



HELLENIC REPUBLIC
National and Kapodistrian
University of Athens
— EST. 1837 —



Πρόγραμμα
Μεταπτυχιακών
Σπουδών

Επιστήμες Γης
και Περιβάλλον

Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ – ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ

ΑΜ: 22014

Διερεύνηση των Πηγών Προέλευσης του Αζώτου με τη Χρήση Ισοτοπικών Αναλύσεων Νιτρικών Ιόντων σε Υπόγεια Νερά από την Ευρύτερη Περιοχή της Αταλάντης, Νομού Φθιώτιδας

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ειδίκευση: «Ορυκτοί Πόροι – Πετρολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κελεπερτζής Ευστράτιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Αργυράκη Αριάδνη, Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Καραβόλτσος Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Αθήνα, 2023



HELLENIC REPUBLIC
National and Kapodistrian
University of Athens
— EST. 1837 —



Department of Geology & Geoenvironment

ANTONOPOULOU MARIA – CHRISTINA

GEOLOGIST

RN: 22014

Tracing Nitrogen Sources and Transformations by using the Nitrate dual Isotopic Composition of Groundwaters from Atalanti, Gthiotida, Greece

THESIS RESEARCH PAPER

Specialization: Mineral Resources – Petrology & Environmental Management



THREE – MEMBER COMMITTEE OF EXAMINATION

Κελεπερτζής Ευστράτιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Αργυράκη Αριάδνη, Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Καραβόλτσος Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Athens, 2023

ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΜΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ

Προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας θεωρείται η ολική ή η μερική αναπαραγωγή του έργου άλλου προσώπου ή η παρουσίαση του έργου κάποιου άλλου ως προσωπικού του γράφοντος. Το Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος λαμβάνει πολύ σοβαρά υπόψη και καταδικάζει την προσφυγή σε τέτοιου είδους πρακτικές από τους Μεταπτυχιακούς Φοιτητές. Σε περιπτώσεις πρόδηλης ή εκ προθέσεως προσβολής πνευματικής ιδιοκτησίας, τα αρμόδια όργανα του Τμήματος δύνανται να επιβάλουν ως κύρωση έως και την οριστική διαγραφή από το ΠΜΣ. Κατά την εκπόνηση, υποβολή, εξέταση και δημοσίευση της Διπλωματικής Εργασίας Ειδίκευσης οι Μεταπτυχιακοί Φοιτητές οφείλουν να τηρούν τις ακόλουθες κατευθυντήριες οδηγίες:

1. Η Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης πρέπει να αποτελεί έργο του υποβάλλοντος αυτήν φοιτητή.
2. Η αντιγραφή ή η παράφραση έργου τρίτου προσώπου αποτελεί προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας και συνιστά σοβαρό αδίκημα. Στο αδίκημα αυτό περιλαμβάνεται τόσο η προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας άλλου φοιτητή όσο και η αντιγραφή από δημοσιευμένες πηγές, όπως βιβλία, εισηγήσεις ή επιστημονικά άρθρα. Το υλικό που συνιστά αντικείμενο λογοκλοπής μπορεί να προέρχεται από οποιαδήποτε πηγή. Η αντιγραφή ή χρήση υλικού προερχόμενου από το διαδίκτυο ή από ηλεκτρονική εγκυκλοπαίδεια είναι εξίσου σοβαρή με τη χρήση υλικού προερχόμενου από τυπωμένη πηγή ή βάση δεδομένων.
3. Η χρήση αποσπασμάτων από το έργο τρίτων είναι αποδεκτή εφόσον, αναφέρεται η πηγή του σχετικού αποσπάσματος. Σε περίπτωση αυτολεξί μεταφοράς αποσπάσματος από το έργο άλλου, η χρήση εισαγωγικών ή σχετικής υποσημείωσης είναι απαραίτητη, ούτως ώστε η πηγή του αποσπάσματος να αναγνωρίζεται.
4. Η παράφραση κειμένου, αποτελεί προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας.
5. Οι πηγές των αποσπασμάτων που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να καταγράφονται πλήρως σε πίνακα βιβλιογραφίας στο τέλος της εργασίας.
6. Η προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας επισύρει την επιβολή κυρώσεων. Κατά την απόφαση επί των ενδεδειγμένων κυρώσεων, τα αρμόδια όργανα του Τμήματος θα λαμβάνουν υπόψη παράγοντες όπως το εύρος και το μέγεθος του τμήματος της εργασίας που οφείλεται σε προσβολή πνευματικής ιδιοκτησίας.

Οι κυρώσεις θα επιβάλλονται σύμφωνα με το Άρθρο 7 Παράγραφος 7 του Κανονισμού Σπουδών.

Βεβαιώνω ότι η Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, την οποία υποβάλλω, δεν περιλαμβάνει στοιχεία προσβολής πνευματικής ιδιοκτησίας, όπως αυτά προσδιορίζονται από την παραπάνω δήλωση, τους όρους της οποίας διάβασα και αποδέχομαι.

Παρέχω τη συναίνεσή μου, ώστε ένα ηλεκτρονικό αντίγραφο της διπλωματικής εργασίας μου να υποβληθεί σε ηλεκτρονικό έλεγχο για τον εντοπισμό τυχόν στοιχείων προσβολής πνευματικής ιδιοκτησίας.

Ημερομηνία: 9/5/2023

Υπογραφή Υποψηφίου

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Διερεύνηση των Πηγών Προέλευσης του Αζώτου με τη Χρήση Ισοτοπικών
Αναλύσεων Νιτρικών Ιόντων σε Υπόγεια Νερά από την Ευρύτερη Περιοχή της
Αταλάντης, Νομός Φθιώτιδας

Tracing Nitrogen Sources and Transformations by using the Nitrate dual Isotopic
Composition of Groundwaters from Atalanti, Fthiotida, Greece

ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ – ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΑΜ: 22014

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Κελεπερτζής Ευστράτιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κελεπερτζής Ευστράτιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Αργυράκη Αριάδνη, Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Καραβόλτσος Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

*Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στην
οικογένειά μου και στους φίλους μου!*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Διερεύνηση των Πηγών Προέλευσης του Αζώτου με τη Χρήση Ισοτοπικών Αναλύσεων Νιτρικών Ιόντων σε Υπόγεια Νερά από την Ευρύτερη Περιοχή της Αταλάντης, Νομού Φθιώτιδας», εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμες Γης & Περιβάλλον» του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με Ειδίκευση «Ορυκτοί Πόροι – Πετρολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος».

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι ο εντοπισμός της υφιστάμενης νιτρορύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Αταλάντης, του νομού Φθιώτιδας και για πρώτη φορά ο προσδιορισμός των πηγών προέλευσης των νιτρικών ιόντων, μέσω ισοτοπικών αναλύσεων των στοιχείων αζώτου ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$), στο μόριο των νιτρικών ιόντων των υπόγειων νερών της περιοχής, καθώς και των διεργασιών της ισοτοπικής σύνθεσης και μετασχηματισμού των αζωτούχων ενώσεων.

Ως περιοχή μελέτης ορίζεται η ευρύτερη περιοχή της υδρολογικής λεκάνης της Αταλάντης, Νομού Φθιώτιδας. Πρόκειται για μια έντονα αγροτική περιοχή με σχετικά μικρό αστικό ιστό, που παρόλα αυτά δεν διαθέτει οργανωμένο σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των οικιακών λυμάτων. Γεωτεκτονικά, ανήκει στην Υποελαγονική Ενότητα, καθώς η λεκάνη καλύπτεται από αλλουβιακές προσχώσεις του Τεταρτογενούς, ενώ τα περιβάλλοντα πετρώματα είναι Νεογενείς αργιλικές μάργες, γραουβάκες – χαλαζίτες του Παλαιοζωικού, με φακούς περιδοτιτών και επιπλέον ασβεστόλιθοι – δολομίτες Ιουρασικής ηλικίας.

Ως νιτρορύπανση ορίζεται η ρύπανση των νερών, ενός συστήματος υπόγειου νερού, από την παρουσία νιτρικών ιόντων, πάνω από την επιτρεπόμενη τιμή των 50 mg L⁻¹ για το πόσιμο νερό, που ορίζεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) και την αντίστοιχη Ευρωπαϊκή Οδηγία (2020/2184). Η έντονη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά, φαίνεται να απαντάται κυρίως σε αγροτικές περιοχές. Τόσο η χρήση νιτρικών και αμμωνιακών λιπασμάτων και οργανικών λιπασμάτων, όσο και η απουσία οργανωμένου συστήματος συλλογής και επεξεργασίας των οικιακών λυμάτων, είναι χαρακτηριστικές και συνήθεις πηγές νιτρορύπανσης.

Μια ενιαία δειγματοληπτική εκστρατεία πραγματοποιήθηκε τον Ιούνιο του 2021, δηλαδή κατά την ξηρή περίοδο. Συνολικά, συλλέχθηκαν 41 δείγματα υπόγειων υδάτων

από παραγωγικές γεωτρήσεις άρδευσης, αρκετές από τις οποίες χρησιμοποιούνται και για ιδιωτική κατανάλωση. Τα βάθη των γεωτρήσεων κυμαίνονταν από 20 έως 200 m, με μέσο βάθος τα 60 m. Κατά τη δειγματοληψία, προσδιορίστηκαν *in situ* παράμετροι όπως pH, διαλυμένο οξυγόνο (DO), δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), χρησιμοποιώντας ένα προβαθμονομημένο φορητό πολυπαραμετρικό μετρητή. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν για κύρια κατιόντα (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) και ιχνοστοιχεία, θρεπτικά ιόντα (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}) και κύρια ανιόντα (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}). Επιπλέον, 32 από τα 41 δείγματα, αναλύθηκαν για ισοτοπική σύσταση νιτρικών ιόντων ($\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3^-$). Τα 32 δείγματα επιλέχθηκαν με σκοπό να καλύψουν όλο το φάσμα των τιμών συγκέντρωσης νιτρικών από τη χαμηλότερη έως την υψηλότερη. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων έγινε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Εθνικού & Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, χρησιμοποιώντας σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας, ενώ τα δείγματα αναλύθηκαν για ισότοπα αζώτου και οξυγόνου στα νιτρικά ιόντα στο Isotope Bioscience Laboratory – ISOFYS, στο Πανεπιστήμιο της Γάνδης, στο Βέλγιο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο βακτηριακής απονιτροποίησης (Casciotti et al., 2002). Η αβεβαιότητα των αναλυτικών μετρήσεων ήταν $\pm 0,2 \%$ και $\pm 0,4 \%$ για τα $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ αντίστοιχα. Επίσης, οι υπόλοιπες χημικές αναλύσεις (ICP-OES, ICP-MS) των δειγμάτων σε κύρια κατιόντα και ιχνοστοιχεία, πραγματοποιήθηκαν στο University of Life Sciences Prague Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, στην Τσεχία.

Το pH κυμάνθηκε από 7,00 έως 7,69 υποδεικνύοντας ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες. Οι τιμές διαλυμένου O_2 (DO) και Eh κυμάνθηκαν από 1,47 έως 8,06 mg L^{-1} (μέση τιμή 6,13 mg L^{-1}) και από -333 έως 291 mV (μέση τιμή 89,3 mV), αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές δείχνουν ότι τα περισσότερα από τα δείγματα βρίσκονται σε οξικές συνθήκες. Όλες οι συγκεντρώσεις χημικών ιόντων ήταν κάτω από τις οριακές τιμές για το πόσιμο νερό (WHO, 2004), εκτός από τα νιτρικά ιόντα. Συνολικά, οι τιμές των νιτρικών κυμάνθηκαν από κάτω από το όριο ανίχνευσης (DL = 0,5 mg L^{-1}) έως 337 mg L^{-1} (μέση τιμή 68,8 mg L^{-1}), δηλαδή υπερβαίνουν το ανώτατο όριο των 50 $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ (WHO, 2004) στο ~66 % των δειγμάτων. Οι τιμές $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ στα δείγματα υπόγειων υδάτων κυμάνθηκαν μεταξύ +2,0 % και +14,5 %, με μέσο όρο $6.5 \pm 3.3 \%$. Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ήταν μεταξύ $\pm 0,3 \%$ και +11,0 %, με μέσο όρο $4,7 \pm 2,4 \%$. Τα περισσότερα από τα δείγματα (~72 %) εμπίπτουν στα επικαλυπτόμενα πεδία για

οργανικό N στο έδαφος, NH_4^+ λιπάσματα, οργανικό λίπασμα και λύματα, υποδεικνύοντας ότι πολλαπλές πηγές νιτρικών αλάτων ευθύνονται για τη νιτρορύπανση του υδροφόρου ορίζοντα. Οι τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ και $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ παρουσιάζουν χωρική μεταβλητότητα αντανακλώντας διαφορετικές πηγές N στον υδροφόρο ορίζοντα. Για παράδειγμα, τα δείγματα υπόγειων υδάτων που βρίσκονται πιο κοντά στον οικισμό Λιβανάτες, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, ενώ εκείνα από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, που είναι κυρίως γεωργική έκταση, παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες τιμές. Σε ορισμένα δείγματα, ο συνδυασμός υψηλών τιμών $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, με χαμηλές τιμές σε διαλυμένο οξυγόνο (DO) και δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), αποτελούν ένδειξη επίδρασης διεργασιών απονιτροποίησης υπό αναγωγικές συνθήκες σε ορισμένα μέρη του υδροφόρου ορίζοντα (Nikolenko et al., 2017). Από την άλλη, τα δείγματα, κυρίως από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ και υψηλές τιμές DO, που θα μπορούσαν να είναι ενδεικτικές διεργασιών νιτροποίησης (Nikolenko et al., 2017). Επιπρόσθετα, τα δείγματα νερού που πάρθηκαν από σημεία κοντά στην ακτογραμμή, έπειτα από τη στατιστική ανάλυση, αποδίδουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σχέση με τα δείγματα από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, όχι όμως σε επίπεδο υφαλμύρινσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Σε αυτή τη μελέτη, εντοπίστηκαν δύο κύριες πηγές νιτρικών στη λεκάνη της Αταλάντης κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου χρησιμοποιώντας ιχνηθέτες ισοτόπων: τα λιπάσματα ευθύνονται κυρίως για τη νιτρορύπανση στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης, ενώ η έκπλυση μη επεξεργασμένων αποβλήτων από σηπτικά συστήματα υποβάθμισε τα υπόγεια ύδατα κοντά τον οικισμό Λιβανάτες. Η σχέση μεταξύ των φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) και διαλυμένου οξυγόνου (DO) με τα νιτρικά ισότοπα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απονιτροποίηση συμβαίνει, κυρίως, στο βόρειο τμήμα της λεκάνης, κοντά στον οικισμό Λιβανάτες, ενώ η νιτροποίηση εντοπίζεται, κυρίως, στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης και στα δείγματα που συλλέχθηκαν κοντά στην ακτογραμμή. Όσο αναφορά τις υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, για τα δείγματα νερού κοντά στην ακτογραμμή, φαίνεται να ευθύνονται τα σταγονίδια της θάλασσας (sea spray), ενώ οι υψηλές τιμές σε Cr(VI), σε ορισμένα δείγματα, φαίνεται να είναι αποτέλεσμα γεωγενούς προέλευσης του χρωμίου (υπερβασικά πετρώματα), ωστόσο πιθανή είναι και η προέλευση του από τη χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων (Vogel et al., 2020).

Θεματική Περιοχή: Νιτρορύπανση, Νιτρική και Ισοτοπική Σύνθεση, Ρύπανση Υπόγειων Υδάτων

Λέξεις Κλειδιά: Λεκάνη Αταλάντης, Αγροτική περιοχή, Υπόγειο νερό, Νιτρικά ιόντα, Ισότοπα νιτρικών, Νιτρορύπανση, Λιπάσματα, Νιτροποίηση, Απονιτροποίηση

ABSTRACT

The present diploma thesis entitled "Tracing Nitrogen Sources and Transformations by using the Nitrate dual Isotopic Composition of Groundwaters from Atalanti, Fthiotida, Greece", was prepared within the framework of the Master's Program "Earth Sciences & Environment" of the Department of Geology & Geoenvironment of the National and Kapodistrian University of Athens, with Specialization "Mineral Resources - Petrology & Environmental Management".

The purpose of the thesis is to identify the existing nitrate pollution in the wider area of Atalanti, in the prefecture of Fthiotida and for the first time to determine the sources of nitrate ions, through isotopic analyzes of the elements nitrogen ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$), in the molecule of nitrate ions of the groundwater of the area, as well as the processes of the isotopic synthesis and transformation of nitrogenous compounds.

The study area is defined as the wider area of the catchment area of Atalanti, Fthiotida Prefecture. It is an intensely rural area with a relatively small urban fabric, which nevertheless does not have an organized system for the collection and treatment of domestic wastewater. Geotectonically, it belongs to the Sub-Pelagonic Unit, as the basin is covered by alluvial sediments of the Quaternary, while the surrounding rocks are Neogene argillaceous marls, greywackes - quartzites of the Paleozoic, with lenses of peridotites and additional limestones - dolomites of Jurassic age.

Nitrate pollution is defined as the pollution of the waters of an aquifer system by the presence of nitrate ion, above the permitted value of 50 mg L^{-1} for drinking water, defined by the World Health Organization (WHO) and the corresponding European Directive (2020/2184). The intense presence of high concentrations of nitrate ions in the groundwater seems to be found mainly in rural areas. Both the use of nitrate and ammonium fertilizers and manure, as well as the absence of an organized system for the collection and treatment of domestic wastewater, are typical and common sources of nitrate pollution.

A single sampling campaign was carried out in June 2021, i.e., during the dry season. In total, 41 groundwater samples were collected from productive irrigation boreholes, several of which were also used for drinking water supply purposes. The depths of the boreholes ranged from 20 to 200 m, with an average depth of 60 m. During sampling, in-situ parameters were determined such as pH, dissolved oxygen (DO),

redox potential (Eh), electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS), using a pre-calibrated portable multiparameter meter. All samples were analyzed for major cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) and trace elements, nutrient ions (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}) and main anions (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}). In addition, 32 of the 41 samples, were analyzed for isotopic composition of nitrate ions ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of NO_3^-). The 32 samples were selected with the intention to cover the whole range of nitrate concentration values from the lowest to the highest ones. The determination of nitrate ions concentrations was done in the laboratory of Environmental Chemistry, of the Department of Chemistry of NKUA, using an ion chromatography system, whereas the samples were analyzed for nitrate isotopes at the Isotope Bioscience Laboratory – ISOFYS, Ghent University, Gent, Belgium using a bacteria denitrification method (Casciotti et al., 2002). The analytical uncertainties were $\pm 0.2\text{‰}$ and $\pm 0.4\text{‰}$ for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$, respectively. Also, the rest of the chemical analyzes (ICP-OES, ICP-MS) of the samples in major cations and trace elements, were carried out at the University of Life Sciences Prague Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, in the Czech Republic.

The pH ranged from 7.00 to 7.69 indicating neutral to slightly alkaline conditions. The Dissolved O_2 (DO) and Eh values ranged from 1.47 to 8.06 mg L^{-1} (median 6.13 mg L^{-1}) and from -333 to 291 mV (median 89.3 mV), respectively. These indicated that most of the samples are under oxic conditions. All chemical ion concentrations were below the threshold values for drinking water (WHO, 2004), except for nitrate ions. Overall, the nitrate values ranged from below detection limit (DL = 0.5 mg L^{-1}) to 337 mg L^{-1} (median 68.8 mg L^{-1}), that is, they exceeded the threshold value of 50 $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ (WHO, 2004) in ~66 % of the samples. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values in the groundwater samples ranged between +2.0 ‰ and +14.5 ‰, with an average of $6.5 \pm 3.3\text{‰}$, whereas the $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values were between $\pm 0.3\text{‰}$ and +11.0 ‰, with an average of $4.7 \pm 2.4\text{‰}$. Most of the samples (~72 %) fell within the overlapping ranges for organic N in soil, NH_4^+ fertilizers, manure, and sewage effluents, indicating that multiple nitrate sources are responsible for the nitrate contamination of the aquifer. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values exhibited spatial variability reflecting diverse N sources in the aquifer. For example, the groundwater samples located closer to the urban area “Livanates”, showed the highest $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values, whereas those from the central part of the basin, which is mostly agricultural, had much lower. In some samples the

combination of high $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values and low DO and Eh values reflecting the possible occurrence of denitrification processes under reducing conditions in some parts of the aquifer (Nikolenko et al., 2017). On the other hand, the samples, mainly from the central part of the basin, showed lower $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, and high DO values, which could be indicative of nitrification processes (Nikolenko et al., 2017).

In this study, two major nitrate sources were identified in the Atalanti basin during dry season using chemical and isotope tracers: fertilizers are mostly responsible for nitrate pollution in the central part of the basin, whereas leaching of untreated wastes from septic systems deteriorated the groundwater near the settlement of Livanates. The relationship between the physicochemical parameters, such as redox (Eh) and dissolved oxygen (DO) and nitrate isotopes lead to the conclusion that the denitrification most likely occurs in the northern part of the basin, near the Livanates settlement, whereas nitrification was more evidently detected in the central part. As for the high values of electrical conductivity, for the samples near the coastline, it seems that the sea sprays (marine aerosols) are responsible, while the high values in Cr(VI), in some samples, seem to be of indigenous origin (ultramafic rocks), or and its occurrence is also possible from the use of phosphate fertilizers (Vogel et al., 2020).

Subject Area: Nitrate Pollution, Nitrate and Isotopic Composition, Groundwater Contamination

Keywords: Atalanti basin, Rural area, Groundwater, Nitrate ions, Nitrate isotopes, Nitrate pollution, Fertilizers, Nitrification, Denitrification

Περιεχόμενα

ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΜΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT	10
Κατάλογος Εικόνων.....	15
Κατάλογος Πινάκων	17
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	18
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ.....	21
1 Εισαγωγή – Περιοχή Μελέτης.....	21
1.1 Εισαγωγή	21
1.2 Περιοχή Μελέτης.....	23
1.2.1 Δημογραφικά στοιχεία - Χρήση γης	23
1.2.2 Γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά	27
1.2.3 Υδρογραφικό δίκτυο	27
1.2.4 Γεωτεκτονικός χαρακτηρισμός περιοχής μελέτης	28
1.2.5 Στρωματογραφική Διάρθρωση Λεκάνης Απορροής.....	28
1.2.6 Υδρολιθολογική Κατάταξη Γεωλογικών Σχηματισμών	35
1.2.7 Υδροφόρα Συστήματα Αταλάντης.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ	38
2 Βιβλιογραφική Επισκόπηση	38
2.1 Βασικές Αρχές	38
2.2 Ισότοπα Αζώτου.....	39
2.3 Ισοτοπική Κλασμάτωση	40
2.4 Ο κύκλος του αζώτου.....	41
2.4.1 Νιτροποίηση	41
2.4.2 Απονιτροποίηση	41

2.4.3	Ισοτοπική σύνθεση και πηγές των αζωτούχων ενώσεων	43
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ.....	46
3	Μεθοδολογία	46
3.1	Δειγματοληψία	46
3.2	Χημικές Αναλύσεις.....	49
3.3	Ποιοτικός Έλεγχος.....	52
3.4	Στατιστική Επεξεργασία Αναλύσεων	53
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ	55
4	Αποτελέσματα	55
4.1	Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων	55
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ	61
5	Συζήτηση.....	61
5.1	Υδρογεωχημικός Χαρακτηρισμός	61
5.1.1	Περιγραφικά Στατιστικά:	61
5.1.2	Παραγοντική Ανάλυση - PCA.....	62
5.1.3	Cluster Analysis - HCA (Ανάλυση Συστάδων).....	64
5.1.4	Θηκογράμματα (Boxplots)	72
5.1.5	PIPER – Σύνδεση με Γεωλογία Περιοχής.....	73
5.2	Ισότοπα	76
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ	83
6	Συμπεράσματα.....	83
6.1	Προτάσεις για μέτρα προστασίας των υπόγειων νερών	85
7	Βιβλιογραφία	87
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	92
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	97

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Περιοχή μελέτης στον ελλαδικό χώρο.....	22
Εικόνα 1.2 Λεκανοπέδιο Αταλάντης (κλίμακα 1:2000)	22
Εικόνα 1.3 Χάρτης πληθυσμού περιοχής μελέτης.....	25
Εικόνα 1.4 Χάρτης με τις χρήσεις γης στην περιοχή μελέτης	26
Εικόνα 1.5 Γεωλογικός χάρτης των σχηματισμών της ευρύτερης περιοχής μελέτης.....	34
Εικόνα 2.1 Πηγές και κύκλος αζώτου (N) και διεργασίες μετασχηματισμού των αζωτούχων ενώσεων.....	42
Εικόνα 2.2 Διάγραμμα των τυπικών ευρών των ισοτοπικών τιμών $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ στις αζωτούχες ενώσεις.....	44
Εικόνα 3.1 Φορητό πολύμετρο με επιτόπια μέτρηση στο πεδίο και <i>in situ</i> διήθηση του δείγματος νερού	47
Εικόνα 3.2 Χάρτης χωρικής κατανομής των 41 δειγμάτων νερού	48
Εικόνα 3.3 Χάρτης χωρικής κατανομής των 32 δειγμάτων νερού	50
Εικόνα 3.4 Ιοντικός Χρωματογράφος.....	51
Εικόνα 3.5 Φασματοφωτόμετρο	51
Εικόνα 3.6 Παρασκευή πρότυπων και τυφλών δειγμάτων και προετοιμασία δειγμάτων νερού για ανάλυση, σε ογκομετρικούς σωλήνες	52
Εικόνα 5.1 Σχηματοποιημένα τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA), με τους δύο πρώτους και κύριους παράγοντες.....	65
Εικόνα 5.2 Δενδρόγραμμα των τριών Συστάδων (Clusters) και των δειγμάτων που ανήκουν στην κάθε μία	65
Εικόνα 5.3 Χάρτης κατανομής των τριών Συστάδων (Clusters) στο ευρύτερο πεδίο της περιοχής μελέτης	68
Εικόνα 5.4 Χάρτης κατανομής των τιμών των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3)	69
Εικόνα 5.5 Χάρτης κατανομής των τιμών του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)], βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3)	70
Εικόνα 5.6 Χάρτης κατανομής των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3)	71
Εικόνα 5.7 Θηκογράμματα των τιμών των παραμέτρων ενδιαφέροντος	73

Εικόνα 5.8 Διάγραμμα PIPER για τα δείγματα νερού της περιοχής μελέτης.....	75
Εικόνα 5.9 Χάρτης χωρικής κατανομής των τιμών $\delta^{15}\text{N}$, στην περιοχή μελέτης.....	78
Εικόνα 5.10 Χάρτης χωρικής κατανομής των τιμών $\delta^{18}\text{O}$, στην περιοχή μελέτης.....	79
Εικόνα 5.11 Διάγραμμα των τυπικών ευρών των ισοτοπικών τιμών $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$, στις αζωτούχες ενώσεις.....	80
Εικόνα 5.12 Δυαδικό διάγραμμα της σχέσης $\delta^{15}\text{N}$ και $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, για τα δείγματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ανά Συστάδα.....	81
Εικόνα 5.13 Δυαδικό διάγραμμα της σχέσης $\delta^{15}\text{N}$ και των συγκεντρώσεων των NO_3^- , για τα δείγματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ανά Συστάδα.....	82

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1 Επαναληπτικές μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης	55
Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα Ποιοτικού Ελέγχου για τα 41 δείγματα νερού	56
Πίνακας 4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού των δειγμάτων	57
Πίνακας 4.4 Αναλυτικά αποτελέσματα χρωμίου (εξασθενές και ολικό) και θρεπτικών ιόντων (αζωτούχες ενώσεις και φωσφορικά ιόντα).....	59
Πίνακας 5.1 Περιγραφικά Στατιστικά των παραμέτρων ενδιαφέροντος.....	61
Πίνακας 5.2 Κατάταξη των Παραμέτρων στους τρεις Παράγοντες (Factors).....	64
Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα Ισοτοπικών Αναλύσεων, ανά δείγμα νερού.. ..	76

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική μεταπτυχιακή εργασία, αγγίζει ένα επιστημονικό πεδίο, το οποίο δεν είναι τόσο ανεπτυγμένο, ιδιαίτερα στον ελλαδικό χώρο. Οι επιστημονικές γνώσεις γύρω από υδρογεωλογικά ζητήματα και ουσιαστικά, όσον αφορά το νερό, το ζωτικό αυτό στοιχείο για τον άνθρωπο, χρήζουν περισσότερη ανάπτυξη και προσοχή. Η έλλειψη γνώσεων σχετικά με τη σωστή διαχείριση των υδροφόρων οριζόντων και κατ' επέκταση του νερού, προς αρδευτικούς και υδρευτικούς σκοπούς, έχει ως κόστος την υποβάθμισή τους και στην ουσία τις βλαβερές, σε πολλές περιπτώσεις, επιπτώσεις στον άνθρωπο και γενικότερα στο οικοσύστημα.

Ιδιαίτερα, φαινόμενα υποβάθμισης υδροφόρων οριζόντων, απαντώνται σε αγροτικές περιοχές, όπου η εντατική χρήση λιπασμάτων, η υπεράντληση και οι ελλείψεις αποχετευτικών συστημάτων, δημιουργούν τέτοιου είδους φαινόμενα. Η περιοχή μελέτης, είναι μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από τους παραπάνω παράγοντες υποβάθμισης του υδροφόρου ορίζοντα και η παρούσα διπλωματική έρευνα, το πιστοποιεί. Αποτελεί, συνεπώς, ένα ακόμα λιθαράκι στην επιστημονική κοινότητα και ιδιαίτερα στον ελλαδικό χώρο, όπου οι αγροτικές και γεωργικές ασχολίες, αποτελούν ένα τεράστιο ποσοστό ενασχόλησης του πληθυσμού.

Τέλος, να σημειωθεί ότι μέρος των δεδομένων της παρούσας έρευνας, δημοσιεύθηκαν στο περιοδικό “Science of the Total Environment” (Vol. 858, February 2023, 159763), με τίτλο “Assessment of natural and anthropogenic contamination sources in a Mediterranean aquifer by combing hydrochemical and stable isotope techniques”, ενώ το κομμάτι της διπλωματικής έρευνας, έχει παρουσιαστεί στο Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, που πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2022, στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός συνόλου ανθρώπων, που θα ήθελα να ευχαριστήσω προσωπικά.

Αρχικά, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Επιβλέποντα Επίκ. Καθηγητή κ. Ευστράτιο Κελεπερτζή, χάρη στον οποίο πραγματοποιήθηκε η παρούσα ερευνητική δουλειά. Τον ευχαριστώ θερμά τόσο για το θέμα που μου ανέθεσε, όσο και συνολικά για την καθοδήγηση και την πραγματοποίηση αυτή της δουλειάς. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια κα. Αριάδνη Αργυράκη, για τις γνώσεις που μου πρόσφερε στον κύκλο μαθημάτων του Προγράμματος Σπουδών. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Αναστασία Μάλλιου και την Ευαγγελία Σιγάλα, που με βοήθησαν στο περιπετειώδες κομμάτι της δειγματοληψίας, μαζί με τον κ. Κελεπερτζή και την Δρ. Φωτεινή Μπότσου, μέλος Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Χημείας. Ειδικότερα, ένα ευχαριστώ στην κ. Μπότσου και στις προπτυχιακές φοιτήτριες Κατερίνα Μαργέλου και Αναστασία Μάλλιου, που χάρη στην καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά τους, έγιναν όλες οι εργαστηριακές αναλύσεις στο Τμήμα Χημείας. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τον κ. Ιωάννη Λάππα, για τα γεωστατιστικά δεδομένα που μοιράστηκε μαζί μου, καθώς και για την διδακτορική του διατριβή, την οποία είχα ως οδηγό για την περιοχή μελέτης. Επίσης, ένα ευχαριστώ στην Ζαχαρένια Κυπριτίδου, για τη βοήθειά της με τις επαναληπτικές μετρήσεις, τον κ. Ιωάννη Ματιάτο για την καθοδήγησή του σχετικά με την συγγραφή της περίληψης της εργασίας που παρουσιάστηκε στο Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τον Οκτώβριο του 2022 και τον Επίκ. Καθηγητή κ. Καραβόλτσο Σωτήρη, που συμμετέχει στην Τριμελή Επιτροπή. Ακόμα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο University of Life Sciences Prague Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, της Τσεχίας, χάρη στο οποίο έγιναν όλες οι χημικές αναλύσεις των κύριων κατιόντων και ιχνοστοιχείων.

Εν κατακλείδι, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ανθρώπους, για την φιλοξενία τους στην περιοχή μελέτης και που χάρη σε αυτούς καταφέραμε να πάρουμε όλα τα δείγματα νερού για την εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής δουλειάς. Τέλος, ευχαριστώ ολόψυχα τους γονείς μου, που χάρη στη βοήθειά τους κατάφερα να μπω και να ολοκληρώσω το παρόν ΠΜΣ, καθώς και τους φίλους μου για την στήριξη που μου πρόσφεραν όλο αυτό το διάστημα των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1 Εισαγωγή – Περιοχή Μελέτης

1.1 Εισαγωγή

Η νιτρορύπανση στους υδάτινους πόρους είναι ένα παγκόσμιο ζήτημα μείζονος ανησυχίας, δεδομένου του αντίκτυπού της στην υγεία, καθώς είναι υπεύθυνη για βρεφικές ασθένειες, όπως το “blue baby syndrome”, καθώς και φαινόμενα καρκινογένεσεων, ενώ έχει σοβαρό αντίκτυπο και στα οικοσυστήματα συνολικά (Kendall & Aravena, 2000). Για το λόγο αυτό, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) και η Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία 2020/2184), έχουν θέσει οριακή τιμή τα 50 mg L⁻¹ για τη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων (NO₃⁻) στο πόσιμο νερό (WHO, 2004). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα έχουν συνδεθεί με τις χρήσεις γης και τις γεωργικές δραστηριότητες, ιδιαίτερα σε αγροτικές περιοχές. Η χρήση νιτρικών και αμμωνιακών λιπασμάτων και κοπριάς, καθώς και η απουσία κεντρικών συστημάτων συλλογής και επεξεργασίας οικιακών λυμάτων, είναι οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για τη νιτρορύπανση. Στην ελληνική επικράτεια, πολλές περιοχές υφίστανται υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων λόγω έντασης του φαινομένου της νιτρορύπανσης, όπως στο Σχίνο, τη Θήβα και την Κεντρική Εύβοια (Antonakos & Lambrakis, 2007, Daskalaki & Voudouris, 2008, Matiatos et al., 2014, Kelepertzis et al., 2019). Τα ισότοπα αζώτου (¹⁴N, ¹⁵N) και οξυγόνου (¹⁶O, ¹⁸O) στο μόριο των νιτρικών (NO₃⁻), έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον εντοπισμό και την αξιολόγηση της προέλευσης της νιτρορύπανσης, καθώς και του βιογεωχημικού μετασχηματισμού των ειδών αζώτου (Matiatos et al., 2021). Στην Ελλάδα (Kazakis et al., 2020, η εφαρμογή των νιτρικών ισοτόπων σε μελέτες νερού εξακολουθεί να είναι περιορισμένη και σποραδική, όπως για παράδειγμα οι περιπτώσιολογικές μελέτες της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού (Matiatos, 2016) και της λεκάνης της Κεντρικής Ελλάδας (Pyrgaki et al., 2022) με επίκεντρο την ποιότητα του νερού σε αλλουβιακούς υδροφόρους.

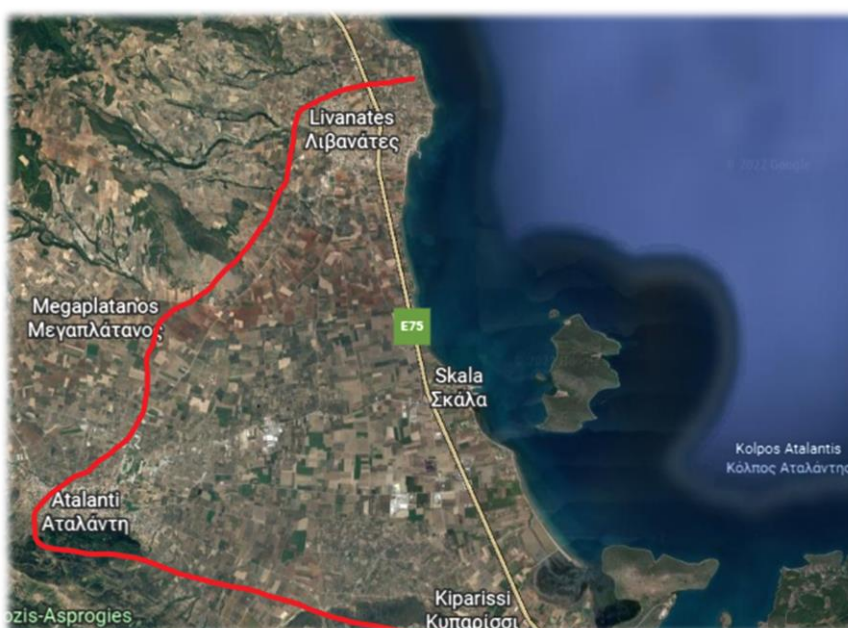
Το λεκανοπέδιο της Αταλάντης (Εικ. 1.1, 1.2) βρίσκεται στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα και είναι μια εντατικά καλλιεργούμενη περιοχή με σχετικά μικρό αστικό ιστό, η οποία ωστόσο δεν διαθέτει κεντρικό σύστημα συλλογής και επεξεργασίας οικιακών

λυμάτων. Ως αποτέλεσμα, είναι μια περιοχή που αντιμετωπίζει απειλές υποβάθμισης της ποιότητας των υπόγειων υδάτων, ιδιαίτερα τη ρύπανση από νιτρικά άλατα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, αρχικά, ο γενικός υδρογεωχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων νερού, με τη μέτρηση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Εν συνεχεία, η αξιολόγηση της νιτρορύπανσης στα υπόγεια ύδατα στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης απορροής της Αταλάντης, καθώς και ο προσδιορισμός των πηγών νιτρορύπανσης, με τις διεργασίες μετασχηματισμού των νιτρικών ιόντων, χρησιμοποιώντας τεχνικές ισοτοπικών αναλύσεων των ισοτόπων αζώτου και οξυγόνου στο μόριο των νιτρικών ιόντων ($\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του NO_3^-).



Εικόνα 1.1 Περιοχή μελέτης (σε κόκκινο κύκλο) στον ελλαδικό χώρο



Εικόνα 1.2 Λεκανοπέδιο Αταλάντης, περιχαραγμένο σε κόκκινο πλαίσιο (κλίμακα 1:2000)

1.2 Περιοχή Μελέτης

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκτείνεται στην υπό μελέτη περιοχή της επαρχίας Λοκρίδας, του Νομού Φθιώτιδας, στην Ανατολικά Στερεά Ελλάδα. Ο «Καλλικρατικός» Δήμος Λοκρών περιλαμβάνει τα δημοτικά διαμερίσματα Αταλάντης, Εξάρχου, Καλαποδίου, Κυπαρισσίου, Κυρτώνης, Μεγαπλατάνου, Τραγάνας και Δαφνουσίων, με πρώην έδρα την κοινότητα Λιβανατών. Η λεκάνη απορροής της Αταλάντης ορίζεται από τους ορεινούς όγκους Χλωμό στα νότια και Καλλίδρομο στα δυτικά, την απόληξη του όρους Κνημιάς βορειοδυτικά, ενώ ανατολικά – βορειοανατολικά από τις ακτές του βόρειου Ευβοϊκού κόλπου. Τοπογραφικά, η λεκάνη χαρακτηρίζεται ως αλλουβιακή κοιλάδα (alluvial valley) (Kanellopoulos et al., 2015). Η τροφοδοσία σε επιφανειακό και υπόγειο νερό της πεδινής έκτασης Αταλάντης – Λιβανατών, γίνεται από τα τρία μεγαλύτερα υδρορέματα της περιοχής, τον Αλαργινό, τον Καραγκιόζη και τον Άγ. Ιωάννη, τα οποία εκβάλλουν στον κόλπο της Αταλάντης, με διεύθυνση κύριου άξονα Α – Δ και ΝΔ – ΒΑ. Τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης είναι αποτέλεσμα των Τριτογενών, Τεταρτογενών – Νεογενών τεκτονικών κινήσεων, με καταβυθίσεις και Νεοαλπικές πτυχώσεις (Lappas, 2018). Η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται από τις εντατικά καλλιεργήσιμες εκτάσεις της, καθώς και τις κατά τόπους κτηνοτροφικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Στην περιοχή μελέτης λαμβάνουν χώρα, κατά κύριο λόγο, γεωργικές δραστηριότητες, καθώς και κατά τόπους κτηνοτροφικές και βιομηχανικές δραστηριότητες (Kanellopoulos et al., 2015).

1.2.1 Δημογραφικά στοιχεία - Χρήση γης

Η καταγραφή και η παράθεση δημογραφικών στοιχείων, καθώς και στοιχείων χρήσης γης, είναι σημαντική για τον ποσοτικό και κατ' επέκταση τον ποιοτικό έλεγχο του υπόγειου νερού για τις ανάγκες των κατοίκων της υπό μελέτη περιοχής, όπως ύδρευση, άρδευση, κτηνοτροφία, βιομηχανία κ.α. Σύμφωνα με τον Lappas, 2018 και των δεδομένων της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής (ΕΛ. ΣΤΑΤ.), κατά την τελευταία απογραφή το 2011, παρατηρείται μια σημαντική πτώση του πληθυσμού, της τάξης του 20,6 %, του Δήμου Λοκρών. Ο επιμέρους καταμερισμός του πληθυσμού μεταξύ των Δημοτικών – Τοπικών Ενοτήτων έχει ως εξής:

- Δήμος Λοκρών:
 - Δημοτική Ενότητα Αταλάντης: 8271 πραγματικό πληθυσμός,

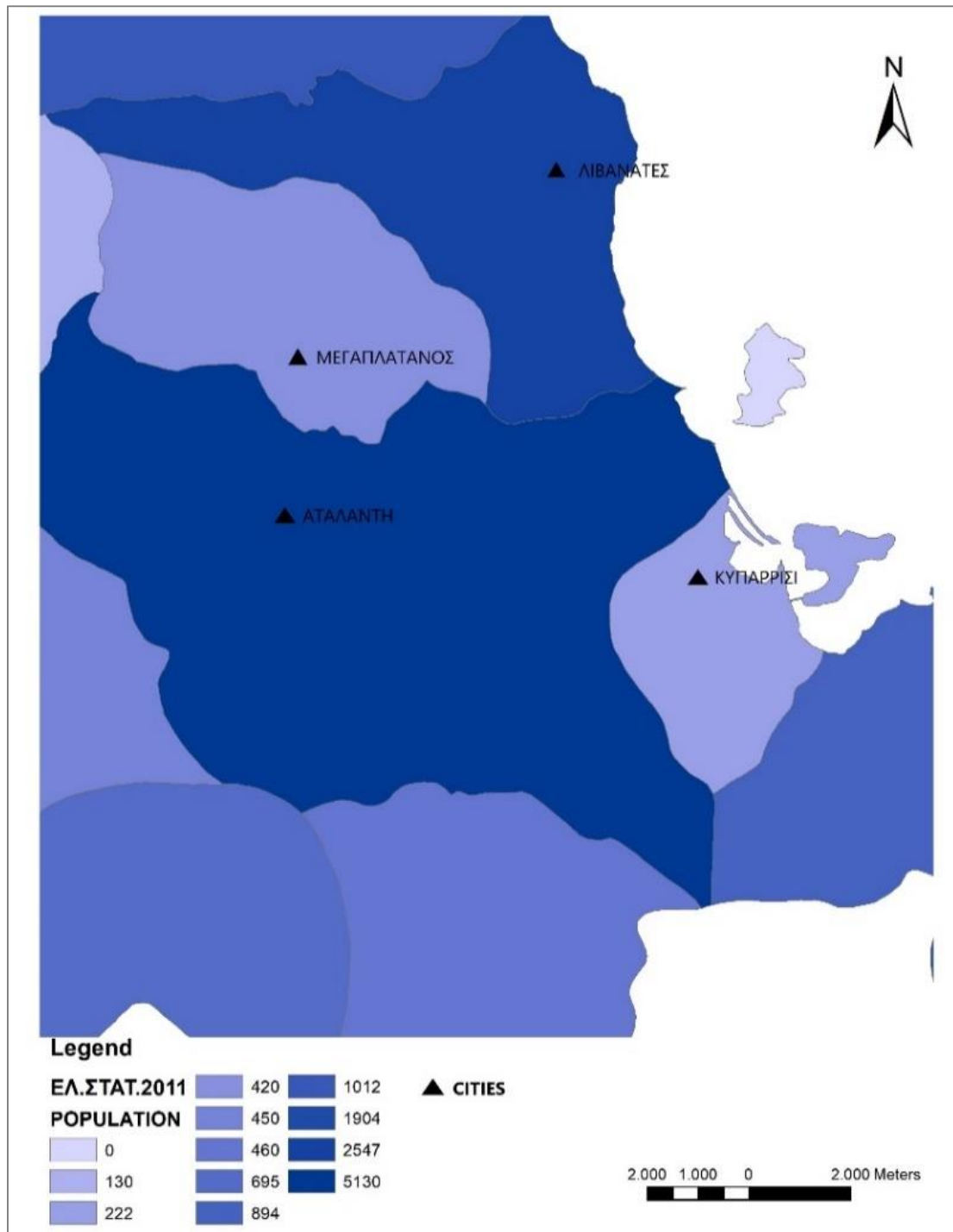
- Δημοτική Κοινότητα Αταλάντης: 5130 πραγματικό πληθυσμό
- Αταλάντη: 4917 πραγματικό πληθυσμό
- Δημοτική Ενότητα Δαφνουσιών: 3689 πραγματικό πληθυσμό
- Δημοτική Κοινότητα Λιβανατών: 2547 πραγματικό πληθυσμό
- Λιβανάτες: 2547 πραγματικό πληθυσμό

Από τα παραπάνω δημογραφικά στοιχεία, φαίνεται ότι συγκριτικά με την έκτασή τους (Εικ. 1.3), οι περιοχές με τη μεγαλύτερη πυκνότητα πληθυσμού είναι πρώτα οι Λιβανάτες, η Αταλάντη και στη συνέχεια οι υπόλοιπες περιοχές. Επίσης, σύμφωνα με τον Larras, 2018, το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού (67,7 %), διαμένει στις αστικές περιοχές του πεδινού τμήματος της περιοχής μελέτης, σε αντίθεση με το ποσοστό του πληθυσμού της τάξης του 32,3 %, που διαμένει στις ορεινές περιοχές.

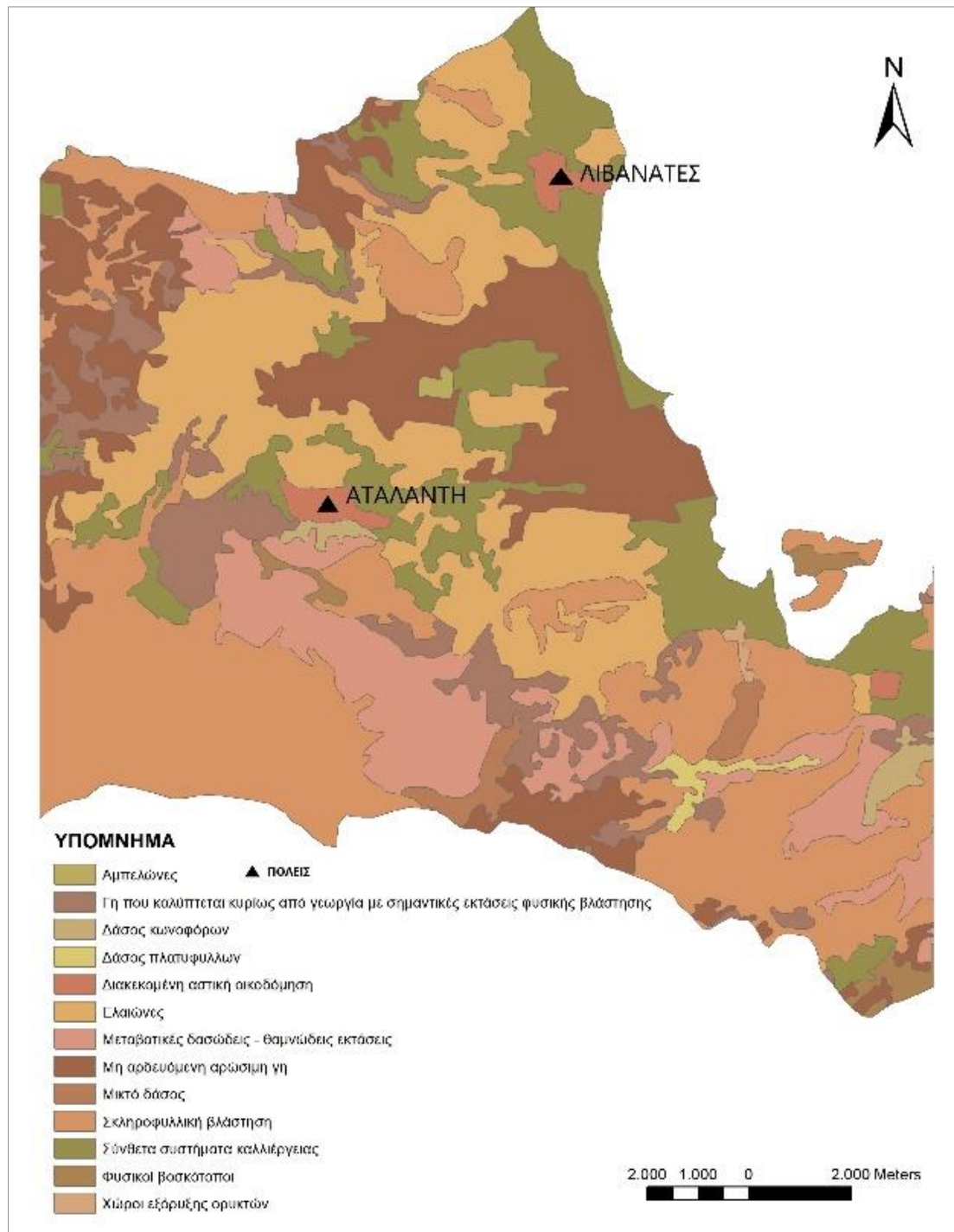
Το υδρολογικό ισοζύγιο της περιοχής καθορίζεται από τις ποσότητες νερού που καταναλώνονται για τις διάφορες χρήσεις γης, όπως είναι οι καλλιέργειες, οι δασικές εκτάσεις κ.α. Σύμφωνα με τον Larras, 2018, η ευρύτερη περιοχή μελέτης καλύπτεται συνολικά από 13 κατηγορίες χρήσης γης:

- 29,7% σκληροφυλλική βλάστηση
- 20,5% μη αρδευόμενη αρόσιμη γη
- 16,6% ελαιώνες
- 11,7% σύνθετα συστήματα καλλιέργειας
- 9,7% μεταβατικές δασώδεις – θαμνώδεις εκτάσεις
- 6,9% γεωργικές εκτάσεις με φυσική βλάστηση
- 2,3% δάση
- 1,3% φυσικοί βοσκότοποι
- 1,1% αστική οικοδόμηση

Από τα παραπάνω στοιχεία φαίνεται ότι κύριο χαρακτηριστικό της περιοχής μελέτης είναι ότι στο σύνολό της χρησιμοποιείται εντατικά για γεωργικές δραστηριότητες, καθώς αποτελούν την κύρια ενασχόληση των κατοίκων (Εικ. 1.4).



Εικόνα 1.3 Χάρτης πληθυσμού περιοχής μελέτης (στοιχεία πληθυσμού από ΕΛ.ΣΤΑΤ και Larras, 2018)



Εικόνα 1.4 Χάρτης με τις χρήσεις γης στην περιοχή μελέτης (δεδομένα χρήσης γης από Larras, 2018)

1.2.2 Γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά

Βασικό γεωμορφολογικό στοιχείο που χαρακτηρίζει την υπό μελέτη περιοχή της λεκάνης της Αταλάντης, είναι η επίπεδη έκτασή της, λίγο υψηλότερα από το επίπεδο της θάλασσας σε συνδυασμό με τους ορεινούς – ημιορεινούς όγκους που την περιβάλλουν. Συγκεκριμένα, ως όριο πεδινής με ημιορεινής περιοχής (περιοχή περιθωρίων), θεωρείται η ισοϋψής των 100 m. Αντίστοιχα, τα όρια που περικλείουν την λεκάνη απορροής είναι, στο βόρειο τμήμα, οι όγκοι μέγιστου υψομέτρου Καλλίδρομο και Χλωμό (μέγιστο ύψος 1399 m και 1079 m, αντίστοιχα), ορεινή όγκοι μέσου υψομέτρου περί των 400 m, στο νότιο τμήμα, ενώ τα όρια των υπόλοιπων πλευρών είναι πιο σύνθετα.

Το σύνθετο μορφολογικό ανάγλυφο της περιοχής μελέτης έχει διαμορφωθεί, κυρίως, από τον καθοριστικό ρόλο της ενεργό τεκτονικής. Τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά, που συνθέτουν το ανάγλυφο της περιοχής μελέτης είναι: α) κώνοι κορημάτων, από την αποσάθρωση και μεταφορά υλικών από τα περιβάλλοντα πετρώματα, β) μορφολογικές αναβαθμίδες, από τη διαβρωτική δράση του νερού στα υγιή πετρώματα και τη μεταφορά και απόθεση υλικών στις γύρω θέσεις και γ) μορφές όπως ρέματα και χείμαρροι, από τη διαβρωτική δράση των επιφανειακών νερών του υδρογραφικού δικτύου.

1.2.3 Υδρογραφικό δίκτυο

Στην λεκάνη απορροής της Αταλάντης, η ανάπτυξη του υδρογραφικού δικτύου ελέγχεται, κυρίως, από την τεκτονική και τον ισχυρό βαθμό καταπόνησης των πετρωμάτων της περιοχής, δημιουργώντας επιφανειακές ασυνέχειες. Το υδρογραφικό δίκτυο της περιοχής χαρακτηρίζεται ως πυκνό, δημιουργώντας πρηνή με σημαντικές κλίσεις, εξαιτίας της διαβρωτικής ικανότητας του επιφανειακού νερού και της διεργασίας της αποσάθρωσης.

Τα τρία κύρια υδατορέματα της περιοχής μελέτης είναι ο Αλαργινός, ο Καραγκιόζης και ο Αγ. Ιωάννης, τα οποία συλλέγουν την επιφανειακή απορροή από τα ανάντη της περιοχής και εκβάλλουν στη θάλασσα. Η ευρύτερη λεκάνη απορροής χωρίζεται σε υπολεκάνες, επιμήκους, κυρίως, σχήματος, οι κατεύθυνση των οποίων ποικίλει. Οι κύριες κοιλάδες είναι βαθιές, τύπου V, χαρακτηριστικό της νεότητάς του, λόγω του υφιστάμενου ενεργού ρηξιγενούς πεδίου. Τέλος, λόγω της αυξημένης

απόθεσης αποσθρωμένου υλικού, χαρακτηριστικές είναι οι αναβαθμίδες, που σχετίζονται με τη μετατόπιση παλαιορεμάτων, κατά θέση και άξονα.

1.2.4 Γεωτεκτονικός χαρακτηρισμός περιοχής μελέτης

Γεωτεκτονικά η ευρύτερη περιοχή μελέτης υπάγεται στην Υποπελαγονική Ενότητα, τμήμα της Ενότητας της Ανατολικής Ελλάδας (Εσωτερικές Ελληνίδες), παλαιογεωγραφικός χώρος της Κενομάνιας (Άνω Κρητιδικής) επίκλυσης (Lappas, 2018). Χαρακτηριστικό της ευρύτερης περιοχής είναι η εμφάνιση των σχηματισμών της Υποπελαγονικής και των επωθημένων, σε αυτούς, οφιολίθων. Ωστόσο, τη μεγαλύτερη εξάπλωση παρουσιάζουν τα νηριτικά ανθρακικά πετρώματα της Υποπελαγονικής Ενότητας, που υπόκεινται της Ενότητας της Ανατολικής Ελλάδας.

Κύριο χαρακτηριστικό της Υποπελαγονικής Ενότητας, η οποία ανήκει στις Εσωτερικές Ελληνίδες, είναι δύο ορογενετικά γεγονότα. Το παλαιότερο, έλαβε χώρα κατά το Κατώτερο Κρητιδικό και ονομάζεται Παλαιοαλπικό και το νεότερο κατά το τέλος του Ηωκαίνου και ονομάζεται Μεσοαλπικό. Γεωγραφικά, η Υποπελαγονική Ενότητα καταλαμβάνει το δυτικό τμήμα της Πελαγονικής, με διεύθυνση ανάπτυξης ΒΔ – ΝΑ, όμοια με τη διεύθυνση των Ελληνίδων Οροσειρών, ενώ περιλαμβάνει τμήματα της Δυτικής Θεσσαλίας και της Ανατολικής Ελλάδας. Πετρολογικά, αποτελείται από ασβεστολίθους, νηριτικής φάσης, που συνιστούν τη μετάβαση από τη νηριτική φάση της Πελαγονικής Ενότητας, προς τους ασβεστολίθους πελαγικής φάσης της Ενότητας Πίνδου. Κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα της Υποπελαγονικής Ενότητας είναι, ωστόσο, οι μεγάλες οφιολιθικές μάζες, που συνοδεύονται από σχιστοκερατολιθική διάπλαση. Συγκεκριμένα, η ανώτερη σχιστοκερατολιθική διάπλαση, που παίρνει τη μορφή τεκτονικού mélange, υπόκειται του καλύμματος των οφιολίθων. Τέλος, στον παλαιογεωγραφικό χώρο της Υποπελαγονικής Ενότητας, προς την Ενότητα της Πίνδου, στη διάρκεια της τελικής ορογενετικής δράσης του Άνω Ηωκαίνου, αναπτύχθηκε η Μεσοελληνική Αύλακα (Παπανικολάου, 1986, Lappas, 2018).

1.2.5 Στρωματογραφική Διάρθρωση Λεκάνης Απορροής

Τα πετρώματα που συνθέτουν τη στρωματογραφική διάρθρωση της λεκάνης απορροής της Αταλάντης, σύμφωνα με τη διδακτορική του Λάππα (2018), είναι τα ακόλουθα (Εικ. 1.5), από τους νεότερους προς τους παλαιότερους σχηματισμούς

(Lappas, 2018, Rondogianni – Tsiambaou, 1984, Ροντογιάννη & Παπαδάκης, 1986, Degardin, 1972, Ioakim & Rondogianni, 1988):

- Τεταρτογενείς Αποθέσεις

Θαλάσσιες, χερσαίες, ελώδεις αποθέσεις: σύγχρονες αποθέσεις που απαντούν κοντά στην ακτογραμμή. Συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό τα αμμώδη υλικά, ενώ χαρακτηρίζονται από πολυμορφία συστατικών μηδενικό βαθμό συνεκτικότητας. Οι αποθέσεις αυτές εντοπίζονται και κατά τόπους στο εσωτερικό της λεκάνης απορροής, ενώ περιλαμβάνονται επίσης, οι παράκτιες άμμοι, θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης, καθώς και τα εδάφη που αποτελούν τις θέσεις βάλτων και ελών.

Αποθέσεις σε κοίτες ρεμάτων και χειμάρρων: οι αποθέσεις αυτές αποτελούνται από υλικά αντιπροσωπευτικά των πετρωμάτων από τα οποία διέρχονται οι χείμαρροι και τα ρέματα. Πρόκειται για υλικά όπως: ογκόλιθοι, κροκάλες, λατύπες, χαλίκια και άμμοι, με σημαντική διαβάθμιση στο κοκκομετρικό μέγεθος. Κατά τόπους στις εξόδους ρεμάτων και χειμάρρων της πεδιάδας, εμφανίζονται με τη μορφή κώνων κορημάτων και αναβαθμίδων (Lappas, 2018).

Κώνοι κορημάτων και αναβαθμίδες: πρόκειται για τους χαρακτηριστικούς μορφολογικά σχηματισμούς, που απαντώνται στην επαφή πεδιάδας και βραχωδών εκτάσεων, καθώς και σε δελταϊκές εκβολές υδρορεμάτων, παλαιότερης γεωλογικής εποχής. Πετρολογικά συνδέονται με τη λιθολογική σύνθεση των ορεινών μαζών, καθώς από αυτές προέρχονται τα υλικά που τους συνθέτουν. Συγκεκριμένα, οι αναβαθμίδες εντοπίζονται κυρίως, δυτικά της πόλης Αταλάντης, σε σημαντική έκταση και κοντά στην επαφή των πετρωμάτων Παλαιοζωϊκής ηλικία με τους Νεογενείς σχηματισμούς δυτικότερα. Τα υλικά που συνθέτουν τις αναβαθμίδες είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους λεπτόκοκκα, από μάργες του Νεογενούς, ενώ σε μικρότερο ποσοστό προέρχονται από σχιστολίθους και ψαμμίτες του Παλαιοζωϊκού.

Αλλουβιακές αποθέσεις χαμηλής συνεκτικότητας: είναι η μεγαλύτερη ενότητα σχηματισμών, σε έκταση, που καλύπτουν την περιοχή μελέτης. Αποτελούνται από χαμηλό βαθμό συνεκτικότητας και υψηλό βαθμό ανομοιογένειας αργιλομαργαϊκών και αργιλοαμμώδων υλικών, καφέ έως κόκκινου χρώματος.

Κολουβιακές αποθέσεις ανοικτόφαιου χρώματος: πρόκειται για σχηματισμούς σημαντικής συνεκτικότητας, που απαντώνται στην επαφή της πεδιάδας με τα πετρώματα των κρασπέδων των ορεινών όγκων. Αποτελούνται από άφθονο αργιλομαργαϊκό υλικό, σε μορφή μικρού μεγέθους τεμαχίων (1-2 cm) και σε μικρότερο ποσοστό από ασβεστολιθικά, οφιολιθικά ή θραύσματα πετρωμάτων, κυρίως ψαμμιτών, Παλαιοζωϊκής ηλικίας. Εντοπίζονται, κατά κύριο λόγο, σε επαφή με τις αργιλομάργες Νεογενούς ηλικίας και θεωρείται ότι ανήκουν στις αρχαιότερες βαθμίδες του Τεταρτογενούς (Lappas, 2018, Αγγελίδης, 1991).

Κολουβιακές αποθέσεις βαθύφαιου χρώματος: η διαφορά αυτής της γεωλογικής ενότητας από την προηγούμενη, εκτός από το χρώμα, είναι η πηγή προέλευσης των υλικών, καθώς κι ο μεγαλύτερος βαθμός ανομοιογένειας. Τα υλικά που συνθέτουν αυτούς τους σχηματισμούς, μπορεί να προέρχονται από ένα κυρίως πέτρωμα, ή να αποτελούνται από περισσότερα πετρώματα, όπως εντοπίζεται κατά τόπους.

- Νεογενείς αποθέσεις

Οι σχηματισμοί αυτοί χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία σε εναλλαγές λιθολογιών. Στις θέσεις που εντοπίζονται οι Νεογενείς σχηματισμοί, δεν απαντώνται, τόσο επιφανειακά, όσο και σε φυσικές τομές, ίχνη λιγνιτικών κοιτασμάτων, χαρακτηριστικών της βαθύτερης σειράς εντός των μαργαϊκών σχηματισμών (Lappas, 2018).

Η πεδιάδα της Αταλάντης, αποτελεί τμήμα της ευρύτερης γεωλογικής λεκάνης, που η δημιουργία της εντοπίζονται κατά το Ολιγόκαινο – Μειόκαινο. Την περίοδο εκείνη το μεγαλύτερο τμήμα του Ελλαδικού χώρου ήταν χέρσος με σημαντικό αριθμό κλειστών λεκανών. Στον πυθμένα αυτών των λεκανών, γινόταν απόθεση ιζημάτων σε υφάλμυρο ή και γλυκών νερών περιβάλλον. Στην ευρύτερη περιοχή βόρεια των Λιβανατών, απαντούν ψαμμούχες μάργες κιτρινότεφρου χρώματος σε εναλλαγές με μάργες ανοικτόφαιου χρώματος, με διαφορά στην υδροπερατότητα. Στην περιοχή μεταξύ Λιβανατών - Μεγαπλατάνου, βόρεια – βορειοδυτικά της Αταλάντης, απαντούν αργιλομαργαϊκοί σχηματισμοί με υπόλευκο έως κίτρινο χρώμα, αργιλικό σχηματισμοί πρρασινότεφρου χρώματος και λεπτές ενστρώσεις αμμώδους σχηματισμού. Νοτιοδυτικά της περιοχής των Λιβανατών, στους ανώτερους ορίζοντες εντοπίζονται

ψαμμιτικοί έως αργιλοψαμμιτικοί σχηματισμοί, ενώ στους κατώτερους αργιλικό και αργιλομαργαϊκό σχηματισμοί, κιτρινόφαιου έως πρασινότεφρου χρώματος. Σχετικά με την υδροπερατότητα, οι αργιλικό και αργιλομαργαϊκό σχηματισμοί θεωρούνται πολύ χαμηλής υδροπερατότητας, ενώ οι υπόλοιποι, που συνδυάζονται με αμμώδες υλικό, παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό υδροπερατότητας. Τέλος, στην περιοχή μεταξύ Μεγαπλατάνου και Αταλάντης, οι Νεογενείς σχηματισμοί, βόρεια και δυτικά του οικιστικού ιστού, ανήκουν κυρίως, στις υπόλευκες έως κίτρινου χρώματος αργιλόμαργες, οι οποίες επιφανειακά καλύπτονται από χαλαρό εδαφικό μανδύα αποσάθρωσης, μικρού πάχους.

- Σχηματισμοί Μεσοζωϊκής ηλικίας

Ασβεστόλιθοι Άνω Ιουρασικής έως Κάτω Κρητιδικής ηλικίας: πρόκειται για συμπαγή σχηματισμό, βαθύτεφρου χρώματος, με έντονα τα ίχνη της διαλυτικής δράσης του νερού και τον σχηματισμό εγκοίλων, που εντοπίζεται περιμετρικά, στο βορειοανατολικό και στο νοτιοδυτικό μέρος της πεδιάδας της Αταλάντης. Εντός των σχηματισμών, η έντονη παρουσία συγκεκριμένων απολιθωμάτων, αποδεικνύει την παρουσία βωξιτικών κοιτασμάτων. Συνεπώς, ο σχηματισμός αυτός αποτελεί είτε την οροφή είτε το δάπεδο ενός από τους δύο κατώτερους βωξιτικούς ορίζοντες.

Βωξιτικές εμφανίσεις: η ευρύτερη περιοχή έρευνας, περιμετρικά της λεκάνης της Αταλάντης, χαρακτηρίζεται από τις κατά τόπους εμφανίσεις βωξιτικών υπολειμμάτων, οι οποίες ανήκουν στους δύο κατώτερους βωξιτικούς ορίζοντες της Υποελαγονικής Ενότητας. Τα υπολείμματα δείχνουν ότι πρόκειται για τον τύπο των ερυθρόχρωμων βωξιτών πηλολιθικής σύστασης.

Ασβεστόλιθοι Μέσης έως Κάτω Ιουρασικής ηλικίας: πρόκειται για συμπαγές σχηματισμό, μικροκρυσταλλικής υφής, μέτριου τεφρού χρώματος, τεκτονικά καταπονημένο, γεγονός που τον καθιστά υδροφορέα υψηλής δυναμικότητας και μεγάλης παροχής. Εντοπίζεται βορειοδυτικά και νότια της λεκάνης Αταλάντης, αντίστοιχα με τους ασβεστολίθους της Άνω Ιουρασικής – Κάτω Κρητιδικής ηλικίας.

Ασβεστόλιθοι Κάτω Ιουρασικής ηλικίας: πρόκειται για ασβεστόλιθους μικροκρυσταλλικής υφής, λευκότεφρους, έντονα διαρρηγμένους, γεγονός που τους καθιστά σχηματισμούς υψηλής υδροδυναμικότητας (Lappas, 2018). Διαχωριστικό χαρακτηριστικό, από τους υπόλοιπους ασβεστολίθους, είναι η παρουσία δολομίτη.

Εντοπίζονται νοτιοδυτικά του Κυπαρισσίου, βόρεια του Μεγαπλατάνου και ανατολικότερα της περιοχής μελέτης, ενώ περιμετρικά των λόφων, βρίσκονται σε επαφή με τις Νεογενείς αργιλομάργες, χαμηλής υδροπερατότητας.

Οφιολιθικοί σχηματισμοί: απαντώνται κυρίως ως διαβάσης (δολερίτης) και ως περιδοτίτης, με διαφορετικό βαθμό σερπεντινίωσης. Στο Άνω Ιουρασικό – Κάτω Κρητιδικό, κατά την παλαιο – Αλπική ορογένεση, έλαβε χώρα η επώθηση των οφιολίθων πάνω στους σχηματισμούς της Υποπελαγονικής. Θεωρείται, επίσης, ότι οι οφιολίθοι αυτοί, ανήκουν στους οφιολίθους της Ζώνης Αξιού (Παπανικολάου, 1986, Lappas, 2018). Η μεγαλύτερη εμφάνιση τους βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή κάτω από τη λεκάνη της Αταλάντης, νότια και νοτιοδυτικά του Κυπαρισσίου, μεταξύ των κοινοτήτων Τραγάνας και Προσκυνά. Χαρακτηριστική είναι, ωστόσο, η παλαιότερη επιφανειακή εκμετάλλευση μαγνησίτη (λευκόλιθος), σε πέτρωμα σερπεντινίτη, στην περιοχή μεταξύ Μεγαπλατάνου – Γουλεμίου.

Σχιστοκερατόλιθοι και σχιστο – ψαμμιτο – κερατολιθική διάπλαση: πρόκειται για σύνθετο σχηματισμό με σημαντική εξάπλωση στην περιοχή μελέτης (Lappas, 2018). Η απόθεση αυτού του σχηματισμού εκτιμάται κατά την περίοδο Ιουρασικού – Κάτω Κρητιδικού, κατά τη διάρκεια ιζηματογένεσης στα βαθύτερα τμήματα της θάλασσας, που κάλυπτε τότε τον ελλαδικό χώρο. Ο σχηματισμός των σχιστοκερατολίθων, συνίσταται από αλληπάλληλες στρώσεις αργιλικών σχιστοκερατολίθων και κερατολίθων. Η σχιστοκερατολιθική διάπλαση είναι η συνηθέστερη μορφή, με την οποία απαντά ο σχηματισμός και αντιπροσωπεύει ένα σύνολο πετρωμάτων διαφορετικής προέλευσης όπως είναι τα βασικά εκκρηξιγενή πετρώματα της σειράς των οφιολίθων και τα ιζηματογενή πετρώματα με σχιστόλιθους, ψαμμίτες, κερατόλιθους και πυριτικούς ασβεστόλιθους (Lappas, 2018). Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των σχηματισμών είναι οι συχνές παρεμβολές οφιολιθικών πετρωμάτων, διαβάση και σερπεντινίτη, ενώ κατά θέσεις και πυριτικοί ασβεστόλιθοι. Χωρικές εμφανίσεις αυτών των σχηματισμών σημειώνονται νοτιοανατολικά του Κυπαρισσίου και βόρεια της Τραγάνας, στις παράκτιες περιοχές του όρμου Αλμυρού, νοτιοανατολικά δηλαδή της λεκάνης της Αταλάντης.

Σχηματισμός δολομιτών: πρόκειται για τον σχηματισμό Τριαδικής ηλικίας, υπόλευκου χρώματος, με εναλλαγές λεπτών ασβεστολιθικών ενστρώσεων και

δολομιτών, που συνιστά στη μεγαλύτερή του έκταση το όρος Χλωμό, στα νότια - νοτιοδυτικά της λεκάνης της Αταλάντης.

- Σχηματισμοί Παλαιοζωϊκής ηλικίας

Πρόκειται για ενότητα από επιμέρους σχηματισμούς, που αποτελούν τα αρχαιότερα σε ηλικία πετρώματα στην ευρύτερη περιοχή μελέτης. Αποτελούνται από σχιστοψαμμίτες και κροκαλοπαγή, ενώ ακολουθούν σε συχνότητα εμφάνισης οι αργιλικοί σχιστόλιθοι και οι γραουβάκες. Κατά τόπους, μικρής έκτασης, απαντώνται υλικά όπως ηφαιστειακοί τόφφοι. Βασικό χαρακτηριστικό, που επηρεάζει στο σύνολό της την συγκεκριμένη ενότητα είναι ο βαθμός και η έκταση της τεκτονικής διάρρηξης, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της υδροφορίας των πετρωμάτων.



Εικόνα 1.5 Γεωλογικός χάρτης των σχηματισμών που συνθέτουν την ευρύτερη περιοχή μελέτης. Η λεκάνη απορροής της Αταλάντης αποτελείται από τους ιζηματογενείς σχηματισμούς (SEDIMENTS).

1.2.6 Υδρολιθολογική Κατάταξη Γεωλογικών Σχηματισμών

Η υδρολιθολογική κατάταξη στοχεύει στην διάκριση των γεωλογικών σχηματισμών σε υδροπερατούς, ημιπερατούς και υδροστεγανούς (Lappas, 2018). Ως υδροπερατοί χαρακτηρίζονται οι σχηματισμοί με υψηλό ενεργό πορώδες και σε αυτούς ανήκουν το σύνολο των ανθρακικών πετρωμάτων, οι χαλαρές αμμοχαλικώδεις αποθέσεις (ποτάμιες και παράκτιες προσχώσεις) του Τεταρτογενούς και τα κροκαλοπαγή του Νεογενούς. Στους ημιπερατούς σχηματισμούς ανήκουν οι Τεταρτογενείς αποθέσεις, που χαρακτηρίζονται από μεγάλο ποσοστό σε άργιλο, οι ψαμμίτες του Νεογενούς, καθώς και οι σχιστοψαμμιτοκερατόλιθοι, με δευτερογενές πορώδες. Ως αδιαπέρατοι πρακτικά σχηματισμοί θεωρούνται οι μάργες και οι άργιλοι του Νεογενούς, ο φλύσχος του Κρητιδικού, οι ημιμεταμορφωμένοι σχιστόλιθοι και φυλλίτες, τα βασικά και υπερβασικά εκρηξιγενή πετρώματα, καθώς και το Παλαιοζωϊκό υπόβαθρο.

Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση του υπόγειου νερού στους υδροπερατούς ανθρακικούς σχηματισμούς, γίνεται μέσω πυκνών δικτύων ρωγμών, διακλάσεων, τεκτονικών ασυνεχειών, καρστικών εγκοίλων κ.α. και η ροή χαρακτηρίζεται ως τυρβώδης, ενώ στους κοκκώδεις σχηματισμούς, γίνεται μέσω πόρων (ενδοπορική ροή) και είναι γραμμική και στρωτή, ακολουθώντας το νόμο του Darcy. Η συμμετοχή ανάμικτων αδρομερών και λεπτομερών υλικών, με ανομοιογενή διάταξη που χαρακτηρίζουν τους ημιπερατούς σχηματισμούς, προσδίδουν σε αυτούς σχετικά υψηλό ποσοστό ιλύος, που σε συνδυασμό με τον υψηλό βαθμό διαγένεσης, ευθύνονται για τη μικρή σχετικά υδροπερατότητα. Εντός αυτών των σχηματισμών αναπτύσσεται φρεάτιος υδροφόρος ορίζοντας, που χρησιμοποιείται κυρίως για την ενίσχυση τοπικών αρδευτικών αναγκών.

Στην κατηγορία των ημιπερατών έως υδροστεγανών σχηματισμών υπάγονται τα επιφανειακά τμήματα των πρακτικά υδατοστεγανών σχηματισμών, που λόγω της επίδρασης παραγόντων εξαλλοίωσης και τεκτονικής, διαμορφώνονται κατά θέσεις, κυρίως επιφανειακά, υδροπερατές ζώνες. Τέτοιες ζώνες παρατηρούνται κυρίως, στα εκρηξιγενή, βασικά και υπερβασικά πετρώματα της περιοχής μελέτης, αλλά και στον φλύσχη και τα Παλαιοζωϊκά πετρώματα. Τέλος, ως πρακτικά αδιαπέρατοι σχηματισμοί εννοούνται οι σχηματισμοί που αποτελούνται από αργιλικά και πυριτικά ορυκτά, με μηδενικό ενεργό πορώδες, εμποδίζοντας την διέλευση του νερού διαμέσου αυτών. Το

νερό που κατεισδύει μέσα σε αυτούς τους σχηματισμούς, δεν θεωρείται νερό υδροφορίας, αλλά κατακράτησης. Εξαιρέση αποτελούν τα μεμονωμένα υδροφόρα συστήματα, τα οποία αναπτύσσονται κατά μήκος μεγάλων τεκτονικών ζωνών.

1.2.7 Υδροφόρα Συστήματα Αταλάντης

Στην περιοχής μελέτης, σύμφωνα με τον Lappas, 2018, οριοθετούνται δύο κοκκώδη, τρία καρστικά και κάποια δευτερεύοντα ρωγματικά υδροφόρα συστήματα, περιορισμένου ωστόσο, υδρογεωλογικού ενδιαφέροντος. Τα υπόγεια υδατικά συστήματα ενδιαφέροντος, στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι το Αταλάντης – Λιβανατών και το Νεογενών Ιζημάτων.

- Κοκκώδες υπόγειο υδατικό σύστημα Αταλάντης – Λιβανατών

Πρόκειται για το σημαντικότερο υπόγειο υδατικό σύστημα της περιοχής μελέτης. Αναπτύσσεται εντός των αλλουβιακών και παράκτιων αποθέσεων και συνιστά ελεύθερο υδροφόρο στα δυτικά, σε υπό πίεση υδροφόρο κινούμενοι προς τα ανατολικά, εξαιτίας της αύξησης των λεπτόκοκκων, ημιδιαπερατών υλικών. Παρατηρείται, επιπλέον, ότι τα όρια αυτού του υδροφόρου συστήματος ταυτίζονται με αυτά των συγκεκριμένων αποθέσεων. Συγκεκριμένα, ο υδροφόρος αυτός αποτελείται από ασύνδετα αργιλοαμμώδη υλικά, με διάσπαρτες κροκάλες και λατύπες, που επιτρέπουν τη διαμόρφωση φρεάτιου υδροφόρου ορίζοντα, ποικίλης δυναμικότητας και με μαργαϊκό υπόβαθρο, ενώ το νερό του χρησιμοποιείται κυρίως για αρδευτικές και λιγότερο για υδρευτικές ανάγκες της περιοχής. Να σημειωθεί ότι το βάθος της συγκεκριμένης υδροφορίας μεταβάλλεται από λίγα μέτρα (αβαθής υδροφορία), στο παράκτιο τμήμα του υδροφόρου, έως και πάνω από 60 m, προς την επαφή της πεδιάδας με τις προσχώσεις. Αντίστοιχες μεταβολές και στην παροχή, προσδίδουν στον υδροφόρο ισχυρή υδροδυναμικότητα. Η φυσική τροφοδοσία του υδροφόρου είναι η άμεση κατείσδυση νερού βροχοπτώσεων, η διήθηση νερού από τους χειμάρρους, καθώς και η πλευρική τροφοδοσία από τις Νεογενείς αποθέσεις, τα ανθρακικά πετρώματα και το Παλαιοζωϊκό υπόβαθρο. Τέλος, η παρεμβολή αργιλοαμμώδων και ιλυοαργιλικών ενστρώσεων στο εσωτερικό των προσχωματικών αποθέσεων, δημιουργεί επάλληλους υδροφόρους σε μεγαλύτερα βάθη, με υπό πίεση, ενίοτε αρτεσιανή, υδροφορία.

- Κοκκώδες υπόγειο υδατικό σύστημα Νεογενών ιζημάτων

Τα ημισυνεκτικά κροκαλοπαγή και οι ψαμμίτες με ενστρώσεις αργιλομαργών που συνθέτουν τους Νεογενείς σχηματισμούς, σε σημαντική έκταση στην ευρύτερη περιοχή μελέτης, λόγω των εναλλαγών τους, στα κατώτερα τμήματα, με πιο συνεκτικούς σχηματισμούς, όπως μάργες και αργιλοπηλιτικά, δεν δημιουργούν συνθήκες ανάπτυξης αξιόλογης υπόγειου συστήματος υδροφορίας. Συγκεκριμένα, το δευτερογενές πορώδες των κατά τα άλλα υδροπερατών σχηματισμών ψαμμιτών και κροκαλοπαγών, επιτρέπει την ανάπτυξη υπό πίεση υδροφόρου, μικρής έως μέσης δυναμικότητας, ενώ οι υδατοστεγανοί αργιλομαργαϊκοί σχηματισμοί, επιτρέπουν την ανάπτυξη υδροφορίας, μικρής δυναμικότητας, εντός των ψαμμιτικών ενστρώσεων. Η τροφοδοσία του συγκεκριμένου υπόγειου υδατικού συστήματος γίνεται τόσο με την απευθείας κατείσδυση του νερού των βροχοπτώσεων και των υδατορεμάτων, όσο και με την πλευρική μετάγχιση από τα καρστικά υδροφόρα συστήματα στα νότια της περιοχής μελέτης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2 Βιβλιογραφική Επισκόπηση

2.1 Βασικές Αρχές

Το φαινόμενο της νιτρορύπανσης, που είναι συχνά συνυφασμένο με αγροτικές δραστηριότητες, είναι επίσης ένα κύριο πρόβλημα για μερικούς ρηχούς υδροφόρους ορίζοντες και συνεχώς αυξανόμενη απειλή για τις υπόγειες παροχές νερού (Kendall & Aravena, 2000, Gillham & Cherry, 1978; Ronen et al., 1983; Spalding & Exner, 1991). Η εισαγωγή στον οργανισμό υψηλής ποσότητας νιτρικών, προκαλεί ασθένειες, όπως η μεθαιμοσφαιριναιμία στα βρέφη, γνωστή και ως “blue baby syndrome”, καθώς και καρκινογενέσεις, έπειτα από επιστημονικές αποδείξεις εργαστηριακών πειραμάτων σε ζώα (Kendall & Aravena, 2000). Παρόμοια στοιχεία δεν είναι ακόμη διαθέσιμα για τον άνθρωπο, ωστόσο, πολλές παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι αυτές οι ενώσεις μπορούν να πυροδοτήσουν καρκινογενέσεις και στον άνθρωπο (Kendall & Aravena, 2000). Τα παραπάνω επιστημονικά δεδομένα συντέλεσαν στη θεσμοθέτηση, από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), ενός ανώτατου ορίου για το άζωτο και για τα νιτρικά ιόντα στο πόσιμο νερό, 10 ppm nitrate – N και 50 ppm as NO₃⁻, αντίστοιχα (WHO, 2014), ενώ τις ίδιες τιμές επιβάλλει και η Ευρωπαϊκή Ένωση με την Οδηγία 2020/2184.

Σύμφωνα με τους Kendall & Aravena, 2000, οι πηγές των νιτρικών μπορούν να διαχωριστούν σε «διάχυτες» και σε «σημειακές». Στις διάχυτες ανήκουν τα συνθετικά και οργανικά λιπάσματα, ενώ στις σημειακές τα συστήματα αποχέτευσης, οι βόθροι και η κοπριά (Kendall & Aravena, 2000). Και οι δύο κατηγορίες πηγών των νιτρικών σχετίζονται με αγροτικές δραστηριότητες και με οικιστική ανάπτυξη σε αγροτικές περιοχές. Ωστόσο, ο προσδιορισμός της σχέσης μεταξύ συγκεντρώσεων νιτρικών στα υπόγεια και στα επιφανειακά νερά και της ποσότητας των νιτρικών που εισάγονται από μια συγκεκριμένη πηγή, περιπλέκεται. Σύμφωνα με τους Kendall & Aravena, 2000, η περιπλοκότητα αυτή οφείλεται: (1) στην ύπαρξη πολλαπλών πιθανών πηγών νιτρικών ιόντων, σε πολλές περιοχές, (2) στην παρουσία σημείου επικάλυψης και μη σημειακών πηγών και (3) στην συνύπαρξη αρκετών βιογεωχημικών διεργασιών, που μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις των νιτρικών. Για τους παραπάνω λόγους, κάνουν την εμφάνισή τους τα ισότοπα των νιτρικών, που σε πολλές περιπτώσεις προσφέρουν ένα άμεσο μέσο αναγνώρισης της πηγής των νιτρικών, καθώς οι διαφορετικές πηγές νιτρικών ιόντων,

έχουν συχνά ισοτοπικά διακριτή ισοτοπική σύνθεση αζώτου, μερικές φορές και οξυγόνου (Kendall & Aravena, 2000, Biddau et al., 2019, Zaryab et al., 2022). Επιπλέον, οι βιογεωχημικές διεργασίες των νιτρικών, όπως η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση, συχνά αλλάζουν τις ισοτοπικές αναλογίες αζώτου και οξυγόνου, στο μόριο των νιτρικών, σε προβλέψιμες και αναγνωρίσιμες κατευθύνσεις.

2.2 Ισότοπα Αζώτου

Το ποσοστό αφθονίας του αζώτου (N) στη γη είναι 0,03 %, με το 97,76 % του συνολικού αζώτου να εντοπίζεται στα πετρώματα, το 2,01 % στην ατμόσφαιρα και το υπολειπόμενο ποσοστό στην υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα (Kendall & Aravena, 2000, Hübner, 1986). Δύο είναι τα σταθερά ισότοπα του αζώτου (N): το ^{14}N και το ^{15}N . Η πλειονότητα του αζώτου στην ατμόσφαιρα αποτελείται από ^{14}N , σε ποσοστό 99.6337 %, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό (0.3663 %) είναι ^{15}N (Nisi et al., 2014). Ωστόσο, το μεγάλο εύρος των οξειδωτικών σταδίων, που παρουσιάζουν οι αζωτούχες ενώσεις, από το +5 (NO_3^-) έως του -3 (NH_4^+), έχει ως αποτέλεσμα ένα ευρύ φυσικό φάσμα ισοτοπικών συνθέσεων (Kendall & Aravena, 2000). Η μέση αναλογία αφθονίας του ισότοπου ^{15}N στην ατμόσφαιρα είναι σταθερή: $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 1 / 272$ (Kendall & Aravena, 2000, Junk and Svec, 1958). Οι αναλογίες των ισωτόπων αζώτου, σε σχέση με το στοιχειακό άζωτο (N_2) στην ατμόσφαιρα, αναφέρονται γενικά σε ανά μέρη στο εκατομμύριο (per mil: ‰), χρησιμοποιώντας τον τυπικό ορισμό του δ (“delta”: δέλτα), σε σχέση με τον ατμοσφαιρικό αέρα (AIR-NBS).

Επίσης, εργαστηριακές μελέτες (Kendall & Aravena, 2000), έχουν αποδείξει ότι ο συνδυασμός ισοτοπικών αναλύσεων τόσο των ισωτόπων του αζώτου ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) όσο και των ισωτόπων του οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), στο μόριο των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), παρέχουν ακόμα πιο σαφείς πληροφορίες για την ταυτοποίηση των πηγών των νιτρικών και του μηχανισμού του βιογεωχημικού κύκλου των νιτρικών, καθώς οι διαφορετικές πηγές έχουν διακριτές ισοτοπικές συνθέσεις σε $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ (Jung et al., 2020). Τα τρία σταθερά ισότοπα του οξυγόνου (O) είναι τα: ^{16}O , ^{17}O & ^{18}O , των οποίων οι τιμές αναφέρονται σε σχέση με το VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Οι σταθερές ισοτοπικές συνθέσεις αζώτου και οξυγόνου δίνονται σε $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ αναλογίες, αντίστοιχα και υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις (2.1, 2.2):

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} (\text{‰}) = \{[(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{SAMPLE}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{AIR}}] - 1\} \times 1000 \quad (2.1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} (\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SAMPLE}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1000 \right\} \quad (2.2)$$

2.3 Ισοτοπική Κλασμάτωση

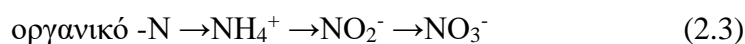
Οι χημικές, φυσικές και βιολογικές διεργασίες, μπορούν να χαρακτηριστούν είτε ως αναστρέψιμες αντιδράσεις *ισορροπίας*, είτε ως μη αναστρέψιμες μονόδρομες *κινητικές* αντιδράσεις. Και τα δύο είδη αντιδράσεων μπορούν να έχουν σημαντικές ισοτοπικές κλασματώσεις. Σε περιβάλλοντα χαμηλής θερμοκρασίας, μη αναστρέψιμα – μονόδρομα – φαινόμενα κινητικής κλασμάτωσης, που περιλαμβάνουν μεταβολικούς μετασχηματισμούς του αζώτου (Kendall & Aravena, 2000), είναι περισσότερο σημαντικά από φαινόμενα κλασμάτωσης αντιδράσεων ισορροπίας. Οι παράγοντες των κινητικών αντιδράσεων κλασμάτωσης, ποικίλλουν, σε μεγάλο βαθμό, από τους ρυθμούς αντίδρασης, τις συγκεντρώσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα είδη οργανισμών, που εμπλέκονται στις αντιδράσεις αυτές. Γενικά, στις μη αναστρέψιμες μονόδρομες κινητικές αντιδράσεις, το ελαφρύτερο ισότοπο, το ισότοπο δηλαδή με τη μικρότερη μάζα, αντιδρά πιο γρήγορα, με αποτέλεσμα τα προϊόντα να είναι ισοτοπικά ελαφρύτερα, δηλαδή να έχουν λιγότερα νετρόνια στον πυρήνα τους, από τα αντιδρώντα. Για παράδειγμα, όταν μικρόβια μετατρέπουν το αμμώνιο (NH_4^+) σε νιτρικό ιόν (NO_3^-), μέσω τη διεργασίας της νιτροποίησης, το νιτρικό ιόν που σχηματίζεται (προϊόν), είναι ισοτοπικά ελαφρύτερο, δηλαδή έχει χαμηλότερη τιμή $\delta^{15}\text{N}$, από το αμμώνιο (αντιδρών). Αντιθέτως, οι αντιδράσεις αναστρέψιμης ισορροπίας, μπορούν να παράγουν προϊόντα ισοτοπικά βαρύτερα ή και ελαφρύτερα από τα αρχικά αντιδρώντα. Πολλές βιολογικές διεργασίες, αποτελούνται από διάφορα στάδια, όπως για παράδειγμα η νιτροποίηση (οργανικό -N \rightarrow $\text{NH}_4^+ \rightarrow$ $\text{NO}_2^- \rightarrow$ NO_3^-). Σε κάθε στάδιο υπάρχει η δυνατότητα της κλασμάτωσης, ενώ η συνολική κλασμάτωση για την αντίδραση, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένου του αριθμού και του τύπου των ενδιάμεσων σταδίων, του μεγέθους διάφορων - εμπλεκόμενων στην αντίδραση- ενώσεων (όπως το O_2), του pH του εδάφους ή του υπόγειου νερού, των ειδών των εμπλεκόμενων οργανισμών κλπ.

2.4 Ο κύκλος του αζώτου

Οι κύριες βιολογικές αντιδράσεις, που ελέγχουν τη δυναμική του αζώτου στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα, είναι η αφομοίωση, η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση. Επίσης, οι φυσικές διεργασίες, ειδικά η εξάτμιση της αμμωνίας, επηρεάζουν σημαντικά το $\delta^{15}\text{N}$ των νιτρικών των υπόγειων υδάτων (Kendall & Aravena, 2000). Αυτές οι αντιδράσεις, έχουν συνήθως ως αποτέλεσμα, αυξήσεις του $\delta^{15}\text{N}$ του υποστρώματος και μειώσεις του $\delta^{15}\text{N}$ του προϊόντος (Su et al., 2023). Στην παρούσα έρευνα, οι διεργασίες, που απασχολούν, είναι η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση, οι οποίες φαίνεται να λαμβάνουν χώρα στην περιοχή μελέτης, όπως προκύπτει από τις χημικές αναλύσεις που ακολουθούν (Κεφάλαια 3 και 4).

2.4.1 Νιτροποίηση

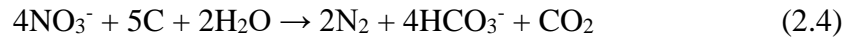
Η νιτροποίηση είναι μια διαδικασία οξειδωσης πολλαπλών σταδίων, που παρεμβάλλεται από πολλούς διαφορετικούς αυτότροφους οργανισμούς, με σκοπό την παραγωγή μεταβολικής ενέργειας, ενώ οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, παράγουν οξύτητα. Τα νιτρικά δεν είναι τα μόνα προϊόντα που παράγονται από τη διεργασία της νιτροποίησης. Διαφορετικές αντιδράσεις παράγουν ποικίλα οξείδια του αζώτου, ως ενδιάμεσα είδη, όπως: NO_2^- , NO , N_2O (Εικ. 2.1). Η νιτροποίηση όταν συμβαίνει στην ακόρεστη ζώνη, μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων του υπόγειου νερού (Zambito et al., 2021). Τα κύρια στάδια της νιτροποίησης είναι τα παρακάτω (2.3), με το πρώτο (οργανικό $-\text{N}$ \rightarrow αμμώνιο) να χαρακτηρίζεται ως αμμωνοποίηση (ammonification) ή ανοργανοποίηση (mineralization):



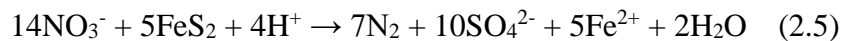
2.4.2 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση είναι μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων, κατά την οποία διάφορα οξείδια του αζώτου (όπως N_2O , NO) προκύπτουν ως ενδιάμεσες ενώσεις, από μια βιολογική μετάπτωση του νιτρικού (NO_3^-) σε N_2 . Θεωρείται ότι είναι η κύρια διαδικασία εξασθένησης του NO_3^- , υπό αναερόβιες συνθήκες, σε συστήματα υπόγειων υδάτων (Nikolenko et al., 2017). Κατά τη διεργασία της απονιτροποίησης, συντελείται

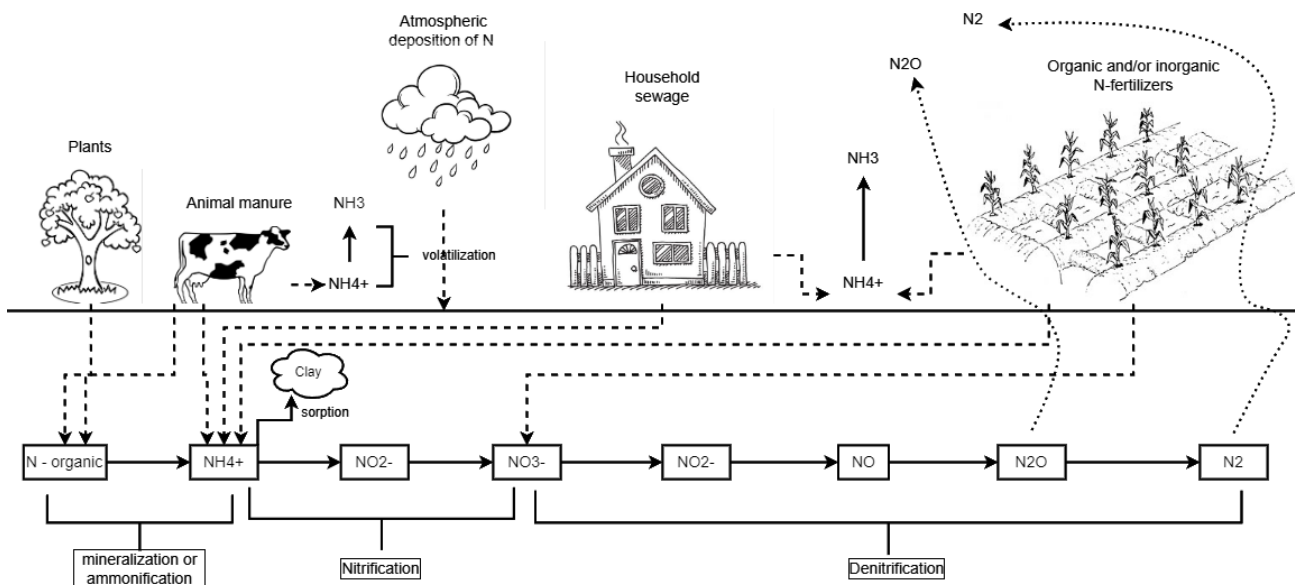
αναγωγή νιτρικών ιόντων, από το ετερότροφο *Pseudomonas denitrificans* και ταυτόχρονη καύση CO₂ από την οξείδωση της οργανικής ύλης (Kendall & Aravena, 2000), σύμφωνα με την αντίδραση (2.4):



Επιπρόσθετα, η απονιτροποίηση, κατά της παρακάτω αντίδρασης (2.5), όπου το *Thiobacillus denitrificans* οξειδώνει το θείο (S), μπορεί να αποτελέσει σημαντικό σύστημα καθαρισμού αποχετεύσεων και υπόγειων υδάτων (Kendall & Aravena, 2000).



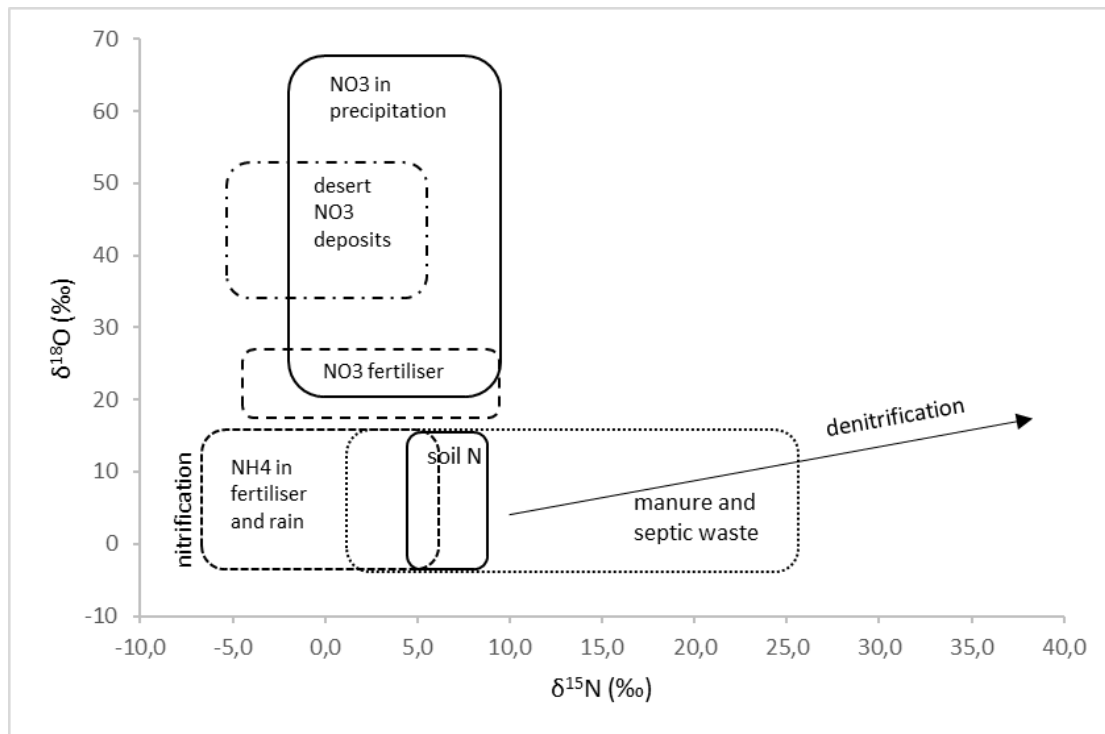
Η απονιτροποίηση προκαλεί εκθετική αύξηση του δ¹⁵N του υπολειπόμενου νιτρικού κλάσματος, καθώς οι συγκεντρώσεις των νιτρικών μειώνονται. Για παράδειγμα, η απονιτροποίηση του νιτρικού λιπάσματος, που είχε αρχικά μια χαρακτηριστική τιμή δ¹⁵N +0‰, μπορεί να δώσει υπολειμματικά νιτρικά με πολύ υψηλότερες τιμές δ¹⁵N, όπως +15‰ έως και +30‰, τιμές παρόμοιες με το εύρος των ισοτοπικών συνθέσεων νιτρικών, που αναμένονται από πηγές όπως η κοπριά ή τα λύματα, δυσκολεύοντας με αυτό τον τρόπο τον ακριβή προσδιορισμό της πηγής προέλευσης των νιτρικών ιόντων. Η απονιτροποίηση προκαλεί επίσης αύξηση των τιμών δ¹⁸O του υπολειμματικού κλάσματος των νιτρικών.



Εικόνα 2.1 Πηγές και κύκλος αζώτου (N) και διεργασίες μετασχηματισμού των αζωτούχων ενώσεων (τροποποιημένο από Nikolenko et al., 2017).

2.4.3 Ισοτοπική σύνθεση και πηγές των αζωτούχων ενώσεων

Σύμφωνα με τους Nikolenko et al., 2017, το ισοτοπικό φάσμα των τιμών $\delta^{15}\text{N}$ στα υπόγεια νερά αγροτικών περιοχών, κυμαίνεται μεταξύ του $-8,3\%$ έως και $+65\%$. Πιο συγκεκριμένα, όσο αναφορά την ισοτοπική σύνθεση, η τιμή $\delta^{15}\text{N}$ του ατμοσφαιρικού NO_3^- κυμαίνεται, συνήθως, μεταξύ του -15% και του $+15\%$ (Jung et al., 2020), ενώ πιο συγκεκριμένα η τιμή $\delta^{15}\text{N}$ του νερού της βροχής, κυμαίνεται μεταξύ -12% έως $+11\%$ (Nikolenko et al., 2017). Αυτό το μεγάλο εύρος οφείλεται σε πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις νιτρικών ή σχετικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, στις εποχές, σε μετεωρολογικές συνθήκες, σε τύπους ανθρωπογενών εισροών, στην εγγύτητα σε πηγές ρύπανσης, στην απόσταση από τη θάλασσα κλπ (Jung et al., 2020, Hübner, 1986). Εν συνεχεία, οι $\delta^{15}\text{N}$ τιμές των συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων, κυμαίνονται μεταξύ του -4% και του $+4\%$ (Jung et al., 2020) ή και μεταξύ του -8% έως $+7\%$, με των οργανικών λιπασμάτων να κυμαίνονται μεταξύ του $+6\%$ έως και $+30\%$ (Nikolenko et al., 2017). Οι $\delta^{15}\text{N}$ τιμές του αζώτου στο έδαφος, κυμαίνονται μεταξύ του -2% και του $+5\%$ (Jung et al., 2020). Η κοπριά και τα λύματα, παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε $\delta^{15}\text{N}$, λόγω της εξάτμισης της αμμωνίας, η οποία εμφανίζει εμπλουτισμό σε ^{14}N , μέσω της απέκκρισης των ούρων (Kendall & Aravena, 2000). Σε αυτή την περίπτωση, το εύρος τιμών $\delta^{15}\text{N}$, στο οποίο κυμαίνονται η κοπριά και τα λύματα είναι μεταξύ του $+10\%$ και του $+20\%$ (Jung et al., 2020) ή και μέχρι $+35\%$ και $+25\%$, αντίστοιχα (Nikolenko et al., 2017). Τα παραπάνω εύρη των $\delta^{15}\text{N}$ τιμών αποτυπώνονται και στο διάγραμμα της Εικόνας 2.2.



Εικόνα 2.2 Διάγραμμα των τυπικών ευρών των ισοτοπικών τιμών $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ στις αζωτούχες ενώσεις (τροποποιημένο από Kendall, 1998).

Εξαιτίας των διαφορετικών φασμάτων στην ισοτοπική σύνθεση, οι τιμές $\delta^{15}\text{N}$ μπορούν να αποτελέσουν έναν σημαντικό δείκτη των νιτρικών στην ατμόσφαιρα, τα λιπάσματα, το έδαφος, το υπόγειο νερό, τα λύματα κλπ. Ωστόσο, η αναγνώριση των πηγών και του κύκλου του αζώτου χρησιμοποιώντας μόνο τις τιμές $\delta^{15}\text{N}$, είναι περιορισμένη, καθώς, φαίνεται να υπάρχει επικάλυψη μεταξύ αυτών των ευρών τιμών, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικόνας 2.2. Επομένως, για τον εντοπισμό και την ταυτοποίηση των πηγών των νιτρικών, και των βιογεωχημικών διεργασιών τους, οι αναλύσεις των τιμών $\delta^{15}\text{N}$ χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$, προκειμένου να μειωθεί η αβεβαιότητα στην ταυτοποίηση των ισοτόπων του αζώτου (Jung et al., 2020, Zhang et al., 2019).

Σχετικά με την ισοτοπική σύνθεση των τιμών $\delta^{18}\text{O}$, υποστηρίζεται ότι ένα άτομο οξυγόνου, των νεοπαραγόμενων νιτρικών στο έδαφος, προέρχεται από διαλυμένο ατμοσφαιρικό οξυγόνο (O_2) και άλλα δύο άτομα οξυγόνου προέρχονται από τα γύρω υδατικά σώματα (Jung et al., 2020). Συνεπώς, εάν δεν έχει πραγματοποιηθεί κλασμάτωση των οξυγόνων αυτών και είναι γνωστές οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του νερού και των

ατμοσφαιρικών πηγών, η τιμή $\delta^{18}\text{O}$ των νιτρικών, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (2.6).

$$\delta^{18}\text{O}_{2\text{NO}_3^-} = 1/3 * \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + 2/3 * \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.6)$$

Σύμφωνα με τους Jung et al., 2020, οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των νιτρικών, που προέρχονται από την ατμόσφαιρα, είναι συνήθως υψηλές, μεταξύ του +20‰ και +70‰, ενώ οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των συνθετικών αζωτούχων λιπασμάτων, κυμαίνονται μεταξύ του $22 \pm 3\%$. Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του εδαφικού αζώτου, που προκύπτει μέσω της νιτροποίησης του αμμωνίου, κυμαίνεται μεταξύ του -10‰ και +10‰ και οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ της κοπριάς και των λυμάτων είναι κάτω του 15‰. Ως εκ τούτου, γίνεται φανερό, πως τα νιτρικά εμφανίζουν ξεχωριστή ισοτοπική σύνθεση αζώτου και οξυγόνου, για κάθε πηγή ρύπανσης, κάτι το οποίο είναι χρήσιμο για τον ίδιο τον προσδιορισμό της πηγής ρύπανσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3 Μεθοδολογία

3.1 Δειγματοληψία

Αρχικά, κατά τον σχεδιασμό της δειγματοληψίας, πραγματοποιήθηκε καθορισμός του δικτύου δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, στόχος ήταν η συλλογή δειγμάτων νερού από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής της ευρύτερης περιοχής της Αταλάντης και από σημεία κοντά στην ακτογραμμή, που ενώνει τις περιοχές Λιβανάτες – Κυπαρίσσι, με σκοπό τη σύγκριση των υπόγειων νερών του κεντρικού τμήματος της λεκάνης απορροής της υπό μελέτης περιοχής, με τα υπόγεια νερά των παράκτιων γεωτρήσεων, προκειμένου να διασαφηνιστούν διαφορετικές πηγές ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα της περιοχής.

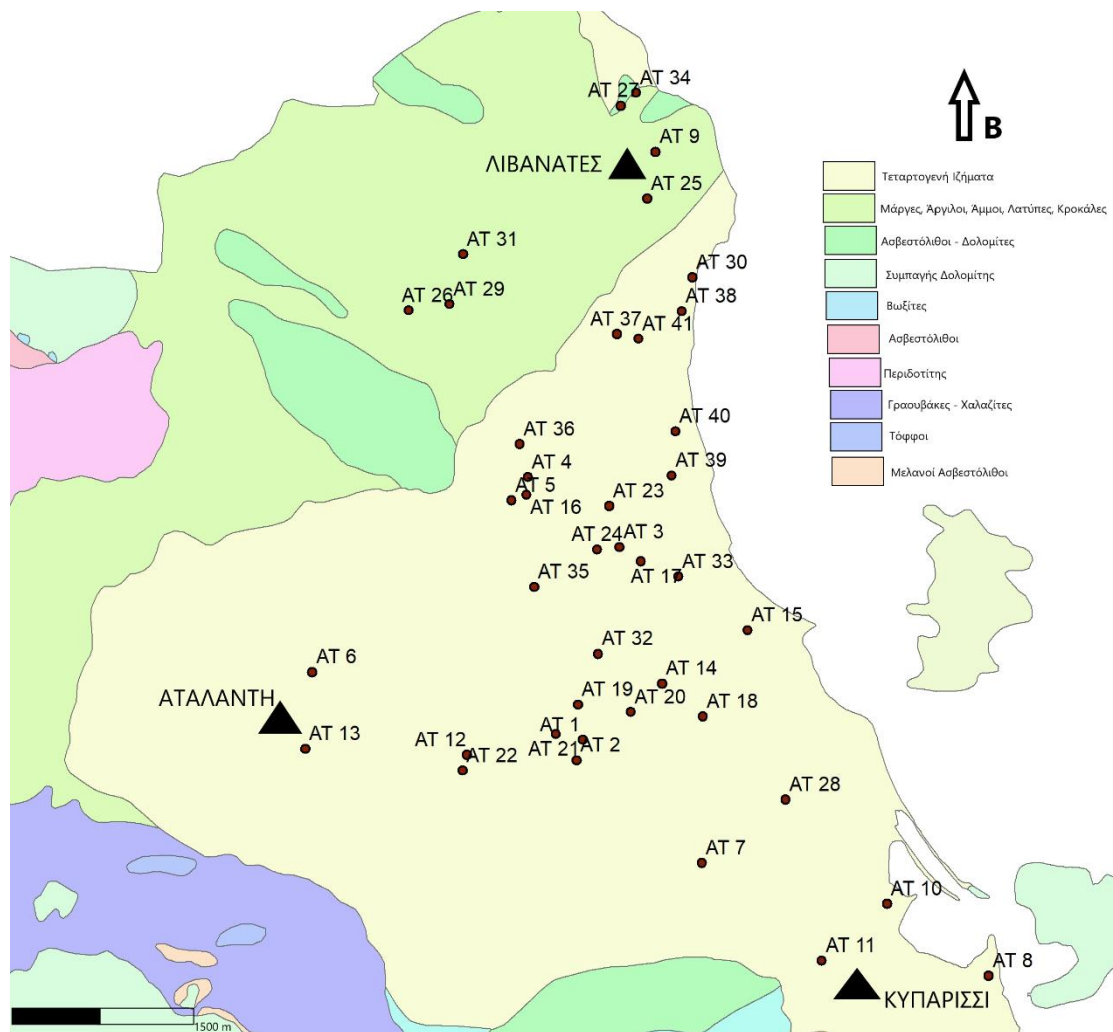
Έπειτα, κατά την προετοιμασία της δειγματοληψίας, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός και παλαιώση των συσκευών δειγματοληψίας και των πλαστικών δοχείων συλλογής (PE ή PP) των υδατικών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα δοχεία συλλογής, παλαιώθηκαν με αραιά οξέα HNO_3 10% (v/v) ή HCl 10% (v/v), ανάλογα με τις επιθυμητές χημικές αναλύσεις κάθε δείγματος, εκπλύθηκαν με υπερκάθαρο νερό και κλείστηκαν σε ειδικές σακούλες μεταφοράς, χωρίς έκθετα μεταλλικά μέρη. Αντίστοιχα, με υπερκάθαρο νερό καθαρίστηκαν και τα ηλεκτρόδια του φορητού πολυμέτρου, που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού (Εικ. 3.1).

Η δειγματοληψία στην περιοχή μελέτης πραγματοποιήθηκε, σε τέσσερις φάσεις, κατά την ξηρή περίοδο, τον μήνα Ιούνιο του 2021. Συνολικά, συλλέχθηκαν 41 δείγματα υπόγειου νερού από την ευρύτερη περιοχή του γεωργικού κάμπου, που ορίζεται από την λεκάνη απορροής Αταλάντης – Λιβανατών – Κυπαρισσίου, του Δήμου Λοκρών, του Νομού Φθιώτιδας (Εικ. 3.2). Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν από παραγωγικές αρδευτικές γεωτρήσεις, με ελάχιστες από αυτές να χρησιμοποιούνται και για ύδρευση. Τα βάθη των γεωτρήσεων κυμαίνονται από 20 έως και 200 m, με μέσο όρο τα 60 m βάθος. Πριν τη συλλογή του δείγματος νερού, η εκάστοτε γεώτρηση παρέμενε ανοιχτή για μερικά λεπτά, εάν δε λειτουργούσε ήδη, προκειμένου να καθαρίσει και να σταθεροποιηθεί ως προς τις φυσικοχημικές της ιδιότητες, έτσι ώστε το δείγμα να ήταν

όσο πιο αντιπροσωπευτικό του νερού της γεώτρησης. Κατά την δειγματοληψία, για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν επιτόπιες μετρήσεις pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO: dissolved oxygen), δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh: redox potential), ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC: electrical conductivity), ολικών διαλυμένων στερεών (TDS: total dissolved solids) και θερμοκρασίας (θ), με τη βοήθεια φορητού πολυμέτρου (Εικ. 3.1).



Εικόνα 3.1 Φορητό πολύμετρο με επιτόπια μέτρηση στο πεδίο και in situ δίγθηση του δείγματος νερού.



Εικόνα 3.2 Χάρτης χωρικής κατανομής των 41 δειγμάτων νερού

Για τη συλλογή των υδατικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τρία μεγέθη μπουκαλιών πολυαιθυλενίου: του 1 L για τις μετρήσεις των ανιόντων και των θρεπτικών ιόντων, με επιτόπου διήθηση στο ύπαιθρο από ηθμούς νιτροκελλουλόξης 0,45 μm , των 200 mL με επιτόπου διήθηση στο ύπαιθρο και προσθήκη 0,2 mL συντηρητικού $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ για τις μετρήσεις του Cr(VI) και των 50 mL με επιτόπου διήθηση στο ύπαιθρο και οξύνιση του δείγματος με 1 mL πυκνού HNO_3 για τις μετρήσεις των κύριων κατιόντων και των ιχνοστοιχείων. Τα δείγματα νερού, τόσο κατά τη συλλογή όσο και κατά τη μεταφορά τους φυλάσσονταν σε ψυγείο και οι μετρήσεις των ανιόντων και των θρεπτικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν εντός 24^{ωρ} από τη στιγμή της συλλογής τους, όπως ορίζει το πρωτόκολλο δειγματοληψίας.

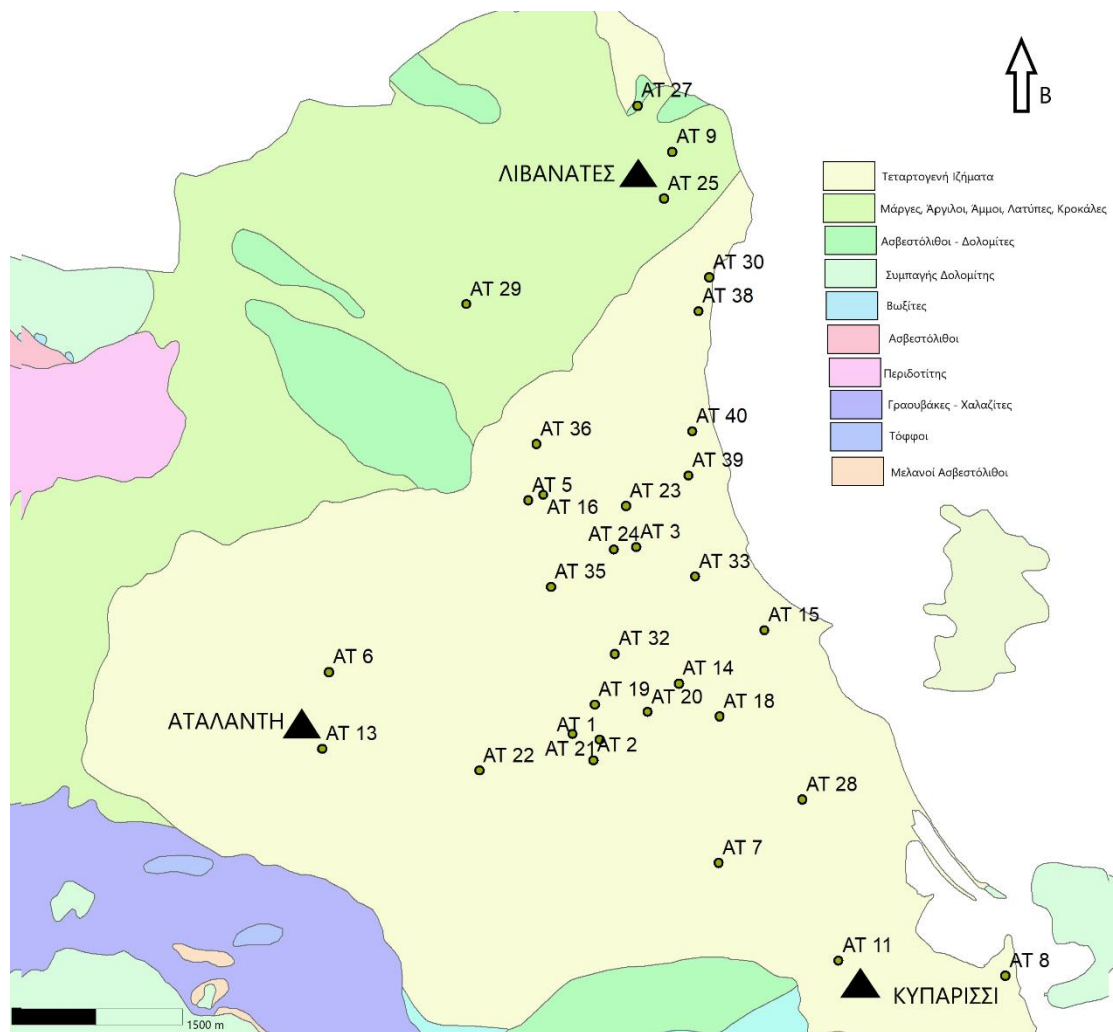
Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, τα δείγματα φυλάχθηκαν στην ψύξη, στους 4° C, στον Τομέα της Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, για περαιτέρω αναλύσεις.

3.2 Χημικές Αναλύσεις

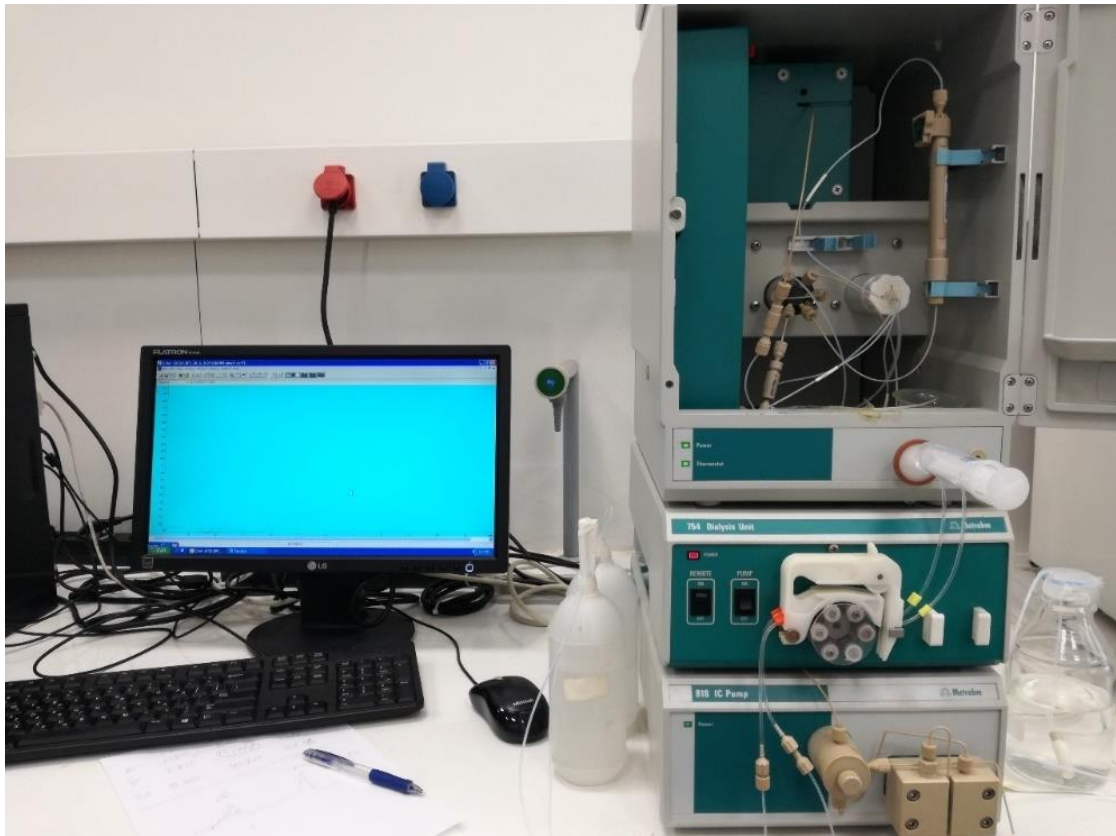
Στο σύνολο των 41 δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις κύριων ιόντων (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) και ιχνοστοιχείων, θρεπτικών ιόντων (PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), κύριων ανιόντων (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) και Cr(VI). Επιπλέον, στα 32 δείγματα από τα 41, έπειτα από επιλογή των συγκεκριμένων βάσει κριτηρίων, πραγματοποιήθηκαν ισοτοπικές αναλύσεις $\delta^{15}N$ και $\delta^{18}O$ στο μόριο των νιτρικών (NO_3^-) ιόντων, που εντοπίστηκαν στο νερό. Τα κριτήρια επιλογής των 32 υδατικών δειγμάτων είναι οι συγκεντρώσεις τους σε νιτρικά ιόντα και η χωρική τους κατανομή, προκειμένου να παρθούν δείγματα από όλο το εύρος της περιοχής μελέτης. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τα δείγματα που παρουσίασαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, ενώ επιλέχθηκαν και κάποια δείγματα με τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα, προκειμένου να γίνει μια σύγκριση μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών δειγμάτων ως προς τις ισοτοπικές αναλογίες N και O, στο μόριο των νιτρικών ιόντων. Επίσης, επιλέχθηκαν δείγματα από το κεντρικό μέρος της λεκάνης απορροής, καθώς και από τα περιφερειακά σημεία, όπως τον αστικό ιστό των Λιβανατών και την ακτογραμμή, αντίστοιχα (Εικ. 3.3).

Για την ανίχνευση των κύριων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και των ιχνοστοιχείων Sr, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, πραγματοποιήθηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι επαγωγικής σύζευξης πλάσματος ICP-OES για τα κύρια κατιόντα και ICP-MS για τα ιχνοστοιχεία, στο University of Life Sciences Prague Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences. Στα εργαστήρια της Χημείας Περιβάλλοντος, του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, έλαβαν χώρα οι αναλυτικές μέθοδοι της ιοντικής χρωματογραφίας (Εικ. 3.4) για τα ανιόντα Cl^- και SO_4^{2-} , καθώς και για τα NO_3^- και η φασματοφωτομετρία για την ανίχνευση των θρεπτικών ιόντων PO_4^{3-} , NO_2^- , NH_4^+ , καθώς και για το Cr(VI). Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το CARY|1E|UV – Visible Spectrophotometer και το λογισμικό CaryWinUV (Εικ. 3.5). Τέλος, για τον

υπολογισμό των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO_3^-), πραγματοποιήθηκε ογκομέτρηση των διηθημένων δειγμάτων με το HACH DIGITAL TITRATOR (TEST KIT), με το αντιδραστήριο H_2SO_4 (1.6 N) σε 100 mL και μετατροπή σε HCO_3^- mg L^{-1} , με πολλαπλασιασμό των τιμών της ογκομέτρησης με τον συντελεστή μετατροπής 1,22, βάσει στοιχειομετρίας. Επαναληπτικές μετρήσεις με φασματοσκοπία απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, σε ορισμένα από τα 41 δείγματα, ως προς τις συγκεντρώσεις των ανιόντων SO_4^{2-} και Cl^- και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι ισοτοπικές αναλύσεις $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$, στο μόριο των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στο νερό, έλαβαν χώρα στο Isotope Bioscience Laboratory – ISOFYS, Ghent University, Gent, Belgium, με τη μέθοδο «bacteria denitrification method» (Casciotti et al., 2002).



Εικόνα 3.3 Χάρτης χωρικής κατανομής των 32 δειγμάτων νερού



Εικόνα 3.4 Ιοντικός Χρωματογράφος του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, τη στιγμή μέτρησης δείγματος νερού.



Εικόνα 3.5 Φασματοφωτόμετρο του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

3.3 Ποιοτικός Έλεγχος

Ο Ποιοτικός Έλεγχος των αναλύσεων για κάθε μέθοδο, επιτεύχθηκε με την παρασκευή πρότυπων δειγμάτων, με γνωστές συγκεντρώσεις, καθώς και τυφλών δειγμάτων, τα οποία υπέστησαν τις ίδιες μετρήσεις σε κάθε μέθοδο μαζί με τα προς ανάλυση δείγματα (Εικ. 3.6). Τα πρότυπα (QC) δείγματα, με τις γνωστές συγκεντρώσεις, εξετάζουν την εγκυρότητα της αναλυτικής μεθόδου, καθώς και την σωστή λειτουργία του αναλυτικού οργάνου και υπολογίζονται στην αρχή, στο τέλος, αλλά και στο ενδιάμεσο της αναλυτικής διαδικασίας σε κάθε μέθοδο. Τα τυφλά (blank) δείγματα παρασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο όπως προετοιμάζονται για την εκάστοτε αναλυτική μέθοδο τα υπό ανάλυση δείγματα, χωρίς όμως την προσθήκη ποσότητας από το υπό διερεύνηση δείγμα. Με τα τυφλά δείγματα πραγματοποιείται έλεγχος της παρασκευής και της σωστής προετοιμασίας των δειγμάτων, καθώς αν εμφανίσουν μηδενική συγκέντρωση της υπό διερεύνηση ουσίας κατά την αναλυτική μέθοδο, τότε η παρασκευή των δειγμάτων για ανάλυση είναι έγκυρη. Κατά τον Ποιοτικό Έλεγχο όλα τα πρότυπα και τα τυφλά δείγματα παρουσίασαν αποδεκτές τιμές συγκεντρώσεων και μηδενικών συγκεντρώσεων, αποδεικνύοντας την ορθότητα των αναλυτικών τεχνικών.

Τέλος, για τον έλεγχο της ορθότητας και της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων υπόγειου νερού, χρησιμοποιήθηκε το Σφάλμα Ισοζυγίου Ιόντων (Charge Balance Error), το οποίο ορίζεται ως το ισοζύγιο του αθροίσματος των θετικών και των αρνητικών ιόντων, που εκφράζεται από τη διαφορά τους ως ποσοστό επί τοις εκατό (%) του αθροίσματος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για υπόγεια νερά μέσης χημικής σύστασης, ενώ οι συγκεντρώσεις των κύριων κατιόντων (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) και ανιόντων (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) εκφράζονται



Εικόνα 3.6 Παρασκευή πρότυπων και τυφλών δειγμάτων και προετοιμασία δειγμάτων νερού για ανάλυση, σε ογκομετρικούς σωλήνες.

σε meq/L. Αποδεκτό σφάλμα ισοζυγίου είναι μέχρι και 5%. Όλα τα υποδιευρέυνηση δείγματα, εκτός από ένα (AT11), εμφάνισαν αποδεκτές τιμές με Charge balance error < 5%, συνεπώς τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων είναι αξιόπιστα. Ο Μέσος Όρος του Σφάλματος ισοζυγίου για το σύνολο των δειγμάτων (41) είναι 1,48%. Τα αποτελέσματα του Ποιοτικού Ελέγχου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 (Κεφάλαιο 4).

3.4 Στατιστική Επεξεργασία Αναλύσεων

Για την στατιστική ανάλυση των γεωχημικών δεδομένων των δειγμάτων υπόγειου νερού, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Minitab 17 Statistical Software. Στην στατιστική ανάλυση έλαβε χώρα η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis PCA), για το σύνολο των 41 δειγμάτων υπόγειου νερού. Οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων που αναλύθηκαν, μέσω της PCA, είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cr(VI) , NO_3^- . Για την πραγματοποίηση της PCA οι παράμετροι χρειάζεται να εμφανίζουν όσο το δυνατό κανονικές κατανομές συγκεντρώσεων. Για να εξασφαλιστεί αυτό, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της κανονικής κατανομής των παραμέτρων, βάσει των Shapiro–Wilk και Kolmogorov–Smirnov tests και έπειτα λογαρίθμηση των τιμών των συγκεντρώσεων των παραμέτρων, με βάση το 10 (\log_{10}), αφού οι τιμές δεν παρουσίασαν κανονικές κατανομές. Επίσης, δείγματα που παρουσίαζαν συγκέντρωση κάτω από το όριο ανίχνευσης, προκειμένου να υπολογιστούν στην στατιστική ανάλυση, η τιμή που ορίστηκε ως τιμή συγκέντρωσης, είναι το μισό του ορίου ανίχνευσης. Η PCA εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας Varimax rotation και το κριτήριο Kaiser, που ορίζει ότι οι παράγοντες με ιδιοτιμές μεγαλύτερες του 1 είναι σημαντικοί και λαμβάνονται υπόψη.

Από την Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) προέκυψαν οι Παράγοντες (Factors), βάσει των οποίων οι παράμετροι που συσχετίζονται μεταξύ τους ανήκουν στον ίδιο Παράγοντα. Επιπλέον, με τη βοήθεια του ίδιου λογισμικού (Minitab 17 Statistical Software) πραγματοποιήθηκε Ανάλυση Συστάδων (Cluster Analysis) όπου κατασκευάστηκαν δενδρογράμματα (Εικ. 5.2, Κεφάλαιο 5), στα οποία ομαδοποιούνται τα δείγματα του υπόγειου νερού, βάσει της μεταξύ τους σύνδεσης και προκύπτουν οι αντίστοιχες Συστάδες (clusters). Και εδώ οι παράμετροι των δειγμάτων είναι

λογαριθμημένοι με βάση το 10 και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Ward Linkage Euclidean Distance. Επίσης, κατασκευάστηκαν θηκογράμματα (boxplots), στα οποία απεικονίζεται ο συσχετισμός μεταξύ των συστάδων των δειγμάτων, με κάθε παράμετρο χωριστά, σε μη λογαριθμημένες τιμές (Εικ. 5.7).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4 Αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων

Πίνακας 4.1 Επαναληπτικές μετρήσεις με φασματοσκοπία απορρόφησης και σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτών από τον ιοντικό χρωματογράφο, για ορισμένα δείγματα νερού.

SO ₄ ²⁻ mg/L			Cl ⁻ mg/L		
Δείγματα	HACH	ΙΟΝΤΙΚΟΣ	Δείγματα	HACH	ΙΟΝΤΙΚΟΣ
AT_8	126,2	124,9	AT_5	49,2	41,6
AT_11	42,8	18,9	AT_8	231	187,1
AT_12	33,6	36,1	AT_13	31,2	29,6
AT_13	20,7	17	AT_19	46,9	39,6
AT_19	57,7	49,7	AT_29	57,7	50,1
AT_29	24,3	15,9	AT_30	338	253,2
AT_30	193,5	165,2	AT_32	95,7	84,3
AT_32	54,9	48,3	AT_38	278	205,7
AT_38	195,5	165,3			

Στον Πίνακα 4.1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των επαναληπτικών μετρήσεων, για ορισμένα δείγματα, των συγκεντρώσεων των θειικών ιόντων (SO₄²⁻) και του ανιόντος του χλωρίου (Cl⁻), ενώ στο Παράρτημα Ι αναγράφονται οι μετρήσεις, όπως προέκυψαν από την ιοντική χρωματογραφία, για το σύνολο των 41 δειγμάτων. Οι επαναληπτικές αυτές μετρήσεις έγιναν με σκοπό να γίνει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της ιοντικής χρωματογραφίας με τις αντίστοιχες μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής απορρόφησης. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1, τα δείγματα δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στις συγκεντρώσεις τους, μάλιστα οι τιμές από το φασματοσκόπιο (HACH) προέκυψαν αρκετά κοντά με αυτές από τον Ιοντικό Χρωματογράφο, γεγονός που οδηγεί στον συμπέρασμα, ότι οι μετρήσεις της ιοντικής χρωματογραφίας, τις οποίες και λαμβάνουμε υπόψιν, είναι αρκετά αξιόπιστες. Ωστόσο, όπως προκύπτει και από τον Ποιοτικό Έλεγχο (Πίνακας 4.2), φαίνεται ότι το δείγμα AT11, παρουσιάζει μια παραπάνω απόκλιση στις τιμές της συγκέντρωσής του. Αλλά και στα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας (Πίνακας 4.7), στο δείγμα AT11 δεν μπόρεσαν να μετρηθούν και να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα Ποιοτικού Ελέγχου για τα 41 δείγματα νερού

Charge Balance Error (CBE)					
AT 1	3,21	%	AT 21	0,90	%
AT 2	3,71	%	AT 22	1,55	%
AT 3	0,54	%	AT 23	-1,69	%
AT 4	2,84	%	AT 24	2,49	%
AT 5	1,65	%	AT 25	-2,45	%
AT 6	2,81	%	AT 26	3,65	%
AT 7	4,64	%	AT 27	-1,70	%
AT 8	-1,31	%	AT 28	0,15	%
AT 9	1,08	%	AT 29	3,58	%
AT 10	3,75	%	AT 30	-2,85	%
AT 11	8,25	%	AT 31	0,93	%
AT 12	2,69	%	AT 32	0,50	%
AT 13	2,53	%	AT 33	4,57	%
AT 14	2,27	%	AT 34	-2,20	%
AT 15	1,74	%	AT 35	2,23	%
AT 16	3,48	%	AT 36	1,18	%
AT 17	1,13	%	AT 37	0,16	%
AT 18	3,84	%	AT 38	-3,19	%
AT 19	2,92	%	AT 39	-3,21	%
AT 20	3,23	%	AT 40	0,82	%
AT 21	0,90	%	AT 41	0,39	%
M.O.	1,48				

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του Ποιοτικού Ελέγχου των χημικών αναλύσεων, για κάθε δείγμα. Βάσει θεωρίας και όπως αυτή αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 3, οι αναλύσεις όλων των δειγμάτων είναι αποδεκτές (CBE < 5 %), με εξαίρεση το δείγμα AT11 (CBE = 8,25 %).

Πίνακας 4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού των δειγμάτων. Στη στήλη Cluster αναγράφεται η Συστάδα στην οποία ανήκει κάθε δείγμα.. Οι παράμετροι μετρήθηκαν in situ, στο πεδίο δειγματοληψίας.

Δείγμα	Cluster	Βάθος γεώτρησης (m)	pH	Eh (mV)	DO (mg/L)	EC (uS/cm)	TDS (mg/L)
AT 1	1	30-40	7,09	122,7	6,62	1483	763
AT 2	1	60	7,15	135,7	6,91	1263	649,7
AT 3	3	60	7,21	155,2	6,75	924,5	473,8
AT 4	3	50	7,29	73,2	7,22	779,1	400,6
AT 5	3	30-40	7,09	53,3	7,57	980,2	504,1
AT 6	3	65	7,28	161,9	5,97	867,6	444,4
AT 7	3	60-70	7,43	144,2	6,67	753,6	388
AT 8	1	20-30	7,41	112,6	2,97	1510	773
AT 9	2	50	7,28	16,4	4,08	1789	919
AT 10	3	45	7,54	103,5	4,29	709	364,8
AT 11	3	45	7,01	186,8	6,31	905,9	465,3
AT 12	1	70	7,14	111,7	5,04	1136	588,8
AT 13	3		7,69	290,6	7,64	630,3	326,6
AT 14	1	60	7,62	89,3	7,33	1104	568,4
AT 15	2	24	7,54	174,7	8,06	1697	830,3
AT 16	3	65	7,13	106,6	7,84	808,3	416,3
AT 17	3	50	7,37	136,9	7,14	859	441,5
AT 18	1	70	7,16	60,6	4,33	1301	667,7
AT 19	1	80	7,58	156,1	7,64	928,9	443,4
AT 20	1	100	7,33	130,5	6,88	1355	571,6
AT 21	3	110	7,33	121,9	5,91	1022	478,9
AT 22	1	80	7,16	106,4	5,59	1195	568,1
AT 23	1	50	7,23	69,4	6,21	1410	671,4
AT 24	3	40	7,31	63,5	6,79	880,5	420,6
AT 25	2	120	7	89,1	2,12	1676	786,8
AT 26	3	200	7,25	-333,1	6,83	665,5	318,6
AT 27	2	75	7,17	89	1,47	1644	787,4
AT 28	1	30	7,34	243,1	4,27	1280	611
AT 29	3	220	7,48	59,1	6,44	1052	497,3
AT 30	2	50	7,26	-57,4	2,24	2106	1003
AT 31	2	200	7,47	58,6	6,16	1213	612,6
AT 32	1	55	7,23	67,7	5,37	1182	542,1
AT 33	3	50	7,16	73,5	5,59	967,4	458,7
AT 34	2	180	7,48	-134	5,33	1153	549
AT 35	3	40	7,32	59,4	6,13	1029	462,1
AT 36	3	64	7,25	129,6	6,71	706,9	338
AT 37	2	170	7,25	84,1	2,61	1382	664,1
AT 38	2	50	7,51	96,6	5,4	1890	898,4
AT 39	1	50	7,34	19,6	5,47	1894	909,4
AT 40	2	60	7,25	20,1	6,09	1145	541,5
AT 41	2	100	7,4	-63,2	2,98	1410	665,8

Στον Πίνακα 4.3, αναγράφονται οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού, για το σύνολο των 41 υδατικών δειγμάτων. Επίσης, αναγράφονται οι ημερομηνίες δειγματοληψίας, κάθε δείγματος, καθώς και το βάθος κάθε γεώτρησης, σύμφωνα με τις πληροφορίες των ιδιοκτητών των γεωτρήσεων. Επιπλέον, στη στήλη “Cluster”, αναγράφεται η Συστάδα (C1, C2, C3), στην οποία ανήκει κάθε δείγμα, σύμφωνα με την Ανάλυση Συστάδων, που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο της Στατιστικής Επεξεργασίας (3.4). Στον Πίνακα 4.3, παρατηρούμε επίσης ότι οι γεωτρήσεις μεγάλου βάθους, με χαρακτηριστικές αυτές των δειγμάτων AT26, AT34, AT37 και AT41, παρουσιάζουν ταυτόχρονα ανοξικές συνθήκες νερού, καθώς οι τιμές Eh και DO είναι αρκετά χαμηλές. Τέλος, οι τιμές pH, για το σύνολο των δειγμάτων, αποδεικνύουν τις ουδέτερες προς αναγωγικές συνθήκες του νερού, του παρόντος υδροφόρου συστήματος.

Οι περαιτέρω χημικές αναλύσεις του νερού των δειγμάτων, για τις παραμέτρους των κύριων ανιόντων (SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-), κύριων κατιόντων (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) και των ιχνοστοιχείων (Sr, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn), παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.

Πίνακας 4.4 Αναλυτικά Αποτελέσματα του χρωμίου (εξασθενές [Cr(VI)] και ολικό) και των θρεπτικών: αζωτούχων ενώσεων (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) και φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}).

Δείγμα	Cluster	Βάθος γεώτρησης (m)	Cr(VI) (μg/L)	Cr (μg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (μg/L)	NH_4^+ (μg/L)	PO_4^{3-} (μg/L)
AT 1	1	30-40	48,1	48,05	192,0	131,9	<3	91
AT 2	1	60	26,0	25,06	147,0	19,2	9,6	118
AT 3	3	60	33,5	32,82	71,3	6,9	11,1	62
AT 4	3	50	3,33	0,91	31,3	4,2	<3	37
AT 5	3	30-40	3,62	3,38	71,9	2,5	<3	39
AT 6	3	65	11,2	10,91	41,2	4,5	<3	105
AT 7	3	60-70	24,0	24,05	36,2	1,8	3,8	113
AT 8	1	20-30	43,9	45,70	91,1	28,6	<3	108
AT 9	2	50	10,2	12,92	199,5	29,6	53,8	51
AT 10	3	45	33,2	32,96	37,0	1,8	44,4	139
AT 11	3	45	4,57	5,07	39,3	2,3	9,8	22
AT 12	1	70	16,5	13,05	83,3	1,2	14,7	108
AT 13	3		9,90	3,98	23,3	3,8	54,7	62
AT 14	1	60	43,1	43,76	97,7	4,4	3,3	87
AT 15	2	24	18,7	23,66	101,4	2,9	4,0	122
AT 16	3	65	<0.5	2,59	21,2	0,8	299	37
AT 17	3	50	30,7	30,75	65,9	24,3	<3	64
AT 18	1	70	24,5	42,54	154,2	7,0	44,2	82
AT 19	1	80	34,6	35,08	78,8	1,0	1,8	77
AT 20	1	100	38,6	41,80	119,7	2,4	5,1	80
AT 21	3	110	31,6	32,30	95,7	5,6	3,7	107
AT 22	1	80	15,4	14,74	94,7	2,0	<3	131
AT 23	1	50	20,0	19,84	183,7	7,3	10,0	38
AT 24	3	40	30,3	29,91	62,7	0,9	3,0	61
AT 25	2	120	20,3	15,06	192,9	1,8	<3	31
AT 26	3	200	1,3	0,38	1,6	0,3	5,0	24
AT 27	2	75	<0.5	0,87	66,4	206,3	17,9	42
AT 28	1	30	76,1	79,03	82,1	1,5	<3	101
AT 29	3	220	2,0	5,08	34,4	2,9	<3	14
AT 30	2	50	2,2	<DL	102,8	464,3	198,9	26
AT 31	2	200	<0.5	<DL	3,3	2,4	4,4	33
AT 32	1	55	34,38	34,85	59,6	0,9	<3	83
AT 33	3	50	43,05	43,32	53,6	2,2	<3	73
AT 34	2	180	<0.5	<DL	<0.5	0,6	416,9	33
AT 35	3	40	34,19	34,53	65,1	2,1	<3	69
AT 36	3	64	0,95	0,63	4,0	0,9	<3	31
AT 37	2	170	4,57	5,21	31,5	11,3	3,1	42
AT 38	2	50	1,52	1,49	80,6	48,1	32,0	143
AT 39	1	50	7,19	7,95	337,2	7,1	<3	27
AT 40	2	60	2,48	3,26	62,5	4,7	<3	37
AT 41	2	100	<0.5	<DL	5,4	29,3	82,7	49
Όρια πόσιμου νερού (Οδηγία 2020/2184)			50 μg/L (25 μg/L από 12/1/2036)		50 mg/L	0,5 mg/L		

Στον Πίνακα 4.4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, για το σύνολο των 41 δειγμάτων νερού, που αφορούν τις παραμέτρους εξασθενές [Cr(VI)] και ολικό χρώμιο, νιτρικά (NO_3^-), νιτρώδη (NO_2^-) ιόντα, αμμώνιο (NH_4^+) και φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-}). Επιπλέον, αναγράφονται τα όρια, που θεσπίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό με την νέα Οδηγία 2020/2184 σύμφωνα με την οποία, ήδη η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό πρόκειται να ελαττωθεί περαιτέρω, από τις 12/1/2036 και έπειτα.

Τα 41 δείγματα νερού, στο σύνολό τους, δεν ξεπερνούν την τιμή των $50 \mu\text{g L}^{-1}$, για το χρώμιο στο πόσιμο νερό, με εξαίρεση το δείγμα AT28, στο οποίο μετρήθηκε συγκέντρωση Cr(VI): $79 \mu\text{g L}^{-1}$. Ωστόσο, ορισμένα δείγματα (AT1, AT3, AT8, AT10, AT17, AT19, AT21, AT24, AT32 και AT33), εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές χρωμίου, ενώ τα περισσότερα από τα δείγματα εμφανίζουν αξιοσημείωτες τιμές χρωμίου, με ελάχιστα από αυτά να παρουσιάζουν τιμές κοντά στο όριο ανίχνευσης των $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Επίσης, στον Πίνακα 4.4, αναγράφονται αναλυτικά, για το σύνολο των δειγμάτων, οι τιμές των νιτρικών ιόντων, συνεπώς και τα δείγματα στα οποία παρατηρείται η υπέρβαση του ορίου για το πόσιμο νερό (Οδηγία 2020/2184). Τα δείγματα αυτά, που εμφανίζουν συγκεντρώσεις NO_3^- μεγαλύτερες από την τιμή των 50mg L^{-1} είναι τα AT1, AT2, AT3, AT5, AT8, AT9, AT12, AT14, AT15, AT17, AT18, AT19, AT20, AT21, AT22, AT23, AT24, AT25, AT27, AT28, AT30, AT32, AT33, AT35, AT38, AT39, AT40, τα οποία αποτελούν την πλειονότητα των δειγμάτων (~66%), ενώ συγκεκριμένα αυτά με τις μέγιστες συγκεντρώσεις νιτρικών, έχουν συλλεχθεί, κυρίως, από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής της Αταλάντης, η οποία αποτελεί και την κατά βάση αγροτική έκταση της περιοχής μελέτης.

Αντίστοιχα, το όριο για τα νιτρώδη (NO_2^-), στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την ίδια Οδηγία (2020/2184), είναι τα $0,50 \text{mg L}^{-1}$ ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) και όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4, κανένα από τα δείγματα νερού δεν το ξεπερνάει, με εξαίρεση ορισμένα δείγματα (AT1, AT27, AT30), που εμφανίζουν υψηλές τιμές συγκεντρώσεων NO_2^- .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

5 Συζήτηση

5.1 Υδρογεωχημικός Χαρακτηρισμός

5.1.1 Περιγραφικά Στατιστικά:

Πίνακας 5.1 Περιγραφικά Στατιστικά των παραμέτρων ενδιαφέροντος και σύγκριση των τιμών με τα όρια που θεσπίζει η Οδηγία 2020/2184 της ΕΕ για το πόσιμο νερό.

Variable	meas. unit	Mean	St. Dev.	Minimum	Q1	Median	Q3	Maximum	EU limits (2020/2184)
NO ₃ ⁻	mg/L	83,1	67,1	1,6	36,4	68,8	100,5	337	50 (mg/L)
NO ₂ ⁻	µg/L	26,4	79,6	0,3	1,8	2,9	9,3	464,3	0,50 (mg/L) = 500 µg/L
Cr(VI)	µg/L	21,8	17,5	1	4,6	20,1	34	76	50 (µg/L)
EC	uS/cm	1188	372	630	893	1145	1412	2106	2500 (µS/cm)
TDS	mg/L	583	181	319	443	549	671	1003	
HCO ₃ ⁻	mg/L	430	87	305	372	403	484	754	
PO ₄ ³⁻	µg/L	68	37	14	37	62	103	143	
Cl ⁻	mg/L	79	58	22	35	64	102	253	250 (mg/L)
SO ₄ ²⁻	mg/L	65	55	4	27	48	99	270	250 (mg/L)
Ca ⁺	mg/L	77	19	48	62	74	84	127	
K ⁺	mg/L	2	2	0,3	1	1	2	10	12 (mg/L)
Mg ⁺	mg/L	78	32	34	57	69	98	166	
Na ⁺	mg/L	42	28	18	23	27	58	118	200 (mg/L)

Στον Πίνακα 5.1, αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και των TDS, καθώς και των χημικών στοιχείων και ιόντων ενδιαφέροντος, που έχουν προκύψει από τις χημικές αναλύσεις. Η πλειοψηφία των παραμέτρων, εμφανίζουν διακύμανση τιμών εντός των ορίων για το πόσιμο νερό (Οδηγία 2020/2184). Ωστόσο, οι μέγιστες τιμές των νιτρικών ιόντων, του Cr(VI), των θεικών ιόντων και ελαφρώς των ανιόντων χλωρίου, ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια, για το πόσιμο νερό, που ορίζονται από τον WHO (World Health Organization, 2004) και τη νέα οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2020/2184). Αρκετά, υψηλή μέγιστη τιμή, χωρίς όμως να ξεπερνάει το επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό, βάσει της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2020/2184, εμφανίζει και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC). Οι παραπάνω τιμές συγκεντρώσεων των παραμέτρων, που ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό, σχετίζονται με τις πηγές εμπλουτισμού του υδροφόρου ορίζοντα σε αυτές τις ενώσεις, δηλαδή σε νιτρικά ιόντα, εξασθενές χρώμιο, ανιόντα χλωρίου και θειικά ιόντα.

5.1.2 Παραγοντική Ανάλυση - PCA

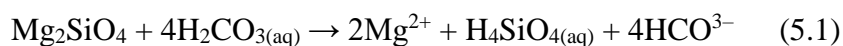
Η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA), πραγματοποιήθηκε για το σύνολο των 41 δειγμάτων, για τις εξής παραμέτρους: EC, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cr(VI) , NO_3^- . Οι συγκεκριμένοι παράμετροι επιλέχθηκαν, καθώς είναι οι κύριοι παράμετροι που αποτελούν τα βασικά υδρογεωχημικά χαρακτηριστικά του υπόγειου νερού και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση καθορίζει τις πηγές ρύπανσης του υπόγειου νερού. Επιπλέον, ο γεωχημικός έλεγχος των υπολοίπων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, δεν εμφάνισε κάποια ένδειξη εμπλουτισμό σε κάποιο από τα υπό διερεύνηση στοιχεία - ιχνοστοιχεία, με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται να συμπεριληφθούν στην παραγοντική ανάλυση κύριων συνιστωσών.

Από την PCA προκύπτουν τρεις Παράγοντες (Factors), βάσει των οποίων οι παράμετροι που σχετίζονται μεταξύ τους ανήκουν στον ίδιο παράγοντα (Πίνακας 5.2). Οι παράγοντες αυτοί είναι που βοηθούν, σε συνδυασμό με τις ισοτοπικές αναλύσεις, στον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης του υπόγειου νερού και γενικότερα χαρακτηρίζουν τη γεωχημική σύνθεση του υπόγειου νερού.

Ο 1^{ος} παράγοντας (Factor 1), εκφράζεται με το μεγαλύτερο ποσοστό (45,9 %) και είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την γεωχημική σύνθεση του υπόγειου νερού (Εικ. 5.1). Στον 1^ο παράγοντα ανήκουν οι παράμετροι: EC, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ . Οι παραπάνω παράμετροι και συγκεκριμένα οι EC, SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , υποδηλώνουν την αλληλεπίδραση της θάλασσας με τον υδροφόρο ορίζοντα. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των συγκεντρώσεων των παραπάνω παραμέτρων, δείχνουν ότι η αλληλεπίδραση θάλασσας – υδροφόρου ορίζοντα, δεν είναι τόσο έντονη, όπως στην περίπτωση του φαινομένου της υφαλμύρινσης ενός υδροφόρου, όπου ιδιαίτερα οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, θα ήταν τόσο υψηλές, που θα υποδείκνυαν την παρουσία θαλασσινού νερού εντός του υδροφόρου. Εδώ φαίνεται ότι η θάλασσα επηρεάζει τον υδροφόρο ορίζοντα σε επίπεδο «θαλάσσιων σταγονιδίων» (“sea spray” ή/και “marine aerosols”), δηλαδή των σταγονιδίων της θάλασσας, που λόγω του κύκλου του νερού, πέφτουν με τη βροχή ή μεταφέρονται με τον αέρα και απορροφούνται από το έδαφος, καταλήγοντας στο σύστημα των υπόγειων νερών.

Τέλος, η παρουσία στον ίδιο παράγοντα (Factor 1) των HCO_3^- και του Mg^{2+} , φαίνεται να σχετίζεται με την εμφάνιση σερπεντινιτών στην περιοχή μελέτης, καθώς τα πετρώματα αυτά, περιέχουν κυρίως ορυκτά πλούσια σε Mg, όπως σερπεντίνη

$[(\text{Mg,Fe,Ni,Al,Zn,Mn})_{2-3}(\text{Si,Al,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ και ολιβίνη $[(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$ (Voutsis, 2011), τα οποία όντας ευαίσθητα στη χημική αποσάθρωση, απελευθερώνουν ιόντα HCO_3^- και Mg^{2+} (Lelli et al., 2014; Margiotta et al., 2012), μέσω της αντίδρασης αποσάθρωσης του φορστερίτη (ακραίου μέλους του ολιβίνη) (5.1) (από Voutsis et. al, 2015), καταλήγοντας στο υπόγειο νερό:



Ο 2^{ος} παράγοντας (Factor 2), επίσης σημαντικός, εκφράζεται με ενδιάμεσο ποσοστό (23,9%). Σε αυτόν τον παράγοντα ανήκουν οι παράμετροι: NO_3^- , Cr(VI) , PO_4^{3-} (Εικ. 5.1). Η παρουσία των νιτρικών ιόντων στον ίδιο παράγοντα με τα φωσφορικά ιόντα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια σύνδεση μεταξύ τους και δε θα μπορούσε να είναι άλλη από τα ανόργανα λιπάσματα και συγκεκριμένα τα αζωτούχα λιπάσματα και σε μικρότερο ποσοστό τα φωσφορικά, εφόσον δε οι μέγιστες τιμές των συγκεκριμένων ιόντων απαντώνται στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, όπου η χρήση λιπασμάτων είναι εντατική. Η παράμετρος του Cr(VI) , που σε ορισμένα δείγματα εμφανίζεται με αξιοσημείωτες τιμές συγκεντρώσεων, σύμφωνα με τη μελέτη των Vogel, et al., 2020, σχετίζεται με τα ανόργανα λιπάσματα και συγκεκριμένα με τα φωσφορικά λιπάσματα. Πιο συγκεκριμένα, τα νέα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν τοξικούς ρύπους, όπως χρώμιο στην εξασθενή του μορφή [Cr(VI)] (Vogel et al., 2020). Αντίστοιχες επιστημονικές μελέτες, όπως αυτή των Krüger et al. 2017, αποκαλύπτουν ότι διάφορα είδη κοινών και νέων ανόργανων λιπασμάτων, μπορεί να περιέχουν Cr(VI) . Να σημειωθεί, ωστόσο, ότι ο σωστός προσδιορισμός του Cr(VI) , στα λιπάσματα, μπορεί να παρεμποδιστεί από διεργασίες οξειδοαναγωγής, οδηγώντας σε ψευδή αποτελέσματα (Vogel et al., 2020). Παρόλα αυτά, η προέλευση του χρωμίου στο υπόγειο νερό φαίνεται να είναι και γεωγενής, εξαιτίας της παρουσίας υπερβασικών πετρωμάτων στα γύρω πετρώματα της περιοχής μελέτης, όπου λόγω των διαδικασιών διάβρωσης και αποσάθρωσης των πετρωμάτων, το χρώμιο που περιέχουν, στην τρισθενή του μορφή, καταλήγει στο σύστημα υπόγειων νερών, της λεκάνης απορροής της περιοχής μελέτης, και λόγω αστάθειας μεταπίπτει στην επικίνδυνη, για την υγεία, μορφή του εξασθενές χρωμίου [Cr(VI)].

Ο 3^{ος} παράγοντας (Factor 3), εκφράζεται με το μικρότερο ποσοστό (14,7 %), άρα είναι ο παράγοντας που επηρεάζει στο ελάχιστο τη γεωχημική σύνθεση του υπόγειου νερού. Σε αυτόν τον παράγοντα ανήκουν οι παράμετροι: Ca και K , οι οποίες

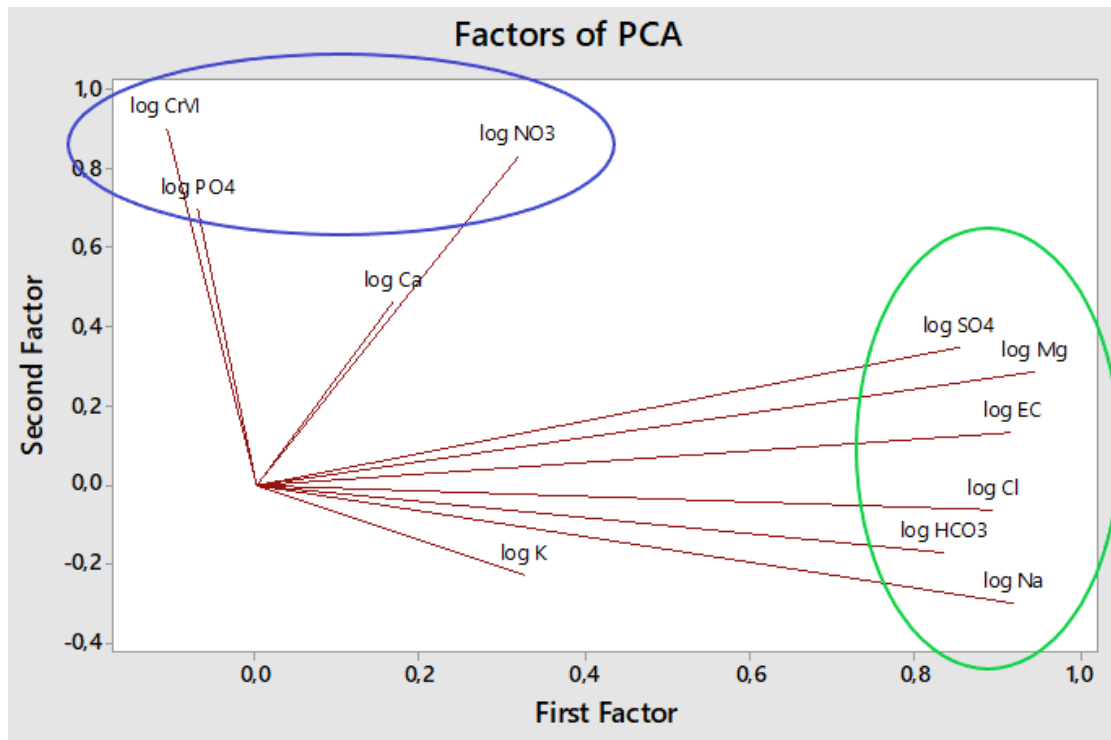
προκύπτουν από την επιστροφή του αρδευτικού νερού στον υδροφόρο ορίζοντα. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις τους, δεν ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια του πόσιμου νερού, βάσει της Οδηγίας 2020/2184, ούτε εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές.

Πίνακας 5.2 Κατάταξη των Παραμέτρων στους τρεις Παράγοντες (Factors)

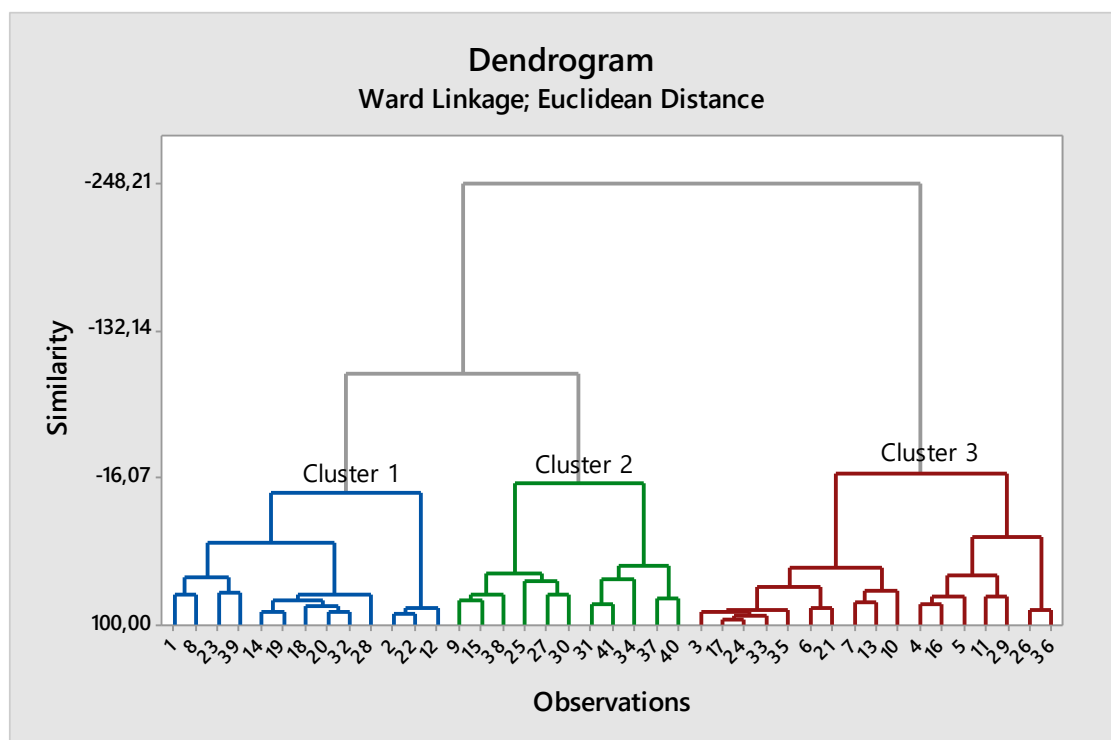
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Communality
EC	0,916	0,133	0,303	0,949
NO ₃ ⁻	0,319	0,834	0,137	0,815
Cr(VI)	-0,108	0,903	-0,162	0,853
HCO ₃ ⁻	0,834	-0,170	0,133	0,742
PO ₄ ³⁻	-0,069	0,700	0,081	0,501
Cl ⁻	0,894	-0,062	0,341	0,919
SO ₄ ²⁻	0,853	0,349	0,158	0,874
Ca	0,167	0,464	0,776	0,845
K	0,325	-0,228	0,838	0,859
Mg	0,945	0,286	0,024	0,976
Na	0,919	-0,300	0,126	0,951
Variance	5,05	2,61	1,62	9,28
% Var	0,46	0,24	0,15	0,84

5.1.3 Cluster Analysis - HCA (Ανάλυση Συστάδων)

Με την Ανάλυση Συστάδων προκύπτει η ομαδοποίηση των 41 δειγμάτων του υπόγειου νερού, βάσει της μεταξύ τους σύνδεσης. Τα δείγματα εκείνα που παρουσιάζουν υδρογεωχημικές ομοιότητες, βάσει των υπό μελέτη παραμέτρων (EC, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Cr(VI), NO₃⁻), ανήκουν στην ίδια συστάδα (cluster). Από την στατιστική επεξεργασία προκύπτουν τρεις συστάδες (Clusters). Στην 1^η Συστάδα (Cluster 1), ανήκουν τα δείγματα: AT1, AT2, AT8, AT12, AT14, AT18, AT20, AT22, AT23, AT28, AT32, AT39. Στην 2^η Συστάδα (Cluster 2), ανήκουν τα δείγματα AT9, AT15, AT25, AT27, AT30, AT31, AT34, AT37, AT38, AT40, AT41. Τέλος, στην 3^η Συστάδα (Cluster 3), ανήκουν τα περισσότερα δείγματα: AT3, AT4, AT5, AT6, AT7, AT10, AT11, AT13, AT16, AT17, AT19, AT21, AT24, AT26, AT29, AT33, AT35, AT36. Οι τρεις Συστάδες παρουσιάζονται στο δενδρόγραμμα της Εικόνας 5.2.



Εικόνα 5.1 Σχηματοποιημένα τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA), με τους δύο πρώτους, και κύριους, παράγοντες, που εξηγούν το 45,9% (πράσινο χρώμα) και το 23,7% (μπλε χρώμα), αντίστοιχα της συνολικής διακύμανσης που περιέχεται στις αρχικές μεταβλητές.



Εικόνα 5.2 Δενδρόγραμμα των τριών Συστάδων (Clusters) και των δειγμάτων που ανήκουν στην κάθε μία.

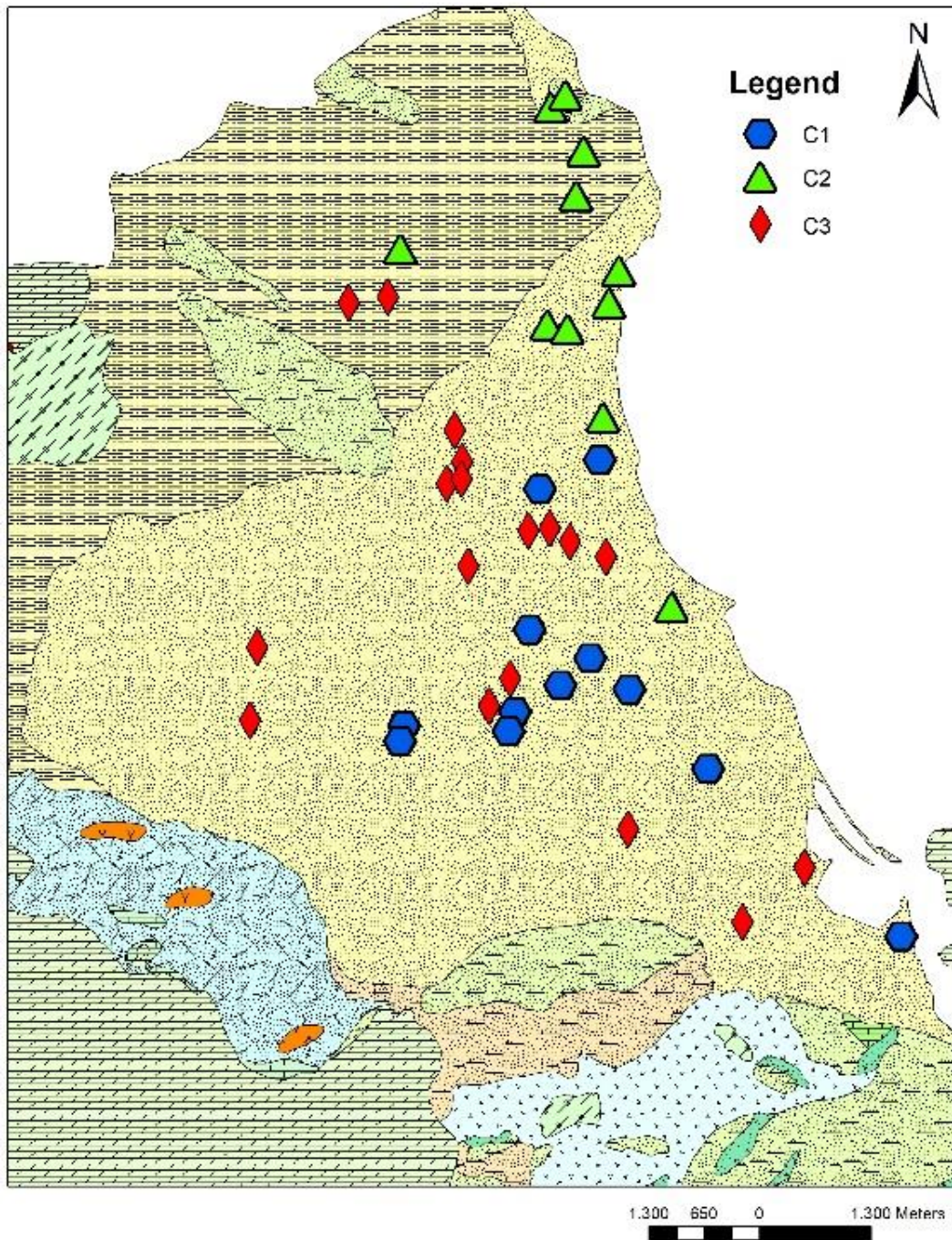
Τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Συστάδων έδειξαν ότι στην 2^η Συστάδα (C2), περιλαμβάνονται τα δείγματα με τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) (διάμεσος 1644 $\mu\text{S}/\text{cm}$) και τις αντίστοιχες μέσες τιμές συγκεντρώσεων σε Na^+ (διάμεσος 78.9 mg L^{-1}), Mg^{2+} (διάμεσος 102 mg L^{-1}), HCO_3^- (διάμεσος 537 mg L^{-1}), Cl^- (διάμεσος 131 mg L^{-1}), και SO_4^{2-} (διάμεσος 102 mg L^{-1}), οι οποίες δείχνουν σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με τις άλλες δύο Συστάδες (C1 & C3). Τα δείγματα που ανήκουν στην 1^η Συστάδα (C1), επιδεικνύουν ενδιάμεσες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), σε σχέση με τις δύο άλλες Συστάδες, με μέση τιμή τα 1280 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η 1^η Συστάδα (C1), περιέχει, επίσης, τα δείγματα με τις αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων NO_3^- και Cr(VI) (μέσες τιμές: 97.7 mg L^{-1} και 34.4 $\mu\text{g L}^{-1}$, αντίστοιχα), τιμές που διαφοροποιούνται σημαντικά με τις αντίστοιχες των συστάδων C2 (μέσες τιμές: 66.4 mg L^{-1} και 4.57 $\mu\text{g L}^{-1}$, αντίστοιχα) και C3 (μέσες τιμές: 39.3 mg L^{-1} και 17.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, αντίστοιχα).

Από τον χάρτη κατανομής των τριών συστάδων (C1, C2, C3) (Εικ. 5.3), στην περιοχή μελέτης, παρατηρείται ταύτιση των δειγμάτων με τις υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), με αυτά που ανήκουν στις Συστάδες προς τα παραλιακά σημεία. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα της 1^{ης} Συστάδας (C1: μπλε χρώμα), έχουν συλλεχθεί από το κεντρικό και παραλιακό μέρος της λεκάνης απορροής και είναι και τα δείγματα που εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αντίστοιχα, τα δείγματα της 2^{ης} Συστάδας (C2: πράσινο χρώμα), που έχουν συλλεχθεί κυρίως από τον οικιστικό ιστό των Λιβανατών, βόρεια της περιοχής μελέτης, αλλά και από σημεία πιο κοντά στη θάλασσα, εμφανίζουν, κατά μέσο όρο, τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σχέση με τις άλλες δύο Συστάδες. Τέλος, τα δείγματα που ανήκουν στην 3^η Συστάδα (C3: κόκκινο χρώμα), έχουν συλλεχθεί, κατά κύριο λόγο, από τα κεντρικά και πιο απομακρυσμένα από τη θάλασσα σημεία της λεκάνης απορροής και εμφανίζουν, κατά μέσο όρο, τις χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σχέση με τις άλλες δύο Συστάδες.

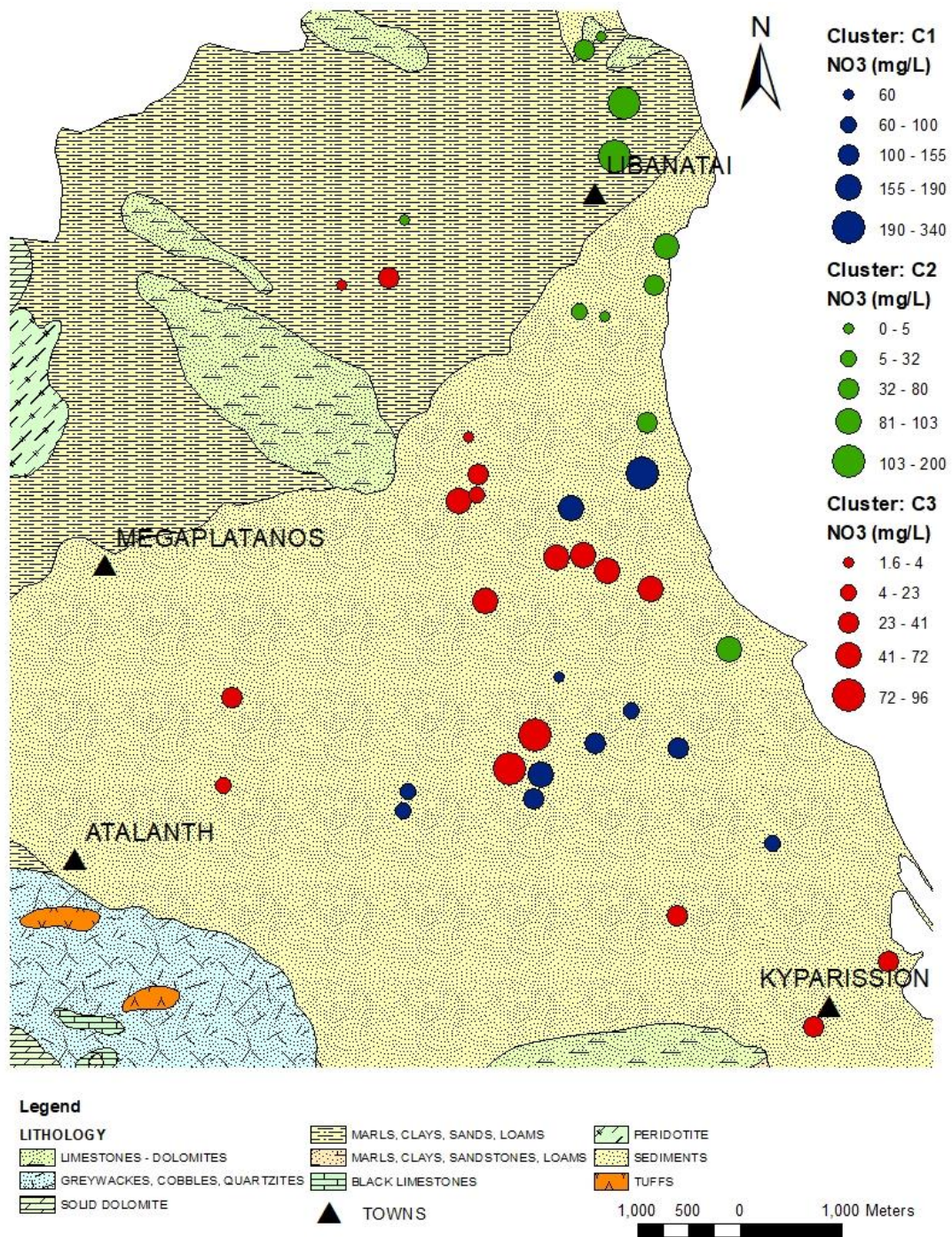
Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)], ανήκουν στον ίδιο Παράγοντα και συνδέονται με το κεντρικό τμήμα της λεκάνης της περιοχής μελέτης, στο οποίο παρατηρείται έντονη χρήση αμμωνιακών λιπασμάτων (Εικ. 5.4, Εικ. 5.5), ενώ η παρουσία του χρωμίου φαίνεται να είναι γεωγενούς προέλευσης. Οι μέγιστες τιμές νιτρικών ιόντων, εντοπίζονται στα δείγματα νερού, που συλλέχθηκαν από το

κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, καθώς και στα δείγματα από τον οικισμό των Λιβανατών. Το ίδιο παρατηρείται και για τις τιμές των PO_4^{3-} , τα οποία ανήκουν στον ίδιο Παράγοντα (Factor 2) με τα νιτρικά και όπου οι μέγιστες τιμές εντοπίζονται στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, πιστοποιώντας τη σύνδεση των PO_4^{3-} με τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων. Οι μέγιστες τιμές Cr(VI) , εντοπίζονται, αρκετά κοντά, στα δείγματα νερού που εμφανίζουν και τις μέγιστες τιμές νιτρικών, δηλαδή κεντρικά της λεκάνης απορροής και στους Λιβανάτες

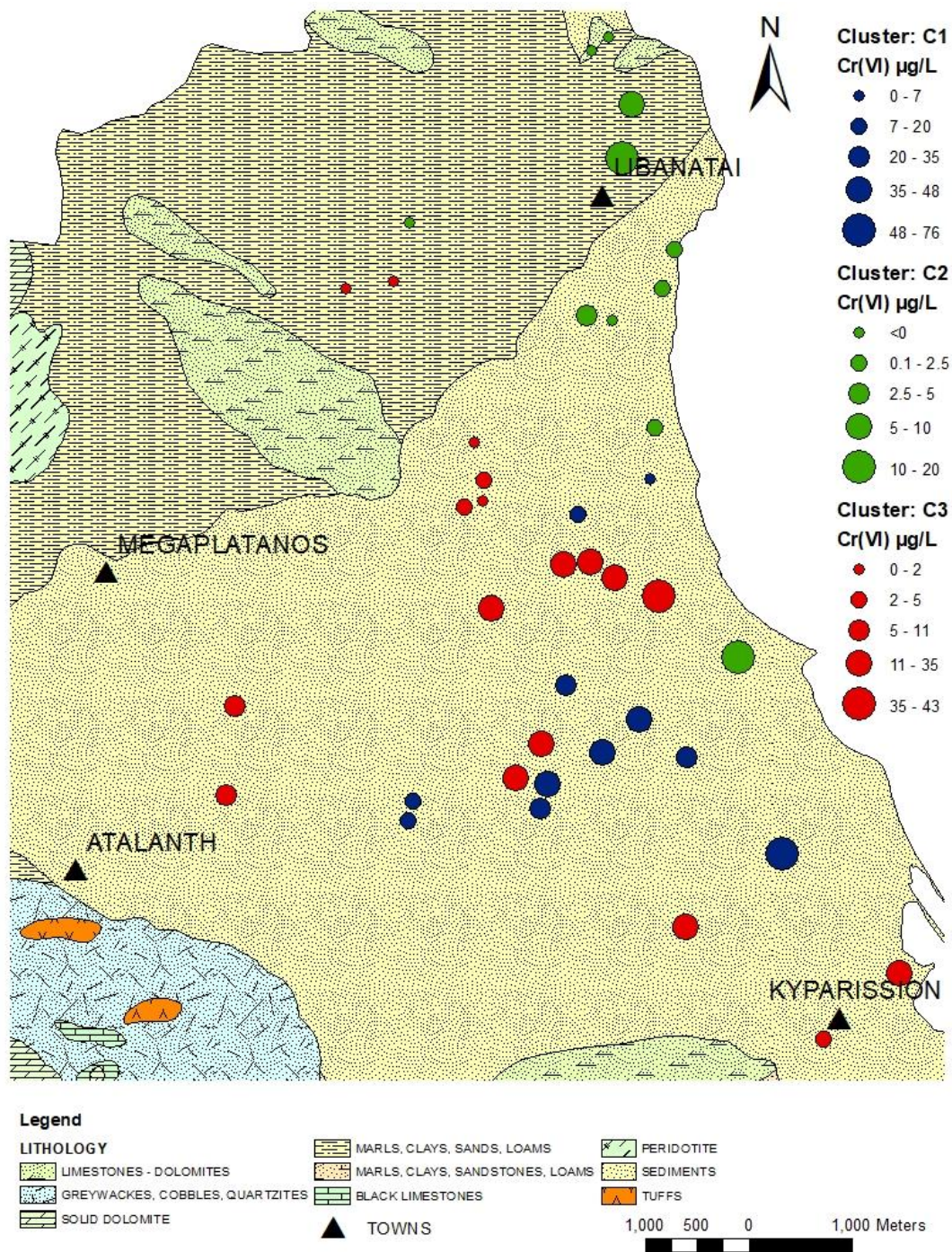
Οι μέγιστες τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), απαντώνται σε δείγματα νερού, που συλλέχθηκαν κοντά στην ακτογραμμή της περιοχής μελέτης (Εικ. 5.6), ιδιαίτερα στο βόρειο τμήμα, προς τον οικισμό Λιβανάτες. Το ίδιο παρατηρείται και για τις υπόλοιπες παραμέτρους (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), που ανήκουν στον ίδιο Παράγοντα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Factor 1). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των παραπάνω παραμέτρων, απαντώνται, κυρίως, στο βόρειο και παραλιακό τμήμα της περιοχής μελέτης, πλησίον του οικισμού Λιβανάτες. Στο Παράρτημα II, παρουσιάζονται οι χάρτες κατανομής για τις παραμέτρους Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .



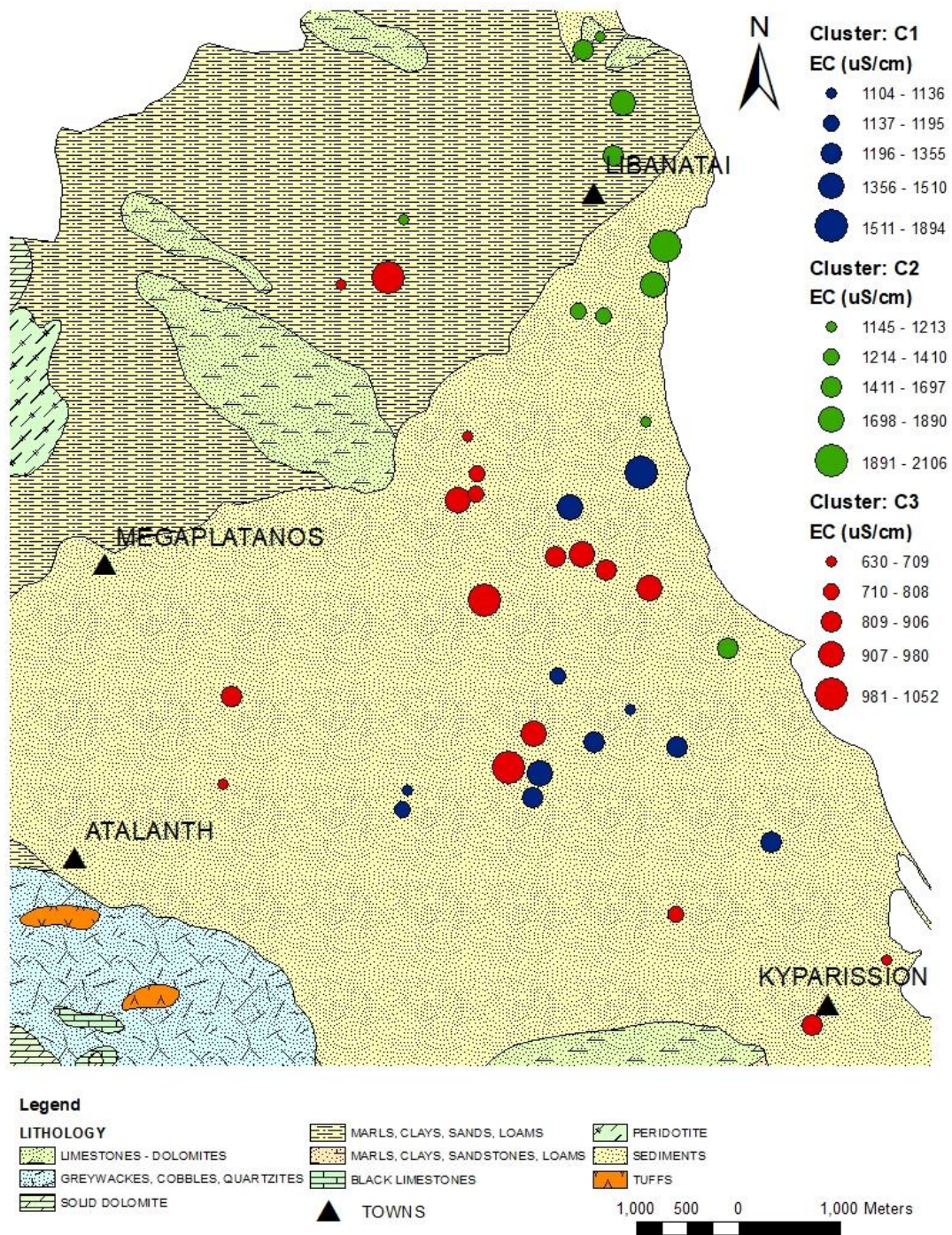
Εικόνα 5.3 Χάρτης κατανομής των τριών Συστάδων (Clusters) στο ευρύτερο πεδίο της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 5.4 Χάρτης κατανομής των τιμών των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3).



Εικόνα 5.5 Χάρτης κατανομής των τιμών εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3).



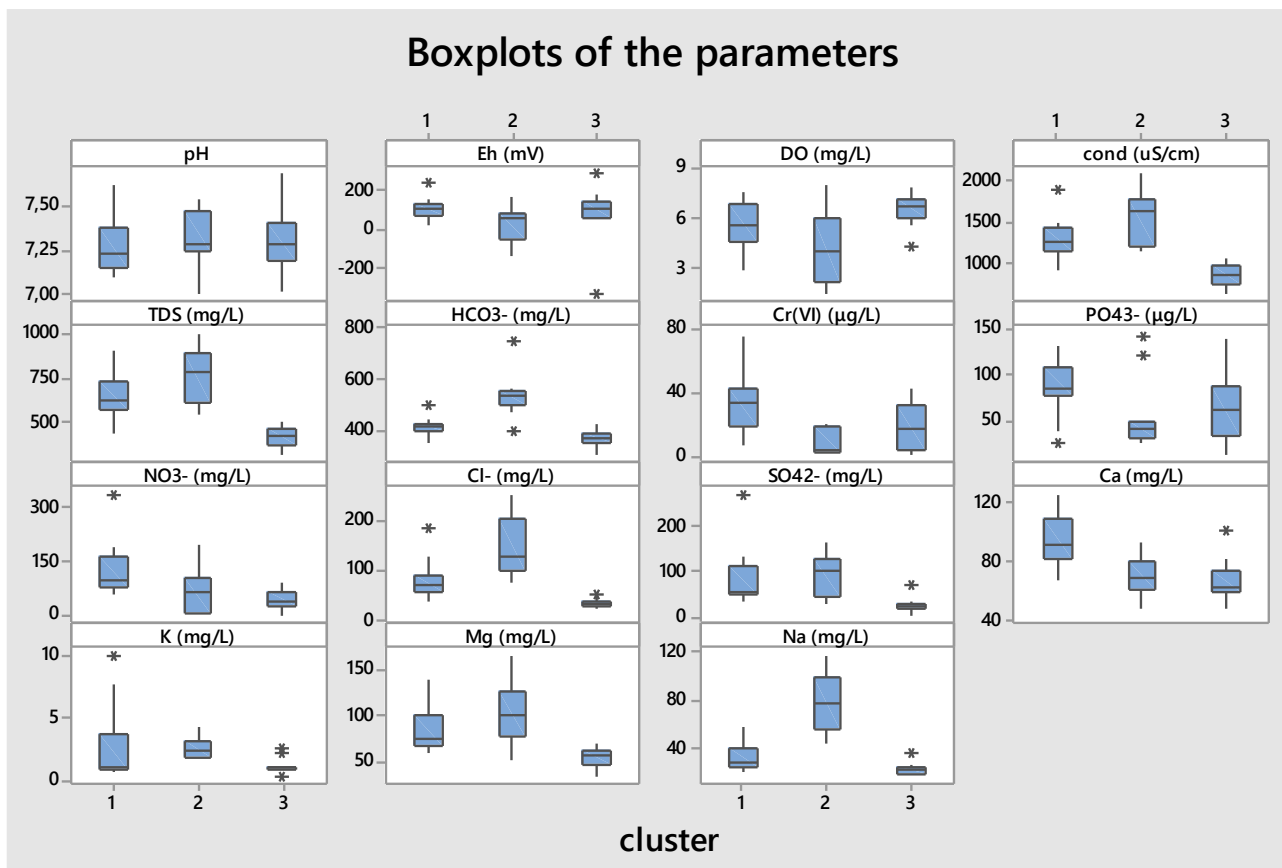
Εικόνα 5.6 Χάρτης κατανομής των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC), βάσει του διαχωρισμού των δειγμάτων σε Συστάδες (C1, C2, C3).

5.1.4 Θηκογράμματα (Boxplots)

Από τα θηκογράμματα των φυσικοχημικών παραμέτρων, για το νερό, pH, DO και Eh (Εικ. 5.7), φαίνεται ότι τα περισσότερα από τα υδατικά δείγματα είναι κυρίως υπό οξειδωτικές συνθήκες και ελαφρώς υπό αλκαλικές συνθήκες. Επίσης, τα δείγματα που ανήκουν στην 2^η Συστάδα (cluster 2), παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) και διαλυμένου οξυγόνου (DO), γεγονός που σχετίζεται με ανοξικές συνθήκες υπόγειου νερού και σε συνδυασμό με την ισοτοπική ανάλυση των δειγμάτων, που παρουσιάζεται παρακάτω, στα συγκεκριμένα δείγματα υπόγειου νερού της 2^{ης} Συστάδας, φαίνεται να πραγματοποιείται η διεργασία της απονιτροποίησης. Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (electrical conductivity), όπως αναφέρεται και παραπάνω, παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων στα δείγματα της 2^{ης} Συστάδας, καθώς πολλά από αυτά συλλέχθηκαν κοντά στην ακτογραμμή της περιοχής μελέτης.

Σχετικά με τις χημικές παραμέτρους, τα δείγματα της 1^{ης} Συστάδας, που έχουν συλλεχθεί από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, και κατά βάση αγροτικό, στα θηκογράμματα της Εικόνας 5.7, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές σε Cr(VI), νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, των παραμέτρων δηλαδή που ανήκουν στον 2^ο Παράγοντα (Factor 2). Τα δείγματα της 2^{ης} Συστάδας, τα οποία στο σύνολό τους έχουν συλλεχθεί από τον οικισμό των Λιβανατών και από σημεία κοντά στη θάλασσα, εμφανίζουν, όπως φαίνεται και στα θηκογράμματα της Εικόνας 5.7, τις υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων των χημικών παραμέτρων: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , παραμέτρων που ανήκουν και στον ίδιο Παράγοντα (Factor 1).

Όλες οι τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών παραμέτρων παρουσιάζονται εντός των ορίων, που θεσπίζονται για το πόσιμο νερό (WHO, 2014, 2020/2184), εκτός από τις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων, οι οποίες όπως φαίνεται στα θηκογράμματα της Εικόνας 5.7, ξεπερνούν το ανώτατο όριο των 50 mg/L για το πόσιμο νερό, περίπου στο 66% των δειγμάτων.



Εικόνα 5.7 Θηκογράμματα των παραμέτρων ενδιαφέροντος όπου φαίνονται οι ελάχιστες, μέσες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων, ανά Συστάδα (άξονας x). **pH**: 7.00 έως 7.69: Ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες, **Eh**: -333 to 291 mV (μέση τιμή 89.3 mV) και **DO**: 1.47 to 8.06 mg L⁻¹ (μέση τιμή 6.13 mg L⁻¹): Τα περισσότερα από τα δείγματα βρίσκονται σε οξειδωτικές συνθήκες. **NO₃**: 0.5 mg L⁻¹ to 337 mg L⁻¹ (μέση τιμή 68.8 mg L⁻¹) υπερβαίνουν την τιμή των 50 mg NO₃⁻ L⁻¹, για το πόσιμο νερό (WHO, 2004, 2020/2184).

5.1.5 PIPER – Σύνδεση με Γεωλογία Περιοχής

Με βάση το διάγραμμα PIPER μπορούμε να εξαγάγουμε υδροχημικούς τύπους για δείγματα υπόγειων νερών και να τους συσχετίσουμε με την υδροδυναμική των υδροφόρων συστημάτων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση βασίζεται στην μελέτη του Frazee, 1982, κατά την οποία αναπτύχθηκε ένα εξειδικευμένο ερμηνευτικό σύστημα ταξινόμησης για τα υπόγεια ύδατα, χρησιμοποιώντας συνδυαστικά γράφημα ανιόντων και κατιόντων στο διάγραμμα PIPER, λαμβάνοντας υπόψιν όχι μόνο τα κυρίαρχα ιόντα, αλλά και τα ιόντα των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι σημαντικές και ενδεικτικές για υπόγεια νερά μεικτού τύπου, τα οποία συσχετίζονται με υδροδυναμικές διεργασίες. Επίσης, σύμφωνα με την ίδια μελέτη (Frazee, 1982), ο κυρίαρχος υδροχημικός τύπος νερού είναι ο Mg – Ca – HCO₃, ο οποίος είναι αντιπροσωπευτικός για νερά που επαναφορτίζουν τον υδροφόρο ορίζοντα και τα οποία σχετίζονται με μαγνησιούχους

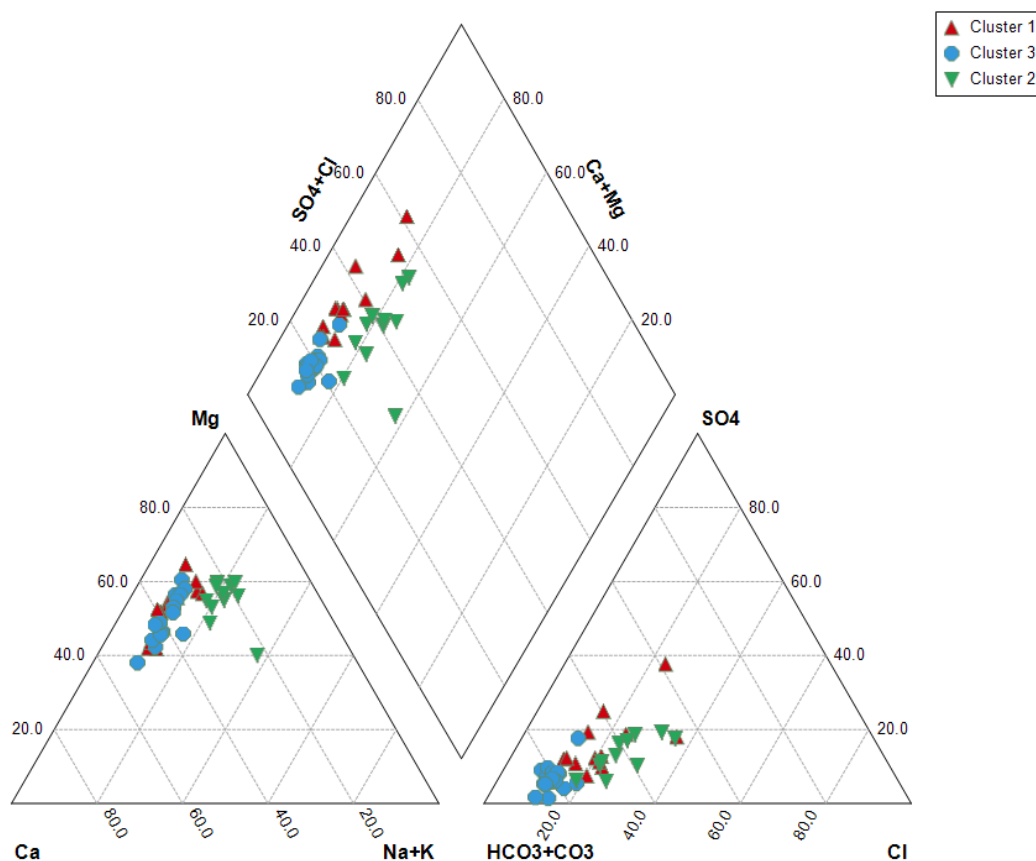
σηματισμούς. Παρομοίως, σύμφωνα με τους Voutsis et. al, 2015 και Frazee, 1982, και νερά τύπου Mg – HCO₃, είναι κυρίαρχος τύπος νερών, τα οποία, ωστόσο, επηρεάζονται λιγότερο από κατιόντα ασβεστίου (Ca²⁺). Επιπροσθέτως, νερά τύπου Ca – HCO₃ είναι ενδεικτικά φρέσκου νερού, που επαναφορτίζει τον υδροφόρο ορίζοντα και που σχετίζονται με καρστικές περιοχές, όπως και νερά τύπου Ca – Mg - HCO₃, τα οποία σχετίζονται με δολομίτες. Τέλος, η συνεπικράτηση του νατρίου στον τύπο νερού Ca–Na–HCO₃ αποδίδεται, πιθανών, στην επίδραση σχηματισμών *mélange*, που περιλαμβάνουν σχιστόλιθους με τυπικά ορυκτά που φέρουν Na (π.χ. Na-άστριοι).

Από το παρακάτω διάγραμμα PIPER (Εικ. 5.8), φαίνεται ότι η πλειονότητα των δειγμάτων υπόγειου νερού, της υπό μελέτη περιοχής, είναι Mg – HCO₃ τύπου, ενώ λιγότερο μεικτού Ca – Cl τύπου, κυριαρχεί δηλαδή το στοιχείο του Mg, έναντι του Ca. Σύμφωνα με τους Pyrgaki, et al., 2022, ο Mg – HCO₃ τύπος, είναι χαρακτηριστικός για υδροφορείς που περιέχουν σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, και που αποτελούν και την κύρια πηγή γεωγενούς Cr. Από την άλλη, οι μεικτοί Ca – Cl τύποι νερού, είναι ενδεικτικοί της ανθρωπογενούς μόλυνσης των νερών αλλουβιακών υδροφόρων οριζόντων. Επίσης, ο Mg – HCO₃ τύπος νερού, είναι ενδεικτικός ρηχών υδροφόρων, που σχετίζονται με υπερβασικά πετρώματα, σε επαφή με την ατμόσφαιρα (CO₂), δηλαδή για σύστημα ανοιχτού (ελεύθερου) υδροφόρου ορίζοντα, κάτι που επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών του παρόντος υδροφόρου συστήματος (Lappas, 2018), αλλά και από τις τιμές του pH (7.00 – 7.69), στα δείγματα νερού που πάρθηκαν *in situ*, που φανερώνουν ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες.

Στα συγκεκριμένα δείγματα υπόγειου νερού και σύμφωνα με τη γεωλογία της περιοχής μελέτης, φαίνεται ότι η κύρια πηγή Mg²⁺ προκύπτει από τη διάλυση του Mg, από τα ανθρακικά (δολομίτες) και πυριτικά πετρώματα και ορυκτά (ολιβίνης), που φαίνεται να κυριαρχούν σε πολλά σημεία περιμετρικά της λεκάνης απορροής της Αταλάντης. Επίσης, ως κύρια πηγή των HCO₃⁻, όπως αναφέρεται και στο Κεφάλαιο 5.1.2, φαίνεται να είναι η αντίδραση αποσάθρωσης του ορυκτού ολιβίνη, δηλαδή φορστερίτη, μέσω της αντίδρασης (5.1: $Mg_2SiO_4 + 4H_2CO_{3(aq)} \rightarrow 2Mg^{2+} + H_4SiO_{4(aq)} + 4HCO_3^{-}$, από Voutsis et. al, 2015):

Επιπροσθέτως, από το διάγραμμα PIPER (Εικ. 5.8), φαίνεται ότι η επίδραση της θάλασσας, στα νερά του υπό μελέτη υδροφόρου, δεν είναι σημαντική, με εξαίρεση

μερικά δείγματα από την 1^η και 2^η Συστάδα (Cluster 1, 2), καθώς, η πλειοψηφία των δειγμάτων, προβάλλονται σε χαμηλά ποσοστά του πεδίου $\text{SO}_4^{2+} - \text{Cl}^-$, το οποίο είναι ενδεικτικό των υπόγειων νερών που επηρεάζονται από την εισχώρηση της θάλασσας και την επιστροφή νερού άρδευσης, ξανά μέσα στο υδροφόρο σύστημα (Voutsis et. al, 2015).



Εικόνα 5.8 Διάγραμμα PIPER για τα δείγματα υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης, βάσει του διαχωρισμού τους στις τρεις Συστάδες (Clusters), σύμφωνα με την Cluster Analysis – HCA.

Από την παραπάνω στατιστική ανάλυση, προκύπτει η συσχέτιση του Παράγοντα 1 (Factor 1) με την Συστάδα 2 (C2), καθώς σε αυτή ανήκουν τα δείγματα τα οποία, βρίσκονται, κυρίως, κοντά στην ακτογραμμή και στον οικιστικό ιστό Λιβανάτες και εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και των υπόλοιπων χημικών παραμέτρων (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-}), που σχετίζονται με την επίδραση της θάλασσας στον υδροφόρο ορίζοντα. Η επίδραση αυτή, ωστόσο, εμφανίζεται σε επίπεδο θαλάσσιων σταγονιδίων, καθώς, σύμφωνα με τις μετρήσεις, δεν προκύπτουν επίπεδα υφαλμύρινσης του υδροφόρου ορίζοντα. Επίσης, ο Παράγοντας 2 (Factor 2) συσχετίζεται με την Συστάδα 1 (C1), που αφορά τα δείγματα, τα οποία βρίσκονται

κυρίως στο κεντρικό και κατά βάση έντονα αγροτικό τμήμα της λεκάνης απορροής της περιοχής μελέτης. Είναι τα δείγματα που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές σε νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, συνεπώς το συγκεκριμένο τμήμα του υδροφόρου ορίζοντα επηρεάζεται, κατά βάση, από την εντατική χρήση ανόργανων λιπασμάτων.

5.2 Ισότοπα

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα Ισοτοπικών Αναλύσεων, ανά δείγμα νερού. **Στήλη 1^η:** Τα επιλεγμένα 32 από τα 41 δείγματα νερού, στα οποία πραγματοποιήθηκαν ισοτοπικές αναλύσεις. **Στήλη 2^η:** ολική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων σε mg L⁻¹, για κάθε δείγμα νερού. **Στήλη 3^η:** μέση τιμή περιεχόμενου δ¹⁵N-NO₃⁻ και τιμή τυπικής απόκλισης (St. deviation), για κάθε δείγμα νερού. **Στήλη 4^η:** μέση τιμή περιεχόμενου δ¹⁸O-NO₃⁻ και τιμή τυπικής απόκλισης (St. deviation), για κάθε δείγμα νερού.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ in ‰ vs AIR		δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ in ‰ VSMOW	
	Διάμεσος	St.dev	Διάμεσος	St.dev
AT1	5,2	0,4	3,0	0,0
AT2	7,4	0,3	9,0	0,0
AT3	3,5	0,1	4,6	0,2
AT5	2,0	0,1	5,6	0,2
AT6	7,9	0,0	1,7	0,8
AT7	12,4	0,1	5,5	0,4
AT8	3,1	0,2	5,7	0,5
AT9	5,5	0,4	4,5	0,3
AT11	5,5	0,1	4,3	0,7
AT13	6,4	0,1	6,0	0,1
AT14	4,3	0,1	3,7	0,0
AT15	10,1	0,2	11,0	0,5
AT16	3,2	0,1	6,8	0,6
AT18	6,0	0,1	7,2	0,6
AT19	7,0	0,1	7,0	0,9
AT20	6,7	0,2	6,8	0,8
AT21	8,6	0,4	2,9	0,2
AT22	9,8	0,1	1,1	0,0
AT23	2,1	0,0	0,3	0,6
AT24	3,5	0,5	2,3	0,8
AT25	12,4	0,1	4,3	0,4
AT27	11,0	0,3	7,3	0,6
AT28	7,4	0,0	3,4	0,3
AT29	8,8	0,4	3,5	0,4
AT30	14,5	0,1	8,8	0,4
AT32	6,4	0,3	3,4	0,6

AT33	3,6	0,4	2,2	0,3
AT35	4,1	0,0	4,3	0,4
AT36	5,1	0,5	3,5	0,3
AT38	9,4	0,1	4,1	0,0
AT39	3,7	0,8	4,4	0,1
AT40	2,5	0,4	2,1	0,0

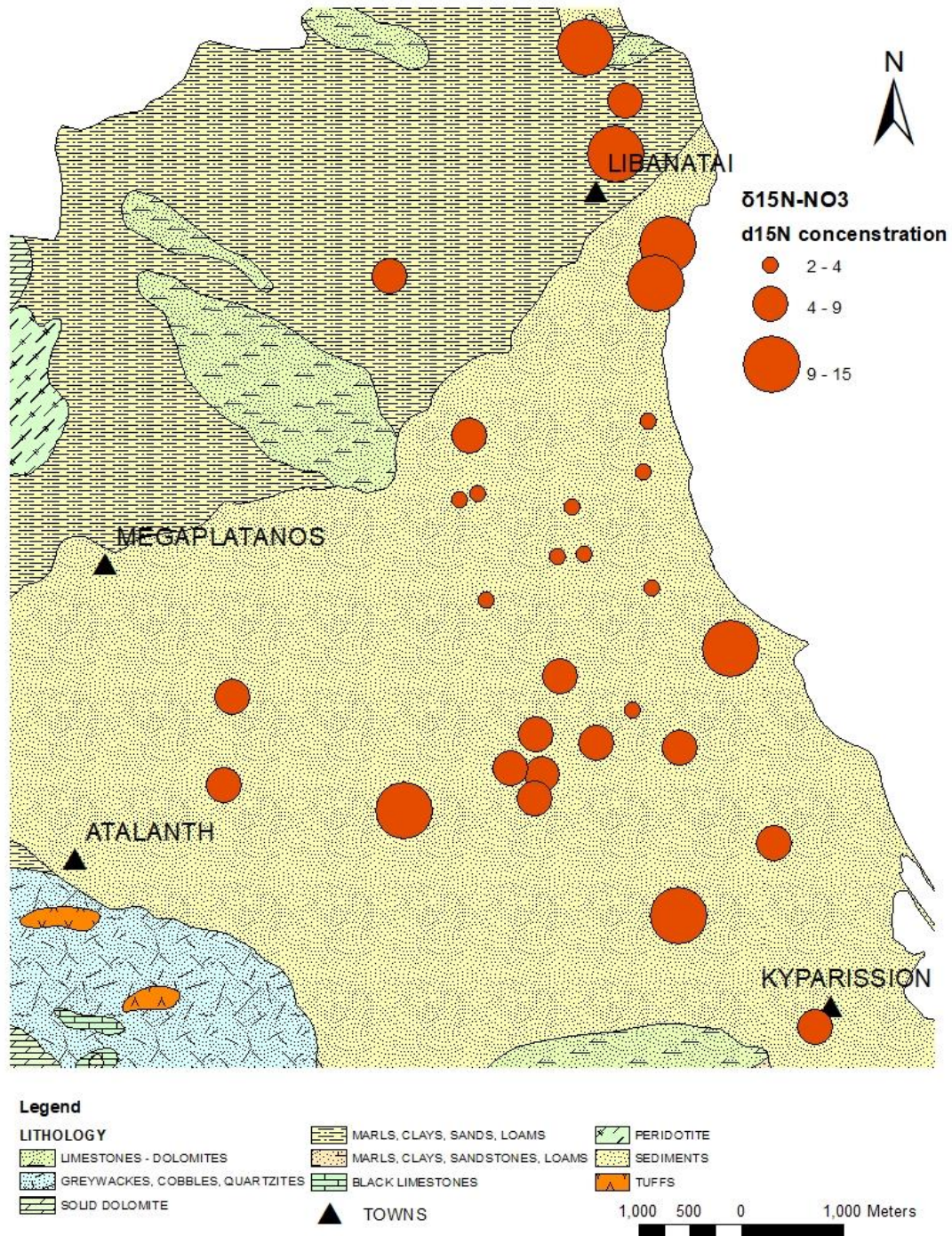
Οι ισοτοπικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα 32 από τα 41 δείγματα υπόγειου νερού, έδειξαν ένα εύρος τιμών $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ από +2,0‰ έως +14,5‰, με μέσο όρο $6,5\% \pm 3,3\%$, ενώ εύρος τιμών $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ από 0,3‰ και +11,0‰, με μέσο όρο $4,7\% \pm 2,4\%$ (Πίνακας 5.3).

Στον χάρτη κατανομής των συγκεντρώσεων των τιμών $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (Εικ. 5.9), παρατηρείται ο εμπλουτισμός σε $\delta^{15}\text{N}$ των δειγμάτων που βρίσκονται κοντά στον αστικό οικισμό των Λιβανατών, βόρεια της περιοχής μελέτης, ενώ στο κεντρικό τμήμα της περιοχής μελέτης, όπου ταυτίζεται με τη μέγιστη αγροτική δραστηριότητα, εντοπίζονται χαμηλότερες τιμές σε $\delta^{15}\text{N}$, οι οποίες συνδυαστικά με τις χαμηλές συγκεντρώσεις των τιμών $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (Εικ. 5.10), υποδηλώνουν την ύπαρξη, στην περιοχή μελέτης, διεργασιών νιτροποίησης. Σύμφωνα με την σχέση (5.2), τα 2/3 των τριών οξυγόνων, στο μόριο των νιτρικών ιόντων (NO_3^-), προέρχονται από το νερό του υδροφόρου ορίζοντα (H_2O) και το 1/3 από την ατμόσφαιρα (O_2). Το ποσοστό του $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ στον αέρα είναι σταθερά στο 23,5 ‰, ενώ το ποσοστό του $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι κοντά με το $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (Vienna Standard Mean Ocean Water), δηλαδή περίπου στο διάστημα [-5, +4] ‰. Συνεπώς, από την σχέση (5.2), προκύπτει ότι οι τιμές των $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ θα είναι χαμηλές, όταν θα λαμβάνουν χώρα διεργασίες νιτροποίησης.

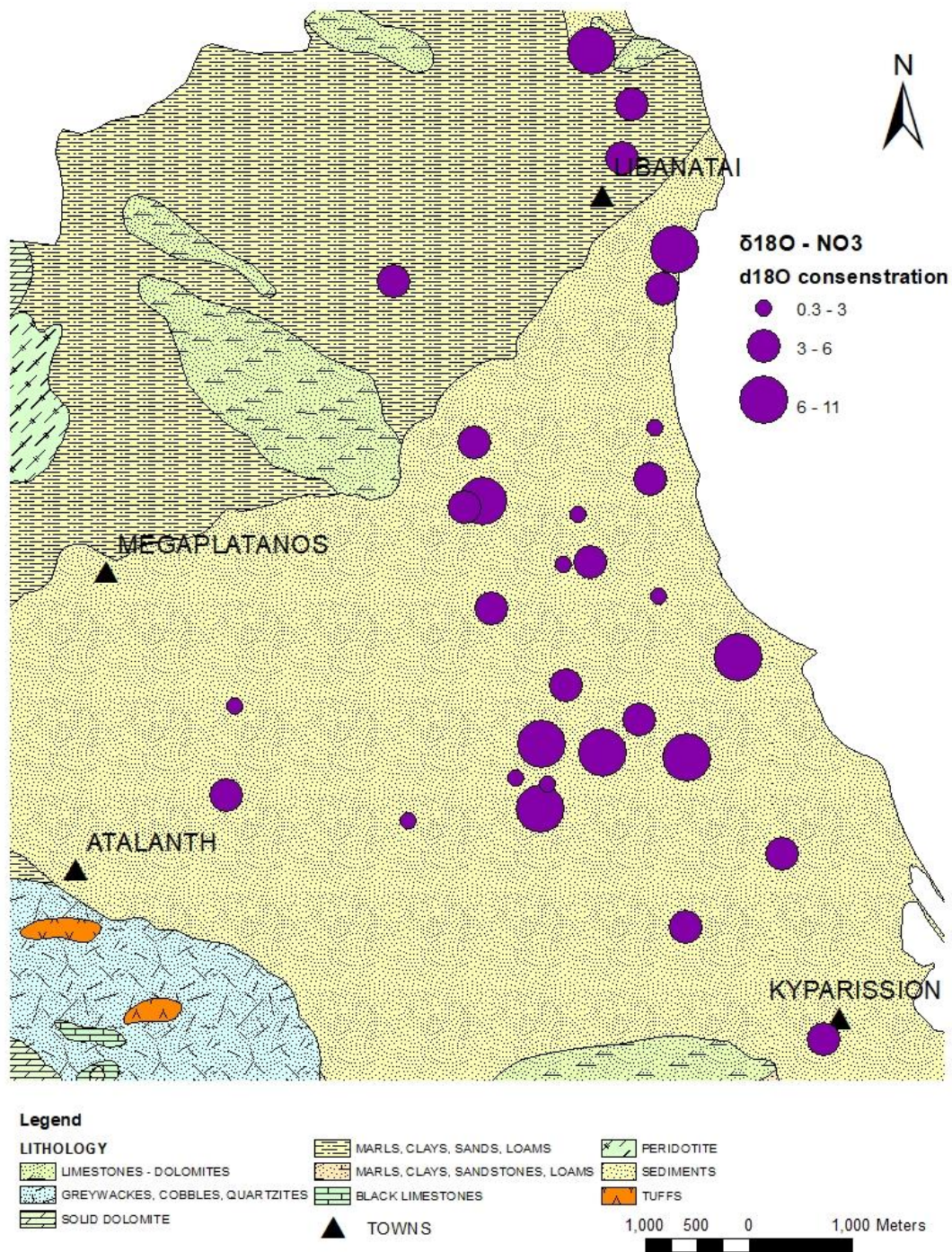
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-} = 2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} \quad (5.2)$$

Το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων (~72 ‰), σύμφωνα με το διάγραμμα σταθερών ισοτοπικών τιμών $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του νιτρικού μορίου στα δείγματα νερού (Εικ. 5.11), φαίνεται να προβάλλεται στα πεδία του οργανικού αζώτου (N) στο έδαφος, των αμμωνιακών λιπασμάτων, των οργανικών αποβλήτων και των αστικών λυμάτων, υποδεικνύοντας τις πολλαπλές πηγές νιτρορύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα της περιοχής μελέτης. Οι ισοτοπικές τιμές των $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ και $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$, επιδεικνύουν μεγάλη μεταβλητότητα και ποικιλομορφία πηγών αζώτου (N), με τα δείγματα υπόγειου

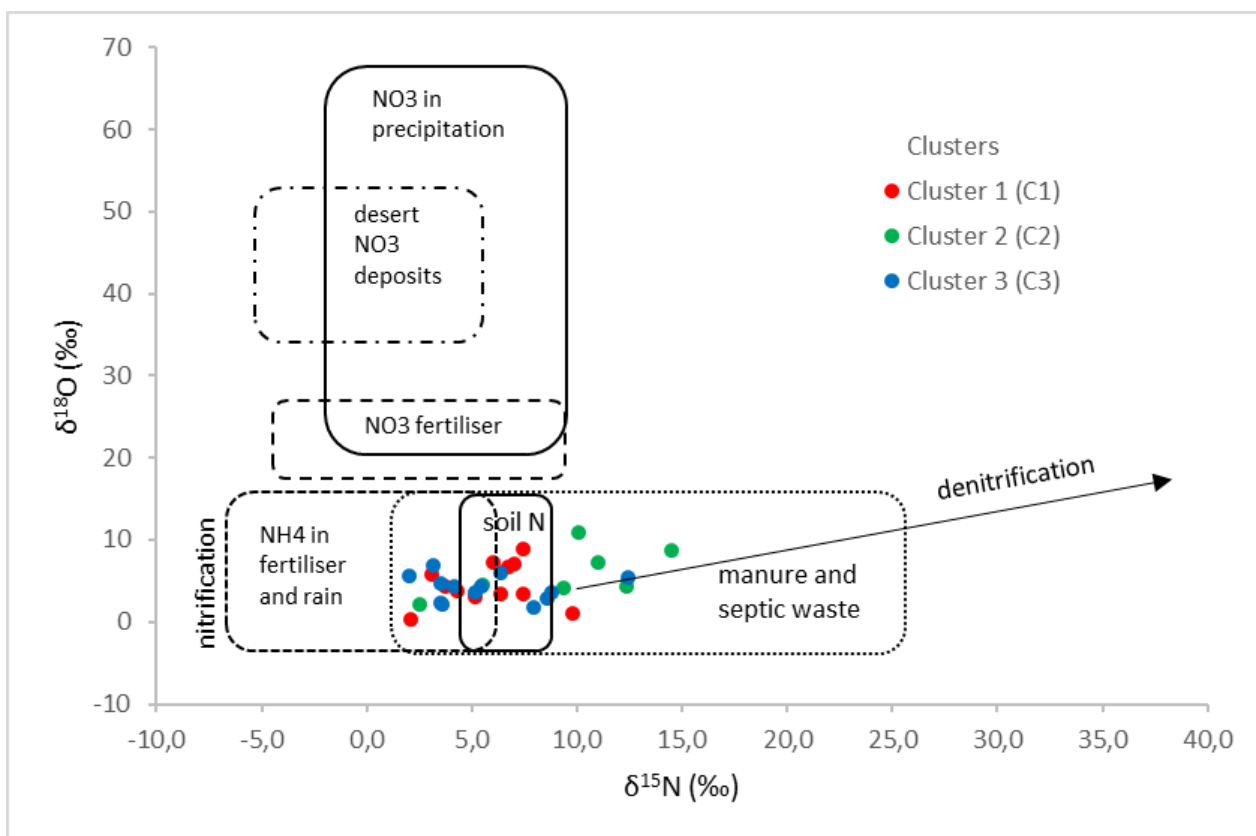
νερού που ανήκουν στην Συστάδα C2 να εμφανίζουν στατιστικά υψηλότερες τιμές (μέση τιμή 10,1‰) σε σχέση με τις τιμές των Συστάδων C3 (μέση τιμή 5,1‰) και C1 (μέση τιμή 6,2‰). Τέλος, διεργασίες απονιτροποίησης φαίνεται να συμβαίνουν στα δείγματα νερού, που παρουσιάζουν χαμηλές τιμές Eh και DO (ανοξικές συνθήκες) και τα οποία έχουν συλλεχθεί, κυρίως, από βαθιά τμήματα του υδροφόρου ορίζοντα (χαρακτηριστικά δείγματα τα AT25, AT26, AT30 και AT38).



Εικόνα 5.9 Χάρτης χωρικής κατανομής των τιμών $\delta^{15}N$ στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 5.10 Χάρτης χωρικής κατανομής των τιμών $\delta^{18}O$ στην περιοχή μελέτης.



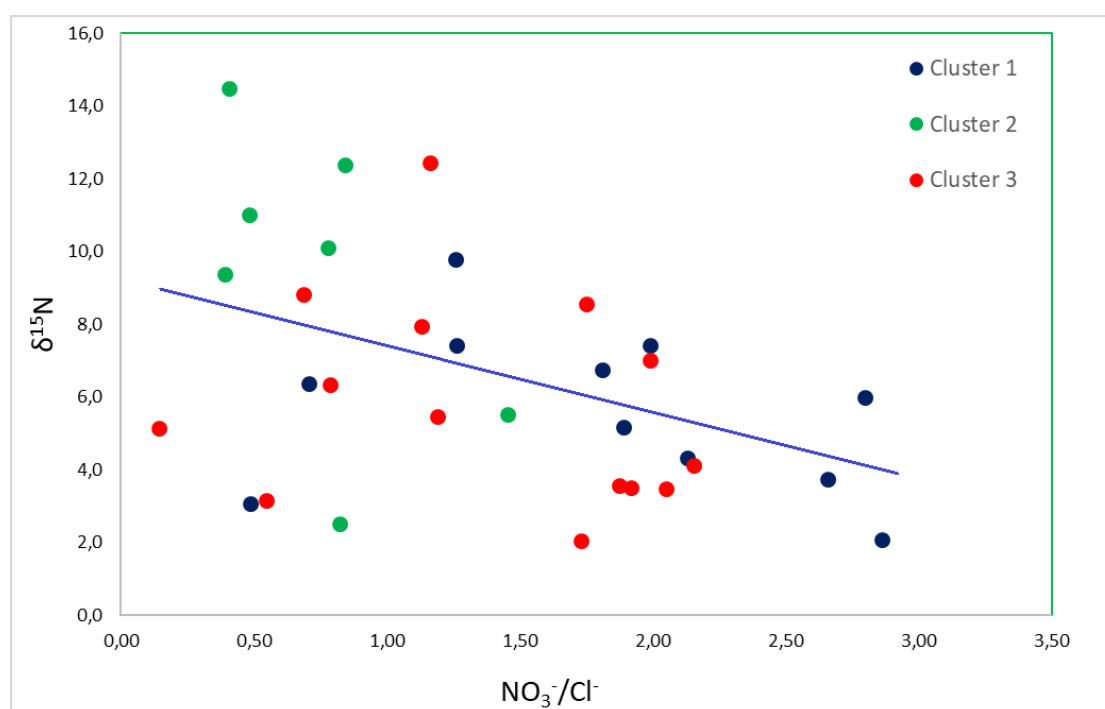
Εικόνα 5.11 Διάγραμμα των τυπικών ευρών των ισοτοπικών τιμών $\delta^{15}\text{N}$ και $\delta^{18}\text{O}$ στις αζωτούχες ενώσεις. Η νιτροποίηση του αμμωνίου (NH_4^+) και του οργανικού αζώτου (N), που περιέχονται σε λιπάσματα, στο νερό κατακρήμνισης, στο υπέδαφος και σε οργανικά απόβλητα, παράγει ένα μεγάλο εύρος τιμών ισοτόπων (δ) (τροποποιημένο από Kendall, 1998).

Στο διάγραμμα $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^- / \text{Cl}^-$ (Εικ. 5.12) απεικονίζεται η σχέση των τιμών $\delta^{15}\text{N}$ με αυτές του λόγου $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$, στα δείγματα, με βάση τον διαχωρισμό τους σε Συστάδες. Το συγκεκριμένο δυαδικό διάγραμμα διασποράς χρησιμοποιείται για τη διάκριση των πηγών νιτρικών ιόντων και του κατά πόσο οι γεωργικές δραστηριότητες και οι εισροές αστικών λυμάτων στο υπέδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα, επηρεάζουν την χημεία του υπόγειου νερού (Abu – alnaeem et al., 2018).

Στο διάγραμμα της Εικόνας 5.12, παρατηρείται μια τάση αύξησης του λόγου $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$, άρα των μορίων των νιτρικών (NO_3^-), με αντίστοιχη μείωση των τιμών $\delta^{15}\text{N}$. Συγκεκριμένα, η τάση αυτή φαίνεται να ισχύει για τις δύο Συστάδες 1 και 3 (C1, C3), ενώ η Συστάδα 2 (C2), δεν φαίνεται να ακολουθεί τη συγκεκριμένη τάση. Στην τάση αυτή αποτυπώνεται η συνθήκη ότι τα δείγματα νερού έχουν χαμηλές τιμές $\delta^{15}\text{N}$, καθώς προέρχονται από τα νιτρικά και αμμωνιακά λιπάσματα, που για τη δημιουργία τους χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικό άζωτο, το οποίο έχει τιμές $\delta^{15}\text{N}$ κοντά στο 0‰. Άρα,

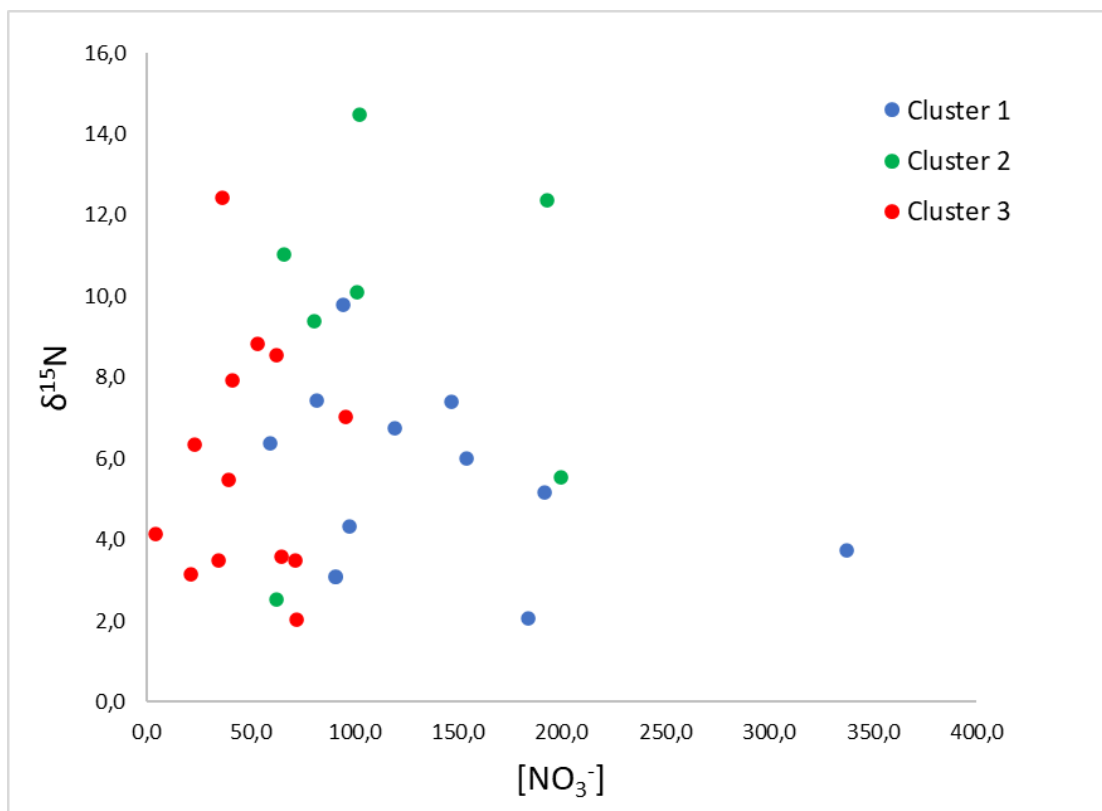
και σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές του λόγου $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$, επιβεβαιώνεται η θεωρία ότι πηγή προέλευσης των νιτρικών ιόντων, στα δείγματα των Συστάδων 1 και 3, είναι κατά βάση τα αμμωνιακά λιπάσματα, καθώς παρουσιάζουν χαμηλές τιμές σε $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ και υψηλές τιμές $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$.

Από την άλλη μεριά, τα δείγματα της Συστάδας 2, φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από την θάλασσα και συγκεκριμένα από τα θαλάσσια σταγονίδια (marine aerosols), αλλά και από τα λύματα, καθώς η αύξηση των τιμών του Cl^- φαίνεται να μειώνει τον λόγο $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$, όπου σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, υποδηλώνουν τη ρύπανση του υδροφόρου από οικιακά λύματα.



Εικόνα 5.12 Αναδικό διάγραμμα της σχέσης $\delta^{15}\text{N}$ και $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$, για τα δείγματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ανά Συστάδα, μαζί με τη γραμμή τάση των τιμών.

Αντιθέτως, στο διάγραμμα της σχέσης $\delta^{15}\text{N} - [\text{NO}_3^-]$ (Εικ. 5.13), δεν φαίνεται να προκύπτει κάποια τάση στην απεικόνιση των δειγμάτων βάσει των Συστάδων. Συνεπώς, δεν προκύπτει κάποια συσχέτιση μεταξύ των τιμών του $\delta^{15}\text{N}$ και των τιμών συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων στα υδατικά δείγματα, της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 5.13 Διαδικό διάγραμμα της σχέσης $\delta^{15}N$ και των συγκεντρώσεων των NO_3^- , για τα δείγματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ανά Συστάδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή, η επεξεργασία υδροχημικών δεδομένων, σε συνδυασμό με ισοτοπικές αναλύσεις και μοντέλα στατιστικής, σε δείγματα νερού, οδήγησαν στον προσδιορισμό τόσο των πηγών ρύπανσης, από νιτρικά ιόντα, του υπό μελέτη αλλουβιακού υδροφόρου ορίζοντα, αγροτικής περιοχής, όσο και στον προσδιορισμό των διεργασιών της ισοτοπικής σύνθεσης και μετασχηματισμού των, επικίνδυνων αυτών, αζωτούχων ενώσεων.

Όσο αναφορά τις πηγές και τις διεργασίες μετασχηματισμού των αζωτούχων ενώσεων, που εντοπίζεται στην παρούσα περιοχή μελέτης, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των νερών του υδροφόρου ορίζοντα σε νιτρικά ιόντα, εντοπίστηκαν δύο κύριες πηγές νιτρικών στη λεκάνη της Αταλάντης κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου και δύο διεργασίες μετασχηματισμού των αζωτούχων ενώσεων. Χρησιμοποιώντας χημικούς και ιχνηθέτες ισοτόπων προκύπτει ότι: τα λιπάσματα ευθύνονται κυρίως για τη νιτρορύπανση στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης, ενώ η έκπλυση μη επεξεργασμένων αποβλήτων από σηπτικά συστήματα υποβάθμισε τα υπόγεια ύδατα κοντά τον οικισμό Λιβανάτες. Επιπροσθέτως, η σχέση μεταξύ των φυσικοχημικών παραμέτρων της οξειδοαναγωγής (Eh) και του διαλυμένου οξυγόνου (DO), με τα ισότοπα των νιτρικών ιόντων ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ και $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διεργασία της απονιτροποίησης, δηλαδή ο μετασχηματισμός των νιτρικών ιόντων σε νιτρώδη, συμβαίνει, κυρίως, στο βόρειο τμήμα της λεκάνης, κοντά στον οικισμό Λιβανάτες, όπου και απουσιάζει ένα κεντρικό σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των οικιακών λυμάτων, ενώ η διεργασία της νιτροποίησης, δηλαδή ο μετασχηματισμός της αμμωνίας σε νιτρικά, εντοπίζεται, κυρίως, στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, της περιοχής μελέτης, το οποίο χαρακτηρίζεται από εντατική αγροτική δραστηριότητα.

Το pH κυμάνθηκε από 7,00 έως 7,69 υποδεικνύοντας ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες. Οι τιμές διαλυμένου O_2 (DO) και δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) κυμάνθηκαν από 1,47 έως 8,06 mg L^{-1} (μέση τιμή 6,13 mg L^{-1}) και από -333 έως 291 mV (μέση τιμή 89,3 mV), αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές δείχνουν ότι τα περισσότερα από τα δείγματα βρίσκονται σε οξικές συνθήκες, ευνοώντας έτσι

διεργασίες μετασχηματισμού, όπως της νιτροποίησης, ενώ ελάχιστα δείγματα, που συλλέχθηκαν από βαθιές γεωτρήσεις, στο βόρειο τμήμα της λεκάνης απορροής, παρουσιάζουν ανοξικές συνθήκες νερού, ευνοώντας έτσι διεργασίες μετασχηματισμού, όπως της απονιτροποίησης.

Όλες οι συγκεντρώσεις χημικών ιόντων ήταν κάτω από τις οριακές τιμές για το πόσιμο νερό (WHO, 2004, Ευρωπαϊκή Οδηγία 2020/2184), εκτός από τα νιτρικά ιόντα. Συνολικά, οι τιμές των νιτρικών κυμάνθηκαν από κάτω από το όριο ανίχνευσης ($DL = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$) έως 337 mg L^{-1} (μέση τιμή $68,8 \text{ mg L}^{-1}$), δηλαδή υπερβαίνουν το ανώτατο όριο των $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ στο $\sim 66 \%$ των δειγμάτων. Οι τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ στα δείγματα υπόγειων υδάτων κυμάνθηκαν μεταξύ $+2,0 \text{ ‰}$ και $+14,5 \text{ ‰}$, με μέσο όρο $6.5 \pm 3.3 \text{ ‰}$. Οι τιμές $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ ήταν μεταξύ $\pm 0,3 \text{ ‰}$ και $+11,0 \text{ ‰}$, με μέσο όρο $\pm 4,7 \pm 2,4 \text{ ‰}$. Τα περισσότερα από τα δείγματα ($\sim 72 \%$) εμπίπτουν στα επικαλυπτόμενα πεδία για οργανικό N στο έδαφος, NH_4^+ λιπάσματα, κοπριά και λύματα, υποδεικνύοντας για τη νιτρική μόλυνση (νιτρορύπανση) του υδροφόρου ορίζοντα, ευθύνονται πολλαπλές πηγές νιτρικών αλάτων. Οι τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ και $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ παρουσιάζουν χωρική μεταβλητότητα αντανακλώντας διαφορετικές πηγές N στον υδροφόρο ορίζοντα. Για παράδειγμα, τα δείγματα υπόγειων υδάτων που βρίσκονται πιο κοντά στην αστική περιοχή, των Λιβανατών, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, ενώ εκείνα από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, που είναι κυρίως γεωργική έκταση, παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες τιμές. Σε ορισμένα δείγματα, με ενδεικτικά τα AT9, AT25, AT27, AT30, AT38, τα οποία απαντώνται, κυρίως, γύρω από τον οικισμό των Λιβανατών, οι υψηλές τιμές $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές σε DO και Eh, αντικατοπτρίζουν την εμφάνιση διεργασιών απονιτροποίησης υπό αναγωγικές συνθήκες, σε ορισμένα μέρη του υδροφόρου ορίζοντα. Από την άλλη, δείγματα, κυρίως από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, με ενδεικτικά τα AT6, AT21, AT22, AT33, AT40, εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ και υψηλές τιμές DO, που είναι ενδεικτικές διεργασιών νιτροποίησης.

Επιπρόσθετα, τα δείγματα νερού που πάρθηκαν από σημεία κοντά στην ακτογραμμή, αποδίδουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε σχέση με τα δείγματα από το κεντρικό τμήμα της λεκάνης, όχι όμως σε επίπεδο υφαλμύρισης του υδροφόρου ορίζοντα. Για τις υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, για τα δείγματα νερού κοντά στην ακτογραμμή, φαίνεται να ευθύνονται τα σταγονίδια της θάλασσας (sea spray), ενώ οι υψηλές τιμές σε Cr(VI), που μετρήθηκαν σε ορισμένα από τα

υδατικά δείγματα, φαίνεται να είναι αποτέλεσμα γεωγενούς προέλευσης του χρωμίου, από τα υπερβασικά πετρώματα, που απαντώνται περιμετρικά της λεκάνης απορροής της Αταλάντης, καθώς και η εντατική χρήση ανόργανων και συγκεκριμένα φωσφορικών λιπασμάτων, στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής της περιοχής μελέτης.

6.1 Προτάσεις για μέτρα προστασίας των υπόγειων νερών

Εν κατακλείδι, το φαινόμενο της νιτρορύπανσης των υπόγειων υδάτων, είναι ένα σύνθετο φαινόμενο, που εντοπίζεται κατά κόρον σε αγροτικές περιοχές, με έντονη τη χρήση ανόργανων, αμμωνιακών λιπασμάτων, καθώς, επιπλέον, απουσιάζουν συστήματα συλλογής και επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, με αποτέλεσμα την επιπλέον υποβάθμιση των υδροφόρων συστημάτων. Τα νιτρικά ιόντα στο νερό, ξεπερνώντας τα θεσμοθετημένα όρια συγκέντρωσής τους, για το πόσιμο νερό, θεωρούνται βλαβερές ενώσεις, για την υγεία και το οικοσύστημα, από την επιστημονική κοινότητα. Συνεπώς, η ανίχνευσή τους στο νερό, χρειάζεται να συνοδεύεται και από μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης, προκειμένου να εμποδίζεται, ακόμα και να αποτρέπεται η υποβάθμιση των υπόγειων νερών, που συχνά, χρησιμοποιούνται και ως νερά άρδευσης αλλά και ως ύδρευσης, στις περισσότερες από αυτές τις περιοχές.

Πρώτο και κύριο, η σωστή ενημέρωση των αγροτών, από ειδικευμένο προσωπικό γεωπόνων, είναι αναγκαία, προκειμένου να αποτρέπεται και η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων, αλλά η στροφή προς τη χρήση όχι απαραίτητα ανόργανων – αμμωνιακών λιπασμάτων. Εναλλακτικές μέθοδοι λίπανσης έχουν αναπτυχθεί, διάσπαρτα ωστόσο, στον ελλαδικό χώρο, σε μεγαλύτερο όμως βαθμό σε ευρωπαϊκό επίπεδο, όπως η λεγόμενη «βιολογική γεωργία» (Αντωνίου, 2012). Η συγκεκριμένη μορφή καλλιέργειας βασίζεται σε μεθόδους παραγωγής αγροτικών προϊόντων, απαλλαγμένων από τη χρήση χημικών. Ωστόσο, πέρα από τη συμβατική γεωργία, η οποία είναι και η γνωστή επικρατούσα μέθοδος καλλιέργειας, που βασίζεται στην εντατικοποίηση και την ανεξέλεγκτη χρήση φυσικών πόρων και συνθετικών αγροχημικών (Αντωνίου, 2012), και τη νέα μορφή της βιολογικής γεωργίας, υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι καλλιέργειας, όπως η αειφόρος γεωργία, η ολοκληρωμένη γεωργία, η παραδοσιακή καλλιέργεια, η βιοδυναμική καλλιέργεια, η οργανική καλλιέργεια, η οργανοβιολογική

καλλιέργεια και η οικολογική γεωργία (Αντωνίου, 2012). Οι παραπάνω μορφές γεωργίας, είναι, ως επί των πλείστων, απαλλαγμένες από τη χρήση ανόργανων – χημικών λιπασμάτων, ενώ για τη λίπανση του εδάφους χρησιμοποιούν οργανικά σκευάσματα (κομπόστ), τη διατήρηση του χούμου στο έδαφος, την αλληλεξάρτηση των ζωντανών οργανισμών με τα φυτά, τη διατήρηση των βιολογικών, φυσικών και χημικών γνωρισμάτων της εκάστοτε αγροτικής περιοχής.

Ο δεύτερος παράγοντας εμφάνισης νιτρικών αλάτων στο υπόγειο νερό, σχετίζεται με, κυρίως με τα αστικά – οικιακά λύματα. Η πλειοψηφία των επαρχιακών, αγροτικών περιοχών της Ελλάδας, δεν διαθέτει οργανωμένο σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των λυμάτων, με αποτέλεσμα, μέσω των βόθρων, και μάλιστα των μη στεγανών, τα οικιακά λύματα να καταλήγουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Ουσιαστικό μέτρο αντιμετώπισης του παρόντος προβλήματος, είναι η κατάργηση των παλαικών αυτών συστημάτων αποχέτευσης και η αντικατάστασή τους με σύγχρονα συστήματα συλλογής και επεξεργασίας των λυμάτων.

Τέλος, η εντατική παρακολούθηση των υπόγειων υδάτων και γενικότερα των υδροφόρων συστημάτων, ανά τη χώρα, είναι ζωτικής σημασίας, προκειμένου να εξασφαλίζεται, σε συνδυασμό με τα παραπάνω, η διατήρηση του νερού, που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος, σε επίπεδα, που δε θα δημιουργούν προβλήματα στην ίδια την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα, αποτρέποντας φαινόμενα ρύπανσης των υπόγειων νερών, όπως μεταξύ άλλων, αυτού της νιτρορύπανσης.

7 Βιβλιογραφία

Διεθνής βιβλιογραφία:

- Abu – Alnaeem, M.F., Yusoff, I., Fatt Ng, T., Alias, Y., 2018. Assessment of groundwater salinity and quality in Gaza coastal aquifer, Gaza Strip, Palestine: An integrated statistical, geostatistical and hydrogeochemical approaches study. *Sci Total Environ.* Feb, 15;615:972-989. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.320
- Antonakos, A. K., Lambrakis, N. J., 2007. Development and testing of three hybrid methods for the assessment of aquifer vulnerability to nitrates, based on the drastic model, an example from NE Korinthia, Greece. *J. Hydrol*, 333, pp. 288-304.
- Biddau, R., Cidu, R., Da Pelo, S., Carletti, A., Ghiglieri, G., Pittalis, D., 2019. Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. *Science of The Total Environment*, Volume 647, Pages 1121-1136, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.007>
- Casciotti, K.L., Sigman, D.M., Hastings, M.G., Böhlke, J.K. and Hilkert, A., 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical chemistry*, 74(19), pp.4905-4912.
- Daskalaki, P., Voudouris, K., 2008. Groundwater quality of porous aquifers in Greece: a synoptic review. *Environ. Geol.*, 54, pp. 505-513.
- Degardin, J., 1972. Etude géologique de la région d' Atalanti (Locride, Grèce continentale), *Ann. Soc. Geol. Nord.*, XCII (4), pp.213-220.
- Frazer, J.M., 1982. Geochemical pattern analysis: method of describing the southeastern limestone regional aquifer system. In: Beck, B. F. (Ed.), *Studies of the hydrogeology of the southeastern United States Americas*, Special Publications: No. 1. Georgia Southwestern College, pp. 46-58.
- Gillham R.W. and Cherry J.A., 1978. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems. *Water Pollut. Res. Can.* 13, 53-71.
- Hübner, H.; Fritz, P.; Fontes, J.-C., 1986. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Volume 2, pp. 361–425.
- Ioakim, C., Rondogianni, Th., 1988. Contribution à l'étude géologique de la région de Zeli, Locride (Grèce centrale). *Revue de Micropaléontologie*, Vol.31.
- Jung, H., Koh, D-C., Kim, S. Y., Jeon, S-W., Lee, J., 2020. Stable Isotopes of Water and Nitrate for the Identification of Groundwater Flowpaths: A Review. *Water*, 12, 138.

- Junk G. and Svec H., 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1, 234-243.
- Kanellopoulos, C., Argyraki, A., Mitropoulos, P., 2015. Geochemistry of serpentine agricultural soil and associated groundwater chemistry and vegetation in the area of Atalanti, Greece. *J. Geochem. Explor.* 158, 22-33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.06.013>
- Kazakis, N., Matiatos, I., Ntona, M. M., Bannenberg, M., Kalaitzidou, K., Kaprara, E., Mitrakas, M., Ioannidou, A., Vargemezis, G., Voudouris, K., 2020. Origin, implications, and management strategies for nitrate pollution in surface and ground waters of Anthemountas basin based on a $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ – and $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ – isotope approach. *Science of the Total Environment*, 724, 138211, doi: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138211>
- Kelepertzis, E., Pyrgaki, K., Argyraki, A., Botsou, F., Boeckx, P., Megremi, I., Karavoltsos, S., Dassenakis, M., 2019. Application of dual isotopes ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) to determine nitrate contamination sources in Cr(VI)-impacted groundwater of central Greece aquifers. 15th International Congress of the Geological Society of Greece.
- Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 519-576). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50023-9>
- Kendall, C., Aravena, R., 2000. Nitrate Isotopes in Groundwater Systems: Nitrate Isotopes in Groundwater Systems, 261-291.
- Krüger O, Fiedler F, Adam C, Vogel C, Senz R, 2017. Determination of chromium (VI) in primary and secondary fertilizer and their respective precursors. *Chemosphere* 182:48–53
- Lappas, I., 2018. Applied hydrogeological investigation of coastal aqueous systems: the case of the coastal part of Atalanti, Fthiotida prefecture. PhD Thesis, National Technical University of Athens.
- Lelli, M., Grassi, S., Amadori, M., Franceschini, F., 2014. Natural Cr(VI) contamination of groundwater in the Cecina coastal area and its inner sectors (Tuscany, Italy). *Environ. Earth Sci.* 71, 3907–3919.
- Margiotta, S., Mongelli, G., Summa, V., Paternoster, M., Fiore, S., 2012. Trace element distribution and Cr(VI) speciation in Ca–HCO₃ and Mg–HCO₃ spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy. *J. Geochem. Explor.* 115, 1–12.
- Matiatos, I., Alexopoulos, A., Godelitsas, A., 2014. Multivariate statistical analysis of the hydrogeochemical and isotopic composition of the groundwater resources in northeastern Peloponnesus (Greece). *Sci. Total Environ.*, 476, pp. 577-590.

- Matiatos, I., 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 541, 803-814.
- Matiatos, I., Wassenaar, L.I., Monteiro, L.R., Venkiteswaran, J.J., Gooddy, D.C., Boeckx, P., Sacchi, E., Yue, F.J., Michalski, G., Alonso-Hernández, C. and Biasi, C., 2021. Global patterns of nitrate isotope composition in rivers and adjacent aquifers reveal reactive nitrogen cascading. *Communications Earth & Environment*, 2(1), pp.1-10.
- Nikolenko, O., Jurabo, A., Borges, A., Knöller, K., Brouyère, S., 2017. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review. *Science of the Total Environment*, 621, 1415-1432.
- Nisi, B., Raco, B., Dotsika, E., 2014. *Groundwater Contamination Studies by Environmental Isotopes: A review*. 36p.
- Pyrgaki, K., Kelepertzis, E., Argyraki, A., Boeckx, P., Botsou, F., Dassenakis, E., 2022. Identification of sources and transformations of nitrate in Cr(VI)-impacted alluvial aquifers by a hydrogeochemical and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ – and $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ – isotopes approach. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19837-0>.
- Rondogianni – Tsiambaou, Th., 1984. Étude néotectonique des rivages occidentaux du canal d'Atalanti. Thèse 3e cycle. Université de Paris – Sud.
- Ronen D., Kanfi Y. and Magaritz M., 1983. Sources of nitrate in groundwater of the coastal plain of Israel. *Water Res.* 17, 1499-1503.
- Spalding R.F. and Exner M.E., 1991. Nitrate contamination in the contiguous United States. In *Nitrate Contamination*, eds. I. Bogardi and R.D. Kuzelka, pp. 13-48. Springer, Berlin.
- Su, C., Jiang, J., Xie, X., Han, Z., Wang, M., Li, J., Shi, H., 2023. Sources and cycling processes of nitrogen revealed by stable isotopes and hydrochemistry in a typical agricultural lake basin, *Applied Geochemistry*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105662>
- Vogel, C., Hoffmann, M. C., Krüger, O., Murzin, V., Caliebe, W., Adam, C., 2020. Chromium (VI) in phosphorus fertilizers determined with the diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. *Environmental Science and Pollution Research*, 27:24320–24328, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08761-w>
- Voutsis, N., Kelepertzis, E., Tziritis, E., Kelepertzis, A., 2015. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration* 159, 79-92.
- Voutsis, N., 2011. Weathering rates of ultrabasic rocks in Euboea Island and controls of the chemical composition of groundwaters and surface waters PhD Thesis

National and Kapodistrian University of Athens, Faculty of Geology and Geoenvironment.

WHO, 2004. The World Health Report 2004: Changing History. 96 p

Zambito – Marsala, R., Capri, E., Russo, E., Barazzoni, L., Peroncini, E., De Crema, M., Carrey – Labarta, R., Otero, N., Colla, R., Calliera, M., Fontanella, M. C., Suci, N. A., 2021. Influence of nitrogen-based fertilization on nitrates occurrence in groundwater of hilly vineyards. Science of The Total Environment, Volume 766, 144512, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144512>

Zaryab, A., Hamid, R. N., Knoeller, K., Alijani, F., Minet, E., 2022. Determining nitrate pollution sources in the Kabul Plain aquifer (Afghanistan) using stable isotopes and Bayesian stable isotopemixing model. Science of the Total Environment 823, 153749, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153749>

Zhang, Y., Shi, P., Song, J., Li, Q., 2019. Application of Nitrogen and Oxygen Isotopes for Source and Fate Identification of Nitrate Pollution in Surface Water: A Review. MDPI, 9, 18; doi: 10.3390/app9010018

Ελληνική βιβλιογραφία:

Αγγελίδης, Χ., 1991. Τεχνικογεωλογική έρευνα ευρύτερης περιοχής Αταλάντης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα

Αντωνίου, Α., 2012. Λίπανση στη Βιολογική Γεωργία. Πτυχιακή Μελέτη. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, Καλαμάτα.

Κατσιαβριάς, Ν., Γαλανάκης, Δ., 1995. Γεωλογική μελέτη κατά μήκος του οδικού άξονα της Εθνικής οδού Αθηνών – Θεσσαλονίκης στην περιοχή Αρκίτσας – Αγ. Κωσταντίνου. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Λάμπας, Ι. 2018. Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογική Έρευνα Παράκτιων Υδατικών Συστημάτων. Η Περίπτωση του Παράκτιου Τμήματος Αταλάντης, Ν. Φθιώτιδας. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ.

Μουντράκης, Δ., 2010. Γεωλογία και Γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας, Εκδόσεις University Studio Press, σελ.373, Θεσσαλονίκη.

Οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16^{ης} Δεκεμβρίου 2020, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

Παπανικολάου, Δ., 1986. Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδόσεις Επτάλοφος, σελ.240, Αθήνα.

Ροντογιάννη, Θ., Παπαδάκης, Ι., 1986. Γεωλογικές-σεισμοτεκτονικές συνθήκες περιοχής Αταλάντης. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, σελ.5.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΥΔΑΤΩΝ
(κύρια ανιόντα – κατιόντα, ιχνοστοιχεία και
αποτελέσματα ιοντικής χρωματογραφίας)

Δείγμα	Cluster	Βάθος γεώτρησης (m)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (μg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)
AT 1	1	30-40	416	91	101,7	106,1	126,65	1,73	101,69	28,85
AT 2	1	60	394	118	73,9	59,4	119,40	7,68	69,14	28,55
AT 3	3	60	431	62	34,8	28,4	60,37	1,01	69,42	26,14
AT 4	3	50	348	37	34,2	28,9	68,75	0,69	45,82	23,13
AT 5	3	30-40	367	39	41,6	72,9	74,27	0,97	63,76	28,14
AT 6	3	65	393	105	36,4	25,0	74,81	1,07	54,20	21,38
AT 7	3	60-70	356	113	31,2	17,9	56,25	1,06	57,59	19,54
AT 8	1	20-30	406	108	187,1	124,9	83,83	1,78	107,31	58,24
AT 9	2	50	499	51	137,2	130,9	69,56	1,79	125,23	104,89
AT 10	3	45	343	139	22,3	29,0	48,07	0,34	58,79	18,04
AT 11	3	45	394	22	33,0	18,9	102,35	2,20	45,71	23,13
AT 12	1	70	448	108	74,1	36,1	109,90	10,03	61,68	30,90
AT 13	3		305	62	29,6	17,0	57,25	1,20	38,85	18,86
AT 14	1	60	437	87	45,9	56,2	85,02	0,88	76,48	26,72
AT 15	2	24	571	122	130,6	119,8	80,94	1,82	126,51	75,54
AT 16	3	65	384	37	38,8	22,6	74,41	0,88	48,59	24,42
AT 17	3	50	383	64	39,1	30,2	58,85	1,01	64,16	23,88
AT 18	1	70	418	82	55,1	95,7	92,89	1,21	93,96	35,06
AT 19	1	80	398	77	39,6	49,7	82,64	1,00	66,03	22,02
AT 20	1	100	384	80	66,2	54,2	94,12	1,05	75,13	24,56
AT 21	3	110	371	107	54,7	20,3	82,57	1,09	57,05	21,10
AT 22	1	80	403	131	75,3	52,4	109,92	5,55	59,49	27,00
AT 23	1	50	418	38	64,2	137,1	77,95	0,98	97,45	47,67
AT 24	3	40	370	61	32,7	30,3	61,75	1,16	60,20	22,98
AT 25	2	120	754	31	229,5	102,2	82,01	1,81	165,79	118,14
AT 26	3	200	314	24	31,6	3,7	59,69	0,84	33,77	18,82
AT 27	2	75	547	42	138,2	125,4	93,35	4,29	94,65	78,84
AT 28	1	30	503	101	65,0	57,9	67,96	0,74	99,07	24,77
AT 29	3	220	404	14	50,1	15,9	70,68	2,64	53,20	36,95
AT 30	2	50	561	26	253,2	165,2	77,85	3,12	144,55	100,93
AT 31	2	200	538	33	77,5	34,1	63,86	2,41	77,18	54,95
AT 32	1	55	426	83	84,3	48,3	82,73	1,12	75,48	24,60
AT 33	3	50	383	73	28,6	35,7	61,51	0,94	65,11	24,70
AT 34	2	180	470	33	102,7	31,9	48,48	3,11	52,33	91,29
AT 35	3	40	373	69	30,2	18,1	62,55	0,97	56,38	22,86
AT 36	3	64	362	31	27,7	5,0	63,46	0,86	37,69	17,52
AT 37	2	170	523	42	100,4	68,4	61,13	2,42	89,12	67,58
AT 38	2	50	537	143	205,7	165,3	80,12	3,78	124,87	86,86
AT 39	1	50	353	27	126,8	270,3	102,62	1,08	139,37	58,28
AT 40	2	60	399	37	75,9	46,8	58,57	2,01	72,09	44,44
AT 41	2	100	531	49	120,6	85,8	62,23	2,91	101,87	57,98
Όρια πόσιμου νερού (Οδηγία 2020/2184)					250 mg/L	250 mg/L				200 mg/L

Δείγμα	Cluster	Βάθος γεώτρησης (m)	Sr (mg/L)	Al (μg/L)	As (μg/L)	B (μg/L)	Ba (μg/L)	Cd (μg/L)	Co (μg/L)	Cr (μg/L)	Cu (μg/L)
AT 1	1	30-40	0,6	6,3	4,3	36,7	130,4	0,0	0,3	48,0	6,8
AT 2	1	60	0,4	9,5	1,2	28,7	109,4	0,0	0,3	25,1	3,3
AT 3	3	60	0,5	14,4	1,4	29,2	66,1	0,0	0,3	32,8	3,1
AT 4	3	50	0,4	4,1	6,9	17,9	35,6	<DL	0,2	0,9	1,8
AT 5	3	30-40	0,5	14,7	3,7	21,3	63,1	<DL	0,2	3,4	1,1
AT 6	3	65	0,2	14,0	0,9	11,5	33,6	<DL	0,3	10,9	4,7
AT 7	3	60-70	0,2	5,1	1,5	19,2	20,2	<DL	0,2	24,1	1,1
AT 8	1	20-30	0,3	3,0	2,0	53,3	12,2	<DL	0,3	45,7	2,0
AT 9	2	50	2,9	4,0	1,9	196,1	187,6	<DL	0,5	12,9	3,1
AT 10	3	45	0,3	6,7	6,2	21,4	7,9	<DL	0,1	33,0	0,9
AT 11	3	45	0,4	3,1	2,6	42,4	40,3	<DL	0,3	5,1	1,0
AT 12	1	70	0,2	13,1	0,8	29,6	111,8	<DL	0,3	13,1	2,2
AT 13	3		0,2	8,5	0,6	4,5	15,6	<DL	0,1	4,0	0,4
AT 14	1	60	0,4	33,1	1,2	24,4	89,2	<DL	0,3	43,8	1,8
AT 15	2	24	0,6	7,5	4,5	91,3	87,8	1,8	2,0	23,7	8,1
AT 16	3	65	0,3	6,4	5,7	18,3	45,0	0,1	1,8	2,6	2,1
AT 17	3	50	0,4	4,8	1,3	25,1	59,7	<DL	0,2	30,8	0,9
AT 18	1	70	0,5	13,1	1,1	36,2	88,7	<DL	0,3	42,5	0,9
AT 19	1	80	0,3	10,1	1,2	18,8	84,7	<DL	0,2	35,1	2,0
AT 20	1	100	0,4	1,3	1,0	25,8	91,5	<DL	0,2	41,8	0,8
AT 21	3	110	0,3	1,2	0,9	15,1	60,6	<DL	0,2	32,3	0,4
AT 22	1	80	0,3	4,0	0,7	19,0	81,2	<DL	0,3	14,7	2,1
AT 23	1	50	0,8	6,6	1,3	56,3	114,5	<DL	0,2	19,8	1,8
AT 24	3	40	0,4	9,2	1,0	20,4	55,1	<DL	0,2	29,9	1,3
AT 25	2	120	3,1	4,3	1,5	286,3	183,1	<DL	1,2	15,1	3,1
AT 26	3	200	0,2	3,4	5,6	10,6	24,1	<DL	0,3	0,4	0,8
AT 27	2	75	2,0	40,8	2,0	207,2	74,0	0,1	1,5	0,9	2,4
AT 28	1	30	0,3	4,1	1,5	39,7	25,9	<DL	0,3	79,0	0,8
AT 29	3	220	1,3	13,5	4,0	95,8	153,1	1,0	1,3	5,1	2,2
AT 30	2	50	2,6	5,0	1,9	183,5	139,1	<DL	0,4	<DL	2,4
AT 31	2	200	1,5	5,3	1,9	158,3	107,6	<DL	0,2	<DL	3,5
AT 32	1	55	0,4	8,0	1,4	16,7	85,4	<DL	0,3	34,8	1,1
AT 33	3	50	0,4	5,1	1,6	27,2	57,8	<DL	0,2	43,3	2,6
AT 34	2	180	1,0	4,3	1,6	518,9	101,8	<DL	0,2	<DL	4,1
AT 35	3	40	0,3	19,3	1,1	19,4	53,2	<DL	0,2	34,5	3,1
AT 36	3	64	0,4	9,2	5,3	12,4	37,7	<DL	0,2	0,6	2,1
AT 37	2	170	2,2	3,1	3,1	286,9	139,0	<DL	0,2	5,2	1,9
AT 38	2	50	2,5	11,7	2,6	165,8	177,6	<DL	0,3	1,5	6,4
AT 39	1	50	1,5	12,9	1,7	86,4	102,0	<DL	0,3	7,9	2,4
AT 40	2	60	1,9	13,3	3,4	38,9	183,7	<DL	0,2	3,3	4,5
AT 41	2	100	2,1	7,8	6,7	122,3	143,6	<DL	0,2	<DL	2,0
Όρια πόσιμου νερού (Οδηγία 2020/2184)				200 μg/L	10 μg/L	1,5 mg/L		5 μg/L			2 mg/L

Δείγμα	Cluster	Βάθος γεώτρησης (m)	Fe (µg/L)	Li (µg/L)	Mn (µg/L)	Mo (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Sb (µg/L)	Zn (µg/L)	Cu (µg/L)	Cu (µg/L)
AT 1	1	30-40	46,5	9,5	4,5	4,1	7,9	3,6	0,2	17,7	6,8	6,8
AT 2	1	60	30,7	3,1	0,7	0,2	5,2	1,0	0,2	41,0	3,3	3,3
AT 3	3	60	30,2	11,9	0,8	0,2	3,8	1,3	0,2	64,3	3,1	3,1
AT 4	3	50	30,7	10,3	0,6	0,2	2,8	0,7	0,1	39,4	1,8	1,8
AT 5	3	30-40	32,1	13,3	0,7	0,7	3,1	0,5	0,1	44,1	1,1	1,1
AT 6	3	65	27,6	2,4	0,4	<DL	4,0	0,8	0,1	67,4	4,7	4,7
AT 7	3	60-70	34,5	1,0	0,6	<DL	3,4	0,4	0,1	23,2	1,1	1,1
AT 8	1	20-30	39,0	3,5	0,6	<DL	5,8	0,3	0,1	32,7	2,0	2,0
AT 9	2	50	50,3	123,2	2,5	18,1	6,9	0,2	0,2	43,1	3,1	3,1
AT 10	3	45	39,4	1,4	0,3	0,9	2,0	0,6	0,2	67,3	0,9	0,9
AT 11	3	45	37,9	7,0	0,4	<DL	4,2	0,5	0,1	61,4	1,0	1,0
AT 12	1	70	39,8	4,0	0,2	<DL	5,3	0,7	0,1	72,8	2,2	2,2
AT 13	3		30,5	0,8	0,1	<DL	2,1	0,3	0,1	36,8	0,4	0,4
AT 14	1	60	45,2	7,5	0,4	<DL	3,7	0,4	0,2	85,7	1,8	1,8
AT 15	2	24	51,9	13,7	6,1	2,2	6,2	1,9	0,1	35,0	8,1	8,1
AT 16	3	65	44,3	8,3	1,0	0,8	3,1	0,7	0,2	73,0	2,1	2,1
AT 17	3	50	41,4	10,0	1,2	<DL	2,3	0,2	0,1	39,9	0,9	0,9
AT 18	1	70	49,0	5,1	2,1	<DL	4,1	0,2	0,1	47,6	0,9	0,9
AT 19	1	80	42,2	6,3	1,4	<DL	3,4	0,6	0,2	41,2	2,0	2,0
AT 20	1	100	40,7	6,4	0,1	<DL	3,5	0,1	0,1	17,4	0,8	0,8
AT 21	3	110	43,7	4,1	0,1	<DL	2,7	0,1	0,2	3,7	0,4	0,4
AT 22	1	80	44,9	1,2	0,3	<DL	3,9	0,5	0,2	48,5	2,1	2,1
AT 23	1	50	39,1	23,5	0,7	<DL	3,1	0,1	0,2	32,1	1,8	1,8
AT 24	3	40	35,7	8,3	0,8	<DL	2,7	0,2	0,2	38,3	1,3	1,3
AT 25	2	120	71,7	120,8	1,1	2,8	5,5	0,3	0,1	56,4	3,1	3,1
AT 26	3	200	53,3	8,3	1,1	1,4	2,2	0,1	0,1	12,1	0,8	0,8
AT 27	2	75	69,5	158,8	4,8	28,8	24,6	0,2	0,9	16,7	2,4	2,4
AT 28	1	30	46,7	2,8	0,6	1,2	3,1	0,2	0,1	22,2	0,8	0,8
AT 29	3	220	26,4	34,9	2,8	3,0	5,3	1,4	0,2	36,3	2,2	2,2
AT 30	2	50	31,7	115,1	63,5	3,5	3,5	0,3	0,2	34,4	2,4	2,4
AT 31	2	200	38,7	78,8	6,8	4,6	3,7	0,2	0,2	31,8	3,5	3,5
AT 32	1	55	25,8	7,4	0,4	0,6	3,5	0,4	0,2	36,1	1,1	1,1
AT 33	3	50	23,0	9,3	0,4	0,5	2,3	0,5	0,2	38,1	2,6	2,6
AT 34	2	180	71,4	121,8	9,4	18,4	2,6	<DL	0,2	11,7	4,1	4,1
AT 35	3	40	25,1	8,9	0,4	0,6	3,1	1,3	0,2	86,9	3,1	3,1
AT 36	3	64	30,6	11,5	0,4	2,2	2,9	0,9	0,3	70,7	2,1	2,1
AT 37	2	170	34,5	125,3	3,1	4,5	4,0	0,4	0,3	45,6	1,9	1,9
AT 38	2	50	30,6	127,3	24,2	2,6	4,4	1,3	0,3	90,3	6,4	6,4
AT 39	1	50	34,3	36,9	4,2	0,9	4,1	0,7	0,3	62,0	2,4	2,4
AT 40	2	60	29,0	40,9	0,6	2,2	2,4	0,6	0,3	51,3	4,5	4,5
AT 41	2	100	35,9	92,3	47,9	3,7	3,3	0,5	0,3	59,5	2,0	2,0
Όρια πόσιμου νερού (Οδηγία 2020/2184)			200 µg/L		50 µg/L		20 µg/L	10 µg/L (5 µg/L από	10 µg/L		2 mg/L	2 mg/L

Samples	DF	Cl ⁻		E/F	NO ₃ ⁻		E/F	SO ₄ ²⁻		E/F	[C](mg/L)		
AT_1	10	1612	153	11	1571	78	20	994	97	10	105	201	102
AT_2	4	2930	153	19	3008	78	39	1392	97	14	76	154	57
AT_3	3	1837	153	12	1945	78	25	888	97	9	36	75	27
AT_4	3	1808	153	12	853	78	11	903	97	9	35	33	28
AT_5	3	2198	153	14	1961	78	25	2275	97	23	43	75	70
AT_6	3	1921	153	13	1124	78	14	781	97	8	38	43	24
AT_7	4	1234	153	8	740	78	9	419	97	4	32	38	17
AT_8	4	7416	153	48	1863	78	24	2926	97	30	193	95	121
AT_9	4	5440	153	35	4082	78	52	3065	97	32	142	209	126
AT_10	3	1177	153	8	1008	78	13	905	97	9	23	39	28
AT_11			153	0		78	0		97	0	0	0	0
AT_12	4	2939	153	19	1703	78	22	845	97	9	77	87	35
AT_13	4	1172	153	8	476	78	6	399	97	4	31	24	16
AT_14	5	1456	153	9	1600	78	20	1054	97	11	47	102	54
AT_15	5	4140	153	27	1660	78	21	2245	97	23	135	106	116
AT_16	5	1231	153	8	347	78	4	424	97	4	40	22	22
AT_17	5	1240	153	8	1078	78	14	567	97	6	40	69	29
AT_18	5	1748	153	11	2524	78	32	1793	97	18	57	162	92
AT_19	5	1257	153	8	1290	78	17	931	97	10	41	83	48
AT_20	5	2100	153	14	1959	78	25	1016	97	10	68	125	52
AT_21	5	1734	153	11	1567	78	20	381	97	4	57	100	20
AT_22	5	2386	153	16	1550	78	20	981	97	10	78	99	51
AT_23	5	2036	153	13	3007	78	38	2569	97	26	66	192	132
AT_24	5	1037	153	7	1026	78	13	567	97	6	34	66	29
AT_25	5	7275	153	47	3157	78	40	1915	97	20	237	202	99
AT_26	1	5010	153	33	130	78	2	343	97	4	33	2	4
AT_27	5	4383	153	29	1086	78	14	2350	97	24	143	70	121
AT_28	5	2061	153	13	1344	78	17	1086	97	11	67	86	56
AT_29	5	1588	153	10	564	78	7	297	97	3	52	36	15
AT_30	5	8027	153	52	1683	78	22	3095	97	32	262	108	160
AT_31	5: Cl / 3: NO3-SO4	2517	153	16	90	78	1	1065	97	11	82	3	33
AT_32	5	2673	153	17	948	78	12	905	97	9	87	61	47
AT_33	5	907	153	6	877	78	11	670	97	7	30	56	35
AT_34	3	5427	153	35	0	78	0	995	97	10	106	0	31
AT_35	5	957	153	6	1065	78	14	339	97	3	31	68	17
AT_36	5	879	153	6	66	78	1	93	97	1	29	4	5
AT_37	5	3184	153	21	515	78	7	1282	97	13	104	33	66
AT_38	5	6521	153	43	1319	78	17	3096	97	32	213	84	160
AT_39	5	4020	153	26	5519	78	71	5065	97	52	131	353	261
AT_40	5	2406	153	16	1024	78	13	877	97	9	78	66	45
AT_41	5	3824	153	25	89	78	1	1607	97	17	125	6	83

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ
ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ
ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

