41,53	7,09	7,30
LB2	8,17	0,64	0,32	378,2	310	4,51	64	16	0,8	41,51	6,27	6,66
LB4	7,93	0,59	0,29	329,4	270	23,52	41	29,5	1,2	69,24	17,93	15,00
LB6	8,17	0,64	0,32	378,2	310	7,91	56	21,5	2,1	72,33	7,43	10,62
LB7	8,17	0,65	0,34	375,76	308	5,31	64	19	1,2	55,89	6,54	8,36
LB8	8,23	0,61	0,3	383,08	314	6,47	64	16	0,9	46,09	6,93	8,15
LB9	8,07	0,51	0,25	292,8	240	14,72	45	18,5	1,7	44,26	10,06	12,93
SB2	7,31	2,53	1,27	817,4	670	79,68	197	160	1,5	-	-	13,10
SB3	7,58	1,46	0,73	692,96	568	40,12	114	80	1,3	-	-	29,79
SS1	9,03	0,69	0,34	448,96	368	1,75	79	21	0,8	48,41	6,04	0,78

Δείγμα	NO ₃ (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	Cr_tot(μg/L)	Cr(VI)(μg/L)	Ni(μg/L)	Mn(μg/L)	Fe(μg/L)	Cu(μg/L)	V(μg/L)	Co(μg/L)	As(μg/L)	Pb(μg/L)
LB1	4,08	<0,5	<0,01	16,63	21,33	1,43	0,20	129	1,10	0,65	0,01	0,21	0,22
LB10	3,57	<0,5	<0,01	15,50	19,22	0,99	0,11	295	1,17	0,60	0,01	0,24	1,25
LB11	2,00	<0,5	<0,01	14,97	18,11	0,28	0,18	283	0,30	0,60	0,00	0,28	0,15

LB12	3,19	<0,5	<0,01	15,35	20,89	0,45	0,07	20	0,42	0,61	0,01	0,11	0,28
LB13	2,92	<0,5	<0,01	14,07	17,28	0,69	0,26	126	4,71	0,38	0,01	0,10	1,24
LB14	2,33	<0,5	<0,01	16,84	22,72	0,53	0,12	83	1,33	0,44	0,00	0,04	0,74
LB2	4,83	<0,5	<0,01	14,50	16,83	0,31	0,10	172	0,55	0,51	0,00	0,16	1,40
LB4	1,21	<0,5	<0,01	45,47	55,78	0,80	0,10	47	0,63	4,43	0,00	4,12	1,00
LB6	19,34	<0,5	<0,01	13,89	19,00	0,64	0,16	173	1,27	0,24	0,00	0,16	0,24
LB7	16,27	<0,5	<0,01	13,65	19,56	0,74	0,24	177	1,37	0,26	0,01	0,07	5,49
LB8	4,47	<0,5	<0,01	14,47	18,22	0,50	0,08	213	0,20	0,43	0,00	0,23	0,06
LB9	0,68	<0,5	<0,01	30,41	39,50	0,21	0,08	236	0,78	0,54	0,00	0,41	0,94
SB2	147,77	<0,5	0,04	24,16	30,61	-	15,63	394	0,04	-	-	-	-
SB3	73,94	<0,5	<0,01	129,96	132,33	-	0	214	0,02	-	-	-	-
SS1	1,23	<0,5	<0,01	1,99	1,88	0,76	0,07	395	0,07	0,07	0,01	0,01	0,14

Δείγμα	MgO%	SiO2%	CaO%	K2O%	TiO2%	V2O5%
BD2	37,7	35,43	1,36	0	0,02	0,01
EL8	1,92	27,1	26,45	1,76	0,44	0,02
PA1	37,12	34,96	0,2	0	0	0,01
PA2	37,15	37,58	1,43	0	0,01	0,01
PA3	38,24	38,34	0,35	0	0	0,01
PA4	30,14	39,32	0,97	0,15	0,06	0,01
PL1S1	36,25	35,8	2,49	0	0,01	0,01
PL1S2	31,29	32,73	5,23	0,05	0,04	0,01
RG9	43,39	39,77	1,15	0	0,01	0,01
YS1	47,8	0,66	0,05	0	0	0

Δείγμα	Cr2O3%	MnO%	Fe2O3%	CoO%	NiO%	ZrO2%	Ce%	Na2O%
BD2	0,26	0,12	8,97	0,02	0,26	0,7	0,01	0,05
EL8	0,05	0,08	4,55	0,01	0,03	0,81	0,01	0,51
PA1	0,35	0,12	8,53	0,02	0,28	0,66	0,01	0,05
PA2	0,22	0,12	7,89	0,02	0,24	0,67	0,01	0,05
PA3	0,27	0,11	8,26	0,02	0,26	0,64	0,01	0,05
PA4	0,37	0,13	9,93	0,02	0,27	0,68	0,01	0,05
PL1S1	0,22	0,1	8,11	0,02	0,22	0,68	0,01	0,05
PL1S2	0,5	0,11	8,26	0,02	0,24	0,7	0,01	0,05
RG9	0,4	0,13	9,65	0,03	0,3	0,74	0,01	0,05
YS1	0,01	0	0,17	0	0,01	0,35	0,01	0,19

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. <http://water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html>
2. International Decade for Action "WATER FOR LIFE" 2005-2015, United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA) <http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml> .
3. Jacobs, J. A., & Testa, S. M., Overview of chromium (VI) in the environment: background and history., *Chromium (VI) handbook*, 2005, pp.1-21.
4. <http://scienceviews.com/geology/chromium.html>
5. www.webelements.com/chromium/
6. www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
7. Fawcett, Eric. "Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium". *Reviews of Modern Physics*, 60, 1988, p.209.
8. Izbicki, J.A., Ball, J.W., Bullen, T.D., Sutley, S.J., Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Appl. Geochem.* Vol. 23 no 5, 2008, pp.1325–1352.
9. Weinreich, R., Probst, H. J., & Qaim, S. M., Production of chromium-48 for applications in life sciences. *The International journal of applied radiation and isotopes*, vol.31, no 4, 1980, pp. 223-232.
10. Emsley, John, Nature's Building Blocks: an AeZ Guide to the Elements. Oxford University Press, Oxford, England, UK, 2001, pp. 495-498.
11. Nriagu, J. O., & Nieboer, E., *Chromium in the natural and human environments*, vol. 20. 1988.
12. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
13. Coleman, R. N.. Chromium toxicity: effects on microorganisms with special reference to the soil matrix. *Chromium in natural and human environments*, 1988, pp 335-350.
14. Richard, F. C., & Bourg, A. C., Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, vol. 25, no 7, 1991, pp 807-816.
15. Ritchie, G. S. P., & Sposito, G., Speciation in soils. *Chemical Speciation in the Environment, Second Edition*, 1995, pp 237-264.
16. James, B. R. ,Peer reviewed: the challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no 6, 1996, pp 248-251.
17. Seigneur, C., & Constantinou, E., Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. *Environmental science & technology*, vol. 29, no 1, 1995, pp 222-231.
18. Nriagu, J. O., Production and uses of chromium. *Chromium in the natural and human environments*. Wiley, New York, 1988, pp 81-104.
19. Handa, B. K. ,Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India. *Advances in environmental science and technology*, vol. 20, 1988, pp 189-214.

20. Kaczynski, S. E., & Kieber, R. J. ,Aqueous trivalent chromium photoproduction in natural waters. *Environmental science & technology*,vol. 27, no 8 , 1993,pp 1572-1576.
21. Beaubien, S., Nriagu, J., Blowes, D., & Lawson, G. ,Chromium speciation and distribution in the Great Lakes. *Environmental science & technology*,vol. 28, no 4, 1994, pp 730-736.
22. Dermatas, D., Mpouras, T., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatseris, C., Linardos, N.& Sakellariou, L.,Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer. *Journal of hazardous materials*, vol.281, 2015,pp 35-46.
23. Rai, D., Eary, L. E., & Zachara, J. M.,Environmental chemistry of chromium.*Science of the Total Environment*, vol. 86, no 1-2, 1989, pp.15-23.
24. Patterson, R. R., Fendorf, S., & Fendorf, M..Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science & Technology*,vol.31, no 7,1997,pp. 2039-2044.
25. Sedlak, D. L., & Chan, P. G. ,Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,vol.61, no 11, 1997,pp. 2185-2192.
26. Boyko, S. L., & Goodgame, D. M.,The interaction of soil fulvic acid and chromium (VI) produces relatively long-lived, water soluble chromium (V) species. *Inorganica chimica acta*, vol. 123,no 4, 1986, pp. 189-191.
27. Wang, Y. T., & Xiao, C., Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Water Research*,vol. 29, no 11, 1995 ,pp. 2467-2474.
28. Schroeder, D. C., & Lee, G. F., Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution*,vol. 4, no 3-4,1975,pp. 355-365.
29. Kazakis, N., Kantiranis, N., Voudouris, K. S., Mitrakas, M., Kaprara, E., & Pavlou, A.,Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater. *Science of the Total Environment*,vol.514, 2015 ,pp.224-238.
30. Amacher, M. C., & Baker, D. E. ,*Redox reactions involving chromium, plutonium, and manganese in soils* (No. DOE/DP/04515-1). Pennsylvania State Univ., University Park (USA) .,1979.
31. Fendorf, S. E., & Zasoski, R. J.,Chromium (III) oxidation by. delta.-manganese oxide (MnO₂). 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*,vol. 26 no 1, 1992 ,pp.79-85.
32. Fantoni, D., Brozzo, G., Canepa, M., Cipolli, F., Marini, L., Ottonello, G., & Zuccolini, M. ,Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*,vol. 42, no 8, 2002,pp. 871-882.
33. Megremi, I., Vasilatos, C., Atsarou, A., Theodoratou, C., Economou-Eliopoulos, M., & Mitsis, I.,Geochemical evidences for the sources of the Cr (VI) contamination in groundwater in central Euboea and Assopos-Thiva basins, Greece: natural versus anthropogenic origin. *European Water*,vol.41, 2013. pp. 23-34.
34. Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. ,Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*,vol.104, no 16, 2007,pp.6544-6549.
35. Margiotta, S., Mongelli, G., Summa, V., Paternoster, M., & Fiore, S..Trace element distribution and Cr (VI) speciation in Ca-HCO₃ and Mg-HCO₃ spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy.*Journal of Geochemical Exploration*,vol. 115, 2012,pp. 1-12.

36. Langone, A., Baneschi, I., Boschi, C., Dini, A., Guidi, M., & Cavallo, A.. Serpentine-water interaction and chromium (VI) release in spring waters: examples from Tuscan ophiolites. *Ofioliti*, vol.38, no 1, 2013, pp. 41-57.
37. Calder, L. M..Chromium contamination of groundwater. *Advances in environmental science and technology*, vol. 20, 1988 ,pp.215-229.
38. Izbicki, J. A., Wright, M. T., Seymour, W. A., McCleskey, R. B., Fram, M. S., Belitz, K., & Esser, B. K. , Cr (VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California. *Applied Geochemistry*, vol.63, 2015,pp. 203-217.
39. Papadopoulos, K., & Lappas, I. *Groundwater quality degradation due to Cr6+ presence in Schinos area, prefecture of Corinth, central Greece.*,10th International Hydrogeological Congress of Greece ,Thessaloniki,2014,pp.605-614.
40. Βασιλείου, Ε., *Διερεύνηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των μορφών τρισθενούς κι εξασθενούς χρωμίου, στα υπόγεια νερά των οφιολιθικών μαζών και των χαλαρών μαζών Κεντρικής Εύβοιας*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών., 2013.
41. Saha, R., Nandi, R., & Saha, B., Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, vol.64, no 10, 2011, pp.1782-1806.
42. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/mcschrom.pdf>
43. Testa, S. M., Guertin, J., Jacobs, J. A., & Avakian, C. P., *Sources of chromium contamination in soil and groundwater* CRC Press: Boca Raton, FL., 2004, pp. 143-164.
44. Kaprara, E., Kazakis, N., Simeonidis, K., Coles, S., Zouboulis, A. I., Samaras, P., & Mitrakas, M., *Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background.* *Journal of hazardous materials*, vol. 281, 2015, pp.2-11.
45. Τέπτας Κ., *Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού.* Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
46. Stasinou, S., & Zabetakis, I., The uptake of nickel and chromium from irrigation water by potatoes, carrots and onions. *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 91, 2013, pp.122-128.
47. Kirkillis, C. G., Pasiadis, I. N., Miniadis-Meimaroglou, S., Thomaidis, N. S., & Zabetakis, I., Concentration levels of trace elements in carrots, onions, and potatoes cultivated in Asopos region, central Greece. *Analytical Letters*, vol.45, no 5-6, 2012, pp.551-562.
48. Toxicological profile for chromium, U.S. Department of health and human , Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2012.
49. Reynolds, M., Stoddard, L., Bespalov, I., & Zhitkovich, A. , Ascorbate acts as a highly potent inducer of chromate mutagenesis and clastogenesis: linkage to DNA breaks in G2 phase by mismatch repair. *Nucleic acids research*, vol.35, no 2 2007, pp. 465-476.).
50. Beaumont, J. J., Sedman, R. M., Reynolds, S. D., Sherman, C. D., Li, L. H., Howd, R. A. & Alexeeff, G. V. , Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water. *Epidemiology*, vol.19, no 1, 2008, pp.12-23.

51. Linos, A., Petralias, A., Christophi, C. A., Christoforidou, E., Kouroutou, P., Stoltidis, M. & Karagas, M. R., Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece-An ecological study. *Environ Health*, vol. 10, no 1, 2011, p.50.
52. Stout, M. D., Herbert, R. A., Kissling, G. E., Collins, B. J., Travlos, G. S., Witt, K. L., & Hooth, M. J., Hexavalent chromium is carcinogenic to F344/N rats and B6C3F1 mice after chronic oral exposure. *Environmental health perspectives*, vol. 117, no 5, 2009, p.716.
53. De Flora, S., D'Agostini, F., Balansky, R., Micale, R., Baluce, B., & Izzotti, A., Lack of genotoxic effects in hematopoietic and gastrointestinal cells of mice receiving chromium (VI) with the drinking water. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, vol. 659, no 1, 2008, pp. 60-67.
54. Moretti, I., Sakellariou, D., Lykousis, V., & Micarelli, L., The Gulf of Corinth: an active half graben?. *Journal of Geodynamics*, vol. 36, no 1, 2003, pp. 323-340.
55. D'Alessandro, W., Brusca, L., Kyriakopoulos, K., Martelli, M., Michas, G., Papadakis, G., & Salerno, F., Diffuse hydrothermal methane output and evidence of methanotrophic activity within the soils at Sousaki (Greece). *Geofluids*, vol. 11, no 1, 2011, pp. 97-107.
56. Δημητρόπουλος, Δ., Υδρογεωλογική Έρευνα για τον Καθορισμό των Ζωνών Προστασίας των Υδροφόρων Οριζόντων Λουτρακίου, Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, ΙΓΜΕ, 1989.
57. Κούνης, Γ. & Βιτωρίου-Γεωργούλη Α, Επί του υδρολογικού ισοζυγίου του μεταλλικού υδροφορέα Λουτρακίου, ΙΓΜΕ, 2003.
58. Maroukian, H., Gaki-Papanastassiou, K., Karymbalis, E., Vouvalidis, K., Pavlopoulos, K., Papanastassiou, D., & Albanakis, K., Morphotectonic control on drainage network evolution in the Perachora Peninsula, Greece. *Geomorphology*, vol. 102, no 1, 2008, pp. 81-92.
59. Καρυμπάλης, Ε., & Παπασπυριδάκου, Ε., Γεωμορφολογικές παρατηρήσεις στην παράκτια ζώνη μεταξύ Σχίνου και Ψάθας (Ανατολικός Κορινθιακός Κόλπος) = Geomorphological observations along the coastal zone between Schinos and Psatha (Eastern Gulf of Corinth). *Πανελλήνια (Διεθνή) Γεωγραφικά Συνέδρια, Συλλογή Πρακτικών*, vol. 1, 2010, pp. 89-98.
60. Bornovas, J. I., Eleutheriou, A., Gaitanakis, P., Map of IGME Kaparellion, 1970-1980
61. Bornovas, J., Lalechos, N. & Filippakis N., Map of IGME Korinthos, 1969.
62. Collier, R. E., Pantosti, D., D'addezio, G., De Martini, P. M., Masana, E., & Sakellariou, D., Paleoseismicity of the 1981 Corinth earthquake fault: Seismic contribution to extensional strain in central Greece and implications for seismic hazard. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 103(B12), 1998, pp. 30001-30019.
63. Βέκιος Π. & Ευθιόμποπουλος Θ., Έκθεση διαχρονικής παρακολούθησης των ποσοτικών και ποιοτικών παραμέτρων της μεταλλικής υδροφορίας Λουτρακίου (υδρολογικό έτος 2008-2009). Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Διεύθυνση Γεωθερμίας και Θερμομεταλλικών Υδάτων, Ι.Γ.Μ.Ε., 2008.
64. Ελευθεριάδης, Γ. & Κορωνάιος, Α., Σημειώσεις Πετρολογίας Πυριγενών Πετρωμάτων, Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2004.
http://www.geo.auth.gr/317/biblio/kefalaio_9.pdf

65. Frost, B. R., & Beard, J. S., On silica activity and serpentinization. *Journal of Petrology*, vol. 48, no 7, 2007, pp.1351-1368.
66. https://www.uwgb.edu/dutchs/Petrology/classification_of_igneous_rocks.htm
67. Brand, N. W., Butt, C. R. M., & Elias, M., Nickel laterites: classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, vol. 17, 1998, pp. 81-88.
68. Βακόνδιος, Ι., *Μελέτη της Μεταλλοφορίας χρωμίτη της συνδεδεμένης με οφιολίθους τύπου Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου. Οι χρωμίτες της Τήνου και των Γερανίων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1997.*
69. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fma/files/XRF-XRD.pdf>
70. Κουή Μ. & Λυμπεροπούλου Θ., Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών-χ, ΕΜΠ. www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc
71. Palandri, J. L., & Reed, M. H., Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, no 5, 2004, 1115-1133.
72. Burkhard, D. J., Accessory chromium spinels: their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no 6, 1993, pp. 1297-1306.
73. Lilli, M. A., Moraetis, D., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., & Kalogerakis, N. Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. *Journal of hazardous materials*, vol. 281, 2015, pp. 12-19.
75. Hiscock, K., "Hydrogeology – Principles and Practice", Blackwell Publishing, UK, 2005, pp. 389.
76. Gibbs, R. J., Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170(3962), 1970, pp. 1088-1090.
77. Eby, G. N. *Principles of environmental geochemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 2004
78. A. Zaffiro and M. Zimmerman (Shaw Environmental, Inc.) S. Wendelken, G. Smith and D. Munch Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-visible spectroscopic detection. (U.S. EPA, Office of Ground Water and Drinking Water) , Version 1.0 , November 2011.
79. EN ISO 18412: , Water quality. Determination of chromium (VI). Photometric method for weakly contaminated water, 2006.
80. Μπουρα, Ν., *Διερεύνηση της επιβάρυνσης του ποταμού Πηνειού από θρεπτικά συστατικά*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας Αθήνας, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος, 2015.
81. Appelo, C.A.J. & Postma, D., *Geochemistry, groundwater and pollution*", Second Edition, Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands, 2007:
82. Crowther, J. & Pitty, A.F., Water temperature variability as an indicator of shallow depth groundwater behavior in limestone areas in West Malaysia", *Journal of Hydrology*, vol. 57, 1982, pp. 137-146.

83. Horvatincic, N., Kapelj, S., Sironić, A., Krajcar-Bronić, I., Kapelj, J. & Marković, T., *Investigation of water resources and water protection in the karst area of Croatia using isotopic and geochemical analyses*, Proceedings of Symposium "Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management (IHS—2007)", vol.1, 1982, pp. 295-304, IAEA, Vienna.
84. Οδηγία του συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1980 περί της ποιότητας του πόσιμου νερού - (80/778/ΕΟΚ), 1980.
85. Σούλιος Γ., "Γενική Υδρογεωλογία", Τέταρτος τόμος, Ποιότητα υπογείου νερού-Ρύπανση, μόλυνση υπογείου νερού, Θεσσαλονίκη, 2006.
86. Βουδούρης Κ., *Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος. Υπόγεια Νερά και περιβάλλον*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
87. Ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα νερά 2000/60/ΕΚ, <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=F1AF2ARLHmo%3d&tabid=248&language=el-GR>
88. Καλλέργης Γ., "Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία". 3 Τόμοι. Δεύτερη Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου, Αθήνα, 2000.
89. Freeze, R.A. & Cherry, J.A., "Groundwater", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1979.
90. Hem, J.D., "Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water", USGS, Reprinted from the 1970 edition, University Press of the Pacific, Hawaii, 1970, 2005.
91. Hess, J. W., & White, W. B., Groundwater geochemistry of the carbonate karst aquifer, southcentral Kentucky, USA. *Applied geochemistry*, vol.8, no2, 1993, pp.189-204,.
92. Jacobson, R. L., & Langmuir, D.. The chemical history of some spring waters in carbonate rocks. *Ground Water*, vol.8, no 3, 1970, pp.5-9.
93. Liu, Z. et al., "Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects", *Journal of Hydrology*, vol.337, 2007, pp. 207-223.
94. Dotsika, E., Poutoukis, D., & Raco, B.. Fluid geochemistry of the Methana Peninsula and Loutraki geothermal area, Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, vol.104, no 3, 2010, pp. 97-104.
95. Matthes, G.. *The properties of ground-water* (No. 551.49 M38) 1982.
96. Davis, S. N., & Dewiest, R. J. M.. Hydrogeology, reprint edn, 1991.
97. Kresic, N., Groundwater chemistry, Hydrogeology and groundwater modeling, 2007.
98. Moraetis, D., Nikolaidis, N. P., Karatzas, G. P., Dokou, Z., Kalogerakis, N., Winkel, L. H. E., & Palaiogianni-Bellou, A., Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. *Applied geochemistry*, vol.27, no 6, 2012, pp.1170-1178.
99. Hounslow, A. , *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC press, 1995.
100. Χαμπίδη, Π., Φυσικές και ανθρωπογενείς επιπτώσεις στην ποιότητα των νερών και εδαφών της Ανατολικής Αττικής, Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2012.
101. <https://www.wou.edu/las/phyci/ch412/pourbaix.htm>

102. https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Redox_Stability_and_Redox_Reactions
103. World Health Organization, "Arsenic in Drinking –Water", Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*, 2011.
104. Λέκκας, Σ.Π. & Αλεξόπουλος, Α.: "Μαθήματα Υδρογεωλογίας", Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Αθήνα, 1984.
105. Bertolo, R., Bourotte, C., Marcolan, L., Oliveira, S., & Hirata, R., Anomalous content of chromium in a Cretaceous sandstone aquifer of the Bauru Basin, state of São Paulo, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, vol.31, no 1, pp. 69-80, 2011.
106. Bardanis, M. E., & Kavvas, M. J., Prediction of the limiting void ratio of clayey soils after drying. *Geotechnical special publication*, vol.147, no 1, 2006, p.1085.
107. Maksimovic, Z., & Brindley, G. W., Hydrothermal alteration of a serpentinite near Takovo, Yugoslavia, to chromium-bearing illite/smectite, kaolinite, tosudite, and halloysite. *Clays and Clay Minerals*, vol.28, no 4, 1980, pp. 295-302.
108. Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., & Resch, C. T., Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Science Society of America Journal*, vol.53, no 2, 1989, pp. 418-428.
109. Ποιοτικά Πρότυπα κι ανώτερες αποδεκτές τιμές για τους ρύπους των υπόγειων υδάτων και δείκτες ρύπανσης, Παράρτημα Ι , ΚΥΑ 39626/2208/Ε130/2009.
110. Mitsis I., Godelitsas A.*, Gottlicher J., Steininger R., Gamaletsos P., Perraki M. and Stamatakis M..Chromium-bearing clays from Crommyonia volcanic area, ,International Clay Conference,Catellaneta Marina(TA),Italy, 2009,June 14-20,
111. Σταματάκης, Μ. Γ., & Μήτσος, Ι. The occurrences of Mg-Hydroxycarbonates in Serpentinites of the western section of the South Aegean volcanic arc (West Attica peninsula-Northeastern Argolis peninsula), Greece. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, vol. 47, no 1, 2009, pp. 427-437.
112. Boschi, C., Dini, A., Dallai, L., Ruggieri, G., & Gianelli, G. (2009). Enhanced CO₂-mineral sequestration by cyclic hydraulic fracturing and Si-rich fluid infiltration into serpentinites at Malenrata (Tuscany, Italy). *Chemical Geology*, vol. 265, no 1, pp. 209-226.
113. Maher, K. et al. ,GCEP Final Report: Reactivity of CO₂ in the Subsurface, 2014.
114. Morrison, J. M., Goldhaber, M. B., Mills, C. T., Breit, G. N., Hooper, R. L., Holloway, J. M., ...& Ranville, J. F. Weathering and transport of chromium and nickel from serpentinite in the Coast Range ophiolite to the Sacramento Valley, California, USA. *Applied Geochemistry*, vol.61, 2015, pp. 72-86.
115. Voutsis, N., Kelepertzis, E., Tziritis, E., & Kelepertzis, A. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 159, 2015, pp.79-92.
116. Calcium and Magnesium in Drinking-water, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2009, ISBN 978 92 4 156355 0.

