



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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΓΕΝΗΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΤΟΥ
ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΛΟΥΤΡΑΚΙΟΥ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΤΟΓΙΑΣ

1114201100090

Επιβλέπουσα
Αριάδνη Αργυράκη
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ
2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε 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 υπόγεια ύδατα μεταλλικού υδροφόρου ορίζοντα του Λουτρακίου.

Αρχικά συγκεντρώθηκαν βιβλιογραφικά στοιχεία σχετικά με τα χαρακτηριστικά του χρωμίου, τις πηγές προέλευσής του, τους αποδέκτες στον περιβάλλον και την επίδραση του στην ανθρώπινη υγεία. Για την κατανόηση ενός τέτοιου πολύπλοκου προβλήματος εμπλουτισμού του νερού σε Cr(VI) η περιοχή μελέτης χαρακτηρίστηκε ως προς την γεωμορφολογία, την γεωλογία, την υδρομετεωρολογία, την υδρογεωλογία και τα υδροχημικά χαρακτηριστικά. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία των υπόγειων υδάτων κατά την αρχή της υγρής περιόδου, τον Δεκέμβριο του 2015. Προσδιορίστηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και στη συνέχεια εφαρμόστηκε μια σειρά από αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κύριων ιόντων, του ολικού χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου.

Συμπερασματικά, από την επεξεργασία όλων των παραπάνω στοιχείων και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με παλαιότερη σχετική μελέτη, προέκυψε ότι ο αλλουβιακός υδροφόρος ορίζοντας του Λουτρακίου παρουσιάζει μέτριες έως υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), αλλά το ολικό χρώμιο δεν ξεπερνά τα όρια συγκέντρωσης που ορίζει ο νόμος δηλαδή τα 50 μg/L. Η προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα της περιοχής χαρακτηρίζεται από έναν συνδυασμό παραγόντων ο οποίος περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο την γεωγενή απελευθέρωση του τρισθενούς χρωμίου από τα υπερβασικά πετρώματα και τα προϊόντα αποσάθρωσης τους και σε ένα δεύτερο στάδιο την οξείδωση του σε Cr(VI), με πιθανό οξειδωτικό παράγοντα τα νιτρικά ιόντα. Επίσης η υφαλμύριση παίζει πιθανά ρόλο στην παρουσία του εξασθενούς χρωμίου. Παρόλα αυτά ως προς τον μηχανισμό της οξείδωσης χρειάζεται περαιτέρω έρευνα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υδρογεωχημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Λουτράκι, Υπόγεια Ύδατα, Εξασθενές Χρώμιο, Γεωγενής Ρύπανση

ABSTRACT

This thesis was conducted at the Laboratory of Economic Geology and Geochemistry in the Department of Geology and Geoenvironment of the National and Kapodistrian University of Athens. The main objective is to investigate all the factors that led to the enrichment of Cr(VI) in the groundwater of the study area of Loutraki. Initially, bibliographical information on the characteristics of chromium, its origin, and environmental fate as well as the effect on human health, was gathered. For the understanding of such complicated contamination case, every aspect of study area was examined like the geomorphology, geology, hydrometeorology, hydrogeology and hydrochemical characteristics.

The sampling of groundwater took place in the beginning of wet season (December 2015), and the physicochemical water characteristics were measured. Major ion concentrations and chromium's concentration were measured by applying various analytical techniques.

In conclusion, by processing all of the above data and comparing the results with a previous study, the alluvial aquifer of Loutraki has been found to have moderate to high concentration of Cr(VI), but total chromium does not exceed the concentration limits prescribed by law, which is 50 µg/L. The origin of Cr(VI) in groundwater is characterized by a combination of factors that includes the release of trivalent chromium from the ultramafic rocks and their weathering products, and secondly the oxidation of Cr(III), possibly by nitrate anions. Also sea water intrusion probably plays a role in the oxidation process of hexavalent chromium. Nevertheless, the factors which lead to oxidation of chromium in groundwater need further investigation.

SUBJECT AREA: Hydrogeochemistry

KEYWORDS: Loutraki, Groundwater, Hexavalent Chromium, Geogenic Contamination

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ένα σύνολο ανθρώπων, 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, για την πολύτιμη βοήθεια της και την συνεχή της στήριξη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Κωνσταντίνα Πυργάκη, για την προθυμία της να με βοηθήσει οποιαδήποτε στιγμή, και για το ότι το επιστημονικό της έργο αποτέλεσε πρότυπο για την παρούσα εργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το μέλος ΕΔΙΠ Στράτο Κελεπερτζή, του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας για την βοήθεια του στην πραγματοποίηση του εργαστηριακών δοκιμών. Τέλος ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της Δ.Ε.Υ.Α. Λουτρακίου, για την άμεση ανταπόκριση τους ώστε να πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία των υδάτων, και στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ, που μου επέτρεψαν να χρησιμοποιήσω τον εργαστηριακό τους εξοπλισμό, όταν χρειάστηκε.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	7
1.2 ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	8
1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ	9
1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ-ΜΟΛΥΝΣΗ.....	10
1.5 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΡΩΜΙΟ	13
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	13
2.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	13
2.3 ΠΗΓΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	14
2.4 ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	18
2.5 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	21
2.6 ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	22
2.7 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	29
2.8 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	35
3.1 ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	35
3.2 ΓΕΩΓΡΑΦΙΑ	35
3.3 ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ.....	36
3.4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ	37
3.5 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ- ΝΕΟΤΕΚΤΟΝΙΚΗ	39
3.6 ΥΔΡΟΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ	41
3.7 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ.....	43
3.8 ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ- ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΑΤΟΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ.....	46

3.9 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΓΕΡΑΝΕΙΩΝ	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	48
4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	48
4.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ-ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΗ ΜΕΛΕΤΗ	52
5.1 ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	52
5.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	53
5.3 ΦΥΣΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	53
5.4 ΑΝΙΟΝΤΑ ΚΑΙ ΚΑΤΙΟΝΤΑ	67
5.5 ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ- ΤΑΞΙΝΟΠΗΣΗ ΚΑΤΑ RIPER	87
5.6 ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ	88
5.7 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	89
5.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟ	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	97
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	97
7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	98
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η σκοπιμότητα της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί ένα περίπλοκο περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο προέρχεται από την ίδια την φύση, συγκεκριμένα από τα πετρώματα της περιοχής, και ο άνθρωπος μπορεί να παίξει ενισχυτικό ρόλο. Η αναγκαιότητα της παρούσας έρευνας είναι να κατανοηθεί το περίπλοκο σύστημα που προκαλεί την απελευθέρωση του χρωμίου από τα πετρώματα της περιοχής, ώστε σε περίπτωση επιδείνωσης του προβλήματος να υπάρξουν λύσεις. Επίσης τα προβλήματα υγείας που προκαλεί το εξασθενές χρώμιο όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις καθιστούν την μελέτη αναγκαία. Σχετικές έρευνες αποτελούν η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία του Γεωλόγου Ι. Λάππα με τίτλο *‘Υδρογεωλογικό καθεστώς λεκάνης Λουτρακίου με έμφαση στα χαρακτηριστικά του υδροφορέα μεταλλικού νερού και καθορισμό των ζωνών προστασίας του’* και η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία της Γεωλόγου Κ. Πυργάκη με τίτλο *‘Διερεύνηση της Παρουσίας και Προέλευσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Φυσικά Ύδατα της Ευρύτερης Περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου’*.

Οι στόχοι της παρούσας μελέτης είναι:

- Να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης.
- Να μελετηθεί το χρώμιο ως χημικό στοιχείο στο περιβάλλον.
- Μέσω της χημικής ανάλυσης να προσδιορισθεί η συγκέντρωση του χρωμίου και να προσδιορισθεί ο βαθμός του προβλήματος.
- Να προσδιορισθούν οι φυσικοχημικές παράμετροι και να συσχετισθούν με τη συγκέντρωση του χρωμίου.

- Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης να συγκριθούν με παλαιότερης σχετικής μελέτης και να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την περίοδο δειγματοληψίας και τις μεθόδους ανάλυσης.
- Να προσδιορισθεί ο υδροχημικός τύπος και να γίνει ταξινόμηση κατά Piper για τα δείγματα υδάτων της περιοχής.
- Να εξαχθούν συμπεράσματα για το γεωγενή εμπλουτισμό χρωμίου στον αλλουβιακό υδροφόρο ορίζοντα του Λουτρακίου και να γίνουν προτάσεις.

1.2 ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Ο υδρολογικός κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά διαδικασιών με τις οποίες το νερό κυκλοφορεί μεταξύ υδρόσφαιρας, ατμόσφαιρας και λιθόσφαιρας. Σε αυτή την σειρά διαδικασιών το νερό εμφανίζεται με την υγρή του μορφή, την αέρια μορφή (υδρατμοί) και την στερεά του μορφή (χιόνι, χαλάζι). Κύρια πηγή ενέργειας που κατευθύνει τον κύκλο του νερού αποτελεί ο ήλιος. Το συνολικό φαινόμενο της κυκλοφορίας και κατανομής του νερού στην ατμόσφαιρα και τη γη μπορεί να εκφρασθεί από τη σχέση:

$$P=R+E+I$$

όπου P = τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα

E = η πραγματική εξατμισοδιαπνοή

R = η επιφανειακή απορροή

I = η κατείσδυση

Τα παραπάνω μεγέθη μπορούν να εκφραστούν σε ύψος νερού (mm) ή σε όγκο νερού (m³) ή σε ποσοστό επί τοις εκατό (%). Το νερό στην ατμόσφαιρα βρίσκεται με τη μορφή υδρατμών και αφού υποστεί συμπύκνωση πέφτει στην επιφάνεια της γης σε υγρή (βροχή) ή στερεή μορφή (χαλάζι, χιόνι), και αυτά αποτελούν τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα. Η εξατμισοδιαπνοή αντιπροσωπεύει τις ποσότητες του νερού, που επανέρχονται στην ατμόσφαιρα μέσω της εξάτμισης δηλαδή τη διαδικασία μεταφοράς του νερού από την επιφάνεια της γης στην ατμόσφαιρα με την μορφή υδρατμών, καταναλώνοντας ηλιακή ενέργεια, και μέσω της διαπνοής, δηλαδή τη διαδικασία μετάβασης του νερού από την υγρή στην αέρια φάση διαμέσου του σώματος των φυτών. Η απορροή αποτελεί την διαδικασία κίνησης του νερού στην επιφάνεια του εδάφους στους χείμαρρους και στα ποτάμια, λόγω βαρύτητας, από την στιγμή που πέσουν ως κατακρημνίσματα στην επιφάνεια μέχρι να φτάσουν στους τελικούς αποδέκτες, δηλαδή τις θάλασσες και τις λίμνες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απορροή είναι κλιματικοί (ένταση βροχοπτώσεων, υγρασία αέρα, άνεμοι, εξάτμιση), γεωμορφολογικοί (κλίση λεκάνης απορροής,

υδρογραφική πυκνότητα), λιθολογικοί (είδος πετρωμάτων, περατότητα), καθώς και το είδος της φυτοκάλυψης. Η κατείδυση αντιπροσωπεύει το μέρος των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων που διαπερνά την επιφάνεια του εδάφους και φθάνει στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, το οποίο συμπληρώνει τα αποθέματα νερού και συμμετέχει στην υπόγεια κίνηση του νερού. Η ικανότητα κατείδυσης εξαρτάται από την υγρασία του εδάφους, τη λιθολογία, την κλίση και τον τύπο του εδάφους, τη βλάστηση, την ένταση και κατανομή των βροχοπτώσεων. [1]



Εικόνα 1.1: Απλοποιημένη γραφική απεικόνιση του υδρολογικού κύκλου [1]

1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η ποιότητα των υπόγειων νερών, καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

- Η αποσάθρωση και διάλυση των πετρωμάτων
- Η απόθεση ορυκτών
- Η οργανική ύλη (έκλυση CO_2 , αναγωγή οξειδίων Fe , NO_3 , SO_4 , μεθανογένεση)
- Η παρουσία βλάστησης (πρόσληψη καλίου, φωσφόρου, αερίων από την ατμόσφαιρα)

- Οι παράμετροι του υδρολογικού κύκλου (μεγάλη εξάτμιση στους αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες αυξάνει τη συγκέντρωση αλάτων)
- Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής
- Ανθρώπινες δραστηριότητες (χρήση φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων και λιπασμάτων στη γεωργία, διάθεση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος, διαρροές από χωματερές, διαφυγές ρυπαντών).

Η χημική σύσταση του υπογείου νερού περιγράφεται από:

- Κύρια ιόντα: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-
- Δευτερεύοντα ιόντα: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , F^- , CO_3^{2-} , Al^{3+}
- Βαρέα μέταλλα: Pb^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+}
- Θρεπτικές ενώσεις του N, P
- Πρωτεΐνες, Οργανικές ενώσεις, Αέρια (O_2 , N_2 , H_2S , NH_3 , CH_4) [2]

1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ-ΜΟΛΥΝΣΗ

Ρύπανση θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του νερού. Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε για την πολιτική των νερών, ρύπανση ορίζεται: η, συνεπεία ανθρώπινων δραστηριοτήτων, άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος. Η μόλυνση περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. [1]

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό, ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

- 1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)
- 2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN^- κ.ά.)
- 3) Ανόργανες ενώσεις (NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- κ.ά.)

4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).

5) Ραδιενεργές ουσίες

6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες. [1]

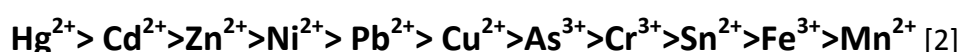
1.5 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μέταλλά, που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου (Fe) και τα πιο σημαντικά είναι ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), ο χαλκός (Cu), το κάδμιο (Cd) και το χρώμιο (Cr). Αποτελούν φυσικά συστατικά του γήινου φλοιού και εμφανίζονται σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όλα τα οικοσυστήματα, μέσω διαφόρων γεωχημικών κύκλων και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Εμφανίζονται με διάφορες μορφές, ως ιόντα διαλυμένα στο νερό, ως ατμοί ή ως άλατα ή ως μεταλλεύματα σε πετρώματα, στην άμμο και στο έδαφος. Επίσης δεσμεύονται στα οργανικά ή στα ανόργανα μόρια του αέρα. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συνοπτικά η συσχέτιση κάποιων μετάλλων με τους βιομηχανικούς κλάδους. [2]

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξειδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διαξειδίο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξότμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υοραργυρος: οργανικός	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο, εντομοκτόνα
Υδράργυρος: ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί /χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

Εικόνα 1.2: Πίνακας συσχέτισης μετάλλων με βιομηχανικούς κλάδους[2]

Παρόλο που μερικά από τα μέταλλα είναι απαραίτητα, ως ιχνοστοιχεία, σε μικρές συγκεντρώσεις για τα φυτά και τα ζώα, ορισμένες μορφές μετάλλων μπορεί να είναι τοξικές και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία του των ζώων και του ανθρώπου. Τοξικές είναι οι ενώσεις που πάνω από ορισμένη συγκέντρωση και κάτω από συγκεκριμένες φυσικοχημικές συνθήκες προκαλούν μόνιμη αναστολή των φυσιολογικών βιολογικών λειτουργιών ή παρέκκλιση από τη φυσιολογική λειτουργία με τρόπο ώστε να επέλθει μη αναστρέψιμη βλάβη. Η επίδραση των μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται από την μορφή τους και τη δυνατότητα πρόσληψης από τα φυτά και τα ζώα. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα στη μορφή των κατιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες άνθρακα. Η τοξικότητά τους, εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την συνεργατική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα είναι η εξής:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΡΩΜΙΟ

2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το 1761, ο Γερμανός ορυκτολόγος Johann Gottlob Lehmann, στην προσπάθεια του για ανεύρεση χρυσού, αργύρου και χαλκού στα μεταλλεία Berezonsk των Ουραλίων, συλλέξε δείγματα ενός πορτοκαλο-κόκκινου μετάλλου και μετά τις αναλύσεις έβγαλε το συμπέρασμα ότι ήταν χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), που σήμερα αυτό το ορυκτό είναι γνωστό ως κροκοΐτης. Το 1797, ο Γάλλος χημικός Louis-Nicholas Vauquelin, προσθέτοντας υδροχλωρικό οξύ στον κροκοΐτη διαπίστωσε, ότι το ορυκτό περιέχει ένα μέταλλο άγνωστο μέχρι τότε. Οι Fourcroy και Abbe Rene-Just Haug, παρατηρώντας ότι 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)), εμπνεύστηκαν το όνομα του Χρωμίου από την ελληνική λέξη «χρώμα». Το 1978, οι Γερμανοί χημικοί Louwitz και Klarroth ανακαλύπτουν τον χρωμίτη ($FeCr_2O_4$). Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα άρχισε η συστηματική εκμετάλλευση του χρωμίου στην Βαλτιμόρη, στην Τουρκία και στην Ν. Αφρική. Σήμερα η εξόρυξη χρωμίτη πραγματοποιείται στην Ν.Αφρική, στο Καζακστάν, στην Ινδία, στην Βραζιλία, στην Ρωσία και στη Φινλανδία. Η εκμετάλλευση των χρωμιτικών κοιτασμάτων σταμάτησε στην Ελλάδα το 1992. Μετά το 2000 παρατηρήθηκε αύξηση στην παγκόσμια παραγωγή του χρωμίου. [2], [3]

2.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το χρώμιο είναι μέταλλο και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης, συγκεκριμένα στην 6^η ομάδα και την 4^η περίοδο του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό $Z=24$, ατομική μάζα $A_r=51,996$ και πυκνότητα $d=7,1g/cm^3$. Είναι σκληρό αργυρότεφρο μέταλλο, αρκετά δραστικό, αντιδρά με τα περισσότερα οξέα, αλλά όχι με το νερό. Είναι δυσδιάλυτο στο νερό, με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, του μαγνησίου και ασβεστίου. Είναι το μοναδικό στερεό στοιχείο που είναι αντισηδηρομαγνητικό σε θερμοκρασία δωματίου ενώ σε θερμοκρασία άνω των 38°C μετατρέπεται σε παραμαγνητικό. Δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση,

αλλά εξαγεται από τα ορυκτά του. Όταν έρχεται σε επαφή με το ελεύθερο οξυγόνο, στην επιφάνεια του σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) που εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση στο εσωτερικό του. [3], [4]

ΙΣΟΤΟΠΑ

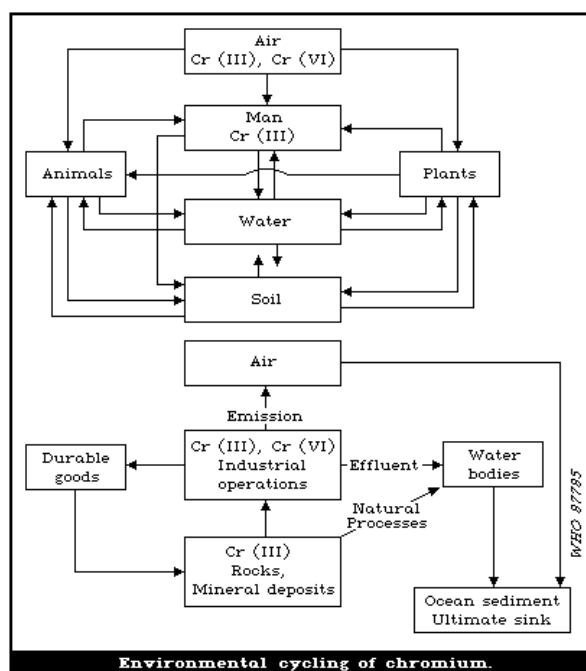
Τα τέσσερα σταθερά ισότοπα του χρωμίου είναι ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr και ^{54}Cr , με το τελευταίο να έχει το μεγαλύτερο ποσοστό ύπαρξης (83,789%). Τα ραδιοϊσότοπα του χρωμίου είναι είκοσι-δύο και είναι όλα συνθετικά, από αυτά την πιο σταθερό είναι ^{51}Cr με χρόνο ημιζωής 27,7 μέρες, ενώ τα περισσότερα έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερο μια ημέρας. [5]

ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στις ενώσεις που συμμετέχει το χρώμιο ο αριθμός οξείδωσης του μπορεί να κυμαίνεται από -1 έως +6. Οι πιο συνηθείς είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II), που αποτελεί ισχυρό αναγωγικό και είναι ασταθές παρουσία οξυγόνου, του τρισθενούς χρωμίου Cr(III), που σχηματίζει τις πιο σταθερές ενώσεις, και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), που τα χρωμικά και τα διχρωμικά άλατα είναι σταθερές ενώσεις και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά. [4]

2.3 ΠΗΓΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Όπως φαίνεται και από τον κύκλο του χρωμίου στο περιβάλλον στην παρακάτω εικόνα οι πηγές του χρωμίου είναι είτε φυσικές και αφορά τα πετρώματα και τα ορυκτά, είτε ανθρωπογενείς.



Εικόνα 2.1: Κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον [2]

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ: ΟΡΥΚΤΑ-ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Το χρώμιο αποτελεί το 21^ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση 100-180 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι υψηλές στα βασικά και στα υπερβασικά πετρώματα με μέσες συγκεντρώσεις 200 και 2400mg/kg αντίστοιχα ενώ στα γρανιτικά πετρώματα η μέση συγκέντρωση είναι περίπου 10mg/kg. Το χρώμιο απαντάται στα υπερβασικά πετρώματα, στους περιδοτίτες, καθώς και στους σερπετινωμένους περιδοτίτες και σερπετινίτες. Χρώμιο μπορεί να ανιχνευθεί και σε πετρώματα που προέρχονται από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων, τους λατερίτες. Τα ορυκτά του χρωμίου είναι κυρίως αυτά που συνδέονται με τη γένεση οφιολιθικού συμπλεγμάτος, τα οποία κατά την αποσάθρωση τους απελευθερώνουν το στοιχειακό χρώμιο στο περιβάλλον. Τα ορυκτά του χρωμίου είναι τα εξής. [3]

1. Σπινέλιοι

Είναι υποομάδα οξειδίων, με γενικό χημικό τύπο $R1^{2+}O(R2^{3+})_2O_3$ με κύρια ορυκτά τον σπινέλιο ($MgAl_2O_4$), τον μαγνητίτη (Fe_3O_4) και τον χρωμίτη ($FeCr_2O_4$). Οι χρωμιούχοι σπινέλιοι διακρίνονται στους σιδηροχρωμίτες ($FeCr_2O_4$), τους μαγνησιοχρωμίτες ($MgCr_2O_4$) και τους πικοτίτες $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$.

2. Πυρόξενοι

Οι πυρόξενοι είναι είναι ινοπυριτικά ορυκτά, με γενικό χημικό τύπο $R1R2(R3)_2O_6$, 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+}

Οι πυρόξενοι ανάλογα με το στοιχείο της θέσης R1 κατατάσσονται στους Fe/Mg-ούχους με ακραία μέλη τους ενστατίτη ($MgSiO_3$) και φεροσσιλίτη ($FeSiO_3$), στους Ca-ούχους πυροξένους με κύρια μέλη τον διοψίδιο ($MgCaSi_2O_6$), τον αυγίτη και τον ενδεμπεργίτη ($FeCaSi_2O_6$), και στους Na-ούχους πυροξένους με κύρια μέλη τον ιαδειίτη ($NaAlSi_2O_6$) και τον αιγιρίνη.

3. Σερπεντινίτες

Οι σερπεντινίτες είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά με γενικό χημικό τύπο $R_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$ όπου

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

Ο πιο συνήθης χημικός τύπος των σερπεντινιτών να είναι $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ και τα κύρια ορυκτά είναι ο λιζαρδίτης, ο χρυσοσίλης και ο αντιγορίτης.

4. Χλωρίτες

Τα ορυκτά της ομάδας των χλωριτών με γενικό χημικό τύπο $(R^{2+}, R^{3+})_{12}(Si_{8-x}R_x^{+3})O_{20}(OH)_{16}$ όπου:

R^{2+} : Mg, Fe²⁺, Mn, Ni, Zn

R^{3+} : Al, Fe³⁺, Cr³⁺ με x=1-3.

5. Κροκοϊτης

Ο Κροκοϊτης έχει χημικό τύπο PbCrO₄, αποτελεί σπάνιο ορυκτό και σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ορυκτά που αναφέρθηκαν, το χρώμιο σε αυτό βρίσκεται ως Cr(VI) και όχι ως Cr(III).

6. Αργιλικά

Στα αργιλικά ορυκτά, όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο αλλοϋσίτης, το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο πλέγμα τους.



Εικόνα 2.2: Κροκοϊτης (αριστερά) και Χρωμίτης (δεξιά)[3]

ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

Οι ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου είναι οι παρακάτω. [2]

1. Μεταλλουργία

Το χρώμιο και οι ενώσεις έχουν εφαρμογή στην μεταλλουργία σε ποσοστό 67% και συνδέονται με την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, κραμάτων Fe-Ni/Cu-Cr. Επίσης χρησιμοποιείται στην άμμο χυτηρίων.

2. Χημική βιομηχανία

Το χρώμιο και οι ενώσεις έχουν εφαρμογή στην χημική βιομηχανία σε ποσοστό 15% και συνδέονται με την παρασκευή χρωμάτων και χρωστικών, την κλωστοϋφαντουργία, την βυρσοδεψία, την τσιμεντοβιομηχανία, την παρασκευή αντισκωρικών μεταλλικών επιφανειών. Επίσης ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή συντηρητικών ξύλου και ως χρωστική ουσία στην φωτογραφία.

3. Πυρίμαχα υλικά

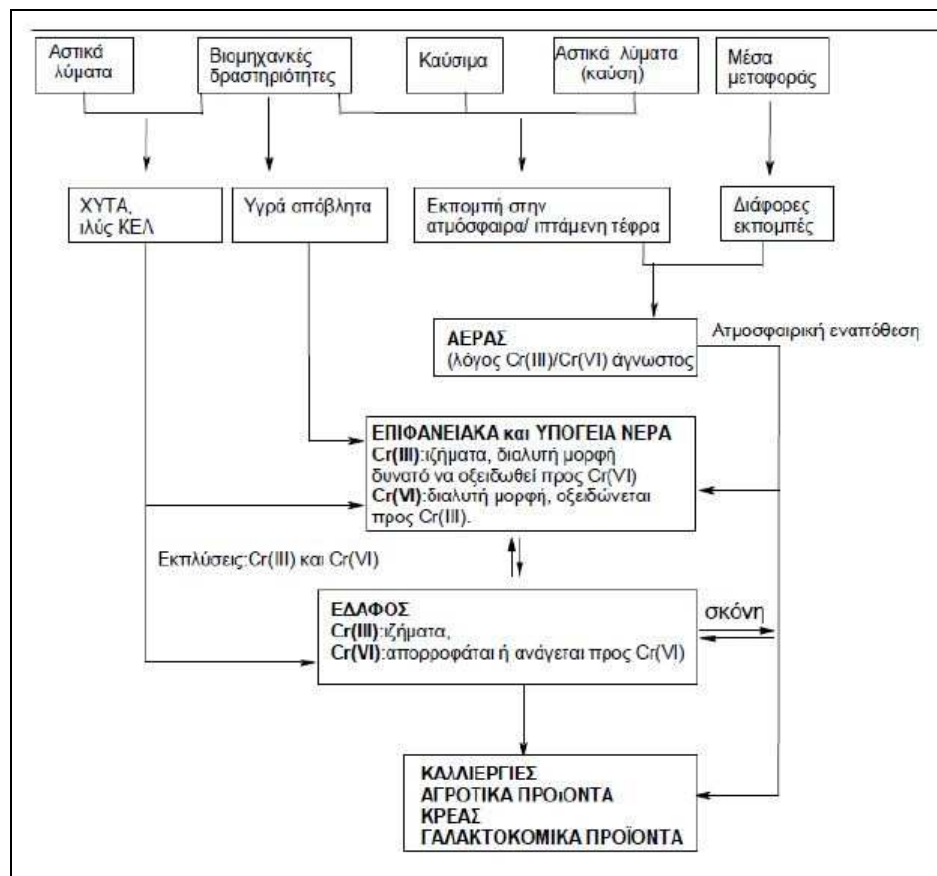
Το ποσοστό του χρωμίου και οι ενώσεις του συμμετέχουν στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών είναι 18%. Η χρήση του χρωμίου στην κατασκευή και μορφοποίηση των πυρίμαχων τούβλων γίνεται λόγω του υψηλού σημείου τήξης, της μικρής θερμικής διαστολή και τη κρυσταλλική σταθερότητα στην δομή του.

4. Καύση γαιανθράκων και ορυκτελαίων

Η καύση των γαιανθράκων και ορυκτελαίων αυξάνουν τα επίπεδα τρισθενούς χρωμίου στον αέρα.

5. Γεωργικές δραστηριότητες

Υπάρχουν λιπάσματα με φωσφορικά άλατα, που περιέχουν χρώμιο, καθώς και μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα που περιέχουν χρωμικό οξύ.

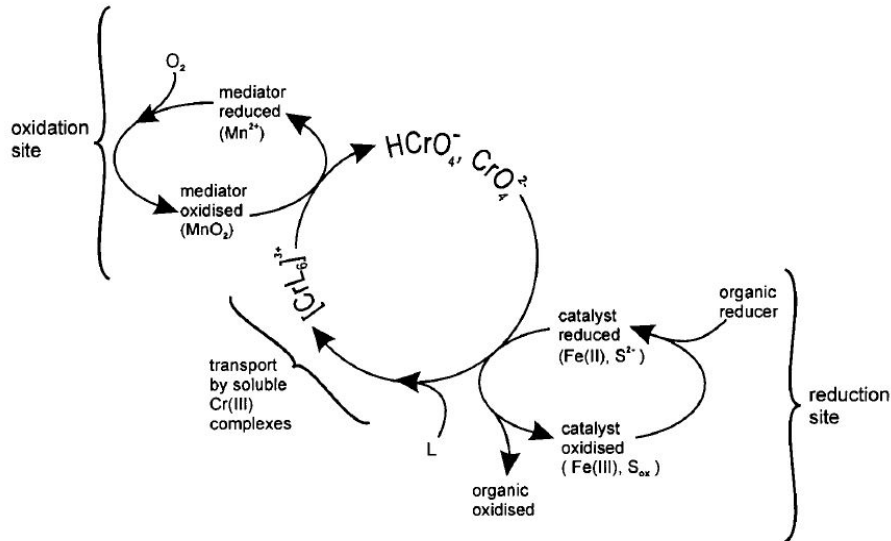


Εικόνα 2.3: Ανθρωπογενείς πηγές απελευθέρωσης του χρωμίου στο περιβάλλον [10]

2.4 ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Το χρώμιο στα εδάφη προέρχεται από τα αποσαθρωμένα και διαβρωμένα πετρώματα που φέρουν χρωμιούχα ορυκτά. Επίσης πηγές χρωμίου στο έδαφος αποτελούν τα ατμοσφαιρικά αερολύματα που εκπλένονται από το βρόχινο νερό, καθώς και τα βιομηχανικά απόβλητα. Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στα εδάφη κυμαίνεται από 0,02 έως 58 $\mu\text{mol/g}$. Η μορφή του χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται από τις συνθήκες οξειδωσης (Eh) και οξύτητας pH. Η κύρια μορφή του είναι η τρισθενής Cr(III) και παρουσιάζεται είτε ως $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$, που είναι δυσδιάλυτο, είτε ως ιόντα τρισθενούς χρωμίου προσροφημένα στα συστατικά του εδάφους, που αποτελεί σταθερή κατάσταση αποτρέποντας την περαιτέρω κυκλοφορία του στα υπόγεια νερά ή την απορρόφηση του από τους φυτικούς οργανισμούς. Η κυρίαρχη χημική ένωση του χρωμίου στα όξινα εδάφη με $\text{pH} < 4$ είναι η $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ενώ σε $\text{pH} > 5,5$ κυριαρχούν τα προϊόντα της υδρόλυσης $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$. Όσο αυξάνεται το pH αυξάνεται και η προσρόφηση λόγω του αρνητικού φορτίου που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών. Τα προσροφημένα ιόντα Cr(III) στα χουμικά οξέα είναι χημικά πολύ σταθερά σε τιμές pH από 2,7 έως 4,5 ενώ σε πιο αλκαλικά εδάφη (pH 7-10) η επιφανειακή επικάλυψη του $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ ανταγωνίζεται έντονα την συμπλοκοποίηση. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) παρουσιάζεται με την μορφή των ευκίνητων ιόντων HCrO_4^- και CrO_4^{2-} , που εύκολα μπορούν να προσληφθούν από τους φυτικούς οργανισμούς, καθώς και να ρυπάνουν τους υποκείμενους υδροφόρους ορίζοντες. Το CrO_4^{2-} μπορεί να προσροφηθεί από οξειδία του σιδήρου όπως ο γκαιτίτης $\text{FeO}(\text{OH})$ και άλλα κολλοειδή με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Σε ουδέτερα-αλκαλικά εδάφη το Cr(VI) συμμετέχει σε ευδιάλυτες ενώσεις όπως Na_2CrO_4 , καθώς και σε δυσδιάλυτες όπως CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 ενώ στα πιο όξινα εδάφη $\text{pH} < 6$, η κυρίαρχη μορφή του είναι HCrO_4^- . Μέρος του Cr(VI) στο έδαφος υφίσταται αναγωγή και μετατρέπεται σε Cr(III) κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους, και λόγω της παρουσίας συστατικών του εδάφους όπως Fe^{2+} και S^{2-} . Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου στα εδάφη. [2],[3]



Εικόνα 2.4: Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου στα εδάφη [3]

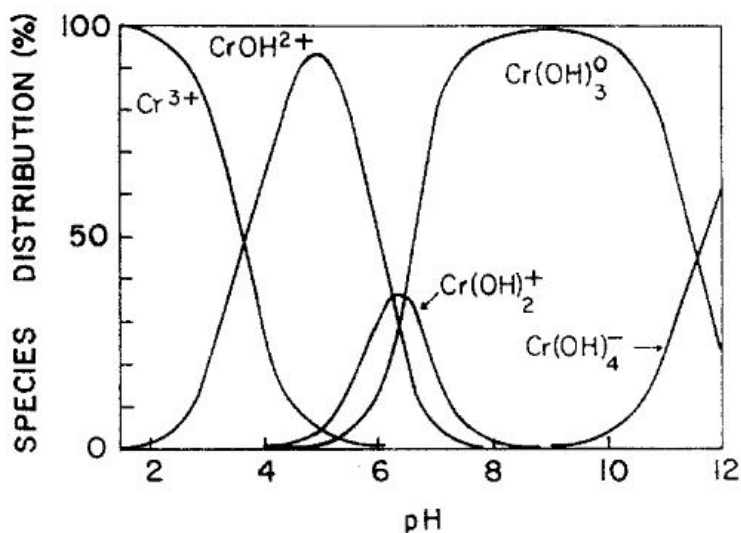
ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Στην ατμόσφαιρα το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου (60-70%) προέρχεται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Φυσική πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα, εκτός από την αποσάρθρωση των πετρωμάτων αποτελούν και οι εκπομπές από ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου κυμαίνεται από 1 έως 10ng/m³ ανάλογα αν η περιοχή είναι γεωργική ή αστική, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου έχουν ανιχνευθεί στον νότιο πόλο (5-13pg/m³). Η κύρια διαφορά της χημείας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα φυσικά ύδατα είναι ότι το αεροζόλ είναι πιο όξινο. Σε χαμηλές τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) είναι Cr(H₂O)₆³⁺ και CrOH²⁺, και του Cr(VI) είναι HCrO₄⁻ και Cr₂O₇²⁻. Στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια που έχουν υψηλότερο pH, το χρώμιο καθιζάνει ως Cr(OH)_{3(aq)} καθώς επίσης υπό την παρουσία ενώσεων του σιδήρου είναι δυνατόν να σχηματίζονται υδροξείδια όπως (Cr,Fe)(OH)₃. [3]

ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

Στα φυσικά ύδατα το χρώμιο παρουσιάζεται με τις δύο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις, τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI). Οι παράγοντες που καθορίζουν την κατανομή των μορφών του είναι η χημική και φωτοχημική οξείδωση, οι αντιδράσεις καταβύθισης και διάλυσης καθώς και οι αντιδράσεις ρόφησης-εκρόφησης. Υπό ανοξικές-υποοξικές συνθήκες κυριαρχούν οι μορφές του Cr(III). Σε ουδέτερες τιμές pH, η αναλογία των δύο μορφών εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου(O₂). Επίσης σημαντικό ρόλο στην κατανομή των

μορφών του χρωμίου παίζουν η συγκέντρωση των αναγωγικών και οξειδωτικών παραγόντων καθώς και η ύπαρξη υποκαταστατών για τη δημιουργία συμπλόκων. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα με τις επικρατούσες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH, τα κύρια υδροξυλοσύμπλοκα του Cr(III) σε pH 3,8-6,3 είναι το CrOH^{2+} , σε pH 6,3-11,5 το Cr(OH)_3 και σε $\text{pH} > 11,5$ το Cr(OH)_4^- . Πιθανοί υποκαταστάτες είναι τα OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , από τα οποία το OH^- είναι κυρίως αυτό που δημιουργεί σύμπλοκα με το Cr(III). Οι κυρίαρχες μορφές του Cr(VI) είναι τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα. [3]



Εικόνα 2.5: Επικρατούσες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH [1]

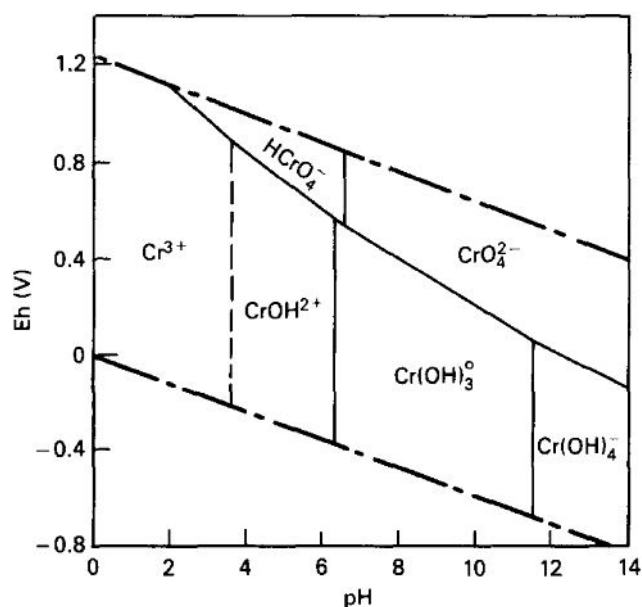
Στα επιφανειακά ύδατα, λίμνες και ποτάμια, που δεν έχουν υποστεί ανθρώπινη παρέμβαση η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου κυμαίνεται από 0,5 έως 100nM. Κύριες μορφές του τρισθενούς χρωμίου είναι τα ένυδρα υδροξυσύμπλοκα, τα οποία έχουν την τάση να προσροφώνται στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων. Παρουσία οργανικού υλικού το Cr(III) τείνει να δημιουργεί σύμπλοκα, γεγονός που μειώνει την καταβύθιση του $\text{Cr(OH)}_{3(\text{aq})}$ και επίσης αποτρέπει την αυξημένη οξείδωση του Cr(III). Το Cr(VI) παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα στο υδατικό περιβάλλον καθώς προσροφάται ασθενώς σε ανόργανες επιφάνειες. Επίσης η επίδραση του ήλιου, μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση του οργανικά δεσμευμένου χρωμίου και απελευθέρωση του ανόργανου και επηρεάζει έμμεσα το οξειδωτικό καθεστώς του χρωμίου, καθώς βοηθάτε η αναγωγή του σιδήρου, ο σχηματισμός H_2O_2 και η οξείδωση του Mn. [2], [3]

Στα υπόγεια ύδατα που δεν έχουν υποστεί ανθρώπινη παρέμβαση η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου κυμαίνεται από 0,4μg/L έως 8μg/L. Το Cr(III) είναι σχετικά ακίνητο λόγω καθίζησης των ενώσεών του, χαμηλής διαλυτότητας σε ουδέτερες έως αλκαλικές τιμές $\text{pH} > 4$. Σε ουδέτερες έως ελαφρώς όξιμες τιμές το χρώμιο απομακρύνεται λόγω προσρόφησης. Σε αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες το

Cr(VI) είναι ιδιαίτερα ευκίνητο λόγω της αυξημένης διαλυτότητας και της μικρής έως μέτριας προσρόφησης των ανιονικών μορφών στα ουδέτερα και τα αλκαλικά νερά. Ο υδροχημικός τύπος των υπογείων υδάτων που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) είναι οξυανθρακικός μαγνησιούχος ($Mg-HCO_3^-$). Τέλος στα υπόγεια ύδατα σε ουδέτερες τιμές pH το χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 90-98% στην εξασθενή του μορφή. [2], [3]

2.5 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

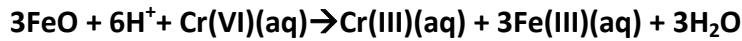
Η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν. Στο παρακάτω διάγραμμα Pourbaix, Eh-pH απεικονίζονται οι κυρίαρχες χημικές ενώσεις του χρωμίου συναρτήσει του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh σε συνθήκες χημικής ισορροπίας. [3]



Εικόνα 2.6: Διάγραμμα Pourbaix Χρωμίου [3]

ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ Cr(VI) ΣΕ Cr(III)

Το Cr(VI) αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό και αντιδρά γρήγορα με αναγωγικούς παράγοντες που βρίσκονται στο περιβάλλον. Οι σημαντικότεροι αναγωγικοί παράγοντες είναι ο διαλυμένος σίδηρος Fe(II), τα μεταλλεύματα του σιδήρου, τα σουλφίδια και η οργανική ύλη. Ύστερα από πειράματα έχει βρεθεί ότι ο χρόνος αναγωγής του Cr(VI) από τα ιόντα του δισθενή σιδήρου Fe^{2+} είναι λίγα δευτερόλεπτα και από οξείδια του σιδήρου και πυριτικά ορυκτά, λίγες ώρες έως μέρες, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.

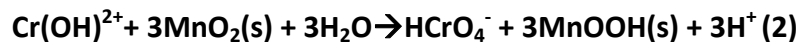
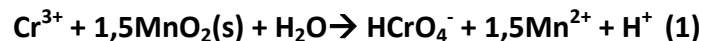


Στα υπόγεια νερά, η αναγωγή του Cr(VI) από τον Fe^{2+} επικρατεί σε υποοξικές έως και ανοξικές συνθήκες. Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του pH και της θερμοκρασίας καθώς τα υδροξυλιωμένα ιόντα Fe^{2+} αυξάνονται. Τέλος η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί και υπό την επίδραση μικροοργανισμών όπως ο *Bacillus* sp και η *Pseudomonas fluorescens*. [3]

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ Cr(III) ΣΕ Cr(VI)

Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με παρουσία ενός άλλου ζεύγους, δέκτη-δότη ηλεκτρονίων και στα φυσικά υδατικά συστήματα αυτά τα ζεύγη είναι $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_{2(\text{aq})}$, $\text{Mn(II)}/\text{Mn(IV)}$, NO_2/NO_3 , $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ και CH_4/CO_2 . Επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 αποτελεί οξειδωτικό παράγοντα. Η οξείδωση του Cr(III) από το οξυγόνο μπορεί να γίνει σε μικρό ποσοστό, σε μεγάλες τιμές pH και είναι μια βραδεία αντίδραση. Τον πιο σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του Cr(III) παίζουν τα οξειδία του Mn όπως ο πυρολουσίτης, ο μπιρνεσίτης και κρυπτομέλανας, και η οξείδωση πραγματοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος pH και συγκεντρώσεων Cr(III). Η οξείδωση πραγματοποιείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2) και ακολουθεί τα τρία παρακάτω στάδια:

- 1) Προσρόφηση του Cr(III) στην επιφάνεια του MnO_2
- 2) Οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από την παρουσία Mn^{4+}
- 3) Εκρόφηση των τελικών προϊόντων Cr(VI) και Mn^{2+}



Σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της οξείδωσης παίζει η ποσότητα και η ειδική επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου (MnOOH). Στην αρχή η οξείδωση είναι ταχεία, ενώ επιβραδύνεται σημαντικά μετά το πέρασ των 20-60 λεπτών. [2], [3]

2.6 ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

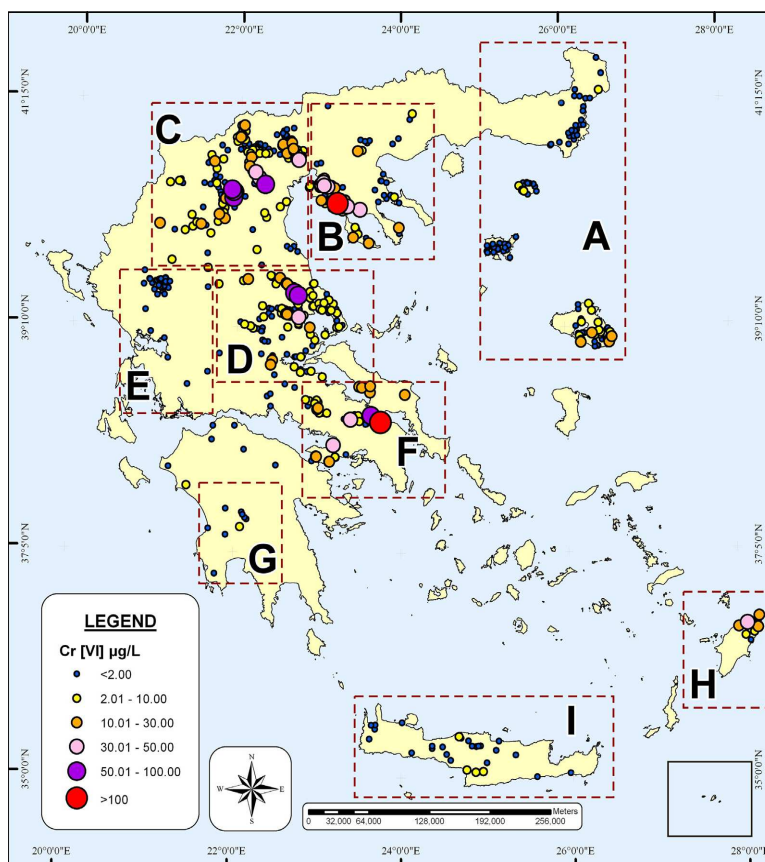
Όπως έχει ήδη αναφερθεί η παρουσία του χρωμίου τα φυσικά ύδατα και στο έδαφος συνδέεται με την παρουσία των υπερβασικών πετρωμάτων των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω χάρτη με τις οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελλαδικό χώρο, οι κύριες ζώνες είναι η ζώνη Ολυνού-Πίνδου, η ζώνη Υποπελαγονικής και η ζώνη Αξιού. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα χρωμίτη έχουν εντοπιστεί στις περιοχές του Βούρινου (Σκούμτσα-Ξερολίβαδο), της Ροδιανής, της Ερέτριας Φαρσάλων και του Δομοκού. [6]



Εικονα 2.7: Οφιολιθικές εμφανίσεις στον Ελλαδικό χώρο.[18]

Σε μελέτη που αναλύθηκαν 600 δείγματα πόσιμο νερού που προέρχονταν από υπόγειους υδροφορείς με γεωλογικό υπόβαθρο υπερβασικά πετρώματα εντός του Ελλαδικού χώρου, το 25% των δειγμάτων παρουσιάζουν συγκεντρώσεις Cr(VI) μεγαλύτερες των 10μg/L και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώνοντας στους αλλουβιακούς υδροφόρους. Σύμφωνα με τον χάρτη με τα αποτελέσματα της μελέτης σχετικά με την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, στην περιοχή Α 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 Β 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. Στην περιοχή D της Θεσσαλίας βρέθηκαν συγκεντρώσεις έως και 74μg/L, στις περιοχές E&G οι συγκεντρώσεις δεν υπερέβαιναν τα 3μg/L και στην περιοχή F όπου ανήκουν οι περιοχές της Εύβοιας, της Λεκάνης του Ασωπού και του Λουτρακίου και εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις 17-25μg/L, 135μg/L και 10-50μg/L αντιστοίχως. 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. [6]



Εικόνα 2.8: Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου υπογείων υδάτων αναφερόμενης μελέτης [6]

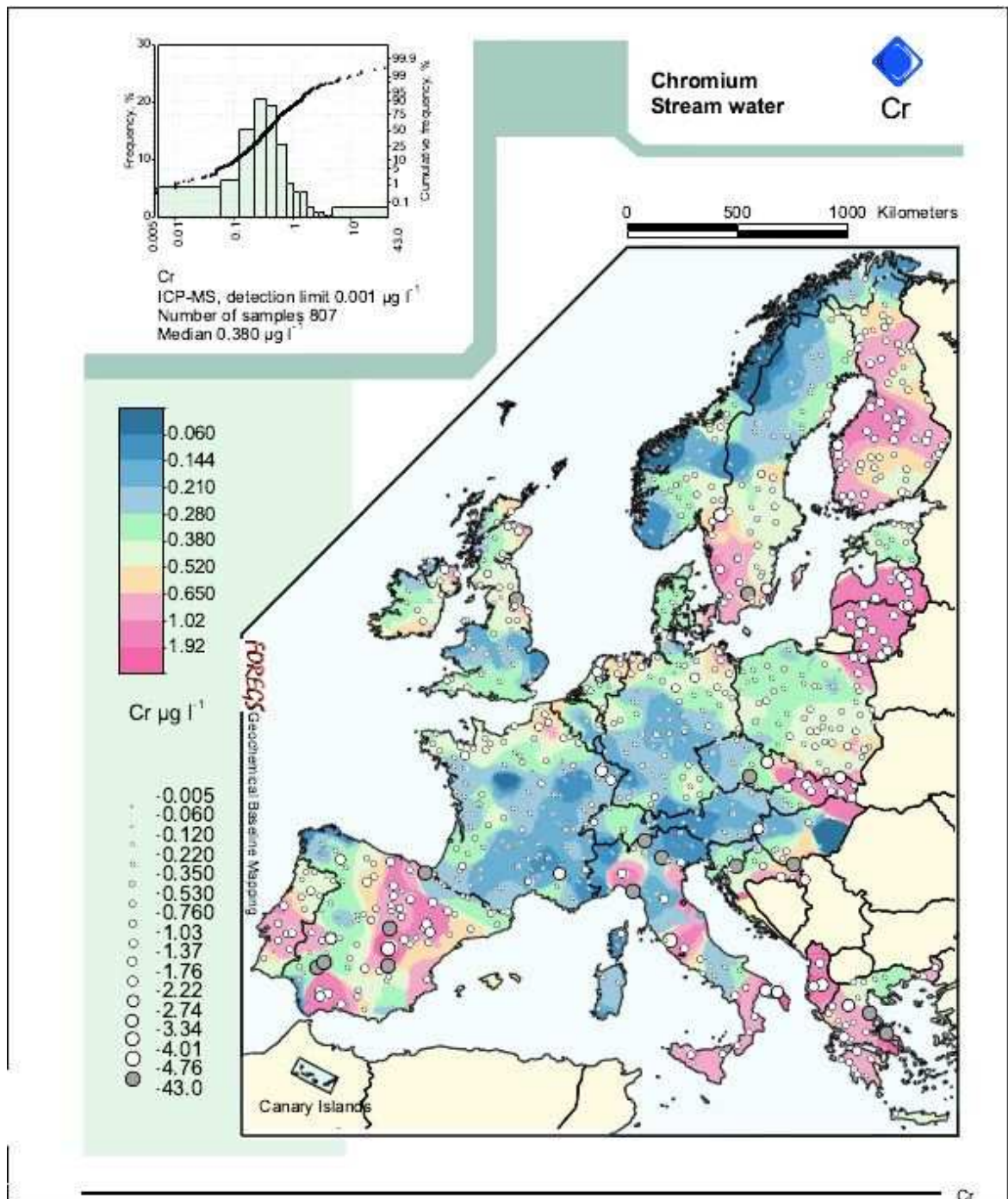
Στην μελέτη που αναφέρθηκε δεν έχει μελετηθεί εκτενώς η πηγή προέλευσης του εξασθενούς χρωμίου για κάθε περιοχή, δηλαδή αν το εξασθενές χρώμιο είναι γεωγενές ή ανθρωπογενές. Για παράδειγμα στην περιοχή του Ασωπού ποταμού των νομών Βοιωτίας και Αττικής και των υπόγειων υδροφόρων της περιοχής Οινόφυτων, οι υψηλές συγκεντρώσεις του Cr(VI) οφείλονται εν μέρει στην ανεξέλεγκτη απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων εντός της λεκάνης. Επίσης στην περιοχή της Πτολεμαΐδας οι υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να οφείλονται στην ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από την καύση του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. [3]

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις του ολικού χρωμίου ανά υδατικό διαμέρισμα. Την μέγιστη μέση συγκέντρωση παρουσιάζει το διαμέρισμα της Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας με 15,86μg/L και μετά ακολουθούν τα υδατικά διαμερίσματα της Θράκης με 9,16μg/L, της Κρήτης 8,68μg/L και Αττικής 8,64μg/L. [3]

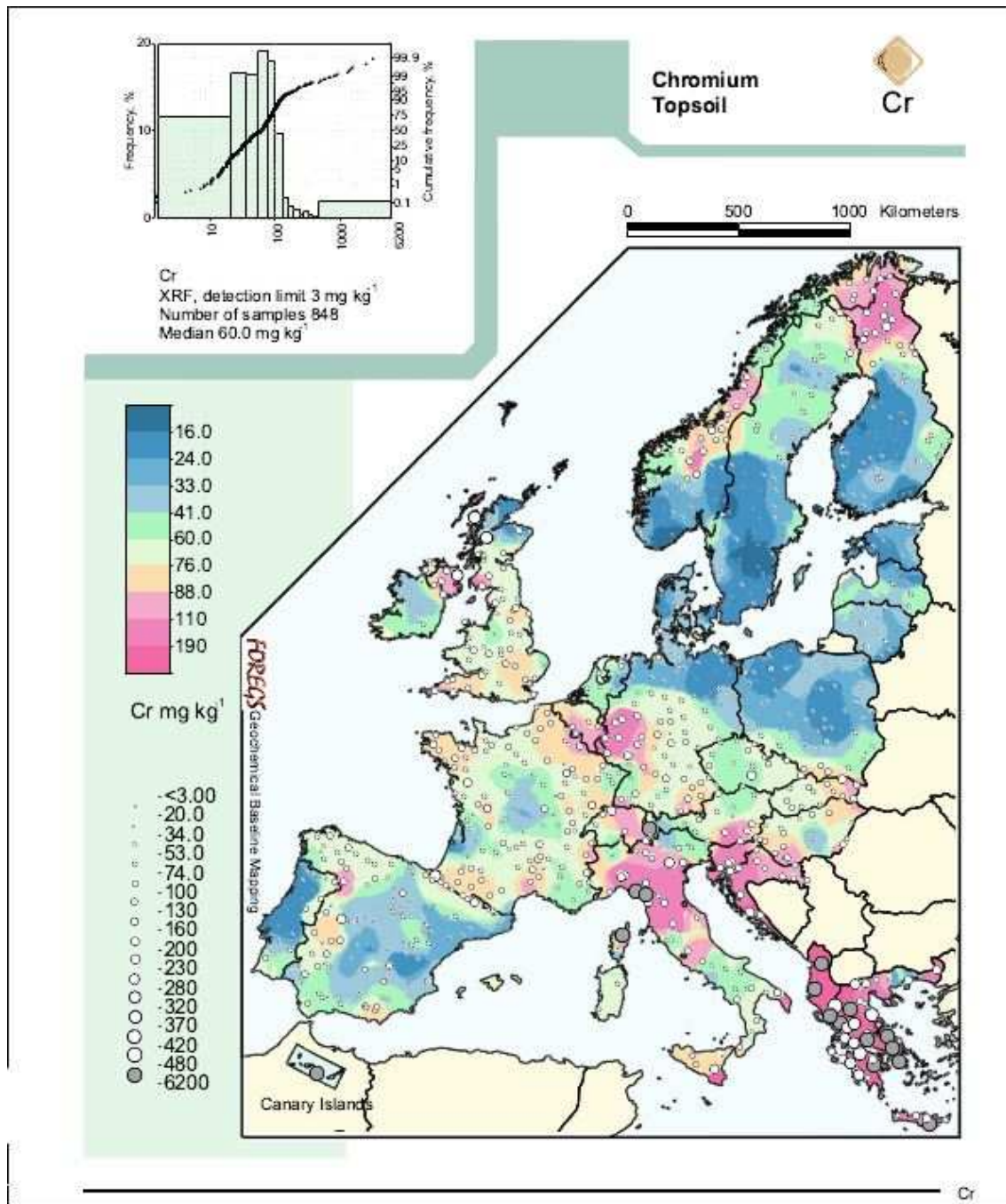
ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΑ	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ Cr(tot)							
	Μέση Τιμή (μg/L)	Τυπική Απόκλιση	Συνηθέστερη Τιμή (μg/L)	Ελάχιστη Τιμή (μg/L)	Διάμεσος	Μέγιστη Τιμή (μg/L)	Εύρος	# Πλήθος
Δ. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	3,26	3,94	2,5	2,5	2,5	30	27,5	210
Β. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	5,43	7,27	2,5	2,5	2,5	30	27,5	321
ΑΝ. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	5,29	13,40	2,5	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 2.9: Πίνακας μέσων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ανά υδατικό διαμέρισμα [3]

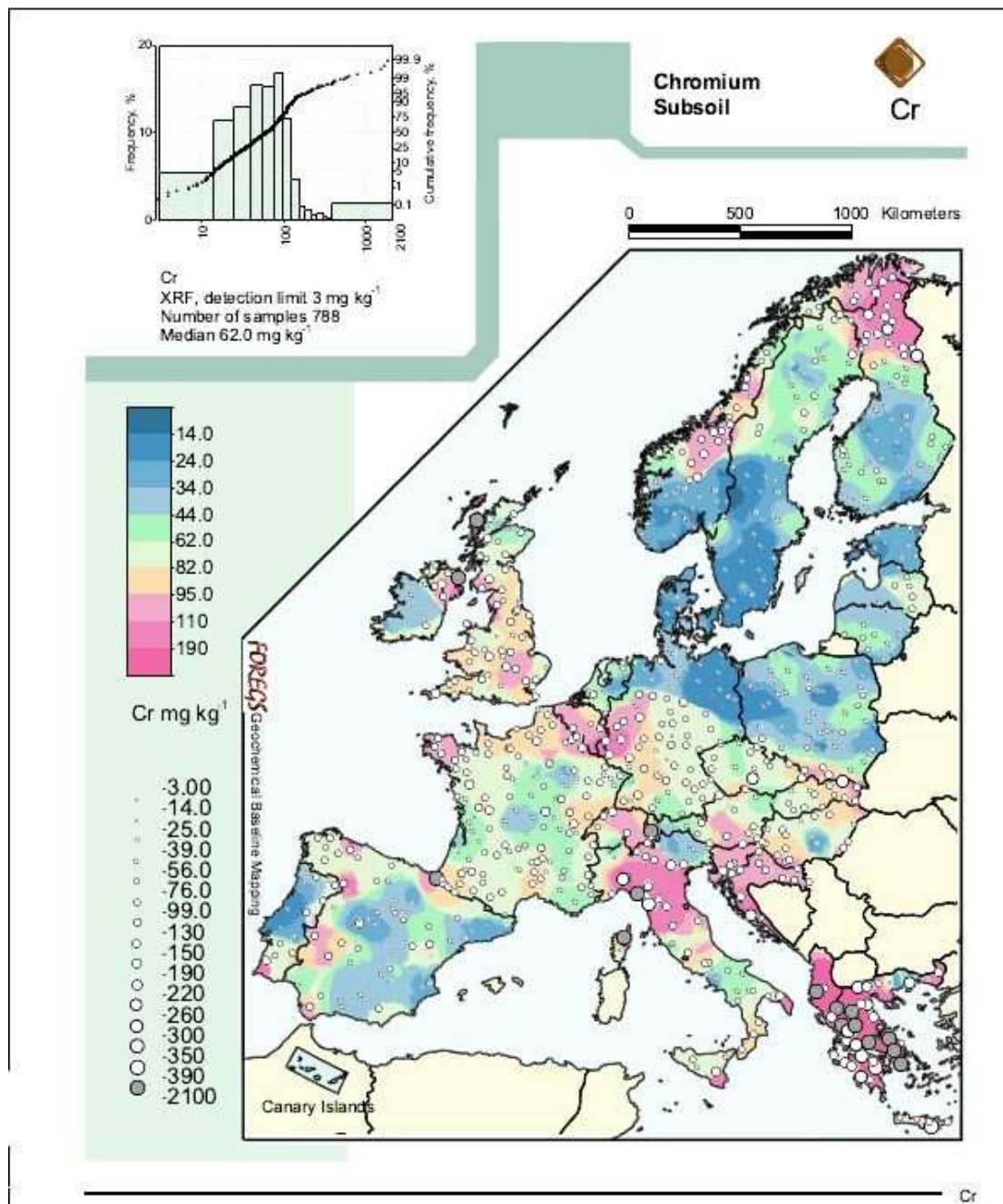
Στην συνέχεια ακολουθούν γεωχημικοί χάρτες με την κατανομή του ολικού χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα, στους ανώτερους εδαφικούς ορίζοντες και το υπέδαφος του Ευρωπαϊκού χώρου. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στην Ελλάδα είναι αυξημένο σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές χώρες.



Εικόνα 2.10: Γεωχημική κατανομή ολικού χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης [6]



Εικόνα 2.11: Γεωχημική κατανομή ολικού χρωμίου στον ανώτερο εδαφικό ορίζοντα των εδαφών της Ευρώπης [6]



Εικόνα 2.12: Γεωχημική κατανομή ολικού χρωμίου στο υπέδαφος της Ευρώπης [6]

2.7 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Σε πειραματόζωα παρατηρήθηκε ότι η έλλειψη του χρωμίου προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο. [4]

Ο κίνδυνος έκθεσης σε χρώμιο και παρουσίασης προβλήματος υγείας είναι μεγαλύτερος για τους εργαζόμενους στην βιομηχανία που χρησιμοποιούν ενώσεις του χρωμίου, ειδικά προβλήματα που σχετίζονται με προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος. Για τον ευρύτερο πληθυσμό η έκθεση σχετίζεται με την κατανάλωση φρούτων και λαχανικών που έχουν αναπτυχθεί σε έδαφος εμπλουτισμένο με χρώμιο, ποτών που το περιέχουν, για παράδειγμα μολυσμένο νερό υδροφόρου, που χρησιμοποιείται για ύδρευση, και τη εισπνοή αέρα μολυσμένο από ενώσεις χρωμίου. Περιληπτικά οι πηγές του χρωμίου είναι οι αέριες εκπομπές από χημικά εργοστάσια και εγκαταστάσεις αποτέφρωσης, η σκόνη τσιμέντου, οι μολυσμένοι χώροι υγειονομικής ταφής, τα απόβλητα από εργοστάσια χημικών, η διαβρωμένη επένδυση αμιάντου, ο καπνός του τσιγάρου, και το επιφανειακό έδαφος και τα πετρώματα πλούσια σε χρώμιο. Ενώ περιληπτικά οι βιομηχανίες χρωμίου είναι αυτές που σχετίζονται με την παραγωγή ή χρήση αντιψυκτικών, τσιμέντου, κραμάτων χρωμίου, φωτοαντιγραφικών, βυρσοδεψίας (διαλυτό Cr(III)), βαφών/χρωστικών (αδιάλυτη Cr(VI)), φωτοχαρακτικών, πορσελάνης και την κατασκευή κεραμικών, τατουάζ, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, και συντηρητικών ξύλου, την ηλεκτροπαραγωγή(διαλυτό Cr(VI)), την βυρσοδεψία (διαλυτό Cr(III)) και τη συγκόλληση κραμάτων ή χάλυβα. [7]

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

1. Επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα

Η έκθεση σε τρισθενές και σε εξασθενές χρώμιο μέσω της αναπνευστικής οδού είναι συχνή στους εργαζόμενους των βιομηχανιών που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Κατά την εισπνοή οι ενώσεις του χρωμίου λειτουργούν ερεθιστικά για το αναπνευστικό σύστημα. Ερεθίζουν τους αεραγωγούς, τους φράζουν και προκαλούν καρκίνο των πνευμόνων, της ρινικής κοιλότητας και του ρινικού κόλπου. Επίσης η εισπνοή σκόνης που εμπεριέχει χρώμιο μπορεί να προκαλέσει άσθμα,

χρόνια βρογχίτιδα, χρόνια ερεθισμό, χρόνια φαρυγγίτιδα, χρόνια ρινίτιδα, συμφόρηση και υπεραιμία, πολύποδες του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος, τραχειοβρογχίτιδα, και καταστροφή του ρινικού βλεννογόνου. Επίσης μπορεί να προκληθεί διόγκωση των λεμφαδένων. [7]

Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις προβλημάτων του ρινικού συστήματος, όπως φλεγμονή βλεννογόνου, έλκος διαφράγματος και διάτρηση διαφράγματος, σε εργαζόμενους στην βιομηχανία επιχρωμίσωσης και βυρσοδεψίας. Μια μελέτη σε 43 μονάδες επιχρωμίσωσης στην Σουηδία, το 1983 έδειξε ότι όλοι οι εργαζόμενοι που εκτέθηκαν σε χρωμικό οξύ σε τουλάχιστον 20μg/L για χρονικό διάστημα είχαν πρόβλημα με το βλεννογόνο του ρινικού συστήματος. Το όριο χρωμιούχων και χρωμικών οξέων στις ΗΠΑ σε επαγγελματικούς χώρους είναι 5 μg/L. Μια πρόσφατη επιδημιολογική μελέτη των εργαζομένων των ΗΠΑ διαπίστωσε ότι ο μέσος χρόνος από την ημερομηνία πρώτης έκθεσης και ημερομηνία της πρώτης διάγνωσης του ρινικού έλκους ήταν λιγότερο από ένα μήνα, με διάμεση συγκέντρωση Cr(VI) παρόμοια με τις συγκεντρώσεις που αναφέρθηκαν στη σουηδική μελέτη. Σε μια εκτεταμένη επιδημιολογική έρευνα, του 1973, που αφορούσε νοικοκυρές που ζούσαν σε μια περιοχή του Τόκιο, στην Ιαπωνία, μολυσμένη από σκωρία χρωμίου από εργοστάσιο, τα προβλήματα που σχετίζονταν με το ρινικό σύστημα ήταν αυξημένα σε σχέση με αυτή του γενικού πληθυσμού. [7]

2. Επιδράσεις στο δέρμα

Με την έκθεση του δέρματος στο χρώμιο προκαλείται ερεθισμός και αλλεργικές δερματίτιδες. Η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα σχετίζεται με τις άμεσες κυτταροτοξικές ιδιότητες του χρωμίου, ενώ η εξ επαφής αλλεργική δερματίτιδα είναι μια φλεγμονώδης απόκριση του ανοσοποιητικού συστήματος, που λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο (επαγωγή), το χρώμιο απορροφάται από το δέρμα και πυροδοτεί το επόμενο στάδιο, την ανοσολογικά απόκριση (ευαισθητοποίηση). Η αλλεργική δερματίτιδα προκαλείται σε άτομα με ευαισθησία όταν ξεπερνιέται ένα όριο συγκέντρωσης. Τα συμπτώματα της αλλεργικής δερματίτιδας είναι ξηρότητα, ερύθημα, ρωγμάτωση, βλατίδες, φολίδωση, μικρά κυστίδια, και οίδημα. Η διαλυτότητα και το pH φαίνεται να είναι καθοριστικοί παράγοντες της ικανότητας των ενώσεων του χρωμίου να προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις. Η χαμηλή διαλυτότητα του Cr(III), το κάνει λιγότερο δραστικό αλλεργιογόνο από το Cr(VI). Η έκθεση του δέρματος σε Cr(VI) δεν είναι γνωστό αν οδηγεί σε κακοήθεια. [7]

3. Καρκινογενέσεις

Η επαγγελματική έκθεση σε Cr(VI) σχετίζεται με καρκινογενέσεις του αναπνευστικού συστήματος. Μελέτες που αφορούσαν την χρωστική ουσία χρωμίου, την επιχρωμίσωση, και τις βιομηχανίες σιδηροχρωμίου έδειξαν στατιστικά

σημαντική συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης των εργαζομένων σε Cr(VI) και τον καρκίνο του πνεύμονα. Εκτός από τον καρκίνο του πνεύμονα, ένας αριθμός επιδημιολογικών μελετών των εργαζομένων σε βιομηχανίες χρωμικών έδειξαν επίσης σημαντικά αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου στο ρινολαρυγγικό σύστημα. Οι εργαζόμενοι όσα περισσότερα χρόνια δουλεύουν στην βιομηχανία που σχετίζεται με το χρώμιο τόσο αυξάνεται ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. [7]

Στην πρώτη επιδημιολογική μελέτη που έγινε σχετικά με την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου, που διεξήχθη από το 1930 έως το 1947 και αφορούσε 1445 εργαζόμενους σε επτά εργοστάσια εξόρυξης χρωμιούχων μεταλλευμάτων, το ποσοστό θανάτου από καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος ήταν 21,8%. Άλλη επιδημιολογική μελέτη, που διεξήχθη στο διάστημα 1931-1949, σε εργοστάσιο παραγωγής χρωμίου έδειξε ότι οι εργαζόμενοι που είχαν δουλέψει περισσότερο από ένα χρόνο εμφάνισαν καρκίνο του πνεύμονα σε ποσοστό 18,2%. Το ποσοστό του θανάτου λόγω καρκίνου του πνεύμονα ήταν 60% των θανάτων από προκλήθηκαν από καρκίνο γενικά. [7]

Με βάση μελέτες που έχουν γίνει, η EPA (U.S. Environmental Protection Agency) και η IARC (International Agency for Research on Cancer), η WHO (World Health Organization) και η DHHS (Department of Health and Human Services) έχουν κατατάξει το Cr(VI) ως καρκινογόνο. [7]

4. Επίδραση στο νεφρικό σύστημα

Ορισμένες μελέτες έδειξαν ότι μπορεί να προκληθεί νεφρική βλάβη μετά από χρόνια έκθεσης σε Cr(VI). Η Επαγγελματική έκθεση σε Cr(III) δεν φαίνεται να σχετίζεται με προβλήματα του νεφρών. [7]

5. Ηπατικές επιδράσεις

Σύμφωνα με μελέτες, το Cr(VI) προκαλεί σοβαρά προβλήματα στο ήπαρ στους 4 από τους 5 εργαζόμενους που εκτίθενται στο τριοξείδιο του χρωμίου, στην βιομηχανία επιχρωμίωσης. Τα αναφερόμενα προβλήματα του ήπαρ είναι διαταραχή των κυττάρων του ήπατος, νέκρωση, λεμφοκυτταρική διείσδυση και διείσδυση στους ιστούς και αύξηση των κυττάρων Kupffer. Περιπτώσεις ηπατικών προβλημάτων μετά τη κατάποση Cr(VI) έχουν επίσης αναφερθεί. Αυξημένα επίπεδα ηπατικών ενζύμων έχουν αναφερθεί με κατάποση των 150 mL διαλύματος που περιέχει 22,5 g διχρωμικό καλίο. Ηπατομεγαλία και ηπατική ανεπάρκεια έχουν επίσης παρατηρηθεί σε περιπτώσεις οξείας δηλητηρίασης. [7]

Η έκθεση σε Cr(III) δεν έχει βρεθεί να προκαλεί επιπτώσεις στο ήπαρ των εργαζομένων που απασχολούνταν σε δύο εργοστάσια που παρήγαγαν οξείδιο του Cr(III) ή θειικό Cr(III). [7]

6. Γαστρεντερικές επιδράσεις

Σε μια μελέτη του 1951, για 97 εργαζόμενους σε εργοστάσιο χρωμίου που εκτέθηκαν σε ένα μίγμα αδιάλυτου μεταλλεύματος χρωμίτη, γαστρεντερικές ακτινογραφίες έδειξαν ότι 10 εργάτες παρουσίασαν έλκος και έξι από αυτούς υπερτροφική γαστρίτιδα. Σχεδόν το σύνολο των εργαζομένων, ανέπνεε από το στόμα κατά την ώρα εργασίας και κατάπινε σκόνη χρωμίου, εκθέτοντας το γαστρεντερικό βλενογόνο. [7]

Σε μια μελέτη αναφέρεται ότι ένα δεκατετράχρονο αγόρι πέθανε μετά τη λήψη 7,5 mg/kg Cr(VI) με την μορφή διχρωμικού καλίου, καθώς ένωσε πόνο στην κοιλιά και έκανε εμετό πριν από το θάνατο του. Αυτοψία αποκάλυψε γαστρεντερικού έλκος. Σε μια άλλη μελέτη, ένας 44-χρονος άντρας πέθανε από γαστρεντερική αιμορραγία μετά τη λήψη 4,1 mg/kg Cr(VI) με τη μορφή χρωμικού οξέως. [7]

7. Αιματολογικές επιδράσεις

Περιπτώσεις αιματολογικών επιπτώσεων έχουν αναφερθεί σε ανθρώπους μετά από την κατάποση μεγάλων ποσοτήτων Cr(VI). Στην περίπτωση μιας 18-χρονης που έλαβε μερικά γραμμάρια διχρωμικού καλίου, παρατηρήθηκαν μειωμένα επίπεδα αιμοσφαιρίνης και του αιματοκρίτη, και αυξημένος αριθμός λευκών αιμοσφαιρίων και δικτυοερυθροκυττάρων. Επίσης η εργαστηριακή ανάλυση, στην περίπτωση μιας 35-χρονης γυναίκας, που πέθανε 12 ώρες μετά τη λήψη 50 ml καθαρού χρωμικού οξέως [25 g Cr (VI)], αποκάλυψε αναιμία (αιμοσφαιρίνη 56g /L, αιματοκρίτη 17%) και θρομβοπενία. [7]

8. Καρδιαγγειακές επιδράσεις

Υπάρχουν περιπτώσεις ανθρώπων που μετά την κατάποση ενώσεων του Cr(VI), παρουσίασαν καρδιαγγειακά προβλήματα και στην συνέχεια πέθαναν. Τέτοιες περιπτώσεις είναι ενός 22-μηνών αγοριού που προσέλαβε άγνωστη ποσότητα διχρωμικού νατρίου και πέθανε από καρδιοαναπνευστική ανακοπή. Αυτοψία αποκάλυψε υποξικές αλλαγές στο μυοκάρδιο. Επίσης μια 35-χρονη γυναίκα έπαθε καρδιαγγειακή κατάρρευση και σοκ μέσα σε λίγες ώρες μετά την κατάποση των 50ml χρωμικού οξέως. Μια γυναίκα έλαβε 400ml διαλύματος βυρσοδεψίας που περιέχει 48 γραμμάρια βασικό θειικό χρώμιο (CrOHSO₄) και πέθανε από καρδιακό σοκ, συνοδευόμενο από παγκρεατίτιδα, καταστροφή του βλεννογόνου του εντέρου και αιμορραγία. Ένας 33-χρονος παρουσίασε υπόταση, καρδιακές αρρυθμίες, σοβαρή αναπνευστική δυσχέρεια, και μεταβολική οξέωση μετά την λήψη μία άγνωστη ποσότητα ενός υγρού συντηρητικού ξύλου που περιείχε τριοξείδιο του χρωμίου, πεντοξείδιο του αρσενικού, και οξείδιο του χαλκού. [7]

9. Αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές επιπτώσεις

Μελέτη έχει δείξει ότι οι γυναίκες των συγκολλητών ανοξείδωτου χάλυβα διέτρεχαν υψηλότερο κίνδυνο αποβολών, ωστόσο μια πιο πρόσφατη μελέτη δεν επιβεβαιώνει την διαπίστωση αυτή. Δεν υπάρχει αποδεδειγμένη συσχέτιση του Cr(VI) και επιδράσεων στο αναπαραγωγικό σύστημα και την ανάπτυξη του ανθρώπου. Αρκετές μελέτες σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι λόγω κατάποσης Cr(VI) παρουσίασαν προβλήματα ανάπτυξης, όπως απώλεια βάρους, μειωμένο βάρος των εμβρύων, μειωμένη οστεοποίηση και μειωμένο αριθμό των ζωντανών εμβρύων. Επίσης φαίνεται ότι το Cr(VI) είναι παράγοντας που προκάλεσε τερατογένεσεις στα πειραματόζωα. [7]

10. Μεταλλάξεις

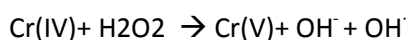
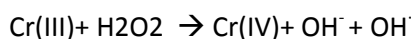
Οι ενώσεις του Cr(VI) μπορούν να προκαλέσουν βλάβη του DNA, τη μετάλλαξη των γονιδίων, ανταλλαγή των αδερφών χρωματίδων, χρωμοσωμικές ανωμαλίες. [7]

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΡΚΙΝΟΓΕΝΕΣΗΣ

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, παρουσιάζει δομική ομοιότητα με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, και έτσι μπορεί να εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" 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 και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". Ανιθέτως, το Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του, διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. [4]

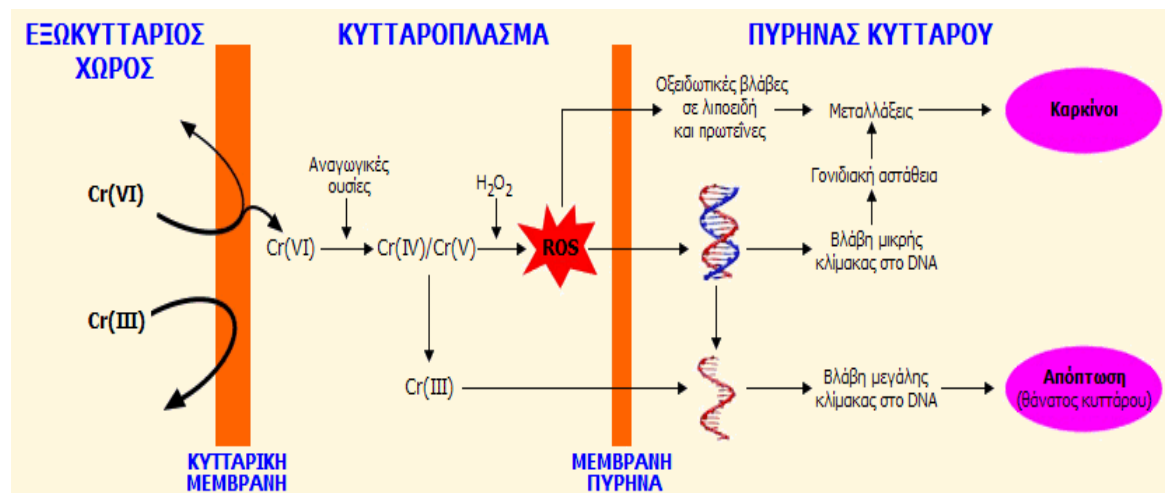
Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA. [4]

Έρευνες έχουν δείξει ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων, όπως η γλουταθειόνη, κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος που βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες, όπως τη ρίζα υδροξυλίου(OH[·]), δηλαδή δημιουργούν δραστικά οξυγονούχα σωματίδια, τα γνωστά ως ROS (Reactive Oxygen Species). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H₂O₂ μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH[·] με αντιδράσεις τύπου αντίδρασης Fenton (αντίδραση Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



Οι ρίζες OH· μπορούν να προκαλέσουν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυ-γουανοσίνη (8-OHdG). [4]

Έρευνα του Πανεπιστημίου Brown, έδειξε ότι η αναγωγή του Cr(IV) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με την βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις απουσία βιταμίνης C. Επομένως σύμφωνα με την μελέτη, παρόλο τις ευεργετικές επιδράσεις της βιταμίνης C στην υγεία του ανθρώπου, λειτουργεί ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI). [4]



Εικόνα 2.13: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού καρκινογένεσης λόγω Cr(VI)[4]

2.8 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Σύμφωνα με την οδηγία πλαίσιο 2000/60/ΕΚ 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. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου εκτός από την πολιτεία της Καλιφόρνια που έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο τα 10μg/L για το Cr(VI). Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις. Με αποφάσεις Πρωτοδικείων στην Ελλάδα, για Δήμο Οινοφύτων [απόφαση 923/2008], έχει οριστεί νομολογιακό όριο 0.2μg/l, ενώ για το Δήμο Μεσσαπίων [απόφαση 1158.30/6/2010], το νομολογιακό όριο 2 μg/l. [3], [4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

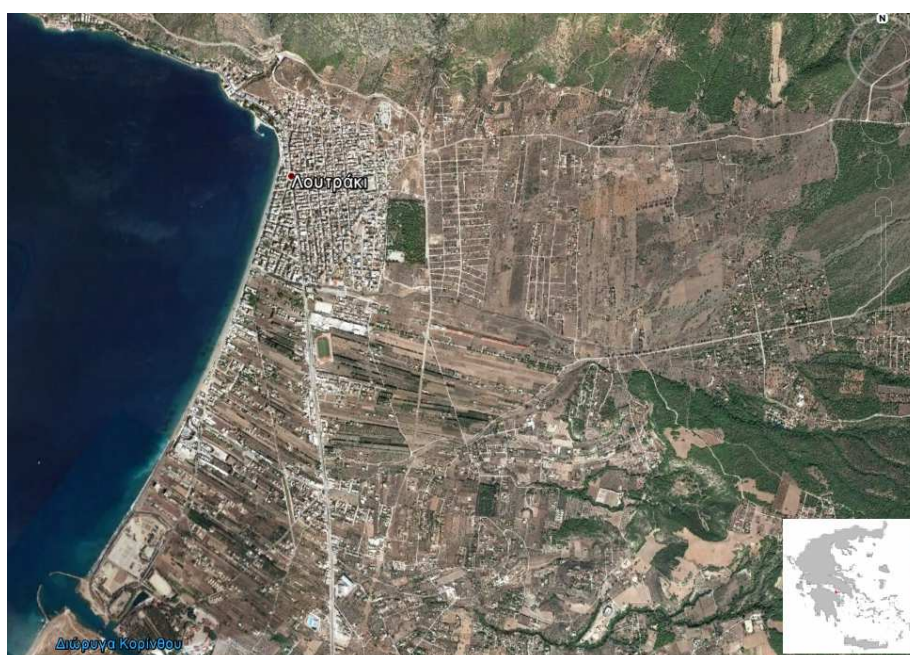
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η περιοχή μελέτης ανήκει στον Δήμο Λουτρακίου-Περαχώρας-Αγ.Θεοδώρων ,του νομού Κορινθίας, της Περιφέρειας Πελοποννήσου. Ο Δήμος έχει έκταση 293,23km² και πληθυσμό 18.349 κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2011 της ΕΛΣΤΑΤ. Η έδρα του Δήμου είναι η πόλη του Λουτρακίου. Η περιοχή μελέτης συμπεριλαμβάνεται στο Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής του Υδατικού Διαμερίσματος Αττικής και τα Γεράνεια Όρη αποτελούν προστατευόμενη περιοχή του δικτύου Natura 2000.

3.2 ΓΕΩΓΡΑΦΙΑ

Η πόλη του Λουτρακίου απέχει 84 km από την πόλη της Αθήνας και 4 km από την πόλη της Κορίνθου. Βρίσκεται στο Ανατολικό όριο του Κορινθιακού Κόλπου και η ευρύτερη περιοχή καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της χερσονήσου των Αλκυονίδων. Ένα μεγάλο μέρος του Λουτρακίου καταλαμβάνεται από τον Ορεινό όγκο των Γερανείων, που έχει μέγιστο υψόμετρο 1.351 m και στα Ανατολικά-Νοτιοανατολικά απαντάται η λοφώδης, ημιορεινή περιοχή της Κρομμύνας . Συνορεύει με περιοχές με μεγάλο γεωλογικό ενδιαφέρον, όπως ο Ισθμός, με τον σύγχρονο ρηγματογόνο τεκτονισμό, το Σουσακι, που είναι περιοχή ηφαιστειότητας και τον Ανατολικό Κορινθιακό, με την έντονη σεισμική δραστηριότητα. Από τα Ανατολικά –Νότιοανατολικά βρέχεται από τον Σαρωνικό Κόλπο.

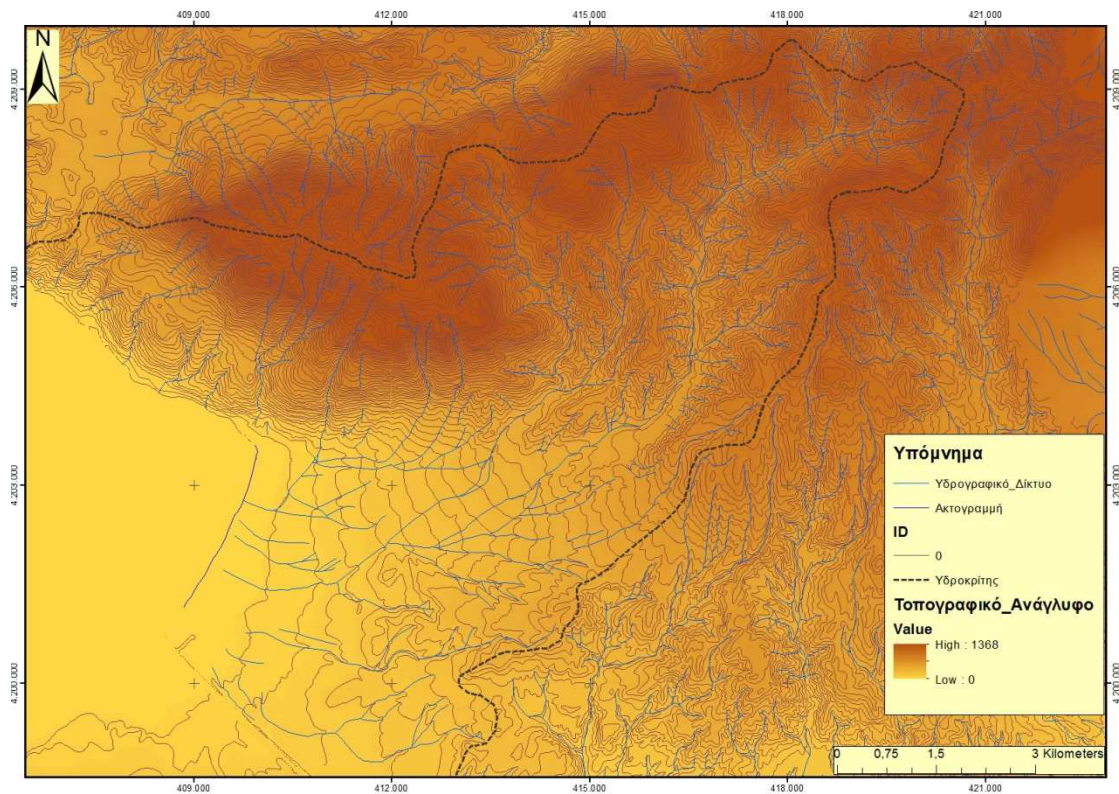


Εικόνα 3.1: Περιοχή μελέτης

3.3 ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

Η γεωμορφολογία της περιοχής είναι αποτέλεσμα πρόσφατων γεωλογικών διεργασιών, που σχετίζονται με την εξέλιξη του Κορινθιακού Κόλπου και συνεχίζονται ακόμα και σήμερα. Προς το Βορρά παρατηρείται μία ορεινή περιοχή, τα Γεράνεια Όρη, ενώ προς το Νότο μία πεδινή, η ευρύτερη περιοχή του Λουτρακίου. Η μετάβαση από τον Βορρά, δηλαδή τα Γεράνεια Όρη, προς το Νότο, την πεδινή περιοχή του Λουτρακίου, είναι απότομη, ενώ από τα Γεράνεια Όρη μέχρι τις ακτές του Κορινθιακού Κόλπου, δηλαδή διεύθυνση Ανατολή- Δύση, η μετάβαση είναι πιο ομαλή, αφού παρουσιάζεται μια σειρά λόφων. Η γεωμορφολογικές διεργασίες χαρακτηρίζονται ήπιες, η τοπογραφία αρκετά ομαλή και στην περιοχή δεν απαντούν φαινόμενα ταχείας μεταβολής ή διαχρονικά μεταβαλλόμενης τοπογραφίας. Δεν παρατηρούνται έντονες εξαλλοιώσεις πετρωμάτων και ο ρυθμός δημιουργίας μανδύα αποσάρθρωσης θεωρείται φυσιολογικός. Στην ευρύτερη περιοχή εμφανίζεται καρστικοποίηση των ανθρακικών σχηματισμών, μέχρι το επίπεδο της θάλασσας. Στην πεδινή περιοχή μελέτης αυτό δεν παρατηρείται, αφού επικρατούν οι μεταλλικοί σχηματισμοί, θαλάσσιων ή/ και παράκτιων φάσεων. [8]

Η υδρογραφική λεκάνη της περιοχής του Λουτρακίου βρίσκεται στη Νοτιοανατολική πλευρά των Γερανείων. Το μήκος κλάδου της ανώτερης τάξης είναι μεγαλύτερο των 8 km, το συνολικό εμβαδόν είναι 53,75 km² και το μέσο τοπογραφικό υψόμετρο είναι 497 m. Το υδρογραφικό δίκτυο αποτελείται κυρίως από δύο κλάδους και είναι ανεπτυγμένο και στους αλπικούς και στους μεταλλικούς σχηματισμούς. Εκεί που επικρατούν Νεογενείς και Τεταρτογενείς σχηματισμοί το δίκτυο παρουσιάζει παράλληλη μορφή και είναι ανεπαρκώς ανεπτυγμένο. Στο Βόρειο- Βορειοανατολικό τμήμα της λεκάνης του Λουτρακίου, όπου επικρατούν οι ανθρακικοί σχηματισμοί και έντονες μορφολογικές κλίσεις, το δίκτυο παρουσιάζει δενδριτική μορφή και είναι αραιά αναπτυγμένο, με μεγάλα μήκη κλάδων. Στην Βορειοανατολική περιοχή, όπου επικρατούν οι οφιόλιθοι, το δίκτυο παρουσιάζει κλιμακωτή μορφή και είναι καλά αναπτυγμένο. Στα ανάντη οι κλάδοι παρουσιάζουν κατά βάθος διάβρωση και η μορφή της κοίτης είναι μορφής V, ενώ στα κατόντη παίρνει την μορφή ανοικτού U. Η κοίτη των υδρορεμάτων είναι σαφής και ορατή για αρκετό μήκος, με εξαίρεση σημεία εντός του πολεοδομικού συγκροτήματος του Λουτρακίου. Η απορροή του δικτύου σχεδόν σε όλο του το σύνολο είναι εποχική και η απόθεση των υλικών πραγματοποιείται κυρίως στις πεδινές και στις παράκτιες περιοχές. Σε γενικές γραμμές, αν και το δίκτυο θεωρείται πυκνό, από πλευράς ποσοτήτων ύδατος, η λεκάνη δεν θεωρείται πλούσια. [8]



Εικόνα 3.2: Τοπογραφικός χάρτης Λεκάνης Λουτρακίου [3]

3.4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

1. ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

Νηριτικοί ανθρακικοί σχηματισμοί, ηλικίας από το Τριαδικό έως το Ανώτερο Ιουρασικό. Κυρίως ασβεστόλιθοι, ποικίλων χρωμάτων, από λευκό- λευκότεφρο ή τεφρό στα κατώτερα τμήματα σε ερυθρωπό ή ερυθρότεφρο στα ανώτερα. Στην βάση του σχηματισμού παρατηρούνται άστρωτοι ή παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθοι που μεταβαίνουν σε πλακώδεις προς τα πάνω. Έντονα τεκτονισμένος σχηματισμός, με διαρρήξεις και κατακερματισμό, λόγω της αλπικής ορογένεσης και του νεοτεκτονισμού. Μετρίως έως έντονα καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι. Στην περιοχή του Λουτρακίου είναι υποκείμενοι των πλευρικών κορημάτων. [8], [9]

2. ΒΟΙΩΤΙΚΟΣ ΦΛΥΣΧΗΣ

Κλαστικός σχηματισμός, ηλικίας από το Ανώτερο Ιουρασικό έως το Κατώτερο Κρητιδικό. Κυρίως ρυθμικές εναλλαγές από ανοιχτόχρωμους ψαμμίτες, κλαστικούς ασβεστόλιθους, πηλίτες και ραδιολαρίτες. Οι κλαστικοί σχηματισμοί περιέχουν θραύσματα οφιολίθων ραδιολαριτών και ασβεστολιθων. Τεκτονικά υπερκείμενος σχηματισμός των ανθρακικών σχηματισμών (Τριαδικό- Αν. Ιουρασικό). Η κλαστική αυτή ακολουθία υπέρκειται ενός ηφαιστειοϊζηματογενούς συμπλεγματος, αποτελούμενο από κυρίως από εναλλαγές αργλικών σχιστολίθων και ραδιολαριτών. Η ακολουθία είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό τεκτονισμένη. [8], [9]

3. ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΟ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ

Αλληλουχία υπερβασικών και βασικών πετρωμάτων, συχνά εξαλλοιωμένων. Συγκεκριμένα αποτελείται από σερπενιτιωμένους περιδοτίτες με κατά τόπους εμφανίσεις μαγνησίτη και οξειδίων του σιδήρου, που εντοπίζονται κατά κύριο λόγο εντός των διακλάσεων και των διαρρήξεων. Εμφανίζεται στο Ανατολικό-Βορειοανατολικό τμήμα της περιοχής και καταλαμβάνει έκταση 20,36 km² και έχει μέσο πάχος 100 m. Είναι τεκτονικά επωθημένοι στην Βοιωτική Ζώνη και η τεκτονική επώθηση χρονολογείται στο Κάτω Κρητιδικό. Στην επαφή της επώθησης το οφιολιθικό σύμπλεγμα παρατηρείται πιο τεκτονισμένο και εξαλλοιωμένο. Στην βάση του οφιολιθικού συμπλέγματος εντοπίζεται ο σχηματισμός των σχιστοκερατολίθων, ενώ στην επιφάνεια του συμπλέγματος, σε ένα μεγάλο τμήμα εντοπίζονται Νεογενείς και Τεταρτογενείς σχηματισμοί. [8], [9]

4. ΣΧΙΣΤΟΚΕΡΑΤΟΛΙΘΟΙ

Αργιλικόι σχιστόλιθοι που εναλλάσσονται με πλακώδεις ραδιολαρίτες και ασβεστόλιθους. Τους συναντάει στη βάση του οφιολιθικού συμπλέγματος και απαντώνται στο βορειοδυτικό τμήμα της λεκάνης. Το πάχος τους μαζί με το οφιολιθικό σύμπλεγμα μπορεί να ξεπερνά τα 300 m. Η ηλικία τους εκτιμάται στο Ανώτερο Κρητιδικό. Στο μεγαλύτερο μέρος τους καλύπτονται από Νεογενείς και Τεταρτογενείς σχηματισμούς. [8], [9]

5. ΜΕΤΑΛΠΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

Παρουσιάζεται μεγάλη έκταση και ποικιλομορφία των μεταλλικών ιζημάτων της περιοχής, λόγω της έντονης νεοτεκτονικής δραστηριότητας. Οι κυριότεροι μεταλλικοί σχηματισμοί είναι οι παρακάτω:

Μάργες (Κατ. Πλειόκαινο) : Εναλλαγές υπόλευκων, μαλακών μαργών και σκληρότερων αμμούχων μαργαϊκών στρωμάτων. Ο σχηματισμός αυτός απαντάται στο νοτιοανατολικό τμήμα της λεκάνης του Λουτρακίου και έχει πάχος περίπου 150 m. [8]

Μάργες Ασπροχωμάτων (Μ. – Αν. Πλειόκαινο) : Λευκές ή κιτρινωπές μάργες αμμούχες μάργες και λεπτούς πάγκους ψαμμιτών. Εμφανίζεται στην ομώνυμη περιοχή νοτιοανατολικά του Λουτρακίου. Το πάχος του σχηματισμού πιθανόν να υπερβαίνει τα 250 m. Συνολικά οι μάργες της λεκάνης του Λουτρακίου καταλαμβάνουν έκταση 1,13 km². [8]

Ποταμοχειμμάριες αποθέσεις (Πλειστόκαινο): Σχηματισμό ποταμοχειμμάριας φάσης. απαντάται στην λοφώδη περιοχή ανατολικά του Λουτρακίου. Το πάχος του είναι περίπου 160m και η έκταση του 8,125km². [8]

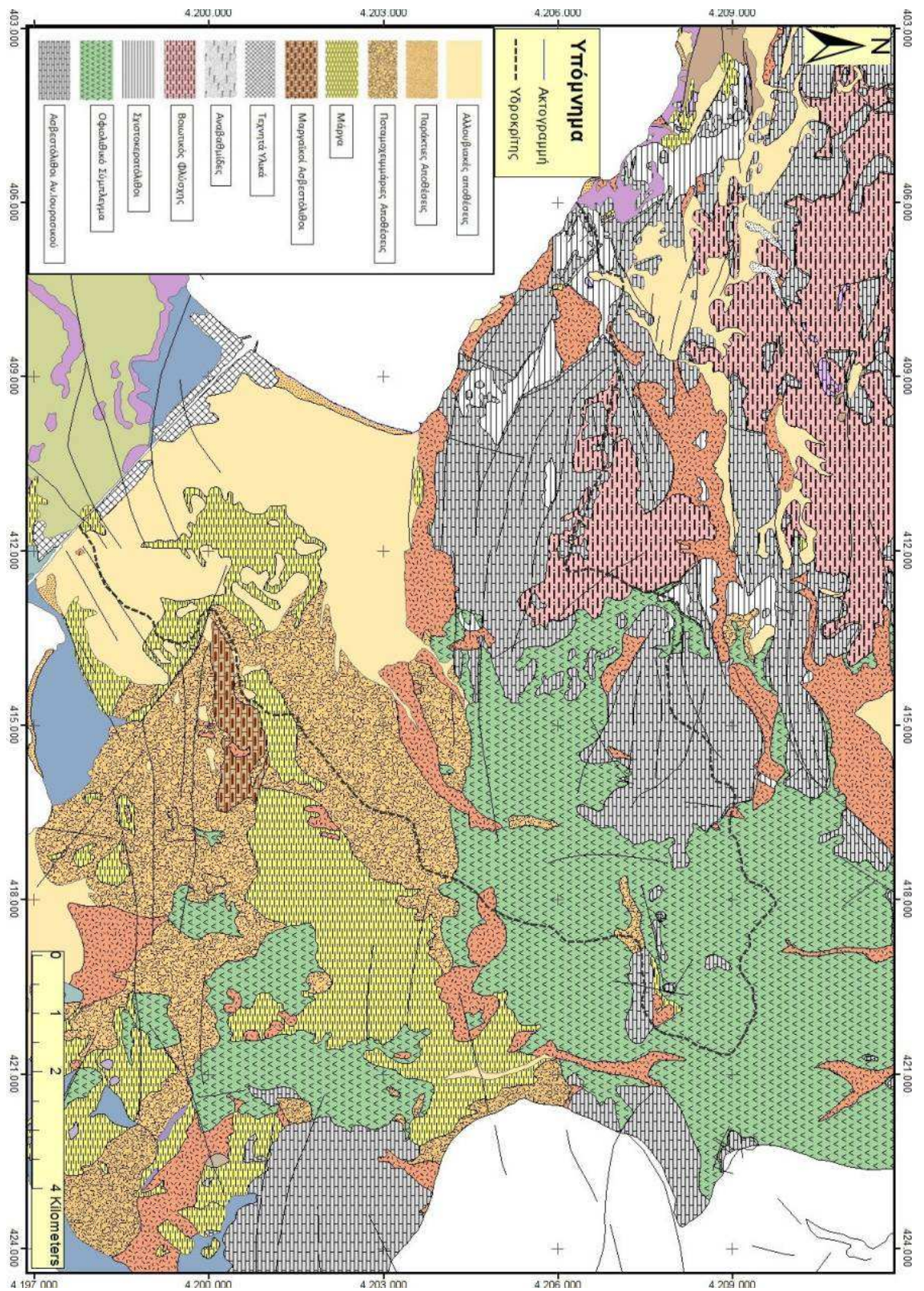
Σύγχρονα Κορήματα και Κώνοι Κορημάτων (Ολόκαινο): Προϊόντα σύγχρονης διαβρωτικής δραστηριότητας. Αποτελούν χαλαρά υλικά, που συνίστανται από

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. [8]

Αλλουβιακές Προσχώσεις (Ολόκαινο) : Χαλαρά υλικά, αργίλοι, άμμοι, κροκάλες και λατύπες (ασβεστολιθικές – οφιολιθικές), προϊόντα διάβρωσης παρακείμενων παλαιότερων σχηματισμών που καλύπτουν χαμηλές τοπογραφικά περιοχές και μεγάλο μέρος της πόλης του Λουτρακίου. Παρουσιάζει έντονη και συχνή διαφοροποίηση τόσο στη λιθολογική του σύσταση όσο και στη συνεκτικότητά του. [8]

3.5 ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ- ΝΕΟΤΕΚΤΟΝΙΚΗ

Γεωδυναμικά, η περιοχή του Λουτρακίου εντάσσεται στη σύνθετη νεοτεκτονική δομή του Κορινθιακού κόλπου, που είναι ενεργή από το Πλειόκαινο έως σήμερα. Οι δύο κύριες μορφοτεκτονικές δομές της περιοχής είναι το βύθισμα της Ανατολικής Κορινθίας, που συμπεριλαμβάνει το Νοτιοανατολικό πεδινό τμήμα του Λουτρακίου, και το τεκτονικό κέρασ των Γερανείων. Οι δύο αυτές δομές χωρίζονται από μια μεγάλη ρηξιγενή ζώνη, που έχει διεύθυνση περίπου Α-Δ έως ΑΝΑ-ΔΒΔ και ονομάζεται ζώνη Λουτρακίου- Αγίας Κυριακής. Το μήκος της είναι περίπου 50 km, εκτείνεται από την Κακιά Σκάλα, έως τον πόδα των Γερανείων, βόρεια του Λουτρακίου και συνεχίζεται υποθαλάσσια από τον κόλπο του Λεχαίου έως το ακρωτήριο Ηραίο. Έχει προκαλέσει τον κατακερματισμό των ανθρακικών σχηματισμών, την απόθεση σημαντικού όγκου πλευρικών κορημάτων και κατά μήκος της ρηξιγενούς επιφάνειας παρατηρούνται τεκτονικά λατυποπαγή. Έδρασε ως πλαγιοκανονική και εξελίχθηκε σε ορθοκανονική. Το άλμα της υπερβαίνει τα 150 m. Ένα άλλο ρήγμα είναι αυτό του Οσίου Παταπίου, που εντοπίζεται στα Νοτιοδυτικά πρηνή των Γερανείων και έχει διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ. Το μήκος του είναι 7-8 km, το άλμα του ανέρχεται στα 150 m, ο κινηματικός του χαρακτήρας άλλαξε από αριστερόστροφος πλαγιοκανονικός σε ορθοκανονικό και χαρακτηρίζεται ως ενεργό. Ρήγματα υφίστανται και στην περιοχή της Λεκάνης του Λουτρακίου, αλλά λόγω του μεγάλου πάχους των αλλουβιακών αποθέσεων δεν είναι αντιληπτά. Στο Βόρειο άκρο της περιοχής μελέτης παρατηρείται ρηξιγενής ζώνη με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, που τέμνει τις μάργες Ασπροχωμάτων και το άλμα της δεν ξεπερνά τα 10 m. Επίσης εντός της Λεκάνης φαίνεται να υπάρχει θαμμένη ρηξιγενής ζώνη με διεύθυνση Α-Δ. [8]



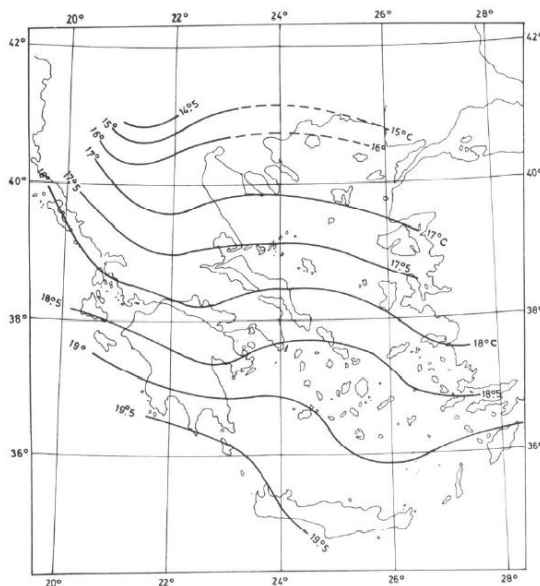
Εικόνα 3.3: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Λουτρακίου [3]

3.6 ΥΔΡΟΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑ

Στην περιοχή του Λουτρακίου η μέση ετήσια θερμοκρασία ανέρχεται στους 18.2 °C και το ετήσιο θερμομετρικό εύρος είναι 18.3°C. Η μέγιστη θερμοκρασία παρατηρείται τον μήνα Ιούλιο και κυμαίνεται μεταξύ 22°C έως 32°C, ενώ ελάχιστη παρατηρείται τον μήνα Ιανουάριο και κυμαίνεται μεταξύ 7°C έως 12°C.

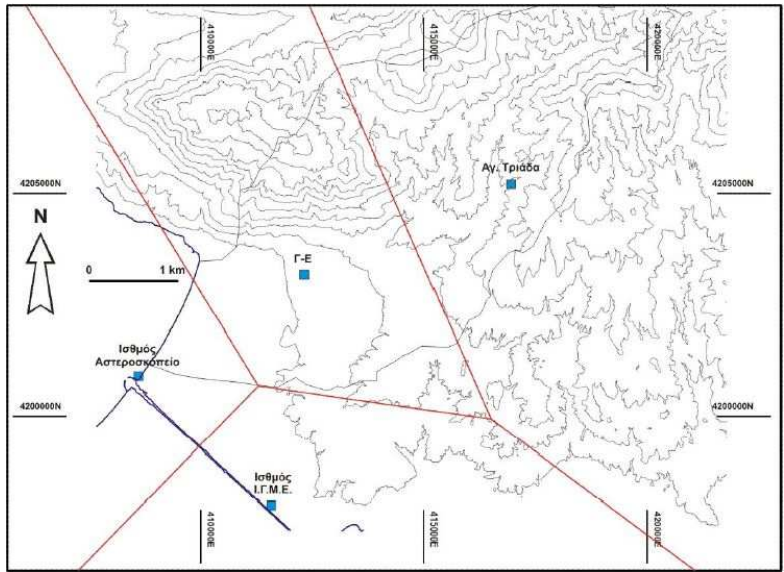
Η υγρομετρική κατάσταση δεν διαφέρει από αυτή που επικρατεί στις παράκτιες περιοχές του ελληνικού χώρου. Η μέση ελάχιστη μηνιαία τιμή σχετικής υγρασίας παρατηρείται τον Ιούλιο και είναι 57%, ενώ η μέγιστη παρατηρείται δύο φορές τον χρόνο, τον Ιανουάριο και τον Δεκέμβριο και παίρνει τιμή 77%. [9]



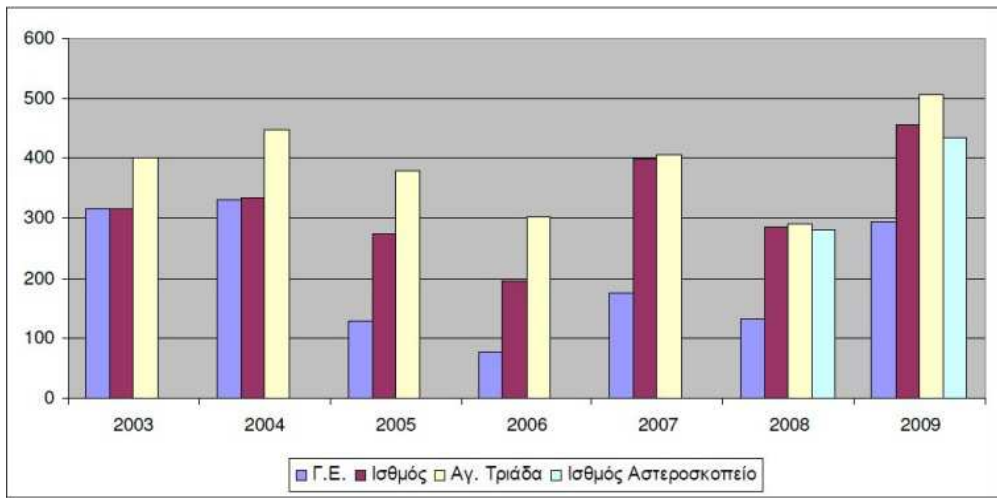
Εικόνα 3.4: Κατανομή μέσων ετήσιων θερμοκρασιών στον ελληνικό χώρο

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΚΑΤΑΚΡΗΝΙΣΜΑΤΑ

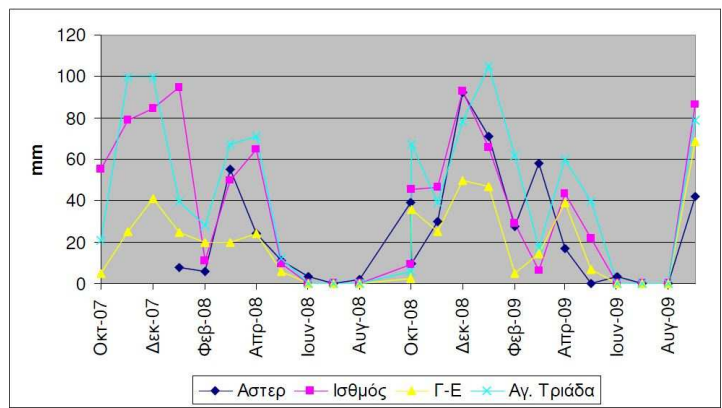
Στην περιοχή του Λουτρακίου δεν υπάρχει για ικανοποιητικό αριθμό ετών, πλήρης μετεωρολογικός σταθμός. Το ΙΓΜΕ έχει εγκαταστήσει από το 1999, 5 βροχόμετρα και ένα εξατμισόμετρο, για την παρακολούθηση του μεταλλικού και του ιαματικού υδροφόρου ορίζοντα. Τα αποτελέσματα για το ετήσιο ύψος βροχής για τα υδρολογικά για τα έτη 2003-2009 του παρακάτω πίνακα, καθώς και το διάγραμμα με την μηνιαία βροχόπτωση για τα υδρολογικά έτη 2007-2009, προέκυψε από τα βροχόμετρα του ΙΓΜΕ, συγκεκριμένα στην γεώτρηση ΓΕ (υψόμετρο 127m), στην μονή Αγίας Τριάδας (υψόμετρο 402m) και στον Ισθμό, καθώς από τον μετεωρολογικό σταθμό που έχει εγκαταστήσει το Αστεροσκοπείο Αθηνών, στην περιοχή του Ισθμού, στην Γέφυρα Ποσειδωνίας, από τον Ιανουάριο του 2008 και με υψόμετρο 6m. [9], [10]



Εικόνα 3.5: Θέσεις Βροχόμετρων στη Λεκάνη Λουτρακίου [9]



Εικόνα 3.6: Ετήσιο ύψος βροχής για τα υδρολογικά έτη 2003-2009 [9]



Εικόνα 3.7: Μηνιαία βροχόπτωση για τα υδρολογικά έτη 2007-2009 [9]

ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ

Για το υπολογισμό του υδρολογικού ισοζυγίου της λεκάνης απορροής του Λουτρακίου για τα υδρολογικά έτη 2007-2009 χρησιμοποιήθηκαν οι σταθμοί που αναφέρθηκαν προωύτερα, ο μετεωρολογικός σταθμός του Βέλου Κορινθίας (υψόμετρο 20.00 m), καθώς και δεδομένα από την ΔΕΥΑΛ-Π και μελέτες του κ. Κούνη .Το υδρολογικό ισοζύγιο μιας λεκάνης απορροής περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση:

$$P=E+R+I +/- \Delta S$$

Όπου,

P: Ετήσια Ατμοσφαιρικά Κατακρημνίσματα,

E: Πραγματική Εξατμισοδιαπνοή,

R: Επιφανειακή Απορροή,

I: Κατείσδυση.

ΔS : Μεταβολές στο υδάτινο απόθεμα.

Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα, το έτος 2007-08 υπήρχε έλλειμμα 1.100.000 m³ κατά το υδρολογικό έτος περίσσεια 840.000m³. Σαν αποτέλεσμα αποτέλεσμα κατά την διετία 2007-2009 υπήρξε ένα τελικό έλλειμμα 260.000m³. [9]

	2007-08		2008-09	
	m ³	mm	m ³	mm
Βροχοπτώσεις	15,7 X 10 ⁶	305.55	22,1 X 10 ⁶	429.94
Εξάτμιση	11,6 X 10 ⁶	224.38	16,1 X 10 ⁶	313.32
Επιφανειακή Απορροή	0	0.00	0,33 X 10 ⁶	6.45
Αντλήσεις	3.23 X 10 ⁶	62.67	2.86 X 10 ⁶	55.47
Υπόγειες εκροές	1.97 X 10 ⁶	38.25	1.97 X 10 ⁶	38.25
Σύνολο Εκροών	16,8 X 10 ⁶	325.30	21,3 X 10 ⁶	413.49
Έλλειμμα / Περίσσεια	-1.1 X 10 ⁶	-19.75	0,84 X 10 ⁶	16.45

Εικόνα 3.8: Υδρολογικό Ισοζύγιο Λεκάνης Λουτρακίου[9]

3.7 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ- ΥΔΡΟΛΙΘΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΛΟΥΤΡΑΚΙΟΥ

Εντός της υδρολογικής λεκάνης του Λουτρακίου αναπτύσσονται οι παρακάτω υδρολιθολογικοί σχηματισμοί :

1. ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

Οι αλλουβιακές προσχώσεις αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής μελέτης και είναι σχηματισμός με μεγάλη υδροπερατοτητα. Εντός των αλλουβιακών

σχηματισμών αναπτύσσεται ο Μεταλλικός Υδροφορέας, που είναι προσχωματικός αδρόκοκκος και ελεύθερος. Εντοπίζεται στην τάφρο Λουτρακίου-Σκάρπας, δηλαδή στο Βόρειο και κεντρικό τμήμα της λεκάνης και καταλαμβάνει μια έκταση 7,45km². Από τα Νότια και Ανατολικά, ο φρεάτιος υδροφορέας οριοθετείται από τις μάργες του Νεογενούς και μεταπίπτει σε μερικώς υπό πίεση προς τα Δυτικά, εξαιτίας της ύπαρξης αργιλικών ενστρώσεων. Το κλαστικό υλικό του υδροφορέα αποτελείται από άμμους, χάλικες, αργιλικές ενστρώσεις και κροκάλες οφιολιθικής και ασβεστολιθικής προέλευσης. Η ζώνη κορεσμού έχει έκταση 5,91km², η ελεύθερη στάθμη υδροφορίας έχει υψόμετρο από 0 έως 50 μέτρα και βάθος από 0 έως 150 μέτρα. Ο υδροφόρος ορίζοντας είναι ανοικτός προς την θάλασσα και αποστραγγίζεται μέσω των υδροπερατών παράκτιων σχηματισμών. Λόγω των ετήσιων υπεραντλήσεων παρατηρείται σταδιακή ταπείνωση της στάθμης. [3], [8]

2. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ

Οι ασβεστόλιθοι εντοπίζονται στα Γεράνεια Όρη και αποτελούν περατούς σχηματισμούς, με συντελεστή κατείδυσης ως και 60% των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Στους ασβεστόλιθους αναπτύσσεται καρστικός υδροφόρος ορίζοντας από τον οποίο τροφοδοτούνται οι ιαματικές πηγές του Λουτρακίου. Γενικά η διεύθυνση της κίνησης του νερού εντός του υδροφόρου, ελέγχεται από την τεκτονική. Ο μηχανισμός εκδήλωσης των θερμομεταλλικών- ιαματικών πηγών κατά μήκος της ρηξιγενούς ζώνης των Γερανείων είναι η εξής. Το νερό μέσω των διακλάσεων και των ρωγματώσεων, εισέρχεται και φτάνει σε μεγάλα βάθη, όπου εμπλουτίζεται με Rn, H₂S, CO₂ και άλλα χημικά στοιχεία, και στην συνέχεια λόγω της υψηλής πίεσης των αερίων και την διαφορά πυκνότητας, ανέρχεται στην επιφάνεια με ταχύτητα και υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας γεωθερμικής βαθμίδας ή ηφαιστειακής επίδρασης. Αυτές οι ιαματικές πηγές κατατάσσονται στην κατηγορία των ολιγομεταλλικών – μαγνησιούχων και των χλωρο – νατριούχων. Οι ασβεστόλιθοι είναι ανοικτοί προς θάλασσα του Κορινθιακού Κόλπου και λόγω της ύπαρξης των υδροστεγανών μαργών και μαργαϊκών ψαμμιτών κατά μήκος των Γερανείων, φαίνεται ότι δεν υπάρχει υδραυλική επικοινωνία με τον μεταλλικό υδροφόρο ορίζοντα. [3], [8]

3. ΟΦΙΟΛΙΘΟΙ

Οι οφιοίλιθοι αναπτύσσονται στο Βορειοανατολικό τμήμα της λεκάνης και αποτελούν μη υδροπερατό σχηματισμό. Λόγω του έντονου τεκτονισμού αναπτύσσεται δευτερογενές πορώδες, μέσα στις ρηξιγενείς ζώνες, που επιτρέπει την κατείδυση του νερού και την ανάπτυξη μικρής έκτασης υδροφόρου ορίζοντα. Επίσης παρουσιάζονται ορισμένες μικροπηγές. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων δεν κατυσδύει, αλλά ρέει επιφανειακά, εμπλουτίζεται με μαγνήσιο και καταλήγει στον μεταλλικό υδροφορέα. [3], [8]

4. ΚΡΟΚΑΛΟΠΑΓΗ

Τα κροκαλοπαγή καταλαμβάνουν ένα μεγάλο τμήμα της Ανατολικά της λεκάνης και παρουσιάζουν ενδοπορική υδροφορία. Λόγω της αυξημένης συνεκτικότητας και της αυξημένης παρουσίας λεπτόκοκκων φάσεων παρουσιάζουν μειωμένη περατότητα. Το πάχος τους είναι μικρό και δεν φιλοξενούν σημαντικές ποσότητες ύδατος. Η υδροφορία μεταγγίζεται στο σύνολο της στον μεταλλικό κλαστικό υδροφορέα. Το ίδιο συμβαίνει και για τους κώνους κορημάτων που αναπτύσσονται στην λεκάνη. [3], [8]

5. ΜΑΡΓΕΣ

Εμφανίζεται στα Νοτιοδυτικά σύνορα της λεκάνης κι αποτελεί το αδιαπέρατο υπόβαθρο του μεταλλικού υδροφορέα, μη επιτρέποντας υπόγειες μεταγγίσεις/απώλειες. [3], [8]

ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ ΛΟΥΤΡΑΚΙΟΥ

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

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

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 $\Delta S = \Delta H * S * A$ όπου

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

S : Το ενεργό πορώδες,

A : Η οριζόντια επιφάνεια της υδροφορίας.

Οι εισροές προκύπτουν από το άθροισμα της καθαρής κατείσδυσης στους οφιολίθους της λεκάνης η οποία μεταγγίζεται στον μεταλλικό υδροφορέα, της τελικής καθαρής επιφανειακής απορροής από τους οφιολίθους, 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. Τα αποτελέσματα φαίνονται για τα έτη 1999-2002, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Συμπερασματικά παρατηρείται ένα έλλειμμα 251.000m³/έτος που είναι συνέπεια της υπερεκμετάλλευσης του υπογείου υδάτινου αποθέματος. [3], [9]

	1999-2000	2000-2001	2001-2002	ΜΟ
Q_i (* 10^6 m ³)	2,082	3,665	8,636	4,794
Q_d (* 10^6 m ³)	1,71	1,971	1,971	1,971
Q_p (* 10^6 m ³)	3,193	3,049	2,980	3,074
ΔS (* 10^6 m ³)	-3,082	-1,355	3,685	-0,251

3.8 ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ- ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΔΑΤΟΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ

Η ποιότητα του νερού του μεταλλικού υδροφόρου ορίζοντα του Λουτρακίου θεωρείται πολύ καλή και διατηρείται σε επίπεδα εντός του ορίου ποσιμότητας. Τα χημικά χαρακτηριστικά παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα με τον χρόνο, παρόλη την συνεχή ταπείνωση του υδροφορέα και του γεγονότος ότι είναι ανοιχτός προς την θάλασσα σε μήκος δύο χιλιομέτρων, λόγω των ευνοϊκών υδρογεωλογικών συνθηκών και της δυσχέρειας διείσδυσης του θαλασσινού νερού από τα λεπτομερή υλικά που υπάρχουν κατά μήκος της παραλιακής ζώνης. Ο υδροχημικός τύπος του φρεάτιου προσχωματικού υδροφορέα είναι Οξυανθρακικός- Μαγνησιούχος (Mg-HCO₃). Χαρακτηριστικό αποτελεί η υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα μαγνησίου, που είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας κυκλοφορίας των νερών εντός των περιβαλλόντων οφιολιθικών πετρωμάτων (περιδοτίτες- σερπεντινίτες) και των αντίστοιχης σύστασης κλαστικών ιζημάτων. Οι τιμές του pH υποδεικνύουν τον μέτριο αλκαλικό χαρακτήρα των νερών, ενώ αυτές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας φανερώνουν την ολιγομεταλλικότητα του. Στα Δυτικά και Νοτιοδυτικά της λεκάνης, δηλαδή στην παραλιακή ζώνη, παρατηρείται ποιοτική επιβάρυνση από τις ανθρωπογενείς παρεμβάσεις, κυρίως την υπεράντληση των υδρογεωτρήσεων, σε συνδυασμό με την υφαλμύρυνση. Αν και αυτή επιβάρυνση δεν θεωρείται μη αναστρέψιμη, παρατηρείται αυξημένη σκληρότητα νερού και αυξημένη περιεκτικότητα χλωριόντων, των αλκαλίων, καθώς επίσης και των υπόλοιπων ιόντων, εκτός των ενώσεων του αζώτου. Μόνο στα νιτρικά ιόντα παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση, που μπορεί να ξεπερνούν τα όρια ποσιμότητας. Ο γενικός υδροχημικός τύπος του νερού του παραλιακού υδροφορέα είναι Mg- Na- Cl- HCO₃⁻. Όσον αφορά την συγκέντρωση το Ολικού Χρωμίου στο νερό του μεταλλικού υδροφόρου ορίζοντα, δεν ξεπερνά τα 30 μg/l, με εξαιρέσεις κάποια σημεία που βρίσκεται κοντά στην τιμή των 50 μg/l. Η αυξημένη περιεκτικότητα του ολικού χρωμίου, οφείλεται στην ορυκτολογική σύσταση των υπερβασικών πετρωμάτων, καθώς και των ιζημάτων που προέρχονται από αυτά. Από μικροβιολογική άποψη, παρατηρείται μικροβιολογική επιβάρυνση, τόσο σε βάθος χρόνου, όσο και σε είδη μικροβίων, με ιδιαίτερη έμφαση στους θερινούς μήνες. [8], [9], [10]

3.9 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΓΕΡΑΝΕΙΩΝ

Στον ορεινό όγκο των Γερανείων παρατηρούνται πολλές εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων, με την μεγαλύτερη να καταλαμβάνει έκταση περίπου 50 km². Οι περιδοτίτες είναι έντονα τεκτονισμένοι έως μυλονιτωμένοι και εξαλλοιωμένοι. Πέραν τις σερπεντινίωσης, παρατηρούνται τα ορυκτά αμφίβολος (τρεμόλιθος-ακτινόλιθος), χλωρίτης και τάλκης. Η κύρια κατηγορία περιδοτιτών που παρουσιάζεται είναι οι σπινελιούχοι λερζόλιθοι με εμφανίσεις δουνιτικών σωμάτων, σχηματισμένοι σε χώρο μεσοωκεάνιας ράχης τύπου MORB και χωρίς οικονομικό ενδιαφέρον ως προς το χρώμιο. Επίσης εντοπίζονται και γάββροι, με την μορφή φλεβών πάχους μερικών εκατοστών, στα ΝΑ της μονής Παναγίας. Η ορυκτολογική σύσταση των λερζολίθων είναι ολιβίνης, ορθοπυρόξενος, λίγοι κλινοπυρόξενοι και σπινέλλιος πλούσιος σε αργίλιο. Ο χρωμίτης που επικρατεί στην περιοχή είναι χρωμοσπινέλιος, με σύσταση πικοτίτη, δηλαδή είναι πλούσιος σε αργίλιο και διάσπαρτος μέσα στον δουνίτη, με περιεκτικότητα που μπορεί να είναι μεγαλύτερη του 5%. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι συχνά αδρόκοκκοι με διαστάσεις μέχρι 3-4mm και προς την περιφέρειά τους το ορυκτό εμφανίζεται εξαλλοιωμένο, έχει μετατραπεί σε σιδηροχρωμίτη και σταδιακά μειώνεται το αργίλιο, ενώ αυξάνεται ο σίδηρος. [3], [11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

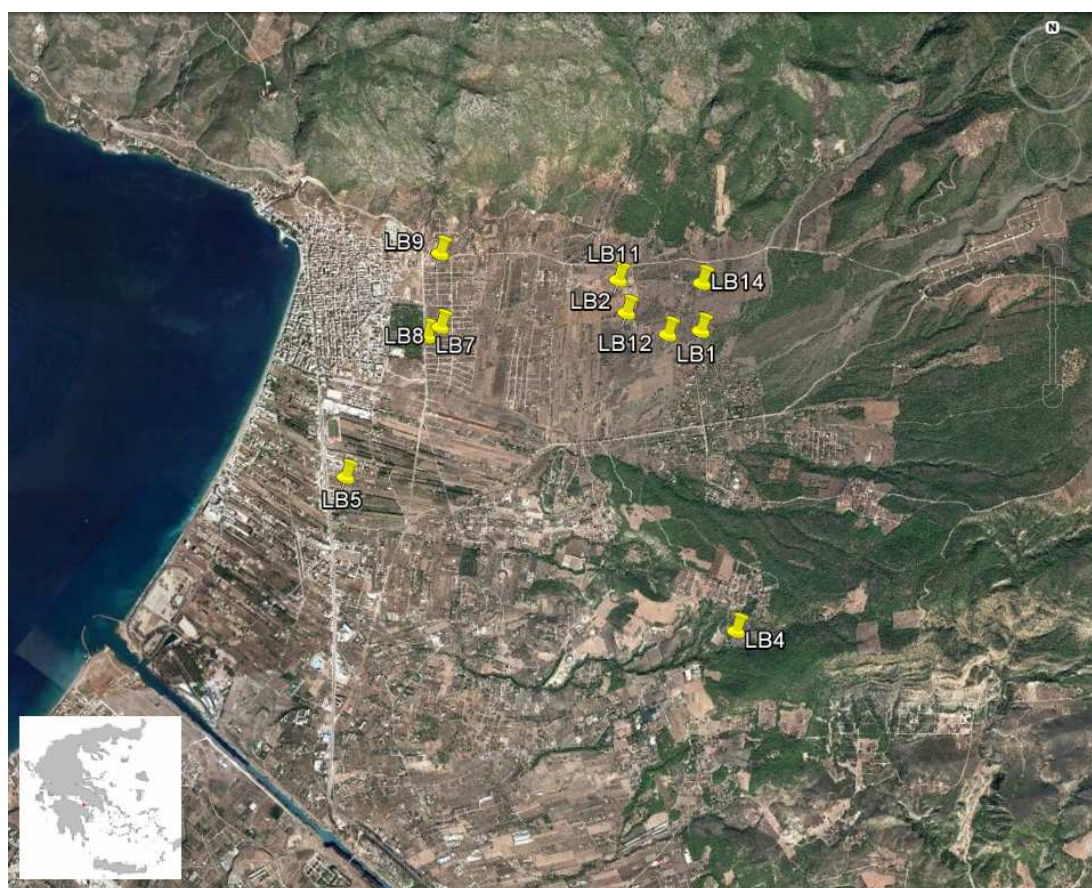
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υπογείων υδάτων στην περιοχή του Λουτρακίου, στις 18 Δεκεμβρίου 2015. Κατά την δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε η συλλογή συνολικά 10 δειγμάτων, από γεωτρήσεις ύδρευσης. Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι θέσεις δειγματοληψίας, καθώς η ακριβής θέση τους παρουσιάζεται στον γεωλογικό και τον τοπογραφικό χάρτη της περιοχής.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	X	Y	Z (A.Y.)
LB1	23° 0' 37.41'' A	37° 58' 15.82'' B	143
LB2	23° 0' 14.93'' A	37° 58' 20.50'' B	133
LB4	23° 0' 47.15'' A	37° 57' 3.94'' B	156
LB5	22° 58' 48.17'' A	37° 57' 41.77'' B	24
LB7	22° 59' 13.70'' A	37° 58' 15.77'' B	37
LB8	22° 59' 17.83'' A	37° 58' 18.00'' B	41
LB9	22° 59' 17.96'' A	37° 58' 35.87'' B	39
LB11	23° 0' 12.56'' A	37° 58' 28.42'' B	117
LB12	23° 0' 27.42'' A	37° 58' 15.10'' B	146
LB14	23° 0' 37.81'' A	37° 58' 27.16'' B	155

Σε κάθε θέση δειγματοληψίας λήφθηκαν δύο δείγματα. Στο ένα δείγμα, η τοποθέτηση του ύδατος έγινε σε μπουκάλι πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 1L, αφού πρώτα έγινε έκπλυση με νερό του ίδιου του δείγματος, και στο άλλο σε μπουκάλι πολυαιθυλενίου χωρητικότητας 100ml, όπου ακολούθησε επί τόπου διήθηση με τη χρήση φίλτρων 0,45μm και οξίνιση με προσθήκη δύο σταγόνων πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 , με σκοπό την χημική ανάλυση των μετάλλων. Στην συνέχεια ακολούθησαν υπαίθριες 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 Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας πραγματοποιήθηκε εντός φορητών ψυγείων για την αποφυγή της χημικής αλλοίωσης τους.



Εικόνα 4.1: Χάρτης με τα σημεία υδροληψίας

4.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα 1L διηθήθηκαν με φίλτρο περατότητας 0,45 μm. Συγκεκριμένα το δοχείο που είχε εγκατασταθεί το φίλτρο συνδέθηκε με σωλήνα κενού και στην συνέχεια έγινε τμηματική ρίψη του νερού. Με το διηθημένο νερό έγινε έκπλυση κάθε φιάλης τρεις φορές και τοποθετήθηκε όλο το επεξεργασμένο δείγμα.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Κατά την διάρκεια των εργαστηριακών ασκήσεων προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του όξινου ανθρακικού ιόντος (HCO_3^-), των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}), των ανιόντων χλωρίου (Cl^-), των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), των κατιόντων καλίου (K^+), των κατιόντων νατρίου (Na^+), των κατιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}), των κατιόντων μαγνησίου (Mg^{2+}) και των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}), του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI) ή Cr^{6+}) και του ολικού χρωμίου (Cr_{total}).

Ο υπολογισμός των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-) 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 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.

Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- και Cr^{6+} προσδιορίστηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου HACH του εργαστηρίου της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας. Η αρχή λειτουργίας του είναι η εξής. Σε ένα δοχείο με τη χρήση κατάλληλου αντιδραστηρίου, η ουσία που αναλύεται αντιδρά και δημιουργούνται σύμπλοκα ιόντα που χρωματίζουν το δείγμα. Στο μηχάνημα τοποθετείται αρχικά ένα καθαρό δείγμα, ώστε να γίνει η βαθμονόμηση και ύστερα αυτό που φέρει την χρώση. Η διαφορά του χρώματος ανάμεσα στα δύο δείγματα δίνει το αποτελέσματα για την συγκέντρωση. [12]

Η συγκέντρωση των K^+ και Na^+ προσδιορίστηκε με το όργανο φλογοφωτομετρίας ατομικής εκπομπής (Jenway FP7) του εργαστηρίου της 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. Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES) χρησιμοποιεί το φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων για την ποσοτικοποίηση συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στο διάλυμα. Τα αλκάλια διεγείρονται μέσω φλόγας θερμοκρασίας 1500 έως 2000 °C. [12]

Με την αναλυτική τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των κατιόντων μαγνησίου (Mg^{2+}) και των κατιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}). Η αρχή λειτουργίας αυτής της τεχνικής είναι η εξής. Το προς ανάλυση διάλυμα μετατρέπεται αρχικά σε αεροζόλ στο σύστημα εκνεφέλωσης ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του δείγματος και να διευκολυνθεί η εξάτμιση. Στην συνέχεια οδηγείται στη φλόγα όπου ατομοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων. Τα πιο συνήθη καύσιμα αέρια της φλόγας είναι το μίγμα αέρα και ασετιλίνης ή οξειδίου του αζώτου και ασετιλίνης. Πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί μια λυχνία καθόδου, που περιέχει έλασμα καθόδου του αναλυόμενου μετάλλου και ευγενές αέριο. Τα κατιόντα μαγνησίου 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. Τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) προσδιορίστηκαν στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος, του τμήματος Χημείας. 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. [12]

Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου (Cr_{total}) προσδιορίστηκε με την αναλυτική τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με γραφίτη (GAAS), στο εργαστήριο της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας. Η αρχή λειτουργίας της είναι κοινή με αυτή της FAAS, με διαφορά στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος και στον τρόπο ατομοποίησης. Το προς ανάλυση διάλυμα εισέρχεται στον εξαχνωτή (φούρνο) γραφίτη με την χρήση μικροπιπέτας, όπου θερμαίνεται με αργό ρυθμό, πετυχαίνοντας έτσι μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των 10, 20, 50 και 100 $\mu g/L$. Για τα πρότυπα διαλύματα και για τα δείγματα μετρήθηκαν οι βαθμοί απορρόφησης μέσω της τεχνικής που αναφέρθηκε. Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις των πρότυπων δειγμάτων και τους βαθμούς απορρόφησης που τους αντιστοιχούν, κατασκευάστηκε μια πρότυπη καμπύλη και προέκυψε εξίσωση, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου (Cr_{total}). [12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ- ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΗ ΜΕΛΕΤΗ

5.1 ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα είδη των σφαλμάτων που υπεισέρχονται κατά την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων είναι δύο ειδών, τα τυχαία και τα συστηματικά. Τα τυχαία σφάλματα οφείλονται σε τυχαίες διακυμάνσεις κατά την διαδικασία της ανάλυσης και μπορούν να αντιμετωπιστούν με την επανάληψη των μετρήσεων για ένα δείγμα. Σε αντίθεση, τα συστηματικά είναι σταθερά για μια σειρά μετρήσεων και μπορούν αποδοθούν σε συγκεκριμένες αιτίες, που σχετίζονται με λάθη και παρεμβολές κατά την διαδικασία της ανάλυσης. Τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να ελεγχθούν με ανάλυση δειγμάτων αναφοράς ή με σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλα εργαστήρια. [3], [12]

Για να ελεγχθεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων, ως προς τα κύρια ιόντα υπολογίσθηκε για κάθε δείγμα η ηλεκτρική ουδετερότητα Η.Ο. (%), βάση του παρακάτω τύπου

$$\text{Η.Ο.(\%)} = \frac{\text{Σ}(\text{κατιόντων}) - \text{Σ}(\text{ανιόντων})}{\text{Σ}(\text{κατιόντων})} \times 100$$

όπου στο άθροισμα των κατιόντων συμπεριλαμβάνεται η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} εκφρασμένα σε meq/L , ενώ στο άθροισμα των ανιόντων τα ιόντα Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} και NO_3^- . [1], [3]

Στην παρούσα εργασία η ηλεκτρική ουδετερότητα προέκυψε από το λογισμικό Aquachem 4.0, όπου και έγινε η επεξεργασία των χημικών αναλύσεων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα κανένα δείγμα δεν ξεπέρασε το $\pm 10\%$, γεγονός που αποδεικνύει την καλή ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

5.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας με τίτλο **‘Διερεύνηση της Παρούσας και Προέλευσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Φυσικά Ύδατα της Ευρύτερης Περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου.’** από την γεωλόγο Κωνσταντίνα Πυργάκη. Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας και στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν από αυτήν την μελέτη, για σκοπό σύγκρισης, λήφθηκαν στις 7 Μαρτίου 2015 και αναλύθηκαν στα προαναφερθέντα εργαστήρια.

5.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που προέκυψαν από τις επιτόπου μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα

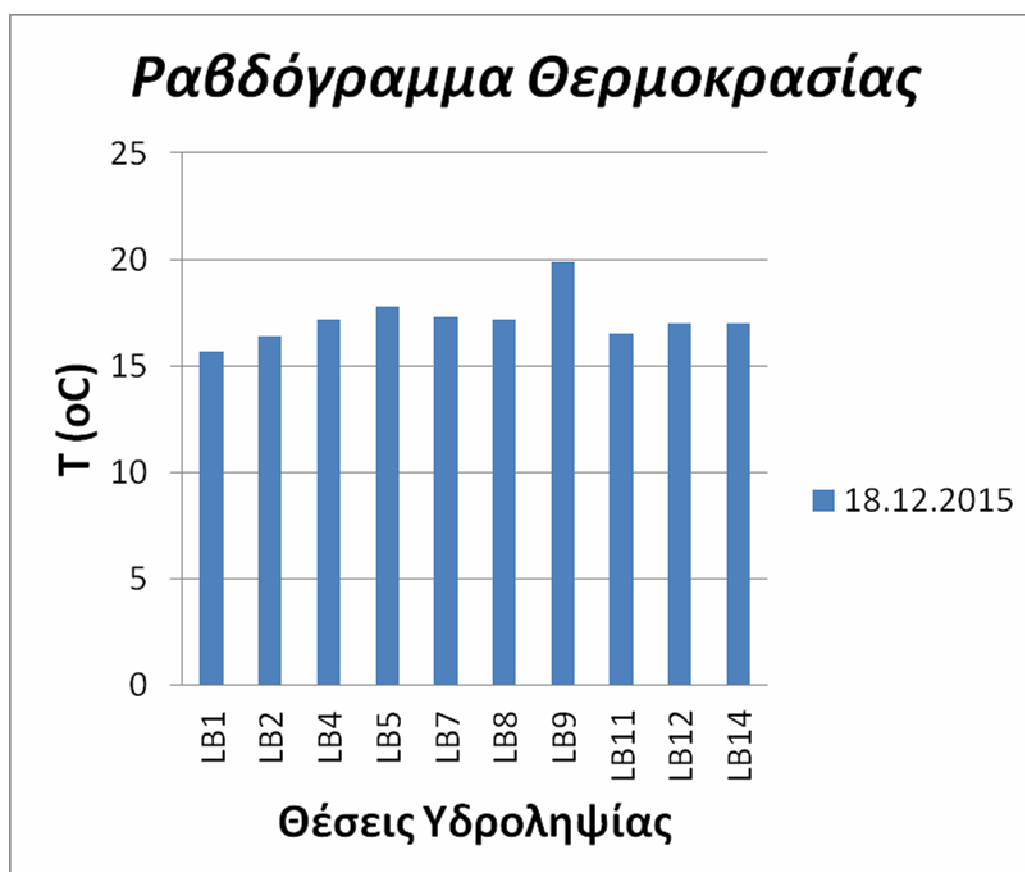
ΠΕΡΙΟΧΗ	ΛΟΥΤΡΑΚΙ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	18.12.2015				
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ- ΕΡΕΥΝΑ	Κ. ΤΟΓΙΑΣ				
ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ					
SAMPLE	Eh (mV)	θ (°C)	pH	TDS (mg/L)	EC (μS/cm)
LB1	-86	15,7	8,22	662	1018
LB2	-85,9	16,4	8,12	632	972
LB4	-78,3	17,2	8,2	648	997
LB5	-80,5	17,8	8,01	1.094	1683
LB7	-83,9	17,3	8,13	688	1058
LB8	-89,5	17,2	8,44	605,4	931
LB9	-82,6	19,9	8,12	532,7	820
LB11	-83	16,5	8,12	645,5	993
LB12	-92,1	17	8,25	663	1020
LB14	-88	17	8,22	670	1031

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (T)

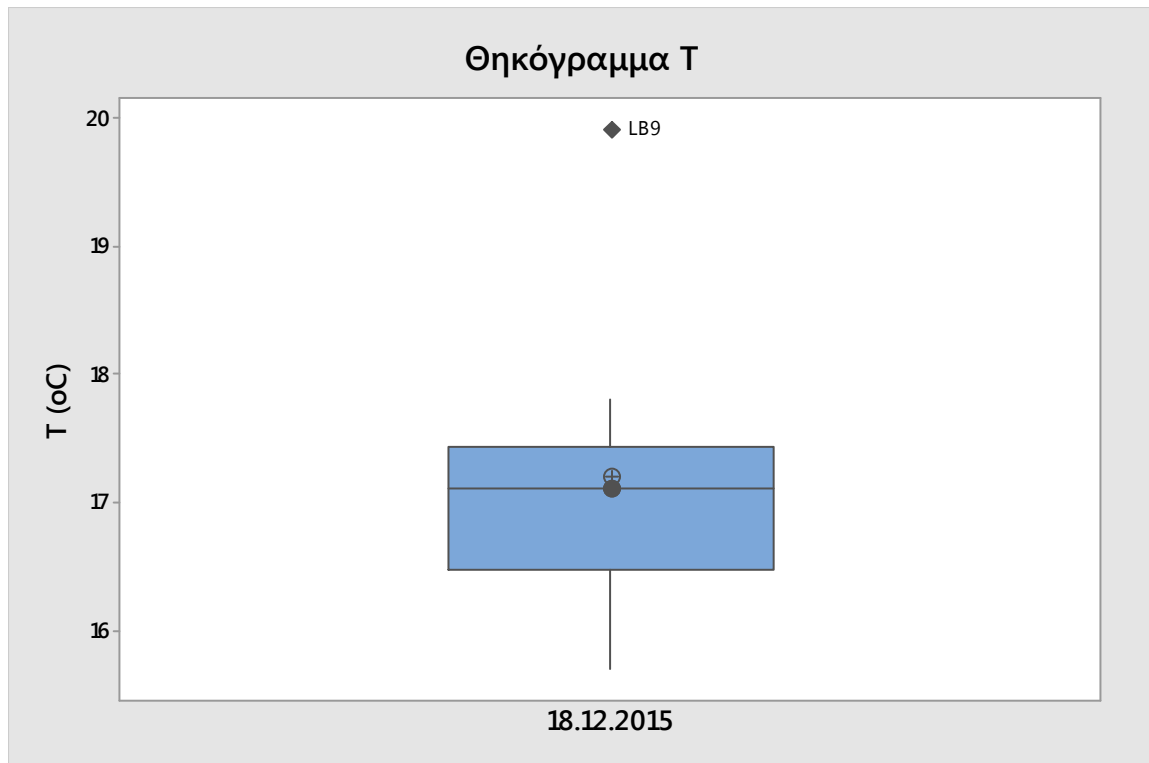
Η θερμοκρασία των υπόγειων υδάτων καθορίζεται κυρίως από την θερμοκρασία των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Οι θερμοκρασία στο ίδιο σημείο τείνει να παραμένει σταθερή με τον χρόνο, γιατί βρίσκεται στην ζώνη ομοιοθερμίας, ή

υφίσταται μικρή μεταβολή αν το στρώμα είναι πολύ ρηχό και επηρεάζεται από τις μεταβολές των ατμοσφαιρικές συνθηκών. Η θερμοκρασία του υπόγειου νερού επηρεάζεται και από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφόρου ορίζοντα και από τη ροή του υπόγειου νερού. Αν η ροή είναι τυρβώδης, τότε επηρεάζεται από τις θερμοκρασία του αέρα, γεγονός που δεν ισχύει στην ροή τύπου διάχυσης. Όταν η χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μικρή προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ομογενοποίηση του νερού που κατεισδύει στον υδροφορέα είναι καλή και ο χρόνος παραμονής μεγαλύτερος. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία της Ε.Ε. 80/778/15-7-80, το μέγιστο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας για τα πόσιμα νερά είναι 25°C, διότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών. [1], [3], [13], [14]

Σύμφωνα με την μελέτη που πραγματοποιήθηκε, οι τιμές της θερμοκρασίας των υπόγειων υδάτων κυμαίνονται από 15,7 °C έως 19,9 °C, τα δείγματα έχουν μέση τιμή 17,2 °C και διάμεσο 17,1 °C. Στην παλαιότερη μελέτη, η μέση τιμή της θερμοκρασίας των υπόγειων υδάτων της ευρύτερης περιοχής Λουτρακίου-Γερανείων-Σχίνου είναι 19,2 °C.



Εικόνα 5.1: Ραβδόγραμμα θερμοκρασίας (T)



Εικονα 5.2: Θηκόγραμμα θερμοκρασίας (T)

ΕΝΕΡΓΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑ (pH)

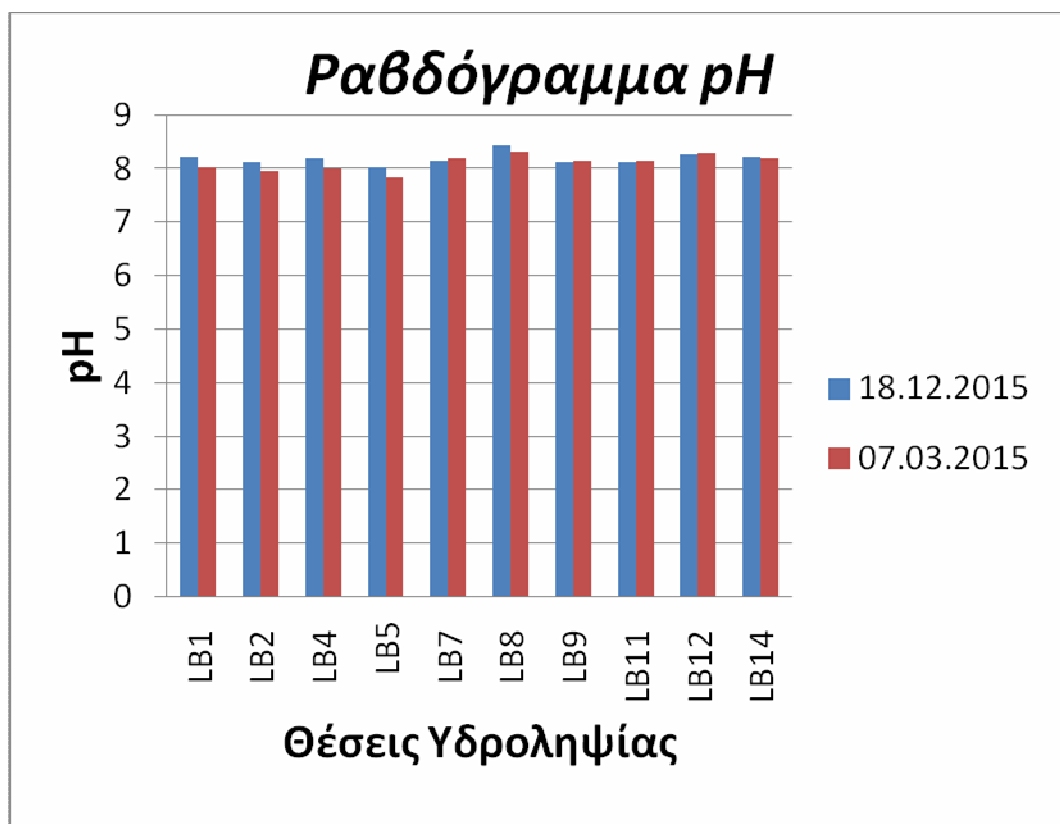
Η ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των πρωτονίων (H^+) που περιέχονται σε ένα διάλυμα η οποία εκφράζεται με το pH, δηλαδή τον αρνητικό λογάριθμο της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου, $pH = -\log[H^+]$. Η έννοια του pH προκύπτει από την διάσταση του νερού σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



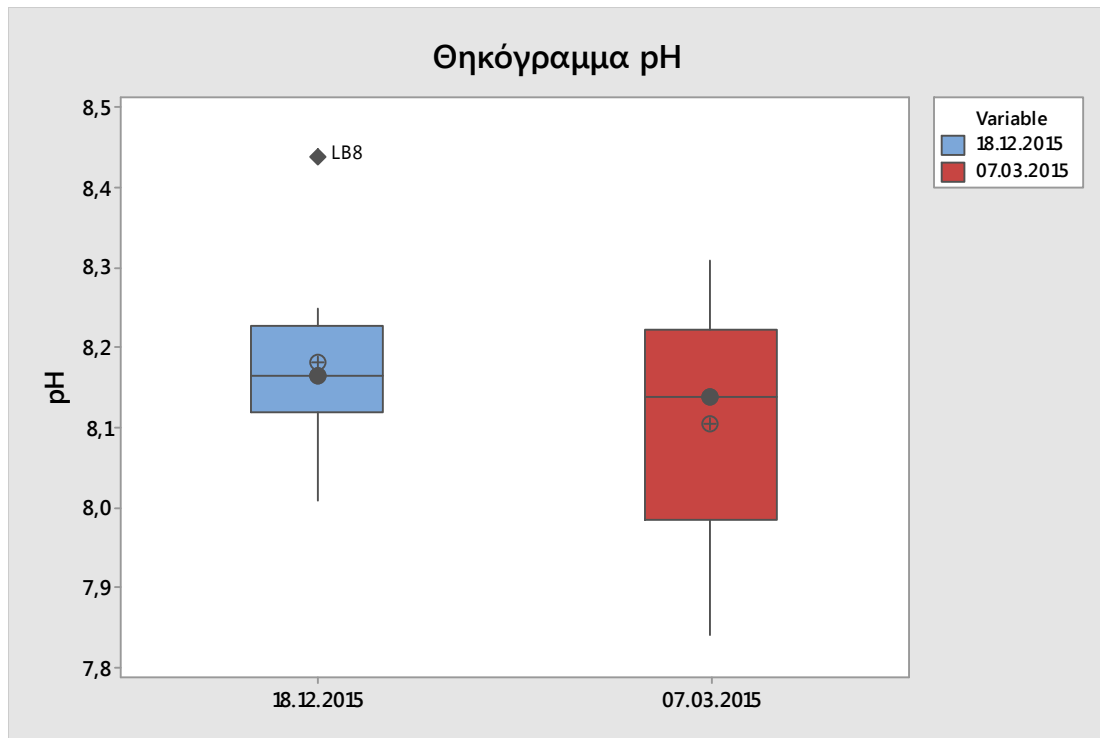
με σταθερά ισορροπίας $K_w = [H^+][OH^-]/[H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ στους $25^\circ C$. Η κλίμακα του pH λαμβάνει τιμές από 0 έως 14. Για pH ίσο με το 7, το φυσικό νερό ως διάλυμα είναι ουδέτερο, για τιμές μεγαλύτερες του 7 είναι αλκαλικό και για μικρότερες του 7 είναι όξινο. Τα περισσότερα φυσικά ύδατα έχουν τιμή pH μεταξύ 4 και 10. Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Για τα πιο πολλά φυσικά νερά το σύστημα ανθρακικών- ανθρακικού οξέος αποτελεί τον κύριο ρυθμιστή του pH. Το pH των υπογείων υδάτων διαμορφώνεται κατά την κατείδυση του μετεωρικού νερού και την επαφή του με τους περιβάλλοντες λιθολογικούς σχηματισμούς, καθώς πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις, όπως υδρόλυση, διάλυση, ιοντοανταλλαγή και καταβύθιση. Τα περισσότερα ορυκτά μπορούν να θεωρηθούν άλατα ασθενών οξέων με ισχυρές βάσεις. Στα υπερβασικά πετρώματα όπως τα οφιολιθικά, τα φυσικά νερά παρατηρούνται αλκαλικά. Η όξινη βροχή

συμβάλλει στη μείωση του pH και στη δημιουργία όξινων υπόγειων νερών. Επίσης σε χαμηλές τιμές pH ευνοείται η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο 2000/60/ΕΚ για την διαχείριση των υδάτινων πόρων, το pH του υπογείου νερού πρέπει να παίρνει τιμές από 6,5 έως 9,5. [1], [3], [13], [14], [15]

Σύμφωνα με την μελέτη που έγινε, οι τιμές του pH κυμαίνονται από 8,01 έως 8,44, έχουν μέση τιμή 8,2, διάμεσο τιμή 8,1 και μέγιστη τιμή παρουσιάζει το δείγμα LB8. Όλα τα δείγματα εμπίπτουν στην κατηγορία των αλκαλικών νερών. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις από τις τιμές της παλαιότερης μελέτης.



Εικόνα 5.3: Συγκριτικό ραβδόγραμμα pH.



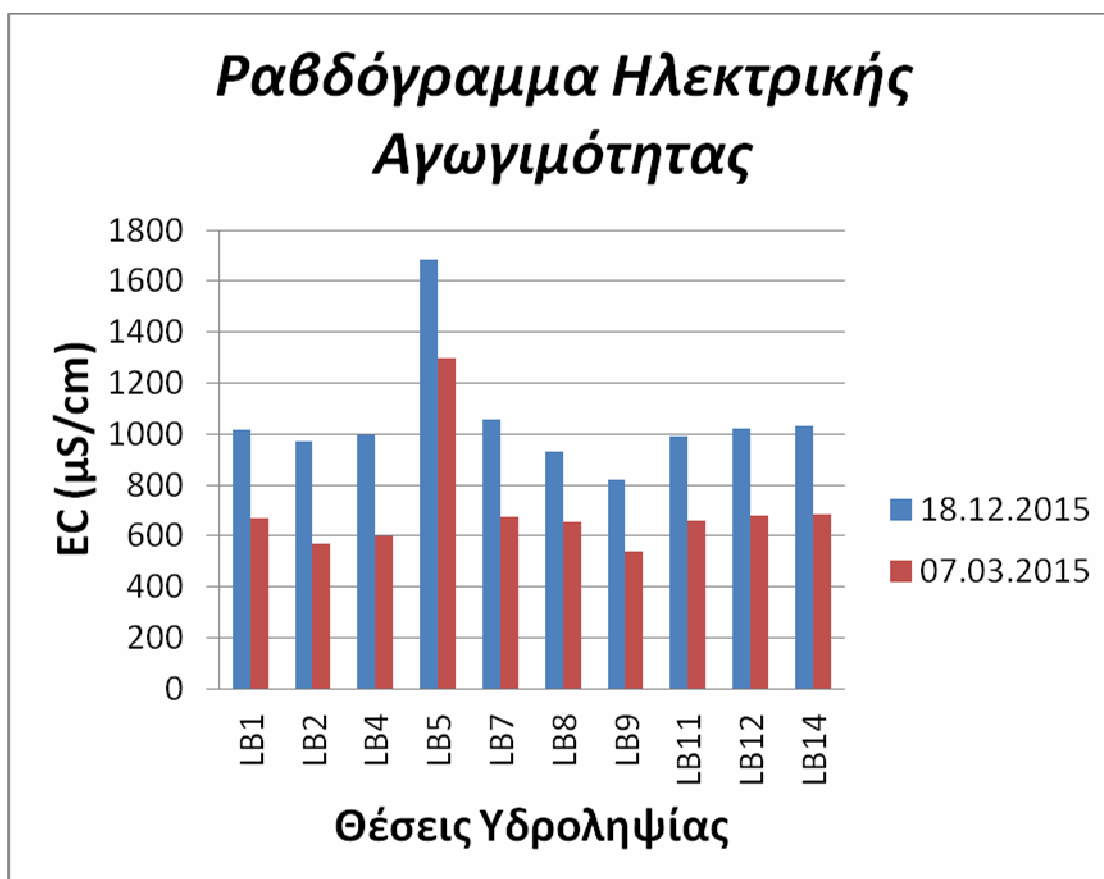
Εικόνα 5.4: Συγκριτικό θηκόγραμμα pH.

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (E.C.)

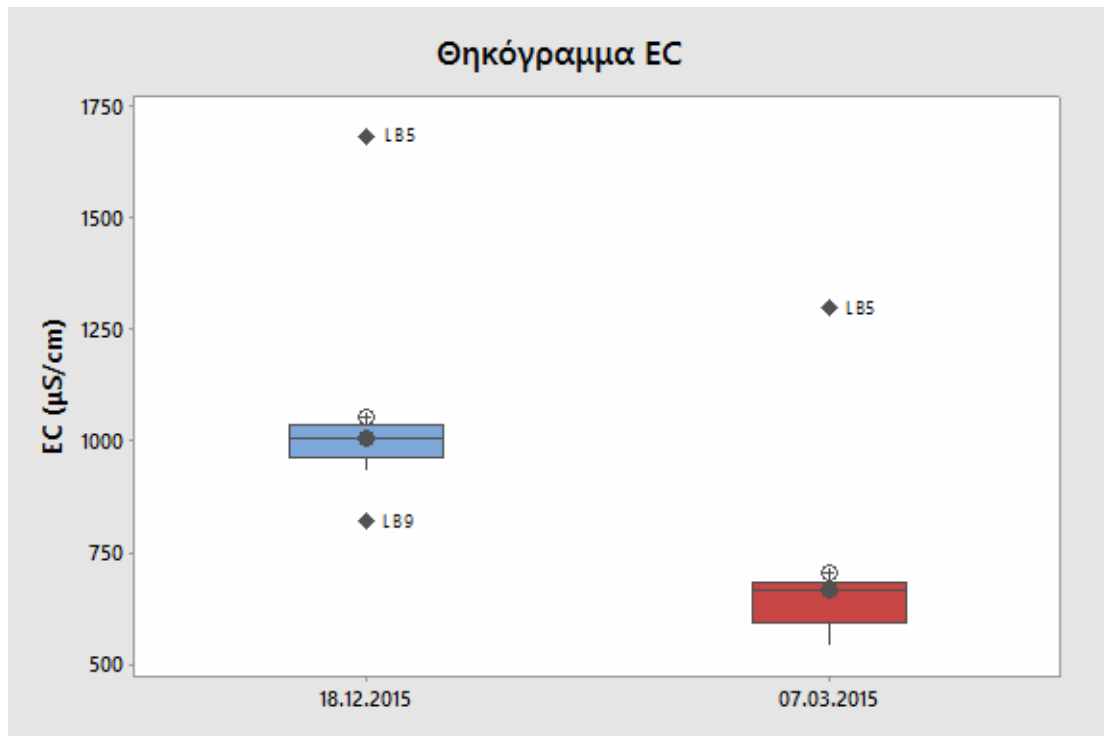
Ηλεκτρική αγωγιμότητα ονομάζεται η ικανότητα 1cm^3 νερού να απάγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η μονάδα μέτρησης της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι τα $\mu\text{S}/\text{cm}$ προσαρμοσμένη στους $25\text{ }^\circ\text{C}$. Η τιμή του συντελεστή αγωγιμότητας συνδέεται με το σύνολο των διαλυμένων στερεών μέσω του τύπου $\text{TDS}(\text{mg}/\text{L})=0,65 \times \text{EC}(\mu\text{S}/\text{cm})$. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλούν την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γι' αυτό το λόγο η μέτρησή της πρέπει να γίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, συνήθως $25\text{ }^\circ\text{C}$. Στους ρηχούς υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες η ηλεκτρική αγωγιμότητα χρονικά μεταβάλλεται λίγο, ενώ στους πιο βαθύς ελάχιστα έως καθόλου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Στις συνήθεις περιπτώσεις των υπόγειων νερών παίρνει τιμές από $140\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ έως $1100\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$. Τα ελαφρά ύδατα έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα έως $400\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ τα βαρέα πάνω από 900 . Τα υφάλμυρα νερά παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα συνήθως από $2.000\text{--}3.000\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ έως $30.000\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$, το θαλασσινό νερό έχει $34.000\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$, ενώ κάποιες παλιές 'σαλαμούρες' παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα έως και $100.000\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$. Το ενδεικτικό επίπεδο της αγωγιμότητας στο πόσιμο νερό είναι $400\text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$. Η αυξημένη αγωγιμότητα είναι ένδειξη αυξημένης ποσότητας αλάτων, που ανάλογα με τη φύση τους και τη συγκέντρωσή τους μπορεί

να δημιουργήσουν προβλήματα υγείας. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα 2000/60/ΕΚ , η ανώτερη επιτρεπτή τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το υπόγειο νερό είναι 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. [1], [3], [13], [14]

Σύμφωνα με την μελέτη που έγινε οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κυμαίνονται από 820 έως 1683 $\mu\text{S}/\text{cm}$, η μέση τιμή είναι 1052 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και η διάμεσος τιμή είναι 1008 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Παρατηρείται ότι οι τιμές είναι σε χαμηλότερες σε σχέση με την προηγούμενη μελέτη, αλλά υπάρχει ίδια αναλογία στις τιμές, με χαρακτηριστικό την μέγιστη τιμή του LB5 και στις δύο μελέτες.



Εικόνα 5.5: Συγκριτικό ραβδόγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.)



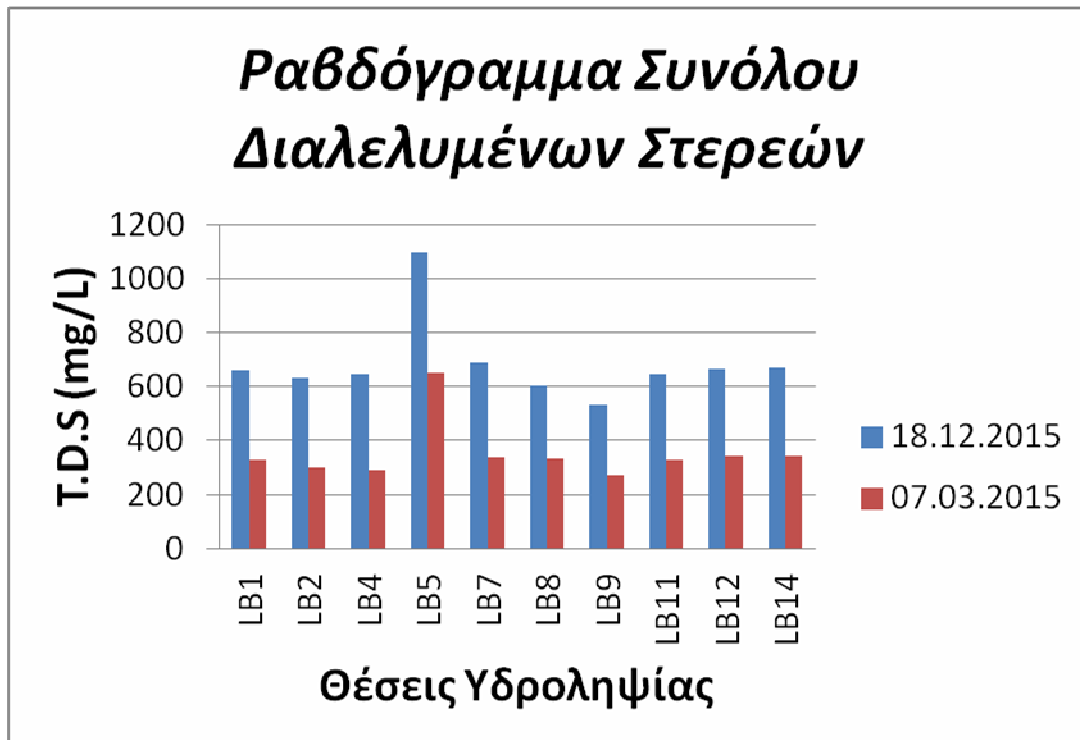
Εικόνα 5.6: Συγκριτικό θηκόγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.)

ΣΥΝΟΛΟ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (T.D.S.)

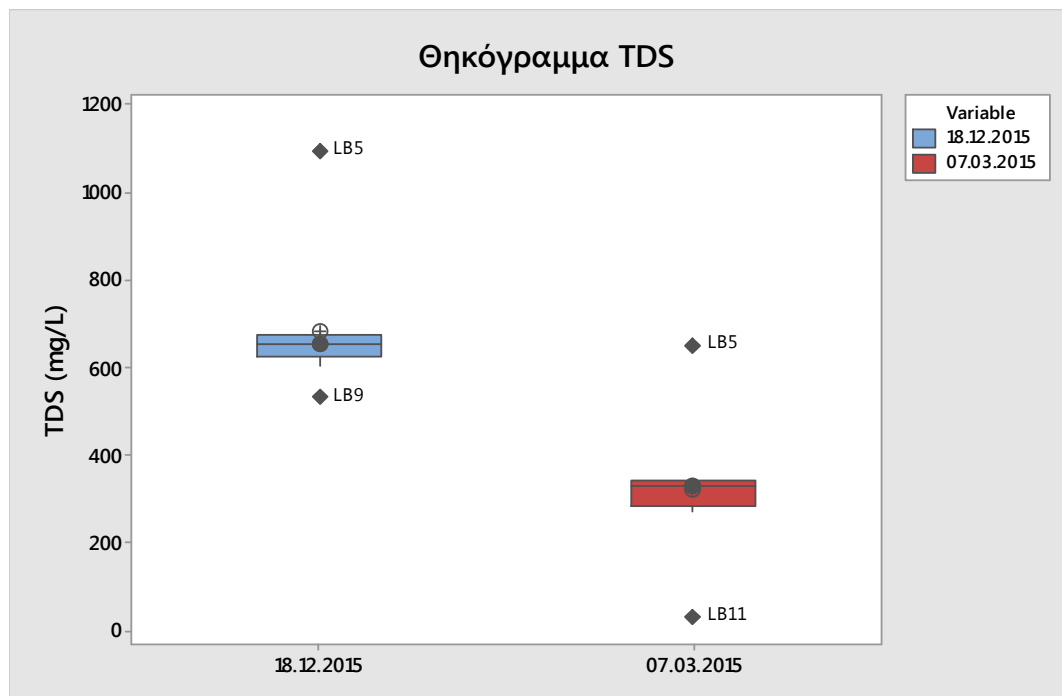
Το T.D.S εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό αλάτων, χωρίς να περιλαμβάνονται τα αιωρούμενα ιζήματα, τα κολλοειδή και τα διαλυμένα αέρια. Άρα το T.D.S αποτελεί ένα δείκτη μεταλλικότητας (αλατότητας). Η παρουσία αλάτων στο υπόγειο νερό σχετίζεται με το είδος των πετρωμάτων στα οποία κινείται, τον χρόνο παραμονής και την ταχύτητα ροής. Επίσης το T.D.S. μπορεί να επηρεασθεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση ορυκτής ύλης. Γενικά το T.D.S στα υπόγεια νερά αυξάνεται με τον χρόνο παραμονής στο υπέδαφος, επομένως με το μήκος της υπόγειας διαδρομής την οποία αυτά έχουν διανύσει. Το γλυκό νερό παρουσιάζει τιμή T.D.S μικρότερη των 1000 mg/L, το υφάλμυρο νερό 1.000-10.000 mg/L, το αλμυρό νερό 10.000-100.000 mg/L και το υπεράλμυρο νερό μεγαλύτερη των 100.000 mg/L. Η τιμή του συντελεστή αγωγιμότητας συνδέεται με το σύνολο των διαλυμένων στερεών μέσω του τύπου $TDS(mg/L)=0,65 \times EC(\mu S/cm)$. [1], [3], [13]

Σύμφωνα με την μελέτη που έγινε οι τιμές του συνόλου των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) κυμαίνονται από 533 mg/L έως 1094 mg/L, η μέση τιμή είναι 684 mg/L και η διάμεσος τιμή είναι 655 mg/L. Όλα τα δείγματα, σύμφωνα με την τιμή που παρουσιάζουν, εμπίπτουν στην κατηγορία του γλυκού νερού, με εξαίρεση το δείγμα LB5 που παρουσιάζει την μέγιστη τιμή και εμπίπτει στην κατηγορία του υφάλμυρου

νερού. Συγκρίνοντας με την παλαιότερη μελέτη, οι τιμές του TDS είναι αυξημένες, αλλά οι αναλογίες παραμένουν σχεδόν σταθερές.



Εικόνα 5.7: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συνόλου διαλυμένων στερεών (T.D.S.)



Εικόνα 5.8: Συγκριτικό θηκόγραμμα συνόλου διαλυμένων στερεών (T.D.S.)

ΟΛΙΚΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (Total Hardness, H.T.)

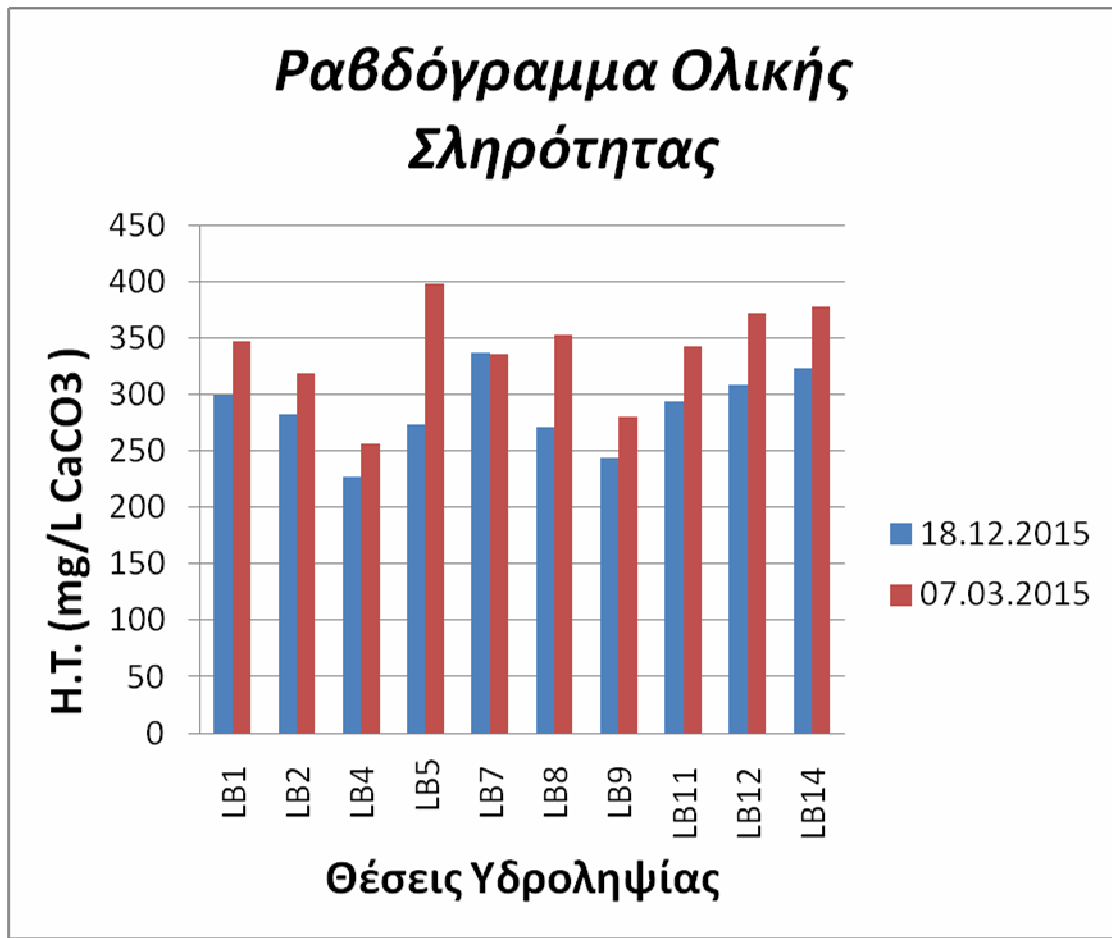
Η σκληρότητα των νερών προέρχεται από την παρουσία δισθενών μεταλλικών κατιόντων, εκ των οποίων τα πιο συνηθισμένα είναι το Ca^{2+} και το Mg^{2+} . Ο προσδιορισμός της σκληρότητας παίζει σημαντικό ρόλο, διότι αποτελεί κριτήριο καταλληλότητας για πολλές χρήσεις των νερών, καθώς δείχνει την τάση για σχηματισμό ανθρακικών επικαθίσεων. Η ολική σκληρότητα (Total Hardness) είναι το άθροισμα της ανθρακικής και της μόνιμης σκληρότητας, όπου ανθρακική σκληρότητα προέρχεται από την παρουσία όξινων ανθρακικών αλάτων του Ca^{2+} και Mg^{2+} , δηλαδή $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ενώ η μόνιμη σκληρότητα προέρχεται από την παρουσία αλκαλικών γαιών, ενωμένων με το θειικό ιόν, το ιόν χλωρίου και το νιτρικό ιόν. Εκφράζεται σε ισοδύναμο CaCO_3 (mg/L), αλλά και σε βαθμούς σκληρότητας. Ο Γαλλικός βαθμός ισοδυναμεί με 10 mg/L CaCO_3 και ο Γερμανικός βαθμός ισοδυναμεί με 17,86 mg/L $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ταξινόμηση των υδάτων, ανάλογα με την τιμή σκληρότητας τους. [1]

Ισοδύναμο CaCO_3 (mg/L)	Γαλλικοί Βαθμοί	Σκληρότητα (HT)
0-100	0-10	Μαλακό
101-200	10-20	Μέτρια Σκληρό
201-300	20-30	Σκληρό
>300	>30	Πολύ Σκληρό

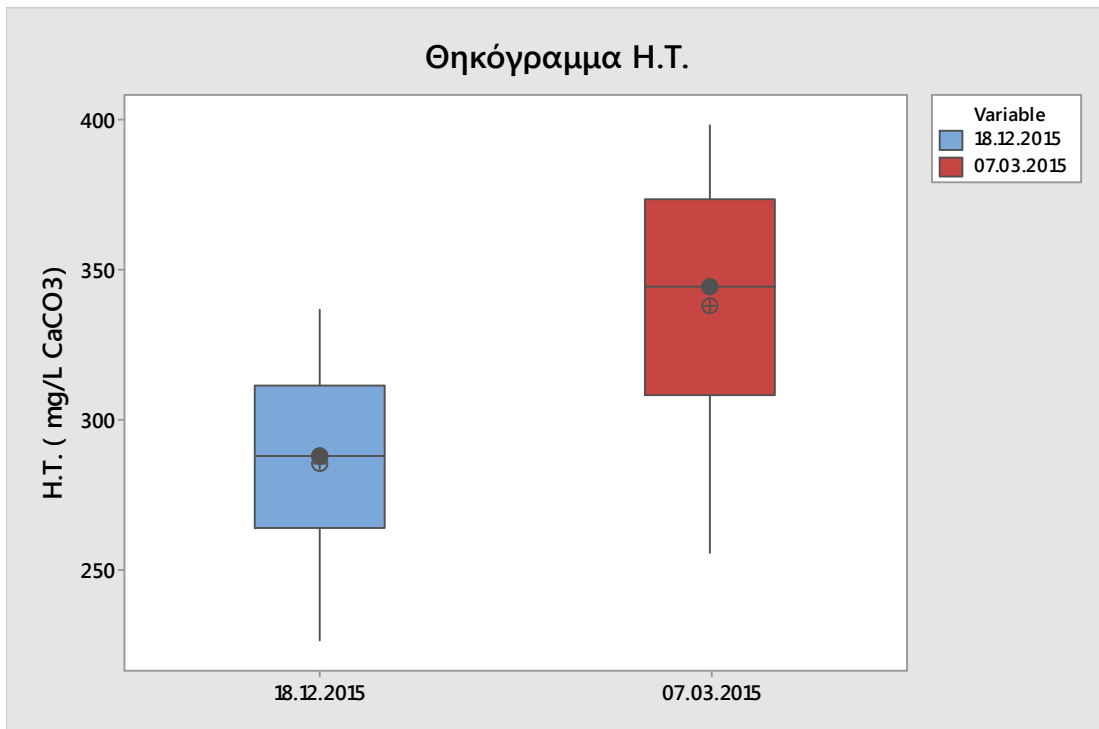
Εικόνα 5.9: Πίνακα ταξινόμησης των νερών με βάση τη σκληρότητα [1]

Η σκληρότητα του πόσιμου νερού συνδέεται με την υγεία του ανθρώπου, συγκεκριμένα παθήσεις του καρδιακού συστήματος. Η παντελής έλλειψη ασβεστίου και μαγνησίου, δηλαδή η μηδενική σκληρότητα δεν είναι επιθυμητή. Η μεγάλη σκληρότητα προκαλεί ελαφρά διάρροια σε όσους πίνουν για πρώτη φορά, ενώ η συνεχής εξωτερική του χρήση προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα. [1]

Σύμφωνα με την μελέτη που έγινε οι τιμές ολικής σκληρότητας (H.T) κυμαίνονται από 244 mg/L CaCO_3 έως 337 mg/L CaCO_3 , έχουν μέση τιμή 286 mg/L CaCO_3 και διάμεσο τιμή 288 mg/L CaCO_3 . Σύμφωνα με την παραπάνω κατάταξη όλα τα δείγματα εμπίπτουν στην κατηγορία των σκληρών υδάτων, με εξαίρεση τα δείγματα LB7, LB12 και LB14 που εμπίπτουν στην κατηγορία των πολύ σκληρών. Οι τιμές της ολικής σκληρότητας της παλαιότερη μελέτης είναι υψηλότερες και όλα τα δείγματα εκτός από ένα, εμπίπτουν στην κατηγορία των πολύ σκληρών υδάτων.



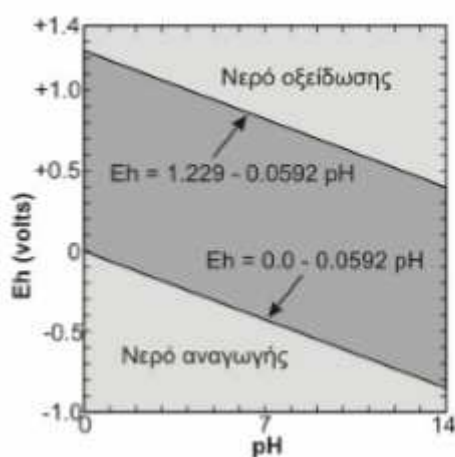
Εικόνα 5.10: Συγκριτικό ραβδόγραμμα ολικής σκληρότητας(H.T)



Εικόνα 5.11: Συγκριτικό θηκόγραμμα ολικής σκληρότητας(H.T)

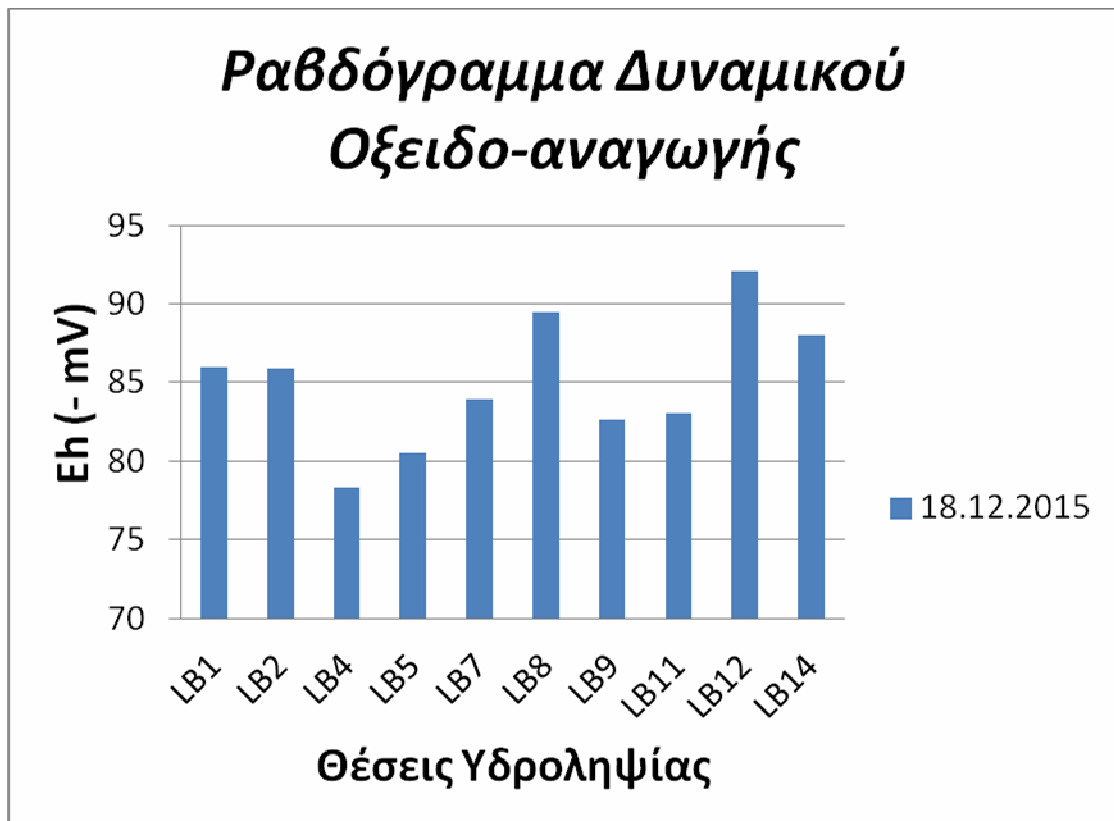
ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟ-ΑΝΑΓΩΓΗΣ (Eh)

Ο αριθμός των πρωτονίων (H^+), όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, καθορίζει το pH, ενώ ο αριθμός των ηλεκτρονίων (e) καθορίζει το δυναμικό οξειδο-αναγωγής. Δίνει πληροφορίες για την κατάσταση οξείδωσης των στοιχείων του υδατικού διαλύματος. Όταν παίρνει αρνητικές τιμές, το διάλυμα είναι αναγωγικό και έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων, ενώ όταν παίρνει θετικές τιμές είναι οξειδωτικό και έχει περίσσεια ηλεκτρονίων. Οι μεταβολή του pH επηρεάζει το δυναμικό οξειδο-αναγωγής, λόγω της συμμετοχής των ιόντων OH^- στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Με την γνώση των τιμών του δυναμικού οξειδο-αναγωγής σε σχέση με το pH, μπορούν να προσδιορισθούν οι μορφές με τις οποίες ένα χημικό στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον. Στ παρακάτω σχήμα παριστάνεται η σχέση Eh-pH και διακρίνονται περιοχές όπου το νερό οξειδώνεται σε O_2 και περιοχές όπου ανάγεται σε H_2 . Επίσης οι τιμές του Eh καθορίζουν την κατανομή των H_2S , CH_4 , Fe^{2+} και άλλων ενώσεων. Τέλος γνωρίζοντας το Eh ενός υδάτινου περιβάλλοντος μπορούν να υπολογισθούν με ακρίβεια με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις ιόντων ή ενώσεων. [1], [13]

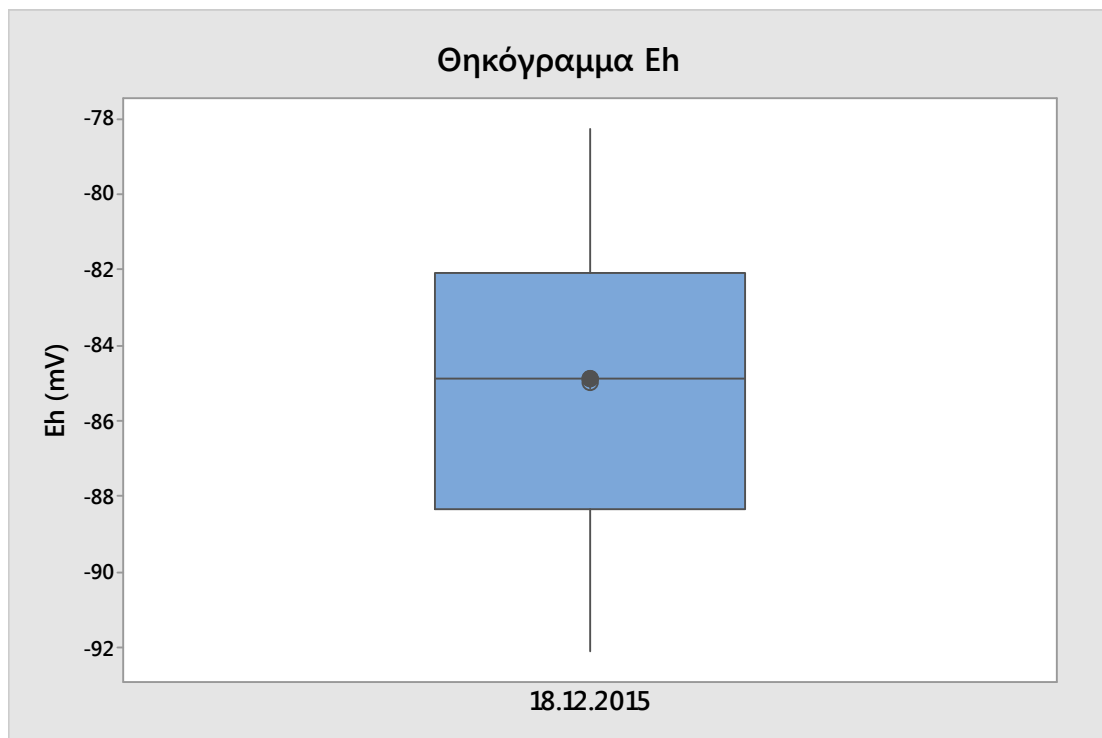


Εικόνα 5.12: Διάγραμμα Eh-pH [1]

Σύμφωνα με την μελέτη έγινε, το δυναμικό οξειδο-αναγωγής (Eh) των δειγμάτων παρουσιάζει τιμές από -92,1 Mv έως -78,3 mV, έχει μέση τιμή και διάμεσο -84,9 Mv. Συμπερασματικά το υπόγειο νερό της περιοχής θεωρείται ελαφρώς αναγωγικό.



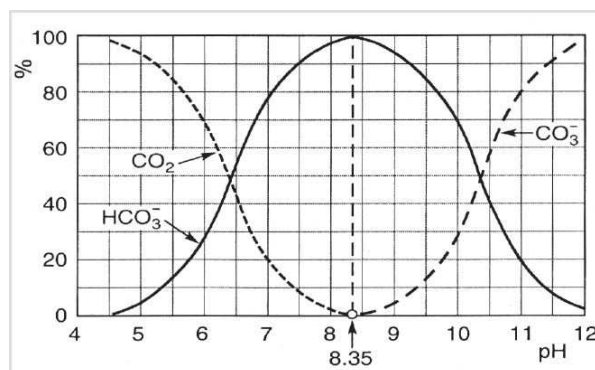
Εικόνα 5.13 Ραβδόγραμμα δυναμικού οξειδο-αναγωγής (Eh)



Εικόνα 5.14: Θηκόγραμμα δυναμικού οξειδο-αναγωγής (Eh)

ΟΞΙΝΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΙΟΝΤΑ (HCO_3^-) - ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ

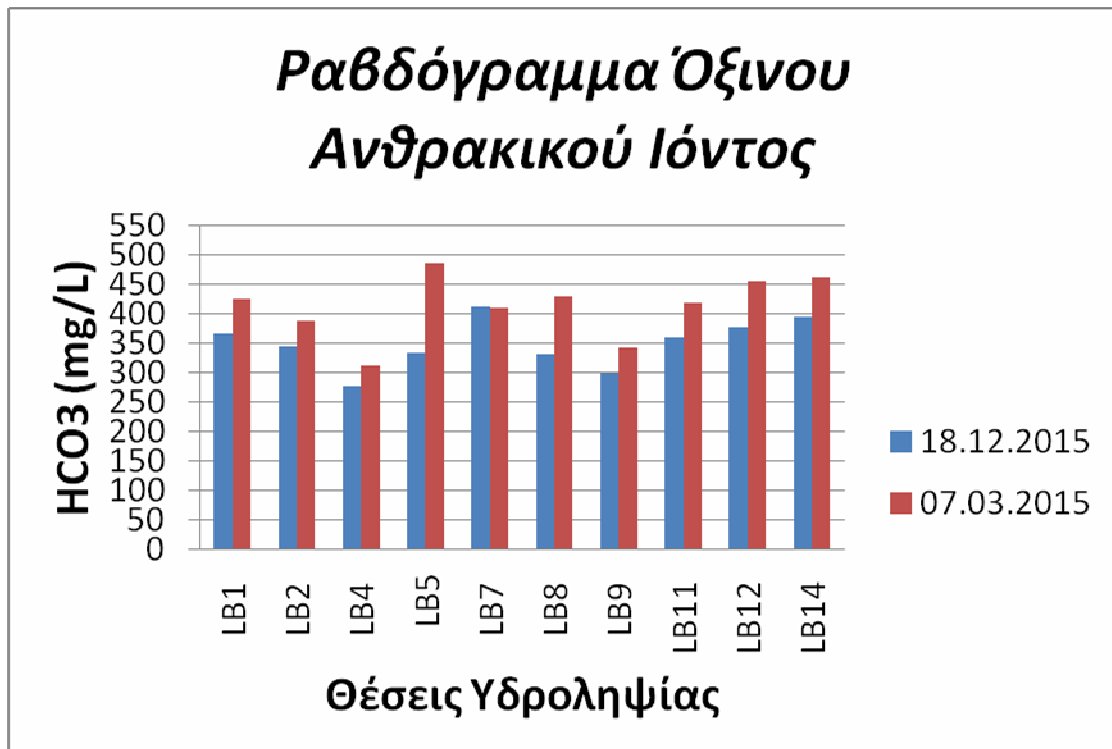
Το όξινο ανθρακικό ιόν είναι το επικρατέστερο ανιόν στα γλυκά υπόγεια νερά. Πηγή του όξινου ανθρακικού ιόντος (HCO_3^-) και του ανθρακικού ιόντος (CO_3^{2-}) στα φυσικά ύδατα αποτελεί το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το έδαφος από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης καθώς και η διάλυση ανθρακικών ορυκτών, όπως ασβεστίτη και δολομίτη, και σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις των όξινων ανθρακικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 50-400mg/L, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000mg/L χαρακτηρίζουν αλκαλικό περιβάλλον. Μια διαδικασία που καθορίζει το pH των υπόγειων υδάτων είναι οι ρυθμιστικές αντιδράσεις στις οποίες εμπλέκεται το σύστημα του ανθρακικού οξέος, άρα και η διαθεσιμότητα του HCO_3^- . Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η κατανομή των ανθρακικών ριζών σε σχέση με το pH, και παρατηρείται ότι στο διάστημα τιμής pH, από 7 έως 10 επικρατεί το όξινο ανθρακικό ιόν. Επίσης αποτελεί σημαντικό ιόν για την ανθρώπινη υγεία διότι ρυθμίζει το pH του οργανισμού σε κατάλληλες τιμές. [1], [3], [15], [16]



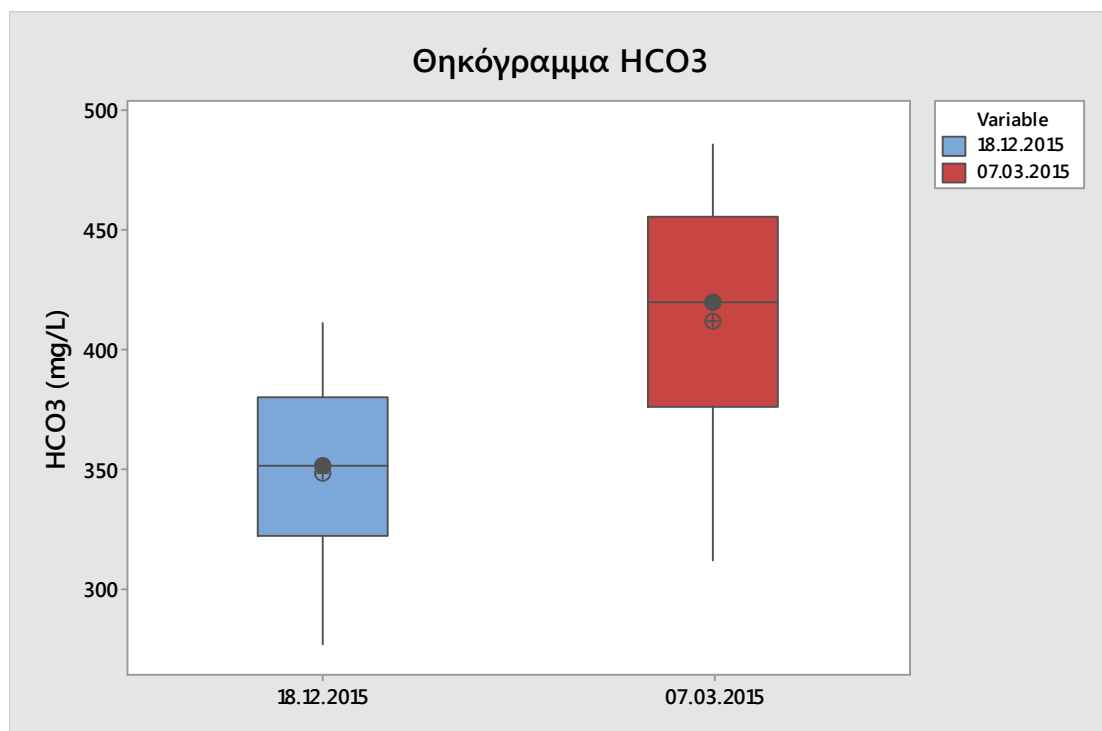
Εικόνα 5.15: Κατανομή των ανθρακικών ριζών σε σχέση με το pH [3]

Η αλκαλικότητα αποτελεί μέτρο ικανότητας των νερών να εξουδετερώνουν ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων. Η εξουδετέρωση αυτή οφείλεται στην παρουσία των ιόντων OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^- , και επίσης παίζουν ρόλο οι συζυγείς βάσεις του φωσφορικού και πυριτικού οξέος, καθώς και παρουσία οργανικής ύλης. Τα χλωριούχα, θειικά και νιτρικά ιόντα δεν συμβάλλουν στην αλκαλικότητα. [1]

Σύμφωνα με την μελέτη που έγινε, οι τιμές της συγκέντρωσης του όξινου ανθρακικού ιόντος (HCO_3^-) στα δείγματα κυμαίνονται από 277 mg/L έως 411 mg/L, έχουν μέση τιμή 349 mg/L και διάμεσο τιμή 351 mg/L. Συγκρίνοντας με την παλαιότερη μελέτη, οι τιμές αυτής παρατηρούνται μειωμένες.



Εικόνα 5.16: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης όξινου ανθρακικού ιόντος (HCO_3^-)



Εικόνα 5.17: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης όξινου ανθρακικού ιόντος (HCO_3^-)

5.4 ANIONTA KAI KATIONTA

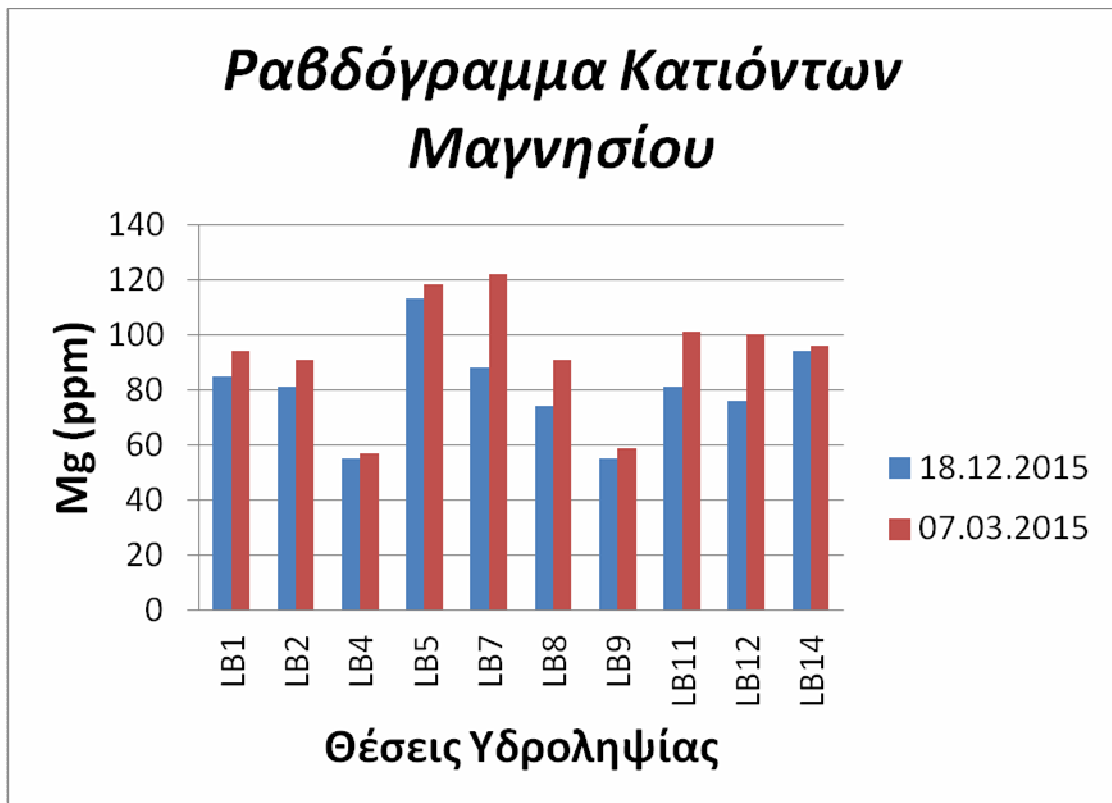
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιόντων, θα συγκριθούν με αυτά τις προηγούμενης μελέτης, καθώς και θα αναφερθεί η προέλευση αυτών των ιόντων στα υπόγεια ύδατα, τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης στα πόσιμα ύδατα και ο ρόλος τους στην υγεία του ανθρώπου. Τα ιόντα που προσδιορίστηκαν είναι τα εξής. Τα κατιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}), τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}), τα κατιόντα καλίου (K^+), τα κατιόντα νατρίου (Na^+), τα θειϊκά ιόντα (SO_4^{2-}), τα ανιόντα χλωρίου (Cl^-), τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-), τα φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}), και τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου ($Cr(VI)$ ή Cr^{6+}). Επίσης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου (Cr_{total}). Τα αποτελέσματα για τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) αναφέρθηκαν πρωτύτερα. Ο συνολικός πίνακας των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στην επόμενη σελίδα.

ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ (Mg^{2+})

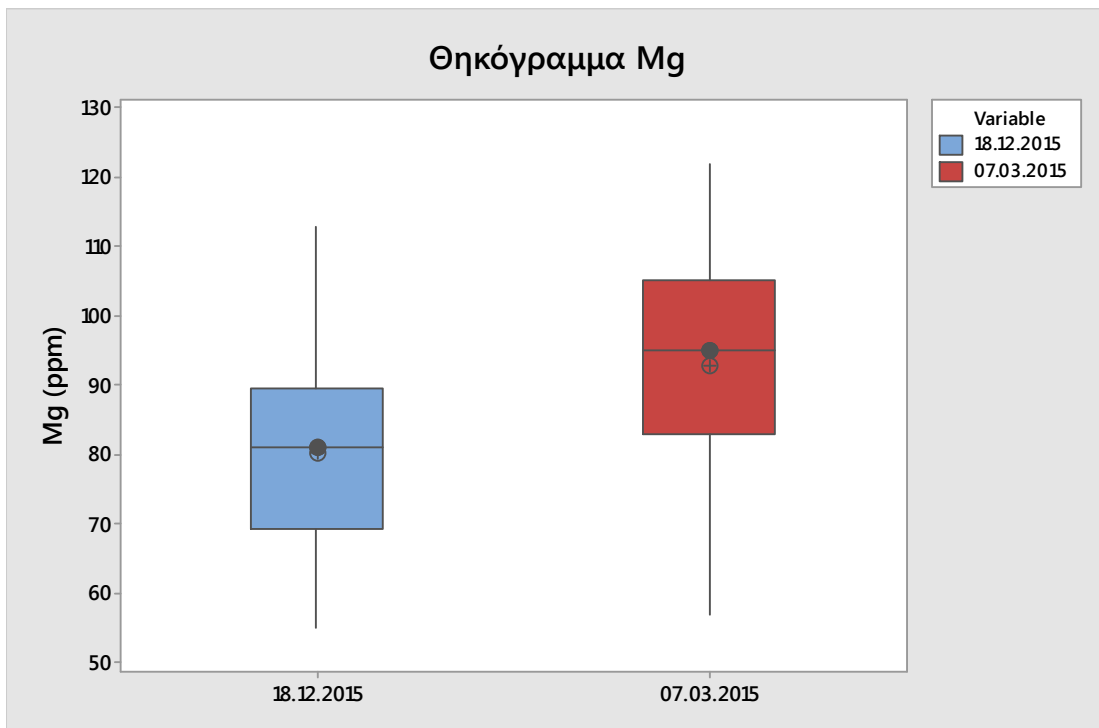
Το μαγνήσιο στα υπόγεια ύδατα προέρχεται από την διάλυση των μαγνησιούχων ορυκτών όπως ο δολομίτης ($Ca,Mg(CO_3)_2$), ο μαγνησίτης ($MgCO_3$), ο ολιβίνης (π.χ. φορστερίτης, Mg_2SiO_4), ο πυρόξενος (π.χ. διοψίδιος, $CaMgSi_2O_6$), οι μαγνησιούχες αμφίβολοι, ο σερπεντίνης ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), ο χλωρίτης [$(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$] και άλλα αργιλικά ορυκτά, που μπορεί να έχουν προσροφημένο στο πλέγμα τους το Mg^{2+} . Σύμφωνα με την Υγειονομική Διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ, το ενδεικτικό επίπεδο της συγκέντρωσης του είναι 30 mg/L και το ανώτατο όριο τα 50 mg/L. Είναι απαραίτητα για την υγεία του ανθρώπου διότι βοηθά στην ομαλή λειτουργία του νευρομυϊκού συστήματος. Νερά με συγκεντρώσεις μαγνησίου μεγαλύτερες από 125 mg/L μπορεί να έχουν καθαρικές και διουρητικές ιδιότητες. [1], [14], [16], [17]

Σύμφωνα με την μελέτη που πραγματοποιήθηκε, η συγκέντρωση των κατιόντων μαγνησίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνεται από 55 mg/L έως 113 mg/L, έχει μέση τιμή 80 mg/L και διάμεσο 81 mg/L. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα η παλαιότερη μελέτη παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα μαγνησίου αποτελεί χαρακτηριστικό των υδάτων της περιοχής και είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας κυκλοφορίας των νερών εντός των περιβαλλόντων ανθρακικών και οφιολιθικών πετρωμάτων (περιδοτίτες-σερπεντινίτες) και των αντίστοιχης σύστασης κλαστικών ιζημάτων.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ												
SAMPLE	CaCO3(mg /L)	HCO3 (mg/L)	NO3 (mg/L)	PO4 (mg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	SO4 (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Total Cr (µg/L)
LB1	299	365	7	0,247	17	13,5	0,2	10,75	0,2	85	3,5	22,1
LB2	282	344	6	0,112	18	13,5	0,3	21,3	0,4	81	4,43	17
LB4	227	277	5	0,156	48	34,5	0,8	38,4	20,6	55	25,6	49,1
LB5 (Ιδιωτική γεωτ.)	273	333	33	0,133	80	76	0,9	198,6	39,2	113	15,1	43
LB7	337	411	15	0,163	22	19,5	1,1	43,7	0,5	88	5,24	19,7
LB8	271	331	5	0,146	30	12,5	0,4	12,14	0,8	74	8,11	21,2
LB9	244	298	4	0,131	34	20	0,3	18,67	7,2	55	14,34	36,4
LB11	294	359	5	0,197	23	14,5	0,4	11,85	0,6	81	8,85	23
LB12	308	376	5	0,091	17	17,5	0,4	18	0,9	76	2,96	19,9
LB14	323	394	4	0,265	67	17	0,3	21,97	0,2	94	4,03	24,3



Εικόνα 5.18: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων μαγνησίου (Mg²⁺)



Εικόνα 5.19: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων μαγνησίου (Mg²⁺)

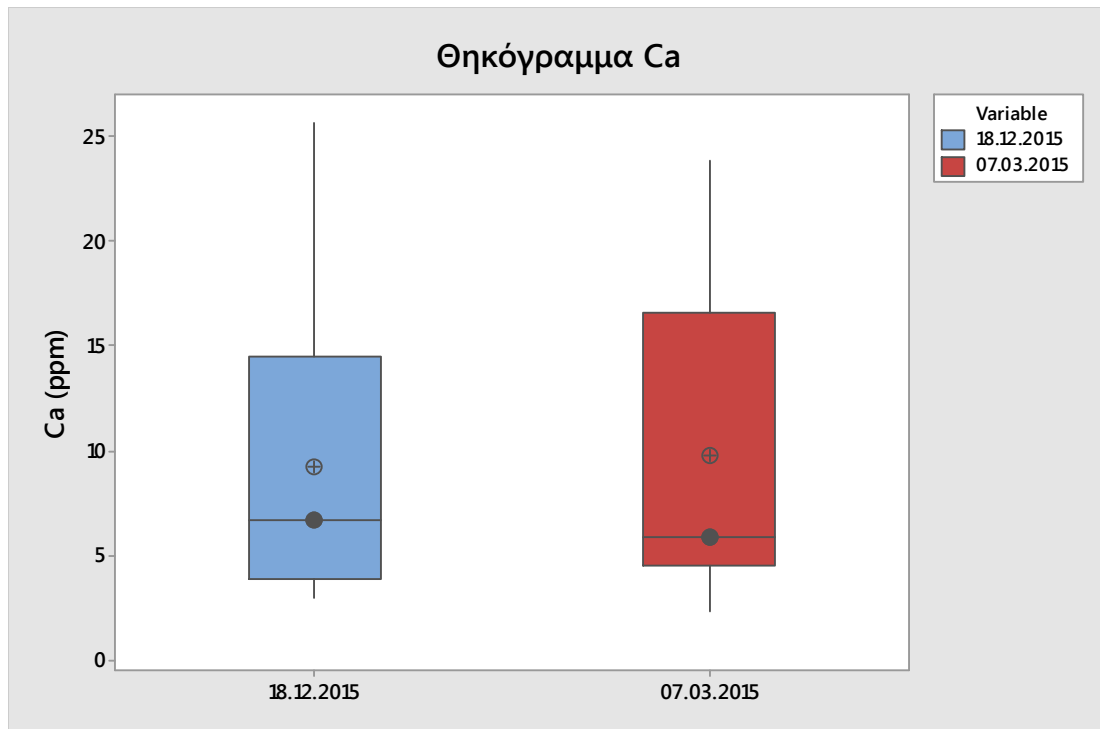
ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (Ca²⁺)

Το ασβέστιο στα υπόγεια ύδατα προέρχεται από 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, ακτινόλιθος). Στην περιοχή μελέτης, η πιθανή πηγή προέλευσης των κατιόντων Ca²⁺ είναι τη διάλυση του ασβεστίτη και δολομίτη όσο και η διάλυση ασβεστούχων σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών όπως ο διοψίδιος (MgCaSi₂O₆) και ο τρεμολίτης [Ca₂(Mg,Fe²⁺)Si₈O₂₂(OH)₂]. Σύμφωνα με την Υγειονομική Διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β΄/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ, το ενδεικτικό επίπεδο της συγκέντρωσης του είναι 100 mg/L. Το ασβέστιο είναι απαραίτητο για την υγεία του ανθρώπου διότι είναι διουρητικό, αντιυπερτασικό και αντιαλλεργικό και βοηθά στην πήξη του αίματος. Δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. [1], [3], [14], [16], [17]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των κατιόντων ασβεστίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 3 mg/L έως 25,6 mg/L. Η μέση τιμή 9 mg/L, η διάμεσος τιμή 6,2 mg/L και παρατηρούνται μικρές διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη.



Εικόνα 5.20: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου Ca²⁺



Εικόνα 5.21: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου Ca^{2+}

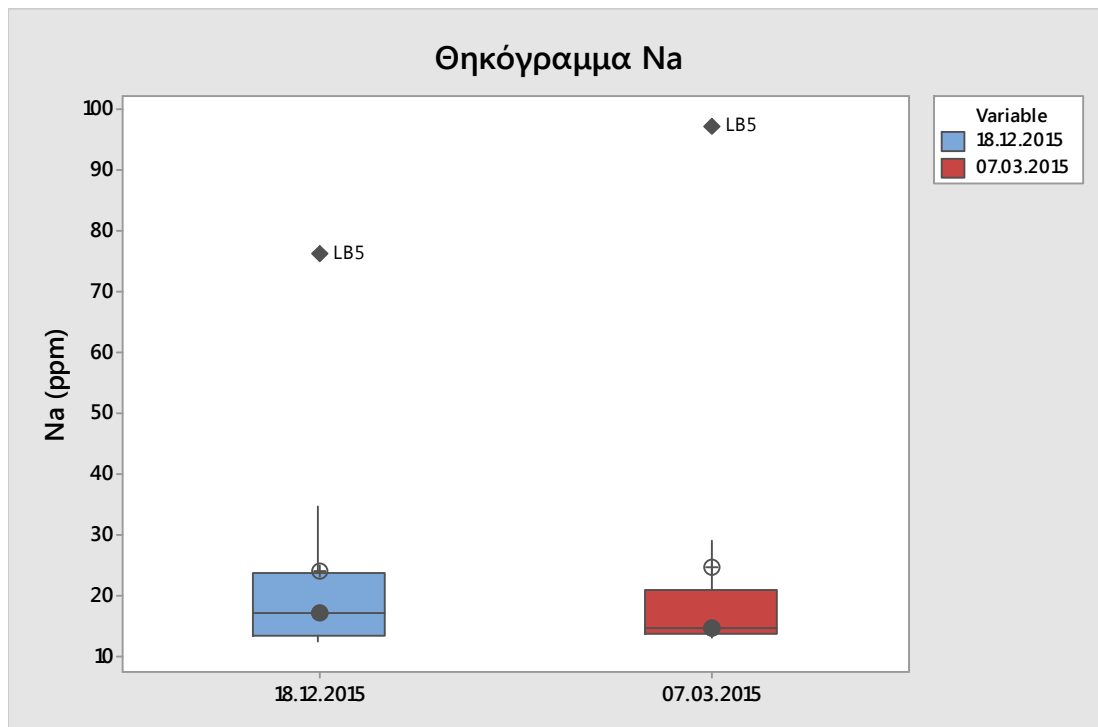
ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΝΑΤΡΙΟΥ (Na^+)

Πηγές προέλευσης του νατρίου στα υπόγεια ύδατα αποτελεί η διάλυση ορυκτών όπως ο αλβίτης ($NaAlSi_3O_8$), οι νατριούχοι αμφιβόλους (γλαυκοφανής) και ο αλίτη ($NaCl$), η απελευθέρωση Na^+ από αργιλικά ορυκτά (μοντμοριλλονίτης) λόγω ιοντοανταλλαγής με τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , η διείσδυση του θαλασσινού νερού, η αερομεταφορά σταγονιδίων θαλάσσιας προέλευσης και η παρουσία θερμών πηγών. Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης νατρίου στα υπόγεια νερά είναι τα 20 mg/L, ενώ στο το θαλασσινό νερό η συγκέντρωση ανέρχεται στα 10.000 mg/L. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ το ανώτατο επιτρεπτό όριο για τα πόσιμα νερά είναι τα 150 mg/L. Μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου στο πόσιμο νερό προκαλούν προβλήματα υγείας που συνδέονται με την αρτηριακή πίεση. [1], [3], [14]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των κατιόντων νατρίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 13,5 mg/L έως 76 mg/L. Η μέση τιμή είναι 23,9 mg/L, η διάμεσος τιμή είναι 17,6 mg/L και παρατηρούνται μικρές διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη. Η μέγιστη τιμή και στις δύο μελέτες παρατηρείται στο δείγμα LB5.



Εικόνα 5.22: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων νατρίου Na^+



Εικόνα 5.23: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων νατρίου Na^+

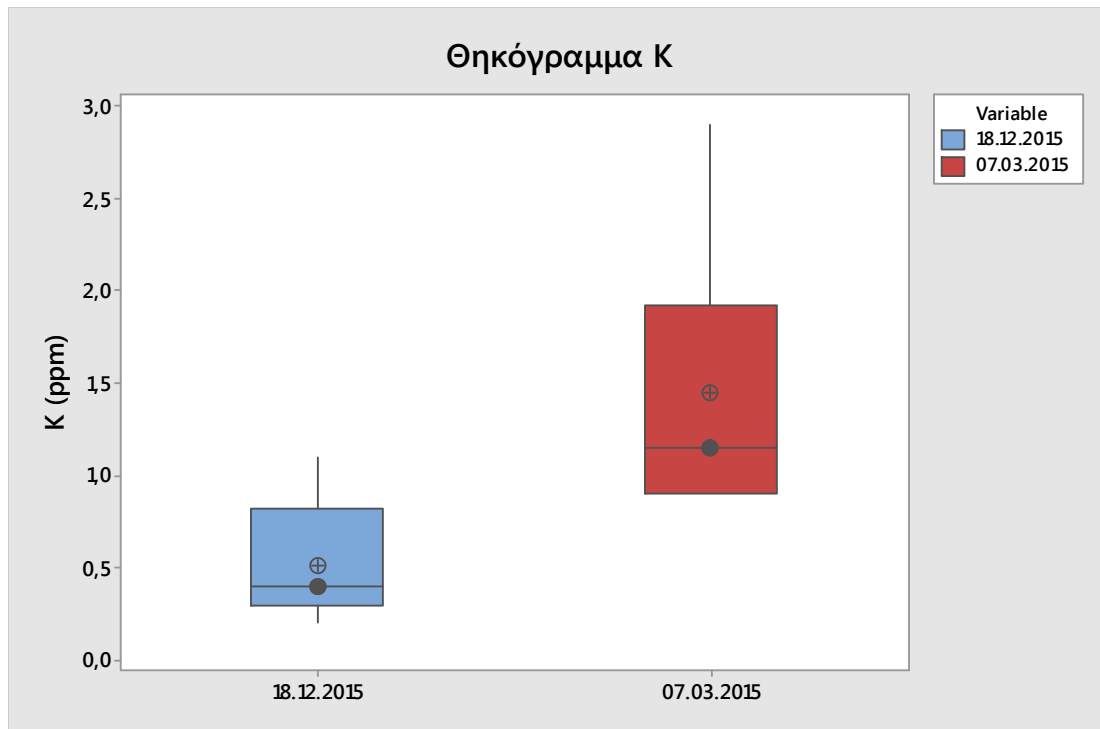
ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΚΑΛΙΟΥ (K⁺)

Φυσική πηγή προέλευσης καλίου είναι οι Κ-ούχοι άστριοι, (ορθόκλαστο, μικροκλινής, σανίδινο (KAlSi₃O₈)), 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). Το κάλιο επίσης σχετίζεται με καλιούχα λιπάσματα, καθώς και με την τη διείσδυση της θάλασσας σε παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες. Η συγκέντρωση του καλίου σε σχέση με αυτή του νατρίου είναι πολύ μικρότερη, διότι το κάλιο πρώτον προσροφάται στα αργιλικά ορυκτά που σχηματίζονται δευτερογενώς από εξαλλοίωση και δεύτερον τα ορυκτά του καλίου έχουν αυξημένη αντίσταση στην εξαλλοίωση και δεν διαλύονται εύκολα. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ ενδεικτικό επίπεδο καλίου για τα πόσιμα νερά αποτελούν τα 10 mg/L και ανώτατο επιτρεπτό όριο είναι τα 12 mg/L. Δεν έχουν αναφερθεί αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία που να σχετίζονται με την συγκέντρωση καλίου. [1], [3], [14], [16], [17]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των κατιόντων καλίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 0,2 mg/L έως 1,1 mg/L. Η μέση τιμή είναι 0,5 mg/L, η διάμεσος τιμή είναι 0,4 mg/L και παρατηρούνται διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη, καθώς η μέση τιμή εκεί είναι 1,4 mg/L και η διάμεσος 1,1 mg/L.



Εικόνα 5.24: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων καλίου(K⁺)



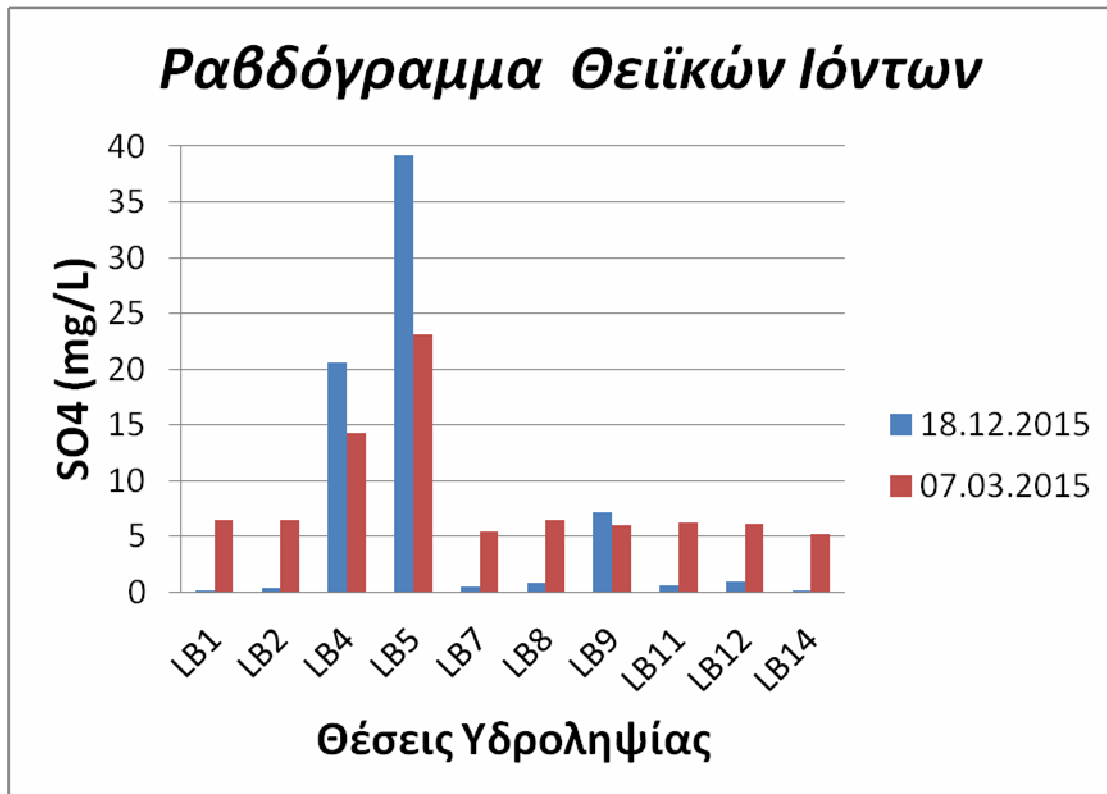
Εικόνα 5.25 Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων καλίου(K⁺)

ΘΕΙΪΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ (SO₄²⁻)

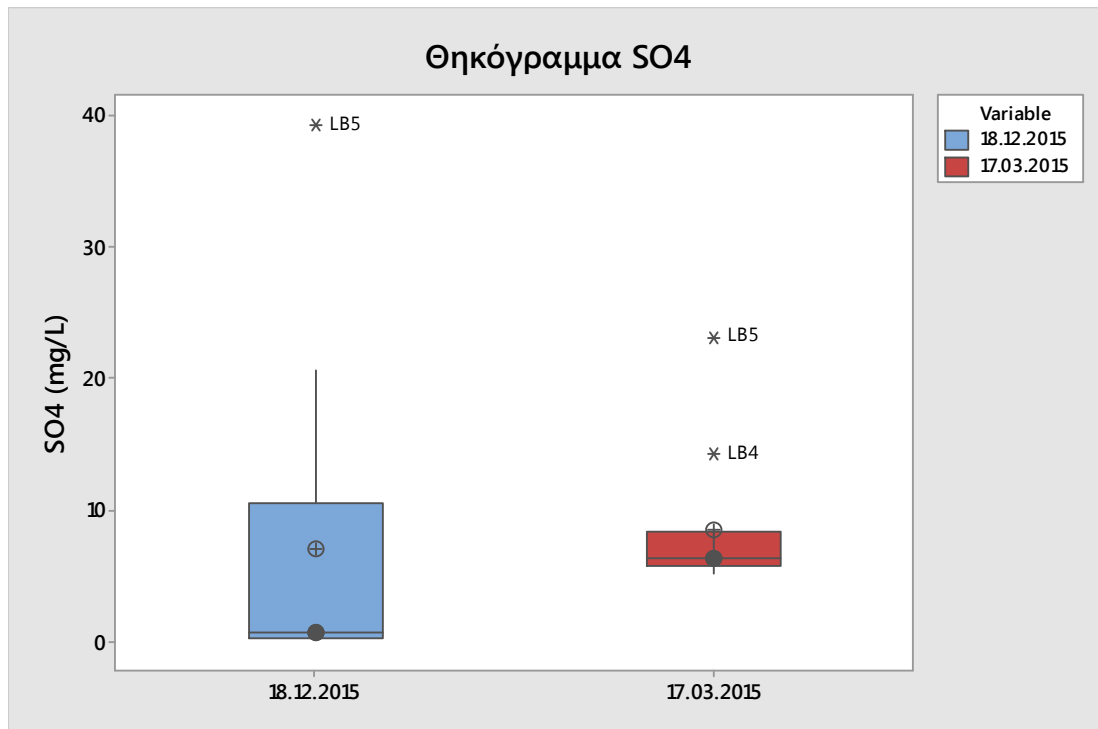
Φυσικές πηγές προέλευσης των θειϊκών ιόντων αποτελούν η διεργασία διάλυσης των θειϊκών ορυκτών όπως είναι ο γύψος (CaSO₄ * 2H₂O), ο ανυδρίτης (CaSO₄) και ο πολυαλίτης (K₂Ca₂Mg(SO₄)₄·2H₂O), η οξείδωση θειούχων ορυκτών όπως είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS₂), η αποσύνθεση οργανικού υλικού καθώς επίσης ο εμπλουτισμός από θαλάσσια αερολύματα. Άλλη πηγή θειϊκών ιόντων είναι θειϊκά λιπασμάτα τύπου (NH₄)₂SO₄ και τα αστικά απόβλητα. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β' /20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ ενδεικτικό επίπεδο καλίου για τα πόσιμα νερά αποτελούν τα 25 mg/L και ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 250 mg/L. Σε μεγάλες περιεκτικότητες του, το νερό δρα ως καθαρτικό, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των 250 mg/L το νερό φέρει άσχημη οσμή και επίσης δεν ενδείκνυται για βιομηχανική χρήση, λόγω της διαβρωτικής του ικανότητας. Διάφορες μικροβιολογικές δράσεις είναι υπεύθυνες για την μείωση της συγκέντρωσή τους, λόγω της αναγωγής, και ανάγονται κυρίως σε υδρόθειο (H₂S), το οποίο έχει επίσης δυσάρεστη οσμή. [1], [3], [14], [16]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των θειϊκών ιόντων στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 0,2 mg/L έως 39,2 mg/L. Η μέση τιμή είναι 7 mg/L, η διάμεσος τιμή είναι 0,7 mg/L και παρατηρούνται μικρές διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη, όπου

εκεί η μέση τιμή είναι 8,6 mg/L και η διάμεσος 6 mg/L. Ρόλο σε αυτή τη διαφορά παίζει η διαφορετική τεχνική χημικής ανάλυσης, καθώς στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός έγινε μέσω του φασματοφωτομέτρου HACH του εργαστηρίου της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, ενώ στην παλαιότερη με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του ιοντικού χρωματογράφου Metrohm modular, και όπως φαίνεται παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό μικρών συγκεντρώσεων.



Εικόνα 5.26: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης θεϊκών ανιόντων (SO_4^{2-})



Εικόνα 5.27: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης θειϊκών ανιόντων (SO_4^{2-})

ΑΝΙΟΝΤΑ ΧΛΩΡΙΟΥ (Cl^-)

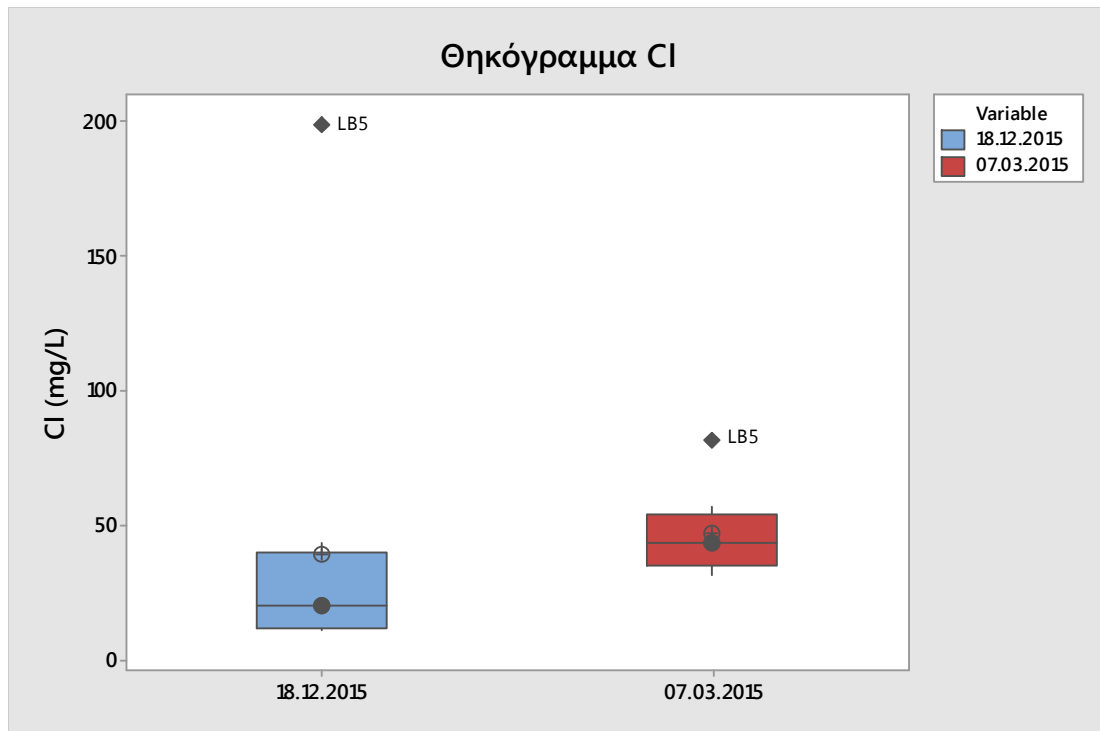
Φυσική πηγή προέλευσης είναι τα ιζηματογενή πετρώματα, που περιέχουν αργιλικά ορυκτά θαλάσσιας γένεσης, καθώς και εβαπορίτες. Τα ανιόντα χλωρίου μπορεί να προέρχονται επίσης από την διείδυση του θαλασσινού νερού, η απόθεση θαλάσσιων αερολυμάτων. Το χλώριο μπορεί να λειτουργήσει ως ιχνηθέτης του υπόγειου νερού, καθώς είναι συντηρητικό στοιχείο και δεν αντιδρά με τα υπόλοιπα διαλυτά συστατικά. Στις βιομηχανικές περιοχές η υψηλή συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου προέρχεται από την καύση των πλαστικών και τα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ ενδεικτικό επίπεδο χλωρίου για τα πόσιμα νερά αποτελούν τα 25 mg/L και ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 200 mg/L. Τα χλωριούχα ιόντα συμβάλλουν στη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας των ερυθρών αιμοσφαιρίων και στην παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος στο στομάχι. Όταν η συγκέντρωση του χλωρίου είναι αυξημένη, το νερό γίνεται γλυφό και ορισμένες επιδημιολογικές μελέτες αναφέρουν ότι προκαλούνται καρδιαγγειακά προβλήματα. [1], [3], [14]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των ανιόντων χλωρίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 10,8 mg/L έως 198,6 mg/L, αλλά εκτός του δείγματος LB5 που

παρουσιάζει την μέγιστη τιμή, όλες τα άλλα δείγματα παρουσιάζουν τιμές κάτω των 50 mg/L. Οι τιμή της συγκέντρωσης του δείγματος LB5 παρουσιάζει το ανώτατο επιτρεπτό όριο ποσικότητας. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ανιόντων χλωρίου είναι 39,5 mg/L και η διάμεσος τιμή είναι 20 mg/L. Παρατηρούνται μικρές διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη, όπου εκεί η μέση τιμή είναι 46,8 mg/L και η διάμεσος 43,6 mg/L. Στις δύο μελέτες εφαρμόστηκε διαφορετική τεχνική χημικής ανάλυσης. Στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός έγινε μέσω του φασματοφωτομέτρου HACH του εργαστηρίου της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, ενώ στην παλαιότερη με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος με τη χρήση του ιοντικού χρωματογράφου Metrohm modular.



Εικόνα 5.28: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου (Cl⁻)



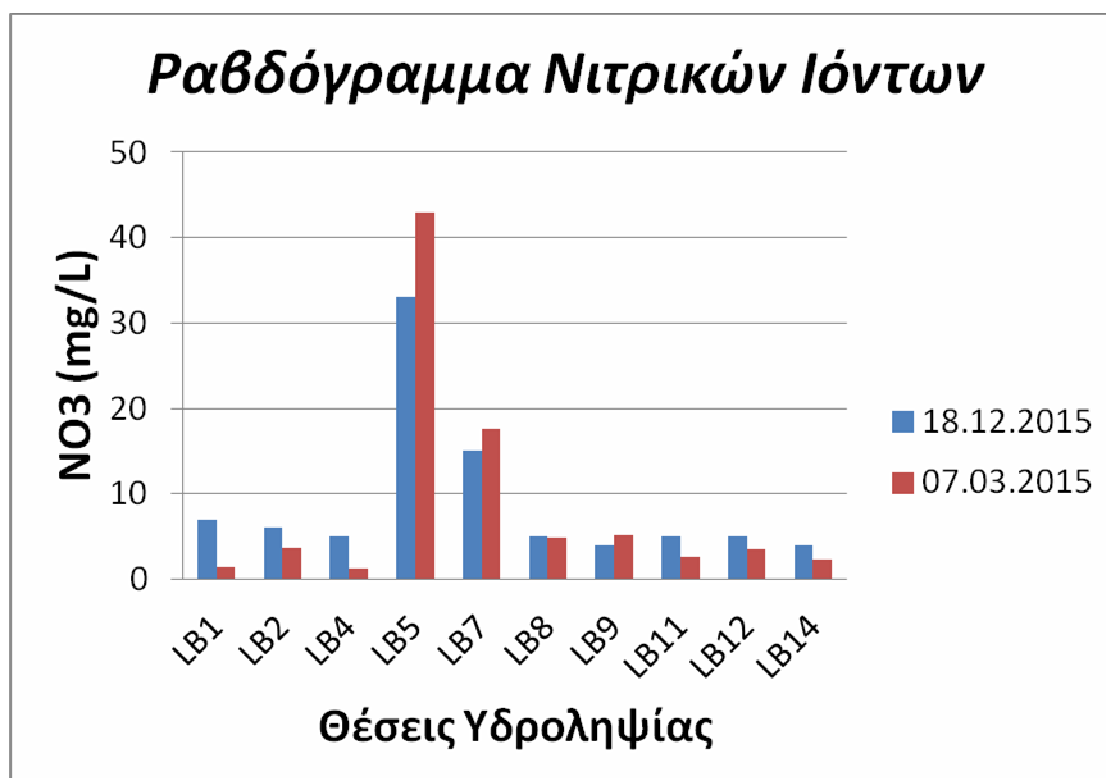
Εικόνα 5.29: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου (Cl)

ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ (NO_3^-)

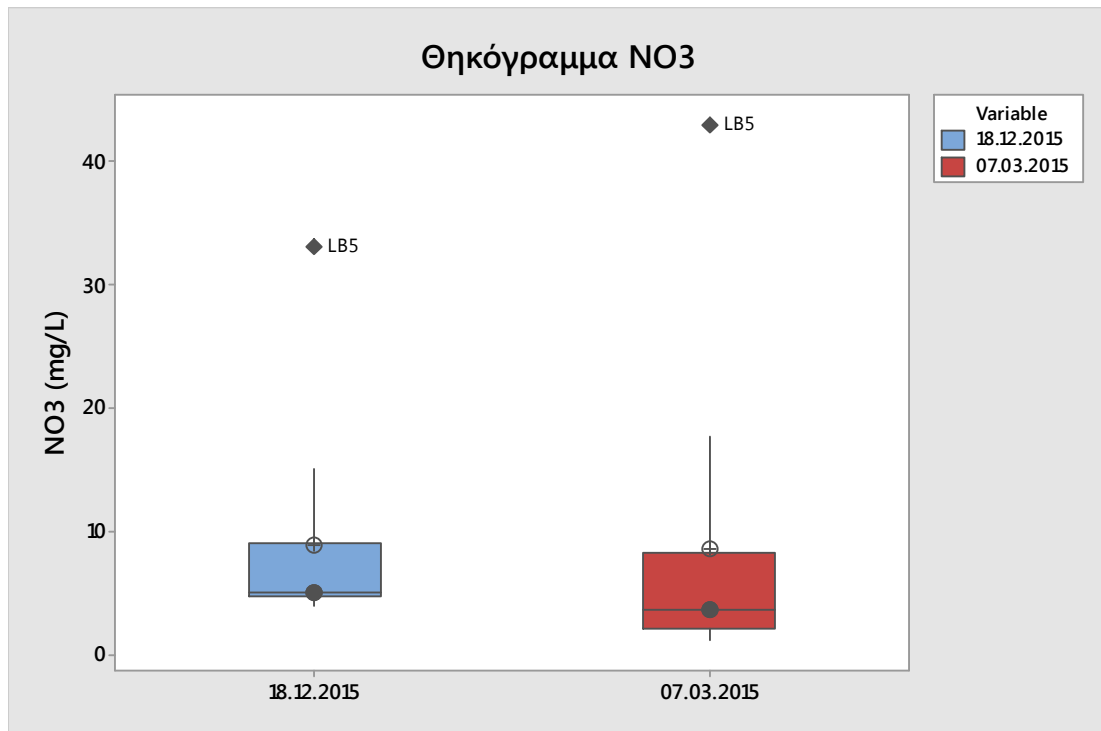
Πηγή προέλευσης των νιτρικών ιόντων μπορεί να τα ζωικά περιττώματα, τα λιπάσματα και τα ανθρώπινα απόβλητα. Το άζωτο (N) είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της ρύπανσης των υδροφορέων. Στο πρόσφατα ρυπασμένα νερά το άζωτο βρίσκεται υπό την μορφή οργανικού αζώτου και αμμωνίας. Με την πάροδο του χρόνου το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σταδιακά σε αμμωνία και αργότερα εάν υπάρχουν αερόβιες συνθήκες γίνεται οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και νιτρικά. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι όταν το άζωτο βρίσκεται υπό μορφή νιτρικών στο νερό, αυτό έχει ρυπανθεί πριν από αρκετό καιρό και επομένως δεν αποτελεί άμεση απειλή για την δημόσια υγεία. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ ενδεικτικό επίπεδο νιτρικών ιόντων για τα πόσιμα νερά αποτελούν τα 25 mg/L και ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 50 mg/L. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατηγορούνται για την πρόκληση διαφόρων μορφών καρκινογένεσης, καθώς τα αδρανή νιτρικά μετατρέπονται σε δραστικά νιτρώδη στον οργανισμό, τα οποία μπορεί να δώσουν καρκινογόνα παράγωγα όπως οι νιτροζαμίνες. Η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης των νιτρικών είναι αναγωγή τους ή απονίτρωση (denitrification). Οι κύριες αναγωγικές ουσίες H_2S , CH_4 , Fe^{2+} , αλλά επειδή βρίσκονται διαλυμένες στο νερό σε μικρή αναλογία σε σχέση με τα νιτρικά, χρησιμοποιείται οργανική ύλη, παρουσία

βακτηρίων. Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) πιθανότατα δρουν ως οξειδωτικός παράγοντας για το τρισθενές χρώμιο καθώς παρουσιάζουν έντονη θετική συσχέτιση με το Cr(VI). [1], [2], [14], [17], [18]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 4 mg/L έως 33 mg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 8,9 mg/L και η διάμεσος τιμή είναι 5 mg/L. Παρατηρούνται μικρές διαφορές σε σχέση με την παλιότερη μελέτη, διατηρούνται οι αναλογίες μεταξύ των δειγμάτων και επίσης η μέγιστη τιμή και στις δύο παρατηρείται στο δείγμα LB5.



Εικόνα 5.30: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO_3^-)



Εικόνα 5.31: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων (NO_3^-)

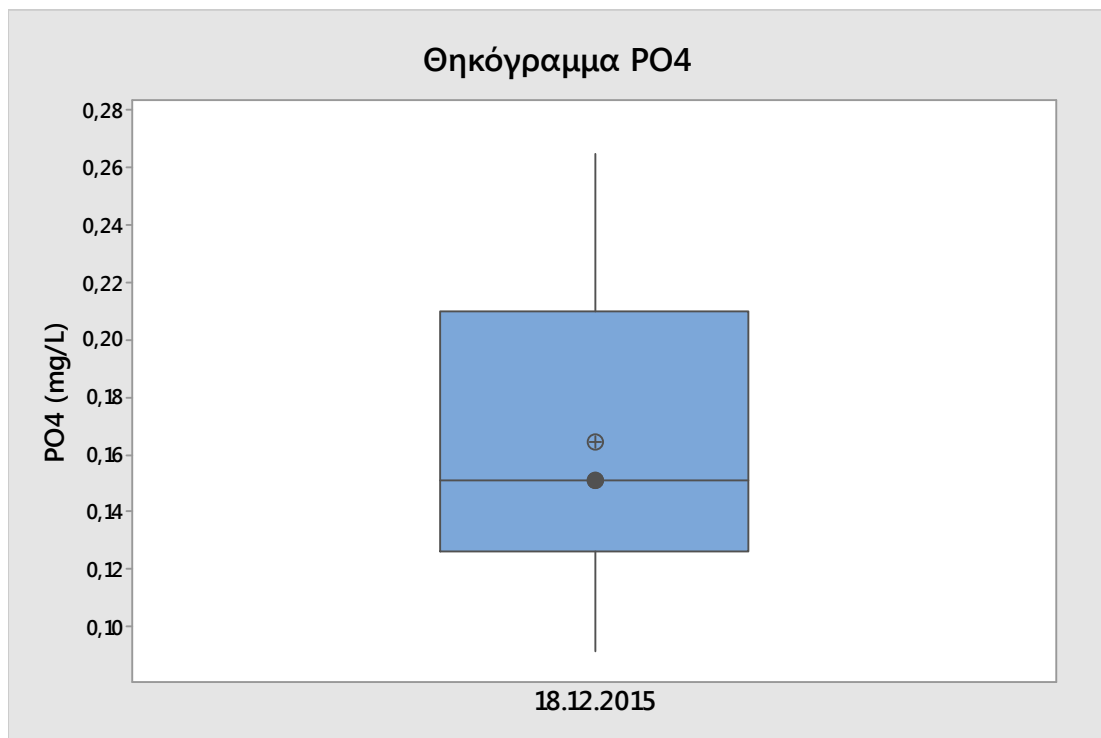
ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ (PO_4^{3-})

Ανάλογα με την τιμή του pH, τα φωσφορικά ιόντα βρίσκονται στο υπόγειο νερό ως H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Η παρουσία τους σχετίζεται και με τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, καθώς τη ρύπανση από αστικά λύματα. Φυσική πηγή τους αποτελεί ο απατίτης. Σύμφωνα με την διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (Α5/288/23-1-86 ΦΕΚ 53/Τεύχος Β'/20-2-86) και είναι εναρμονισμένη με την 80/778/Οδηγία του Συμβουλίου της ΕΟΚ ενδεικτικό επίπεδο φωσφορικών ιόντων για τα πόσιμα νερά αποτελούν τα 0,4 mg/L και ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 5 mg/L. Δεν έχουν αναφερθεί επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας των φωσφορικών ιόντων. [1], [16], [17]

Οι τιμές της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 0,09 mg/L έως 0,27 mg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 0,16 mg/L και η διάμεσος τιμή είναι 0,15 mg/L.



Εικόνα 5.32: Ραβδόγραμμα συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-})



Εικόνα 5.33: Θηκόγραμμα συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-})

ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ (Cr⁶⁺ - Cr(VI)) & ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ (Total Cr)

Πληροφορίες για την προέλευση, τα επιτρεπόμενα όρια και τα προβλήματα υγείας που προκαλεί το χρώμιο αναφέρθηκαν εκτενώς στα προηγούμενα κεφάλαια. Οι τιμές της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 17 µg/L έως 80 µg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 35,6 µg/L και η διάμεσος τιμή είναι 26,5 µg/L. Στην παλαιότερη μελέτη οι τιμές κυμαίνονταν από 14 µg/L έως 74 µg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 29,3 µg/L και η διάμεσος τιμή είναι 19,4 µg/L. Εκτός από το δείγμα LB4 δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Στην παρούσα μελέτη η συγκέντρωση του Cr⁶⁺ προσδιορίστηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου HACH του εργαστηρίου της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας, ενώ στην παλαιότερη μελέτη πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας και προσδιορίστηκε σύμφωνα με το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 18412 με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-vis Carry 1E. 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(H₂SO₄/H₃PO₄) και ανάδευση,
- 3.Προσθήκη 500µl 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:

$$\rho =,$$

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

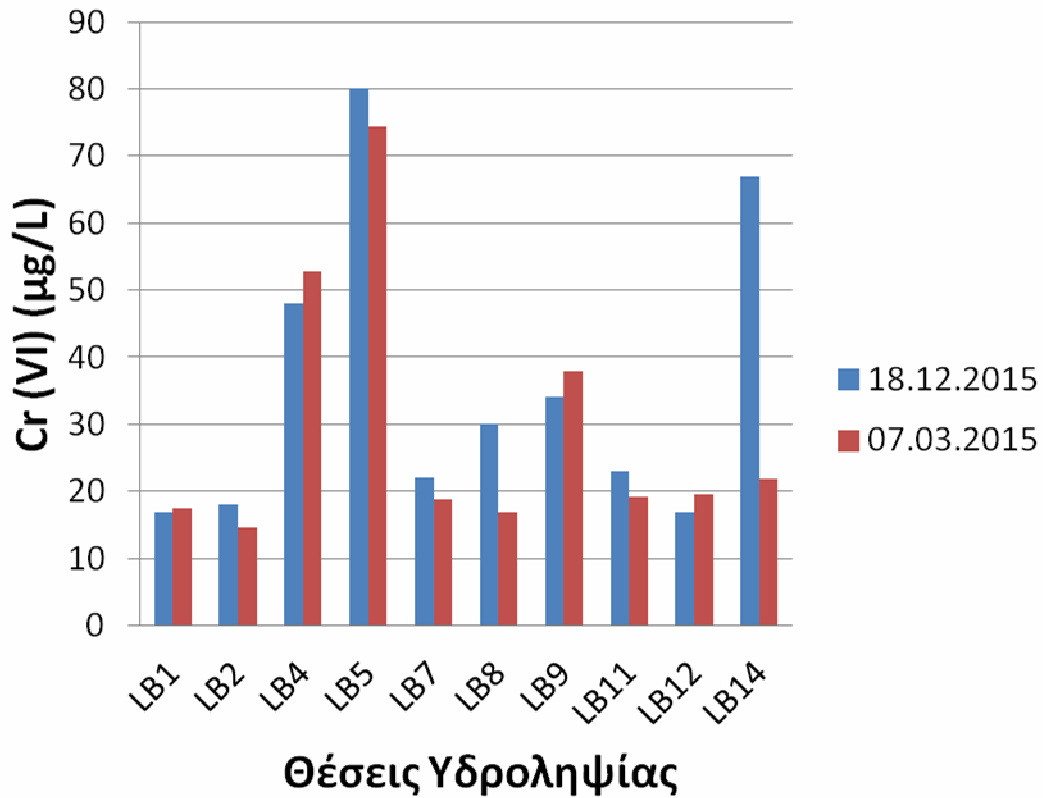
A1: Απορρόφηση του δείγματος στα 540nm,

A2: Απορρόφηση του τυφλού δείγματος στα 540nm,

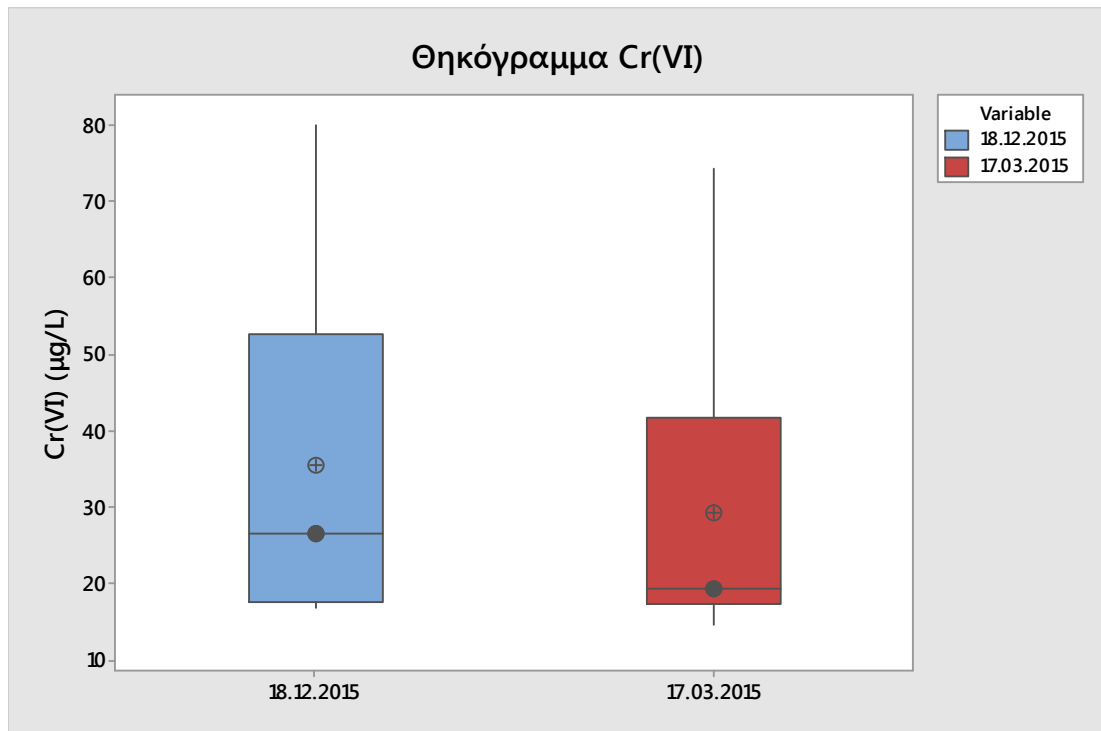
A3: Απορρόφηση του δείγματος χωρίς DPC στα 540nm,

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

Ραβδόγραμμα Εξασθενούς Χρωμίου



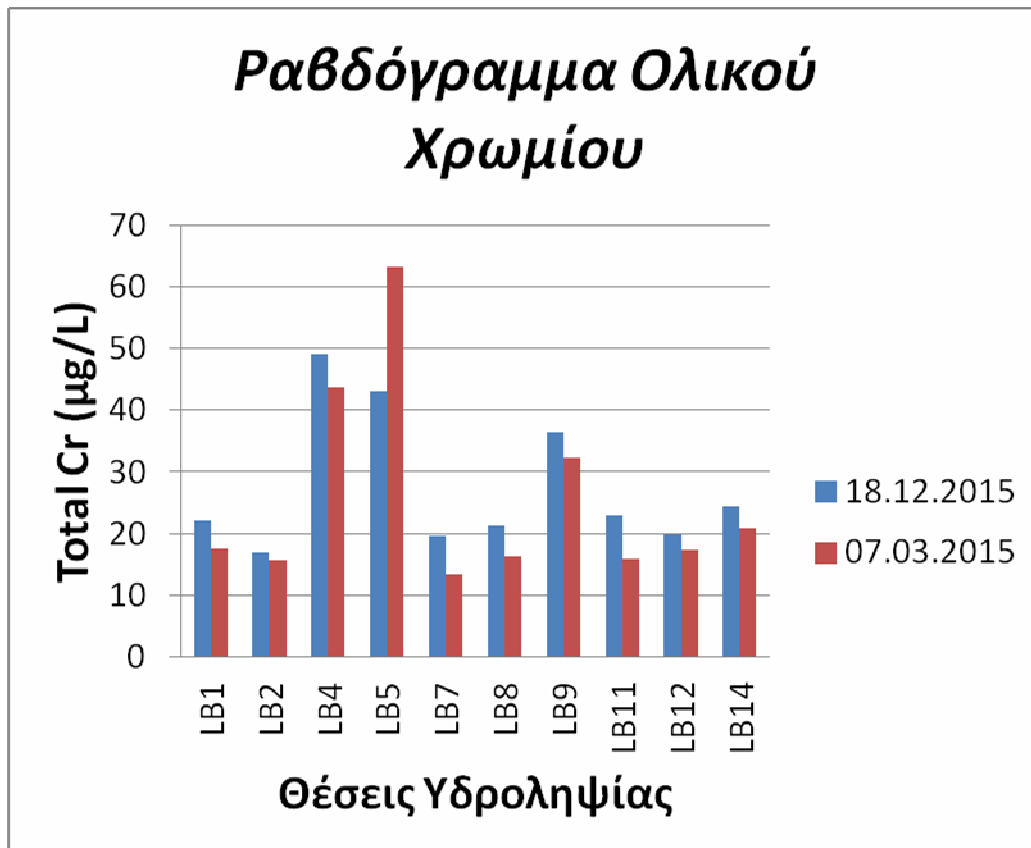
Εικόνα 5.34: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+} - $Cr(VI)$)



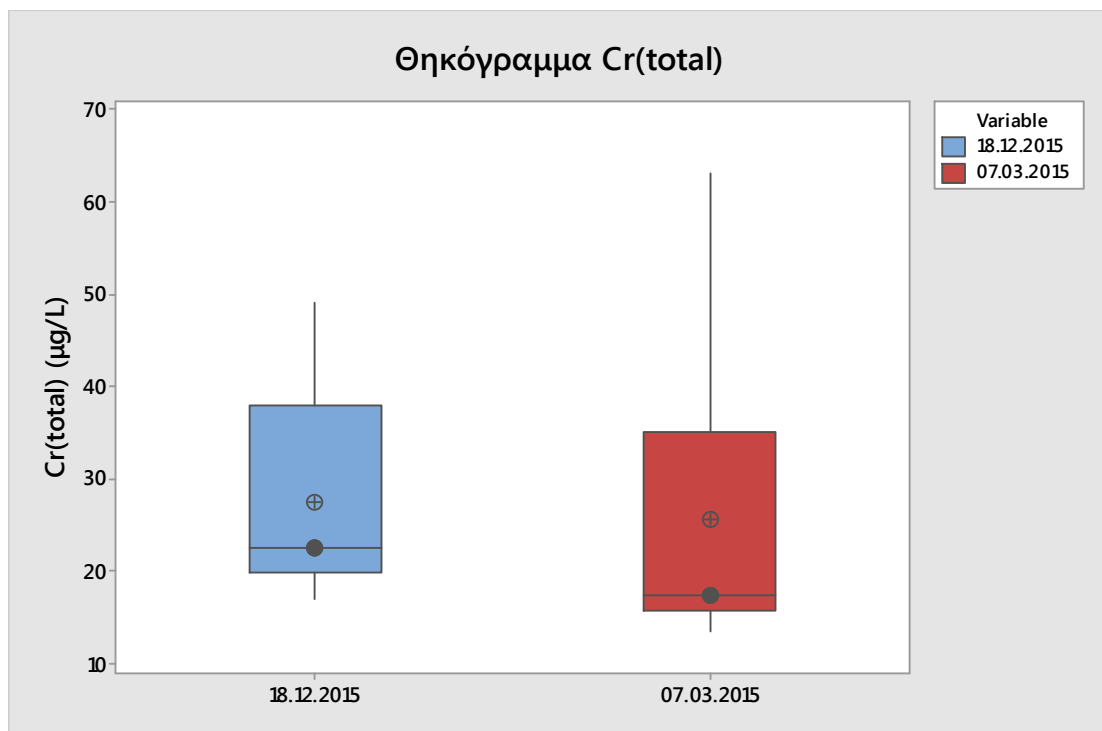
Εικονα 5.35: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+} - Cr(VI))

Οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην περιοχή μελέτης κυμαίνονται από 17 µg/L έως 49,1 µg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 27,6 µg/L και η διάμεσος τιμή είναι 22,6 µg/L. Στην παλαιότερη μελέτη οι τιμές κυμαίνονταν από 17,5 µg/L έως 63,2 µg/L, η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους είναι 25,6 µg/L και η διάμεσος τιμή είναι 17,5 µg/L. Παρουσιάζονται μικρές διαφορές μεταξύ των δύο μελετών, με εξαίρεση το δείγμα LB5.

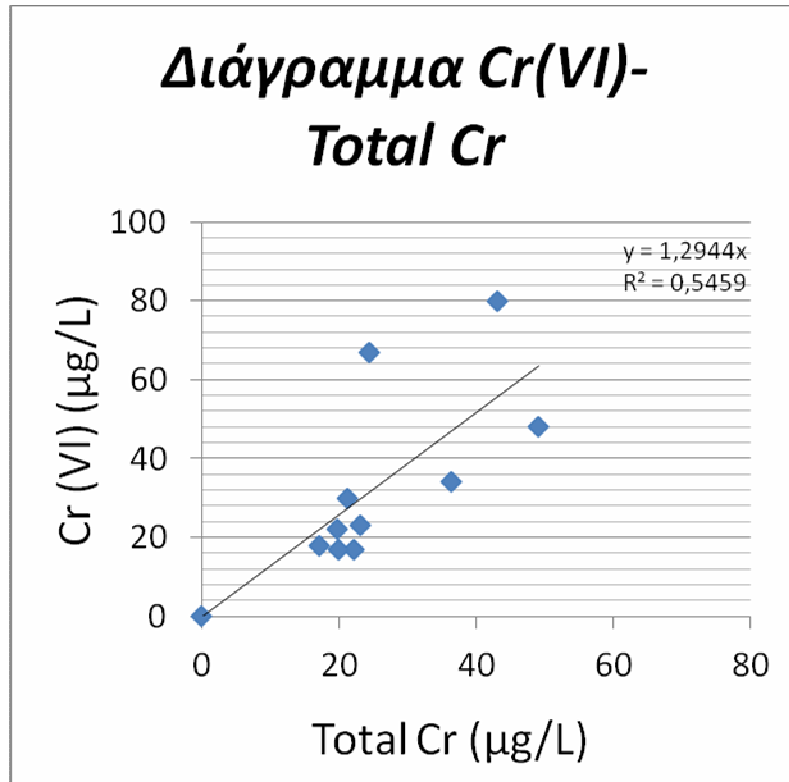
Το ολικό χρώμιο αποτελεί το άθροισμα του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου, για αυτό το λόγο θα έπρεπε να παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτή του εξασθενούς, πράγμα που δεν συμβαίνει για όλα τα δείγματα. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική τεχνική ανάλυσης των δύο παραμέτρων, καθώς το ολικό χρώμιο προσδιορίσθηκε μέσω της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με γραφίτη (GAAS), ενώ το εξασθενές χρώμιο με το όργανο φλογοφωτομετρίας ατομικής εκπομπής. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα συσχέτισης των δύο παραμέτρων. Η μεγαλύτερη απόκλιση παρατηρείται στα δείγματα LB5 και LB14, αλλά δεν θεωρείται φυσιολογικό καθώς η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρατηρείται μεγαλύτερη από αυτή του ολικού. Παρουσιάζεται και ένα δεύτερο διάγραμμα συσχέτισης των δύο παραμέτρων χωρίς αυτά τα δύο δείγματα και πλέον παρατηρείται καλύτερη συσχέτιση. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με την βιβλιογραφία αναμενόταν η τιμές του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου να ήταν πολύ κοντά, αφού στην περιοχή μελέτης το ολικό χρώμιο στην πλειονότητα του αποτελείται από το εξασθενές.



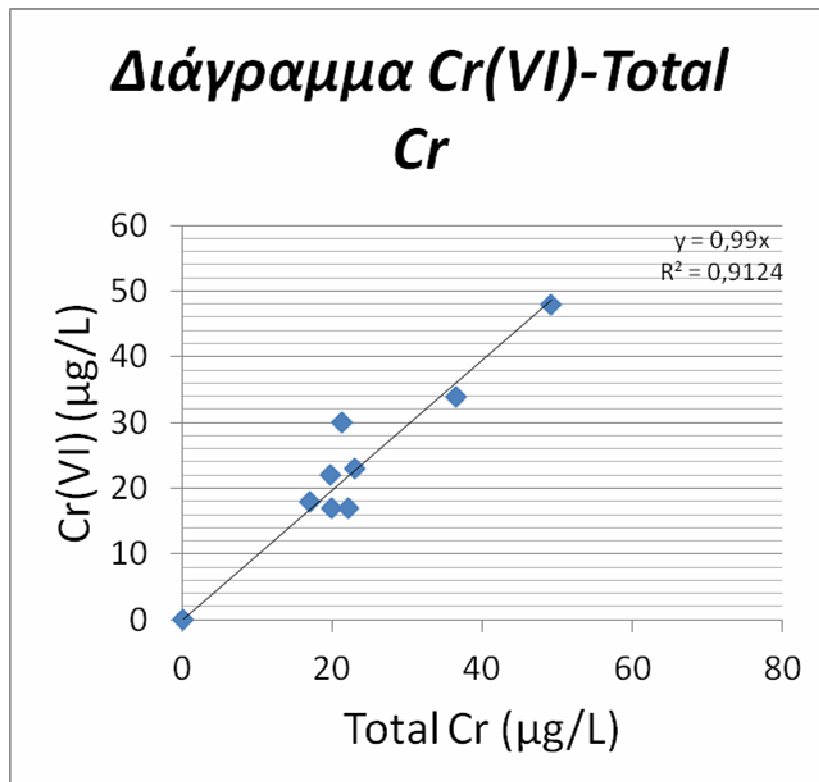
Εικόνα 5.36: Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Total Cr)



Εικόνα 5.37: Συγκριτικό θηκόγραμμα συγκέντρωσης ολικού χρωμίου (Total Cr)



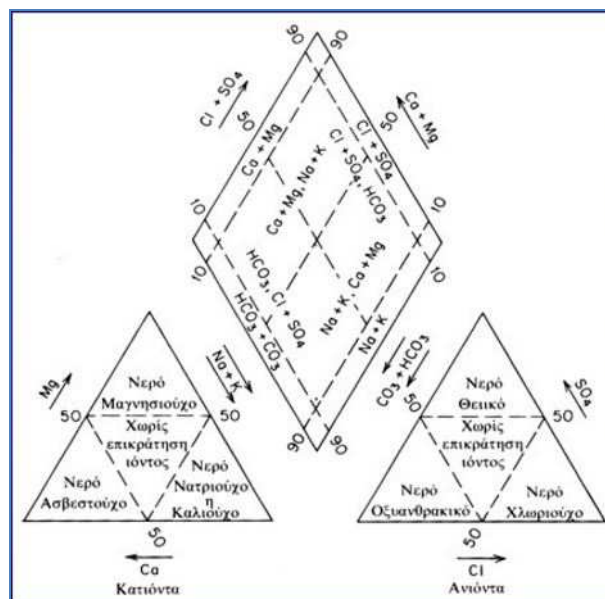
Εικόνα 5.38: Διάγραμμα συσχέτισης εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και ολικού χρωμίου (Total Cr)



Εικόνα 5.39: Διάγραμμα συσχέτισης εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και ολικού χρωμίου (Total Cr), χωρίς τα δείγματα LB5 και LB14

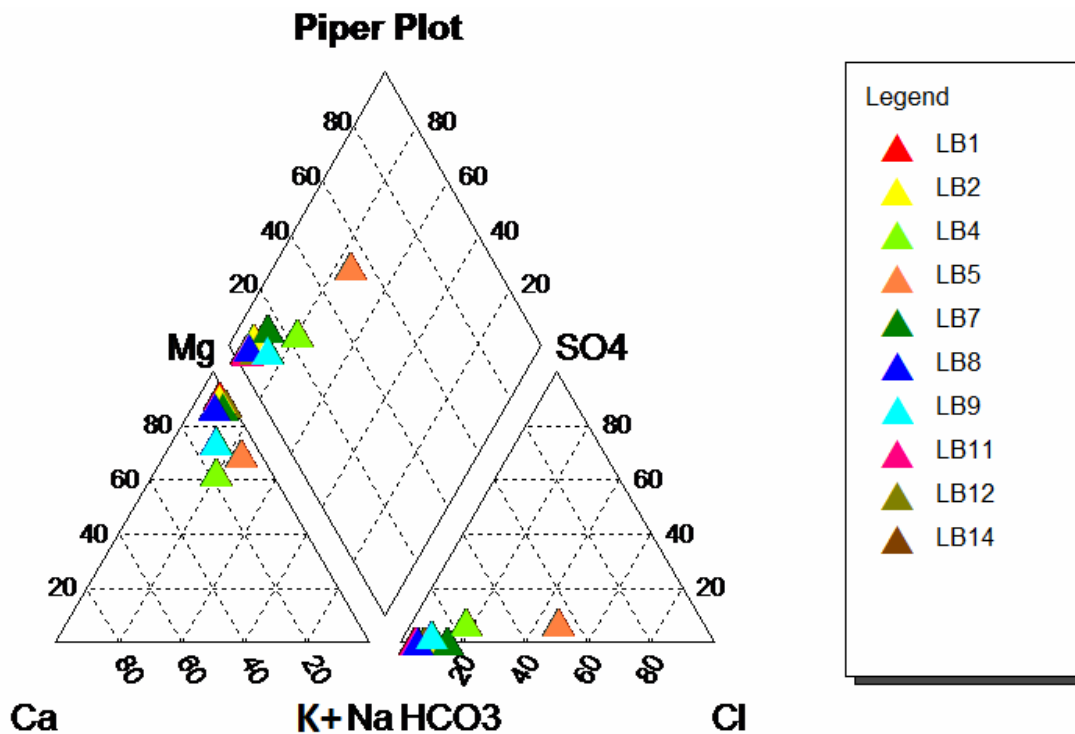
5.5 ΥΔΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ- ΤΑΞΙΝΟΠΗΣΗ ΚΑΤΑ ROPER

Το διάγραμμα Piper είναι συνδυασμός τριγώνων κατιόντων και ανιόντων. Στο αριστερό τρίγωνο προβάλλονται οι συγκεντρώσεις των κατιόντων (Mg,Ca,Na+K) ως προς το ποσοστό τους επί τοις εκατό, ενώ στο δεξί αντίστοιχα τα ανιόντα (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. Ανάλογα με την περιοχή που βρίσκεται το δείγμα πάνω στο διάγραμμα, ταξινομείται ανάλογα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 5.40: Διάγραμμα ταξινόμησης κατά Piper [1]

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων και η κατασκευή του διαγράμματος Piper πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Aquachem 4.0. Στην πλειονότητα τους τα δείγματα της περιοχής μελέτης έχουν υδροχημικό τύπο οξυαναθρακικό μαγνησιούχο (Mg-HCO₃), με εξαίρεση το δείγμα LB4 που έχει υδροχημικό τύπο Mg-Na-HCO₃ και το δείγμα LB5 που έχει υδροχημικό τύπο Mg-Na-Cl-HCO₃. Όλα τα δείγματα εμπίπτουν στο πεδίο της παροδικής σκληρότητας. Παρακάτω παριστάνεται το διάγραμμα Piper με τα δείγματα της περιοχής.



Εικόνα 5.41: Διάγραμμα Piper

5.6 ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ

Για να υπολογισθούν οι ιοντικές σχέσεις, έγινε η μετατροπή των συγκεντρώσεων από mg/L σε meq/L, σύμφωνα με τον τύπο $1 \text{ meq/L} = (1 \text{ mg/L}) / \text{Ισοδύναμο Βάρους}$ όπου $\text{Ισοδύναμο Βάρους} = \text{Ατομικό Βάρος} / \text{Σθένος}$.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΣΧΕΣΗ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ-ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (Mg/Ca)

Όταν στα υπόγεια ύδατα με υδροχημικό τύπο οξυαναθρακικό μαγνησιούχο (Mg-HCO₃) ο λόγος Mg/Ca είναι μεγαλύτερος του τρία, τότε προέρχονται από σερπεντινίτες. Όλα τα δείγματα που ανήκουν σε αυτό τον υδροχημικό τύπο έχουν τιμή μεγαλύτερη του τρία. Όπως φαίνεται και στον πίνακα των αποτελεσμάτων τα δείγματα που έχουν τιμή $\text{Mg/Ca} < 20$ είναι τα LB4, LB5, LB8, LB9 και LB11, ενώ αυτά που έχουν τιμή $\text{Mg/Ca} > 20$ είναι τα δείγματα LB1, LB2, LB7, LB12 και LB14.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΣΧΕΣΗ ΟΞΙΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ-ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ (HCO₃/Mg)

Όταν στα υπόγεια ύδατα ο λόγος HCO₃/Mg είναι κοντά στην τιμή 2, τότε η κυρίαρχη πηγή εμπλουτισμού τους σε μαγνήσιο είναι η διάλυση σερπεντινίτη, ενώ όταν παίρνει τιμές μεγαλύτερες, κυριαρχεί η διάλυση των ασβεστιτικών πετρωμάτων.

Όπως φαίνεται στον πίνακα των αποτελεσμάτων όλα τα δείγματα παρουσιάζουν λόγο $\text{HCO}_3/\text{Mg} < 2$.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΣΧΕΣΗ ΝΑΤΡΙΟΥ-ΧΛΩΡΙΟΥ (Na/Cl)

Ο λόγος Na/Cl της βροχής για την περιοχή μελέτης παίρνει τιμή περίπου 0,48, ενώ ο λόγος για το θαλασσινό νερό είναι περίπου 0,85. Όταν ο λόγος παίρνει χαμηλές τιμές σημαίνει ότι η περιοχή επηρεάζεται από την διείσδυση του θαλασσινού νερού, ενώ όταν ο λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας είτε πραγματοποιείται διάλυση των πυριτικών ορυκτών είτε λαμβάνουν χώρα διαδικασίες ιοντοανταλλαγής (ιοντική αλλαγή Ca, Mg με Na). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα των αποτελεσμάτων τα δείγματα που παρουσιάζουν λόγο με τιμή μικρότερη της μονάδας και μπορεί να έχουν επηρεασθεί από την διείσδυση του θαλασσινού νερού είναι τα LB2, LB5 και LB7, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν τιμή λόγου μεγαλύτερη της μονάδας.

ΔΕΙΓΜΑ	Mg/Ca	HCO₃/Mg	Na/Cl
LB1	40,03	1,17	1,94
LB2	30,14	1,18	0,98
LB4	3,54	1,00	1,39
LB5	12,34	1,70	0,59
LB7	27,68	1,07	0,69
LB8	15,04	1,12	1,59
LB9	6,32	0,93	1,65
LB11	15,09	1,13	1,89
LB12	42,33	1,02	1,50
LB14	38,45	1,20	1,19

Ιοντικοί λόγοι σε meq/L

5.7 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

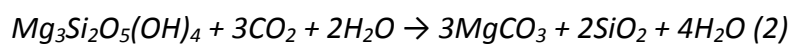
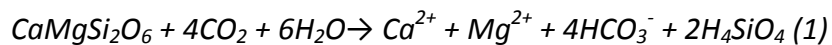
ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ- ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (Mg-Ca)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Mg-Ca, το Mg παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το Ca, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μαγνήσιο δεν σχετίζεται με την διάλυση των ασβεστιτικών ορυκτών.

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ-ΟΞΙΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ (Mg-HCO₃)

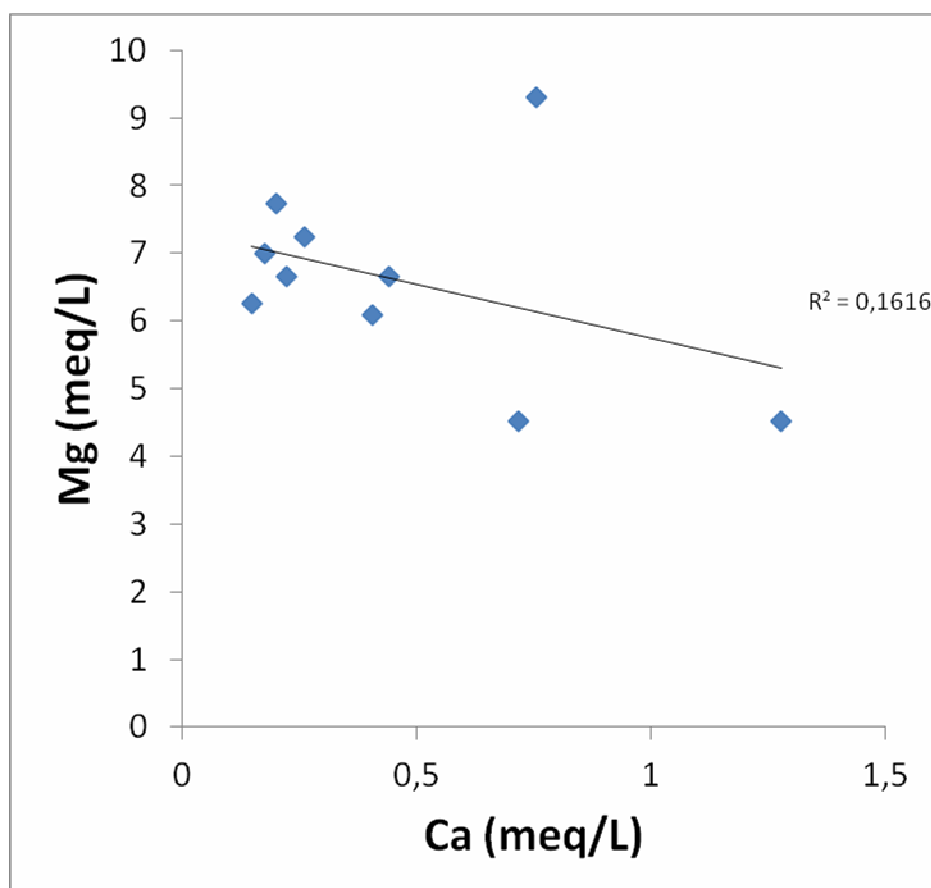
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Mg-HCO₃, το παρουσιάζει Mg θετική συσχέτιση με το HCO₃, γεγονός που δικαιολογείται από το ότι η κύρια πηγή μαγνησίου είναι η διάλυση ανθρακικών ορυκτών του μαγνησίου, όπως ο μαγνησίτης και ο

υδρομαγνησίτης, και δευτερογενής πηγή η υδρόλυση του κλινοπυρόξενου (1) και του σερπεντινίτη (2). [1]

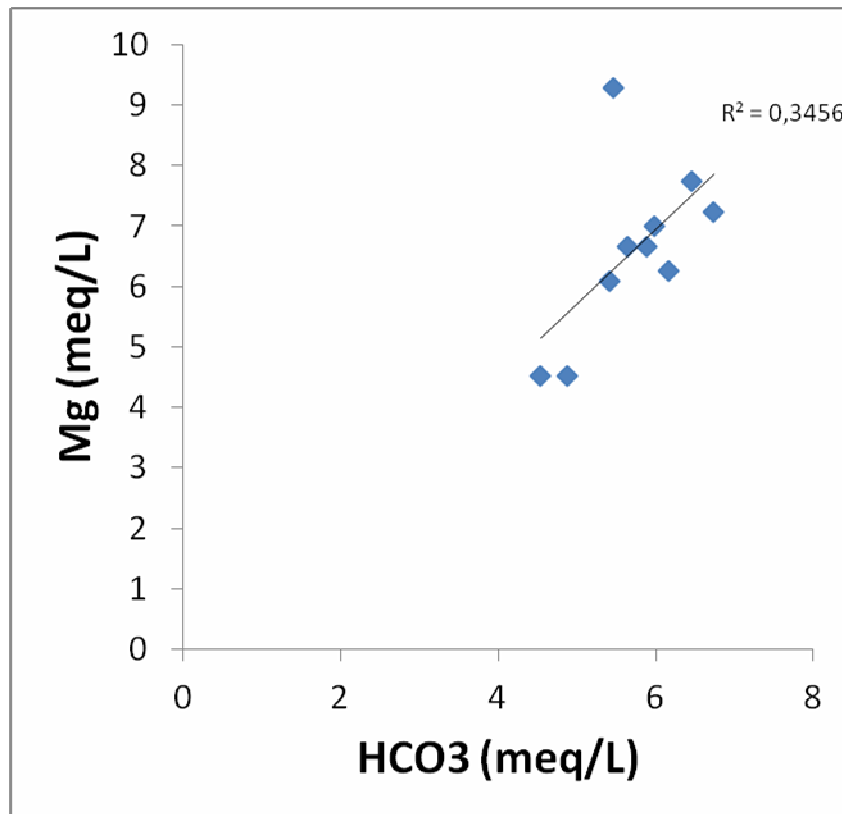


ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΝΑΤΡΙΟΥ- ΧΛΩΡΙΟΥ (Na-Cl)

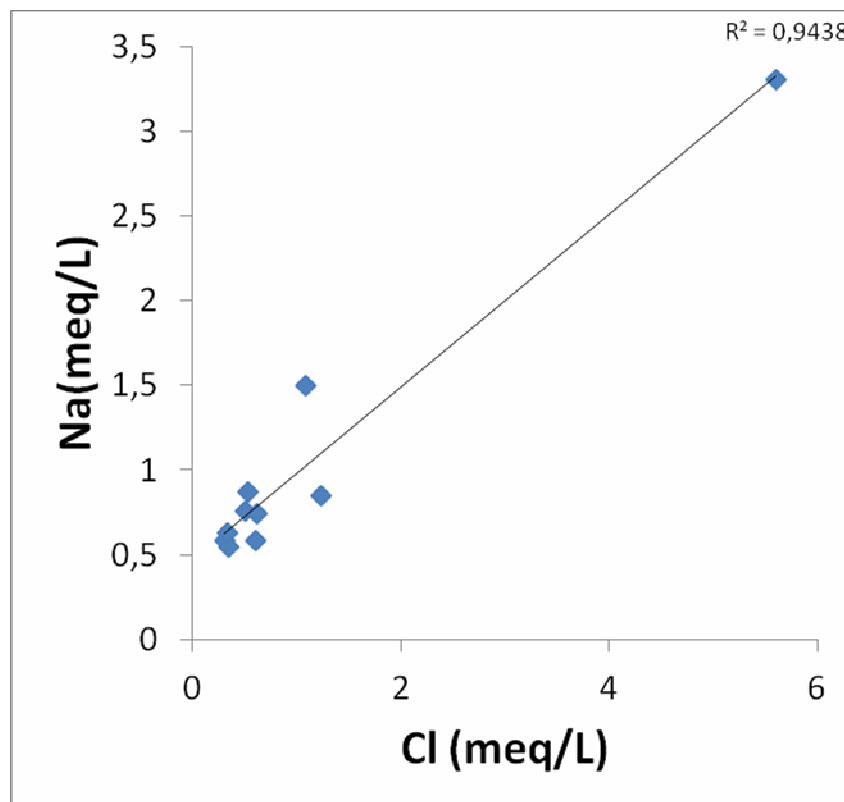
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Na-Cl, το Na παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το Cl.



Εικόνα 5.42: Διάγραμμα συσχέτισης Μαγνησίου- Ασβεστίου



Εικόνα 5.43: Διάγραμμα συσχέτισης Μαγνησίου-Όξινου Ανθρακικού Ιόντος



Εικόνα 5.44: Διάγραμμα συσχέτισης Νατρίου-Χλωρίου

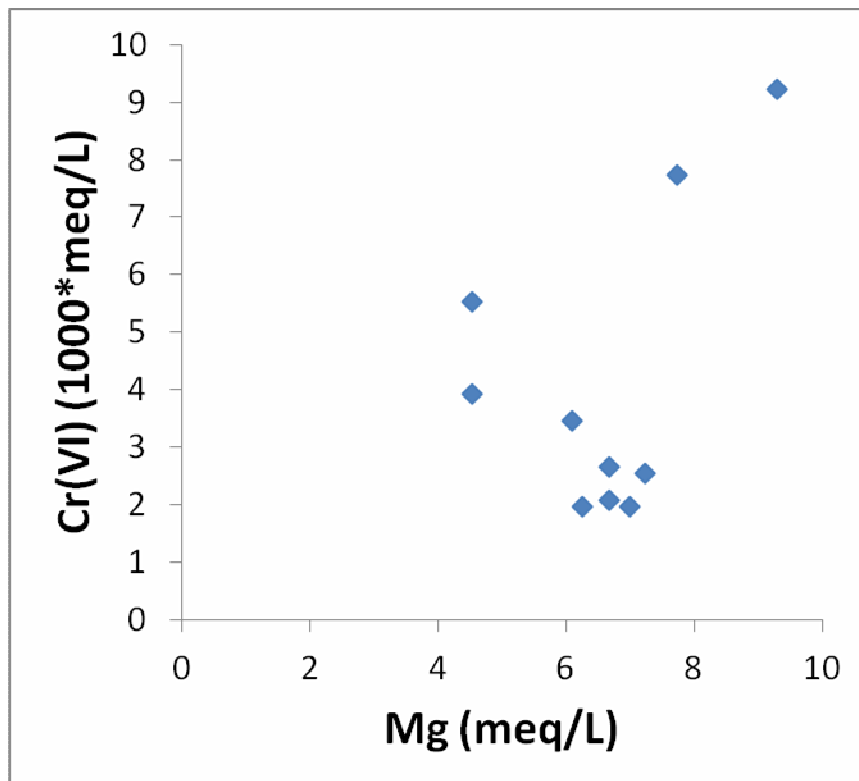
5.8 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ- ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ (Cr(VI)-Mg)

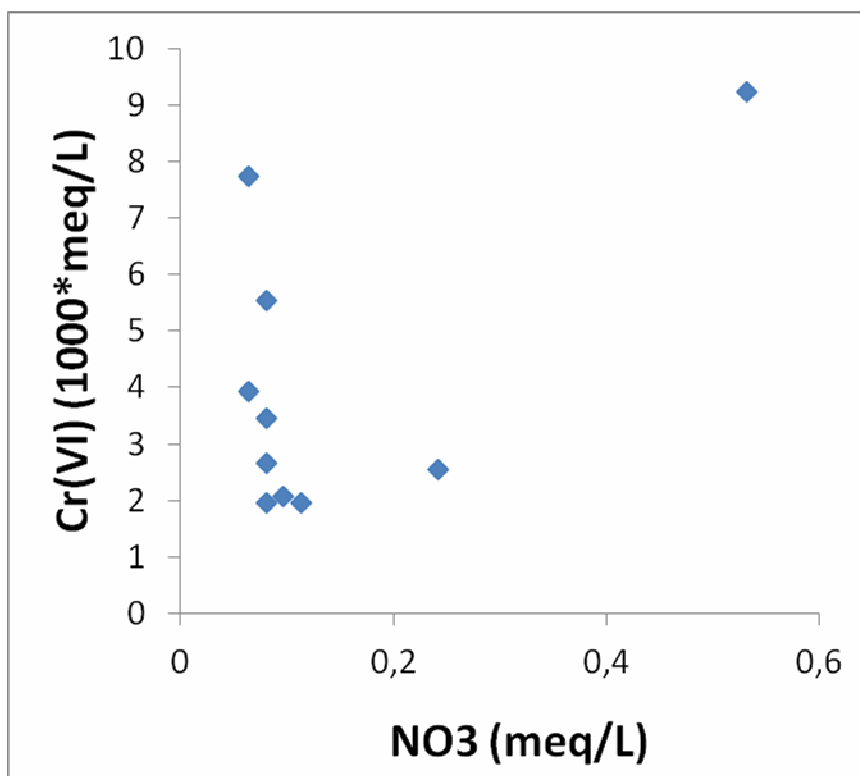
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα συσχέτισης Cr(VI)-Mg, το Cr(VI) δεν παρουσιάζει θετική συσχέτιση με το Mg, παρόλο που η περιοχή σχετίζεται με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ- ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (Cr(VI)-NO₃)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα συσχέτισης Cr(VI)-NO₃, δεν παρουσιάζεται θετική συσχέτιση μεταξύ του Cr(VI) και του NO₃, γεγονός που δεν συμφωνεί με την παλαιότερη μελέτη. Η ερμηνεία της θετικής συσχέτισης στην παλαιότερη μελέτη ήταν ότι τα νιτρικά ιόντα πιθανών λειτουργούν ως οξειδωτικός παράγοντας του Cr(III) σε Cr(VI).



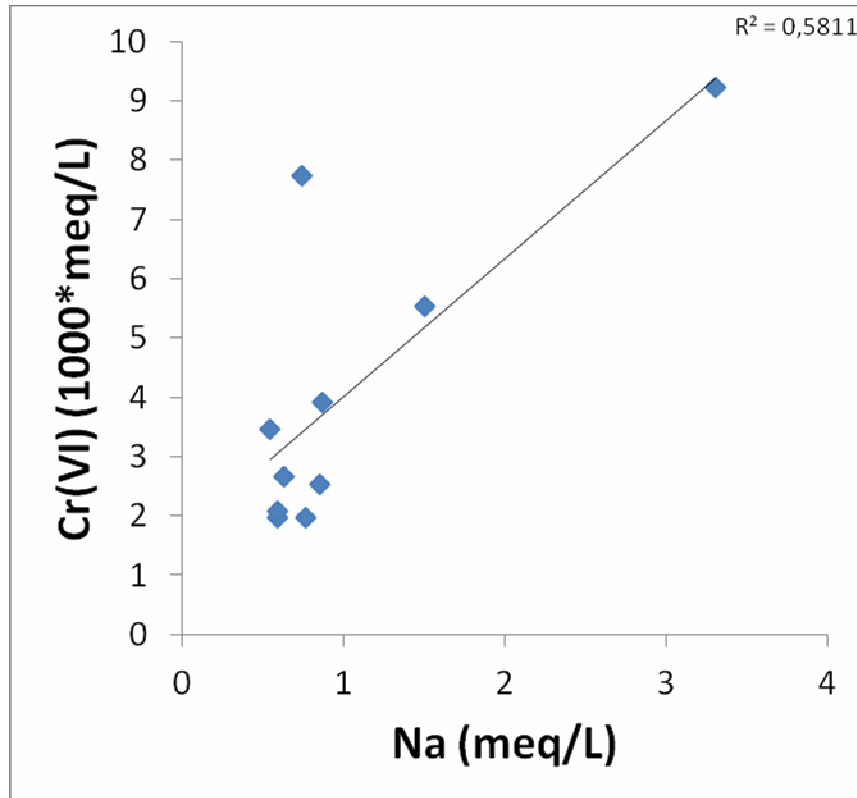
Εικόνα 5.45: Διάγραμμα συσχέτισης Εξασθενούς Χρωμίου- Μαγνησίου



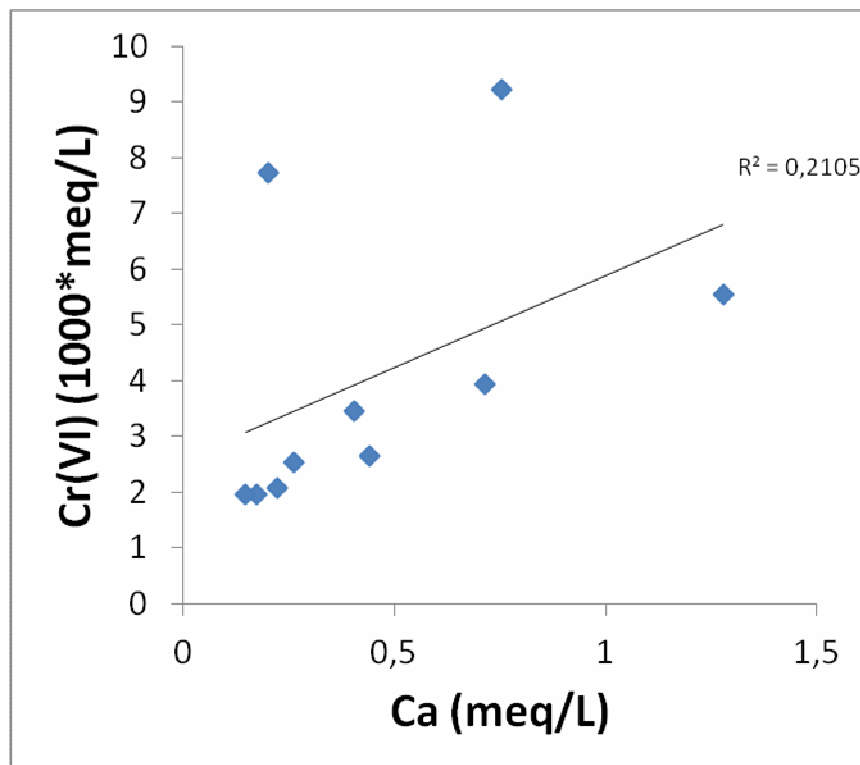
Εικόνα 5.45: Διάγραμμα συσχέτισης Εξασθενούς Χρωμίου- Νιτρικών Ιόντων

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ-ΝΑΤΡΙΟΥ (Cr(VI)-Na) &
ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ-ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (Cr(VI)-Ca)**

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα συσχέτισης Cr(VI)-Na και Cr(VI)-Ca, το Cr(VI) παρουσιάζει θετική συσχέτιση και με το Na και Ca. Με αυτές τις θετικές συσχετίσεις σε συνδυασμό με την γεωλογία της περιοχής των γεωτρήσεων, δηλαδή αργιλικό ορίζοντες (κίτρινη, γκρι και μπλε μάργα), καθώς λαμβάνοντας υπόψη την υπάρχουσα βιβλιογραφία, είναι πιθανό ότι η προέλευση του Cr(VI) σχετίζεται με αργιλικά ορυκτά. Κατά τη εξαλλοίωση του σερπεντινίτη υπό την επίδραση υδροθερμικών ρευστών είναι δυνατή η δημιουργία του μοντμοριλλονίτη $[(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$, που θεωρείται δευτερογενής πηγή Cr(VI) υπό κατάλληλες συνθήκες. Επίσης σε αλκαλικές συνθήκες και υπό την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων παρουσιάζεται μείωση στην προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών . [3]



Εικόνα 5.46: Διάγραμμα συσχέτισης Εξασθενούς Χρωμίου- Νατρίου



Εικόνα 5.47: Διάγραμμα συσχέτισης Εξασθενούς Χρωμίου- Ασβεστίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όλα τα σημεία υδροληψίας του αλλουβιακού υδροφόρου ορίζοντα του Λουτρακίου παρουσιάζουν υδροχημικό τύπο οξυαναθρακικό μαγνησιούχο ($Mg-HCO_3$), με εξαίρεση το δείγμα LB4 που έχει υδροχημικό τύπο $Mg-Na-HCO_3$ και το δείγμα LB5 που έχει υδροχημικό τύπο $Mg-Na-Cl-HCO_3$. Τα νερό εμπίπτει στα ελαφρώς αλκαλικά νερά, αφού οι τιμές του pH είναι κοντά στο 8, στα ελαφρά ύδατα και στα γλυκά ύδατα, με εξαίρεση το δείγμα LB5, που εμπίπτει στα υφάλμυρα νερά. Επίσης οι τιμές του Eh δείχνουν ότι το νερό της περιοχής είναι ελαφρώς αναγωγικό, ενώ οι τιμές της ολικής σκληρότητας έδειξαν ότι κάποια σημεία παρουσιάζουν σκληρά ύδατα, ενώ άλλα πολύ σκληρά.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν είχαν υψηλές συγκεντρώσεις Mg, επιβεβαιώνοντας το χαρακτηριστικό της περιοχής. 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 σερπεντίνη κυριαρχεί ως διεργασία εμπλουτισμού σε Mg. Η υψηλή περιεκτικότητα του Mg καθιστά το νερό της περιοχής πολύ ευεργετικό για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Το σημείο υδροληψίας του δείγματος LB5 έχει επηρεασθεί από την διείσδυση του θαλασσινού νερού, γεγονός που αποδεικνύεται από την τιμή των TDS, την αυξημένη συγκέντρωση των αλάτων και την τιμή του λόγου Na/Cl . Το δείγμα LB5 επίσης παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου, και έτσι προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπάρχει συσχέτιση.

Τις υψηλότερες τιμές του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν τα δείγματα LB5, LB4 και LB7. Η υψηλή συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου του δείγματος LB14, θεωρείται σφάλμα, διότι δεν συνάπτει με την συγκέντρωση του ολικού χρωμίου και τη τιμές τις προηγούμενης μελέτης. Λόγω της διαφορετικής τεχνικής προσδιορισμού συγκέντρωσης του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου, κάποια δείγματα παρουσίασαν υψηλότερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου από την συγκέντρωση του ολικού, πράγμα που είναι αδύνατο. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα και με την παλαιότερη μελέτη και από το διάγραμμα συσχέτισης του

ολικού με το εξασθενές χρώμιο, βγάζουμε το συμπέρασμα ότι σχεδόν όλο το χρώμιο στα υπόγεια ύδατα της περιοχής, εμφανίζεται με την μορφή Cr(VI).

Από την περιοχή μελέτης απουσιάζουν ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης Cr(VI), επομένως το χρώμιο της περιοχής είναι γεωγενές. Συγκεκριμένα προέρχεται από την αντίδραση του νερού με τα υπερβασικά πετρώματα του οφιολιθικού συστήματος, που φέρουν χρωμιούχα ορυκτά. Αυτά τα ορυκτά περιλαμβάνουν τους χαρακτηριστικούς αργιλοπλούσιους χρωμίτες (σπινέλλιους) των Γερανείων, 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 προκύπτουν τα ορυκτά του σερπεντίνης (λιζαρδίτης, αντιγορίτης, χρυσοτίλης). Επίσης σημαντικός 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). Σημαντικό ρόλο παίζει και ύπαρξη γεωθερμικού πεδίου χαμηλής ενθαλπίας και η κυκλοφορία υδροθερμικών ρευστών πλούσιων σε CO₂, που βοηθάνε στη δημιουργία χρωμιοπλούσιων αργιλικών ορυκτών. Η οξειδωση του Cr(III) μετά την απελευθέρωσή του πραγματοποιείται άμεσα και ένας μηχανισμός που έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές προϋποθέτει τη δράση φάσεων του Mn. Επίσης αν και η συσχέτιση του εξασθενούς χρωμίου και νιτρικών ιόντων δεν είναι έντονη, όπως στην παλαιότερη μελέτη, η αυξημένη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα σημεία που παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών, δείχνει ότι τα νιτρικά ιόντα μπορεί να δρουν ως οξειδωτικός παράγοντας του χρωμίου. Τέλος, όπως αναφέρθηκε και πριν η υφαλμύρυνση παίζει ρόλο στην συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

Συγκρίνοντας τις δύο μελέτες, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις τιμές των παραμέτρων που μελετήθηκαν. Αν και οι δύο δειγματοληψίες πάρθηκαν σε υγρή περίοδο, η παρούσα έγινε στην αρχή υγρής περιόδου, ενώ η παλαιότερη στο τέλος υγρής περιόδου και αυτό παίζει ρόλο στα τελικά αποτελέσματα, λόγω του ποσοστού των κατακρημνισμάτων που έχει δεχθεί η περιοχή. Επίσης διαφορές στην συγκέντρωση κάποιων ιόντων οφείλεται στην διαφορετική τεχνική χημικής ανάλυσης που εφαρμόστηκε σε κάθε μελέτη. Γενικά όμως τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα εάν συνυπολογίσουμε τα αναλυτικά σφάλματα καθώς και την διαφορά λόγω εποχιακής διακύμανσης που έγιναν οι δύο δειγματοληψίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με την επεξεργασία χημικών αναλύσεων υπόγειων υδάτων και της βιβλιογραφίας που μελετήθηκε, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Κατά κύριο λόγο η υδροχημικός τύπος του νερού στον αλλουβιακό υδροφόρο ορίζοντα είναι οξυανθρακικό-μαγνησιούχο ($Mg-HCO_3$). Ο υψηλός εμπλουτισμός του νερού σε Mg το καθιστά πολύτιμο φυσικό πόρο.
- ✓ Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όλων των υδάτων σε Mg και HCO_3 οφείλονται στη διάλυση των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών των υπερβασικών πετρωμάτων που κυριαρχούν στην λεκάνη απορροής καθώς και στα προϊόντα αποσάθρωσης τους (κυρίως σερπεντίνης και υδρομαγνησίτης).
- ✓ 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 σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών (σερπεντίνης, πυρόξενος) και των σπινελίων (μαγνητίτης, χρωμίτης) των υπερβασικών πετρωμάτων.
- ✓ Η συγκέντρωση του ολικού Cr στην περιοχή μελέτης, δεν ξεπερνάει τα επιτρεπτά όρια, που ορίζει ο νόμος, αλλά σε κάποια σημεία η συγκέντρωση είναι αυξημένη.
- ✓ Η υφαλμύρυνση φαίνεται ότι είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω συμπεράσματα της παρούσα έρευνας, προτείνονται οι παρακάτω ενέργειες:

- ✓ Ένταξη δεδομένων σχετικά με το ολικό και το εξασθενές χρώμιο στο σχέδιο διαχείρισης των υδάτων της ευρύτερης περιοχής.
- ✓ Συνέχιση της παρακολούθησης της ποιότητας των υπογείων υδάτων του Λουτρακίου που αποτελούν ζώνη πόσιμου ύδατος.
- ✓ Υπολογισμός των χρόνων παραμονής των υδάτων εντός των αλλουβιακών υδροφόρων του Λουτρακίου και του Σχίνου με σταθερά ισότοπα Ο,Η.
- ✓ Περαιτέρω έρευνα σχετικά με την επίδραση των NO_3 και της υφαλμύρινσης στην εμφάνιση του Cr(VI) που συνδέεται άμεσα με ανθρωπογενείς δραστηριότητες (γεωργικές δραστηριότητες, διαχείριση βιολογικών αποβλήτων, υπεράντληση γεωτρήσεων κτλ.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βουδούρης Κ., *Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος. Υπόγεια Νερά και περιβάλλον*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009
2. 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
3. Πυργάκη Κ., *Διερεύνηση της Παρουσίας και Προέλευσης του Εξασθενούς Χρωμίου στα Φυσικά Ύδατα της Ευρύτερης Περιοχής Γερανείων Ορέων και Λουτρακίου*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016
4. www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_chromium
6. 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.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), *Chromium Toxicity*, 2008
8. Λάμπας Ι. *Υδρογεωλογικό καθεστώς λεκάνης Λουτρακίου με έμφαση στα χαρακτηριστικά του υδροφορέα μεταλλικού νερού και καθορισμό των ζωνών προστασίας του*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004
9. 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.
10. Κούνης, Γ. & Βιτωρίου-Γεωργούλη Α, *Επί του υδρολογικού ισοζυγίου του μεταλλικού υδροφορέα Λουτρακίου*, ΙΓΜΕ, 2003.
11. 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
12. Αργυράκη Α., *Σημειώσεις του μαθήματος: Αναλυτική Γεωχημεία*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2013
13. Σούλιος Γ., *Γενική Υδρογεωλογία*, Τέταρτος τόμος, Ποιότητα υπογείου νερού-Ρύπανση, μόλυνση υπογείου νερού, Θεσσαλονίκη, 2006

14. Οδηγία του συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1980 περί της ποιότητας του πόσιμου νερού - (80/778/ΕΟΚ),1980.
15. Eby, G. N. *.Principles of environmental geochemistry*. Brooks/Cole Publishing Company. ,2004
16. Μητρόπουλος Π. & Κελεπερτζής Α., *Μαθήματα Γεωχημείας*, Εκδόσεις Συμμετρία, 2012
17. Παππά Γ., *Υγειονομική σημασία των χημικών παραμέτρων στο πόσιμο νερό*, Εθνική Σχολή Δημόσια Υγείας, 2001
18. 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.