

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ**

**ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ**

**ΚΛΑΔΟΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΓΙΑ ΤΟ  
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΕΡΓΩΝ ΥΠΟΔΟΜΗΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΕ ΤΙΤΛΟ:**

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ  
ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ, ΣΤΑ  
ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΩΝ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΑΛΑΡΩΝ  
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΕΥΒΟΙΑΣ»**

**ΕΛΕΝΗ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΟΣ Ε.Μ.Π.**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013**

# **ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ**

**ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ**

**ΚΛΑΔΟΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΓΙΑ ΤΟ  
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΕΡΓΩΝ ΥΠΟΔΟΜΗΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΕ ΤΙΤΛΟ:**

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ  
ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ, ΣΤΑ  
ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΩΝ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΑΛΑΡΩΝ  
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΕΥΒΟΙΑΣ»**

**ΕΛΕΝΗ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΟΣ Ε.Μ.Π.**

**Ορισμός θέματος και Επιβλέποντα Καθηγητή: Γ.Σ. Γενικού Τμήματος 18-12-2012**

**Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής: Γ.Σ. Γενικού Τμήματος 19-3-2013**

1. Γεώργιος Σταμάτης, Καθηγητής Γ.Π.Α (επιβλέπων Καθηγητής)
2. Ευθύμιος Γκάρτζος, Καθηγητής Γ.Π.Α.
3. Μαρία Περράκη, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

**Παρουσίαση Μελέτης και Εξέταση: 18-7-2013**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013**

Τη διπλωματική αυτή, την αφιερώνω στο άτομο,  
που εμπνεύστηκε όλο αυτό το ``ταξίδι``,  
με ώθησε, με έπεισε και με στήριξε,  
στο εγχείρημα μου αυτό,  
καθ' όλη τη διάρκεια της χρονιάς ,  
μέχρι τον τελικό προορισμό ,  
σχεδόν ένα χρόνο μετά.  
Ευχαριστώ .....

## **Πρόλογος**

Για την εκπόνηση και την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, συνεργάστηκα και βοηθήθηκα τα μέγιστα, από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων, τόσο επιστημονικά, όσο και στον πρακτικό σχεδιασμό. Δεν πρέπει να παραλείψω και την ηθική στήριξη τους, καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας και συγγραφής της εργασίας, προκειμένου να φτάσει στο σημερινό τελικό της στάδιο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής αυτής, τον κ. Γ. Σταμάτη. Η ιδέα της διπλωματικής αυτής ήταν δική του και τον ευχαριστώ, που με έπεισε να ασχοληθώ με το τόσο ενδιαφέρον αυτό θέμα, που μου κέντρισε ιδιαίτερα το ερευνητικό ενδιαφέρον. Είμαι ευγνώμων, για την συνεχή του στήριξη και καθοδήγηση, καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, από την πρώτη στιγμή, με περιέλαβε με πολύ συμπάθεια και γνώριζα, ότι μπορούσα πάντα να χτυπήσω την πόρτα του, για οποιοδήποτε πρόβλημα ή απορία είχα. Η δουλειά υπαίθρου μαζί του, για τις δειγματοληψίες των νερών, αποτέλεσε για μένα πολύ σημαντικό μάθημα και νέες γνώσεις, γύρω από την ποιότητα των νερών. Οι συμβουλές και οι προτροπές του, ήταν πολύτιμα εφόδια για μένα, όλη τη χρονιά αυτή. Θεωρώ ότι με τη δική του συμβολή, προχώρησα ένα βήμα παρακάτω, διευρύνοντας το γνωστικό μου αντικείμενο. Ευχαριστώ για τις γνώσεις, που μου προσφέρατε και κυρίως για την ανθρωπιά και βοήθεια σας.

Θερμές ευχαριστίες, απευθύνω στον καθηγητή κ. Ε. Γκάριτσο, για τη συνεχή καθοδήγηση του σε θέματα γεωχημείας, για το συνεχές ενδιαφέρον του, κατά την εκπόνηση της διατριβής και τις συζητήσεις μας, προκειμένου να μου λυθούν πολλές απορίες μου. Ήταν πολύ σημαντική η βοήθεια του και καθοριστική στην ύπαιθρο, κατά τη δειγματοληψία των πετρολογικών δειγμάτων, λόγω της εμπειρίας και της γνώσης του, για την περιοχή αυτή. Ήταν τιμή μου, να συνεργαστώ μαζί του και να τον έχω στην τριμελή εξεταστική μου επιτροπή. Τον ευχαριστώ πάρα πολύ.

Ολόψυχες ευχαριστίες οφείλω στη Λέκτορα του Ε.Μ.Π., Μαρία Περράκη, αλλά δε ξέρω για ποιο από όλα να την ευχαριστήσω. Καταρχήν την ευχαριστώ για την υπομονή και επιμονή της, για το χρόνο που μου αφιέρωσε να με διδάξει εξαρχής ορυκτολογία, σαν να ήμουν πρωτοετής και να με μυήσει σε ένα νέο ερευνητικό αντικείμενο, που το είχα παρεξήγησει και με έκανε αν όχι να το αγαπήσω, να θελήσω να ασχοληθώ με πολύ μεράκι και στο μέλλον, πάντα με τη βοήθεια της. Θα είμαι ευγνώμων για τη συνεχή και έντονη παρουσία της όλη τη χρονιά, στην ύπαιθρο για τη δειγματοληψία των πετρωμάτων, στη διόρθωση των κειμένων, στην επίλυση των αποριών μου, στις εργαστηριακές ορυκτολογικές αναλύσεις, η συμβολή της ήταν καθοριστική και καταλυτική. Η επιστημονική και η ηθική της στήριξη, η ανθρώπινη προσέγγιση της καθ' όλη τη χρονιά, ειλικρινά με συγκίνησαν.

Ένα ευχαριστώ θα οφείλω πάντα σε κάθε μου βήμα στον Ομότιμο Καθηγητή Ε.Μ.Π. Πολυτεχνείου και κ. Ιωάννη Κουμαντάκη, κοντά στον οποίο μαθήτευσα επί σειρά ετών. Μπορεί να μην είχε ενεργό ρόλο, σε αυτή την προσπάθεια μου, αλλά είχε συνεχές ενδιαφέρον για την πορεία μου στο μεταπτυχιακό αυτό. Οι γνώσεις, που μου μεταλαμπάδευσε είναι οι βάσεις που έχω σήμερα.

Ολόψυχες ευχαριστίες οφείλω στην Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Θ. Περράκη για το ενδιαφέρον και τη συμπάθεια της εδώ και 21 χρόνια, από την πρώτη στιγμή που τη γνώρισα ως φοιτήτρια. Στην παρούσα διατριβή, μαθήτευσα ξανά δίπλα της μετά από πάρα πολλά χρόνια, είμαι ευγνώμων για το χρόνο, τη διάθεση της, την ανθρωπιά της, να μου εξηγήσει πολλά θέματα σχετικά με το XRD, αλλά κυρίως για τη στήριξη της σε όλα τα επίπεδα, όλα αυτά τα χρόνια.

Θέλω να ευχαριστήσω επίσης, όλα τα μέλη του Τομέα Γεωλογικών Επιστημών, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, με τους οποίους συνεργάζομαι επιτυχώς εδώ και 21 χρόνια, ως φοιτήτρια, και τώρα ως υπάλληλος. Τους ευχαριστώ ιδιαίτερω, για την ηθική στήριξη όλη αυτή τη χρονιά και για τις ιδιαίτερα φιλικές συνθήκες εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη



*Διευθύντρια του Τομέα, την Αναπλ. Καθηγ. κ. Θ. Ροντογιάννη, για την ανθρωπιά της και την βοήθεια της, που μου την προσέφερε, όσες φορές τη χρειάστηκα. Την ευχαριστώ για την κατανόηση της γενικότερα όλη τη φετινή χρονιά.*

*Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας, ο χώρος του οποίου είναι και ο προσωπικός χώρος εργασίας μου εδώ και 16 χρόνια. Ονομαστικά αναφέρω το Διευθυντή του εργαστηρίου κ. Δ.Ρόζο Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ και τα μέλη του εργαστηρίου Δρ. Κ. Μαρκαντώνη, κ. Ε.Ρόκο, Δρ. Π.Τσαγγαράτο, Δρ. Ι.Ηλία. Με τα μέλη αυτά του εργαστηρίου, δε μας συνδέει μια απλή συναδελφική σχέση, αλλά μια μακρόχρονη φιλία, τη χρονιά αυτή και ιδιαίτερα προς το τέλος της, απέδειξαν ότι υπάρχει αλληλεγγύη μεταξύ μας και ο ένας στηρίζει τον άλλον. Είναι πολύ σημαντικό ο χώρος εργασίας σου να αποτελεί ένα οικείο φιλικό περιβάλλον και σε αυτό είμαι πολύ τυχερή.*

*Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Υποψήφιο Διδάκτορα Ν.Σταθόπουλο, Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών, για τη βοήθεια του, κατά τη δειγματοληψία και τις εργαστηριακές αναλύσεις. Η συνολική του βοήθεια και στήριξη και ειδικότερα σε θέματα που αφορούσαν το φόρτο εργασίας στο ΕΜΠ, ήταν πολύ σημαντική.*

*Ευχαριστίες θέλω να εκφράσω στον κ.Π.Ουσταδάκη Χημ.Μηχανικό, την κ.Μ.Γρέγου Χημ.Μηχανικό και την κ. Κ.Βαξεβανίδου Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργό, του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για τη βοήθεια τους και την προθυμία τους να με εξυπηρετήσουν άμεσα, στις χημικές αναλύσεις των βαρέων μετάλλων στα νερά και στα εδάφη.*

*Θερμές ευχαριστίες στον Δρ.Ε.Ψωμάδη για τη πολύτιμη βοήθεια του, με τη χορήγηση ψηφιακών δεδομένων και γιατί η πόρτα του ήταν πάντα ανοιχτή για βοήθεια.*

*Οφείλω ένα ευχαριστώ στη Δρ.Ανκούδη Ευδοξία, Γεωλόγο-ΙΔΑΧ ΕΜΠ, για το συνεχές ενδιαφέρον της και τη βοήθεια της όλη τη χρονιά, όποτε τη ζήτησα. Στην κ. Στ. Δραγουμάνη ΙΔΑΧ ΕΜΠ για την προετοιμασία των εδαφικών δειγμάτων και την άμεση ανταπόκριση της, όποτε τη χρειάστηκα, όπως ευχαριστώ και τον Δρ.Ι.Μπούσουλα ΙΔΑΧ ΕΜΠ, για την προετοιμασία και μέτρηση των δειγμάτων στο XRD. Θερμές ευχαριστίες στην κ.Ζένια Κερασοβίτου, ΙΔΑΧ ΕΜΠ, για τη βοήθεια της κατά το τελικό στάδιο, της προετοιμασίας των τευχών.*

*Ευχαριστώ προσωπικά την κ. Ελένη Γκαντώνη Δρ. Χημικό Μηχανικό του ΙΓΜΕ, για τις χημικές αναλύσεις των βαρέων μετάλλων που έγιναν στο εργαστήριο της, κυρίως για την προθυμία της και την άμεση ανταπόκριση της.*

*Ευχαριστίες στο Δήμο Μεσσαπίας και ειδικά στο Δήμαρχο κ.Γ.Μπουροδήμο, κατά την τελευταία δειγματοληψία, μας διευκόλυναν και μας οδήγησαν στις γεωτρήσεις του κάμπου των Ψαχνών, με μεγάλη προθυμία.*

*Τέλος θέλω να ευχαριστήσω πάνω από όλους τον πατέρα μου, που με υπέμενε για άλλη μια δύσκολη χρονιά, είναι το απόλυτο στήριγμα μου, όσο και την οικογένεια μου, την αδερφή μου και την ανηψιά μου, τη Νικούλα μου και να ζητήσω συγγνώμη, που με στερήθηκαν για άλλη μια χρονιά, λόγω του ιδιαίτερου φόρτου εργασίας που είχα, η μόνιμη ερώτηση τους, ήταν πότε θα με δούνε. Ιδιαίτερος θέλω να ευχαριστήσω τον Κ.Βασιλείου, για τη σημαντική βοήθεια του. Ευχαριστώ το στενό φιλικό μου περιβάλλον, που με βοήθησαν ουσιαστικά σε δύσκολες στιγμές τη χρονιά αυτή και με στήριξαν ηθικά, για να ολοκληρώσω τη διατριβή αυτή. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και εκείνες τις συμφοιτήτριες μου στο Γεωπονικό, οι οποίες έκαναν το χρόνο αυτό, να περάσει ευχάριστα, αν και ήταν μια δύσκολη χρονιά.*

Ιούλιος 2013

Περίληψη

Στην Ελλάδα, παρατηρείται τα τελευταία χρόνια έντονο πρόβλημα ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων, από την αυξημένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων. Στην παρούσα εργασία, διερευνώνται οι παράγοντες εκείνοι (φυσικοί και ανθρωπογενείς), που δημιουργούν τις συνθήκες εμφάνισης του τοξικού εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά της Κεντρικής Εύβοιας.

Η φυσική προέλευση του χρωμίου συνδέεται με πετρώματα, όπως είναι τα υπερβασικά μέλη (περιδοτίτες) των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, το χρώμιο βρίσκεται σε δύο μορφές, στην εξασθενή και την τρισθενή του.

Η οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του μαγγανίου,  $H_2O_2$ , των αερίων  $O_2$  και ίσως οξυ-υδροξειδίων του  $Fe(III)$ . Κύριο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμιούχος σπινέλιος (π.χ. χρωμίτης). Εκτός από το σπινέλιο, το χρώμιο μπορεί να ενδομηθεί στη δομή πυριτικών ορυκτών, όπως των φυλλοπυριτικών ορυκτών σερπεντίνη, χλωρίτη, τάλκη και των ινοπυριτικών ορυκτών της ομάδας των πυροξένων και των αμφιβόλων. Στη φύση, το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στην τρισθενή μορφή του. Πρόσφατες αναλύσεις σε νερά πηγών και γεωτρήσεων στη Κεντρική Εύβοια, εντός οφιολιθικών σχηματισμών, ή και των προσχώσεων που τροφοδοτούνται με κλαστικό υλικό οφιολιθικών συμπλεγμάτων, έδειξαν υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.

Διερευνήθηκε ο βαθμός επίδρασης κάθε παράγοντα ξεχωριστά (φυσικού, ανθρωπογενούς), καθώς και ο βαθμός αλληλεπίδρασης των παραγόντων μεταξύ τους. Κρίνεται αναγκαία η συνδυασμένη, λεπτομερής, συστηματική έρευνα ως προς τα γεωλογικά, πετρολογικά, ορυκτολογικά, γεωχημικά, υδρογεωλογικά, υδροχημικά χαρακτηριστικά, καθώς και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι χρήσεις γης στις αντίστοιχες περιοχές.

Στην ευρύτερη περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, προέκυψε ότι η πηγή του χρωμίου στα νερά είναι φυσικής προέλευσης, εντούτοις ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας, είναι η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Αυτό προκύπτει από τις αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, σε περιοχές με εντατικές γεωργικές εκμεταλλεύσεις, όπως ο κάμπος των Ψαχνών, όπου γίνεται έντονη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Η παρουσία νιτρικών ιόντων, δρα ως οξειδωτικό μέσο για το τρισθενές χρώμιο, σε εξασθενές. Στα υπόγεια νερά, αποδείχθηκε η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ νιτρικών ιόντων και εξασθενούς χρωμίου. Αντίθετα σε περιοχές, που απαντούν εκτεταμένες οφιολιθικές μάζες και δεν παρατηρούνται έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, μετρήθηκαν στα υπόγεια νερά τιμές ολικού χρωμίου, φυσικής προέλευσης, εντός των επιτρεπτών ορίων. Οι αντίστοιχες τιμές του εξασθενούς χρωμίου, ήταν χαμηλές, σε σχέση με τις αντίστοιχες των αγροτικών περιοχών. Αυτό οφείλεται τόσο στην απουσία έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας, όσο και στην απουσία ενός φυσικού οξειδωτικού μέσου, όπως διαπιστώθηκε από τη συστηματική ορυκτολογική μελέτη.

Abstract

*In Greece, in recent years there is a serious problem of pollution of underground aquifers, caused by the increased concentration of heavy metals. In the present study, those factors (natural and anthropogenic), that create the conditions for the emergence of toxic hexavalent chromium in the ground water of central Evia, were investigated.*

*In nature, chromium is associated with rocks relatively rich in chromium, such as ultra-mafic members (peridotites) of the ophiolite complex. In ground water and surface water, chromium is found in two forms, the hexavalent and the trivalent one.*

*The oxidation of trivalent to hexavalent chromium can be achieved by manganese oxides, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> gas and perhaps oxy-hydroxides of Fe (III). The main mineral of chromium is the chromium spinel (e.g. chromite). Besides the spinel, chromium can be structured with silicate minerals, such as phyllosilicate serpentine minerals, chlorite, talc and chain-silicate minerals of pyroxenes and amphiboles group. Although, in nature, chromium is found- as mentioned - in the trivalent form, recent analyses on spring waters and drills in Central Evia, within ophiolitic formations and/or alluvial deposits that consist of clastic ophiolite material, indicate a high concentration of hexavalent chromium.*

*The degree of impact for each factor separately (natural, anthropogenic) and the interaction between those factors, was also investigated. It is required, the detailed systematic research with the combination of the geological, petrological, mineralogical, geochemical, hydrogeological, hydrochemical characteristics, the human activities in their respective areas and the land use of them.*

*In the wider region of central Evia it was found that the source of chromium in water is of natural origin, however the main oxidizing agent is the anthropogenic activity. This is caused by increased concentrations of hexavalent chromium in areas with intensive agricultural activity ,as the plains of Psachna in which there is heavy use of fertilizers and pesticides. The presence of nitrates, acts as an oxidizing agent for trivalent to hexavalent chromium. In groundwater, it was proved that there is a strong correlation between nitrate and hexavalent chromium. In contrast, in areas without intense anthropogenic activities, it was observed that in ground water, the total chromium values of natural origin, are within the permissible limits, because of the presence of extensive ophiolitic masses in the region. The corresponding values of hexavalent chromium were low compared to those of rural areas. This is due both to the absence of intense anthropogenic activity, and to the absence of a natural oxidant, as verified by systematic mineralogical study.*

## **Περιεχόμενα**

### **Κεφάλαιο 1ο -Εισαγωγή**

1.1. Μέταλλα και περιβάλλον.....	2
1.2. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή.....	7
1.2.1.Αρσενικό (As).....	7
1.2.2.Κάδμιο (Cd).....	8
1.2.3.Μόλυβδος (Pb).....	9
1.2.4.Υδράργυρος (Hg).....	9
1.2.5.Ανόργανος κασσίτερος (Sn).....	10
1.2.6.Χρώμιο (Cr).....	10
1.2.7.Νικέλιο (Ni).....	11
1.2.8.Χαλκός (Cu).....	12
1.2.9. Σελήνιο (Se).....	12
1.3. Νομοθεσία σχετικά με τα βαρέα μέταλλα.....	12
1.4. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα.....	15
2. Διάρθρωση της εργασίας.....	18

### **Κεφάλαιο 2ο- Το Χρώμιο**

2.1. Η ιστορία του Χρωμίου.....	20
2.2. Περιβαλλοντική Χημεία του Χρωμίου.....	21
2.3. Γεωχημεία Χρωμίου.....	22
2.3.1. Αναγωγή –οξειδωση του Χρωμίου.....	25
2.3.1.1. Οξειδωση Cr(III) σε Cr (VI).....	25
2.3.1.2. Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III).....	26
2.4. Η παρουσία του Χρωμίου στο περιβάλλον.....	28
2.4.1. Το Χρώμιο στο έδαφος.....	33
2.4.2.Το χρώμιο στο Υδατικό περιβάλλον.....	34
2.4.3.Το χρώμιο στα Υπόγεια νερά.....	35
2.5 Ανθρωπογενείς δραστηριότητες.....	37
2.6 Χρήσεις χρωμίου.....	38
2.7 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	39
2.7.1.Στο εργασιακό περιβάλλον-υψηλές εκθέσεις:.....	39

2.7.2.Το Χρώμιο στο πόσιμο νερό: .....	40
2.7.3.Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης .....	41
2.8. Χωρική κατανομή Χρωμίου στην Ευρώπη .....	42
2.9. Νομοθετικό πλαίσιο για το Χρώμιο.....	47
<b>Κεφάλαιο 3ο- Η Περιοχή έρευνας</b>	
3.1. Διοικητικά και Γεωγραφικά στοιχεία .....	48
3.2. Γεωμορφολογικά στοιχεία-Χρήσεις γης.....	49
3.3. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής Κεντρικής Εύβοιας .....	56
3.4. Στοιχεία τεκτονικής της Κεντρικής Εύβοιας .....	60
3.5. Υδρογεωλογία της Κεντρικής Εύβοιας .....	63
3.5. Καρστικές πηγές Κεντρικής Εύβοιας .....	67
3.6. Υδρογραφικό δίκτυο Κεντρική Εύβοιας .....	71
3.7. Κλιματολογικά στοιχεία περιοχής έρευνας.....	74
3.8. Εκτίμηση συνολικών βροχοπτώσεων.....	77
3.9. Υπολογισμός Εξατμισοδιαπνοής με τη Μέθοδο Thornthwaite – Mather.....	79
3.10. Εκτίμηση Υδατικού ισοζυγίου, λεκάνης Ψαχνών .....	82
3.11. Πιεζομετρία Κεντρικής Εύβοιας .....	83
3.12. Ποιοτικά χαρακτηριστικά της περιοχής έρευνας .....	85
3.13.Γενικές παρατηρήσεις .....	88
<b>Κεφάλαιο 4ο –Ορυκτολογική-Ορυκτοχημική μελέτη</b>	
4.1. Γενικά Ορυκτολογικά-Ορυκτοχημικά και Γεωχημικά στοιχεία της περιοχής έρευνας .....	89
4.2.Εργαστηριακή μελέτη.....	92
<b>Κεφάλαιο 5ο –Ποιότητα Νερών</b>	
5.1. Δειγματοληψία και Εργαστηριακές μέθοδοι Ανάλυσης .....	107
5.1.1.Μέθοδος Δειγματοληψίας για τη μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου .....	108
5.1.2 Εργαστηριακές μέθοδοι ανάλυσης.....	112
5.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά .....	112
5.2.1. Θερμοκρασία.....	113
5.2.2. Το pH.....	116
5.2.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα .....	119
5.2.4. Διαλυμένο Οξυγόνο (D.O.) .....	121

5.2.5. Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox).....	123
5.2.6. TDS (Ολικά διαλυμένα στερεά).....	124
5.2.7. Κατιόντα Νατρίου (Na).....	127
5.2.8. Κατιόντα Ασβεστίου (Ca).....	130
5.2.9. Κατιόντα Μαγνησίου (Mg).....	133
5.2.10. Κατιόντα Καλίου (K).....	136
5.2.11. Ανιόντα Χλωρίου (Cl).....	139
5.2.12. Νιτρικά ιόντα (NO <sub>3</sub> ).....	142
5.2.13. Θειικά ιόντα (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ).....	145
5.2.14. Όξινα Ανθρακικά ιόντα (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	148
5.3. Μέταλλα και ιχνοστοιχεία.....	151
5.3.1. Βάριο (Ba).....	151
5.3.2. Μαγγάνιο (Mn).....	154
5.3.3. Σίδηρος (Fe).....	157
5.3.4. Νικέλιο (Ni).....	160
5.3.5. Ψευδάργυρος (Zn).....	163
5.3.6. Χαλκός (Cu).....	166
5.3.7. Αργίλιο (Al).....	169
5.3.8. Ολικό Χρώμιο (Cr <sub>t</sub> ).....	171
5.3.9. Εξασθενές Χρώμιο (Cr <sup>+6</sup> ).....	174
5.4. Επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων.....	178
5.4.1. Υδροχημικός τύπος νερών.....	178
5.4.2.Ταξινόμηση κατά Durov.....	179
5.4.3.Ταξινόμηση κατά Piper.....	182
5.4.5.Ταξινόμηση κατά Ludwig-Langellier.....	184
5.4.6.Ταξινόμηση κατά Schoeller.....	185
5.4.7.Διάγραμμα ταξινόμησης νερών κατά Wilcox.....	185
5.4.8.Διάγραμμα Richards.....	186
5.4.9.Διάγραμμα pH-Eh.....	188
5.4.10.Υπολογισμοί δεικτών.....	189
5.4.11.Συσχετίσεις κύριων χημικών στοιχείων.....	191

5.4.12.Συσχετίσεις κύριων χημικών στοιχείων ..... 200

**Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup> -Συζήτηση-Συμπεράσματα**

6.1.Συμπεράσματα ..... 201

6.2. Συζήτηση-Προτάσεις ..... 205

**Βιβλιογραφία.....206**

**Παράρτημα**

## Κεφάλαιο 1ο -Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα ``κοιτάσματα`` του πλανήτη μας, είναι το νερό, ειδικότερα τα αποθέματα υπόγειου νερού. Το νερό αποτελεί το πιο βασικό και ζωτικό στοιχείο για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Ειδικότερα τα υπόγεια νερά, επηρεάζουν καθοριστικά όλα τα οικοσυστήματα, τους έμβιους οργανισμούς και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Συνεπώς θα πρέπει να θεωρούνται, ως ένας από τους σημαντικότερους εθνικούς πόρους μιας χώρας, οπότε είναι απαραίτητη η ορθολογική διαχείριση και προστασία τους.

Πλήθος περιβαλλοντικών πιέσεων ασκούνται στις μέρες μας, στους υδατικούς πόρους, μέσω της αστικοποίησης, της εκτεταμένης γεωργίας (νιτρορύπανση), της ανεξέλεγκτης εκμετάλλευσης των υπόγειων υδροφόρων, της βιομηχανικής ανάπτυξης, της υφαλμύρινσης, της ερημοποίησης. Ο συνδυασμός όλων αυτών των φαινομένων και δραστηριοτήτων, με τις ενδείξεις των κλιματικών αλλαγών, που λαμβάνουν χώρα στον πλανήτη μας, έχουν προκαλέσει την ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων και επιφανειακών νερών, όπως και τη σημαντική μείωση των αποθεμάτων τους. Διάφοροι ρύποι διαφορετικής προέλευσης, υποβαθμίζουν την ποιότητα των υδατικών πόρων, καθιστώντας τους ακατάλληλους για υδρευτικούς, αλλά και για αρδευτικούς σκοπούς, σε αρκετές περιπτώσεις, μειώνοντας τα διαθέσιμα αποθέματα νερού. **``Δεν αρκούν απλά επαρκείς ποσότητες νερού, απαιτείται καλής ποιότητας νερό για την ανθρώπινη προστασία``**.

Συνήθως η ποιότητα των υπογείων νερών είναι σχετικά καλή, λόγω της ``φυσικής`` προστασίας που υπόκεινται, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος μέσω της ακόρεστης ζώνης και του εδαφικού μανδύα, που μπορούν να αποτελέσουν κατά περίπτωση ``ασπίδα προστασίας`` και να αποτρέψουν τη διέλευση ρυπαντικού φορτίου.

Οι επερχόμενες κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη μας, αναμένεται να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στους υδατικούς πόρους. Σε πολλές περιοχές είναι ήδη εμφανή τα σημάδια των επιπτώσεων αυτών. Η κλιματική αλλαγή και η καταστροφή του περιβάλλοντος, θεωρούνται από τα σημαντικότερα προβλήματα του σύγχρονου πολιτισμού, σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα ακραία καιρικά φαινόμενα, οι έντονες βροχοπτώσεις, οι καύσωνες, οι ξηρασίες, οι τυφώνες είναι ολοένα και συχνότερα φαινόμενα, τα τελευταία χρόνια. Οι επιπτώσεις στα υδάτινα αποθέματα έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές, λίγες είναι οι έρευνες σχετικά με τις ποιοτικές μεταβολές των υδάτινων πόρων, που θα προκληθούν από τις κλιματικές αλλαγές (Whitehead et.al., 2009).

Παρατηρούνται και αναμένονται εντονότερες αλλαγές στη θερμοκρασία του αέρα και στις βροχοπτώσεις, άρα σημαντικές διαφοροποιήσεις στην κινητικότητα και αραίωση των ρύπων,



αφού θα προκληθούν μεταβολές στις ροές των ποταμών και των ρεμάτων, όσον αφορά τα επιφανειακά νερά. Η αυξημένη θερμοκρασία του νερού, θα επηρεάσει την κινητικότητα των στοιχείων και τις χημικές αντιδράσεις αυτών, με άμεσο αποτέλεσμα τη μεταβολή της οικολογικής κατάστασης και της ποιότητας των υπογείων νερών. Οι αλλαγές στο υδραυλικό φορτίο των υδατορεμάτων, θα επιφέρει αλλαγές και στην στερεοπαροχή τους, μεταφέροντας κυρίως ιζήματα, τα οποία είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα με διάφορα μεταλλικά στοιχεία. Τα προβλεπόμενα σενάρια, περιγράφουν, συχνές περιόδους ξηρασίας το καλοκαίρι, απότομες πλημμύρες, με αποτέλεσμα μείωση της φυσικής τροφοδοσίας των υπόγειων νερών. Αυτό πρακτικά σημαίνει περισσότερο χρόνο παραμονής του νερού στο πέτρωμα, με μεγαλύτερη ικανότητα διάλυσης του και πραγματοποίηση αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής, που ``φορτίζουν`` το νερό με πρόσθετους ρυπαντές, παράλληλα με μείωση του διαλυμένου οξυγόνου. Η διάβρωση των εδαφών, η ερημοποίηση, είναι από τους βασικότερους κινδύνους που αντιμετωπίζουν πολλές περιοχές στον πλανήτη μας, λόγω των κλιματικών μεταβολών, που έχουν συμβεί, μια από τις οποίες είναι και η Ελλάδα. Οι επιπτώσεις όλων αυτών στους υδάτινους πόρους, μαζί με τις αλόγιστες και ανεξέλεγκτες ανθρώπινες δραστηριότητες, θα είναι πολύ έντονες στα επόμενα χρόνια.

Βασικό αίτιο είναι ο άνθρωπος, που επιζητεί συνεχώς, με ένα αλόγιστο τρόπο, την ανάπτυξη και την ευημερία. Η ανάπτυξη, όμως, και η πρόοδος είναι συμβατές μόνο όταν διασφαλίζονται και ανανεώνονται, όλα εκείνα τα φυσικά στοιχεία και οι πόροι, που επέτρεψαν στον άνθρωπο να επιβιώσει και να κυριαρχήσει στη γη, με στόχο και γνώμονα πάντα, ότι οι παρούσες ενέργειες και χρήσεις του φυσικού περιβάλλοντος, δεν υποθηκεύουν το μέλλον μας πάνω στον πλανήτη.

### **1.1. Μέταλλα και περιβάλλον**

Ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα, αποτελεί η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα και τοξικά μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα με διάφορους μηχανισμούς, συσσωρεύονται τόσο σε οργανικές, όσο και ανόργανες ενώσεις, οπότε εισέρχονται στο έδαφος και στο νερό, με αποτέλεσμα να εισχωρήσουν στην τροφική αλυσίδα, με άμεσες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

Βιοσυσσώρευση, καλείται το φαινόμενο, κατά το οποίο ορισμένες χημικές ενώσεις, έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στα διάφορα μέλη της τροφικής αλυσίδας, με συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Πηγές προέλευσης της αυξημένης συκέντρωσης τους, είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες και η ίδια η ``φυσική`` γένεση τους, μέσω του μητρικού πετρώματος στο οποίο φιλοξενούνται.

Ειδικότερα στα υδατικά συστήματα, οι πηγές εισόδου διακρίνονται στις φυσικές και συνίστανται στην εδαφική διάβρωση, τα νεογενή ιζήματα, τη σκόνη, την κίνηση του νερού μέσω γεωλογικών σχηματισμών πλούσιων σε μεταλλοφορία (πχ. υπερβασικά πετρώματα), στους οποίους μέσω χημικών διαδικασιών ιοντοανταλλαγής, ή διάλυσης ``εμπλουτίζεται`` σε διάφορες συγκεντρώσεις μετάλλων. Η ορυκτολογική σύσταση του μητρικού πετρώματος, στο οποίο ``φιλοξενείται`` το κάθε μέταλλο, διαμορφώνει το ανάλογο αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον, επιταχύνοντας ή επιβραδύνοντας τις αντίστοιχες χημικές διαδικασίες, καθιστώντας το τοξικό ή μη.

Ειδικότερα, οι φυσικές διεργασίες, όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση των πετρωμάτων και του εδάφους, απελευθερώνουν συχνά τα βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα και στον αέρα. Άλλες μη σημειακές συνεισφορές, προέρχονται από τη σήψη των φυτών και τα κατάλοιπα των ζώων, την ατμοσφαιρική εναπόθεση των αερομεταφερόμενων μορίων από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τη διάβρωση που προκαλεί ο αέρας, τον καπνό της δασικής πυρκαγιάς, τα εκκρίματα των φυτών κλπ. Λόγω της φυσικής τους προέλευσης, τα φυσικά επιφανειακά νερά περιέχουν πάντοτε ίχνη μετάλλων ([http://www.ecodonet.gr/metals\\_heavy\\_sources1\\_greek.php](http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources1_greek.php)).

Οι επιφανειακές απορροές από μεταλλεία και μεταλλευτικές δραστηριότητες, έχουν συνήθως χαμηλό pH και περιέχουν υψηλά επίπεδα μετάλλων, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο. Η καύση των φυσικών καυσίμων, μολύνει την ατμόσφαιρα με σύμπλοκα μετάλλων, που στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους. Οι απορροές με τα νερά των βροχών, σε αστικές περιοχές περιέχουν συχνά μέταλλα από τους δρόμους και την ατμοσφαιρική σκόνη. Οι γεωργικές δραστηριότητες με τη χρήση λιπασμάτων υψηλών συγκεντρώσεων σε μέταλλα, φυτοφαρμάκων, ξηρών ουσιών, συντηρητικών μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των συγκεντρώσεων σε υδάτινα οικοσυστήματα μέσω της απορροής ([http://www.ecodonet.gr/metals\\_heavy\\_sources1\\_greek.php](http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_sources1_greek.php)).

Στα απόβλητα των αποχετεύσεων περιέχονται μέταλλα από μεταβολικά απόβλητα, διαβρώσεις των υδροσωλήνων και καταναλωτικά προϊόντα. Βιομηχανικά απόβλητα και λάσπη αποβλήτων από πολλούς τομείς της βιομηχανικής δραστηριότητας που σχετίζονται με τη χρήση μετάλλων (μεταλλουργίας και κατασκευής μεταλλικών αντικειμένων, ηλεκτρονικών, χρωμάτων και χρωστικών, υφασμάτων, χάρτου κλπ.) αυξάνουν το φορτίο των μετάλλων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Αγροτικά απόβλητα, όπως τα απορρίμματα χοίρων και πουλερικών, οι κοπριές και τα λύματα αλλά και η αποτέφρωση αστικών και μη αποβλήτων (διαρροές, ατμοσφαιρική

καθίζηση, διάβρωση των αποβλήτων), οδηγούν στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά νερά βρίσκονται, είτε ως διαλυμένα ή ως δεσμευμένα σε μικροσωματίδια υδροξειδίων, οξειδίων κλπ. Η διαλυτή φάση είναι συνήθως ως ιόντα και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Η δράση τους στα επιφανειακά νερά, εξαρτάται από τη σύσταση των ιζημάτων (ορυκτές φάσεις, οργανικό υλικό) και της χημείας του νερού. Ίζημα αποτελούμενο από λεπτή άμμο και λάσπη, γενικά περιέχει υψηλά επίπεδα προσροφημένων μετάλλων, ενώ η παρουσία χουμικών οξέων, οργανο-αργίλων και οργανο-οξειδίων είναι περιοριστική ως προς την διαλυτή διαθεσιμότητά τους. Η χημεία του νερού καθορίζει το ποσοστό απορρόφησης και προσρόφησης των μετάλλων από και προς το ίζημα. Η προσρόφηση αφαιρεί το μέταλλο από την υδάτινη στήλη και αποθηκεύει το μέταλλο στο υπόστρωμα. Η απορρόφηση επιστρέφει το μέταλλο στην υδάτινη στήλη, όπου η επανακυκλοφορία και η βιοαφομοίωση μπορούν να πραγματοποιηθούν. Τα μέταλλα μπορούν να εκροφηθούν από το ίζημα, εάν το νερό εμφανίσει συνθήκες αύξησης της αλατότητας, μείωσης της οξειδοαναγωγικής ικανότητας, ή μείωσης του pH (Ζαμπετάκης et al. 2011).

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί περισσότερα από 40 στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα είναι τα αποκαλούμενα βαρέα μέταλλα όπως βηρύλλιο (Be), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), άργυρος (Ag), χρυσός (Au), χρώμιο (Cr), ψευδάργυρος (Zn) και χαλκός (Cu). Τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός), ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα, λόγω της τιμής τους και έτσι δεν είναι πρακτικά ρύποι. Θεωρούνται τοξικά, όσα μέταλλα έχουν δυσμενή επίδραση στους οργανισμούς, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Ζαμπετάκης et al. 2011).

Κύριες πηγές ρύπανσης σε μέταλλα αποτελούν:

- ✓ Η ύπαρξη βιομηχανικών ζωνών ανάπτυξης με τη χρήση νέων τεχνολογιών (π.χ. απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων,)
- ✓ Μεταλλευτικές δραστηριότητες (αποθέσεις στείρων υλικών πλούσια σε μεταλλοφορία, εμπλουτισμός και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων)
- ✓ Η εκτεταμένη και ανεξέλεγκτη γεωργική δραστηριότητα (χρήση λιπασμάτων)
- ✓ Η καύση στερεών καυσίμων, με την εκπομπή μετάλλων στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά.

Ενδεικτικά παρατίθεται ο πίνακας 1.1, με τα κυριότερα μέταλλα και τις βασικές πηγές από τις οποίες προέρχονται.

Πίνακας 1.1: Συνοπτικός πίνακας απόθεσης βιομηχανικών μετάλλων στο περιβάλλον  
(Πηγή: Νομοθεσία Τροφίμων και διατροφικοί κίνδυνοι 2011)

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

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους, όπως τα διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, επιμεταλλωτήρια, πετροχημική βιομηχανία, βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων, φαρμακευτικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών προϊόντων κ.α. Από τις βιομηχανικές δραστηριότητες, κύριες ρυπογόνες εστίες βαρέων μετάλλων είναι οι βιομηχανίες τροφίμων, υφαντουργίες, φαρμακευτικών ειδών, παραγωγής μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων, μονάδες αποτέφρωσης στερεών απορριμμάτων, καυστήρες κατοικιών κ.α. Σημαντική είναι η επιβάρυνση από τα βιομηχανικά απόβλητα αυτών των βιομηχανιών, λόγω των στραγγισμάτων που δημιουργούνται, τα οποία διηθούνται και μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων καταλήγουν στους υπόγειους υδροφορείς. Επίσης τα αστικά λύματα, στα οποία περιλαμβάνονται και τα απορριπτόμενα απορρυπαντικά, που αυξάνουν τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων, έχουν σημαντικό ρόλο στην παρουσία των μετάλλων στα επιφανειακά και

υπόγεια νερά, ακόμα και τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές που είναι επιβαρυμένα με μόλυβδο (Ζαμπετάκης et al. 2011).

Τα μέταλλα σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποικοδομούνται και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά), εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες δράσεις τους είναι καρκινογόνες. Για την καρκινογόνο δράση των μετάλλων έχει διαπιστωθεί, ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA, που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών (Ζαμπετάκης et al. 2011).

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του γήινου φλοιού και εμφανίζονται σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όλα τα οικοσυστήματα, μέσω των διάφορων γεωχημικών κύκλων και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μέταλλα, που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου (Fe) και κυρίως:

- Ο μόλυβδος (Pb)
- Ο υδράργυρος (Hg)
- Ο χαλκός (Cu)
- Το κάδμιο (Cd)
- Το χρώμιο (Cr)

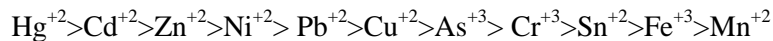
Εμφανίζονται σε διάφορες μορφές: ως ιόντα διαλυμένα στο νερό, ως ατμοί ή ως άλατα ή μεταλλεύματα σε πετρώματα, στην άμμο και στο έδαφος. Επίσης δεσμεύονται στα οργανικά ή στα ανόργανα μόρια ή προσκολλούνται στα μόρια του αέρα. Μερικά μέταλλα είναι απαραίτητα- ως ιχνοστοιχεία- σε μικρές συγκεντρώσεις για τα φυτά και τα ζώα. Ορισμένες μορφές των μετάλλων, μπορεί να είναι τοξικές και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώων και του ανθρώπου.

Τοξικές ενώσεις είναι οι ενώσεις, που πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις και σε συγκεκριμένες φυσικοχημικές συνθήκες (pH, παρουσία άλλων ουσιών) προκαλούν:

- Μόνιμη αναστολή φυσιολογικών βιολογικών λειτουργιών

- Παρέκκλιση από τη φυσιολογική βιολογική λειτουργία με τρόπο ώστε να επέλθει μη αναστρέψιμη βλάβη.

Η επίδραση των μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται από τη μορφή τους και τη δυνατότητα πρόσληψής τους από τα φυτά ή τα ζώα. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα στη μορφή των κατιόντων τους και όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Η τοξικότητα τους, εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, τη συνεργατική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού. Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα μέταλλα είναι η εξής:



Τα μέταλλα εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και του δέρματος μέσω της επαφής. Μόλις απορροφηθούν, μεταφέρονται μέσω της κυκλοφορίας του αίματος και συσσωρεύονται σε ορισμένα ζωτικά όργανα. Συχνά στον οργανισμό πραγματοποιείται ένας χημικός μετασχηματισμός, που καθιστά τα μέταλλα κάποιες φορές λιγότερο τοξικά κι άλλες περισσότερο επιβλαβή.

Η σημασία της παρουσίας τους στην τροφική αλυσίδα, μέσω τους εδάφους, του νερού, των φυτών και της τροφής έχει άμεσες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

## 1.2. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή

Ενδεικτικά αναφέρονται οι κύριες επιπτώσεις από τις αυξημένες συγκεντρώσεις των συχνότερα εμφανιζόμενων βαρέων μετάλλων και ορισμένα γενικά στοιχεία, όσον αφορά στην παρουσία τους στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου (Ζαμπετάκης et al. 2011).

### 1.2.1. Αρσενικό (As)

Είναι το εικοστό πιο κοινό στοιχείο του στερεού φλοιού της γης. Είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση και μεταφέρεται στο περιβάλλον μέσω του νερού. Η έκθεση στο αρσενικό μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Οι φυσικές πηγές του αρσενικού είναι κυρίως τα ηφαίστεια και η σήψη της φυτικής ύλης. Οι επιπλέον απελευθερώσεις του από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, είναι η καύση του άνθρακα, του πετρελαίου, οι επεξεργασίες ορυκτών (περιέχεται σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδάργυρου) και η χρήση του τριοξειδίου  $\text{As}_2\text{O}_3$  ως πρώτη ύλη σε προϊόντα, όπως παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα συντηρητικά ξυλείας, φάρμακα κ.α. Στα νερά μεταφέρεται από τη διάλυση των πετρωμάτων, από τα βιομηχανικά απόβλητα και τη χρήση



ζιζανιοκτόνων κ.α. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/ΕΚ ορίζεται ως παραμετρική τιμή του αρσενικού τα 10 µg/l.

Εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα θαλασσινά, κυρίως ως οργανικές ενώσεις του αρσενικού. Το ανόργανο αρσενικό, που εμφανίζεται ως τρισθενές ή πενταθενές εντοπίζεται στα τρόφιμα και αποτελεί την πιο τοξική μορφή. Σε υψηλές δόσεις, κύριες επιπτώσεις είναι η απορρόφηση του από το πεπτικό σύστημα, όπου προκαλεί γαστρεντερικό ερεθισμό και στη συνέχεια εισέρχεται στο αίμα, όπου καταλήγει στα νεφρά, στους μύες, στον σπλήνα, στον εγκέφαλο, στην καρδιά, στο πάγκρεας. Άμεση δηλητηρίαση από αρσενικό οδηγεί σε παράλυση του νευρικού συστήματος, σε κώμα, ακόμα και στο θάνατο. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει μια συσχέτιση μεταξύ μακράς έκθεσης σε υψηλά επίπεδα αρσενικού και εμφάνισης καρκίνου, ιδιαίτερα στο δέρμα (Ζαμπετάκης et al. 2011).

### 1.2.2.Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο εμφανίζεται στη φύση συνήθως μαζί με το ψευδάργυρο. Συναντάται στον αέρα, στο έδαφος και στο νερό, στη συνέχεια συσσωρεύεται στα φυτά και στα ζώα. Αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθίσταται τοξικό. Το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως ως αντιδιαβρωτικό σε χάλυβες, ως προσθετικό βαφής πλαστικών, σε μπαταρίες, ηλεκτρονικά στοιχεία και πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το μεγαλύτερο μέρος του καδμίου παράγεται ως προϊόν χύτευσης του ψευδαργύρου. Κάδμιο απελευθερώνεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η καύση του άνθρακα και η αποτέφρωση στερεών αποβλήτων. Πρόσθετη πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος σε κάδμιο, είναι τα λιπάσματα, που συνθέτονται από φωσφορούχα μεταλλεύματα. Στο φυσικό νερό συνήθως το κάδμιο βρίσκεται προσροφημένο σε σωματίδια ή σε αιωρούμενα ιζήματα. Ρύπανση του πόσιμου νερού από κάδμιο, μπορεί να προκληθεί από τις προσμίξεις του με τον ψευδάργυρο στους γαλβανισμένους σωλήνες. Η συσσώρευση του καδμίου στους ιστούς αυξάνεται με την ηλικία. Τα νεφρά και το συκώτι, αποτελούν φυσικές αποθήκες καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως και στα ζώα. Το 30-60% αποθηκεύεται στα νεφρά, ενώ το 20-25% στο συκώτι. Ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του καδμίου στον άνθρωπο είναι 10 έως 35 χρόνια. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/ΕΚ ορίζεται ως παραμετρική τιμή του καδμίου τα 5 µg/l.

Στα υγιή άτομα η απορρόφηση του καδμίου μέσω του πεπτικού συστήματος είναι περίπου 3-7%, ενώ σε οργανισμούς με έλλειψη σιδήρου το ποσοστό αυτό αυξάνεται μέχρι το 20%. Τα τρόφιμα (δημητριακά, ξηροί καρποί, όσπρια κλπ) αποτελούν την κύρια πηγή έκθεσης στο κάδμιο. Η τοξική του δράση, συνίσταται στην αντικατάσταση του ψευδαργύρου σε μεγάλο αριθμό ενζύμων, οπότε καθίστανται ανενεργά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η υπερβολική έκθεση σε υψηλές

συγκεντρώσεις επιφέρει πολλές παθολογικές καταστάσεις, όπως υπέρταση, ηπατικές και νεφρικές δυσλειτουργίες. Το σύμπτωμα που προκαλεί ονομάζεται πρωτεϊνουρία. Επίσης υπάρχουν ενδείξεις, ότι μπορεί να είναι πιθανώς καρκινογόνο κατά τον IARC, όταν προσλαμβάνεται μέσω της αναπνευστικής οδού (Ζαμπετάκης et al. 2011).

### 1.2.3.Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος ως μέταλλο, έχει ευρεία χρήση γι αυτό είναι και ιδιαίτερα διαδεδομένος στο περιβάλλον. Όταν διαλύεται στο νερό, προκαλούνται ιδιαίτερα προβλήματα ρύπανσης, ενώ τα οργανικά παράγωγα του, όπως ο τετραμεθυλιούχος και τετραιθυλιούχος μόλυβδος που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα βενζίνης, συνέβαλαν στην έκθεση του ανθρώπου στο μόλυβδο. Η εύκολη εξόρυξη του και οι πολλαπλές χρήσεις του (σκεύη, κοσμήματα, σωλήνες νερού, χρώματα, μπαταρίες, εξατμίσεις αυτοκινήτων, κονσέρβες, βιομηχανικά απόβλητα, σκουπιδότοποι κ.α.) συνέβαλαν στην άμεση μόλυνση του περιβάλλοντος. Περίπου το 10% του καταναλωμένου μολύβδου μέσω τροφίμων και νερού απορροφάται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Το 30-35% του εισερχόμενου μολύβδου στον άνθρωπο, μέσω της πεπτικής ή της αναπνευστικής οδού απορροφάται στο αίμα. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στον οργανισμό με δύο τρόπους. Αρχικά, το 90% του συνολικού μολύβδου στο σώμα, απορροφάται από τα οστά με ένα βιολογικό χρόνο ημιζωής 20 χρόνια, ενώ σε δεύτερη φάση το υπόλοιπο 10%, από τους ιστούς και το αίμα, με χρόνο ημιζωής 20 μέρες. Έχει αποδειχθεί ιατρικά, ότι οι συγκεντρώσεις μολύβδου μεταφέρονται και στον πλακούντα. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK ορίζεται ως παραμετρική τιμή του μολύβδου τα 10 µg/l.

Η βασικότερη επίπτωση είναι η διατάραξη του αιμοποιητικού συστήματος. Παράλληλα προκαλεί διαταραχές στο νευρικό σύστημα και μια σειρά καρδιαγγειακές παθήσεις. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ο μόλυβδος θεωρείται συσσωρευμένο δηλητήριο του μεταβολισμού. Αυξημένες συγκεντρώσεις στα παιδιά μπορεί να είναι υπεύθυνες για διαταραχή της νοημοσύνης τους. Ο μόλυβδος είναι πιο τοξικός στη μορφή των οργανικών του ενώσεων. Η ημερήσια δόση που λαμβάνεται με το νερό, εξαρτάται από το χρόνο παραμονής του νερού, σε σωλήνες μολύβδου (Ζαμπετάκης et al. 2011).

### 1.2.4.Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στην παραγωγή χλωρίου και καυστικής σόδας, σε ηλεκτρικές συσκευές, επιστημονικά και βιομηχανικά όργανα, σε οδοντιατρικά αμαλγάματα, παρασιτοκτόνα, αντισηπτικά, συντηρητικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Η συγκέντρωση του υδραργύρου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά είναι συνήθως κάτω από 0,5 µg/l, αν και έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες τιμές σε υπόγεια νερά που κινούνται σε γεωλογικό περιβάλλον, όπου υπάρχουν



ορυκτά του υδραργύρου, όπως η κιννάβαρι. Η απορρόφηση του ανόργανου υδραργύρου μέσω της τροφής είναι περίπου 8%, ενώ από το νερό 15%. Ο μεθυλδράργυρος περνάει γρήγορα στο αίμα και ενσωματώνεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Η μεγαλύτερη τοξικότητα του, σε σχέση με τον ανόργανο, οφείλεται στην ικανότητα λιποδιάλυσης του, που του επιτρέπει να διαπερνά τις βιολογικές μεμβράνες ευκολότερα, ειδικά στον εγκέφαλο και το νωτιαίο μυελό. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK ορίζεται ως παραμετρική τιμή του υδραργύρου το 1 µg/l.

Οι υψηλές δόσεις πρόσληψης υδραργύρου μπορεί να είναι θανατηφόρες για τον άνθρωπο, αλλά και σε σχετικά χαμηλές μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο καρδιαγγειακό, ανοσολογικό και αναπαραγωγικό σύστημα. Αποτελεί ένα τοξικό στοιχείο, που συναντάται κυρίως στα ψάρια και τα προϊόντα αλιείας. Η ημερήσια δόση πρόσληψης υδραργύρου με την τροφή είναι 2-20 µg, αλλά σε περιοχές που καταναλώνονται πολλά ψάρια, από μολυσμένα νερά οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες. Γενικά οι μορφές του ανόργανου υδραργύρου συσσωρεύονται στο συκώτι και στα νεφρά, τα οποία προσβάλλονται. Οι δηλητηριάσεις από υδράργυρο προκαλούν διαφόρων ειδών ασθένειες, του εγκεφάλου, των νεφρών, οπτικές διαταραχές. Οι ανόργανες ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες. Τα κύρια περιστατικά επιδημικής δηλητηρίασης από υδράργυρο, που αναφέρονται διεθνώς, σχετίζονται με την κατανάλωση μολυσμένων ψαριών, ή την κατανάλωση ψωμιού που προέρχεται από σιτηρά, στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί παρασιτοκτόνα με βάση τον αλκυλδράργυρο (Ζαμπετάκης et al. 2011).

#### **1.2.5.Ανόργανος κασσίτερος (Sn)**

Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται σε κράματα και ως προστατευτική επικάλυψη άλλων μετάλλων. Τα άλατα του, όταν έρθουν σε επαφή με το αίμα, είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα και μπορούν να προκαλέσουν παράλυση και προβλήματα στο νευρικό σύστημα και το ήπαρ.

Ο ανόργανος κασσίτερος σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 150 mg/kg στα εγκυτωμένα ροφήματα ή 250 mg/kg στα εγκυτωμένα τρόφιμα, μπορούν να προκαλέσουν οξείες εκδηλώσεις γαστρικού ερεθισμού σε συγκεκριμένα άτομα. Διαπιστώθηκε, ότι για τον ανόργανο κασσίτερο, το αν παρατηρηθεί ενόχληση στο γαστρεντερικό σύστημα μετά την κατανάλωση τροφίμου που περιέχει κασσίτερο, εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη φύση του κασσίτερου στο προϊόν, παρά από τη δόση που καταναλώνεται στη βάση του σωματικού βάρους.

#### **1.2.6.Χρώμιο (Cr)**

Το χρώμιο και τα άλατα του χρησιμοποιούνται κυρίως στη βυρσοδεψία, στην παραγωγή καταλυτών, στα χρώματα, μυκητοκτόνα, στη βιομηχανία γυαλιού και κεραμικών, για κράματα ή επιμεταλλώσεις αντιδιαβρωτικής προστασίας. Τα άλατα του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο

ευδιάλυτα από του τρισθενούς, οπότε καθίσταται ευνοϊκότερη η διασπορά του στα υδάτινα συστήματα. Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 10 µg/l. Η συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά, είναι απόλυτα συνδεδεμένη με τη βιομηχανική ρύπανση. Στα υπόγεια νερά συνήθως η συγκέντρωση είναι κάτω από 1 µg/l, αν και σε ρηχές γεωτρήσεις, σε περιοχές ιδιαίτερα επιβαρυνμένες με ρυπαντικά φορτία, φθάνουν και μέχρι τα 10 µg/l.

Το μεγαλύτερο ποσοστό της καθημερινής πρόσληψης χρωμίου, κυμαίνεται μεταξύ 50-200 µg/ημέρα, προσλαμβάνεται με το φαγητό και απαντά με την τρισθενή μορφή. Αυτές οι τιμές δεν προκαλούν τοξικότητα και συμπίπτουν με τις υπολογιζόμενες ανάγκες του ανθρώπου σε χρώμιο. Περίπου το 0,5-3% της συνολικής πρόσληψης του τρισθενούς χρωμίου απορροφάται από το σώμα. Για το εξασθενές χρώμιο η απορρόφηση είναι περίπου 3-6% της συνολικής πρόσληψης. Το εξασθενές διαπερνά ταχύτατα την κυτταρική μεμβράνη σε αντίθεση με το τρισθενές, συνεπώς εμφανίζεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και στο πλάσμα, μετά τη γαστρεντερική απορρόφηση του εξασθενούς. Το χρώμιο στον άνθρωπο συσσωρεύεται κυρίως στους λεμφαδένες και στους πνεύμονες, ενώ δευτερευόντως στο σπλήνα, το συκώτι και τα νεφρά. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει, ότι το εξασθενές χρώμιο εισπνεόμενο είναι καρκινογόνο κατά IARC, ενώ το μεταλλικό και το τρισθενές, δε θεωρούνται καρκινογόνα. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK ορίζεται ως παραμετρική τιμή του ολικού χρωμίου τα 50 µg/l. Πλήρη ανάλυση σχετικά με το χρώμιο, γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο (Ζαμπετάκης et al. 2011).

### 1.2.7.Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως σε κράματα μετάλλων, μπαταρίες, καταλύτες και από βιομηχανίες επιμεταλλώσεων. Η συγκέντρωση νικελίου στο πόσιμο νερό μπορεί να βρεθεί αυξημένη, σε περιοχές έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας ή σε γεωλογικά περιβάλλοντα πλούσια σε νικέλιο. Η απορρόφηση του νικελίου που είναι διαλυτό στο πόσιμο νερό, μπορεί να είναι 40 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την πρόσληψη από την τροφή. Το νικέλιο που απορροφάται κατανέμεται σε όλα τα όργανα και κυρίως στα νεφρά, στο συκώτι, στους πνεύμονες, προκαλώντας αλλεργικά φαινόμενα και άσθμα.

Το νικέλιο είναι ευρέως διαδεδομένο ιχνοστοιχείο που βρίσκεται στο έδαφος, στο νερό, στον αέρα και στη βιόσφαιρα. Η συνήθης έκθεση των ανθρώπων σε νικέλιο από την ατμόσφαιρα παρατηρείται σε αστικές και αγροτικές περιοχές. Το πόσιμο νερό περιέχει λιγότερα από 10 µg νικελίου ανά λίτρο, επειδή μπορεί να απελευθερωθεί από τις υδραυλικές σωληνώσεις, η συγκέντρωση του αυξάνεται μέχρι 500 µg ανά λίτρο. Ωστόσο η εκτιμώμενη ποσότητα πρόσληψης είναι τα 25-30 µg/ημέρα, σύμφωνα με τη Γερμανική Εταιρεία Διατροφής (DGE, 2000). Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK ορίζεται ως παραμετρική τιμή του νικελίου τα 20 µg/l.

### 1.2.8. Χαλκός (Cu)

Το σώμα ενός ενήλικα, περιέχει 100 mg χαλκού. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο συκώτι, στον εγκέφαλο, στην καρδιά και στα νεφρά. Μόνο το 1/3 του χαλκού που λαμβάνεται μέσω διατροφής απορροφάται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα των 200 mg/kg μπορεί να αποφέρει ακόμα και το θάνατο στον άνθρωπο.

### 1.2.9. Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο είναι φυσικό συστατικό του εδάφους. Σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητο σε βιολογικές διεργασίες, όμως σε αυξημένες συγκεντρώσεις είναι τοξικό σε ανθρώπους και ζώα. Οι περισσότερες υδατοδιαλυτές ενώσεις του σεληνίου, απορροφώνται εύκολα στην γαστρεντερική οδό, μέσω της οποίας μεταφέρονται ταχύτατα στα περισσότερα όργανα του ανθρώπινου σώματος, κυρίως τα νεφρά, το συκώτι, τη σπλήνα. Έχουν γίνει πολλές έρευνες σχετικά με τις επιπτώσεις και τα συμπτώματα που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία, όταν ληφθεί σε υψηλές περιεκτικότητες μέσω της διατροφής. Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK ορίζεται ως παραμετρική τιμή του σεληνίου τα 10 µg/l. Μια από τις σοβαρότερες οικολογικές καταστροφές στον κόσμο αποτελεί η δηλητηρίαση και εξαφάνιση πολλών ειδών (πηγά, ζώα) από νερό με αυξημένες συγκεντρώσεις σεληνίου στην Καλιφόρνια.

## 1.3. Νομοθεσία σχετικά με τα βαρέα μέταλλα

Τα υπόγεια νερά αποτελούν πολύτιμο φυσικό και ανανεώσιμο πόρο, ο οποίος θα πρέπει να τυγχάνει ιδιαίτερης προστασίας, λόγω της τρωτότητας, που εμφανίζει σε διαφόρων ειδών ρυπάνσεις και της κύριας χρήσης του, για ύδρευση των περισσότερων περιοχών στον πλανήτη μας. Σε αυτήν την κατεύθυνση συντάχθηκε η κοινοτική Οδηγία 2000/60/EK, με σκοπό τη θέσπιση ενός κοινού πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων.

Η οδηγία 2006/118/EK περιέχει διατάξεις σχετικές με την προστασία και διαχείριση των υπόγειων νερών, συμπληρωματικά με την Οδηγία 2000/60/EK. Προκειμένου να επιτευχθούν αξιόπιστα επίπεδα προστασίας των υπόγειων νερών, θα πρέπει να καθοριστούν ποιοτικά πρότυπα και ανώτερες αποδεκτές τιμές για την κοινή προσέγγιση του προβλήματος από όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή *``Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν πολύτιμο φυσικό πόρο και ως τέτοιος πόρος θα πρέπει να προστατεύεται από την υποβάθμιση και από τη χημική ρύπανση.....τα υπόγεια ύδατα αποτελούν το μεγαλύτερο και πιο ευαίσθητο σύστημα γλυκών υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση , αλλά και κύρια πηγή εφοδιασμού του κοινού με πόσιμο ύδωρ σε πολλές περιοχές.....``*

``Ρύπανση σημαίνει την άμεση ή έμμεση εισαγωγή στα νερά ή στο έδαφος ως αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας ουσιών, κραδασμών, θερμότητας ή θορύβου που ενδέχεται να προκαλέσουν βλάβη στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, να υποβαθμίσουν υλικά αγαθά, να παραβλέψουν ή να παρεμποδίσουν τις ανέσεις και τις άλλες νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος, να προκαλέσουν βλάβη στους ζώντες οργανισμούς, που διαβιούν στα νερά ή στο έδαφος, να βλάψουν το υδατικό ή εδαφικό οικολογικό σύστημα, ή να καταστρέψουν τους βιολογικούς πόρους..... Οι διατάξεις σχετικά με τη χημική σύσταση των υπόγειων υδάτων δεν εφαρμόζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις ουσιών ή ιόντων που ανευρίσκονται στη φύση ή των δεικτών τους, που περιέχονται είτε σε σύστημα υπόγειων υδάτων, λόγω υδρογεωλογικών συνθηκών, οι οποίες δεν καλύπτονται από τον ορισμό της ρύπανσης.....``

Τα αποσπάσματα αυτά, από την κοινοτική οδηγία, προσδιορίζουν την έννοια της ρύπανσης και τη διαχωρίζουν από τη φυσική ``επιβάρυνση`` των νερών σε βαρέα μέταλλα, λόγω της γεωχημικής σύστασης των πετρωμάτων, τα οποία διασχίζουν τα υπόγεια νερά. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αν αναλογιστεί κανείς την πλούσια μεταλλοφορία της χώρας μας.

Για την αξιολόγηση της χημικής σύστασης ενός συστήματος υπόγειων νερών σύμφωνα με το παράρτημα V της οδηγίας 2000/60/EK τα κράτη μέλη χρησιμοποιούν τα ακόλουθα κριτήρια:

- ✓ Ποιοτικά πρότυπα υπόγειων υδάτων
- ✓ Ανώτερες αποδεκτές τιμές που ορίζονται από τα κράτη μέλη για τους ρύπους, τις ομάδες ρύπων και τους δείκτες ρύπανσης οι οποίοι, εντός του εδάφους κράτους μέλους, έχει διαπιστωθεί ότι συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό των συστημάτων ως απειλούμενων.

Σήμερα στη χώρα μας το βασικό ρυθμιστικό πλαίσιο για το νερό αποτελείται από την οδηγία 2000/60/EK (άρθρο 7), που μεταφέρθηκε στο εσωτερικό δίκαιο με το Ν. 3199/2003 και το ΠΔ 51/2007 (ΦΕΚ Α 54/8-3-2007), από την οδηγία 80/68/ΕΟΚ περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες, όπως τροποποιήθηκε και από την οδηγία 98/93/EK για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης που μεταφέρθηκε στο εσωτερικό δίκαιο με την ΚΥΑ αρ. Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ Β 892/11-7-2001), όπως τροποποιήθηκε με την ΚΥΑ αριθ. ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/2007 (ΦΕΚ Β 630/26-4-2007) (Ζαμπετάκης et al. 2011).

Τα τελευταία χρόνια, έχουν εντοπιστεί σε πολλές περιοχές αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, όπως π.χ. στον Ασωπό και στο Δήμο Μεσσαπίας, όπου το πρόβλημα της ύπαρξης εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι ιδιαίτερος σοβαρό.

Η σχετική νομοθεσία, που ορίζει τα μέγιστα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων, είναι ο ΕΚ 1881/2006. Στον κανονισμό αυτό περιέχονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια μόνο για τα εξής στοιχεία: Pb,Cd, Hg και Sn σε διάφορα τρόφιμα. Για τα υπόλοιπα μέταλλα, όπως το νικέλιο και το χρώμιο, δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη νομοθεσία να καθορίζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, παρά την τοξικότητα που εμφανίζουν ορισμένα από αυτά, όπως το νικέλιο και το χρώμιο.

Πίνακας 2 :Προτεινόμενα αναθεωρημένα επιτρεπτά όρια από την ΕΕ (όρια για έδαφος)  
(Πηγή: Νομοθεσία Τροφίμων και διατροφικοί κίνδυνοι 2011)

Στοιχείο	5≤pH≤6	6≤pH≤7	pH≥7
	mg /kg ξηράς ουσίας		
Cd	0.5	1	1.5
Cr (ολικό)	30	60	100
Cu	20	50	100
Hg	0.1	0.5	1
Ni	15	50	70
Pb	70	70	100
Zn	60	150	200

Πίνακας 3 :Προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης μετάλλων στο νερό που προορίζεται για άρδευση και επιδράσεις στις καλλιέργειες.

Μέταλλο	Μέγιστη προτεινόμενη συγκέντρωση (mg/l)	Παρατηρήσεις
As	0.1	Η επίδραση στα φυτά ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας (από 12 mg/l για το γρασίδι μέχρι λιγότερο από 0,05 mg/l για το ρύζι)
Be	0.1	Η επίδραση στα φυτά ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας (από 5mg/ για το λάχανο μέχρι 0,5 mg/l για τα φασόλια)
Cd	0.01	Τοξικό για τα φασόλια, τα πατζάρια και γογγύλια σε συγκεντρώσεις 0,1 mg/l στο νερό. Προτείνεται χαμηλό όριο εξαιτίας του ότι η συσσώρευση του στα φυτά μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο
Co	0.05	Τοξικό για τις καλλιέργειες ντομάτας σε συγκέντρωση 0,1 mg/l στο νερό. Τείνει να αδρανοποιείται στα ουδέτερα και βασικά εδάφη.
Cr	0.10	Το χαμηλό όριο προτείνεται εξαιτίας της έλλειψης γνώσεων αναφορικά με την τοξικότητα που προκαλεί στα φυτά.
Cu	0.20	Τοξικό για ορισμένες καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις 0,1 μέχρι 1,0 mg/l στο νερό.
F	1.0	Αδρανοποιείται σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη
Fe	5.0	Μη τοξικό για φυτά σε αεριζόμενα εδάφη, αλλά μπορεί να συνεισφέρει στην οξίνιση του εδάφους και στη μείωση της διαθεσιμότητας φωσφόρου και μολυβδαινίου. Άρδευση με sprinkler μπορεί να προκαλέσει εναπόθεση στα φυτά, στον εξοπλισμό και στα κτήρια
Li	2.5	Είναι ανεκτό στις περισσότερες καλλιέργειες μέχρι 5 mg/l. Παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα στο έδαφος. Είναι τοξικό για τα εσπεριδοειδή σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό (<0,075 mg/l). Η δράση του είναι παρόμοια με αυτή του βορίου.
Mn	0.2	
Mo	0.01	
Ni	0.20	
Pb	5.0	
Se	0.02	
Sn	-	
Ti	-	
W	-	
V	0.10	
Zn	2.0	

#### 1.4. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα έχουν διαπιστωθεί πολλές περιπτώσεις ποιοτικής υποβάθμισης των νερών, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εξής περιπτώσεις, όπως έχουν κατά διαστήματα δημοσιευτεί στον τύπο ή από οικολογικές οργανώσεις:

- Στον Δήμο Ασωπού στη Λακωνία μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μολύβδου (30,00 μg/l) τριπλάσιες των αποδεκτών ορίων.
- Στη Χίο, ανιχνεύτηκαν οριακές τιμές (1,00 μg/l), πλην όμως υψηλές τιμές συγκέντρωσης σε υδράργυρο. Κύριο αίτιο είναι η γεωχημική ρύπανση, λόγω των εκτεταμένων εμφανίσεων της κιννάβαρης στο νησί, η οποία αποτελεί το κύριο μέταλλευμα του υδραργύρου.
- Στο Θηβαϊκό οροπέδιο, έχουν μετρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (από 3,00μg/l-12,80μg/l), αλλά και υψηλές τιμές υδραργύρου, λόγω της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας στην περιοχή, ειδικότερα στην ΒΙΠΕ.
- Σίδηρος και μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις -κατά περίπτωση πάνω από τα όρια- εντοπίστηκαν στα υπόγεια νερά του Νομού Έβρου.
- Τα υπόγεια νερά στο Λαύριο είναι έντονα επιβαρυμένα σε μόλυβδο (83,30 μg/l), νικέλιο (77μg/l), κάδμιο (28,30 μg/l) και διάφορα άλλα στοιχεία, των οποίων οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν κατά πολύ τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Η μεταλλευτική δραστηριότητα κατά το παρελθόν και η μεταλλοφορία της περιοχής έχουν συμβάλλει στην ποιοτική επιβάρυνση των υπογείων νερών.
- Στην περιοχή μεταξύ Κορωπίου-Μαρκοπούλου-Παιανίας εντοπίστηκε ολικό χρώμιο, που κατά τόπους ξεπερνά τα 100 μg/l (με όριο τα 50 μg/l).
- Στον Ωρωπό και στα Οινόφυτα το εξασθενές χρώμιο, μετρήθηκε σε τιμές μέχρι και 80 μg/l, ενώ και διάφορα τοξικά βαρέα μέταλλα υπερβαίνουν τα όρια.
- Επιβαρυμένος με βαρέα μέταλλα είναι και ο υδροφόρος ορίζοντας της Πτολεμαΐδας, κυρίως λόγω της έντονης εκμετάλλευσης λιγνιτών, της καύσης και της αιωρούμενης τέφρας. Παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (20,00 μg/l), υδραργύρου (5,00 μg/l), μολύβδου (20,00 μg/l) και καδμίου (5,00 μg/l).
- Στον Πύργο σε μερικές περιπτώσεις, μετρήθηκε μαγγάνιο 50 φορές πάνω από το όριο και σίδηρος σχεδόν τριπλάσιος των επιτρεπτών ορίων.
- Όσον αφορά το ποτάμιο σύστημα της χώρας μας, ο Ασωπός εμφανίζει την υψηλότερη ρυπαντικότητα, καθώς όλα τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία υπερβαίνουν τα θεσμοθετημένα αποδεκτά όρια. Ενδεικτικά αναφέρονται μετρήσεις χρωμίου στα 65 μg/l (όριο 50),

εξασθενές χρώμιο μέχρι και 148 μg/l, μόλυβδος 20 φορές πάνω, κάδμιο 12πλάσιο του επιτρεπτού.

- Ο Πηνεϊός παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις σε νικέλιο και χρώμιο.
- Ο Έβρος εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή όσον αφορά τον υδράργυρο. Λιγότερο επιβαρημένοι, Βοιωτικός Κηφισός και Αλφειός.
- Όλα τα λιμναία συστήματα της Βόρειας Ελλάδας εμφανίζουν επιβαρύνσεις σε αρσενικό μόλυβδο και νικέλιο.

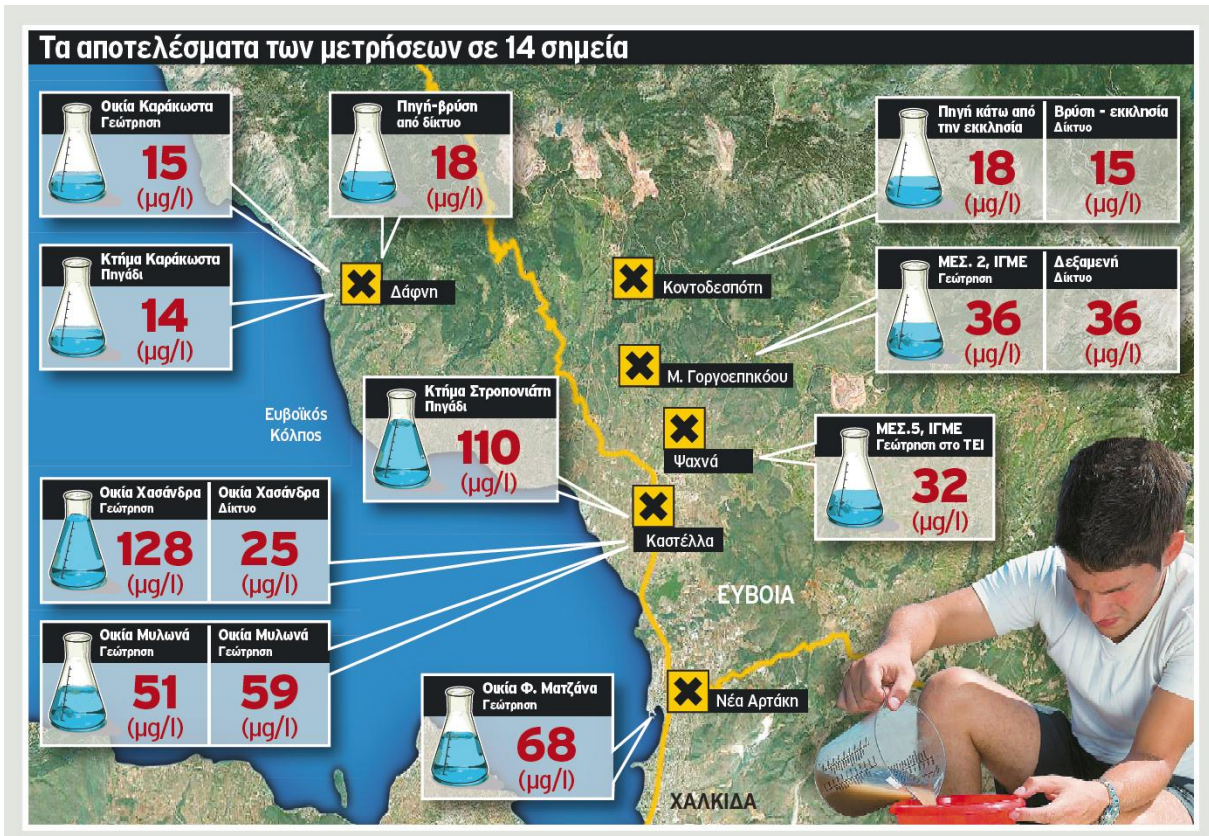
Την τελευταία πενταετία, έχουν ευαισθητοποιηθεί ιδιαίτερα, οι τοπικές κοινωνίες ειδικότερα με τα θέματα που αφορούν το εξασθενές χρώμιο και τα βαρέα μέταλλα γενικότερα. Σε όλη την Ελλάδα, λόγω του ιδιαίτερου ορυκτού πλούτου της χώρας, υπάρχουν διάφορα κοιτάσματα πλούσια σε μεταλλοφορία, τα οποία είτε είναι υπό εκμετάλλευση, είτε έχουν ``εξοφληθεί``, είτε επίκειται η αξιοποίηση τους, προκαλώντας τις αντίστοιχες περιβαλλοντικές ανησυχίες στις περιοχές που αναπτύσσεται η αντίστοιχη μεταλλευτική δραστηριότητα. Η περιβαλλοντική αφύπνιση των πολιτών είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα όταν είναι σφαιρική και περιλαμβάνει όλες εκείνες τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που επιβαρύνουν, το φυσικό περιβάλλον. Προβλήματα με βαρέα μέταλλα στην Ελλάδα, έχουν διαπιστωθεί σε περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, χαρακτηριστική η περίπτωση του Ασωπού, όπως και σε περιοχές με εκτεταμένες αγροτικές δραστηριότητες, όπως ο κάμπος των Ψαχνών.

Στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, επικεντρώθηκε η παρούσα διατριβή, λόγω του ιδιαίτερου γεωχημικού περιβάλλοντος, στο οποίο διερευνήθηκε η γηγενής προέλευση του χρωμίου και πως επιδρά ο ανθρώπινος παράγοντας στην μετατροπή του τρισθενούς ``αβλαβούς`` χρωμίου, στο τοξικό εξασθενές χρώμιο. Η περιοχή έρευνας επιλέχθηκε, με σκοπό να πραγματοποιηθεί ουσιαστικά ένα ``υπαίθριο`` γεωχημικό πείραμα, στο οποίο οι αναλύσεις που ακολούθησαν στα εργαστήρια, σε πετρώματα και νερά συνέβαλαν στον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης ανθρώπου και φυσικού γεωλογικού περιβάλλοντος.





Σχήμα 1.1.: Απόσπασμα από τον ημερήσιο τύπο σχετικά με το εξασθενές χρώμιο



Σχήμα 1.2.: Απόσπασμα από τον ημερήσιο τύπο σχετικά με το εξασθενές χρώμιο



## 2. Διάρθρωση της εργασίας

Η εργασία αυτή βασίστηκε στην εξής μεθοδολογία:

- ✓ Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται μια γενική ανασκόπηση σχετικά με τα βαρέα μέταλλα και το περιβάλλον. Γίνεται αναφορά για τις επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου. Παρατίθεται η σχετική νομοθεσία και τα αντίστοιχα επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων τους, όπως έχουν προκύψει από την ευρωπαϊκή, ελληνική νομοθεσία, της επιμέρους ΚΥΑ και τις πρόσφατες δικαστικές αποφάσεις, που έχουν εκδοθεί προσφάτως. Ακολουθεί μια σύντομη αναφορά των περιοχών στον ελλαδικό χώρο, που αντιμετωπίζουν πρόβλημα με τα βαρέα μέταλλα.
- ✓ Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται ανάλυση του χημικού στοιχείου Cr, σχετικά με την χημική κινητικότητα του, το οξειδοαναγωγικό του περιβάλλον και πως εμφανίζεται στο έδαφος, το νερό, τα φυτά και τελικά στον άνθρωπο. Διερευνώνται οι μορφές εμφάνισης του, τρισθενές και εξασθενές, οι επιπτώσεις του στην υγεία του ανθρώπου και ποιες είναι οι ιδιαίτερες συνθήκες οξείδωσης του τρισθενούς στο ιδιαίτερα τοξικό εξασθενές.
- ✓ Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, γίνεται ανάλυση της περιοχής έρευνας. Αναλύονται οι ιδιαίτερες γεωλογικές, υδρογεωλογικές, τεκτονικές, υδρολογικές, κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής, προκειμένου να συσχετιστούν με την ποιότητα των υπόγειων νερών και της εμφάνισης του εξασθενούς χρωμίου. Στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου σχεδιάστηκαν γεωλογικοί, υδρολιθολογικοί χάρτες, από τα φύλλα του ΙΓΜΕ, Ψαχνών και Λίμνης (κλίμακας 1:50.000). Χάρτης χρήσεων γης σχεδιάστηκε προκειμένου να εντοπιστούν οι περιοχές ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, ώστε να συσχετιστεί η ποιότητα των νερών με τις ρυπογόνες εστίες. Πιεζομετρικός χάρτης σχεδιάστηκε με βάση στοιχεία του ΙΓΜΕ, για να εκτιμηθεί το βάθος των υδροφόρων και η διεύθυνση κίνησης των υπογείων νερών, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την υδραυλική του υπόγειου συστήματος.
- ✓ Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρουσιάζεται το πειραματικό και θεωρητικό μέρος, σχετικά με τη φυσική προέλευση του χρωμίου. Γίνεται αναφορά στο σύμπλεγμα των οφιολίθων και ειδικότερα στα μέλη των σερπεντινωμένων περιδοτιτών που ανήκει η περιοχή έρευνας. Πραγματοποιήθηκε στην ύπαιθρο δειγματοληψία εδαφών και πετρωμάτων από επιλεγμένες θέσεις προκειμένου να εκτελεστούν οι ανάλογες αναλύσεις. Στα εδαφικά και στα πετρώματα έγιναν αναλύσεις μέσω της φυσικής μεθόδου ανάλυσης με το XRD και το XRF, για να προσδιοριστούν τα ορυκτά και η χημική σύσταση των σχηματισμών της περιοχής. Μέσω μικροσκοπίου πιστοποιήθηκε η εμφάνιση των κρυστάλλων των ορυκτών αυτών και στη συνέχεια έγινε χημική ανάλυση αυτών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM. Σκοπός ήταν

ο προσδιορισμός της φυσικής προέλευσης του χρωμίου μέσα από τα υπερβασικά πετρώματα, την ορυκτολογική τους σύσταση και η συσχέτιση τους με τις συγκεντρώσεις του στα υπόγεια νερά. Στα εδαφικά δείγματα έγιναν πρόσθετα χημικές μετρήσεις βαρέων μετάλλων μέσω του XRF.

- ✓ Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται σχολιασμός των χημικών αναλύσεων από 19 δείγματα στα υπόγεια νερά, μέσα από τους οφιολίθους και τον κοκκώδη υδροφόρο των Ψαχνών. Στα δείγματα έγιναν αναλύσεις των κύριων ανιόντων και κατιόντων, των φυσικών παραμέτρων τους και μετρήσεις βαρέων μετάλλων και ειδικότερα του ολικού χρωμίου και του εξασθενούς. Στατιστική επεξεργασία αυτών μέσω του λογισμικού Aquachem 5.1, πραγματοποιήθηκε και δημιουργήθηκαν τα αντίστοιχα υδροχημικά διαγράμματα. Χάρτες με τις θέσεις δειγματοληψίας και χωρικής κατανομής των χημικών στοιχείων σχεδιάστηκαν.
- ✓ Στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων νερού, προκειμένου να εξαχθούν τα σχετικά συμπεράσματα. Πρόσθετα γίνεται μια αναφορά των περιβαλλοντικών πιέσεων που δέχεται η περιοχή έρευνας. Στους υπόγειους υδροφόρους μέσα στο οφιολιθικό σύμπλεγμα, εξετάζεται η ``γεωχημική ρύπανση τους``.

*Σκοπός της εργασίας αυτής, είναι ο προσδιορισμός των συσχετίσεων και του βαθμού επίδρασης της γεωχημικής και ανθρωπογενούς ρύπανσης στους υπόγειους υδροφόρους, σ' ένα ιδιαίτερο γεωλογικό περιβάλλον όπως αυτό των υπερβασικών πετρωμάτων. Γι αυτό το λόγο, η εργασία ουσιαστικά έχει δύο μέρη ανεξάρτητα, αλλά και άμεσα συνδεδεμένα τελικά. Το πρώτο μέρος αφορά καθαρά το ``υγιές`` γεωλογικό-ορυκτολογικό περιβάλλον της περιοχής, όπου εκεί επικεντρώθηκε, κυρίως η δειγματοληψία των υπογείων νερών και των πηγών, όπως και των εδαφικών δειγμάτων και πετρωμάτων, όπου δεν είχαμε σημαντική ανθρώπινη παρέμβαση. Στο δεύτερο μέρος, η δειγματοληψία έγινε στον κάμπο των Ψαχνών, όπου έχουμε εκτεταμένη αγροτική δραστηριότητα, αναζητώντας την επίδραση αυτής, στην οξείδωση του χρωμίου σε εξασθενές. Σε όλες τις περιπτώσεις αναζητήθηκε το αίτιο για την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο νερό. Ο στόχος ήταν να συνδυαστεί η ορυκτολογική σύσταση του ``μητρικού πετρώματος`` με την ποιότητα των υπόγειων νερών και πως επιδρά προσθετικά σ' αυτά η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Το γενικό συμπέρασμα είναι η άρρηκτη σχέση μεταξύ Γεωχημικού-Ορυκτολογικού-Υδρογεωλογικού περιβάλλοντος και ότι αυτή η σχέση καθορίζει την ποιότητα των νερών, επιφανειακών και υπογείων, η οποία στη συνέχεια συνήθως επιβαρύνεται απ' την άσκηση μη ορθολογικής και ανεξέλεγκτης διαχείρισης του περιβάλλοντος από τον άνθρωπο.*

## Κεφάλαιο 2ο- Το Χρώμιο

### 2.1.Η ιστορία του Χρωμίου

Η ιστορία του χρωμίου αρχίζει το 1761, όταν ο Johann Gottlon Lemann στις προσπάθειες του ανεύρεσης χρυσού, αργύρου και χαλκού στα μεταλλεία Beresof δυτικά των Ουραλίων Όρων, παρατήρησε δείγματα ενός πορτοκαλο-κόκκινου μετάλλου, το οποίο ονόμασε <<κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας>>. Έπειτα από αναλύσεις, που πραγματοποίησε, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το μέταλλο αυτό ήταν ο χρωμικός μόλυβδος ( $PbCrO_4$ ).

Το 1797 στη Σιβηρία, ο γάλλος χημικός και φαρμακοποιός Luis Vauquelin πίστεψε, ότι η αξία του χρωμικού μολύβδου ήταν ανάλογη με του χρυσού, οπότε ερεύνησε την ακριβή χημική σύσταση του. Σε πειράματα που πραγματοποίησε, παρατήρησε, ότι κατά τη θέρμανση ενός μέρους κονιοποιημένου χρωμικού μολύβδου σε δύο μέρη  $K_2SO_4$  σχηματίζονταν ένα κίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό σχημάτιζε κόκκινο ίζημα με την προσθήκη άλατος υδραργύρου και κίτρινο ίζημα με την προσθήκη μολύβδου. Με την προσθήκη  $HCl$ , διαπίστωσε ότι το  $PbCrO_4$ , περιείχε ακόμα ένα μέταλλο, εκτός από τον μόλυβδο, άγνωστο μέχρι τότε (Τσάκου, 2009).

Παρατηρώντας τα διαφορετικά χρώματα των προϊόντων, που εμφανίστηκαν από τις ενώσεις του άγνωστου μέχρι τότε μετάλλου, οι Fourcroy και Abbe Rene-Just Hauy εισηγήθηκαν το όνομα χρώμιο, από την ελληνική λέξη χρώμα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες, τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, έως το βαθύ κόκκινο, ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο ( $K_2CrO_4$ ) έως βαθύ ερυθρό χρώμα ( $Ag_2CrO_4$ ). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κυρίως πορτοκαλί χρώμα. Το 1798 ανακαλύφθηκε ο χρωμίτης ( $FeCr_2O_4$ ), από τους Γερμανούς χημικούς Louwitz και Klapproth (Jacobs & Testa, 2004). Το ορυκτό που αρχικά εξορύχτηκε στη Σιβηρία, ήταν ο κροκοΐτης και χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική, το όνομα του, προήλθε από το φυτό κρόκος, λόγω του κόκκινου χρώματος.



Σχήμα 2.1.: (αριστερά) Χρωμίτης  $\{Fe(Mg)Cr_2O_4\}$  ορυκτό τρισθενούς χρωμίου, (δεξιά) Κροκοΐτης  $(PbCrO_4)$  ορυκτό εξασθενούς χρωμίου  
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)

Η ανάκτηση του από τα μεταλλεία της Σιβηρίας ήταν εξαιρετικά δύσκολη, γι αυτό η χρήση του καθυστέρησε μέχρι τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όπου ο αμερικανός Isaac Tyson, ανακάλυψε κοιτάσματα σερπεντινική πλούσια σε χρωμίτη, κοντά στην περιοχή της Βαλτιμόρης. Το χρονικό σημείο, αποτέλεσε την έναρξη της συστηματικής εκμετάλλευσης του χρωμίου (Χρήστου, 2011).

Αρχικά συστηματική εξόρυξη χρωμίου, έγινε στην Τουρκία και στη Ν.Αφρική. Σήμερα εξόρυξη χρωμίτη πραγματοποιείται σε: Ν.Αφρική, Καζακστάν, Ινδία, Βραζιλία, Ρωσία, Φιλανδία, Τουρκία, Ομάν και σε άλλες χώρες. Η παραγωγή χρωμίου για τα έτη 1994-1999 παρέμεινε σταθερή, μετά το 2000, παρατηρήθηκε αύξηση της παραγωγής του από 15 Mtn σε 24 Mtn, το έτος 2008. Η μεταβολή αυτή, αποδίδεται πιθανότατα, στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης σε ανοξείδωτο χάλυβα στην Κίνα (Χρήστου, 2011).

Στον Ελλαδικό χώρο, κοιτάσματα χρωμίτη έχουν εντοπιστεί στις περιοχές του Βούρινου (Σκούμτσα-Ξερολίβαδο), της Ροδιανής, της Ερέτριας Φαρσάλων (Τσαγκλί) και του Δομοκού. Η εκμετάλλευση των χρωμιτικών κοιτασμάτων σταμάτησε στην Ελλάδα το 1992. Ειδικά το κοίτασμα των χρωμιτών στα Φάρσαλα, αναπτύσσεται μέσα στους υπόγειους υδροφορείς, με αποτέλεσμα να αποθαρρύνεται η εκμετάλλευση του, λόγω του πιθανού κινδύνου ρύπανσης των υπόγειων νερών (Ορφανουδάκη, 2004).

## 2.2 Περιβαλλοντική Χημεία του Χρωμίου

Το χρώμιο είναι μέταλλο και ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης, στην 6<sup>η</sup> ομάδα και την 4<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό  $Z=24$ , ατομική μάζα  $A_r=51,9961$  και πυκνότητα  $d=7,2 \text{ gr/cm}^3$ . Δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης  $(FeCr_2O_4)$ .

Το χρώμιο είναι το 21ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100  $\mu\text{g/l}$ . Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον, εξαιτίας του εμποτισμού πετρωμάτων, με υδατικά διαλύματα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. Η συγκέντρωση του στο έδαφος είναι μεταξύ 1 και 3000  $\text{mg kg}^{-1}$ , στο θαλασσινό νερό 5 με 800  $\mu\text{g/l}$  και στα ποτάμια και τις λίμνες 26  $\mu\text{g/l}$  μέχρι 5,2  $\text{mg/l}$ . Η σχέση μεταξύ του  $\text{Cr}^{+3}$  και του  $\text{Cr}^{+6}$  εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το  $\text{Cr}^{+3}$  υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές, τα υπόγεια νερά μπορούν να περιέχουν έως και 39  $\mu\text{g}$  χρωμίου συνολικά και τα 30  $\mu\text{g}$  από αυτά, να είναι  $\text{Cr}^{+6}$ .

Το χρώμιο, επίσης, παρουσιάζει ενδιαφέρον και για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

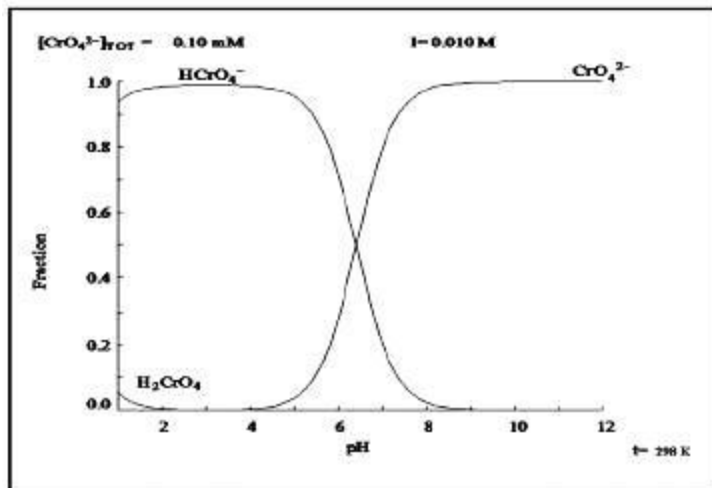
### ***Ισότοπα του Χρωμίου***

Το χρώμιο, που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το  $^{52}\text{Cr}$ , το  $^{53}\text{Cr}$  και το  $^{54}\text{Cr}$  με το πρώτο από τα τρία να υπερισχύει σε ποσοστό ύπαρξης από τα άλλα δύο (83,789%). Δεκαεννιά ισότοπα του χρωμίου έχουν βρεθεί πιο σταθερά από αυτά τα  $^{50}\text{Cr}$  (διάρκεια ημιζωής : παραπάνω από  $1,8 \cdot 10^{17}$  χρόνια) και  $^{51}\text{Cr}$  (διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες). Όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός λεπτού ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

### **2.3. Γεωχημεία Χρωμίου**

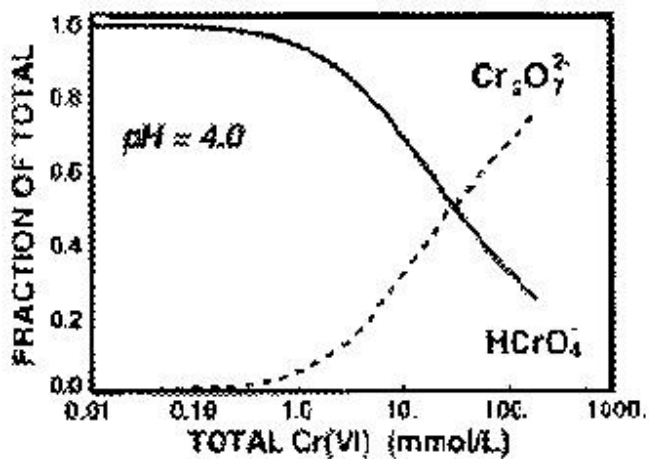
Στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, το χρώμιο εντοπίζεται σε δύο μορφές, στην εξασθενή και την τρισθενή του. Αυξάνοντας την τιμή του pH, το ιόν  $\text{Cr}^{+3}$  υδρολύεται στα εξής ιόντα:  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$   $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Σε αλκαλικά διαλύματα, το τρισθενές δίνει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται σε χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (Palmer et al., 1994) . Χαρακτηριστικές είναι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται (1 και 2).

Το εξασθενές χρώμιο υπάρχει στα διαλύματα με τις εξής μορφές μονομερών ιόντων:  $\text{H}_2\text{Cr}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$  ή ως διμερές ιόν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Όταν η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη από 1  $\text{mg/l}$  στο νερό, τότε τα μονομερή ιόντα δίνουν κίτρινο χρώμα σε αυτό. Ενώ, νερό με υψηλές συγκεντρώσεις διχρωμικού ιόντος, έχει πορτοκαλί χρώμα (Davis et al., 1997).



Σχήμα 2.2.: Κλάσμα ιόντων χρωμίου συναρτήσει του pH (Palmer&Puls 1994)

Η ισορροπία χρωμικών και διχρωμικών ιόντων είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του εξασθενούς χρωμίου. Η σχετική συγκέντρωση καθενός από αυτά τα ιόντα, εξαρτάται αφενός από το pH του ρυπασμένου νερού και αφετέρου από τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε αυτό. Παρατηρώντας το σχήμα 2.2, φαίνεται ότι για τιμές του pH μεγαλύτερες από 6,5 κυριαρχεί το ιόν  $CrO_4^{2-}$ , ενώ για τιμές μικρότερες του 6,5 και οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς είναι χαμηλές, τότε υπερισχύει το ιόν  $HCrO_4^-$  (Palmer et al., 1994).



Σχήμα 2.3: Κλάσμα ολικού χρωμίου συναρτήσει της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Palmer&Puls 1994)

Τα άλατα του σχετικά ισχυρού χρωμικού οξέος του  $H_2CrO_4$  ( $pK_1 = 1,0$ ,  $pK_2 = 6,5$ ), παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του Cr(III) με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον. Έτσι π.χ. σε αλκαλικά διαλύματα το Cr(III) παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα, με υπεροξείδιο του υδρογόνου.



Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (υπεροξειδίο του νατρίου).

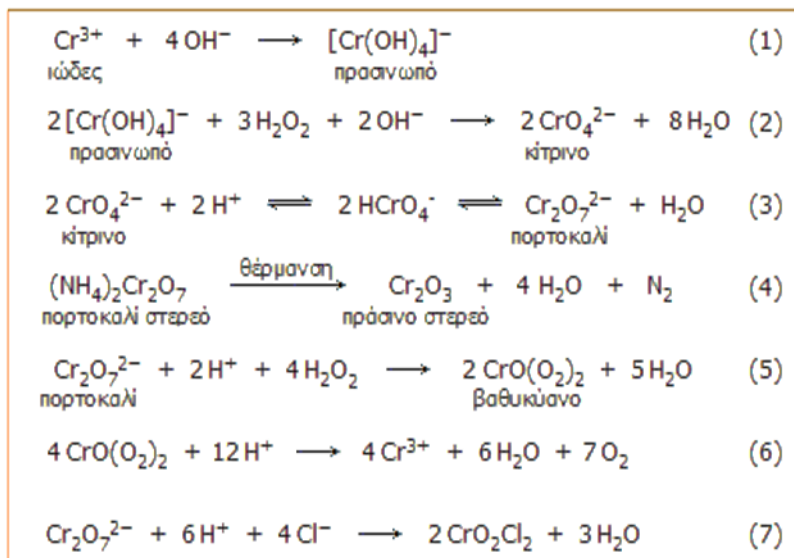
Τα κίτρινα **χρωμικά** ιόντα με οξύνιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα **διχρωμικά** ιόντα. Η ισορροπία χρωμικών - διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του  $\text{Cr(VI)}$  (αντίδραση 3).

Το  $\text{Cr(VI)}$ , ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ.  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{SO}_2$ , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το  $\text{Cr(VI)}$  ανάγεται προς  $\text{Cr(III)}$ . Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (αντίδραση 4), που χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως **χημικό ηφαίστειο** ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

Τελείως χαρακτηριστική είναι αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξειδίο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο  $\text{CrO(O}_2)_2$  (αντίδραση 5). Το  $\text{CrO(O}_2)_2$  διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα, αλλά μπορεί να εκχλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού  $\text{CrO(O}_2)_2$ , χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα (αντίδραση 6).

Άλλη ένωση του  $\text{Cr(VI)}$  είναι το **τριοξείδιο του χρωμίου** (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος,  $\text{CrO}_3$ ), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό, παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το  $\text{CrO}_3$  είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξη τους ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

Ενδιαφέρουσα ένωση του  $\text{Cr(VI)}$  είναι το **χλωριούχο χρωμύλιο** ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού  $117^\circ\text{C}$ , πυκνότητα  $1,91 \text{ g/mL}$  και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο  $\text{HCl}$ . Παρασκευάζεται με απ'ευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα  $\text{NaCl}$  και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (αντίδραση 7). Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απ'ευθείας μεταφορά του τοξικότατου  $\text{Cr(VI)}$  στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου  $\text{Cr(VI)}$  στον οργανισμό (Palmer et al., 1994).



Σχήμα 2.4: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις του χρωμίου

### 2.3.1. Αναγωγή -οξείδωση του Χρωμίου

#### 2.3.1.1. Οξείδωση Cr(III) σε Cr (VI)

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτης, β-MnO<sub>2</sub>, μπιρνεσίτης, δ-MnO<sub>2</sub>, κρυπτομέλανας, α-MnO<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, των αερίων O<sub>2</sub> και ίσως οξυδροξειδίων του Fe(III) (Fantoni et al., 2002). Αντίστοιχα η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από πλήθος ενώσεων. Όμως είναι μικρό το ποσοστό χρωμίου που μπορεί να οξειδωθεί από οξυγόνο και μόνο σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9. Οι συνθήκες αυτές είναι ασυνήθιστες σε υδατικό περιβάλλον και εδάφη, επομένως η οξείδωση λόγω παρουσίας οξυγόνου είναι αμελητέα και ως οξειδωτικό εκλαμβάνεται το δ-MnO<sub>2</sub> (Fendorf & Zasoski, 1992).

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου, από το διαλυμένο οξυγόνο, αναφέρεται ότι είναι μια πολύ βραδεία αντίδραση. Οι Shroeder & Lee (1975), παρατήρησαν ότι μόνο 2-3% από μια συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου 10<sup>-5,65</sup>M σε φυσικά λιμναία νερά, μπορούν να οξειδωθούν από το διαλυμένο οξυγόνο έπειτα από 24 ημέρες ή ακόμα και μήνες. Η αργή ``φύση`` της αντίδρασης, θέτει το τρισθενές χρώμιο σε μια σειρά άλλων γρηγορότερων διεργασιών, όπως η προσρόφηση ή η καθίζηση, οπότε η διαδικασία οξείδωσης από το διαλυμένο οξυγόνο να είναι σχεδόν απίθανη (Μεγρεμή, 2010).



Η οξειδωση από τα οξειδία του μαγγανίου, αναφέρεται ως μια ταχύτατη αντίδραση. Γι' αυτό τα οξειδία του μαγγανίου θεωρούνται και το κύριο οξειδωτικό μέσο του τρισθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά (Early et al., 1987). Οι ίδιοι ερευνητές Shroeder & Lee (1975), για να αποδείξουν τη θεώρηση αυτή και πειραματικά, πρόσθεσαν σε μια λίμνη, έναν τύπο οξειδίων του μαγγανίου, όπου παρατήρησαν ένα σημαντικό μέρος του τρισθενούς οξειδώθηκε σε εξασθενές. Επίσης, η οξειδωση ενός ποσοστού του τρισθενούς, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εδάφη με pH, μεγαλύτερο του 5 και πλούσια σε οξειδία του μαγγανίου, που παίζουν το ρόλο του δέκτη των ηλεκτρονίων, βάση της παρακάτω εξίσωσης (Μεγρεμή, 2010). Απαραίτητη προϋπόθεση, είναι τα εδαφικά δείγματα να μην έχουν ξηραθεί και αποθηκευτεί, πριν γίνει η αντίδραση, γιατί με τη ξήρανση μειώνεται το pH.



Ο ρυθμός οξειδωσης του τρισθενούς, εξαρτάται από την ποσότητα και την ειδική επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου, ο ρυθμός είναι αρχικά πολύ γρήγορος, αλλά με το πέρασμα του χρόνου επιβραδύνεται σημαντικά. Όσο ελαττώνεται το pH, παρατηρείται σχετική αύξηση του ρυθμού οξειδωσης. Η οξειδωση πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Amacher and Baker, 1982):

- ✓ Αρχικά ο τρισθενές προσροφάται στις επιφάνειες των οξειδίων του μαγγανίου
- ✓ Στη συνέχεια οξειδώνεται σε εξασθενές από τα ιόντα τετρασθενούς μαγγανίου σε αυτές τις θέσεις
- ✓ Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης εξασθενές χρώμιο και δισθενές μαγγάνιο απομακρύνονται από τις θέσεις προσρόφησης.

Οξειδωτικά μέσα του χρωμίου θεωρούνται πιθανότατα το  $\text{H}_2\text{O}_2$  και το όξυ υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, που παράγεται από την αποσύνθεση του μαγνητίτη. Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ισχυρό οξειδωτικό και η αναλογία του με το τρισθενές, οδηγεί στην οξειδωση του, η οποία πραγματοποιείται γρήγορα. Σύμφωνα με τους Fantoni et al. (2002), συγκέντρωση υπεροξειδίου της τάξης των  $26 \times 10^{-6}$  mole/l, με pH=6 (κανονική τιμή για βρόχινο νερό) και θερμοκρασία 15° C, ο χρόνος ημιζωής του τρισθενούς σε εξασθενές ήταν περίπου 4,6 μέρες. Η παρουσία των όξυ-υδροξείδιων ως οξειδωτικού μέσου, διερευνάται ακόμη.

### 2.3.1.2. Αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III)

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και ως εκ τούτου μπορεί να αναχθεί παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Οι πιο κοινές μορφές διαλυμένου χρωμίου σε φυσικά ύδατα, εντός φυσιολογικών τιμών pH για το περιβάλλον, είναι  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^{-}$  και ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , οι οποίες

αποτελούν πολλές από τις ενώσεις εξασθενούς χρωμίου που μπορούν να αναχθούν εύκολα σε τρισθενή μορφή παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως οργανική ύλη και ανόργανες ενώσεις σε αναγωγική μορφή, πολλών από των οποίων είναι σύνηθες να βρίσκονται στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο είναι διαλυμένος Fe(II), μεταλλεύματα με Fe(II), σουλφίδια (θείο που έχει αναχθεί) και οργανική ύλη. Μελέτη από τον Fendorf et al (1992), έδειξε ότι ο Fe(II) και τα διαλυμένα σουλφίδια είναι τα σημαντικότερα για την αναγωγή. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να αναχθεί είτε με βιολογικές, είτε με χημικές (αβιοτικές) διεργασίες. Συγκρίνοντας τα ποσοστά αναγωγής με Fe(II) και σουλφίδια, με αυτά τα ποσοστά βιολογικής αναγωγής, συμπεραίνεται ότι η αναγωγή με Fe(II) είναι περισσότερο από 100 φορές ταχύτερη από τη βιολογική. Η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου γίνεται κυρίως όταν είναι παρόντες στο περιβάλλον σιδηρούχος σίδηρος και σουλφίδια, υπό αναερόβιες συνθήκες. Ενώ η αναγωγή από μικρόβια πραγματοποιείται τόσο από αερόβιες, όσο και από αναερόβιες συνθήκες.

Ο Fe(II) είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) όπως έχει αποδειχθεί και από πειραματικές μελέτες. Ιόντα διαλυμένου Fe(II) σε υδατικό περιβάλλον μπορεί να παραχθούν από απορρίψεις ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων, αλλά μπορεί να προκύψουν και από την αποσάθρωση ορυκτών που περιέχουν Fe(II). Υπάρχουν πολυάριθμα ορυκτά σε γεωλογικούς σχηματισμούς που περιέχουν δισθενή σίδηρο που μπορεί να οδηγήσει στην αναγωγή. Αυτά τα ορυκτά περιλαμβάνουν πυριτικά άλατα, οξειδία ή σουλφίδια. Αναλυτικότερα, στην κατηγορία των πυριτικών είναι ολιβίνης, πυρόξενοι (αυγίτης και εδενβεργίτης), αμφίβολοι, μαρμαρυγίες (βιοτίτης, φλογοπίτης, γλαυκονίτης), χλωρίτες και άργιλος. Όσον αφορά τα οξειδία είναι μαγνητίτης, ιλμενίτης και αιματίτης ενώ στα σουλφίδια είναι ο σιδηροπυρίτης όπου τόσο ο σίδηρος (II) όσο και τα σουλφίδια δραστηριοποιούνται για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (Palmer & Puls, 1994).

Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου μέσω δισθενούς σιδήρου σε πυριτικά ορυκτά αναφέρθηκε από τους Rai και Earty, το 1989 και περιγράφηκε το 1994 από τους Palmer και Puls ως μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία. Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ) αυξάνει τον ρυθμό αναγωγής και ο  $Fe^{3+}$  ανάγεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Ο σίδηρος στην κρυσταλλική δομή οξειδώνεται,  $K^+$  απελευθερώνεται στο διάλυμα και στη συνέχεια το εξασθενές χρώμιο ανάγεται από το  $Fe^{2+}$ . Ο  $Fe^{3+}$  που προκύπτει από την αντίδραση αναγωγής προσροφάται έπειτα από την επιφάνεια του βιοτίτη, όπου ανάγεται πάλι σε  $Fe^{2+}$  (Deng et al. 2003).

Οι Palmer και Plus (1994), αναφέρουν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία οξειδίων του σιδήρου έχει παρατηρηθεί σε αρκετά πειράματα. Στην περίπτωση του αιματίτη, η αναγωγή γίνεται στο διάλυμα αφού διαλυθεί το  $FeO$ . Την αναγωγή Cr(VI) μέσω Fe(II) σε

σιδηροπυρίτη ανέφερε πρώτος ο Laney το 1966, ενώ το 1992 οι Blowes και Ptacek βρήκαν έπειτα από πειραματική διαδικασία ότι η αναγωγή εξασθενούς χρωμίου ήταν ταχύτερη απουσία ασβεστίου (Stanin & Pimie, 2004).

Υπό ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες, ο δισθενής σίδηρος ελέγχει την αναγωγή Cr(VI) σε φυσικά αναερόβια συστήματα, ενώ σε όξινο περιβάλλον, άλλα αναγωγικά είναι πιο αποτελεσματικά (Bruce et al.1997).

Τα σουλφίδια μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό παράγοντα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Αν και τα περισσότερα σουλφίδια δεν είναι διαλυτά, μπορεί κάποια να βρίσκονται διαλυμένα στο περιβάλλον, είτε λόγω απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, είτε λόγω αποσύνθεσης οργανικής ύλης, καθώς και αναγωγής θεικών. Από εργαστηριακές μελέτες έχει προκύψει, ότι η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) είναι στην αρχή γρήγορη, μετά από κάποια λεπτά επιβραδύνει και ολοκληρώνεται έπειτα από μια μέρα (Stanin & Primie, 2004).

Η οργανική ύλη είναι πολύ σημαντικό αναγωγικό στο έδαφος. Ένα μεγάλο μέρος της οργανικής ύλης (π.χ. ο οργανικός άνθρακας) παρουσιάζεται στο έδαφος ως χουμικά και φουλβικά οξέα. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από φουλβικά και χουμικά οξέα, έχει αποδειχθεί από πολλούς ερευνητές. Η αναγωγή ευνοείται από όξινες συνθήκες, ενώ το ποσοστό της αναγωγής μειώνεται με την αύξηση του pH, αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Από εργαστηριακές μελέτες έχει προκύψει, ότι σε πολύ χαμηλό pH, ο χρόνος ημίσειας ζωής για την αναγωγή του Cr(VI) με χουμικά οξέα είναι περίπου 3 μέρες, ενώ αρκετές ημέρες απαιτούνται όταν οι τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 4 έως 7 (Stanin & Pimie, 2004).

Ο χαλκός Cu(I) μπορεί επίσης να παίζει ρόλο στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), ιδίως μέσω της ατμόσφαιρας και σε επιφανειακά νερά με πολύ χαμηλό pH και χαμηλή ιοντική ισχύ.

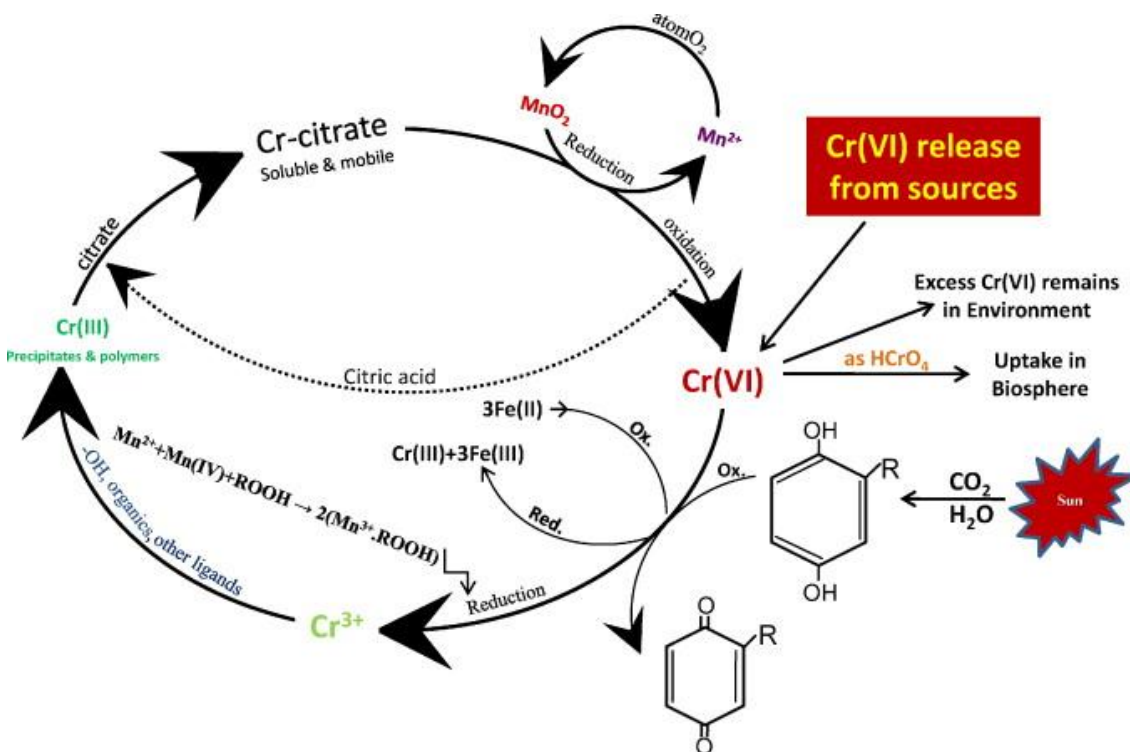
Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι ένα άλλο μέσο αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, αν και έχει περιγραφτεί και ως οξειδωτικό του τρισθενούς σε τιμές pH μεγαλύτερες από 7,5, ενώ σε τιμές pH χαμηλές δρα ως αναγωγικό και όσο χαμηλότερο είναι το pH, τόσο πιο ισχυρό αναγωγικό θεωρείται. Σε όξινα απόβλητα που διοχετεύονται σε γλυκά νερά, αλλά και μέσω υγρής ατμόσφαιρας, με pH που έχει εύρος τιμών από 1 έως 5, η αναγωγή του Cr(VI) μέσω H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, είναι θερμοδυναμικά εφικτή και χρησιμοποιείται και στις διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρειάζεται η αφαίρεση του εξασθενούς χρωμίου.

## 2.4 Η παρουσία του Χρωμίου στο περιβάλλον

Μέχρι σήμερα έχουν αναγνωριστεί περίπου 82 ορυκτά του χρωμίου που εμφανίζονται στο φυσικό περιβάλλον. Το κυριότερο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης, ένα οξείδιο του μαγνησίου, του σιδήρου, του χρωμίου και του αργιλίου, όπου το περιεχόμενο χρωμικό οξείδιο

ποικίλει από 15% έως 65%, λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης του Cr από Fe και Al. Κατά μέσο όρο οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο χρωμίτη κυμαίνονται στο 46,46%.

Από τα 82 ορυκτά του χρωμίου, τα 23 είναι ορυκτά του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία ανήκουν κατά Dana στην κατηγορία των άνυδρων χρωμικών, των χρωμικών ενώσεων, των φωσφορικών, των βορικών, των ιωδικών, των υδροξειδίων και οξειδίων. Σύμφωνα με τον κύκλο του χρωμίου (σχήμα 2.5), το χρώμιο βρίσκεται στο περιβάλλον και στις δυο μορφές του. Το τρισθενές προέρχεται από την αποσάθρωση ορυκτών του χρωμίου, κυρίως του χρωμίτη (Rai et al., 1989). Επίσης μπορεί να είναι προσροφημένο σε οξείδια σιδήρου, του μαγγανίου και σε αργιλικά ορυκτά. Το εξασθενές απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τις βιομηχανικές δραστηριότητες, όπου ένα μέρος του διαφεύγει στη βιόσφαιρα και το υπόλοιπο παραμένει στο περιβάλλον. Η αλληλεπίδραση με οξείδια του μαγγανίου οξειδώνει το τρισθενές σε εξασθενές, ενώ η παρουσία οξειδίων του σιδήρου το ανάγουν ξανά σε τρισθενές. Η μορφή που συναντάται στη φύση εξαρτάται κυρίως από τις ιδιαίτερες οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν.



Σχήμα 2.5: Ο Κύκλος του Χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή: US.EPA,2000)

Στη συνέχεια αναφέρονται τα πιο συνήθη πετρογενετικά ορυκτά στο κρυσταλλικό πλέγμα των οποίων φιλοξενείται χρώμιο.

**Σπινέλλιος**



Πρόκειται για ομάδα ορυκτών που μπορούν να διακριθούν σε τρεις σειρές:

- α) σειρά σπινελίων (υπό την στενή έννοια) (σπινέλλιος, ερκυνίτης, γκανίτης, γαλαξίτης).
- β) σειρά μαγνητίτη (μαγνησιοφερίτης, μαγνητίτης, φρανκλινίτης, γιακομπσίτης, τρεβορίτης).
- γ) σειρά χρωμίτη (μαγνησιοχρωμίτης, χρωμίτης).

Τα κυριότερα ορυκτά της ομάδας των σπινελίων είναι ο σπινέλλιος ( $Mg Al_2 O_4$ ), ο μαγνητίτης ( $FeO Fe_2O_3$ ) και ο χρωμίτης ( $FeO Cr_2O_3$ ). Το είδος του σπινέλλιου είναι δυνατό να καθοριστεί από την προβολή της χημικής σύσταση του σπινέλλιου στο πρίσμα των σπινελίων.

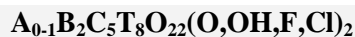
Πίνακας. 2.1: Σπινέλλιοι

ΣΕΙΡΑ ΣΠΙΝΕΛΛΙΩΝ	Χημικός τύπος
Σπινέλλιος	$MgO Al_2 O_3$
Ερκυνίτης	$Fe^{2+}O Al_2 O_3$
Γκανίτης	$ZnO Al_2 O_3$
Γαλαξίτης	$MnO Al_2 O_3$
<b>ΣΕΙΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ</b>	
Μαγνητίτης	$FeO Fe_2 O_3$
Μαγνησιοφερίτης	$MgO Fe_2 O_3$
Ουλβοσπινέλιος	$Fe_2 TiO_4$
Φρανκλινίτης	$ZnO Fe_2 O_3$
Γιακομπσίτης	$MnO Fe_2 O_3$
Τρεβορίτης	$NiO Fe_2 O_3$
<b>ΣΕΙΡΑ ΧΡΩΜΙΤΗ</b>	
Χρωμίτης	$FeO Cr_2 O_3$
Μαγνησιοχρωμίτης	$MgO Cr_2 O_3$

### Ινοπυριτικά ορυκτά

#### Αμφίβολοι

Ο γενικός χημικός τύπος της αμφιβόλου είναι:



Όπου:

**T** (τετραεδρική θέση): Si, Al, Ti (ο μέγιστος αριθμός ατόμων τετραεδρικού Al ανά δομικό τύπο αμφιβόλου είναι 2)

**C**=(οκταεδρικές θέσεις)= **M2** (μικρά οκτάεδρα): Al, **Cr<sup>3+</sup>**, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg

**M1+M3** (ενδιάμεσα οκτάεδρα): Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn

**B=M4**: Ca, Na, Mn, Fe<sup>2+</sup>, Mg

**A**: Na, K, κενό, Ca (στον καννιλοϊτη μόνο)

Ένας μεγάλος αριθμός ιοντικών υποκαταστάσεων λαμβάνει χώρα στο πλέγμα της αμφιβόλου.

Οι αμφίβολοι διακρίνονται στις εξής τέσσερις κύριες κατηγορίες με βάση το είδος των κατιόντων που καταλαμβάνουν τη B (M4) θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα τους: οι Fe-Mg-Mn-ούχες αμφίβολοι, οι Ca-ούχες αμφίβολοι, οι Na-ούχες αμφίβολοι και οι Ca-Na-ούχες αμφίβολοι.

#### Πυρόξενοι

Η χημική σύσταση των πυροξένων εκφράζεται με το γενικό τύπο



όπου: X=Na, Ca, Mn, Fe, Mg, Li (με τη συγκεκριμένη σειρά)

Y=Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

και Z=Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>

Στους πυρόξενους, τα τετράεδρα πυριτίου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας μονές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων αυτών κατανέμονται τα κατιόντα X και Y, τα X στις M2 θέσεις, ενώ τα Y στις M1 θέσεις. Γενικά, τα X κατιόντα είναι πιο ευμεγέθη απ' ό,τι τα Y.

Οι πυρόξενοι διακρίνονται στις ακόλουθες υποομάδες, ανάλογα με το στοιχείο που κυριαρχεί στη θέση X:

✦ **Fe/Mg-ούχοι πυρόξενοι (κυρίως ορθορομβικοί)**, όταν η πλειονότητα των θέσεων X καταλαμβάνεται από Mg και Fe. Πρόκειται για συνεχή σειρά, μεταξύ ενστατίτη και φεροσιλίτη.

- ✦ **Ca-ούχοι πυρόξενοι (μονοκλινείς)**, στους οποίους το Ca καταλαμβάνει  $>2/3$  των X θέσεων. Τα κυριότερα μέλη της σειράς αυτής είναι ο διοψίδιος, ο αυγίτης και ο εδενβεργίτης.
- ✦ **Na-ούχοι πυρόξενοι (μονοκλινείς)**, όταν η πλειονότητα των X θέσεων καταλαμβάνεται από Na. Τα κυριότερα μέλη της σειράς αυτής είναι ο ιαδεΐτης και ο αιγίρινης.
- ✦ Ομφακίτης και ο αιγρινικός αυγίτης είναι τα κύρια μέλη των Ca-Na-ούχων πυροξένων (μονοκλινείς).

### Φυλλοπυριτικά ορυκτά

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά ονομάζονται έτσι, γιατί αποτελούνται από «φύλλα τετραέδρων» και από «φύλλα οκταέδρων», τα οποία εναλλάσσονται, μεταξύ τους, κατά τον άξονα C.

Κάθε τετραεδρικό φύλλο αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου, τετράεδρα, δηλ. στα οποία το Si καταλαμβάνει το κέντρο κάθε τετραέδρου, ενώ οι τέσσερες κορυφές του τετραέδρου καταλαμβάνονται από |O|.

Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, μέσω των οξυγόνων της βάσης τους, δημιουργώντας, έτσι, εξαγωνικούς δακτυλίους. Ενώνεται, δηλ., με ομοιοπολικό δεσμό, το οξυγόνο της βάσης του ενός τετραέδρου, είναι κοινό με το αντίστοιχο της βάσης του γειτονικού του τετραέδρου. Με τον τρόπο αυτό, όλα τα |O| της βάσης του εξαγωνικού δακτυλίου είναι ουδέτερα, από άποψης σθένους. Αντίθετα, όλα τα οξυγόνα της κορυφής των τετραέδρων, τα οποία είναι προσανατολισμένα προς την κορυφή του εξαγωνικού δακτυλίου, έχουν από μία ελεύθερη μονάδα σθένους, με αποτέλεσμα τα έξι οξυγόνα του δακτυλίου να διαθέτουν, έξι ελεύθερες (ακόρεστες) μονάδες σθένους. Οι εξαγωνικοί δακτύλιοι αναπτύσσονται απεριόριστα κατά το οριζόντιο επίπεδο ( $\perp$  C), σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό φύλλο.

Σε πολλά ορυκτά, το  $Si^{+4}$  των τετραέδρων μπορεί να αντικατασταθεί από  $Al^{+3}$ , ή άλλα τρισθενή κατιόντα, ενώ το  $Al^{+3}$  των οκταέδρων, από  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ή και άλλα δισθενή κατιόντα.

Οι διάφορες ομάδες των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι δυνατό να σχηματιστούν με διάφορους συνδυασμούς τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων.

Έτσι, διακρίνουμε τρεις κύριες ομάδες φυλλοπυριτικών ορυκτών:

1. Ορυκτά δομής 1:1. Στην ομάδα αυτή, ένα τετραεδρικό φύλλο, εναλλάσσεται με ένα οκταεδρικό (T - O).
2. Ορυκτά δομής 2:1. Στην ομάδα αυτή, ένα οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο τετραεδρικών (T - O - T).
3. Ορυκτά δομής 2:1:1. Στην ομάδα αυτή, ένα, επιπλέον, οκταεδρικό φύλλο παρεμβάλλεται στη δομή T-O-T, οπότε η δομή γίνεται T.O.T.O.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά διακρίνονται στις παρακάτω ομάδες:



Ομάδα των σερπεντινών (αντιγορίτης, χρυσοσίλης, λιζαρδίτης).

Ομάδα των αργλικών ορυκτών (περιλαμβάνει τους καντίτες, τους σμεκτίτες και τον ιλλίτη).

Ομάδα των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης, βιοτίτης, κλπ).

Ομάδα του τάλκη (τάλκης, πυροφυλλίτης).

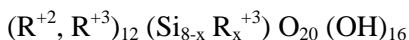
Ομάδα των χλωριτών (κλινόχλωρο, πεννίνης, δαφνίτης, κλπ).

### Ομάδα σερπεντινών $[M_6 Si_4 O_{10} (OH)_8]$

Τα κύρια ορυκτά των σερπεντινών είναι ο λιζαρδίτης, ο αντιγορίτης και ο χρυσοσίλης.

### Χλωρίτης

Τα ορυκτά της ομάδας των χλωριτών υπακούουν στο γενικό τύπο:



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



$$x = 1-3$$

Οι χλωρίτες είναι ορυκτά δομής T.O.T.O. Αποτελούνται από εναλλαγή ενός στρώματος T-O-T (τετράεδρο-οκτάεδρο-τετράεδρο) και ενός οκταεδρικού φύλλου στο διαστρωματικό χώρο.

#### **2.4.1. Το Χρώμιο στο έδαφος**

Η διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου στα φυσικά εδάφη. Λόγω της δυσδιαλυτότητας των ενώσεων του χρωμίου, πολύ μικρές ποσότητες απελευθερώνονται από το έδαφος με έκπλυση από τα νερά της βροχής. Το χρώμιο προσκολλάται στους εδαφικούς κόκκους, ένα μέρος προσλαμβάνεται από τα φυτά και ένα άλλο κατεισδύει προς τον υπόγειο υδροφόρο.

Η μορφή του χρωμίου στο έδαφος, εξαρτάται από τον ξενιστή και τις συνθήκες οξειδωσης (Eh) και οξύτητας pH. Η κύρια μορφή χρωμίου στο έδαφος είναι η τρισθενής, ενώ το εξασθενές εμφανίζεται με τη μορφή των ανιόντων  $HCrO_4^-$  και  $CrO_4^{2-}$ . Το τρισθενές έχει χαμηλή διαλυτότητα και δραστηριότητα, σε αντίθεση με το εξασθενές, που θεωρείται τοξικό στους έμβιους οργανισμούς (Οικονόμου 2010; Τσάκου 2011). Το χρωμικό ιόν και το χρωμικό ιόν υδρογόνου είναι οι μορφές του χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος, οπότε προσλαμβάνονται από τα φυτά και στη συνέχεια εισχωρούν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους προκαλώντας ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων νερών (Economou et al., 2013).

Η προσρόφηση του χρωμίου στο έδαφος εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε άργιλο και λιγότερο από την περιεκτικότητά σε οξείδια του σιδήρου και σε οργανικό υλικό. Το τρισθενές

χρώμιο απορροφάται ισχυρότερα στο έδαφος από το εξασθενές. Η παρουσία χλωριόντων και νιτρικών στα νερά, έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ τα θειικά και φωσφορικά φαίνεται ότι εμποδίζουν την προσρόφηση (Stanin&Pirnie, 2004). Μέρος του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος, υφίσταται αναγωγή, είτε κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, είτε κατά τη μικροβιακή αποσύνθεση συστατικών του εδάφους, ή από την παρουσία συστατικών του εδάφους, όπως  $Fe^{+2}$  και  $S^{-2}$  και μετατρέπεται σε τρισθενές χρώμιο (Leita et al. 2009).

Η μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στην ατμόσφαιρα, πραγματοποιείται μέσω αερολυμάτων, ενώ η επιφανειακή απορροή είναι δυνατόν να μεταφέρει το διαλυτό χρώμιο σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες. Στα υπόγεια νερά, μπορεί να μεταφερθεί ποσότητα διαλυτού και μη απορροφημένου εξασθενούς χρωμίου και σύμπλοκων τρισθενούς χρωμίου, μέσω των διηθήσεων από το έδαφος. Η όξινη βροχή, μπορεί να δημιουργήσει ευνοϊκές συνθήκες έκπλυσης των όξινων διαλυτών ενώσεων του τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου (Τσάκου, 2011; Santonen et.al. 2009).

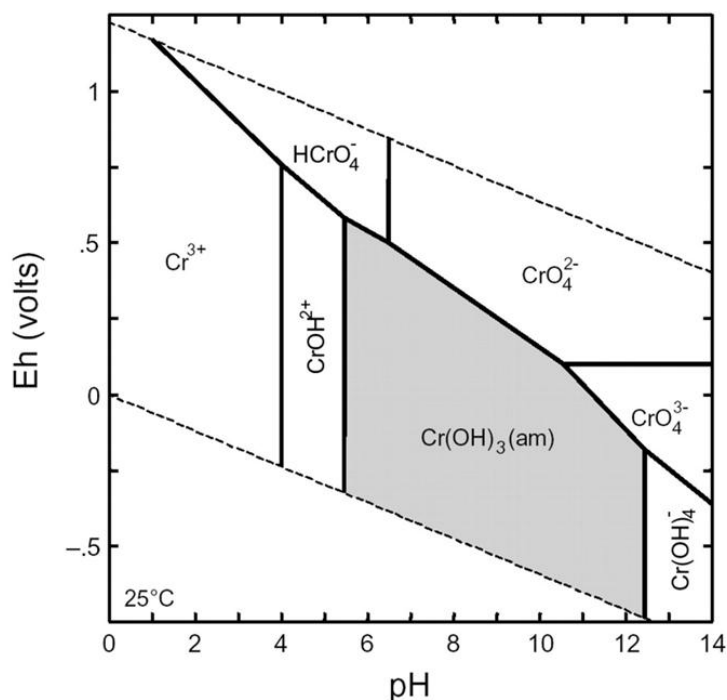
#### 2.4.2. Το χρώμιο στο Υδατικό περιβάλλον

Στα φυσικά νερά, το χρώμιο εμφανίζεται με τις δυο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης,  $Cr^{+3}$  και  $Cr^{+6}$  (σχήμα 2.6). Η παρουσία των δυο αυτών μορφών εξαρτάται από τις διάφορες διαδικασίες, όπως της οξειδοαναγωγής, τις αντιδράσεις καθίζησης, διάλυσης, προσρόφησης και απορρόφησης. Το τρισθενές χρώμιο συναντάται συνήθως σε αναερόβιες συνθήκες ενώ το εξασθενές σε αερόβιες. Ωστόσο, η εμφάνιση τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH των νερών. Σε ουδέτερες έως βασικές συνθήκες το τρισθενές τείνει να καθιζάνει, ενώ σε όξινες τείνει να διαλυτοποιηθεί. Τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου, ενώ είναι εξαιρετικά διαλυτά σε όλες τις τιμές του pH, είναι δυνατόν να καθιζάνουν παρουσία κάποιων δισθενών κατιόντων. Διάφοροι μηχανισμοί, όπως η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, είναι δυνατόν να καταστήσουν το τρισθενές χρώμιο κυρίαρχη μορφή σε οξυγονωμένα επιφανειακά νερά (Battler,1991).

Η επίδραση του ηλίου, συμβάλλει σημαντικά στη χημεία των επιφανειακών νερών. Μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση του οργανικά δεσμευμένου χρωμίου και απελευθέρωση του ανόργανου. Έμμεσα η ηλιακή ακτινοβολία, υποβοηθά την αναγωγή του σιδήρου, η οποία καταλήγει στο σχηματισμό  $H_2O_2$ , καθώς και στην οξείδωση του Mn, επηρεάζοντας το οξειδωτικό καθεστώς του χρωμίου (Μεγρεμή, 2010).

Η μεταφορά του χρωμίου στα επιφανειακά νερά, μπορεί να γίνει μέσω ποταμών, λιμνών, ωκεανών και του αέρα. Οι ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν, όπως θερμοκρασία, το βάθος, ο

βαθμός ανάμιξης, οι συνθήκες οξείδωσης και η παρουσία οργανικής ύλης, καθορίζουν τον τρόπο και το μέσο μεταφοράς του χρωμίου.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα pH-Eh για το σύστημα Cr-O-H<sub>2</sub>O (Jacobs et al., 2004)

#### 2.4.3. Το χρώμιο στα Υπόγεια νερά

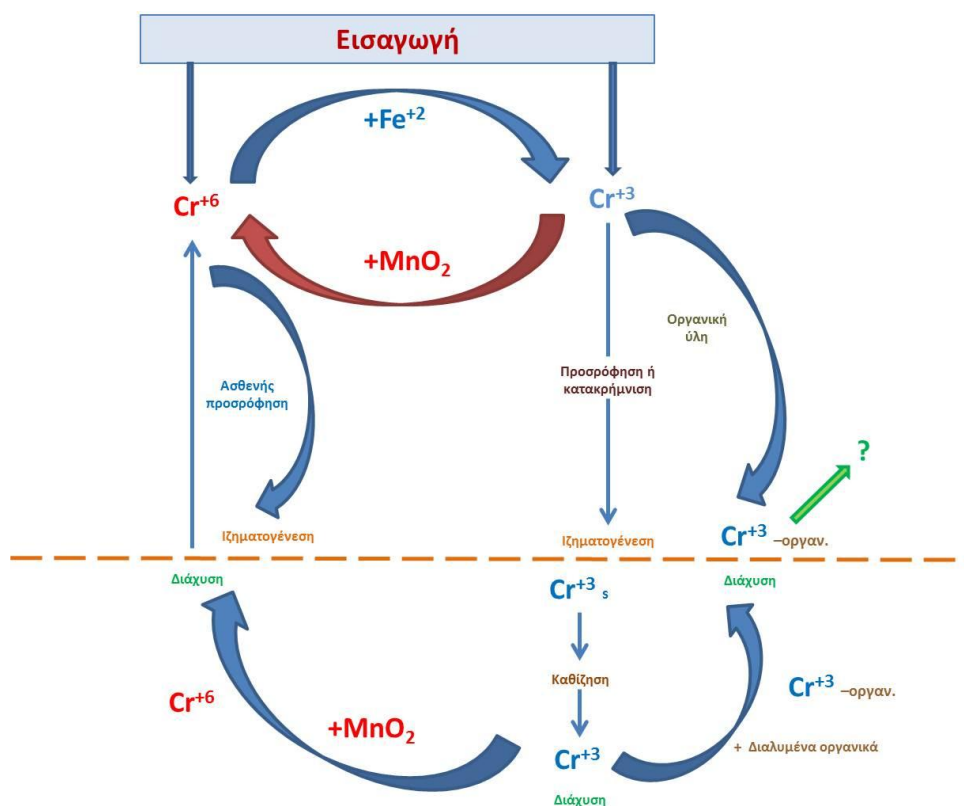
Η κινητικότητα του χρωμίου στα υπόγεια νερά, εξαρτάται από τη διαλυτότητα του και την τάση του να προσροφάται ή απορροφάται στα εδάφη ή τα υλικά των υδροφόρων. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι συνδεδεμένα με τη χημική σύσταση του υπόγειου νερού και τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Calder, 1988).

Σε υδροφόρους ορίζοντες με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα, όπως η άμμος, το χαλίκι, τα διαρρηγμένα πετρώματα, το ρυπαντικό φορτίο του χρωμίου μεταναστεύει γρήγορα, λόγω της ταχύτητας του νερού, αντίθετα με μικρότερης υδραυλικής αγωγιμότητας υδροφορείς (Camacho, 2000).

Το τρισθενές χρώμιο είναι σχετικά ακίνητο στα περισσότερα υπόγεια νερά, λόγω καθίζησης των ενώσεών του, χαμηλής διαλυτότητας, σε ουδέτερες έως αλκαλικές τιμές pH > 4. Επίσης σε ουδέτερες έως ελαφρές όξιμες τιμές απομακρύνεται από το διάλυμα μέσω ρόφησης, η οποία αυξάνεται, όσο μεγαλώνει το pH.

Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα ευκίνητο, στους αβαθείς υδροφόρους λόγω: α) αυξημένης διαλυτότητας β) μικρής έως μέτριας ρόφησης των ανιονικών του μορφών σε ουδέτερα και αλκαλικά νερά. Η ρόφηση πραγματοποιείται σε ουδέτερα έως όξινα υπόγεια νερά, αφού αυξάνεται όσο ελαττώνεται το pH (Μεγρεμή, 2010).

Η εμφάνιση του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά, συνδέεται και με την παρουσία χρωμιτών και σερπεντινιτών. Η σερπεντινίωση συνιστά μια οξειδωτική κατάσταση, που δημιουργεί αλκαλικά νερά, τα οποία ευνοούν την οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές. Τα πλούσια σε Fe λατεριτικά κοιτάσματα, εμφανίζουν την τάση να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο (Μεγρεμή, 2010; Megremi, 2013).



Σχήμα 2.7: Ο κύκλος του νερού στο υδατικό περιβάλλον

## 2.5 Ανθρωπογενείς δραστηριότητες

Η παρουσία του χρωμίου, στον αέρα, το νερό και το έδαφος, μπορεί να οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και σε βιομηχανική ρύπανση. Η αύξηση των επιπέδων τρισθενούς χρωμίου στον αέρα, προέρχεται κυρίως από την καύση γαιανθράκων και ορυκτελαίων, όπως και από τη διαδικασία παραγωγής χάλυβα. Παράλληλα οι

ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων Cr(VI), αυξάνουν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών, που απορρίπτονται ή διαφεύγουν, αυξάνουν τα επίπεδα χρωμίου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, είτε με τη μορφή τρισθενούς ή εξασθενούς ανάλογα με τη διαλυτότητα. Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του χρωμίου στα λύματα που απορρίπτονται, εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, που χρησιμοποιούνται κατά τη βιομηχανική διαδικασία, αλλά και από το pH των διαλυμάτων (Stanin & Prime, 2004)

Το έδαφος και τα υπόγεια νερά, μπορούν να ρυπανθούν από το χρώμιο μέσω της διήθησης στραγγισμάτων, από χώρους υγειονομικής ταφής, όπου εναποτίθενται στερεά απόβλητα και λύματα ή ιλύς, από στραγγίσματα αποβλήτων εξόρυξης, από διαρροή σε βιομηχανικές δεξαμενές. Επιπλέον, υψηλή συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να προέρχεται από τις γεωργικές δραστηριότητες, η χρήση λιπασμάτων με φωσφορικά άλατα, που περιέχουν χρώμιο συμβάλλουν στην αύξηση της παρουσίας του χρωμίου στα εδάφη και τα νερά. Επιπλέον, χρωμικό οξύ χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο και εντομοκτόνο. Τα επίπεδα Cr(III) και Cr(VI) στο έδαφος αυξάνουν πολύ από την εναπόθεση της τέφρας, από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η απόθεση ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος και οι εκπομπές χρωμίου στα απόβλητα, από χυτήρια χρωμικών αλάτων, είναι οι σημαντικότερες πηγές εισροής Cr στο έδαφος (Jacobs & Testa, 2004).

Λόγω της μεγάλης τοξικότητας του Cr(VI), τα απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο πρέπει να υφίστανται διεργασία μετατροπής του Cr(VI) σε αδιάλυτες μορφές του Cr(III), πριν την εναπόθεση τους στο περιβάλλον. Η διεργασία αυτή, συνίσταται αρχικά στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και κατόπιν την καθίζηση ως ένυδρο οξείδιο του Cr(III), χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου ή του νατρίου. Οι ενώσεις του Cr(III), απαιτείται να μετατρέπονται σε ένυδρο οξείδιο του Cr(III) πριν τη διάθεση τους στο περιβάλλον (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

## 2.6 Χρήσεις χρωμίου

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργία σε ποσοστό 67-75% (παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, κραμάτων, Fe-Ni/Cu-Cr), στη χημική βιομηχανία 11-15% (χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματοουργία, υφαντουργία), σε πυρίμαχα υλικά 11-18% (πυρίμαχα τούβλα με Mg) και σε άμμους χυτηρίων 3% . Το χρώμιο βρίσκει διάφορες χρήσεις και στη χημική βιομηχανία, όπως για παρασκευή χρωμάτων και χρωστικών, στη βυρσοδεψία, κλωστοϋφαντουργία, τσιμεντοβιομηχανία, στην παρασκευή αντισκωρικών

μεταλλικών επιφανειών. Χρησιμοποιείται ως καταλύτης για συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις, ενώ το διχρωμικό κάλιο, ως οξειδωτικό μέσο, βρίσκει εφαρμογές σε ποσοτικές αναλύσεις.

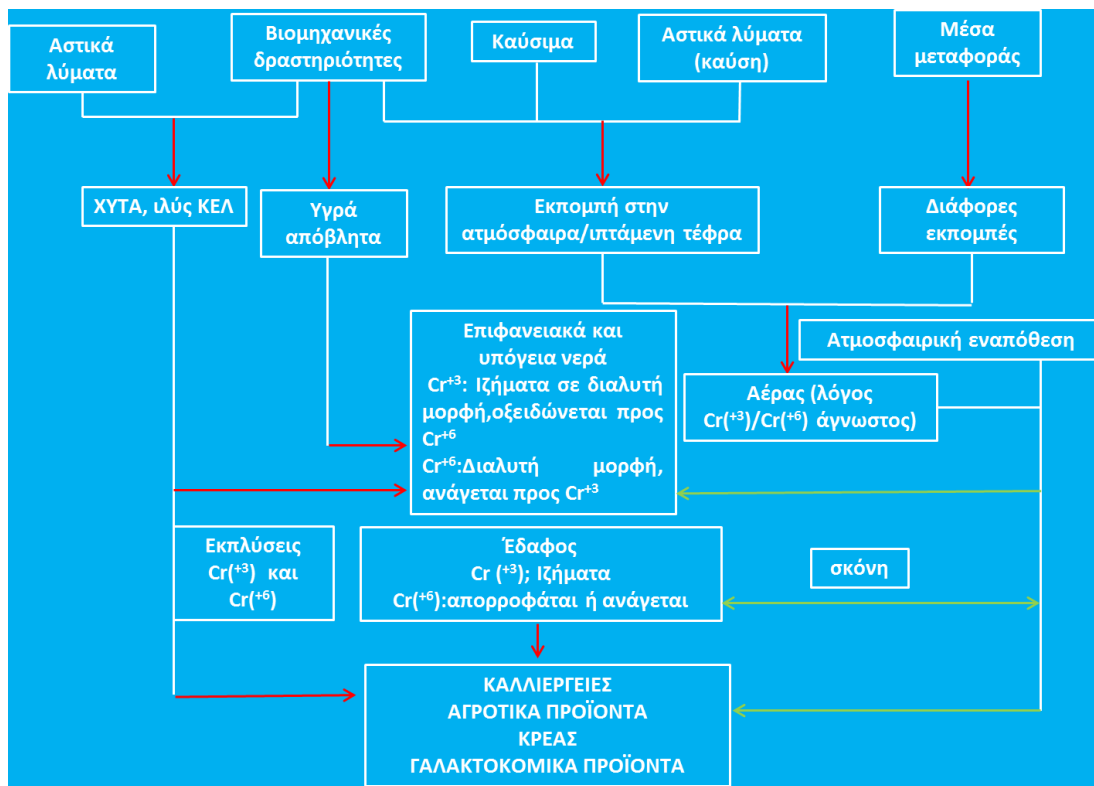
Το χρώμιο παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξης, μικρή θερμική διαστολή και κρυσταλλική σταθερότητα στη δομή του, γι αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή και μορφοποίηση των πυρίμαχων τούβλων. Το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται συχνά και ως αντιδιαβρωτικό, με προσθήκη 13%-30% σε χρώμιο, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή λεπτή επικάλυψη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, χωρίς το κράμα να χάνει τη λάμψη του (Τσάκου, 2011).

Χρήση βρίσκει και ως χρωστική ουσία στη φωτογραφία, το χρώμιο. Ο χρωμικός μόλυβδος, είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, που χρησιμοποιείται για το χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού και του χαρτιού, αλλά λόγω τοξικότητας, αποφεύγεται πλέον η χρήση του.

Στη βυρσοδεψία το εξασθενές χρώμιο, βρίσκει εφαρμογή για την κατεργασία δερμάτων. Η δέψη με χρωμικά άλατα (κυρίως του νατρίου και αμμωνίου), είναι ταχύτερη και πιο ανθεκτική από την αντίστοιχη με φυτικές ταινίες, οπότε θεωρείται ιδανικότερη η χρήση του για δερμάτινες τσάντες και ρούχα.

Ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται και για την παρασκευή συντηρητικών ξύλου, όπως του χρωμιωμένου αρσενικού χαλκού. Τα χρωμικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού, που δρουν ως μυκητοκτόνα και ως εντομοκτόνα αντίστοιχα (Τσάκου, 2011).

Σε όλες τις παραπάνω χρήσεις, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι τοξικότερες. Με το δεδομένο της ευρείας χρήσης του τοξικότατου χρωμίου, η Ε.Ε. έθεσε περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως του Pb, Cd, Hg,  $\text{Cr}^{+6}$ , βάση της οδηγίας περί Περιορισμού Επικίνδυνων Ουσιών. Με βάση τους περιορισμούς της οδηγίας, η βιομηχανία επιμεταλλώσεων έχει στραφεί σε εναλλακτικές λύσεις, όπως του τρισθενούς χρωμίου, του ψευδαργύρου, του νικελίου κ.α.



Σχήμα 2.8 : Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής χρωμίου στο περιβάλλον (πηγή: Rowbotham et.al., 2000)

## 2.7 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

### 2.7.1. Στο εργασιακό περιβάλλον-υψηλές εκθέσεις:

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό, μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών, στα οποία περιέχεται. Τροφές πλούσιες σε χρώμιο είναι το κρέας, τα προϊόντα ολικής αλέσεως, η μπίρα, τα φρούτα, τα λαχανικά και τα μπαχαρικά. Ενώ αντίθετα τροφές, που είναι πλούσιες σε απλά σάκχαρα (φρουκτόζη, γλυκόζη), όπως τα αναψυκτικά, αποτελούν φτωχές πηγές χρωμίου (Τσάκου, 2011).

Η λήψη χρωμίου μέσω συμπληρωμάτων διατροφής κρίνεται απαραίτητη για συγκεκριμένους πληθυσμούς. Τα διάφορα συμπληρώματα που χρησιμοποιούνται περιέχουν διαφορετικές ενώσεις χρωμίου με διαφορετικό βαθμό απορρόφησης από τον οργανισμό και είναι αναγκαίο να γίνεται η χορήγηση συμπληρωμάτων με προσοχή σε κάθε περίπτωση.

Το τρισθενές χρώμιο ( $Cr^{+3}$ ) θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη, ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα.



Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM,1988). Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50  $\mu\text{g}$   $\text{Cr}^{+3}$  ημερησίως, ενώ σε ποσότητες μέχρι 200  $\mu\text{g}$ , δεν έχει αναφερθεί, ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Η ινσουλίνη επηρεάζει επίσης το μεταβολισμό των λιπών και πρωτεϊνών. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο.

Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν, ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει  $\text{Cr(VI)}$ , προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών, έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα, ότι ενώσεις του  $\text{Cr(VI)}$  καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων, που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{Cr(VI)}$ , μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων  $\text{Cr(VI)}$ , μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του  $\text{Cr(VI)}$ , προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με  $\text{Cr(VI)}$  ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

### 2.7.2. Το Χρώμιο στο πόσιμο νερό

Μελέτες σε πειραματόζωα, έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με  $\text{Cr(VI)}$  μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα, είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το  $\text{Cr(VI)}$  που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε  $\text{Cr(III)}$  στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το  $\text{Cr(III)}$  δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

Το Μάιο του 2007, από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH), ανακοινώθηκε ότι μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "Erin Brockovitch", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια, στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με υψηλές συγκεντρώσεις, 14 έως 516  $\text{mg Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O/L}$ . Η μικρότερη από αυτές, αντιστοιχεί σε συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$ , περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με  $\text{Cr(VI)}$  νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να καταναλώσει ο άνθρωπος. Τα πειράματα έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του  $\text{Cr(VI)}$  και την

ανάπτυξη καλοήθων και κακοήθων όγκων, σε σημεία και όργανα των πειραματόζωων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

### 2.7.3.Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης

Το Cr(VI), ως χρωμικό ιόν, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων, αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες, που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Γι'αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III) ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

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

Έρευνες έδειξαν, ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια, σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH<sup>-</sup>). Οι ρίζες OH<sup>-</sup> προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG) (Costa,1997).

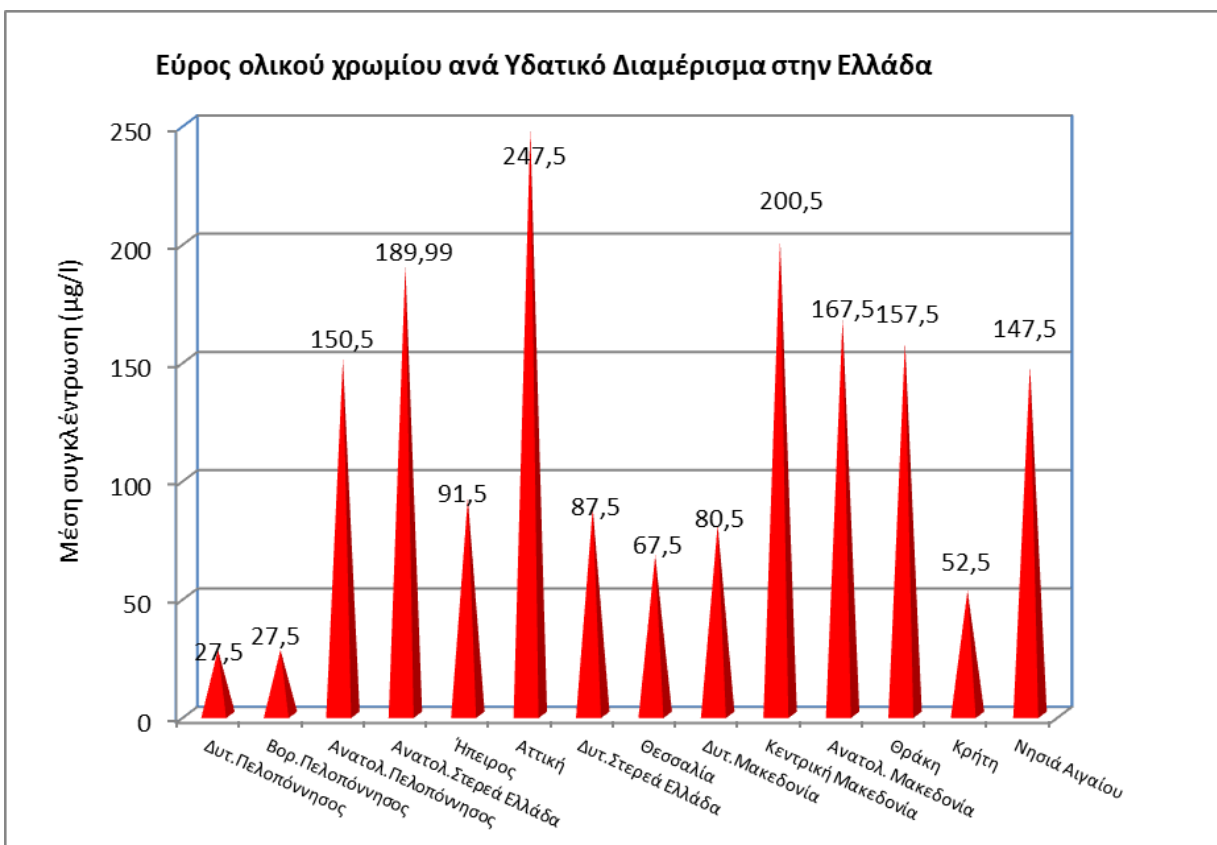
Πρόσφατα, ερευνητές από το Πανεπιστήμιο Brown, ανακοίνωσαν ένα μάλλον παράδοξο εύρημα. Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων, προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C, προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις, σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C. Έτσι, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C, δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI). Από την εργασία αυτή, αλλά και από πολλές άλλες ανάλογες, διαφαίνεται ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του χρωμίου μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III) ([http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)).

## 2.8. Χωρική κατανομή Χρωμίου στην Ευρώπη

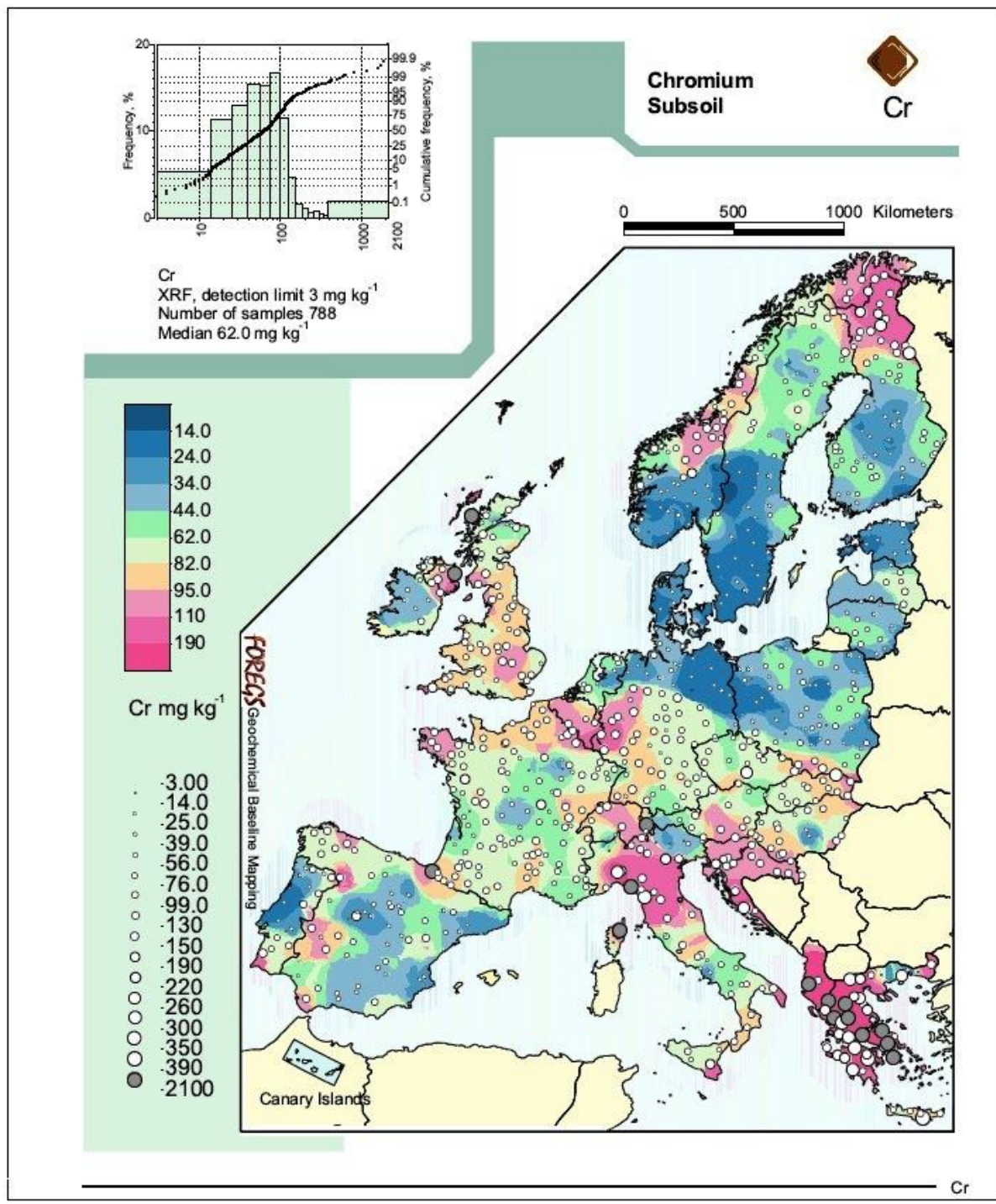
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συγκέντρωση χρωμίου παγκοσμίως σύμφωνα με τους αντίστοιχους γεωχημικούς χάρτες που παρουσιάζονται στα σχήματα 2.11-2.13. Η Ελλάδα φαίνεται βάση των χαρτών, ότι είναι στις υψηλές ζώνες συγκέντρωσης χρωμίου και στις τρεις κατηγορίες, εδάφη, υπέδαφος και επιφανειακά νερά. Σημαντικός παράγοντας, εμφάνισης του χρωμίου είναι οι εκτεταμένες εμφανίσεις στον ελλαδικό χώρο των υπερβασικών πετρωμάτων και των κοιτασμάτων χρωμίου. Σύμφωνα με τα διαγράμματα 2.9 και 2.10, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου μετρήθηκε στην Αν. Στερεά Ελλάδα, ενώ η μικρότερη στην Ήπειρο. Στην Αττική, την Αν.Στερεά Ελλάδα και τη Κεντρική Μακεδονία παρουσιάζεται το μεγαλύτερο εύρος τιμών μεταξύ των μετρήσεων ολικού χρωμίου. Η Ελλάδα είναι πλούσια σε υπερβασικά πετρώματα και εμφανίζει αξιόλογα κοιτάσματα χρωμίτη, γι αυτό το λόγο εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου σε σχέση με άλλες χώρες, όπως φαίνεται στους παρακάτω χάρτες.



Σχήμα 2.9: Μέση συγκέντρωση χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα (Πηγή: Τέττας, 2012)

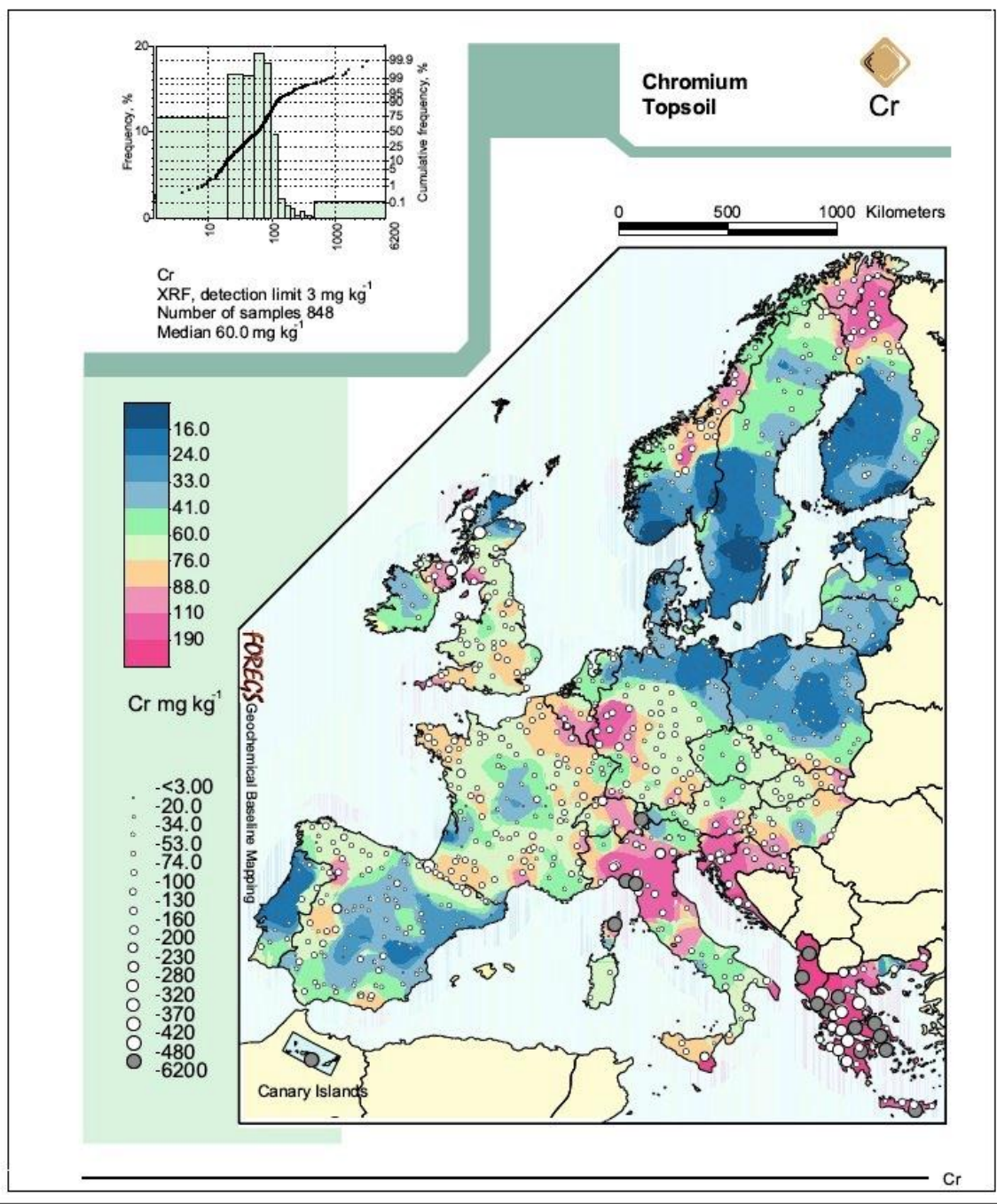


Σχήμα 2.10: Εύρος ολικού χρωμίου ανά Υδατικό Διαμέρισμα (Πηγή: Τέττας, 2012)

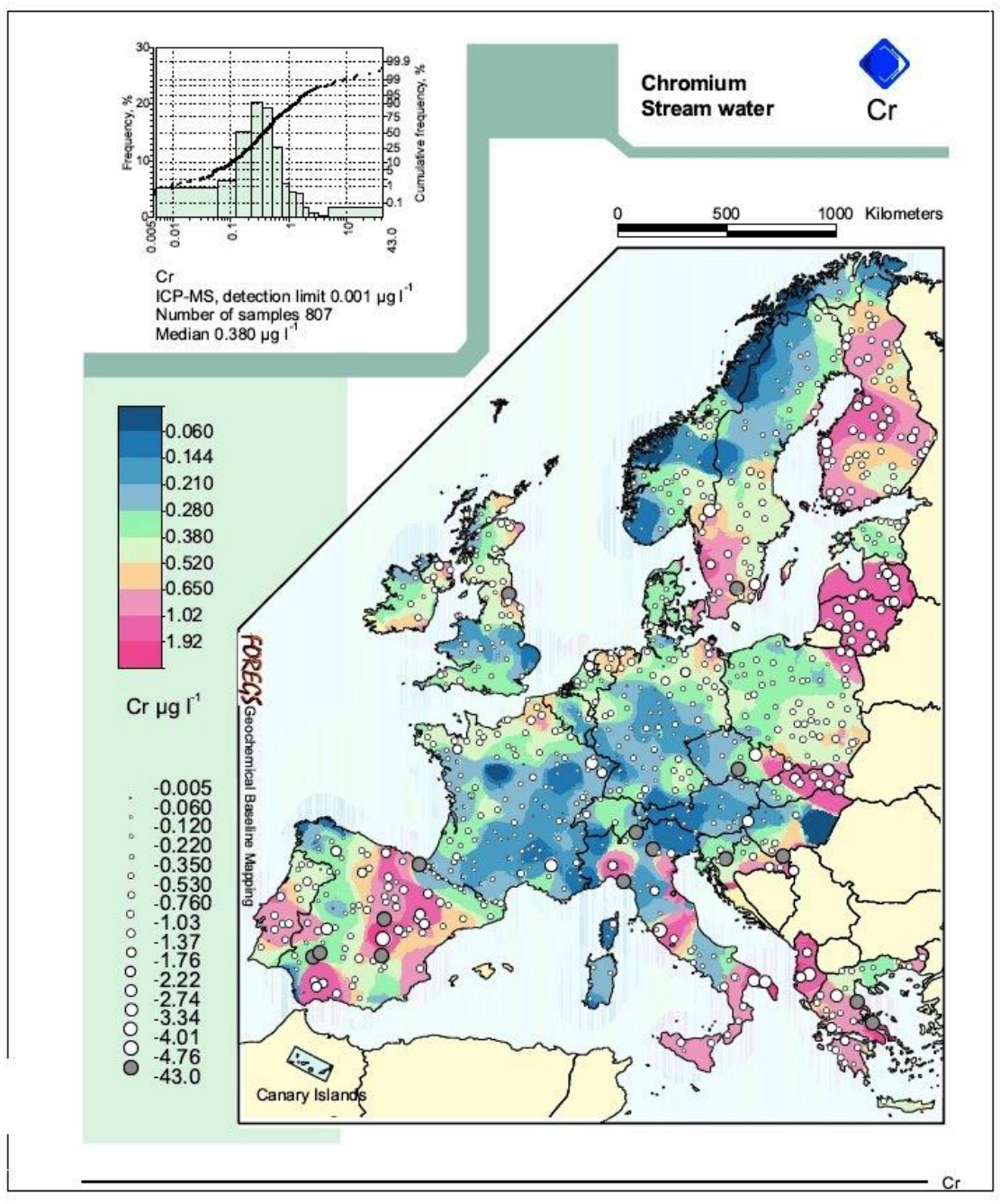


Σχήμα 2.11: Κατανομή Χρωμίου στο υπέδαφος στον Ευρωπαϊκό χώρο





Σχήμα 2.12: Κατανομή Χρωμίου στο έδαφος στον Ευρωπαϊκό χώρο



Σχήμα 2.13: Κατανομή Χρωμίου στα επιφανειακά νερά στον Ευρωπαϊκό χώρο



## 2.9. Νομοθετικό πλαίσιο για το Χρώμιο

Τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου σε μη ρυπασμένα επιφανειακά νερά κυμαίνονται μεταξύ 1-10  $\mu\text{g/l}$ , ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις είναι μεταξύ 0,4-8  $\mu\text{g/l}$ . Σύμφωνα με την ΚΥΣ 4859/726, ρυθμίζονται όλες οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,6  $\mu\text{g/l}$  έως 3  $\mu\text{g/l}$ . Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα ελέγχονται από τις κατά τόπους Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις. Σύμφωνα με τον OSHA και NIOSH, των ΗΠΑ, έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο για τους εργασιακούς χώρους, το οποίο για τη διάρκεια του δωρου δεν πρέπει να ξεπερνά τα 5  $\mu\text{g/m}^3$ .

Παράλληλα η Ευρωπαϊκή Ένωση, ενέκρινε τον Ιανουάριο του 2003 , την οδηγία 2002/95/EC που θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση κάποιων εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών, περιλαμβανομένου και του εξασθενούς χρωμίου.

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, απαγορεύεται αυστηρά για αρδευτικούς σκοπούς, η χρήση νερού εφόσον έχει εντοπιστεί χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 1  $\text{mg/l}$ . Στην Καλιφόρνια, ίσχυε το όριο των 0,2  $\text{ppb}$  και στην Ιταλία είχε καθιερωθεί στο πόσιμο νερό επιτρεπτό όριο χρωμίου μικρότερο των 2  $\text{ppb}$  έως και 5  $\text{ppb}$ . Στις ΗΠΑ είχε ξεκινήσει νομική διαδικασία, ώστε να θεσπιστούν όρια για το εξασθενές (Τσάκου, 2011).

Στο Δήμο Μεσσαπίας, από τις 30.6.2010, έχουν γίνει ασφαλιστικά μέτρα κατά του Δήμου, με απόφαση του Πρωτοδικείου Χαλκίδας και έχει τεθεί το νομολογιακό όριο των 2  $\mu\text{g/l}$  για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό της Μεσσαπίας (Ζαμπετάκης et al., 2011).

## Κεφάλαιο 3ο- Η Περιοχή έρευνας

### 3.1. Διοικητικά και Γεωγραφικά στοιχεία

Η Εύβοια διοικητικά ανήκει στην Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας και σύμφωνα με την εφαρμογή του ``Καλλικράτη`` αποτελείται από 8 δήμους. Η περιοχή έρευνας εντοπίζεται στην ευρύτερη περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, όπου συγκεντρώνεται και το μεγαλύτερο ποσοστό του πληθυσμού του νομού (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Γεωγραφική θέση περιοχή έρευνας

Στα όρια της περιοχής έρευνας, εκτός της πρωτεύουσας του νομού, Χαλκίδας, βρίσκεται η ψηλότερη βουνοκορφή της Εύβοιας στο όρος Δίρφος, πασίγνωστη παραλία της Χιλιαδούς, καθώς και η νήσος Σκύρος. Οι περιοχές ενδιαφέροντος περιορίστηκαν κυρίως στον Καλλικρατικό δήμο Δίρφος-Μεσσαπίων και σε ένα τμήμα του Δήμου Μαντουδίου-Λίμνης – Αγ. Άννης

Η έκταση του νέου Δήμου είναι 779.86 km<sup>2</sup> και ο πληθυσμός του 18.800 κάτοικοι σύμφωνα με την απογραφή της ΕΣΥΕ του 2011. Έδρα του δήμου είναι τα Ψαχνά. Στα βόρεια, ο δήμος συνορεύει με το Δήμο Μαντουδίου - Λίμνης - Αγίας Άννας. Ο Δήμος Μεσσαπίων βρίσκεται στο

κεντρικό τμήμα της Εύβοιας και αποτελεί το μεγαλύτερο σε έκταση δήμο της, καταλαμβάνοντας το 12,2% της συνολικής έκτασής της. Στο μέσον περίπου του Δήμου, απλώνεται η εύφορη Μεσσαπία πεδιάδα, η οποία διασχίζεται από τον ποταμό Μεσσάπιο, ενώ σημαντικό μέρος της έκτασής του καταλαμβάνει η καταπράσινη οροσειρά της Δίρφης με το όρος "Πυξαριά".

### 3.2. Γεωμορφολογικά στοιχεία-Χρήσεις γης

Το μέσο υψόμετρο στην Κεντρική Εύβοια είναι 335 m και η μέση κλίση του τοπογραφικού ανάγλυφου είναι 28<sup>ο</sup> (σχήμα 3.2, 3.4 και 3.3). Ήπιες μορφολογικές κλίσεις παρατηρούνται στο πεδινό τμήμα, στο νότιο τμήμα της περιοχής, στις περιοχές των Πολιτικών, Καστέλλας, Ψαχνών και Αγ.Τριάδας.

Το ανάγλυφο της περιοχής έρευνας, χαρακτηρίζεται:

- Πεδινό (έως 200μ.), στο νότιο και βόρειο-δυτικό τμήμα της περιοχής έρευνας.
- Ημιορεινό έως λοφώδες (200μ. έως 500μ.) στις παρυφές της κοιλάδας
- Ορεινό (500-800 μ), στα βόρειο δυτικά της Νεροτριβιάς, στα δυτικά όρια της περιοχής προς τον Ευβοϊκό και στο κεντρικό-ανατολικότερα του Παγώντα.
- Πολύ ορεινό (>800 μ), στα νότια και δυτικά περιθώρια της περιοχής έρευνας

Η περιοχή έρευνας καλύπτει συνολικά μια έκταση περίπου 739 km<sup>2</sup>. Σύμφωνα με τον πίνακα 3.1 και τα σχήματα 3.5 και 3.6, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο τμήμα της καλύπτεται από μεταβατικές δασώσεις εκτάσεις (26%), δάση κωνοφόρων (25%) και ένα ποσοστό περί του 21% από αγροτικές καλλιέργειες.

Είναι σημαντικό το γεγονός, ότι η κύρια αγροτική δραστηριότητα προσδιορίζεται στον κάμπο των Ψαχνών και στα γύρω χωριά Καστέλλας, Μακρुकάπας και Νέας Αρτάκης. Στην περιοχή αυτή, λόγω των έντονων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, είναι ιδιαίτερα σημαντική η διερεύνηση της ποιότητας των υπόγειων νερών σε σχέση με τις υπόλοιπες φυσικές εκτάσεις (δάση κλπ), προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός επίδρασης των δραστηριοτήτων αυτών. Επίσης στην περιοχή, υπάρχει σημαντική μεταλλευτική δραστηριότητα, η οποία έχει διαμορφώσει ιδιαίτερες περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τόπους. Αξιοσημείωτη είναι η δημιουργία μεταλλευτικών λιμνών στην ευρύτερη περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας (σχήμα), οι οποίες έχουν δημιουργηθεί μετά το πέρας της εκμετάλλευσης, από τις αποθέσεις των στεριών υλικών της εκσκαφής και του ``φτωχού`` μεταλλεύματος.

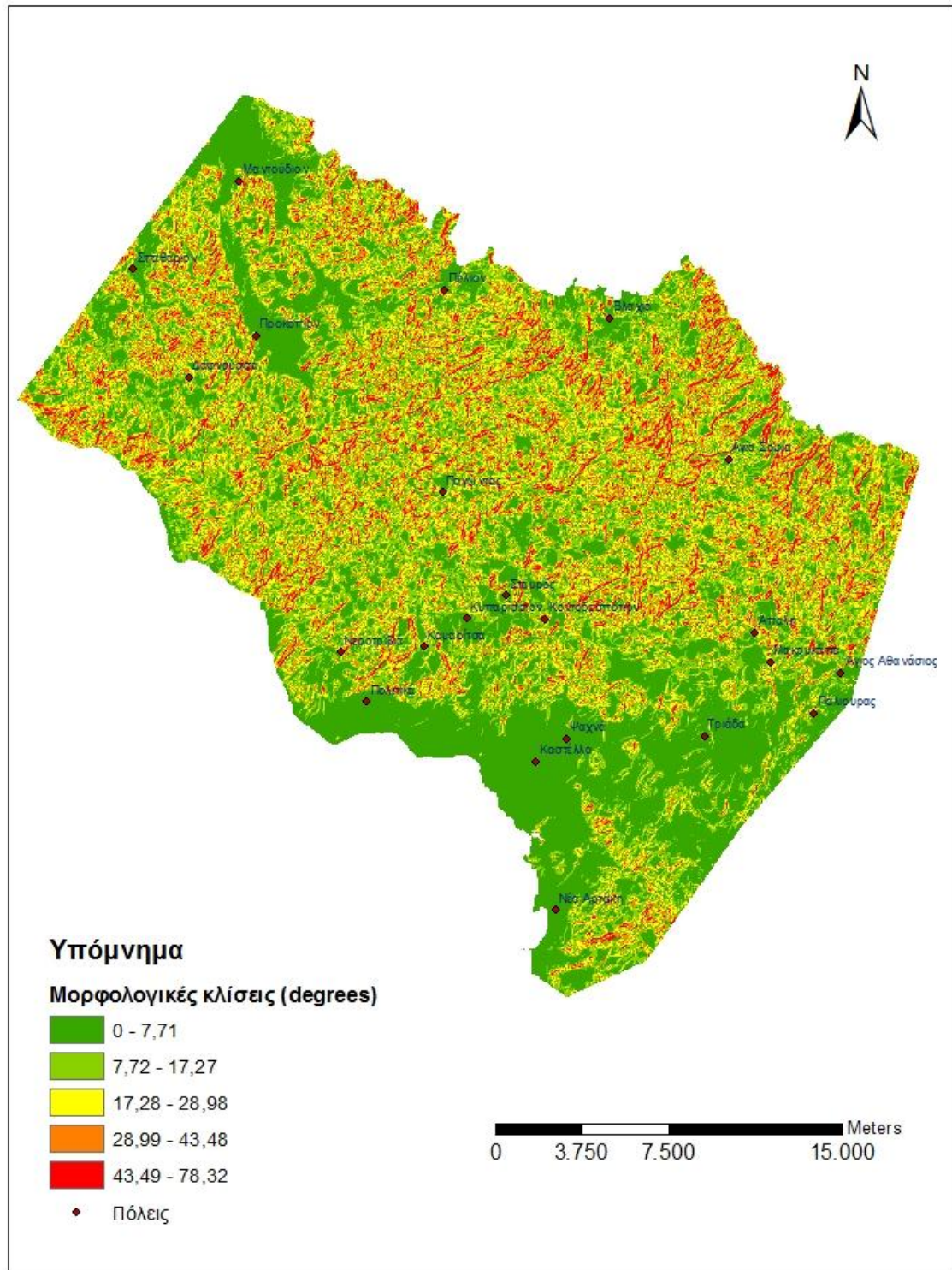
*Οι ιδιαίτερες συνθήκες στην περιοχή, όπως προκύπτουν από τις εκτεταμένες κυρίως γεωργικές, αλλά και τις μεταλλευτικές δραστηριότητες, σε συνδυασμό με το γεωλογικό περιβάλλον,*

διερευνώνται στην παρούσα εργασία, προκειμένου να διαχωριστεί και αξιολογηθεί, η γεωλογική και ανθρωπογενής επίδραση στην ποιότητα των υπογείων νερών, όσον αφορά στην παρουσία του εξασθενούς χρωμίου. Ακολουθεί σύντομη ανάλυση των κυριότερων γεωλογικών-υδρογεωλογικών-υδρολογικών δεδομένων, σχετικά με την κεντρική Εύβοια, για την πληρέστερη έρευνα της περιοχής.

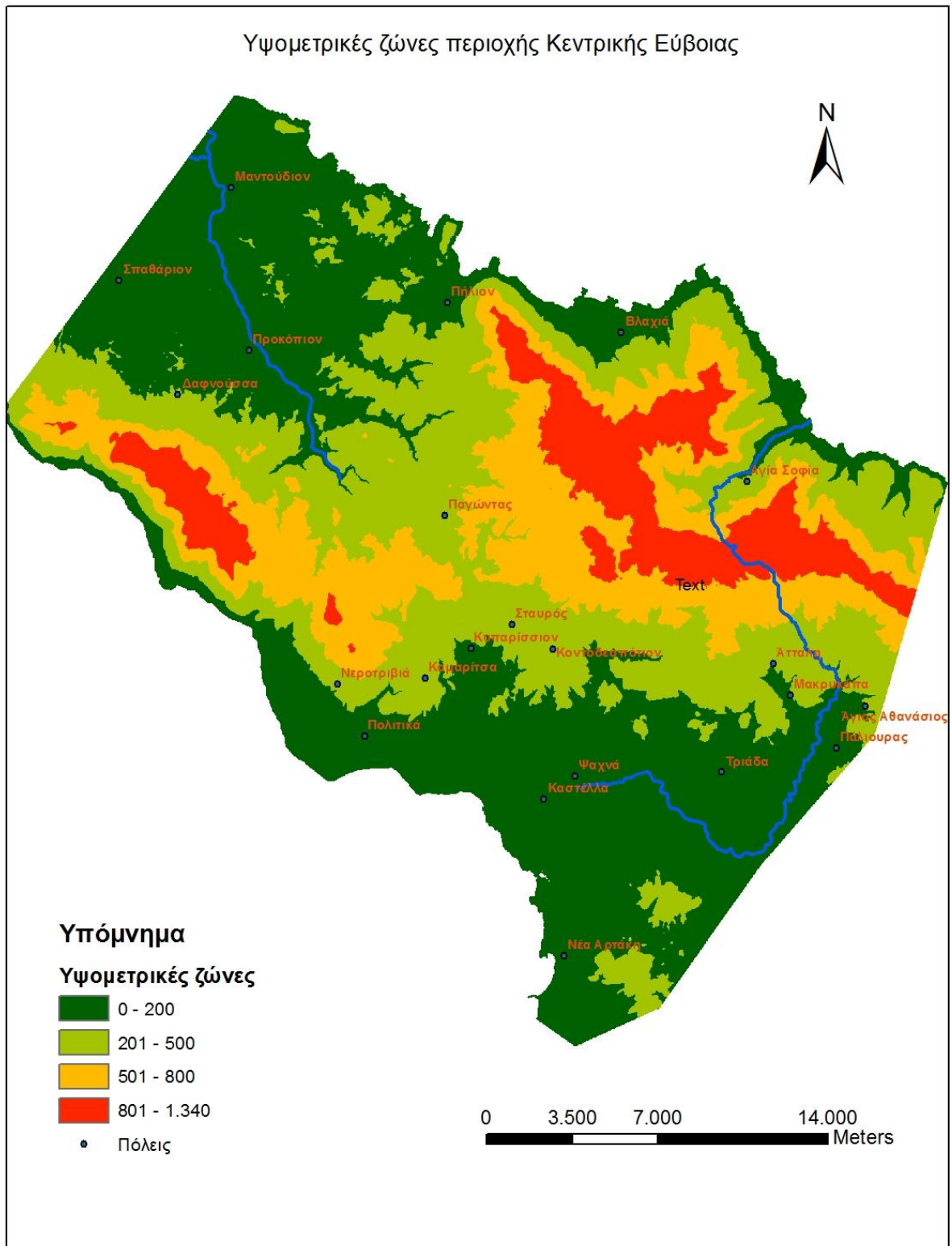


Σχήμα 3.2.: Γεωμορφολογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας





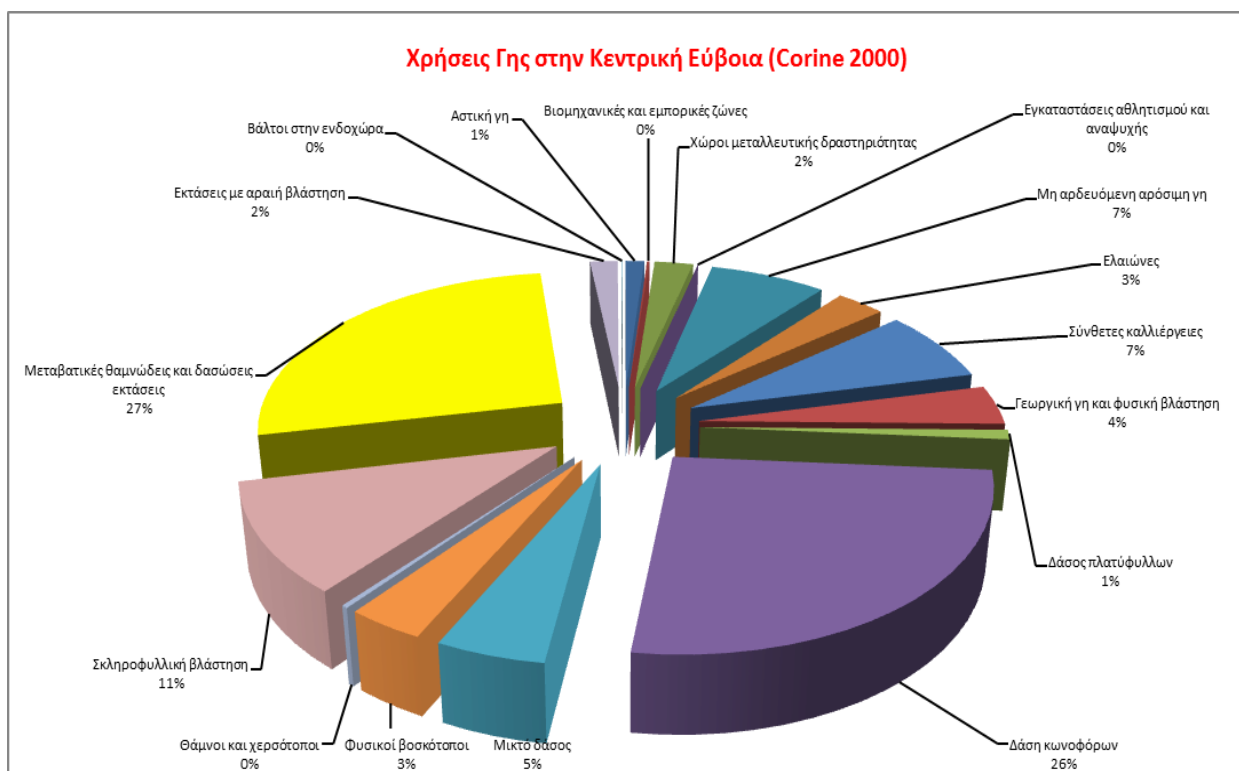
Σχήμα 3.3.: Χάρτης Μορφολογικών κλίσεων Κεντρικής Εύβοιας



Σχήμα 3.4.: Χάρτης Υψομετρικών ζωνών, Κεντρικής Εύβοιας

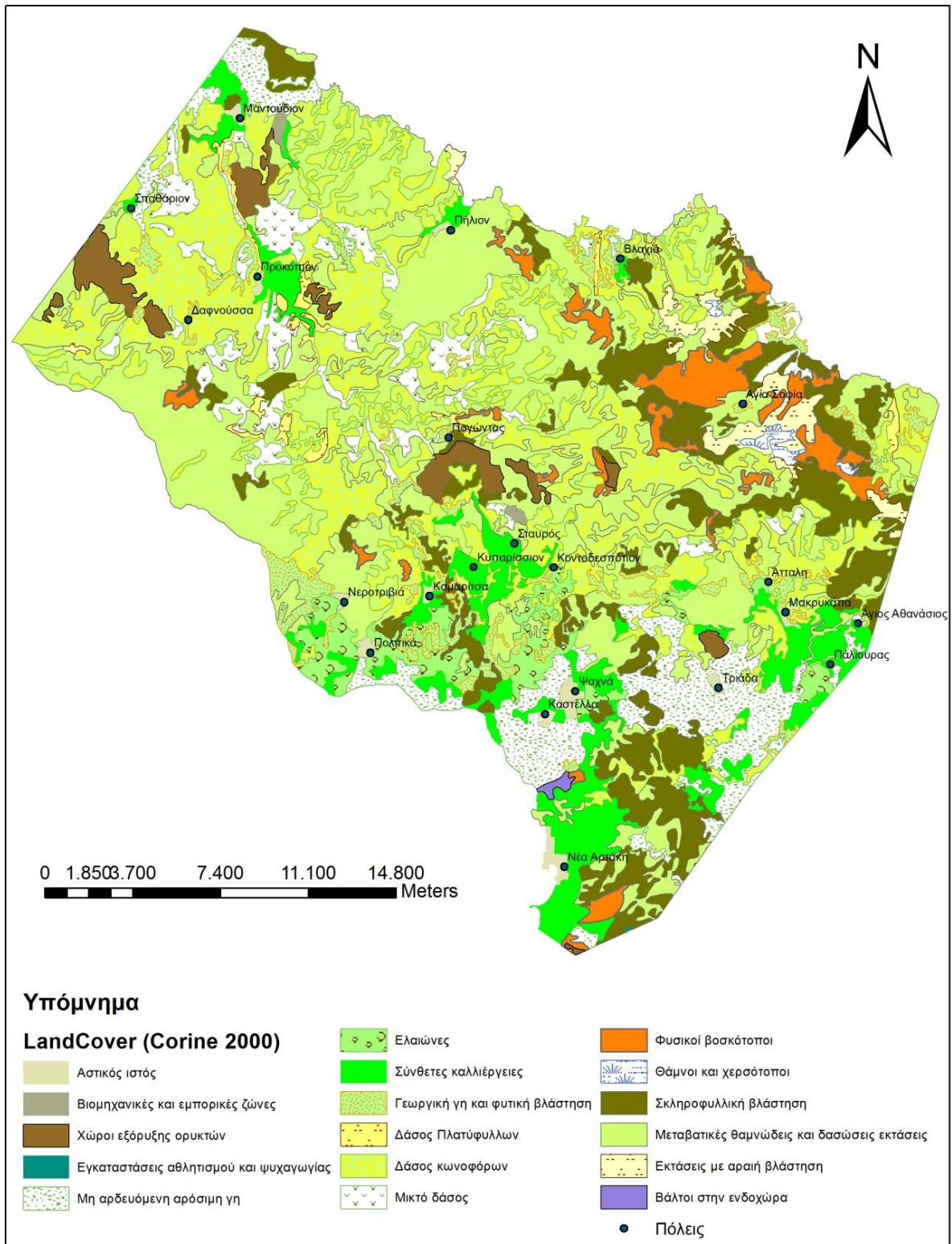
Πίνακας 3.1.: Κατανομή Χρήσεων γης στην Κεντρική Εύβοια

Χρήσεις Γης	Έκταση (km <sup>2</sup> )	(%)
Αστική γη	8,61	1,17
Βιομηχανικές και εμπορικές ζώνες	1,14	0,15
Χώροι μεταλλευτικής δραστηριότητας	17,76	2,40
Εγκαταστάσεις αθλητισμού και αναψυχής	0,05	0,01
Μη αρδευόμενη αρόσιμη γη	53,42	7,23
Ελαιώνες	22,28	3,02
Σύνθετες καλλιέργειες	54,23	7,34
Γεωργική γη και φυσική βλάστηση	29,15	3,95
Δάσος πλατύφυλλων	7,10	0,96
Δάση κωνοφόρων	191,67	25,95
Μικτό δάσος	35,60	4,82
Φυσικοί βοσκότοποι	25,41	3,44
Θάμνοι και χερσότοποι	2,18	0,29
Σκληροφυλλική βλάστηση	80,59	10,91
Μεταβατικές θαμνώδεις και δασώσεις εκτάσεις	195,79	26,51
Εκτάσεις με αραιή βλάστηση	12,77	1,73
Βάλτοι στην ενδοχώρα	0,72	0,10

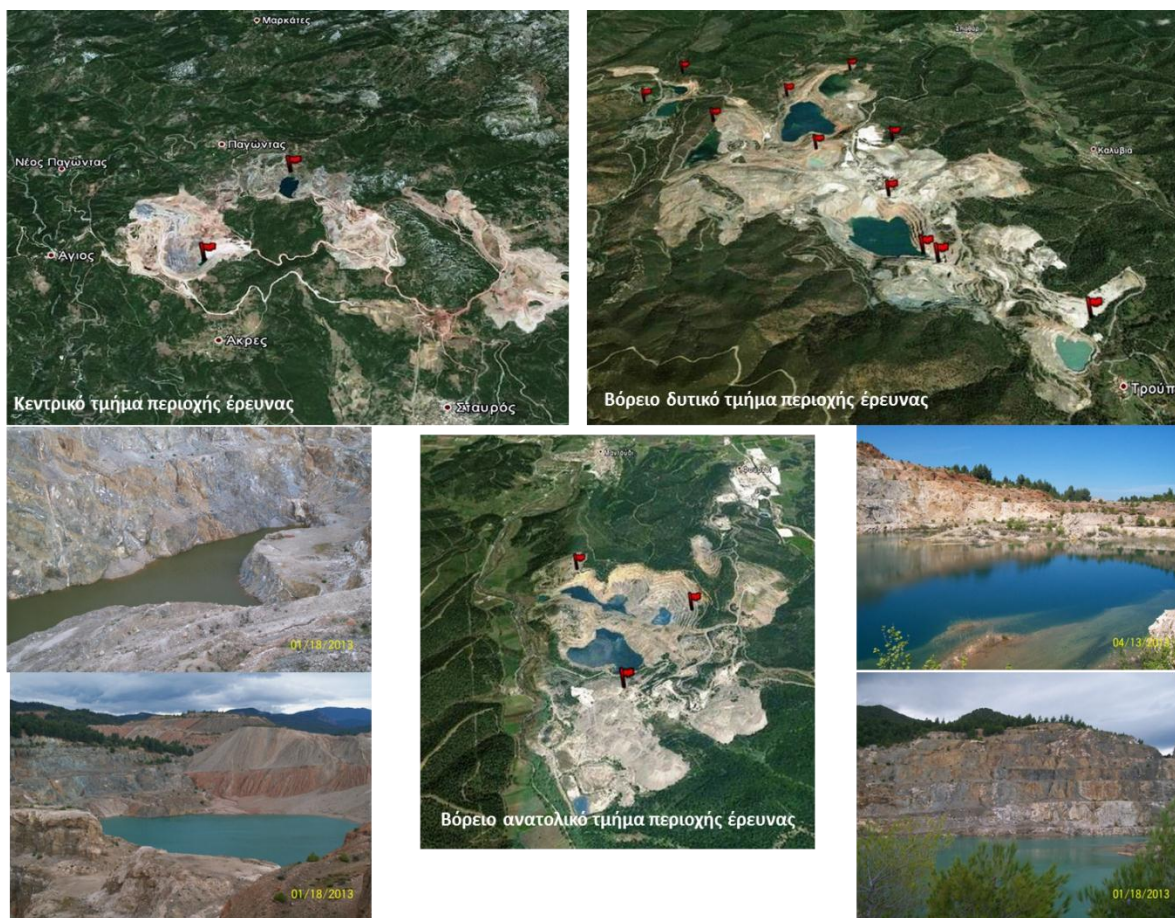


Σχήμα 3.5: Κυκλικό διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομή χρήσεων γης στην Κεντρική Εύβοια





Σχήμα 3.6: Χάρτης Κάλυψης Γης (LandCover-Corine 2000) Κεντρικής Εύβοιας



Σχήμα 3.7.: Εικόνες από το GoogleEarth και φωτογραφίες κατά την επίσκεψη στην περιοχή έρευνας, όπου αποτυπώνονται με κόκκινη σήμανση οι μεταλλευτικές λίμνες στην περιοχή.

### 3.3. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής Κεντρικής Εύβοιας

Η Κεντρική Εύβοια ανήκει σε ένα χώρο, που διακρίνεται για το πλήθος των παλαιοτεκτονισμένων ενοτήτων, οι οποίες έχουν ομογενοποιηθεί από την Ανωκρητιδική επίκλυση (Παπανικολάου Δ., 1986). Πιο συγκεκριμένα, στην κεντρική Εύβοια απαντούν η ``Υποπελαγονική`` ενότητα, η ύπαρξη της οποίας περιορίζεται στο Τριαδικο-Ιουρασικό (μέχρι το Κάτω Κρητιδικό), ενώ για τη μεταγενέστερη περίοδο εντάσσεται στην ενότητα της Ανατολικής Ελλάδας, όπως και η Πελαγονική.

Η Υποπελαγονική ζώνη με μη μεταμορφωμένους σχηματισμούς, αποτελεί το δυτικό περιθώριο του πελαγονικού υβώματος. Εμφανίζεται στην Ανατολική Στερεά Ελλάδα, Βόρεια Αττική, Αργολίδα, Εύβοια (Κεντρική και Βόρεια), Όθρυ, στον ορεινό όγκο της Πίνδου και σε μερικά νησιά των Κυκλάδων. Συνεχίζεται προς τα βόρεια, στην Αλβανία, με το όνομα ζώνη Mirdita και στη Γιουγκοσλαβία με το όνομα ζώνη Serbe.

Η Υποπελαγονική ζώνη στον Ελλαδικό χώρο έχει ένα παλαιοζωϊκό κρυσταλλικό υπόβαθρο, το οποίο εμφανίζεται στις περιοχές της Βόρειας Εύβοιας και Στροπώνων-Μετοχίου της Κεντρικής Εύβοιας. Η ηλικία των σχηματισμών του υποβάθρου είναι προμεσολιθανθορακοφόρα, αυτό πιστοποιείται από τα απολιθώματα που βρέθηκαν στους υπερκείμενους νεοπαλαιοζωϊκούς στην Κεντρική Εύβοια. Στη Βόρεια Εύβοια το πάχος του υποβάθρου φθάνει τα 800 μ. Είναι κυρίως βιοιτιτικοί και διμαρμαρυγικοί γνέυσιοι και γνευσιοσχιστόλιθοι, που κατά θέσεις μεταπίπτουν σε μιγματίτες. Στην Κεντρική Εύβοια απαντώνται ενστρώσεις λευκών μαρμάρων, σε αντίθεση με τη Βόρεια, όπου απουσιάζουν παντελώς τα ανθρακικά πετρώματα.

Η Υποπελαγονική ζώνη στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια, από τα παλαιότερα προς τα νεότερα στρώματα αποτελείται σύμφωνα με τον Κατσικάτσο (1992) από:

- Νεοπαλαιοζωϊκούς, κυρίως κλαστικούς σχηματισμούς. Είναι λίγο ή καθόλου μεταμορφωμένοι και βρίσκονται με ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στο κρυσταλλικό υπόβαθρο. Το πάχος τους φτάνει σε μερικές περιοχές, πολλές εκατοντάδες μέτρα. Είναι κλαστικά πετρώματα, με ενστρώσεις ασβεστολίθων, κυρίως στα ανώτερα μέλη του Περμίου. Η επίκλυση αυτή γίνεται άλλοτε στο Λιθανθορακοφόρο (Κεντρική Εύβοια) και άλλοτε στο Πέρμιο (Βόρεια Εύβοια). Στην Κεντρική Εύβοια απαντώνται μέσο-ανωλιθανθορακοφόροι σχηματισμοί με σχιστοψαμμίτες και σερικιτικούς σχιστόλιθους, μεγάλου πάχους (700 m) και κλαστικά πετρώματα με πολλές ανθρακικές ενστρώσεις του Περμίου. Στη Βόρεια Εύβοια εμφανίζονται ψαμμίτες, αρκόζες



αργιλικόι σχιστόλιθοι, με ενστρώσεις ανθρακικές Περιμίου, που το πάχος τους κυμαίνεται από 0 έως 400 m, λόγω της ανισόπαχης απόθεσης τους και της διάβρωσης τους που έλαβε χώρα κατά το Κατώτερο Τριαδικό.

- Σχηματισμούς του κατώτερου-Μέσου Τριαδικού (κλαστικούς σχηματισμούς, εκρηξιγενή πετρώματα και ασβεστολίθους). Οι σχηματισμοί αυτοί αποτελούνται από : α) αργιλοψαμμιτικά πετρώματα β) βασικά εκρηξιγενή πετρώματα με τόφρους, που είναι κατά κανόνα υποθαλάσσιες εκχύσεις βασαλτικού μάγματος και γ) ασβεστόλιθοι αβαθούς θάλασσας. Οι σχηματισμοί αυτοί του κατώτερου –μεσοτριαδικού, με πάχος που υπερβαίνει τα 500 m σε κάποιες περιπτώσεις, βρίσκονται σε ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στους παλιότερους σχηματισμούς.
- Μη μεταμορφωμένους ανθρακικούς σχηματισμούς του Μέσου-Ανώτερου Τριαδικού-Ανώτερου Ιουρασικού (ασβεστολίθων και δολομιτών). Πρόκειται για ανθρακικά ιζήματα μεγάλου πάχους, πολλές φορές περισσότερο από 1.000 m, που έχουν αποθεθεί σε αβαθή θάλασσα, η οποία αποτελούσε μια εκτεταμένη υποθαλάσσια πλατφόρμα.

Μεγάλες μάζες οφιολιθικών πετρωμάτων<sup>1</sup>, έχουν επωθηθεί πάνω στους προηγούμενους σχηματισμούς, που συνοδεύονται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας, συμπεριλαμβανομένων και των

---

<sup>1</sup> Ως **οφιολιθικό σύμπλεγμα** χαρακτηρίζεται το σύνολο των πετρωμάτων, που σχηματίζονται σε κάποια μεσοωκεάνια ράχη ή περιθωριακή θάλασσα και τα οποία ενσωματώθηκαν στη συνέχεια, μαζί με τα υπερκείμενά τους ιζήματα τεκτονικά. Σε μια κανονική ακολουθία από πάνω προς τα κάτω, αποτελούνται από τα ακόλουθα μέλη:

**Ηφαιστειακά πετρώματα:** Αποτελούνται, κυρίως, από συμπαγείς και pillow λάβες

**Σύμπλεγμα διαβασικών φλεβών (sheeted complex):** Πρόκειται για ένα σύνολο από φλέβες, διαβασικής κυρίως σύστασης, οι οποίες είναι οι τροφοδότες των υπερκείμενων βασαλών.

**Ισότροποι γάββροι:** Πρόκειται για γάββρους με τυχαίο προσανατολισμό των ορυκτολογικών τους συστατικών. Πλαγιογρανίτες διασχίζουν τους γάββρους αλλά και τα άλλα πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος.

**Σωρείτες:** Διακρίνονται σε γαββρικούς, πυροξενιτικούς και περιδοτικούς.

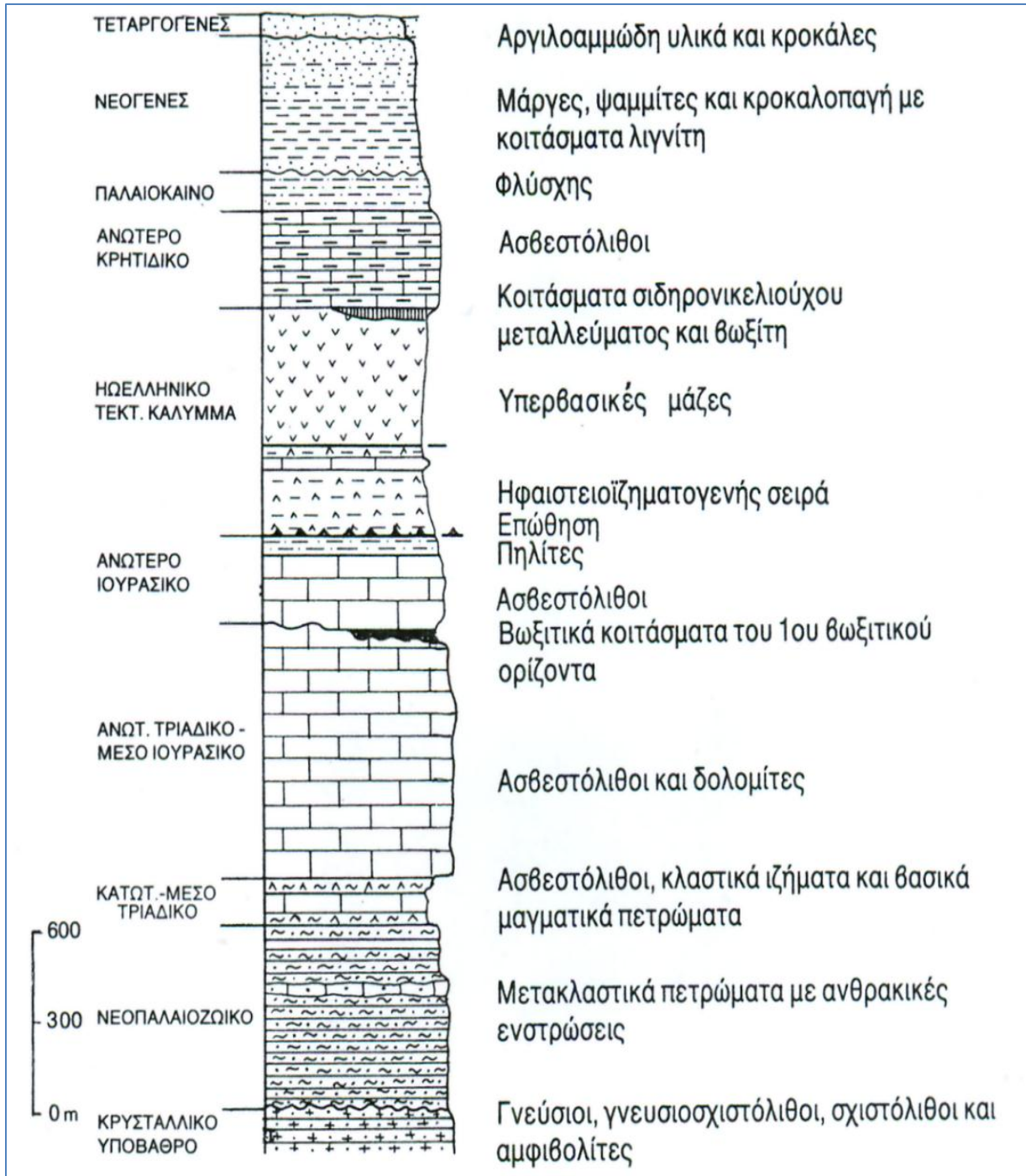
**Μεταμορφωμένοι περιδοτίτες:** Ονομάζονται και τεκτονίτες. Πρόκειται για υπερμαφικά πετρώματα, τα οποία είναι δυνατόν να φιλοξενούν κοιτάσματα Cr και πλατινοειδών.

Μεταξύ του τεκτονίτη και των υπερκείμενων μελών του οφιολιθικού συμπλέγματος παρατηρείται ασυμφωνία, η οποία αντιστοιχεί στην ασυμφωνία Moho, ενώ συχνά πάνω από τα ηφαιστειακά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος απαντούν ραδιολαρίτες και αργιλικά ιζήματα. Στη βάση του οφιολιθικού συμπλέγματος απαντά, συνήθως, ένα τεκτονικό μίγμα (mélange) στο οποίο απαντούν πετρώματα διαφορετικής σύστασης και προέλευσης, όπως π.χ. πετρώματα υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας, υψηλής θερμοκρασίας/χαμηλής πίεσης, μεταϊζήματα κλπ.

σχηματισμών της Μαλιακής ζώνης και γενικότερα του Ηωκαινικού τεκτονικού καλύμματος. Το τεκτονικό κάλυμμα που έχει ονομαστεί και Ηωελληνικό τεκτονικό (V.Jacobshagen et.al., 1976) περιλαμβάνει σχηματισμούς ωκεάνιας προέλευσης, από οφιολιθικά πετρώματα και βαθιάς θάλασσας ιζήματα, που στο σύνολο τους αποτελούν ένα πρώιμο τεκτονικό κάλυμμα επωθημένο πάνω στην ανθρακική πλατφόρμα της Πελαγονικής ζώνης. Εκτεταμένες είναι οι εμφανίσεις του Ηωελληνικού τεκτονικού καλύμματος στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια. Οι οφιολιθικές μάζες με τα συνοδά βαθιάς θάλασσας ιζήματα που <<εκβλήθηκαν>> με το κλείσιμο του ωκεανού της Αλμωπίας, σχεδόν στο σύνολο τους έχουν διαβρωθεί. Οι επωθημένοι σχηματισμοί διακρίνονται στους εξής επί μέρους: α) στους ηφαιστειοϊζηματογενείς β) στις μάζες υπερβασικών γ) στις διάφορες σειρές τριαδικο-ιουρασικών σχηματισμών βαθιάς θάλασσας. Όσον αφορά το οφιολιθικό κάλυμμα παρά την προανωκρητιδική του διάβρωση εμφανίζεται ιδιαίτερα εκτεταμένο στην Εύβοια. Οι οφιολιθικές αυτές μάζες συνίστανται κυρίως από σερπεντινωμένους περιδοτίτες, οι οποίοι εγκλείουν κοιτάσματα λευκόλιθου.

- Επικλυσιογενείς ανωκρητιδικούς ασβεστολίθους. Η έναρξη της απόθεσης τους γίνεται συνήθως στο Κενομάνιο και συνεχίστηκε μέχρι και το Μαιστρίχτιο, το πάχος τους κυμαίνεται από 150-600 m. Στην Κεντρική Ευβοια στη βάση των ασβεστολίθων αυτών απαντώνται πολλά μεγάλα κοιτάσματα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος.
- Ιζήματα φλύσχη. Οι μαιστρίχτιοι ασβεστόλιθοι μεταβαίνουν βαθμιαία προς τα πάνω σε ιζήματα του φλύσχη, που συνίστανται κυρίως από συμπαγείς μάργες, που μεταπίπτουν σε μαργαϊκούς ψαμμίτες και ψαμμίτες. Τα Νεογενή ιζήματα της ευρύτερης περιοχής της Κεντρικής Εύβοιας, απαντώνται στη λεκάνη Παλιούρα. Πρόκειται για λιμναία ιζήματα που εγκλείουν λιγνιτικά κοιτάσματα. Συνίστανται κυρίως από μάργες, οι οποίες εναλλάσσονται με αργίλους, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Οι Τεταρτογενείς αποθέσεις είναι περιορισμένης έκτασης και με μικρό πάχος. Αποτελούνται από συνεκτικά κροκαλοπαγή, αργιλικά υλικά, ασύνδετες κροκάλες και χαλαρά αργιλοαμμώδη υλικά, αναπτύσσονται στις κοιλάδες και στις πεδινές περιοχές (Kasikatsos et.al, 1969).

Στην περιοχή έρευνας απαντώνται κυρίως ανθρακικοί σχηματισμοί, υπερβασικά μέλη οφιολιθικών συμπλεγμάτων, σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, κοιτάσματα μαγνησίτη, καθώς και μεταλλικοί σχηματισμοί. Οι σημαντικότερες υπερβασικές μάζες απαντώνται στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της Εύβοιας (Γκάρτζος et.al. 1994). Παρακάτω αναφέρονται επιγραμματικά οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί της ευρύτερης περιοχής δειγματοληψίας.



Σχήμα 3.8: Στρωματογραφική στήλη της Κεντρικής και Βόρειας Εύβοιας (κατά Γ. Κατσικάτσο, από γεωλογικό χάρτη του νότιου τμήματος του φύλλου ``Λίμνη``, κλίμακας 1:50.000, ΙΓΜΕ, 1980)



#### Περιοχές Αρτάκης-Αφράτης-Ψαχνών-Πολιτικών

Οι περιοχές αυτές δομούνται από Μεσοτριάδικους-Ιουρασικούς ασβεστολίθους και δολομίτες, στους οποίους υπέρκεινται οι σχηματισμοί του ΠροΑνωκρητιδικού καλύμματος. Πάνω σε αυτούς βρίσκονται τεκτονικά επωθημένες έντονα διαμελισμένες μάζες υπερβασικών πετρωμάτων. Πρόκειται για χαρτζβουργίτες, οι οποίοι στο μεγαλύτερο μέρος τους είναι σερπεντινωμένοι καθώς και μικρές λερζολιθικές εμφανίσεις. Μέσα σε αυτά τα πετρώματα περιέχονται και εξαλλοιωμένοι δουνίτες. Υπερκείμενοι των υπερβασικών απαντώνται οι Ανωκρητιδικοί επικλυσιογενείς ασβεστόλιθοι.

#### Περιοχές Λίμνης-Τρούπι-Προκοπίου-Πηλίου

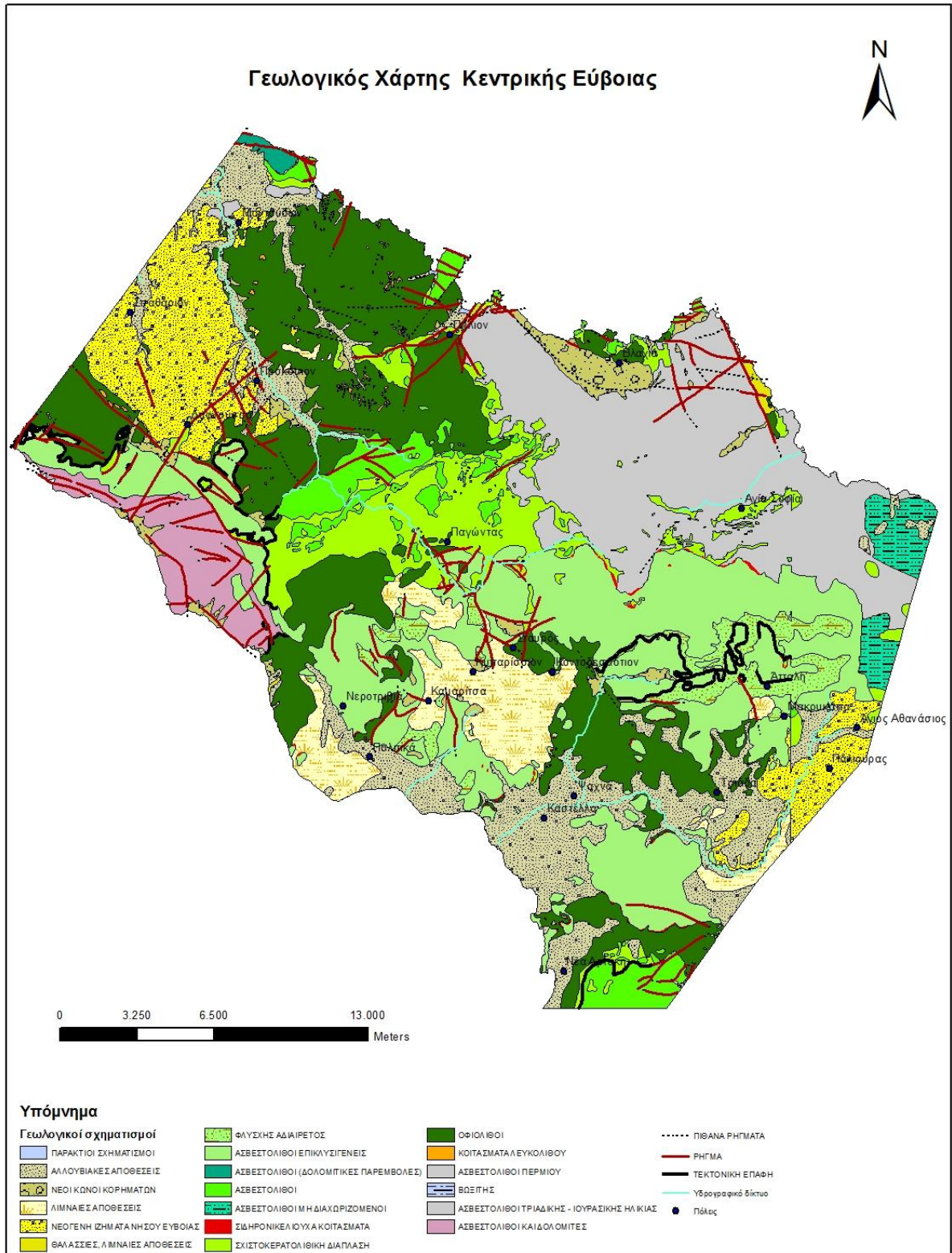
Οι περιοχές αυτές δομούνται από ανθρακικά πετρώματα Άνω Τριάδικού-Μέσου Ιουρασικού τα οποία προς τα πάνω περνούν σε κλαστικά ιζήματα βαθιάς θάλασσας με ολισθόλιθους και ολισθοστρώματα με τεμάχη βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων (Baumgartner and Bernoulli, 1976).

Υπερκείμενες τεκτονικά των προηγούμενων σχηματισμών απαντούν κυρίως υπερβασικές και σε μικρότερο βαθμό βασικές μάζες. Νότια της ανοικτής εκμετάλλευσης μαγνησίτη στο Παρασκευόρεμα, στην περιοχή του Ελαιώνα, έχουν εντοπιστεί στα υπερβασικά πετρώματα μικρά σώματα χρωμίτη ασκοειδούς μορφής (Γκάρτζος et.al. 1994).

### **3.4. Στοιχεία τεκτονικής της Κεντρικής Εύβοιας**

Με βάση τη γεωτεκτονική εξέλιξη της περιοχής, μετά την απόθεση των ανωτριάδικών – μεσοιουρασικών ασβεστολίθων έλαβε χώρα μεγάλη ορογενετική κίνηση, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την πτύχωση των στρωμάτων και την εφίπλευση του νεοπαλαιωζωικού – κατωτριάδικού σχιστοψαμμιτικού συστήματος στα ανθρακικά πετρώματα. Κατά το Κιμμερίδιο – Τιθόνιο έχουμε επίκλυση της θάλασσας και απόθεση ασβεστολιθικών πετρωμάτων, τα οποία σε μερικές περιοχές καλύπτουν κοιτάσματα βωξίτη, ο οποίος σχηματίζεται σε έγκοιλα υποκείμενων ασβεστολίθων.

Η θάλασσα του γεωσυγκλίνου συνεχώς βαθαίνει και δέχεται υλικά τα οποία διαμορφώνουν ένα σύμπλεγμα σχιστοκερατολιθικό στο οποίο παρεμβάλλονται ψαμμίτες και ασβεστόλιθοι με μορφή ενστρώσεων. Στο κατώτερο Κρητιδικό σημειώνεται έκχυση λαβών (οφιολίθων) οι οποίες μαζί με τις αποθέσεις της σχιστοκερατολιθικής διάπλασης αποτελούν το «ηωελληνικό κάλυμμα». Στην περιοχή ενδιαφέροντος τα καλύμματα αυτά επικάθονται στους ασβεστόλιθους του Τριάδικού – Μέσου Ιουρασικού (ΙΓΜΕ, 2010).



Σχήμα 3.9: Γεωλογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας

Έπειτα από νέα ορογένεση της περιοχής στο Μέσο Κρητιδικό λαμβάνει χώρα νέα επίκλυση της θάλασσας και απόθεση ασβεστολίθων οι οποίοι καλύπτουν κατά περιοχές σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα. Το διάστημα μεταξύ Μαιστριχτίου – Ηωκαίνου ή Παλαιοκαίνου αποτίθεται φλύσχη και ακολουθεί νέα ορογενετική κίνηση, η περιοχή χερσεύει και δημιουργούνται πτυχώσεις οι οποίες σε ορισμένες περιοχές (Μακρυμάλλη-Αττάλη-Μακρυκάπα) εξελίσσονται σε επωθήσεις μαζών ανωκρητιδικών ασβεστολίθων πάνω σε φλύσχη με μορφή τεκτονικών καλυμμάτων. Μετά το τέλος του κύκλου της αλπικής ορογένεσης ακολουθεί περίοδος χαλάρωσης των τεκτονικών πιέσεων, γεγονός που οδηγεί σε πολλαπλή διάρρηξη της περιοχής και δημιουργία τεκτονικών κεράτων και τεκτονικών τάφρων (ΙΓΜΕ, 2010).

Οι τεκτονικοί τάφροι μετατράπηκαν σε λίμνες, στις οποίες συγκεντρώθηκαν προϊόντα διάβρωσης, τα οποία συνιστούν σήμερα τα ιζήματα των λιγνιτοφόρων λεκανών του Νεογενούς που απαντούν στην περιοχή. Με τη έναρξη του Τεταρτογενούς, νέες ηπειρογενετικές κινήσεις δημιουργούν τις Πλειστοκαινικές αποθέσεις και η συνέχεια των κινήσεων αυτών μικρότερης εντάσεως, κατά το Ολόκαινο δημιούργησαν τις αλλουβιακές προσχωματικές αποθέσεις των πεδιάδων, των κοιλάδων και των κλειστών λεκανών της περιοχής.

Όπως προαναφέρθηκε κατά τις διάφορες περιόδους της γεωλογικής της εξέλιξης, η περιοχή έχει υποστεί τις επιδράσεις τόσο των εφαπτομενικών, όσο και των κατακόρυφων τεκτονικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιπτεύσεων, επωθήσεων και ρηγμάτων.

Η αλπική τεκτονική δομή είναι πολύπλοκη και εκτός από τη μεγάλη τεκτονική γραμμή της επώθησης των οφιολίθων εντοπίζονται και ζώνες μεγάλης κλίμακας στους αλπικούς σχηματισμούς, δημιουργώντας λεπίώσεις και τοπικά φαινόμενα επωθήσεων. Οι επιφάνειες αυτές διακόπτονται και τεμαχίζονται από ένα μεγάλο πλήθος ρηγμάτων μικρής αλλά και μεγάλης κλίμακας.

Η τεκτονική διαμόρφωση της περιοχής καθορίζεται με ρήγματα που αναπτύσσονται κυρίως με διευθύνσεις Β/ΒΔ-N/NA έως ΒΔ-NA και ΒΑ-ΝΔ. Τα πρώτα ρήγματα έχουν παρατηρηθεί και σε πλειστοκαινικούς σχηματισμούς γεγονός που δείχνει, ότι αυτά πιθανόν να είναι και τα νεότερα. Στην περιοχή απαντούν και παλαιότερες τεκτονικές δομές, όπως η προ-ανωκρητιδική επωθητική γραμμή που από την Λίμνη καταλήγει στον όρμο του Μαντουδίου (ΙΓΜΕ, 2010).

Διαπιστώθηκε από τον Αλμπαντάκη (1974), ότι η σχιστοκερατολιθική με την οφιολιθική διάπλαση, Άνω-Ιουρασικής, Κάτω-Κρητιδικής ηλικίας στην περιοχή μεταξύ Χαλκίδας και Νέας

Αρτάκης, υπέρκειται λόγω λεπίωσης των κάτω Ιουρασικών-μέσο Ιουρασικών ασβεστολίθων. Επίσης η οφιολιθική μάζα δυτικά του χωριού Κοντοδεσπότι και βόρεια του χωριού Σταυρός, επιπτεύει μαζί με τους επικλυσιογενείς σε αυτή άνω-Κρητιδικούς ασβεστολίθους, τους άνω – Κρητιδικούς ασβεστολίθους του όρους Κοτρώνι και της θέσεως Κατσικίζα.

Κατά το μεταλλικό στάδιο έλαβαν χώρα ισοστατικές κινήσεις μεταξύ Μειοκαίνου και Τεταρτογενούς. Αυτές είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κατακόρυφων ρηγμάτων ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ διευθύνσεως. Οι Μειοκαινικές διαρρήξεις συνέβαλαν στο σχηματισμό λεκανών, εντός των οποίων αποτέθηκαν κυρίως κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες και άργιλοι με τοπικά κοιτάσματα λιγνιτών. Τα τεταρτογενή ρήγματα προκάλεσαν ανύψωση μερικών περιοχών και την καταβύθιση άλλων, με αποτέλεσμα σε κάποιες περιοχές τα Νεογενή ιζήματα να παρατηρούνται σε υψόμετρο 600 έως 700 m (Αλμπαντάκης, 1974).

Ο ρηματογόνος τεκτονισμός ελέγχει την ανάπτυξη του υδρογραφικού δικτύου και καθορίζει σε πολύ σημαντικό βαθμό τις συνθήκες ανάπτυξης της υπόγειας καρστικής υδροφορίας. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καρστικών αγωγών και η διαμόρφωση του επιπέδου βάσης του κάρστ, ελέγχονται από τον τεκτονισμό της περιοχής.

### 3.5. Υδρογεωλογία της Κεντρικής Εύβοιας

Με βάση την υδρογεωλογική τους συμπεριφορά, οι σχηματισμοί της περιοχής έρευνας, διακρίνονται σε υδροπερατούς, ημιπερατούς και πρακτικά υδροστεγανούς σχηματισμούς.

- ✓ Στους υδροπερατούς σχηματισμούς ανήκουν οι αλλουβιακές αποθέσεις του Τεταρτογενούς, οι ψαμμίτες του Νεογενούς, τα κροκαλοπαγή, οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και οι μεσοζωικοί ασβεστόλιθοι.
- ✓ Στους ημιπερατούς σχηματισμούς ανήκουν τα νεογενή ιζήματα, στα οποία παρατηρείται εναλλαγή αδρομερών και λεπτομερών στοιχείων και ο μανδύας αποσάθρωσης του σχηματισμού του φλύσχη και των οφιολίθων.
- ✓ Τέλος στους υδροστεγανούς σχηματισμούς ανήκουν τα νεογενή ιζήματα αργιλικής σύστασης, ο φλύσχος και η σχιστοκερατολιθική διάπλαση. Στις περιοχές, όπου ο φλύσχος και η σχιστοκερατολιθική διάπλαση με οφιολίθους παρουσιάζουν έντονη διάρρηξη, χαρακτηρίζονται ημιπερατοί έως υδροστεγανοί σχηματισμοί.

Στην Κεντρική Εύβοια, τρία μεγάλα υδροφόρα συστήματα αναπτύσσονται:

- ✓ Το καρστικό σύστημα Μαντουδίου: Καταλαμβάνει τμήμα της Βορειοανατολικής Εύβοιας και έχει έκταση περίπου 115 km<sup>2</sup>. Κατά τόπους, αναπτύσσονται πολύ αβαθείς υδροφόροι στις Τεταρτογενείς και Νεογενείς αποθέσεις μέτριας έως χαμηλής δυναμικότητας. Υποκείμενοι αυτών στη περιοχή Μαντουδίου βρίσκονται ο ασβεστόλιθοι και δολομίτες του Τριαδικού, οι οποίοι παρουσιάζουν έντονη υδροφορία. Οι περιδοτίτες και τα εκρηξιγενή είναι πρακτικά μη υδροπερατοί σχηματισμοί, αλλά λόγω του έντονου τεκτονισμού, έχουν έντονο κερματισμό και τροφοδοτούνται μέσω διηθήσεων από τους ποταμούς Νηλέα και Κηρέα. Τοπικά εμφανίζουν μια ικανοποιητική υδροφορία, ενώ σε υψηλότερες τοπογραφικά περιοχές παρουσιάζονται εκροές, μέσω ανάβλυσης πηγών επαφής. Η διεύθυνση, της υπόγειας ροής των καρστικών υδροφόρων είναι Α προς Δ και ΝΔ, οι υδροφόροι αυτοί είναι υπό πίεση. Η μεταβολή της πιεζομετρίας στους ανθρακικούς είναι ελάχιστη, της τάξεως των μερικών μέτρων (ΙΓΜΕ Γ` ΚΠΣ, 2010). Η κίνηση του υπογείου νερού υποδηλώνει τροφοδοσία, προς το κεντρικό τμήμα της περιοχής έρευνας από τους καρστικούς σχηματισμούς προς τους ρωγμώδεις, όπου αναπτύσσεται υδροφορία μέσα στους οφιολίθους.
- ✓ Το καρστικό σύστημα Διρφύος: Καταλαμβάνει την κεντρική και Βόρεια περιοχή της Εύβοιας και έχει έκταση περίπου 273 km<sup>2</sup>. Κατά τόπους, αναπτύσσονται πολύ αβαθείς υδροφόροι στις Τεταρτογενείς και Νεογενείς αποθέσεις μέτριας – χαμηλής δυναμικότητας. Σε μεγαλύτερα βάθη, συναντώνται επάλληλοι καρστικοί υδροφόροι με ή χωρίς υδραυλική επικοινωνία. Οι ανάγκες των Δήμων Δίρφυος, Μεσαπίων, Χαλκίδας καλύπτονται από γεωτρήσεις που έχουν ανορυχθεί στη βάση του ορεινού όγκου. Το υδροσύστημα τροφοδοτείται κύρια από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα. Οι απολήψεις είναι περί τα 10 hm<sup>3</sup>/y. Οι γεωτρήσεις που έχουν ανορυχθεί είναι υδρευτικές και περιορισμένος αριθμός αρδευτικών, με συνέπεια το σύστημα να μην δέχεται έντονη εκμετάλλευση. Το ισοζύγιο είναι πλεονασματικό και για το λόγο αυτό εμφανίζονται απορροές σε υδρορέματα και πλευρική τροφοδότηση υδροφόρων σε μικρότερα υψόμετρα (ΙΓΜΕ Γ` ΚΠΣ, 2010).
- ✓ Το κοκκάδες των Ψαχνών: Καταλαμβάνει την πεδινή έκταση των Ψαχνών και την λοφώδη περιοχή στο Βόρειο τμήμα της, με εμβαδόν περίπου 39 km<sup>2</sup>. Στις αποθέσεις του Νεογενούς αναπτύσσεται υδροφορία μέτριας δυναμικότητας, κυρίως στα κροκαλοπαγή, η οποία εκδηλώνεται με την εμφάνιση πηγών. Οι γεωτρήσεις οι οποίες έχουν ανορυχθεί είναι κυρίως αρδευτικές και έχουν βάθη 150-200m. Το υδροσύστημα τροφοδοτείται από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, από τις περιβάλλουσες ανθρακικές μάζες μέσω πλευρικής τροφοδοσίας και από διηθήσεις υδρορεμάτων, που διασχίζουν την περιοχή.



Οι απολήψεις έχουν εκτιμηθεί περίπου σε 18 hm<sup>3</sup>/y (ΙΓΜΕ Γ`ΚΠΣ, 2010). Ο μεγάλος αριθμός αρδευτικών γεωτρήσεων και φρεάτων σε συνδυασμό με την έντονη καλλιέργεια, που υφίσταται η πεδινή περιοχή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κινδύνου θαλάσσιας διείσδυσης

Όσον αφορά τις ενότητες μέσα στις οποίες αναπτύσσονται, οι υδροφόροι χωρίζονται ειδικότερα στις εξής κατηγορίες, με τα παρακάτω χαρακτηριστικά (σχήμα 3.10):

➤ Υδροφόροι Προσχωματικών Αποθέσεων (Κοκκώδεις)

Οι υδροφόροι των προσχωματικών αποθέσεων, αναπτύσσονται στην ευρύτερη περιοχή των δέλτα των ποταμοχειμάρρων Μεσάπιου και Λίλαντα. Στις τεταρτογενείς αποθέσεις, που συναντώνται σε μεγάλα υψόμετρα και έχουν ως υπόβαθρο υδροστεγανούς σχηματισμούς διαμορφώνονται ορίζοντες μικρής δυναμικότητας, λόγω των μικρών διαστάσεων και της σύστασης τους. Οι υδροφόροι που αναπτύσσονται στις τεταρτογενείς αποθέσεις είναι ελεύθεροι και μόνο στα κατώτερα τμήματα των δέλτα των ποταμών Λίλαντα και Μεσάπιου μεταπίπτουν σε υπό πίεση, λόγω της παρουσίας αργιλικών υλικών.

➤ Υδροφόροι Συνεκτικών Πετρωμάτων του Νεογενούς (ημιπερατοί)

Στα αδρομερή μέλη του Νεογενούς, που αποτελούνται από ψαμμίτες, κροκαλοπαγή και μαργαίικους ασβεστόλιθους και τα οποία εναλλάσσονται με υδροστεγανά πετρώματα, όπως μάργες, αργίλους και αποσαθρωμένα τεμάχη φλύσχη και οφιολιθικών πετρωμάτων, αναπτύσσονται επάλληλοι, υπό πίεση υδροφόροι ορίζοντες, μικρής έως μέτριας δυναμικότητας. Η απόδοση των υδροληπτικών έργων στους υδροφόρους, αυτούς δεν είναι αρκετά ικανοποιητική, άλλα η ποιότητα των νερών είναι καλή.

➤ Υδροφόροι ορίζοντες σχιστοκερατολιθικής διάπλασης με οφιόλιθους (ρωγμώδεις)

Στο σύμπλεγμα της σχιστοκερατολιθικής διάπλασης, ιδιαίτερα σε περιοχές όπου κυριαρχούν οφιόλιθοι, μπορεί να αναπτυχθεί υδροφόρος μικρής έως μέτριας δυναμικότητας, όταν ο σχηματισμός παρουσιάζει έντονη διάρρηξη. Το βάθος του υδροφόρου ποικίλει κατά θέσεις, ανάλογα με το πάχος του μανδύα αποσάθρωσης του πετρώματος και του βαθμού διάρρηξης. Γενικά το βάθος της υδροφορίας, δεν είναι μεγάλο και σπάνια υπερβαίνει τα 50 m. Πολλά πηγάδια και γεωτρήσεις στη κοιλάδα Ψαχνών – Αγ. Τριάδας εκμεταλλεύονται υδροφόρους



σε οφιολίθους και νεότερους σχηματισμούς, που έχουν προέλθει από αυτούς. Η απόδοση των υδροληπτικών έργων στους υδροφόρους αυτούς είναι μικρή.

➤ Καρστικοί Υδροφόροι

Πρόκειται για πετρώματα υψηλής υδροπερατότητας, έντονα καρστικοποιημένα. Οι τριαδικοιουρασικοί ασβεστόλιθοι λόγω της μεγάλης επιφανειακής τους έκτασης και της υψηλής υδροπερατότητας τους, αποτελούν υπόγειους υδροφορείς μεγάλης δυναμικότητας. Η δυναμικότητα του σχηματισμού καθορίζεται από το δευτερογενές πορώδες και κυρίως από την τεκτονική καταπόνηση και το βαθμό ανάπτυξης των μορφών καρστικής διάβρωσης στη μάζα τους.

Προσχωματική Λεκάνη Ψαχνών

Στην περιοχή των προσχώσεων της λεκάνης των Ψαχνών, ο προσχωματικός υδροφόρος, αναπτύσσεται στην παράκτια ζώνη της υδρολογικής λεκάνης του Μεσάπιου ποταμού, έχει μέσο υψόμετρο 40 m και η έκτασή του είναι περίπου 23,98 km<sup>2</sup>. Ως προς τη μορφολογία, η περιοχή μπορεί να διαχωριστεί σε δύο τμήματα: α) στο χαμηλό πεδινό έως ημιορεινό τμήμα με ήπιο ανάγλυφο, το οποίο αναπτύσσεται από την παραλιακή ζώνη μέχρι βάθους και πέρα από 10 km στο εσωτερικό του νησιού και β) στο υψηλό ορεινό και με ισχυρό ανάγλυφο, το οποίο κατέχει τα απότομα πρηνή των ορεινών όγκων Κανδηλίου, Δίρφους και Ολύμπου και των μεταξύ αυτών λόφων. Στις τεταρτογενείς αποθέσεις, όπου αυτές παρουσιάζουν σημαντική ανάπτυξη και πάχος και σύσταση αδρομερούς υλικού, διαμορφώνονται προσχωματικοί υδροφόροι ορίζοντες, ικανοποιητικής απόδοσης.

Οι προσχωματικοί υδροφόροι τροφοδοτούνται και αναπληρώνονται με νερό μέσω της κατείσδυσης των βροχοπτώσεων, των διηθήσεων από τις επιφανειακές απορροές χειμάρρων και από υπόγειες μεταγίσεις νερών, από παρακείμενους ασβεστολιθικούς σχηματισμούς με καρστική υδροφορία υψηλής δυναμικότητας.

Στα αδρομερή μέλη των σχηματισμών του νεογενούς όπως κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, τα οποία εναλλάσσονται με υδροστεγανά πετρώματα, όπως μάργες και άργιλοι, διαμορφώνονται επάλληλοι, υπό πίεση υδροφόροι ορίζοντες, μικρής έως μέτριας δυναμικότητας ( $1 < k < 10$  m/d) με κατά θέσεις κατακόρυφη και πλευρική υδραυλική επικοινωνία. Οι απολήψεις πραγματοποιούνται με μεγάλο αριθμό αρδευτικών φρεάτων και γεωτρήσεων

μέγιστου βάθους 70m. Λόγω του ήπιου τοπογραφικού ανάγλυφου, η υδραυλική κλίση του φρεάτιου ορίζοντα είναι μικρή (ΙΓΜΕ Γ' ΚΠΣ, 2010).

Στις αποθέσεις του Νεογενούς, αναπτύσσεται υδροφορία μέτριας δυναμικότητας ( $5 < k < 15$  m/d) (κυρίως στα κροκαλοπαγή), η οποία εκδηλώνεται με την εμφάνιση πηγών. Οι γεωτρήσεις, οι οποίες έχουν ανορυχθεί είναι κυρίως υδρευτικές και έχουν βάθη 150-200m (ΙΓΜΕ Γ' ΚΠΣ, 2010).

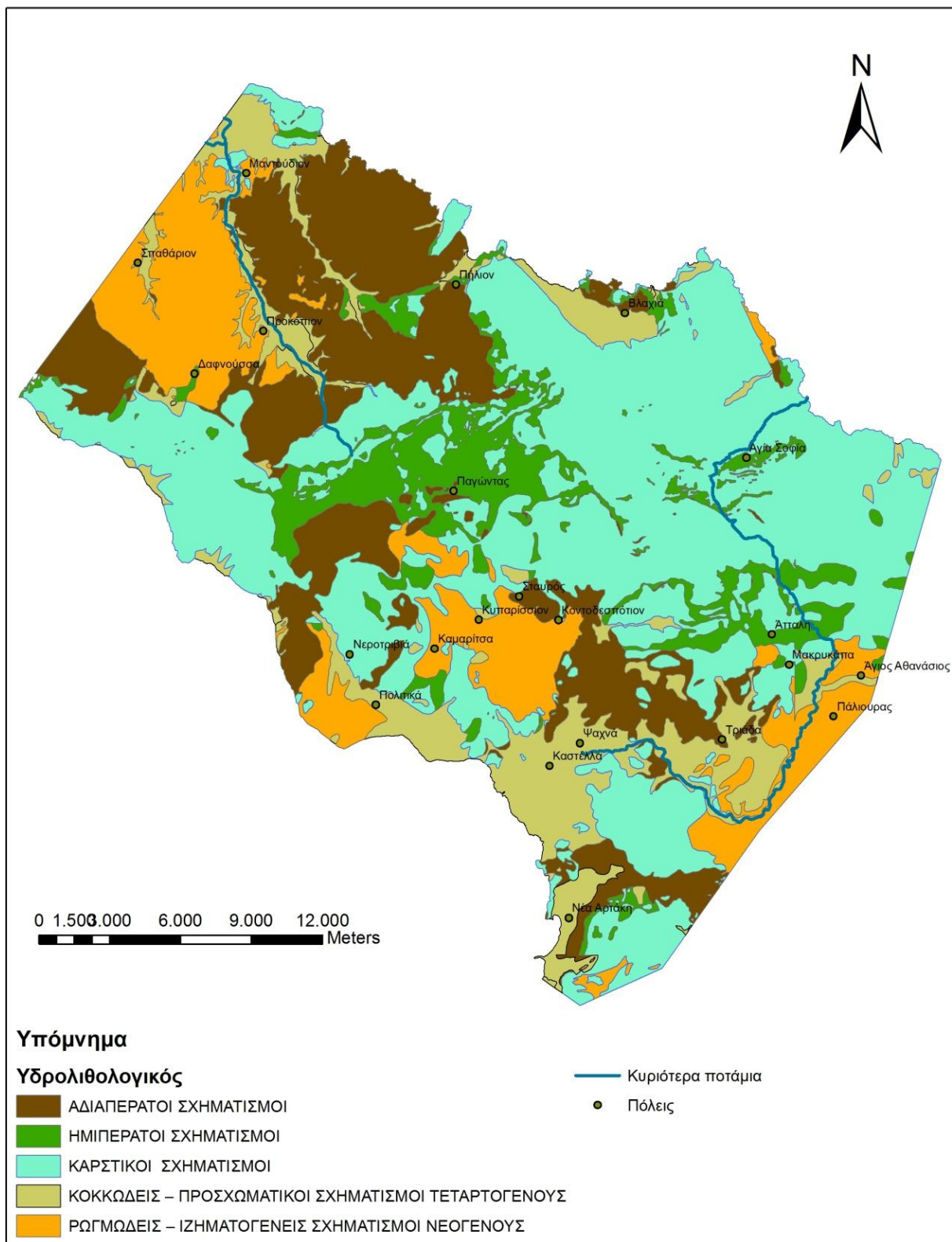
Οι προσχωματικοί υδροφόροι βρίσκονται σε καθεστώς εντατικής εκμετάλλευσης, από μεγάλο αριθμό γεωτρήσεων μικρού – μέσου βάθους και πηγαδιών. Οι υπεραντλήσεις, έχουν προκαλέσει υφαμύριση των νερών τους στην παράκτια ζώνη (ΙΓΜΕ Γ' ΚΠΣ, 2010).

### 3.5. Καρστικές πηγές Κεντρικής Εύβοιας

Οι σημαντικότερες πηγές που καταγράφονται στα καρστικά συστήματα και ενότιες τις κεντρικής Εύβοιας είναι οι ακόλουθες (ΙΓΜΕ Γ' ΚΠΣ, 2010):

➤ Πηγές Αγ. Στεφάνου (Αρεθούσα). Πρόκειται για συστάδα αναβλύσεων υφάλμυρου νερού, το οποίο προέρχεται από τους ιουρασικούς ασβεστολίθους, στην παράκτια ζώνη της περιοχής Αγίου Στεφάνου, 2 km περίπου ΝΑ της Χαλκίδας. Οι αναβλύσεις είναι παράκτιες και υποθαλάσσιες. Η συνολική παροχή των πηγών δεν είναι δυνατό να μετρηθεί, διότι πολλές απ' αυτές είναι υποθαλάσσιες και άλλες παρουσιάζουν δυσκολίες λόγω διασποράς τους. Εκτιμάται ότι η μέση συνολική παροχή των πηγαίων εκφορτίσεων είναι της τάξης του 1-2 m<sup>3</sup>/sec και η ικανότητα αποθήκευσης του καρστικού υδροφόρου σε 10,457 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.

➤ Πηγή Νέας Λαμψάκου. Βρίσκεται στα ΒΑ όρια του οικισμού Νέας Λαμψάκου, 2 km Ν/ΝΑ του μετώπου των αναβλύσεων Αγ. Στεφάνου. Στο χώρο αυτό, απολήγει ο ορεινός ασβεστολιθικός όγκος "Βαθροβούνι" και ο καρστικός υδροφόρος δεν είναι ανοικτός προς την θάλασσα, αλλά οριοθετείται από λωρίδα λεπτομερών τεταρτογενών αποθέσεων. Η δυναμικότητα της πηγής Νέας Λαμψάκου, υπό εντατική άντληση υπερβαίνει τα 300 m<sup>3</sup>/h. Η εντατική άντληση της πηγής, αλλά και των πολυαριθμών γεωτρήσεων, οι οποίες έχουν διανοιχθεί στους ασβεστολίθους της ευρύτερης περιοχής, μέσω των οποίων γίνεται εκμετάλλευση του ίδιου καρστικού υδροφόρου, έχει προκαλέσει την προοδευτική υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και τον επηρεασμό του από την θάλασσα. Το νερό της πηγής Νέας Λαμψάκου καλύπτει υδρευτικές ανάγκες της Χαλκίδας.



Σχήμα 3.10: Υδρολιθολογικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας

- Πηγή "Αλμύρα" ή "Γλύφα" ή "Κολοβρέχτης" Ψαχνών. Εντοπίζεται στα κράσπεδα της χαμηλής ελώδους περιοχής με την ονομασία "Λιβιάδι" στα Ν/ΝΔ των Ψαχνών όπου εμφανίζονται πηγαίες αναβλύσεις, τα υφάλμυρα νερά των οποίων συγκεντρώνονται σε άλακα και καταλήγουν στη θάλασσα. Οι αναβλύσεις είναι επαφή των ασβεστολίθων με τις αργίλο-αμμώδεις αποθέσεις της χαμηλής ζώνης. Πρόκειται για καρστικές πηγές υπερπλήρωσης μέσω των οποίων γίνεται η εκφόρτιση του καρστικού υδροφόρου των ανωκρητιδικών ασβεστολίθων οι οποίοι καταλαμβάνουν σημαντική έκταση στα ανατολικά και βορειοανατολικά του μετώπου των αναβλύσεων. Η συνολική παροχή των πηγών, δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί με ακρίβεια, λόγω της πυκνής βλαστήσεως και του βαλτώδους της περιοχής. Από μετρήσεις παροχής στον κεντρικό άλακα συγκεντρώσεως των νερών των πηγών, προέκυψε ότι η συνολική παροχή των αναβλύσεων εκτιμάται σε  $0,2 \text{ m}^3/\text{sec}$ . Ο συντελεστής στείρευσης της πηγής Κολοβρέχτης Ψαχνών έχει εκτιμηθεί σε  $\alpha=0,014$  και η ικανότητα αποθήκευσης του καρστικού υδροφόρου σε  $5,011 \times 10^6 \text{ m}^3$ .
- Πηγή Πολιτικών ή "Ενετικό Υδραγωγείο". Η πηγή εντοπίζεται βόρεια του οικισμού των Πολιτικών, σε απόσταση 1,5 km και σε υψόμετρο 140 m περίπου. Είναι πηγή επαφής ανωκρητιδικών ασβεστολίθων προς τους υποκείμενους, πρακτικά υδροστεγανούς, οφιόλιθους, η μέση παροχή της οποίας είναι 60 lit/sec περίπου. Με το νερό της καλύπτονται τοπικές υδρευτικές και αρδευτικές ανάγκες της περιοχής Πολιτικών.
- Πηγή "Κρύο ρέμα" Καμαρίτσας. Η πηγή αναβλύζει σε θέση που βρίσκεται 2,5 km ΒΔ του χωριού Καμαρίτσα, σε υψόμετρο 450 m περίπου. Είναι πηγή επαφής ανωκρητιδικών ασβεστολίθων και οφιολίθων και η παροχή της είναι της τάξης των 10 lit/sec. Το νερό της πηγής χρησιμοποιείται για τοπικούς υδρευτικούς και αρδευτικούς σκοπούς.
- Πηγή Νεροτριβιάς. Πρόκειται περί πηγής επαφής ανωκρητιδικών ασβεστολίθων και υποκειμένων οφιολίθων η οποία αναβλύζει στα ΝΑ του οικισμού Νεροτριβιάς και σε μικρή απόσταση απ' αυτόν. Τα σημεία ανάβλυσής της καλύπτονται από τεταρτογενείς αποθέσεις. Η πραγματική παροχή της είναι δύσκολο να μετρηθεί γιατί ένα μέρος αυτής διαφεύγει μέσω χαλαρών υλικών, εκτιμάται όμως σε 50 lit/sec. Η πηγή εξυπηρετεί τοπικές υδρευτικές και αρδευτικές ανάγκες της περιοχής Νεροτριβιάς - Πολιτικών.
- Πηγή "Κρυόβρυση" Μακρυμάλλη. Η πηγή αυτή βρίσκεται περί τα 2.5 χιλιόμετρα Β - ΒΔ του χωριού Μακρυμάλλη και σε υψόμετρο 150 μέτρων περίπου. Είναι πηγή επαφής - υπερχειλίσεως ασβεστολιθικού τεμάχους, ανωκρητιδικής ηλικίας, το οποίο επίκειται φλύσχη, πάνω στον οποίο έχει επωθηθεί και το οποίο, κατά θέσεις, στη βάση του φέρει οφιολίθους, οι οποίοι έχουν κι αυτοί επωθηθεί μαζί του πάνω στον φλύσχη. Κατά την υγρή περίοδο του έτους, εκτός της κύριας αναβλύσεως, παρατηρούνται κι άλλες αναβλύσεις, προς τα ανάντη οι οποίες

οφείλονται στην συμφόρηση, η οποία παρατηρείται στο στόμιο αναβλύσεως της πηγής, λόγω των πολλών νερών. Μία απ' αυτές τις διαλείπουσες αναβλύσεις, η οποία βρίσκεται περί τα 5 m, υψηλότερα της μόνιμης πηγής, σε απόσταση 150 m περίπου απ' αυτήν, συνιστά την εποχική πηγή "Καταβόθρα", παροχής 0 - 80 l/sec. Η μέση παροχή της πηγής εκτιμάται σε 20 l/sec. Ο συντελεστής στείρευσης της πηγής έχει εκτιμηθεί σε  $\alpha=0,00943$  και η ικανότητα αποθήκευσης του καρστικού υδροφόρου σε  $2.263 \times 10^6 \text{ m}^3$ . Η πηγή παραμένει αναξιοποίητη.

➤ Πηγή Αττάλης. Είναι καρστική πηγή επαφής τεμάχους ανωκρητιδικής ηλικίας ασβεστολίθου, το οποίο επίκειται στο φλύσχη με τεκτονική σχέση (επίπλευση). Η ανάβλυσή της βρίσκεται μέσα στο ρέμα το οποίο διέρχεται στα ανατολικά του ομώνυμου οικισμού, από τα ακραία σπίτια του οποίου απέχει λίγες δεκάδες μέτρα, σε υψόμετρο 200 m περίπου. Ανάντη του στομίου της πηγής έχει εκτελεστεί υδρογεώτρηση, η οποία όταν αντλείται, προκαλεί στείρευση της πηγής. Η μέση παροχή της εκτιμάται σε 6 l/sec.

➤ Πηγή Μακρυκάπας. Είναι πηγή αναβλύζει μέσα στην κοίτη του ρέματος, το οποίο διασχίζει τον ομώνυμο οικισμό. Πρόκειται για καρστική πηγή επαφής - υπερχειλίσης, η οποία εκφορτίζει υδροφόρο ορίζοντα των ανωκρητιδικών ασβεστολίθων, οι οποίοι επικάθονται της, πρακτικά υδατοστεγούς, σχιστοκερατολιθικής διάπλασης με οφιολίθους και ο οποίος αναστομώνεται από την ύπαρξη νεογενών ιζημάτων, τα οποία καλύπτουν την περιοχή επαφής των δύο παλαιότερων σχηματισμών. Η ανάβλυση του νερού γίνεται μέσα από τις αδρομερείς τεταρτογενείς αποθέσεις της κοίτης του ρέματος. Κατά την περίοδο του χειμώνα - άνοιξης, όταν οι αφίξεις υπόγειου νερού είναι μεγάλες και παρουσιάζεται συμφόρηση στα σημεία ανάβλυσης γίνονται όλο και περισσότερα, προς τα ανάντη του ρέματος. Η παροχή της πηγής δεν είναι δυνατό να μετρηθεί με ακρίβεια γιατί το νερό ρέει διάσπαρτο μέσα στις αδρομερείς προσχώσεις. Κατ' εκτίμηση η μέση παροχή πρέπει να είναι της τάξης των 15 l/sec.

➤ Πηγή Αγίου Στεφάνου (Στενής). Βρίσκεται μέσα στο χωριό Κάτω Στενή, σε υψόμετρο 320 μέτρων περίπου και είναι καρστική πηγή επαφής των ασβεστολίθων του Τριαδικού - Ιουρασικού οι οποίοι επικάθονται σχιστοψαμμιτικών στρωμάτων νεοπαλαιοζωϊκής - κατωτριαδικής ηλικίας. Η παροχή της πηγής κυμαίνεται σε ευρέα όρια κατά την διάρκεια του έτους και η μέση τιμή της εκτιμάται στα 30 l/sec. Το νερό της χρησιμοποιείται για κάλυψη τοπικών υδρευτικών και αρδευτικών αναγκών.

➤ Πηγή Αγίου Νικολάου (Καμπιών). Η πηγή αυτή βρίσκεται στο ανατολικό άκρο του χωριού Καμπιών σε υψόμετρο 490 μέτρων περίπου. Είναι καρστική πηγή επαφής των τριαδικών ασβεστολίθων που επικάθονται σχιστοψαμμιτών του Νεοπαλαιοζωϊκού - Κάτω Τριαδικού. Η τιμή της παροχής κυμαίνεται σε ευρέα όρια, κατά τη διάρκεια του έτους, και η μέση τιμή της

εκτιμάται στα 15 l/sec. Η υδρομάστευση είναι πλήρης και το νερό χρησιμοποιείται κυρίως για αρδευτικούς σκοπούς.

➤ Πηγές Ερίων. Πρόκειται για συστάδα πηγών επαφής μεταξύ τεταρτογενών αδρομερών υλικών και μαργών του Νεογενούς αλλά και νεογενών μαργαϊκών ασβεστολίθων επικειμένων μαργών της ίδιας ηλικίας. Οι πηγές αυτές βρίσκονται στη νεογενή λεκάνη στα ΝΑ του οικισμού Αμφιθέας. Η μέση παροχή του συνόλου των αναβλύσεων αυτών είναι της τάξεως των 12 l/sec. Με το νερό της πηγής αυτής, εκαλύπτετο, στο παρελθόν, ένα μέρος των αναγκών υδρεύσεως της Χαλκίδας.

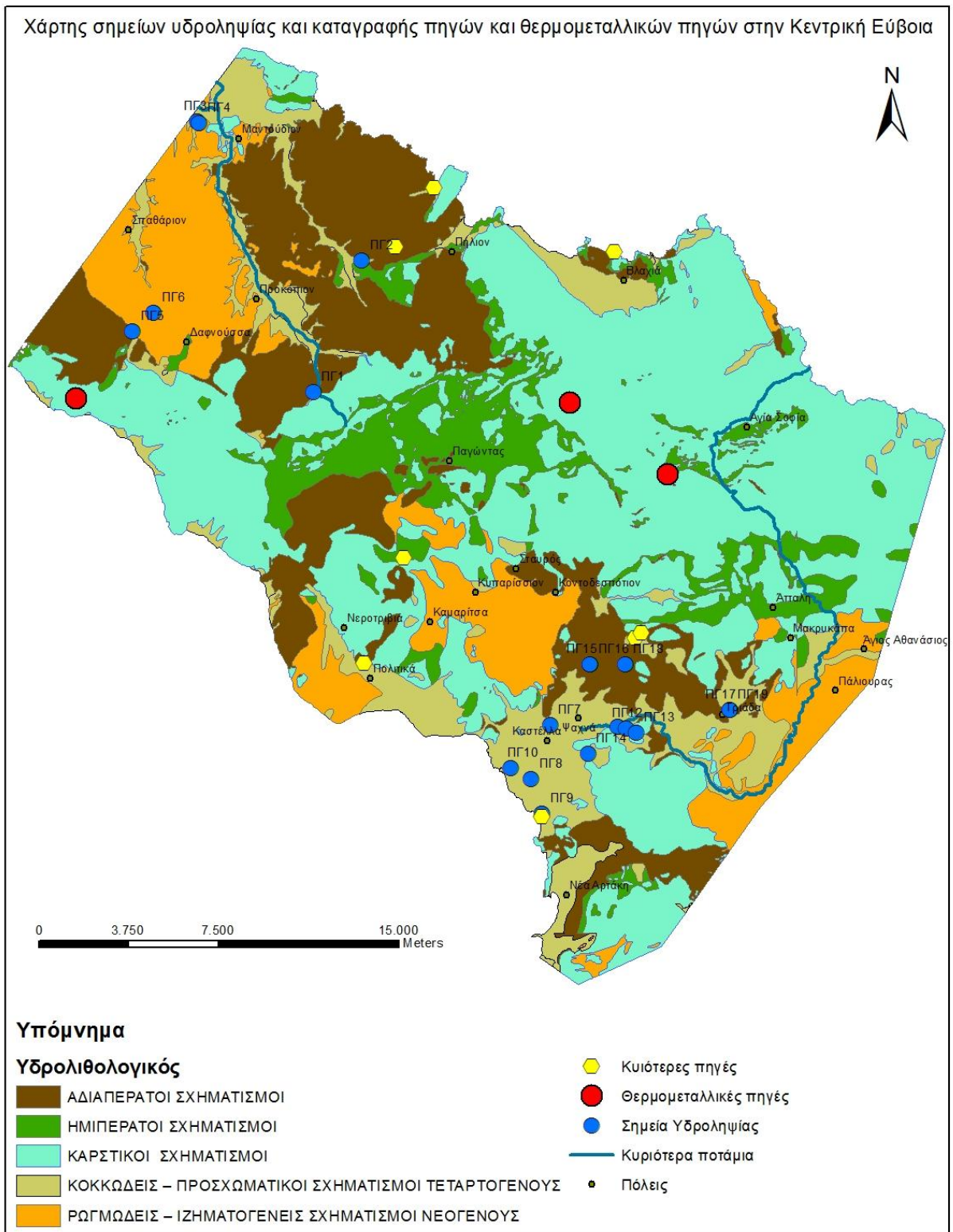
### 3.6. Υδρογραφικό δίκτυο Κεντρική Εύβοιας

Το υδρογραφικό δίκτυο είναι καλά αναπτυγμένο στην Κεντρική και Βόρεια Εύβοια σε αντίθεση με το υπόλοιπο τμήμα του νησιού. Οι σημαντικότεροι ποταμοί είναι :

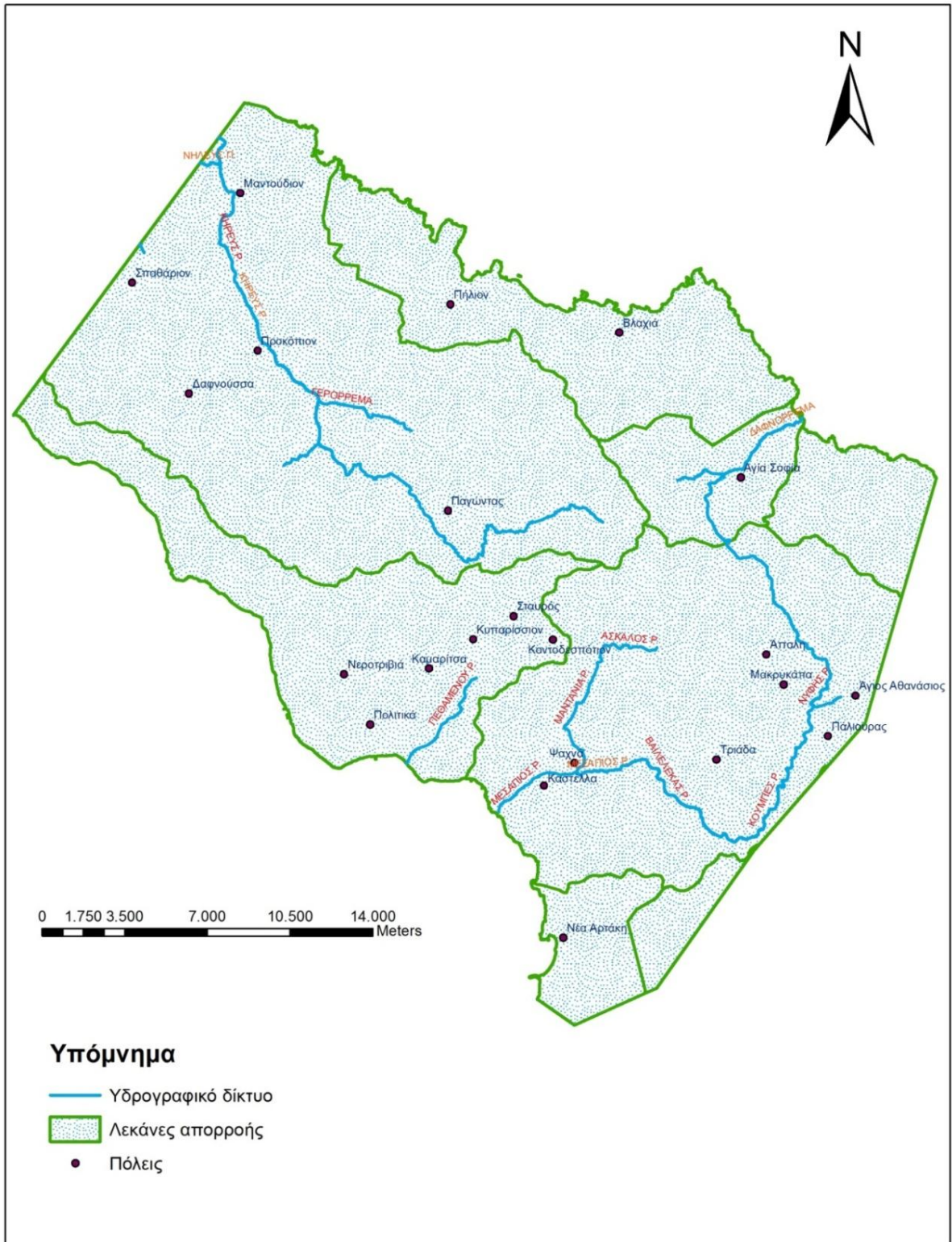
- Ξηροπόταμος Ιστιαίας εκβάλλει στο Αιγαίο ( Συνασός).
- Νηλέας ξεκινά από τα ορεινά του Αρτεμησίου με πυκνό δίκτυο.
- Κηρέας με εκκίνηση τη Βοϊδόραχη της Δίρφης
- Μεσσάπιος ή Βαϊλελέκας με εκκίνηση τα ορεινά της Μακρυκάπας.
- Λήδας ( Ξεριάς) καταλήγει Αφράτι – Βασιλικό Ληλαντίων.

Πολυάριθμα υδρορέματα εμφανίζονται από τη Δίρφη προς Μανίκια –Κύμη, προς Αυλωνάρι, από το Κανδήλι προς τη Λίμνη και τα Πολιτικά. Όλα τα κύρια υδρορέματα με επιφανειακή απορροή κατά την υγρή περίοδο, βρίσκονται στο κεντρικό και βόρειο τμήμα του νησιού, λόγω των μεγάλων σε έκταση ορεινών μαζών. Στο νότιο τμήμα του νησιού το δίκτυο είναι φτωχότερο και η ροή εντός των κυρίων ρεμμάτων εμφανίζεται για μερικές ημέρες και μετά τη βροχή, εκτός από εκείνα που αποχετεύουν μεγάλες πηγές (ΙΓΜΕ, 2010). Στο σχήμα 3.12, φαίνονται οι επιμέρους υδρολογικές λεκάνες που σχηματίζονται στην περιοχή έρευνας. Στα βόρεια η λεκάνη του Κηρέα συνεχίζεται και κλείνει βορειότερα του Μαντουδίου, ένα τμήμα της μόνο βρίσκεται στην περιοχή έρευνας.. Η παράθεση των υπολεκανών είναι ενδεικτική της ευρύτερης περιοχής. Προσέγγιση του υδρολογικού ισοζυγίου γίνεται μόνο στη λεκάνη των Ψαχνών, λόγω της υφαλμύρισης και της εντατικής εκμετάλλευσης των υδροφόρων. Η έρευνα δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη υδρολογική λεκάνη, αλλά περισσότερο σε επιλεγμένα σημεία ενδιαφέροντος στις διάφορες υπολεκάνες.





Σχήμα 3.11: Χάρτης καταγραφής πηγών και θερμομεταλλικών πηγών Κεντρικής Εύβοιας



Σχήμα 3.12: Υδρογραφικό δίκτυο και οι κυριότερες υπολεκάνες Κεντρικής Εύβοιας

### 3.7. Κλιματολογικά στοιχεία περιοχής έρευνας

Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως υγρό βάση του βιοκλιματικού διαγράμματος Emberger, ενώ ο χαρακτηρισμός κατά Gracani σύμφωνα με το δείκτη Lang, δίνει από Μάιο μέχρι και Αύγουστο ένα υπέρξηρο κλίμα, ξηρό Απρίλιο και Σεπτέμβριο, υπόξηρο τον Οκτώβριο, υπέρυγρο Δεκέμβριο-Ιανουάριο και Μάρτιο, ενώ ο Φεβρουάριος χαρακτηρίζεται ως υγρός (πίνακας 3.2 και 3.3). Στην περιοχή έρευνας υπάρχουν 4 μετεωρολογικοί σταθμοί, Μακρυκάππας (170 μ) Άκρες (490 μ.) Θεολόγος (240 μ.) που ανήκουν στο Υπουργείο Γεωργίας, ενώ ο σταθμός στο Προκόπι (70 μ.) είναι του ΥΠΕΧΩΔΕ. Στον πίνακα φαίνεται η μέση μηνιαία βροχόπτωση και θερμοκρασία στον κάθε σταθμό, όπως και η μέση ετήσια τιμή τους. Η επεξεργασία των δεδομένων αφορούσε στην περίοδο λειτουργίας τους 1980-2007. Ο αντιπροσωπευτικότερος σταθμός για την περιοχή, εκτιμήθηκε αυτός της Μακρυκάππας. Η μέση θερμοκρασία του είναι 17,48 °C, ενώ η μέση ετήσια βροχόπτωση 1133,77 mm. Τα πρωτογενή μετεωρολογικά στοιχεία προέρχονται από το Υπουργείο Γεωργίας και το Υπουργείου Ανάπτυξης και Κλιματικών αλλαγών.

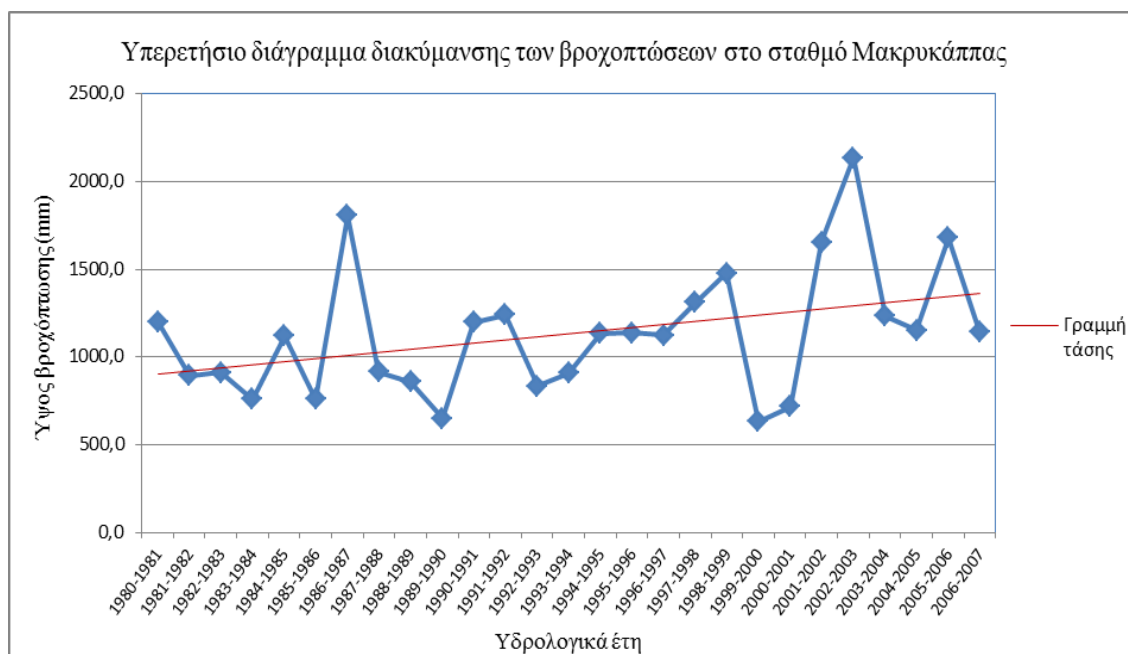
Πίνακας 3.2: Μέσες μηνιαίες και ετήσιες τιμές των μετεωρολογικών σταθμών στην Κεντρική Εύβοια

Μήνες	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	Μέσο ετήσιο Ύψος βροχόπτωσης
Προκόπι	109,48	154,13	220,96	181,24	151,76	141,04	47,86	54,33	15,78	27,29	31,65	47,41	1182,91
Μακρυκάππα	113,99	130,87	224,98	189,52	127,74	166,86	52,56	48,35	18,95	22,19	26,25	46,58	1133,77
Θεολόγος	75,07	90,72	112,86	98,21	61,37	75,69	40,54	45,74	17,32	18,71	25,09	35,70	657,18
Άκρες	126,00	141,66	174,34	164,56	136,29	137,57	57,89	64,61	22,24	25,85	21,75	47,11	998,15
Μήνες	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	Μέσο ετήσια θερμοκρασία
Μακρυκάππα	19,18	14,44	11,05	9,88	10,24	12,20	15,63	19,89	24,59	26,90	26,58	23,36	17,48
Θεολόγος	17,47	12,74	9,58	8,30	8,42	10,48	13,88	18,29	22,93	25,07	24,83	21,70	16,28

Σύμφωνα με το σχήμα 3.13, παρατηρείται σχετικά αυξητική τάση των βροχοπτώσεων την περίοδο 1980-2007, ενώ κατά την περίοδο 1987-1990 παρουσιάζεται μειωμένο ετήσιο ύψος βροχής, για 4 συνεχόμενα υδρολογικά έτη, ανάλογη εικόνα με χαμηλό ύψος ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων παρατηρείται και τη διετία 1998-2000. Την ίδια περίοδο ήταν έντονο σε όλη τη χώρα το φαινόμενο της ανομβρίας. Η χαμηλότερη βροχόπτωση μετρήθηκε το 2000, μόλις 634 mm, ενώ η υψηλότερη 2130 mm, το 2002 (σχήμα 3.13). Γενικά η περιοχή μπορεί να χαρακτηριστεί πλούσια σε τροφοδοσία από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα.

Πίνακας 3.3.: Χαρακτηρισμός κλίματος κατά Gracaniν στην Κεντρική Εύβοια

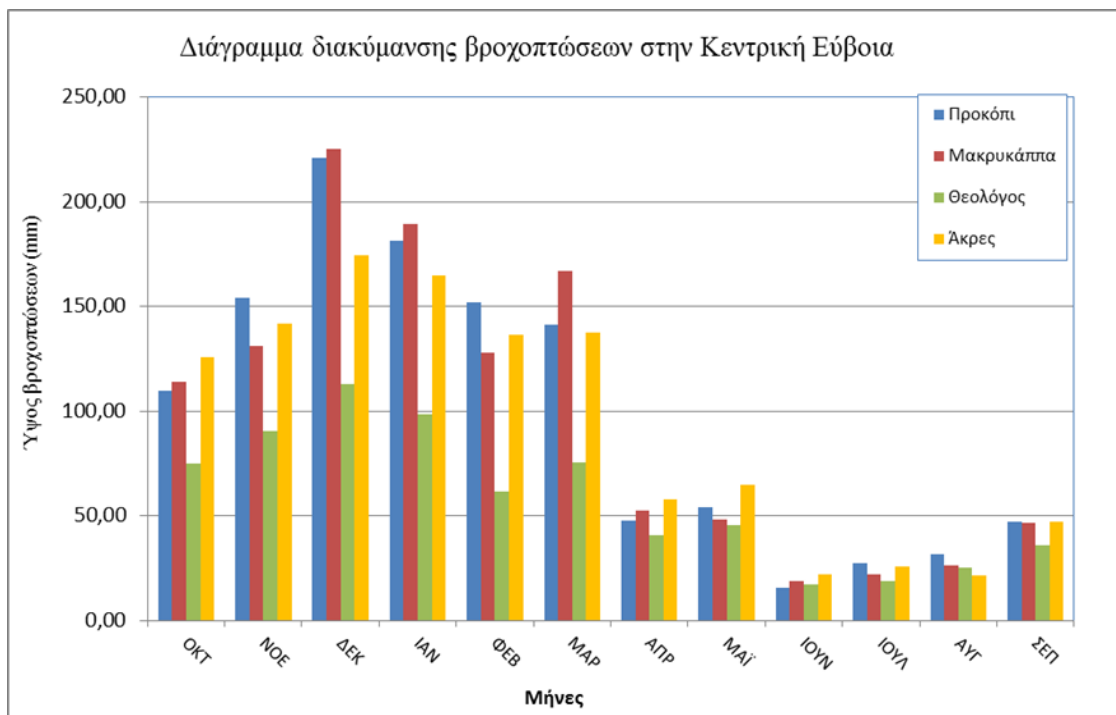
Μήνες	Μέση Θερμοκρασία °C	Υετός (mm)	Δείκτης Lang	Χαρακτηρισμός κατά Gracaniν
Ιανουάριος	9,88	189,52	19,18	Υπέρυγρο
Φεβρουάριος	10,24	127,74	12,47	Υγρό
Μάρτιος	12,20	166,86	13,68	Υπέρυγρο
Απρίλιος	15,63	52,56	3,36	Ξηρό
Μάιος	19,89	48,35	2,43	Υπέρξηρο
Ιούνιος	24,59	18,95	0,77	Υπέρξηρο
Ιούλιος	26,90	22,19	0,82	Υπέρξηρο
Αύγουστος	26,58	26,25	0,99	Υπέρξηρο
Σεπτέμβριος	23,36	46,58	1,99	Ξηρό
Οκτώβριος	19,18	113,99	5,94	Υπόξηρο
Νοέμβριος	14,44	130,87	9,06	Υγρό
Δεκέμβριος	11,05	224,98	20,36	Υπέρυγρο



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα υπερετήσιας διακύμανσης βροχοπτώσεων στο σταθμό Μακρυκάπλα την περίοδο 1980-2007

Οι πρώτες βροχοπτώσεις αρχίζουν στα μέσα Οκτωβρίου, οι περισσότερες παρατηρούνται τους μήνες Δεκέμβριο (19% των ετησίων) και Ιανουάριο (16%). Επισημαίνεται το υψηλό ποσοστό βροχοπτώσεων και το μήνα Μάρτιο (14 %). Η μικρότερη ποσοστιαία κατανομή βροχόπτωσης παρατηρείται και τους τρεις καλοκαιρινούς μήνες με ποσοστό 2%, ο καθένας επί των ετήσιων βροχοπτώσεων (σχήμα 3.15).



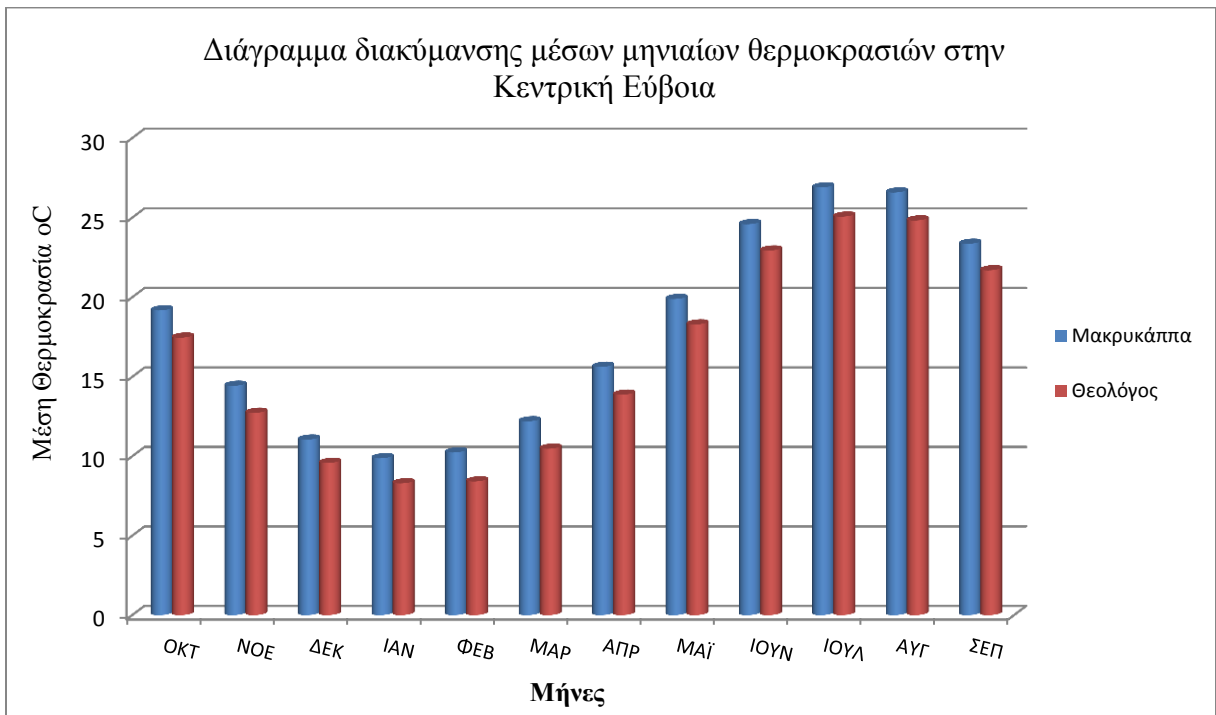


Σχήμα 3.14: Συγκριτικό διάγραμμα διακύμανσης βροχοπτώσεων στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 3.15: Κυκλικό διάγραμμα ποσοστιαίας μηνιαίας κατανομής βροχοπτώσεων στην Κεντρική Εύβοια.

Στον σταθμό της Μακρυκάππας, την περίοδο 1980-2007, ο ψυχρότερος μήνας, είναι ο Ιανουάριος και ο Φεβρουάριος με μέση μηνιαία θερμοκρασία 9,88 και 10,24 °C αντίστοιχα και ακολουθούν ο Δεκέμβριος (11,05°C) και ο Μάρτιος (12,20 °C). Ο χειμώνας χαρακτηρίζεται ήπιος. Ο θερμότερος μήνας για την ίδια περίοδο, είναι ο Ιούλιος (26,90 °C) και ακολουθούν ο Αύγουστος (26,58 °C) και ο Ιούνιος (24,59°C). Κατά τη διάρκεια του έτους εμφανίζεται ένα μέσο θερμοκρασιακό εύρος 14,20 ° C. Η μέση ετήσια θερμοκρασία στο σταθμό την περίοδο 1980-2007 είναι 17,48 °C. Στο σχήμα 3.16, φαίνεται η διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας στους σταθμούς της Μακρυκάππας και του Θεολόγου.

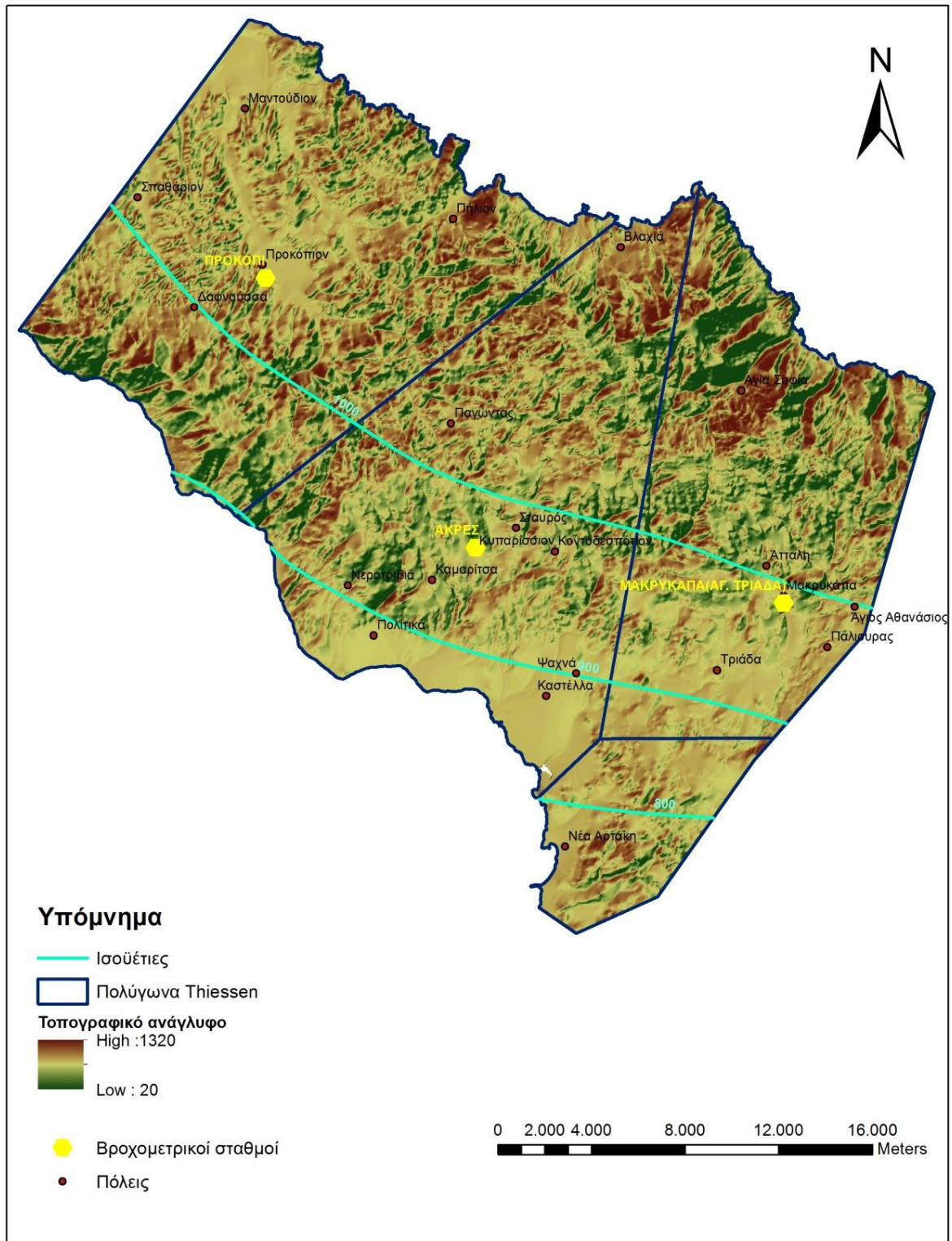


Σχήμα 3.16: Συγκριτικό ραβδόγραμμα των μέσων μηνιαίων θερμοκρασιών στους μετεωρολογικούς σταθμούς Κεντρικής Εύβοιας, την περίοδο 1980-2007

### 3.8. Εκτίμηση συνολικών βροχοπτώσεων

Για την σωστότερη εκτίμηση της τροφοδοσίας από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα στην περιοχή, σχεδιάστηκαν οι ισοϋέτιες καμπύλες και έγινε εφαρμογή της μεθόδου των πολυγώνων Thiessen (σχήμα 3.17) . Οι σταθμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτός στις Άκρες, στο Προκόπι, στο Θεολόγο που βρίσκεται προς το τμήμα της Ν.Αρτάκης και της Μακρυκάππας. Στο σχήμα φαίνεται, ότι στην ορεινότερη ζώνη, το κεντρικό τμήμα της περιοχής έρευνας, το διασχίζει η ισοϋέτια των 1000 mm , ενώ στο πιο πεδινό και παραλιακό τμήμα οι αντίστοιχες των 900 και 800 mm.





Σχήμα 3.17: Χάρτης ισοϋέτιων και πολυγώνων Thiessen στην Κεντρική Εύβοια

Βάση της εφαρμογή των πολυγώνων Thiessen (πίνακας 3.4), το ισοδύναμο ύψος βροχής στην περιοχή έρευνας είναι 1073,69 mm. Παρατηρείται σύγκλιση μεταξύ των μεθόδων υπολογισμού του ισοδύναμου ύψους βροχόπτωσης στην περιοχή. Η τιμή είναι αρκετά σημαντική, αν αναλογιστούμε και τη χαμηλή σχετικά τιμή της εξατμισοδιαπνοής, που σημαίνει ότι υπάρχει σημαντική τροφοδοσία από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα.

Πίνακας 3.4: Υπολογισμοί μεθόδου Thiessen

Σταθμός	(Ei) Εμβαδόν πολυγώνου	(Pi) Ύψος βροχόπτωσης (m)	Pi x Ei
Προκόπι	257786000,00	1,1821	304728830,6
Μακρυκάπα	193603010,00	1,13377	219501284,6
Άκρες	247922000,00	0,99815	247463344,3
Θεολόγος	50052600,00	0,65718	32893567,67
<b>Άθροισμα</b>	749363610		804587027,2
<b>Ισοδύναμο ύψος βροχής στην Κεντρική Εύβοια</b>		<b>P=1073,69 mm</b>	

### 3.9. Υπολογισμός Εξατμισοδιαπνοής με τη Μέθοδο Thornthwaite – Mather

Για τον υπολογισμό της πραγματικής ( $E_r$ ) εξατμισοδιαπνοής από τη δυναμική ( $E_p$ ), εφαρμόστηκε και το ισοζύγιο κατά Thornthwaite (1955), που περιγράφεται παρακάτω:

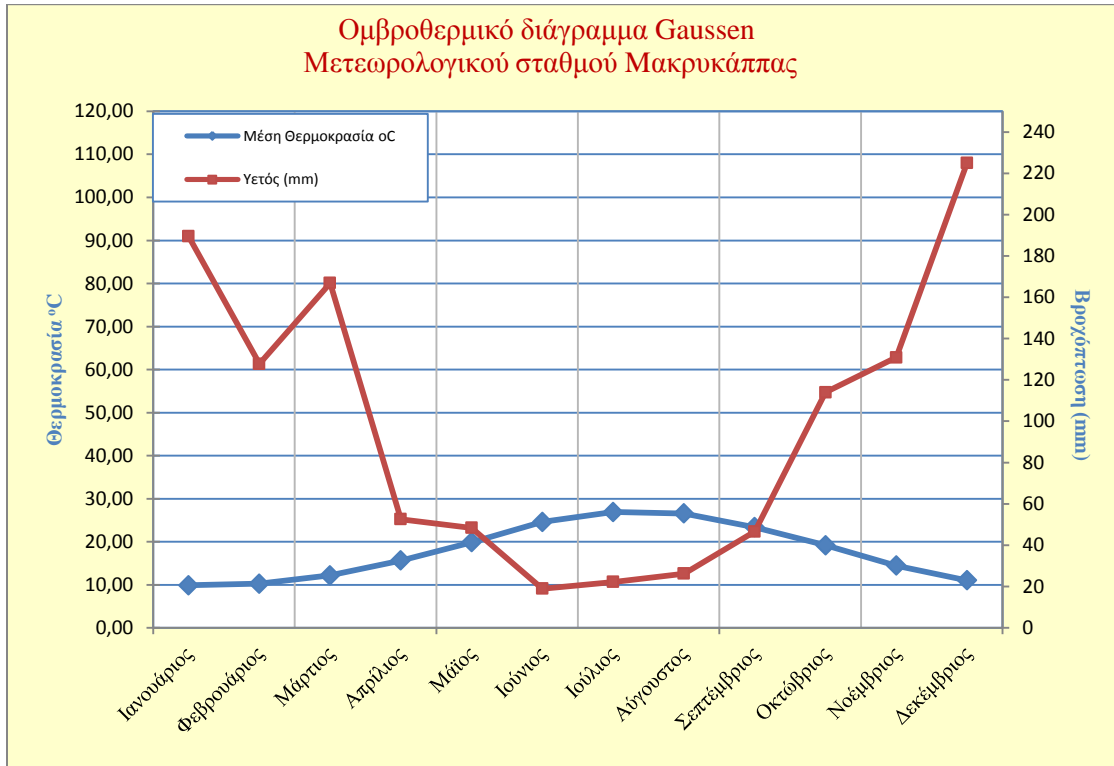
Αν η βροχόπτωση ( $P$ ) υπερβαίνει την δυναμική εξατμισοδιαπνοή  $E_p$ , τότε η πραγματική εξατμισοδιαπνοή  $E_r = E_p$ . Η διαφορά ( $P - E_p$ ), αποθηκεύεται στο έδαφος μέχρι να επέλθει κορεσμός από υγρασία.

Αν οι μηνιαίες βροχοπτώσεις είναι μικρότερες από την  $E_p$  τότε η  $E_r$  είναι ίση με το άθροισμα των βροχοπτώσεων και με όλο ή με μέρος του ποσοστού του ωφέλιμου αποθέματος νερού που έχει αποθηκευθεί στο έδαφος.

Το ωφέλιμο απόθεμα νερού στο έδαφος ( $W$ ) εξαρτάται από τη φύση του εδάφους και τη βλάστηση. Η παράμετρος αυτή αποτελεί το λεπτό σημείο για την εφαρμογή της μεθόδου. Για συνήθεις λεκάνες χρησιμοποιείται μια τιμή γύρω στα 100 mm, η οποία δίνει γενικά καλά αποτελέσματα, ενώ για πεδινές περιοχές λαμβάνεται μεγαλύτερη τιμή, έως και 300 mm (Σούλιος, 2006).

Με την παραδοχή ότι τα δεδομένα του σταθμού της Μακρυκάππας είναι αντιπροσωπευτικά για τις περιοχές με μεγάλο βαθμό φυτοκάλυψης, εφαρμόστηκε το μοντέλο υπολογισμού του υδατικού ισοζυγίου κατά Thornthwaite, για ωφέλιμο απόθεμα 300 mm, καθώς το σύνολο σχεδόν της έκτασης είναι καλυμμένο με δενδρώδη βλάστηση και πρόκειται για πεδινή λεκάνη. Στον Πίνακα 3.5, δίνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Thornthwaite, με βάση τα δεδομένα του

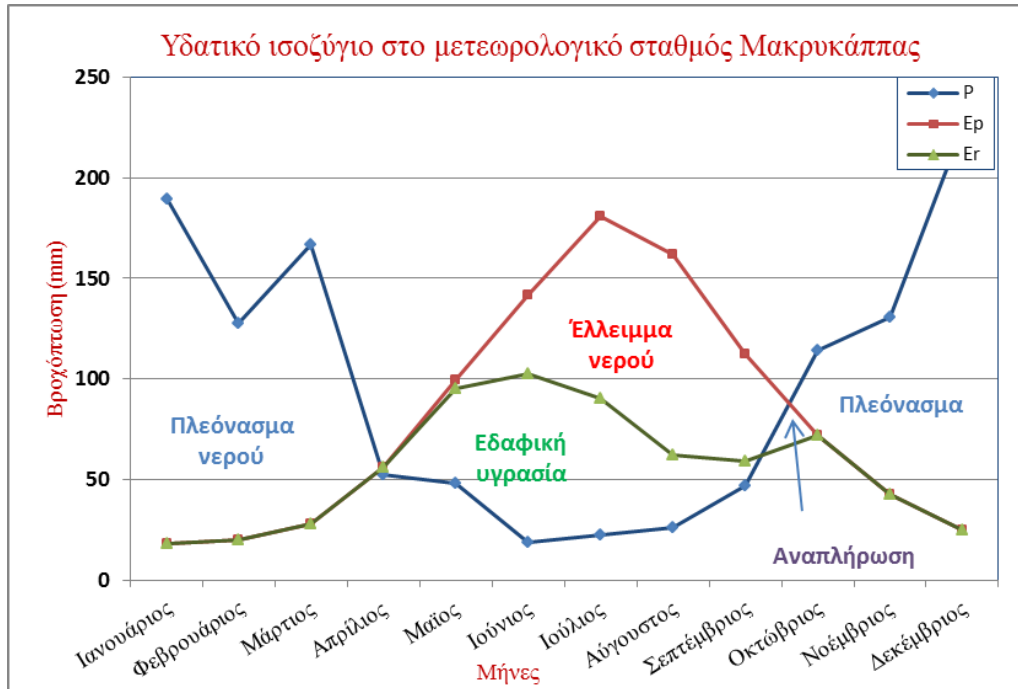
σταθμού της Μακρυκάππας. Η εξατμισοδιαπνοή στο συγκεκριμένο σταθμό υπολογίστηκε στο 57,3%



Σχήμα 3.18 : Ομβροθερμικό διάγραμμα Gausson στο σταθμό της Μακρυκάππας

Σύμφωνα με το διάγραμμα, η ξηρή περίοδος ξεκινάει από τον Μάιο μέχρι τα μέσα του Σεπτεμβρίου, με μια διάρκεια περίπου 4,5 μηνών. Το υψηλότερο ύψος βροχόπτωσης παρατηρείται το Δεκέμβριο, ενώ το χαμηλότερο τον Ιούνιο. Η υψηλότερη θερμοκρασία τον Ιούλιο και η χαμηλότερη τον Ιανουάριο.

Στο παρακάτω σχήμα 3.19, φαίνεται το μέσο υδατικό ισοζύγιο του σταθμού της Μακρυκάππας, από το οποίο προκύπτει ότι: Έλλειμμα νερού υπάρχει από τα μέσα Μαΐου έως τα μέσα του Σεπτεμβρίου, γι' αυτό την περίοδο αυτή είναι αυξημένες οι αρδευτικές ανάγκες στη περιοχή. Η αναπλήρωση της εδαφικής υγρασίας πραγματοποιείται το μήνα Οκτώβριο, ενώ πλεόνασμα νερού εμφανίζεται την περίοδο από τα τέλη Οκτωβρίου έως και τα μέσα Μαρτίου, όπου παρατηρείται το μεγαλύτερο ύψος βροχοπτώσεων.



Σχήμα 3.19 : Κλιματικό ισοζύγιο στο σταθμό της Μακρουκάππας

Πίνακας 3.5 : Υπολογισμός εξατμισοδιαπνοής στην Κεντρική Εύβοια

Υπολογισμός εξατμισοδιαπνοής κατά Thornthwaite					S <sub>0</sub> = 300	α = 1,894	Συν. Πρ. εξατμ. κατά Thornthwaite					57,3%
	I	Φ	M	A	M	I	A	Σ	Ο	N	Δ	Σ/Μ.Ο.
T °C	9,88	10,24	12,20	15,63	19,89	24,59	26,90	26,58	23,36	19,18	14,44	11,05
i	2,80	2,96	3,86	5,62	8,09	11,15	12,78	12,55	10,32	7,66	4,98	3,32
E <sub>d</sub>	17,9	20,2	27,8	56,3	99,6	141,4	180,5	162,0	112,3	72,0	42,8	24,8
n	0,83	0,83	1,03	1,11	1,25	1,26	1,27	1,19	1,04	0,96	0,82	0,8
E <sub>a</sub>	17,9	20,2	27,8	56,3	99,6	141,4	180,5	112,3	72,0	42,8	24,8	<b>957,60</b>
P (mm)	189,52	127,74	166,86	52,56	48,35	18,95	22,19	26,25	46,58	113,99	130,87	224,98
Έλλειμμα	0,0	0,0	0,0	3,7	51,3	122,5	158,3	135,8	65,7	0,0	0,0	0,0
Πλεον.	171,6	107,5	139,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,0	88,1	200,2	
APWL	0,0	0,0	0,0	-3,7	-55,0	-177,4	-335,8	-471,5	-537,2	0,0	0,0	0,0
St	300,0	300,0	300,0	296,3	249,8	166,1	98,0	62,3	50,1	92,0	180,1	300,0
ΔSt	0,0	0,0	0,0	-3,7	-46,5	-83,7	-68,1	-35,7	-12,3	42,0	88,1	119,9
Er	17,9	20,2	27,8	56,3	94,9	102,7	90,3	61,9	58,8	72,0	42,8	24,8
Ελλ. νερού	0,0	0,0	0,0	0,0	4,7	38,7	90,2	100,1	53,5	0,0	0,0	0,0
Ολ. Απορροή	171,6	107,5	139,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	80,3
												<b>498,5</b>

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.5 και τις εκτιμήσεις κατά Thornthwaite, η εξατμισοδιαπνοή υπολογίστηκε στα 670,3 mm και η ολική απορροή της τάξης των 498,5 mm, αρκετά σημαντική ποσότητα των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, τροφοδοτεί τα υπόγεια νερά, τα ποτάμια και τα διάφορα ρέματα. Η συσχέτιση της φυσικής τροφοδοσίας στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας με την ποιότητα των υπόγειων νερών στην περιοχή είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η πλούσια τροφοδοσία, βοηθά στην επαναπλήρωση των υδροφόρων αλλά και τη διασπορά των ρυπαντικών φορτίων. Στις περιόδους ξηρασίας, η εντατική εκμετάλλευση των υπόγειων υδροφόρων,

προκαλεί πτώση της πιεζομετρίας στην περιοχή, με αποτέλεσμα κυρίως στην παράκτια ζώνη να παρατηρούνται φαινόμενα υφαλμύρινσης, λόγω της διείσδυσης του θαλασσινού μετώπου.

### 3.10. Εκτίμηση Υδατικού ισοζυγίου, λεκάνης Ψαχνών

Η περιοχή έρευνας δεν αποτελεί μια υδρολογική λεκάνη, αποτελείται από επιμέρους. Στην παρούσα εργασία γίνεται εκτίμηση του υδατικού ισοζυγίου στη λεκάνη των Ψαχνών έκτασης 191,59 km<sup>2</sup>, καλύπτοντας το νότιο-ανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας. Στη λεκάνη, υπάρχει ο μετεωρολογικός σταθμός της Μακρυκάππας, βάση της οποίας έγινε η εκτίμηση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων στη λεκάνη. Η λεκάνη έχει μέσο ύψος βροχόπτωσης 1168,8 mm και μέση θερμοκρασία 17,5° C. Με βάση τους υπολογισμούς εξατμισοδιαπνοής (παράγραφο 3.9), υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος νερού από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, όπου  $V = 224 \times 10^6 \text{ m}^3$ , ένα ποσοστό της τάξης του 57,3% επιστρέφει στην ατμόσφαιρα μέσω της εξατμισοδιαπνοής. Η συνολική απορροή, επιφανειακή και κατείσδυση, είναι της τάξης του 42,70%. Η κατείσδυση εκτιμήθηκε, βάσει των γεωλογικών σχηματισμών και των εκτάσεων τους, σε 24,50%, των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και αποτελεί την τροφοδοσία των υπόγειων υδροφορέων με εκτιμώμενο όγκο,  $V_i = 54,8 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

Πίνακας 3.6 : Υπολογισμός όγκου νερού μέσω κατείσδυσης στη λεκάνη των Ψαχνών

Γεωλογικοί σχηματισμοί	Έκταση (km <sup>2</sup> )	Κατείσδυση %	V= m <sup>3</sup>
Σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα	0,57	6	39671,4505
Ασβεστόλιθοι	80,52	50	47053030,9
Αλλουβιακές αποθέσεις	39,57	9	4162329,88
Λιμναίες αποθέσεις	15,34	3	537831,952
Σχιστοκερατόλιθοι	1,59	3	55752,136
Νεογενή	10,16	4	474869,414
Κώνιοι κορημάτων	4,25	13	646117,549
Οφιόλιθοι	25,08	4	1172644,52
Σχιστόλιθοι	0,38	2	8944,17187
Φλύσχης	14,14	4	661029,632

Πίνακας 3.7.: Υπολογισμός υδατικού ισοζυγίου στη λεκάνη των Ψαχνών

	P	E	Roi	R	I
mm	1168,80	670,30	498,50	212,41	286,09
%	100%	57,30%	42,70%	18,20%	24,50%
V= m <sup>3</sup>	223932431,3	128423946,5	95508484,78	40696263,2	54812221,59

### 3.11. Πιεζομετρία Κεντρικής Εύβοιας

Σύμφωνα με μετρήσεις που πραγματοποίησε το ΙΓΜΕ (πίνακας 3.8), στα πλαίσια του Γ' ΚΠΣ, σχεδιάστηκε ο πιεζομετρικός χάρτης (σχήμα 3.20) στην περιοχή έρευνας της Κεντρικής Εύβοιας. Παρατηρώντας το χάρτη, στο νότιο τμήμα του, στους κοκκώδεις σχηματισμούς, είναι φανερός ο κίνδυνος διεύδυση της θάλασσας, με την πιεζομετρική καμπύλη του μηδενός να έχει εισχωρήσει οριακά το χέρσο τμήμα. Η πιθανή υφαλμύριση του παράκτιου υδροφόρου, επιβεβαιώνεται στη συνέχεια και από τις υδροχημικές αναλύσεις.

Πίνακας 3.8 Στοιχεία σταθμημετρήσεων στην Κεντρική Εύβοια

Πηγή: ΙΓΜΕ Γ'ΚΠΣ, 2010

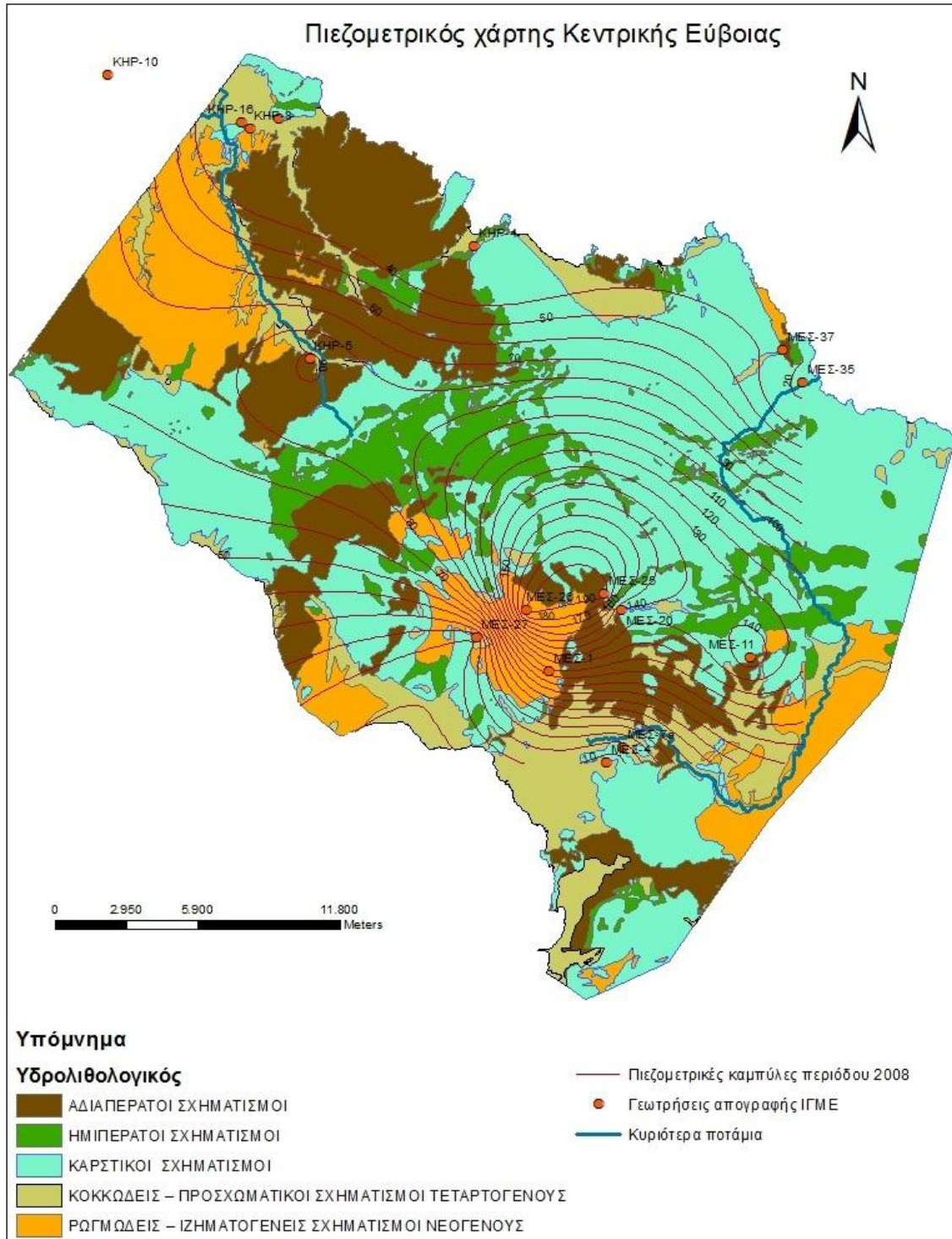
Σημεία υδροληψίας	X	Y	Z	Βάθος στάθμης	Απόλυτο υψόμετρο στάθμης
ΜΕΣ-1	467351,90	4272372,40	143,20	36,53	106,67
ΜΕΣ-4	469745,30	4268568,00	18,80	14,47	4,33
ΜΕΣ-7a	470400,10	4269207,00	38,10	24,63	13,47
ΜΕΣ-11	475665,90	4272917,80	274,60	127,13	147,47
ΜΕΣ-20	470361,00	4274884,10	143,90	7,32	136,58
ΜΕΣ-25	469610,50	4275540,50	199,70	2,82	196,88
ΜΕΣ-26	466455,80	4274865,10	197,80	3,83	193,97
ΜΕΣ-27	464366,00	4273736,70	112,20	102,88	9,32
ΜΕΣ-35	477829,60	4284267,80	31,70	22,88	8,82
ΜΕΣ-37	477021,30	4285612,80	116,90	80,38	36,52
ΚΗΡ-4	464269,40	4289918,60	20,60	14,33	6,27
ΚΗΡ-5	457483,10	4285275,50	94,70	2,08	92,62
ΚΗΡ-6	456196,00	4295167,80	18,40	2,45	15,95
ΚΗΡ-8	455011,00	4294751,60	17,50	7,09	10,41
ΚΗΡ-10	449147,20	4296968,60	113,60	20,34	93,26
ΚΗΡ-16	454660,10	4295034,40	19,20	6,04	13,16

Το βάθος στάθμης του υδροφόρου, στην παράκτια ζώνη είναι γύρω στα 2-8 m. Ειδικότερα τα αβαθή τμήματα του υδροφόρου, εμφανίζονται περισσότερο τρωτά σε οποιοδήποτε ρυπαντικό φορτίο. Το βάθος του υδροφόρου, σχετίζεται και με τις ιδιαίτερες οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν, ανάλογα με την επίδραση που λαμβάνει από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες αλλά και τις εδαφικές.

Η διεύθυνση της υπόγειας ροής των καρστικών είναι Α προς Δ και ΝΔ. Είναι υπό πίεση υδροφόροι. Η μεταβολή της πιεζομετρίας στους ανθρακικούς είναι ελάχιστη. Στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Δίρφους, η κίνηση του νερού πραγματοποιείται από τα κεντρικά προς τα βορειανατολικά της περιοχής έρευνας. Στους ρωγμάδεις στο βόρειο τμήμα, η κίνηση έχει διεύθυνση από τα δυτικά προς τα βόρειο-ανατολικά. Ενώ στον κάμπο των Ψαχνών, είναι εμφανής η κίνηση από το κεντρικό τμήμα προς το νότιο-δυτικό τμήμα της περιοχής. Η γνώση της πιεζομετρίας μας είναι απαραίτητη για να γνωρίζουμε τις πιθανές τροφοδοσίες, ώστε να



ερμηνευθούν σωστά οι χημικές αναλύσεις των υπόγειων νερών, που προκύπτουν λόγω υδραυλικής επικοινωνίας των υδροφόρων.



Σχήμα 3.20: Ενδεικτικός Πιεζομετρικός χάρτης Κεντρικής Εύβοιας, περίοδου 2008

### 3.12. Ποιοτικά χαρακτηριστικά της περιοχής έρευνας

Σύμφωνα με την έρευνα του ΙΓΜΕ (Γ` ΚΠΣ, 2010), πραγματοποιήθηκε καταγραφή των εστιών ρύπανσης σε αυτά τα τρία κύρια υδροφόρα συστήματα της περιοχής. Στο καρστικό σύστημα Μαντουδίου εντοπίστηκαν τρεις κύριες εστίες ρύπανσης από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες. Στο αντίστοιχο σύστημα Δίρφης-Στενής, μια εστία ρύπανσης, ενώ στο κοκκώδες υδροφόρο σύστημα των Ψαχνών, 25 τουλάχιστον διαφορετικές εστίες ρύπανσης, με ποικίλα ρυπαντικά φορτία (σχήμα 3.21).

Σύμφωνα με χημικές αναλύσεις του ΙΓΜΕ (2010), στο καρστικό σύστημα Μαντουδίου, η ποιότητα των νερών χαρακτηρίζεται καλή, με κύρια επικράτηση των ιόντων  $Ca^{2+}$  και  $CO_3^{2-}$ . Στη παράκτια ζώνη τα νερά παρουσιάζονται υφάλμυρα. Σημειακή ρύπανση αναφέρεται από την παρουσία νιτρικών ιόντων, η οποία οφείλεται στις αγροτικές καλλιέργειες, τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως στην ύπαρξη κτηνοτροφικών μονάδων.

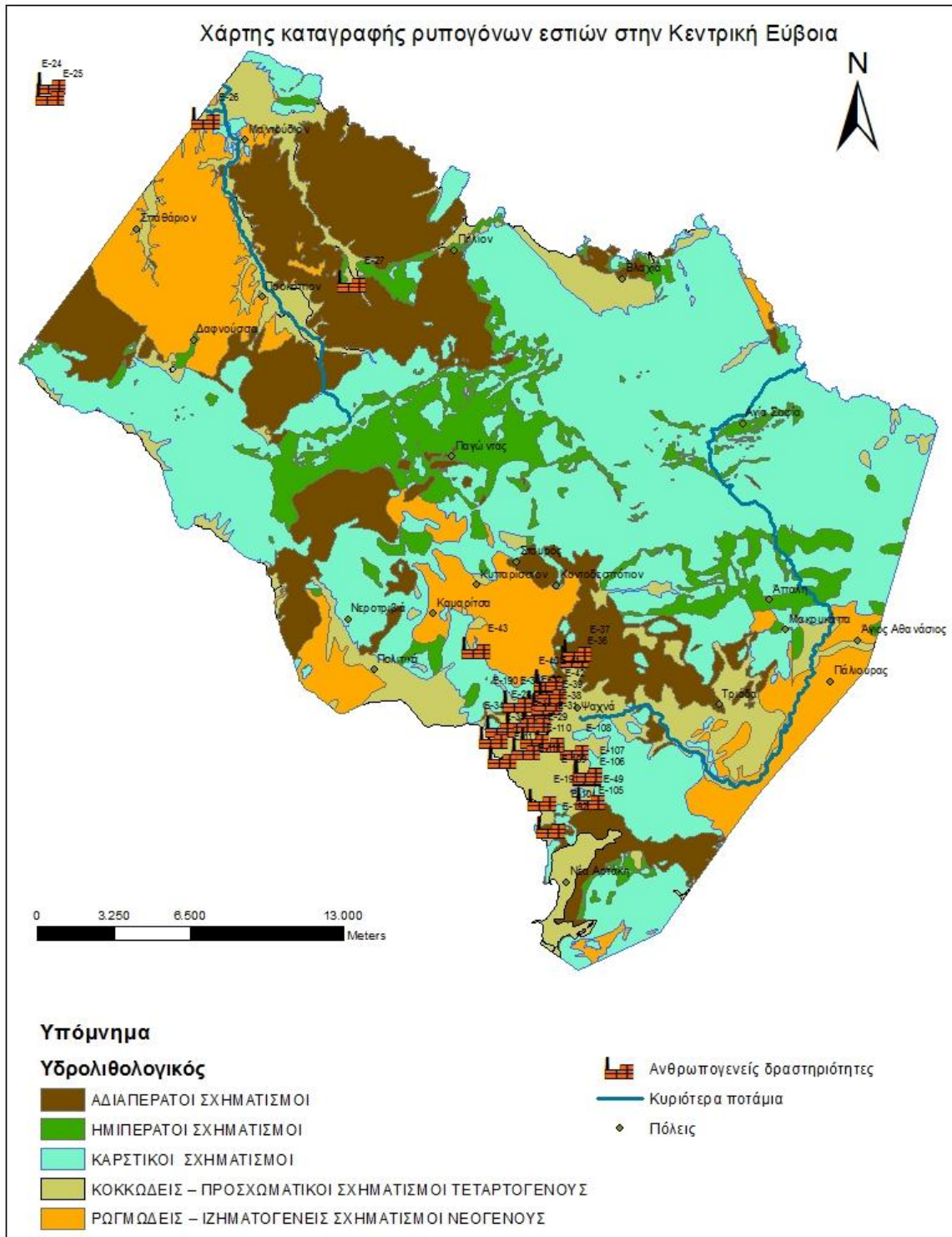
Στην πεδινή έκταση των Ψαχνών αναπτύσσεται έντονη γεωργική δραστηριότητα, ενώ στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν πλήθος κτηνο- πτηνοτροφικών μονάδων και βιομηχανίες. Οι ανάγκες του Δήμου Μεσσαπίας καλύπτονται από πηγές και γεωτρήσεις, που έχουν ανορυχθεί στη λοφώδη περιοχή.

Σύμφωνα πάντα με αναλύσεις του ΙΓΜΕ (2010), στον αλλουβιακό υδροφόρο των Ψαχνών παρουσιάζονται έντονα προβλήματα υποβάθμισης των υπογείων νερών, κυρίως λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των νιτρικών (50-100mg/l) και Cl (>250mg/l). Βασικές αιτίες της ποιοτικής υποβάθμισης του υπόγειου υδροφόρου είναι : α) η ελεύθερη διάθεση αποβλήτων από τις βιομηχανίες και β) οι υπεραντλήσεις για διάφορες χρήσεις. Αντίθετα οι υδροφορίες εντός των Νεογενών διαθέτουν καλά ποιοτικά χαρακτηριστικά και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται για την ύδρευση των οικισμών.

Στην περιοχή έρευνας, πολύ πρόσφατα αναδύθηκε το πρόβλημα με το εξασθενές χρώμιο, που αντιμετωπίζει η λεκάνη των Ψαχνών. Πρώτη φορά, μετρήθηκε η τιμή του εξασθενούς από τη Μεγρεμή το 2009, στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής. Σύμφωνα με την έρευνα αυτή, οι τιμές συγκέντρωση του ολικού χρωμίου που υπερέβαιναν την παραμετρική τιμή των 50  $\mu\text{g/l}$ , της οδηγίας 98/83/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, εντοπίστηκαν σε 17 δείγματα υπόγειων νερών.

Σύμφωνα με την έρευνα των Vasilatos et.al. (2010), ανάλογα αποτελέσματα έδωσαν οι δικές τους μετρήσεις, σε διάφορα δείγματα, με το εξασθενές να βρίσκεται πάνω από τα επιτρεπτά όρια, αποδίδοντας σημαντικό τμήμα της παρουσίας του, στην ύπαρξη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων και στην εκτεταμένη εμφάνιση σιδηρονικελιούχων λατεριτών στην περιοχή. Αναλυτικά σχολιάζονται όλες οι μετρήσεις που έχουν γίνει στην περιοχή από ερευνητές, ή το Δήμο

Μεσσαπίας για το εξασθενές χρώμιο, σε σχέση με τα αντίστοιχα της παρούσας έρευνας, στο κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>.



Σχήμα 3.21: Χάρτης καταγραφής ρυπογόνων εστιών στην Κεντρική Εύβοια

Πίνακας 3.9: Καταγραφή ρυπογόνων εστιών στην περιοχή έρευνας, Κεντρική Εύβοια (Πηγή: ΙΓΜΕ Γ'ΚΠΣ, 2010)

Κωδικός	Είδος ρυπογόνου εστίας	X	Y	Z	Κύρια Δραστηριότητα	Χρόνος Λειτουργίας	Διάθεση αποβλήτων	Μορφή ρύπων	Περιοχή
E-23	Ελαιουργείο	448837	4301002	177	Ελαιοτριβείο	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Κηρέων
E-24	Ελαιουργείο	446506	4296458	155	Ελαιοτριβείο	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Κηρέων
E-25	Ελαιουργείο	446471	4295998	176	Ελαιοτριβείο	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Κηρέων
E-26	Πτηνοτροφείο	453088	4295004	18	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Κηρέων
E-27	Χοιροστάσιο	459294	4288052	82	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Κηρέων
E-28	Βιοτεχνία επεξεργασίας νωπών φρούτων	467177	4269666	17	Συσκευστήριο	>5 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-29	Δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων	467103	4269347	11	Πλυντήριο-Λιπαντήριο	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-30	Πτηνοτροφείο	467310	4270205	29	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-31	Βουστάσιο-Ποιμνιοστάσιο	467509	4270105	24	Εμπορεία κρέατος		Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-32	Χοιροστάσιο	467649	4270262	33	Εμπορεία κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-33	Βιοτεχνία επεξεργασίας νωπών φρούτων	466417	4269343	11	Κονσερβοποιία	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-34	Πτηνοτροφείο	465580	4269160	16	Εμπορεία κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-35	Βιοτεχνία επεξεργασίας νωπών φρούτων	465301	4268690	7	Συσκευστήριο	>15 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-36	Χοιροστάσιο	468764	4272121	62	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-37	Βουστάσιο-Ποιμνιοστάσιο	468870	4272386	66	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Υδρόρεμμα	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-38	Χοιροστάσιο	467684	4270677	41	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Υδρόρεμμα	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-39	Χοιροστάσιο	467697	4270888	51	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Υδρόρεμμα	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-40	Χοιροστάσιο	467650	4271070	62	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Υδρόρεμμα	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-41	Πτηνοτροφείο	467625	4271084	59	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-42	Χοιροστάσιο	467814	4270562	34	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-43	Χοιροστάσιο	464565	4272469	162	Εμπορεία κρέατος	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-49	Πτηνοτροφία	469442	4266046	18	Εμπορεία κρέατος	>20 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων
E-104	Πτηνοτροφείο	469258	4267103	14	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-105	Πτηνοτροφείο	469281	4267147	16	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-106	Πτηνοτροφείο	469329	4267242	17	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-107	Χοιροστάσιο	469332	4267246	17	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-108	Βουστάσιο-Ποιμνιοστάσιο	468750	4268211	9	Παραγωγή κρέατος	>20 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-109	Ελαιουργείο	467693	4268507	12	Ελαιόλαδο	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-110	Πτηνοτροφείο	467044	4268650	12	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-111	Πτηνοτροφείο	466702	4268183	7	Παραγωγή κρέατος	>15 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-112	Ιχθυοκαλλιέργεια	465677	4267845	2	Παραγωγή Ψαριών	>10 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-190	Βουστάσιο-Ποιμνιοστάσιο	466308	4270202	36	Παραγωγή Ψαριών	>20 έτη	Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-191	Πλυντήριο οχημάτων	467380	4266025	8	Υγρά -παράγωγα		Έδαφος	Σημειακή	Μεσσαπίων
E-192	Πτηνοτροφείο	467766	4264878	19	Παραγωγή κρέατος	>20 έτη	Έδαφος	Διάχυτη	Μεσσαπίων



### 3.13.Γενικές παρατηρήσεις

Η συνολική γνώση της περιοχής, προκειμένου να γίνει η σωστή προσέγγιση του ποιοτικού καθεστώτος των υπογείων νερών μιας περιοχής είναι απαραίτητη. Απαραίτητα δεδομένα για τη διερεύνηση της προέλευσης του χρωμίου στα υπόγεια νερά, είναι η σωστή γνώση του ιδιαίτερου γεωλογικού περιβάλλοντος, αλλά και των ιδιαίτερων συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή.

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε μια συνοπτική αλλά ουσιώδης περιγραφή των ιδιαίτερων αυτών συνθηκών όσον αφορά :

- ✓ Τη Γεωλογία της περιοχής
- ✓ Την τεκτονική, που εξηγεί την υδροφορία σε μη υδροπερατούς σχηματισμούς
- ✓ Τη Γεωμορφολογία,
- ✓ Την Υδρογεωλογία και τα διάφορα υδροφόρα συστήματα που αναπτύσσονται με τα χαρακτηριστικά τους
- ✓ Την πιεζομετρία και τις πιθανές τροφοδοσίες
- ✓ Το υδρολογικό καθεστώς της περιοχής, που αποτελεί τη φυσική τροφοδοσία των υπογείων νερών και έχει μεγάλη σημασία για την παρουσία των ρυπαντικών φορτίων.
- ✓ Τα κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής
- ✓ Το ποιοτικό καθεστώς των υπόγειων νερών,
- ✓ Των χρήσεων γης και των ρυπογόνων εστιών που υπάρχουν στην περιοχή

Όλα τα παραπάνω, είναι απαραίτητες γνώσεις, που θα συνδυαστούν με την ορυκτολογία-πετρολογία της περιοχής, που ακολουθεί στο κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>, όπως προκύπτει από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, στα εδαφικά και πετρολογικά δείγματα, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Ωστε, να μπορέσει να συσχετιστεί πλήρως το ιδιαίτερο γεωλογικό-υδροχημικό περιβάλλον της περιοχής έρευνας. Η ιδιαιτερότητα των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής, με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση, αποτελεί το πρώτο έναυσμα για τη διερεύνηση της γηγενούς προέλευσης του χρωμίου στην Κεντρική Εύβοια.

#### 4.1. Γενικά Ορυκτολογικά-Ορυκτοχημικά και Γεωχημικά στοιχεία της περιοχής έρευνας

Στο πλαίσιο της μελέτης της φυσικής προέλευσης του χρωμίου, κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστούν γεωχημικά και ορυκτολογικά μητρικά (υγιή) πετρώματα με αυξημένη περιεκτικότητα σε χρώμιο και οι αντίστοιχοι εδαφικοί σχηματισμοί. Πετρώματα πλούσια σε χρώμιο είναι τα υπερβασικά μέλη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, όπως επίσης και λατεριτικά πετρώματα που προκύπτουν από τη λατεριτίωση των υπερβασικών πετρωμάτων. Στην περιοχή μελέτης, απαντώνται και οι δύο προαναφερθέντες τύποι πετρωμάτων.

Οι θέσεις δειγματοληψίας αποτυπώνονται στο χάρτη του Σχήματος 4.1.

##### Τα υπερβασικά πετρώματα

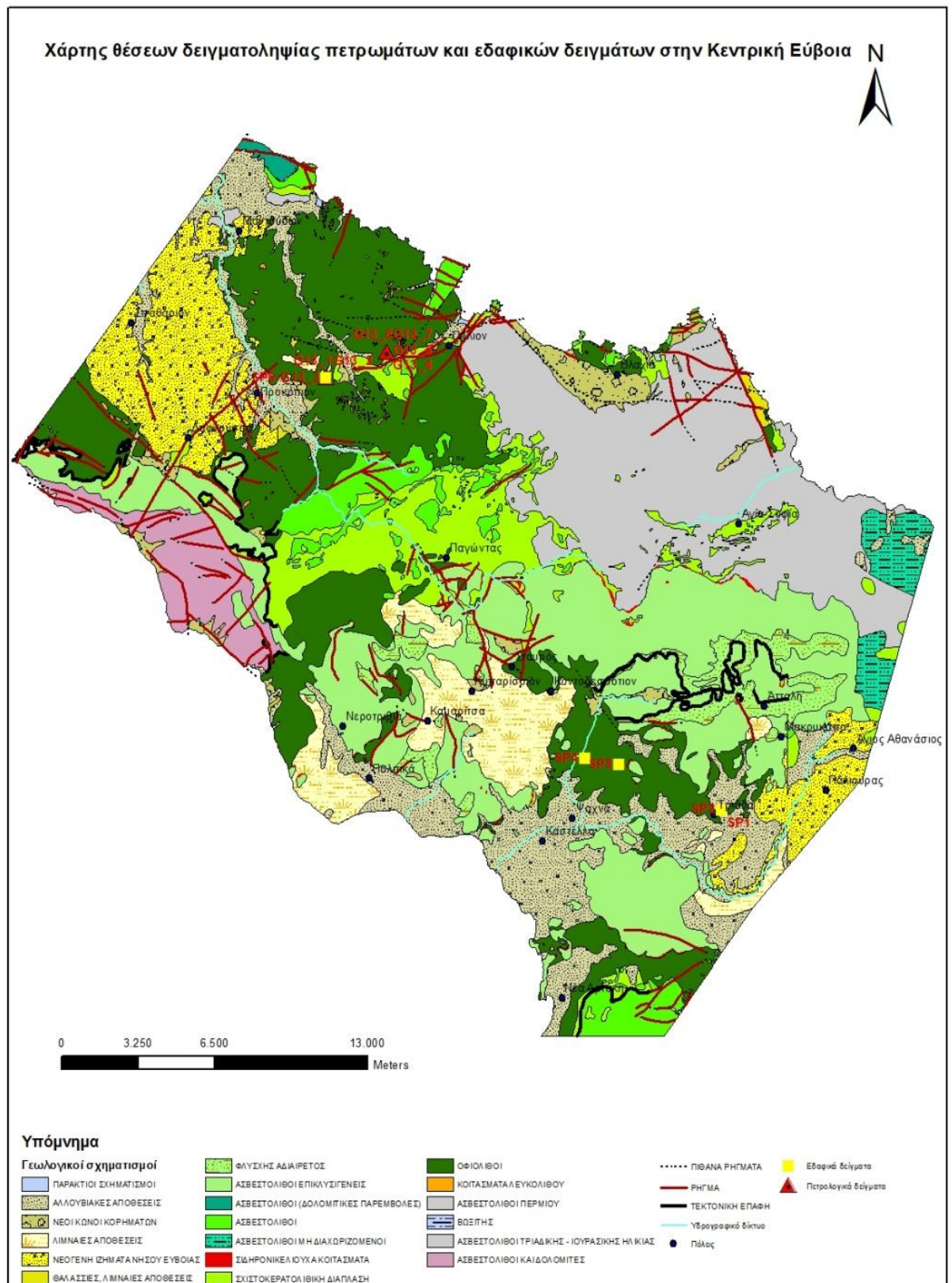
Υπερβασικά χαρακτηρίζονται τα μαγματικά πετρώματα, στα οποία το ποσοστό του SiO<sub>2</sub> είναι μικρότερο από 45% (Πίνακας 4.1). Αποτελούν τα κατώτερα μέλη των οφιολιθικών συμπλεγμάτων.

Πίνακας 4.1: Ταξινόμηση μαγματικών πετρωμάτων βάσει της χημικής σύστασής τους

SiO <sub>2</sub>	>63%	63-52%	52-45%	<45%
Κατηγορία πετρώματος	Όξινα	Ενδιάμεσα	Βασικά	Υπερβασικά

Κύρια ορυκτά των υπερβασικών πετρωμάτων είναι ο ολιβίνης, ο πυρόξενος, η κεροστίλβη και άλλα μαφικά ορυκτά όπως ο βιοτίτης, ο γρανάτης, ο σπινέλλιος. Πετρώματα τα οποία αποτελούνται, κυρίως, από ολιβίνη, πυρόξενο και κεροστίλβη ονομάζονται περιδοτίτες και είναι ολομελανοκρατικά. Όταν ο ολιβίνης συμμετέχει σε ποσοστό >90% ο περιδοτίτης ονομάζεται δουνίτης. Όταν τα κύρια ορυκτά του περιδοτίτη είναι ο ολιβίνης και ο ορθοπυρόξενος, τότε ονομάζεται χαρτζβουργίτης και όταν τα κύρια ορυκτά είναι ο ολιβίνης και ο κλινοπυρόξενος ονομάζεται βερλίτης. Περιδοτίτες, πλούσιοι σε ολιβίνη, με ορθοπυρόξενο και κλινοπυρόξενο ονομάζονται λερζόλιθοι (Σχήμα 4.2). Κατά την εξαλλοίωση των περιδοτιτών σχηματίζεται σερπεντίνης εις βάρος των πρωτογενών ορυκτών (ολιβίνη, πυροξένου). Με πρόοδο της εξαλλοίωσης (σερπεντινίωση) σχηματίζονται οι σερπεντινωμένοι περιδοτίτες και τελικά οι σερπεντινίτες.





Σχήμα 4.1: Χάρτης θέσεων δειγματοληψίας



ορυκτά (Ni/ούχους χλωρίτες, τάλκες, μοντμοριλλονίτες, σερπεντίνες, που αποδίδονται με τον εμπειρικό όρο γαρνιερίτης).

Οι λατερίτες είναι δυνατόν, να αποσαθρωθούν και τα προϊόντα αποσάθρωσης να μεταφερθούν στη θάλασσα, όπου αποτίθενται και δίνουν τα αλλόχθονα (δευτερογενή) λατεριτικά κοιτάσματα. Τέτοιοι είναι και οι δευτερογενείς Fe, Ni/ούχοι λατερίτες, οι οποίοι έχουν αποτεθεί πάνω από καρστικοποιημένους ασβεστολίθους ή πάνω από σερπεντινίτες.

Στα δευτερογενή κοιτάσματα Fe, Ni/ούχων λατεριτών (Εύβοια), ο ιστός διακρίνεται σε ``πισσολιθικού`` και σε ``συμπαγούς`` τύπου. Οι ``πισσολιθικού`` τύπου Fe, Ni/ούχοι λατερίτες περιέχουν πισσόλιθους (κλαστικοί κόκκοι πλούσιοι σε αιματίτη) και θεμελιώδη μάζα, πλούσια σε φυλλοπυριτικά ορυκτά, στα οποία ενδομείται το Ni (Ορφανουδάκη, 2004).

#### 4.2.Εργαστηριακή μελέτη

Τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση με φθορισμετρία ακτίνων-X (XRF) και μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), οπτική μικροσκοπία διερχομένου και ανακλωμένου φωτός, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση (SEM/EDS).

##### Αναλυτικές συνθήκες

Για την περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D-8 Focus, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK $\alpha$ , ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 Kv και ταχύτητα γωνιόμετρου 1<sup>0</sup>/min. Η εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X έγινε σε κονιοποιημένα δείγματα. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων, έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τους.

Λεπτές τομές επιλεγμένων δειγμάτων πετρωμάτων και εδαφών μελετήθηκαν σε οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός, τύπου Zeiss Axioskop 40, με προσαρτημένη έγχρωμη video-camera τύπου Progress C10 και το ειδικό λογισμικό Progress Capture Pro 2.1, για τη μικροφωτογράφιση των δειγμάτων και την επεξεργασία των φωτογραφιών.

Για το χημισμό των ορυκτολογικών φάσεων, παρασκευάστηκαν επιμεταλλωμένες λεπτές στιλπνές τομές, οι οποίες μελετήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JEOL6380LV με σύστημα μικροανάλυσης.

Για τη χημική ανάλυση των δειγμάτων με φθορισμετρία ακτίνων X, χρησιμοποιήθηκε ο στοιχειακός αναλυτής, EDPXRF XEPOS, του οίκου Spectro A.I. GmbH.

### Αποτελέσματα

Από τη χημική, πετρολογική, ορυκτολογική και ορυκτοχημική ανάλυση των δειγμάτων, προκύπτει ότι τα **υπερβασικά πετρώματα** της περιοχής μελέτης είναι **σερπεντινίτες** και μερικώς **σερπεντινωμένοι περιδοτίτες** στους οποίους διατηρούνται, σε μεγάλο βαθμό, τα αρχικά ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά. Διακρίνονται κυρίως δύο τύποι περιδοτιτών, **χαρτζβουργίτης** (G13\_4, G13\_5, G13\_6, G13\_7) και **δουνίτης** (Δείγματα G13\_1, G13\_2). Λερζόλιθοι απαντώνται σε μικρότερο ποσοστό (βλπ. και Γκάρτζος et al. 1994). Στους **δουνίτες**, κύριο ορυκτό είναι ο **ολιβίνης** (Fo90). Σε μικρό ποσοστό (<5%) εμφανίζεται και ορθοπυρόξενος (ενστατίτης). Στους **χαρτζβουργίτες**, τα κύρια ορυκτά είναι **ολιβίνης** και **ορθοπυρόξενος** (ενστατίτης MgO=34.60-35.75 και FeO=4.80-5.90, κ.β. %), σε ποσοστά 80-90% και 10-15%, αντίστοιχα. Κλινοπυρόξενος (έως 1.5% κ.ο.) αναπτύσσεται, κυρίως, στο σχισμό του ενστατίτη, σχηματίζοντας παράλληλες ταινίες (lamellae) και, σπανιότερα, βρίσκεται υπό τη μορφή μικρών μεμονωμένων κρυστάλλων. Σπινέλιος πλούσιος σε Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (37 έως 55% κ.β. παρούσα εργασία και Γκάρτζος et.al.,1994) σχηματίζει συνήθως ιδιόμορφους κρυστάλλους. Το εύρος της διακύμανσης του ολικού σιδήρου των χρωμιτών της Εύβοιας κυμαίνεται από 14 έως 20% κ.β. για το μεγαλύτερο μέρος των αναλύσεων. Αυτές οι τιμές είναι χαρακτηριστικές των χρωμιτών που συνδέονται με περιδοτίτες αλπικού τύπου. Στο διάγραμμα Cr/ Cr+Al vs Mg/Mg+Fe<sup>+2</sup> οι χρωμίτες της Εύβοιας προβάλλονται στην περιοχή προβολής των Al-πλούσιων χρωμιτών (Γκάρτζος et.al.,1994).

Τρεμολιτική αμφίβολος σχηματίζεται, κατά θέσεις εις βάρος του πυρόξενου (εικόνα 4.3). Ο σερπεντινής αντικαθιστά ολιβίνη και πυρόξενο στους χαρτζβουργίτες και ολιβίνη στους δουνίτες (εικόνα 4.2-4.3).

Ο ιστός των πετρωμάτων είναι, κυρίως, ισοκοκκώδης με μέσο μέγεθος κόκκων ~4mm (εικόνα 4.2). Κατά θέσεις, εμφανίζουν έντονη παραμόρφωση (σχιστοποίηση) με ανάπτυξη πορφυροκλαστικού ιστού με έντονα επιμηκυσμένους πορφυροκλάστες ορθοπυρόξενου και ολιβίνη (Εικόνα 4.3). Ο ολιβίνης παρουσιάζει χαρακτηριστική κυματοειδή κατάσβεση λόγω παραμόρφωσης. Κατά θέσεις σχηματίζεται τάλκης και χλωρίτης. Ανθρακικά ορυκτά αναπτύσσονται κατά μήκος φλεβών στο πέτρωμα.

Από την παρούσα εργασία σε συνδυασμό και με τις αντίστοιχες ορυκτοχημικές αναλύσεις των Gartzos (1986), Γκάρτζος et.al. (1994), Μεγρεμή (2010), το κ.β.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις ορυκτές φάσεις των υπερβασικών πετρωμάτων, κυμαίνεται εντός των παρακάτω τιμών:

- σπινέλιοι (30-55%)
- ορθοπυρόξενος (0.20-0.50%)
- κλινοπυρόξενος (0.30-0.97%)
- αμφίβολος (0.20-0.70%)

- χρυσοτιλικός σερπεντίνης (0.20-0.60%, με ελάττωση του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  από τον πυρήνα προς την περιφέρεια του κρυστάλλου)
- τάλκης (0.00 σπάνια έως 0.30-0.40 %)
- χλωρίτης (1.10-2.40%)

Στα **σιδηρονικελιούχα** πετρώματα της περιοχής, κύριο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης, ο οποίος παρουσιάζει ανομοιογένεια στη σύσταση του, με διακύμανση του λόγου  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$  από 0,40 έως 0,79. Με εξαίρεση το χρωμίτη, σημαντικότερος φορέας του χρωμίου θεωρείται ο πηλολιθικός γκαιτίτης του μεταλλεύματος, με μέση περιεκτικότητα σε  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,89 %, ενώ μικρό ποσοστό  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,7%) φιλοξενείται στο Ni-ούχο χλωρίτη (Μεγρεμή, 2010).

### Εδαφικά δείγματα

Από την ορυκτολογική εξέταση των εδαφικών δειγμάτων (συνδυασμός περιθλασιμετρίας ακτίνων X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης) ταυτοποιήθηκαν οι εξής ορυκτές φάσεις: σερπεντίνης, Ni-ούχος χλωρίτης, μαγνητίτης, αιματίτης, γκαιτίτης, χαλαζίας, πυροξένος, ασβεστίτης, μαγνησίτης, δολομίτης, χρωμίτης και κατά περίπτωση ορισμένα αργιλικά ορυκτά. Από τα προαναφερθέντα, κύριο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης με  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μεταξύ 22 και 62 % κ.β (βλ. και Μεγρεμή 2010).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ανιχνεύεται επίσης στον γκαιτίτη μεταξύ 0,7 και 3% κ.β. καθώς και στον Ni-ούχο χλωρίτη, από 0,3 έως 1,3% κ.β. και θεωρείται ότι προέρχεται κυρίως από την αποσάθρωση των πυροξένων κατά τη λατεριτίωση. Ωστόσο δεν αποκλείεται η προέλευση μέρους του χρωμίου από την εξαλλοίωση κόκκων χρωμίτη (Augustidis et al. 1980), αν και γενικά θεωρείται ορυκτό ιδιαίτερα ανθεκτικό στην αποσάθρωση. Σε αντίθεση με τον σερπεντίνη των υπερβασικών πετρωμάτων, στον σερπεντίνη των εδαφικών δειγμάτων, δεν ανιχνεύτηκε χρώμιο. Από την ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων δεν ταυτοποιήθηκαν οξείδια του μαγγανίου.

Στις εικόνες 4.2-4.3-4.4, δίνονται αντιπροσωπευτικές φωτομικρογραφίες, οπτικού πολωτικού μικροσκοπίου διερχομένου και ανακλωμένου φωτός, από τα εξετασθέντα δείγματα.

Στις εικόνες 4.5.-4.11, αντιπροσωπευτικά διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), υπερβασικών πετρωμάτων και εδαφικών δειγμάτων, στα οποία σημειώνονται τα ορυκτά που ταυτοποιήθηκαν. Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί, ότι ορισμένα ορυκτά δεν ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων-X, αλλά η παρουσία τους στα δείγματα επιβεβαιώθηκε από τη μελέτη των δειγμάτων με οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση. Αυτό οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητα (<5% κ.ο.) των δειγμάτων στα ορυκτά αυτά.



- Ο **ολιβίνης** (φορστερίτης) προσδιορίστηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις hkl: (021) στα  $d \sim 3.88 \text{ \AA}$ , (131) στα  $d \sim 3.51 \text{ \AA}$  κ.λ.π.
- Ο **πυρόξενος** (ενστατίτης), ταυτοποιήθηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις hkl: (221) στα  $d \sim 3.18 \text{ \AA}$ , (610) στα  $d \sim 2.87 \text{ \AA}$  κ.λ.π..
- Ο **σερπεντίνης** προσδιορίστηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις hkl: (001) στα  $d \sim 7.25 \text{ \AA}$ , (102) στα  $d \sim 3.63 \text{ \AA}$ , (205) στα  $d \sim 2.52 \text{ \AA}$  κ.λ.π.
- Ο **χαλαζίας** από την κύρια ανάκλασή του hkl: (101) στα  $d \sim 3.34 \text{ \AA}$ .
- Για τον προσδιορισμό του **ασβεστίτη**, χρησιμοποιήθηκαν οι ανακλάσεις hkl: (104) στα  $d \sim 3.03 \text{ \AA}$ , (113) στα  $d \sim 2.28 \text{ \AA}$ , (202) στα  $d \sim 2.09 \text{ \AA}$ , (102) στα  $d \sim 3.84 \text{ \AA}$  κ.λ.π.
- Ο **χρωμίτης** προσδιορίστηκε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις hkl: (113) στα  $d \sim 2.51 \text{ \AA}$ , (044) στα  $d \sim 1.46 \text{ \AA}$ , (111) στα  $d \sim 4.82 \text{ \AA}$  κ.λ.π.
- Ο **δολομίτης** ταυτοποιήθηκε με βάση την χαρακτηριστική του ανάκλαση hkl: (104) στα  $d \sim 2.88 \text{ \AA}$ .
- Ο **αιματίτης** ταυτοποιήθηκε με βάση τις ανακλάσεις hkl: (104) στα  $d \sim 2.69 \text{ \AA}$ , (110) στα  $d \sim 2.51 \text{ \AA}$ , (116) στα  $d \sim 1.69 \text{ \AA}$  κ.λ.π.
- Για τον προσδιορισμό του **τάλκη**, χρησιμοποιήθηκαν οι ανακλάσεις hkl: (002) στα  $d \sim 9.3 \text{ \AA}$ , (006) στα  $d \sim 3.12 \text{ \AA}$ , (004) στα  $d \sim 4.6 \text{ \AA}$  κ.λ.π.

Οι χημικές αναλύσεις των εξετασθέντων δειγμάτων δίνονται στο παράρτημα.

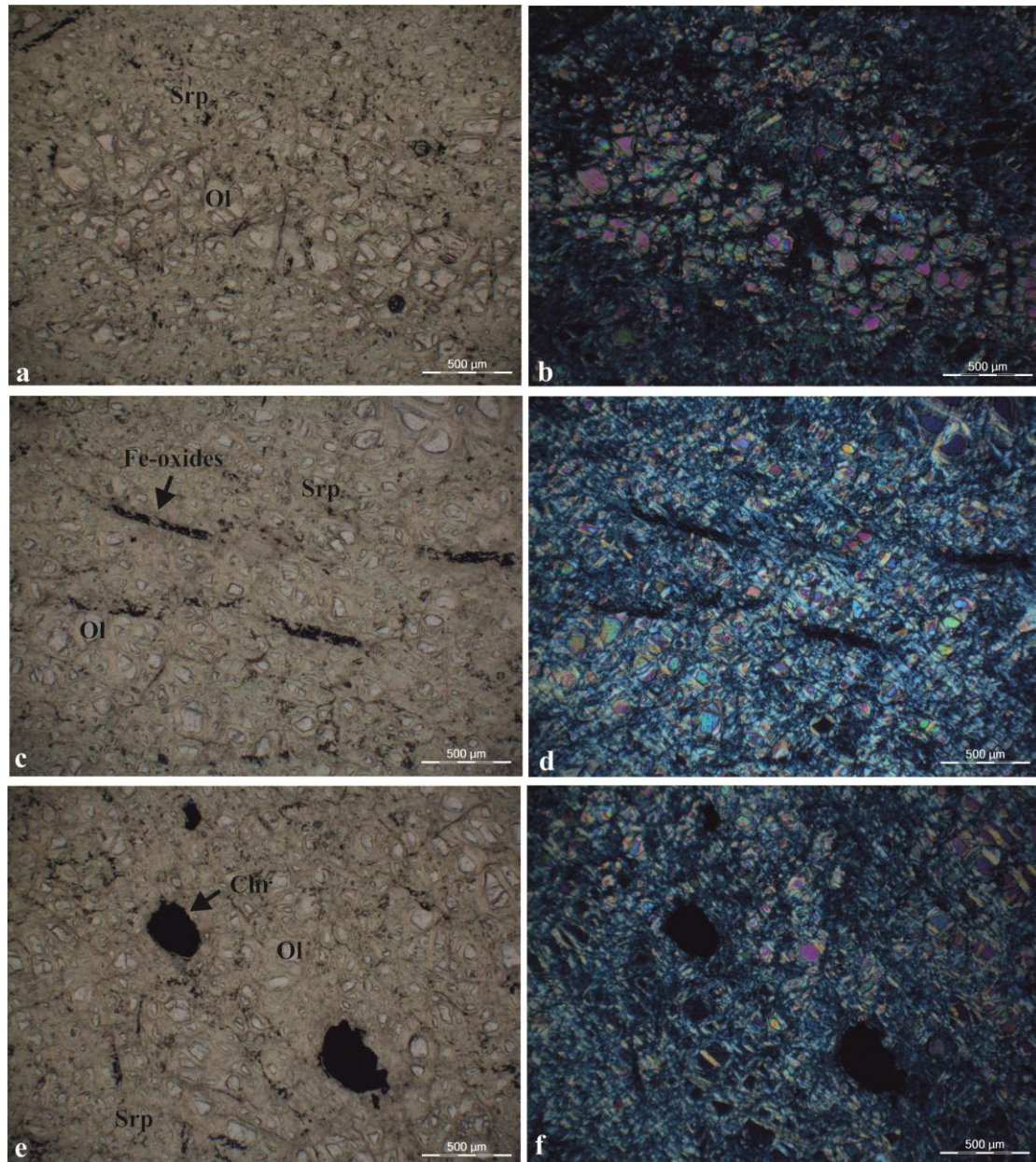
Από τις χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων X (XRF) και τη συγκριτική μελέτη πετρωμάτων – εδαφών προκύπτει, ότι τα εδάφη παρουσιάζουν μείωση περιεκτικότητας σε FeO και MnO, μικρή μείωση στο ποσοστό Na<sub>2</sub>O και K<sub>2</sub>O, αύξηση στο ποσοστό του MgO, ενώ το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει ελαφριά μείωση (σχήμα 4.3), σε σχέση με τα υγιή πετρώματα.





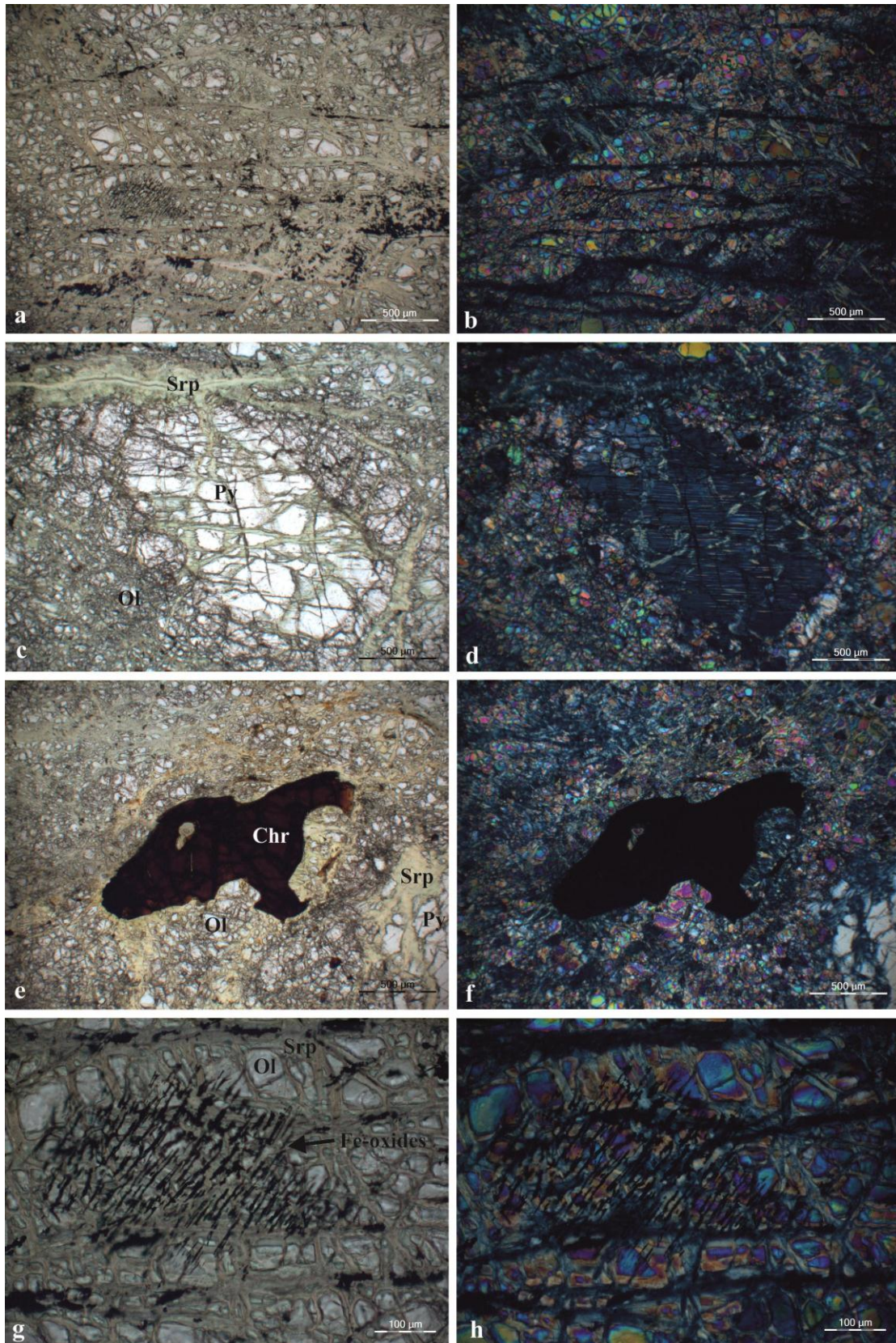
Εικόνα 4.1: Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες υπαίθρου, από τις θέσεις δειγματοληψίας, των πετρωμάτων και των εδαφικών (a,b,c,d,f θέσεις πετρωμάτων, e θέση εδαφικού δείγματος, στις αποθέσεις του μεταλλείου).



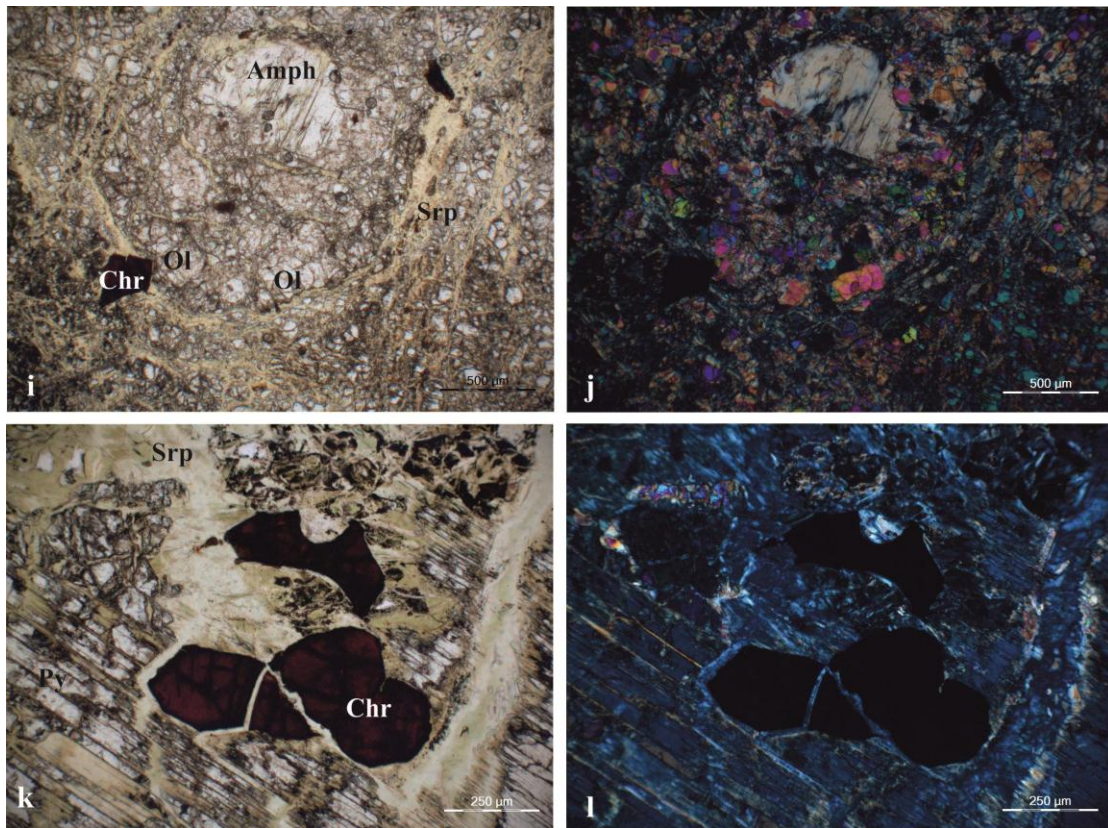


Εικόνα 4.2.: Αντιπροσωπευτικές φωτομικρογραφίες από οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός σερπεντινωμένων δουνιτών (a,b δείγμα G13\_1, c,d,e,f δείγμα G13\_2). Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνη σε κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξειδία σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη (a,c,e παράλληλα πολωροειδή, b,d,f κάθετα πολωροειδή).

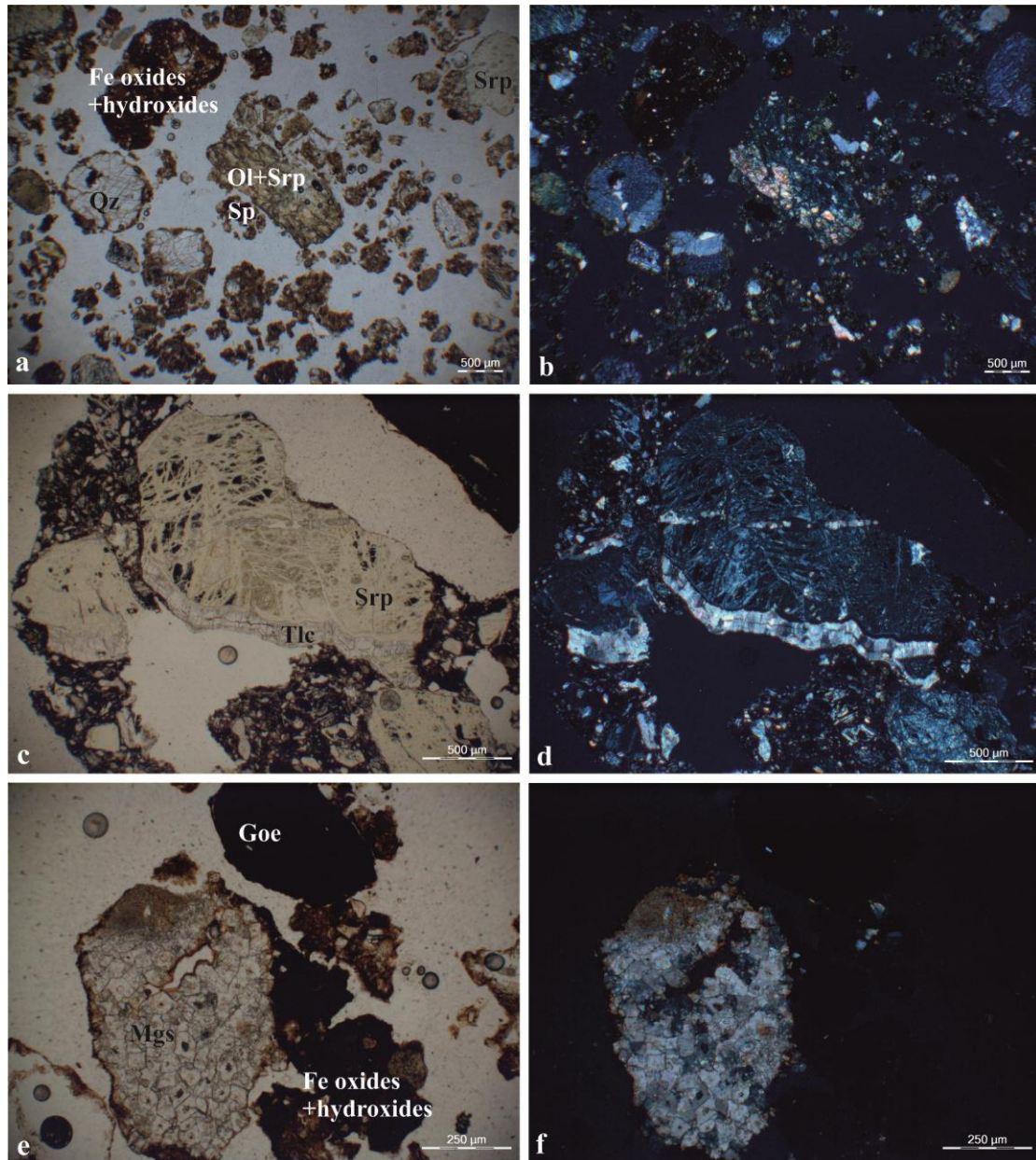






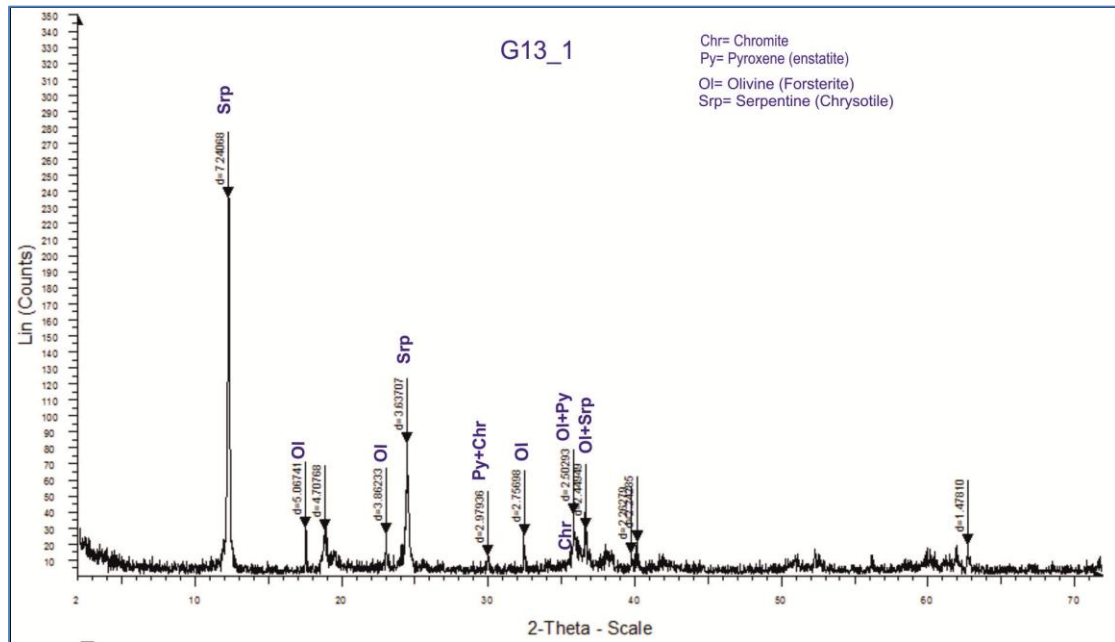


Εικόνα 4.3: Αντιπροσωπευτικές φωτομικρογραφίες από οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός σερπεντινωμένων χαρτζβουργιτών (δείγματα G13\_4, G13\_5, G13\_6, G13\_7). Διακρίνονται υπολειμματικοί κρύσταλλοι ολιβίνη και ορθοπυροξένου σε κύρια μάζα από σερπεντίνη, οξείδια σιδήρου και κόκκοι χρωμίτη. Επίσης, όπως φαίνεται στις c και d κλινοπυρόξενος αναπτύσσεται στο σχισμό του ορθοπυρόξενου. Κατά θέσεις σχηματίζεται τρεμολιτική αμφίβολος (Amph) (a,c,e,g,i,k παράλληλα πολαροειδή, b,d,f,h,j,l κάθετα πολαροειδή).

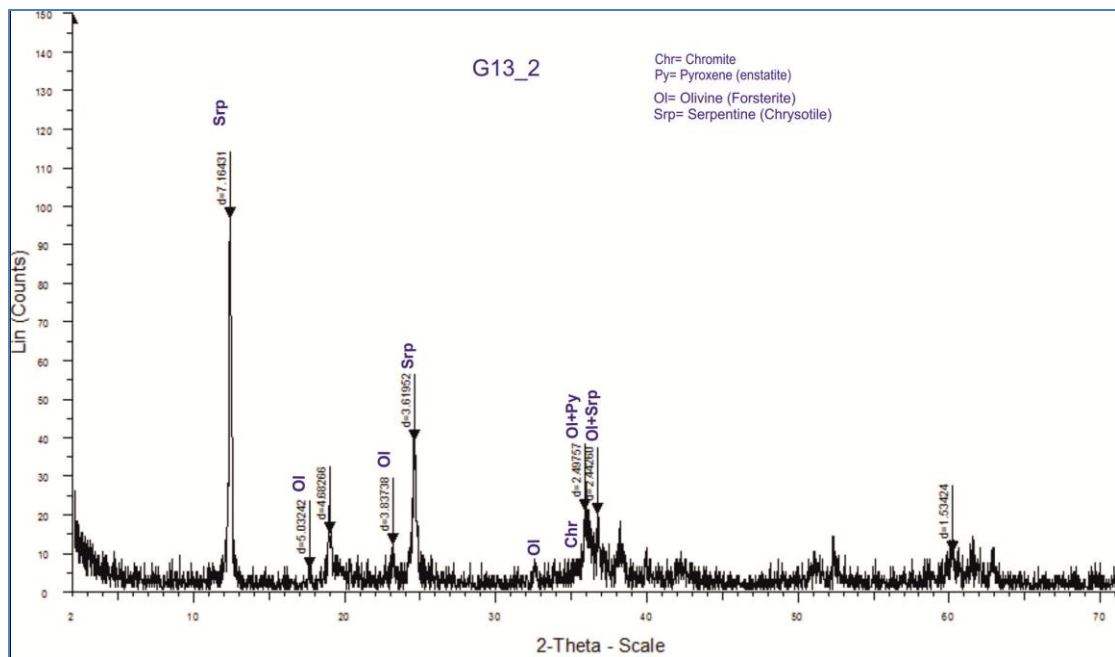


Εικόνα 4.4: Αντιπροσωπευτικές φωτομικρογραφίες από οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός εδαφικών δειγμάτων. Διακρίνονται υπολειμματικοί κόκκοι των μητρικών πετρωμάτων (a,c,e, παράλληλα πολαιοειδή, b,d,f, κάθετα πολαιοειδή).



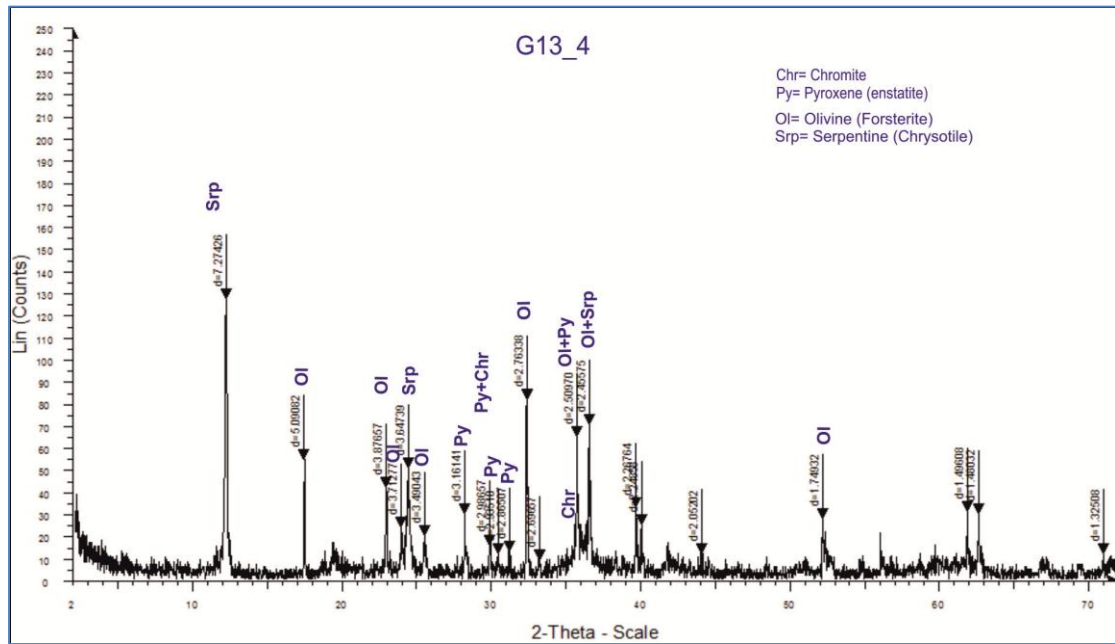


Εικόνα 4.5: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) του δείγματος G13\_1 (σερπεντινωμένος δουνίτης)

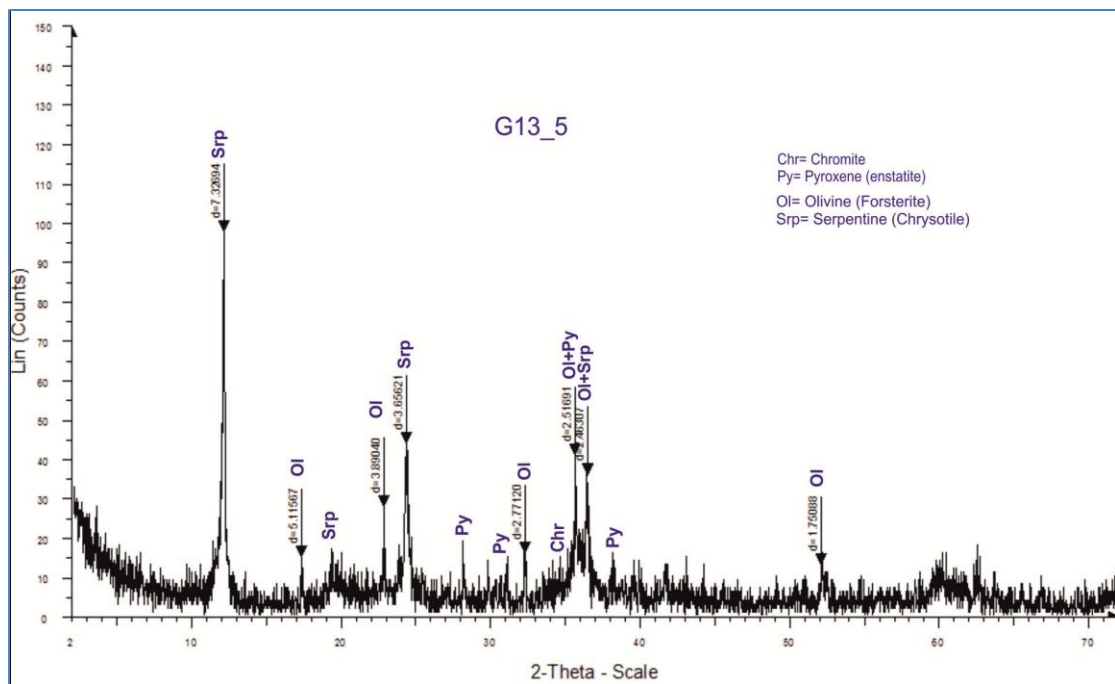


Εικόνα 4.6: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) του δείγματος G13\_2 (σερπεντινωμένος δουνίτης)

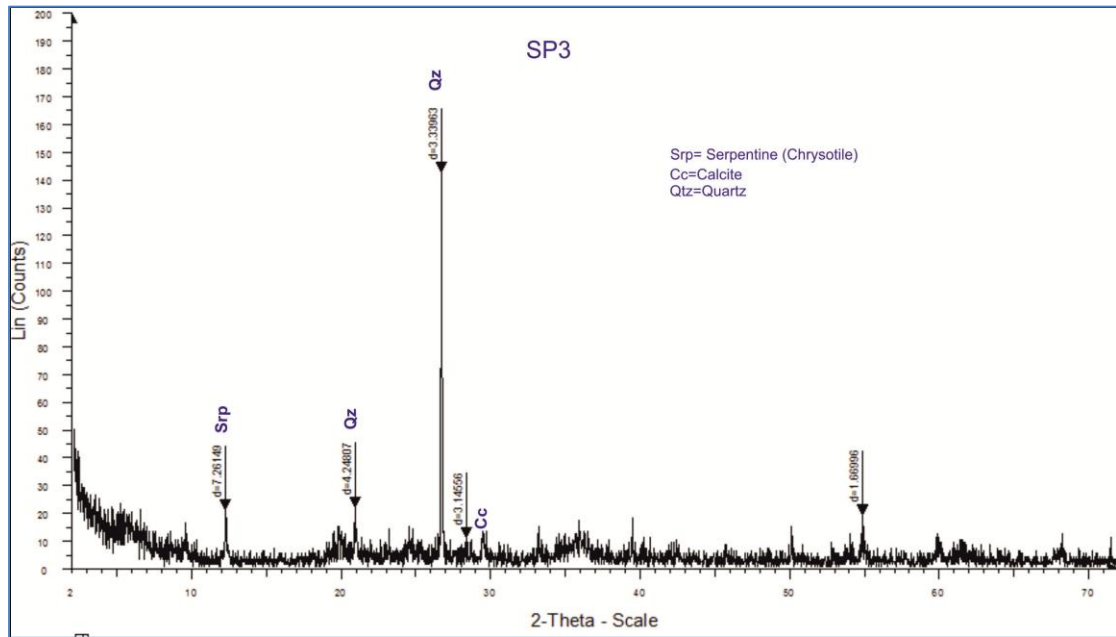




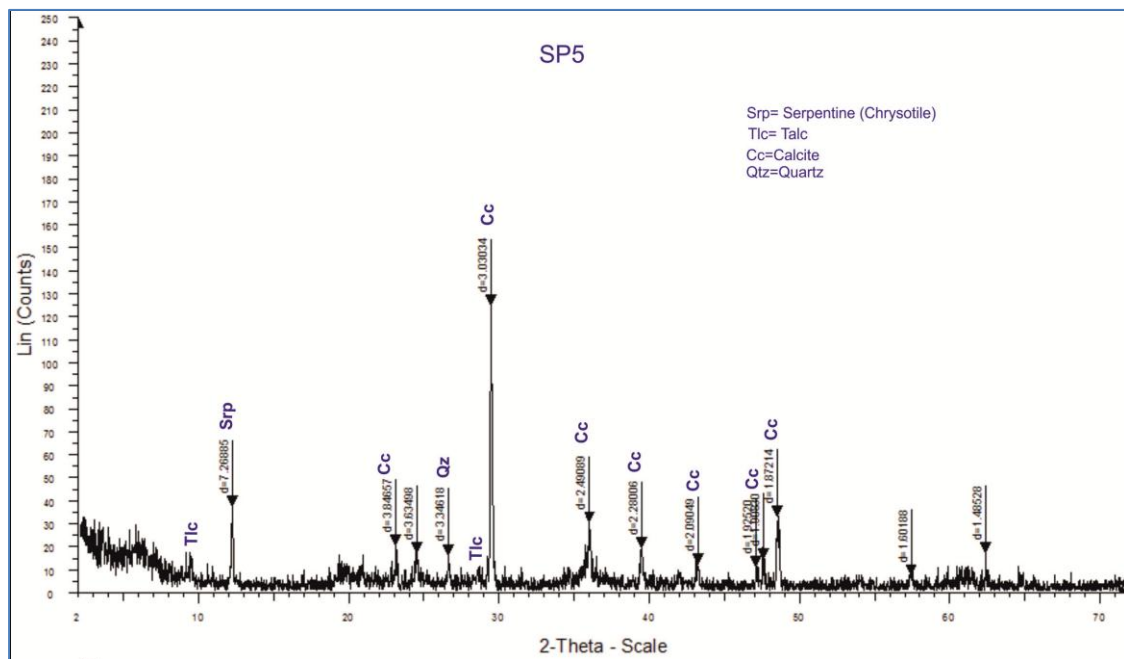
Εικόνα 4.7: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) του δείγματος G13\_4 (σερπεντινωμένος χαρτζβουργίτης)



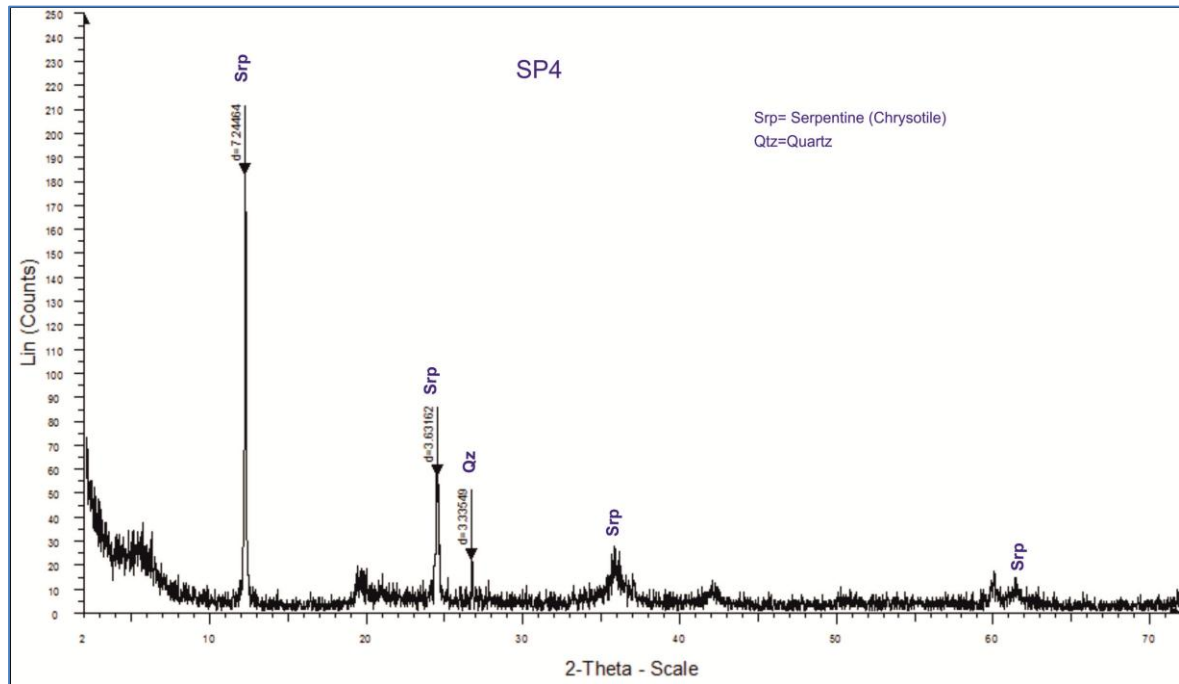
Εικόνα 4.8: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) του δείγματος G13\_5 (σερπεντινωμένος χαρτζβουργίτης)



Εικόνα 4.9: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) του εδαφικού δείγματος SP3 (Μεταλλευτική Λίμνη Αγ.Τριάδας)

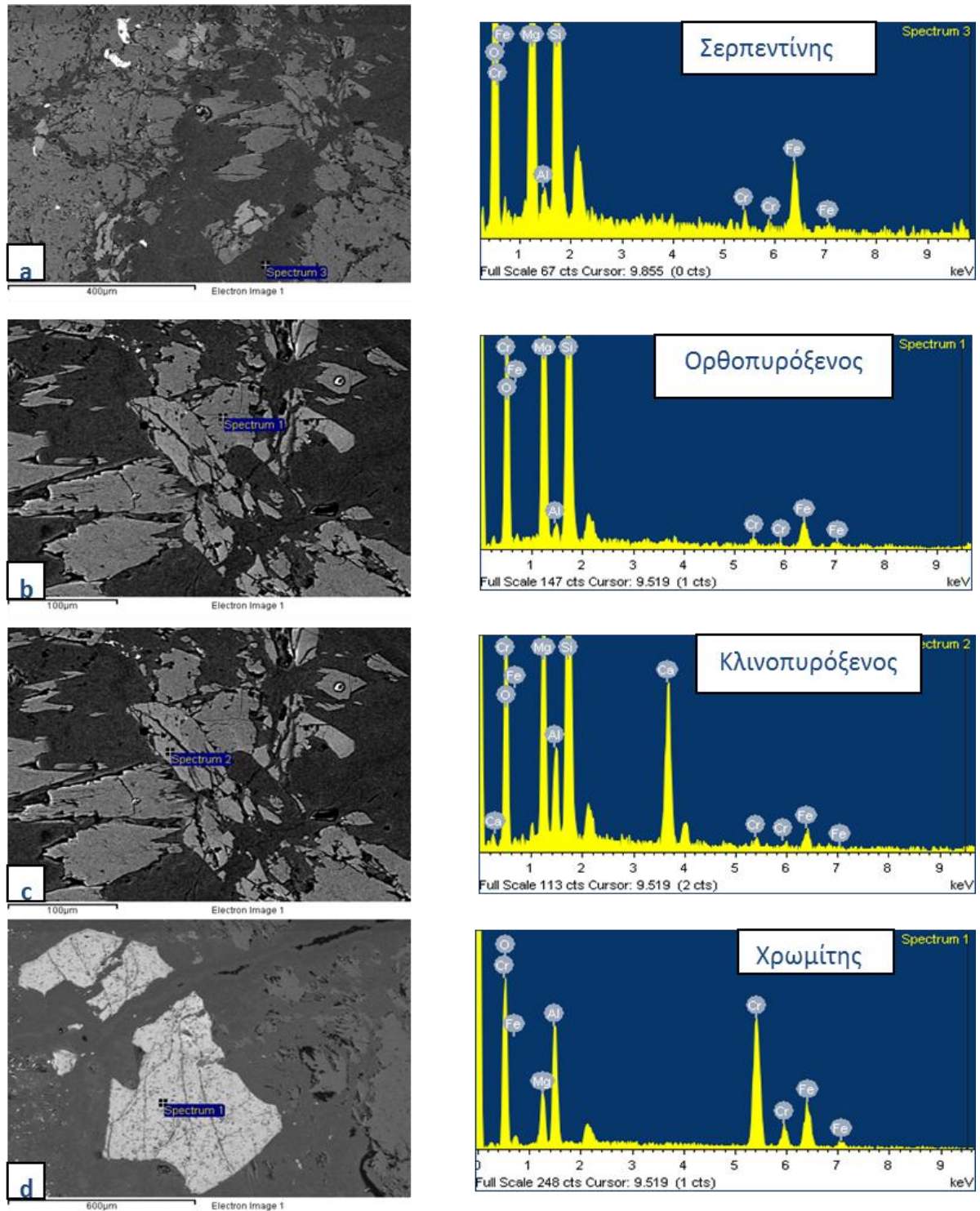


Εικόνα 4.10: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) του εδαφικού δείγματος SP5 (Πηγή Αγ.Γεωργίου)

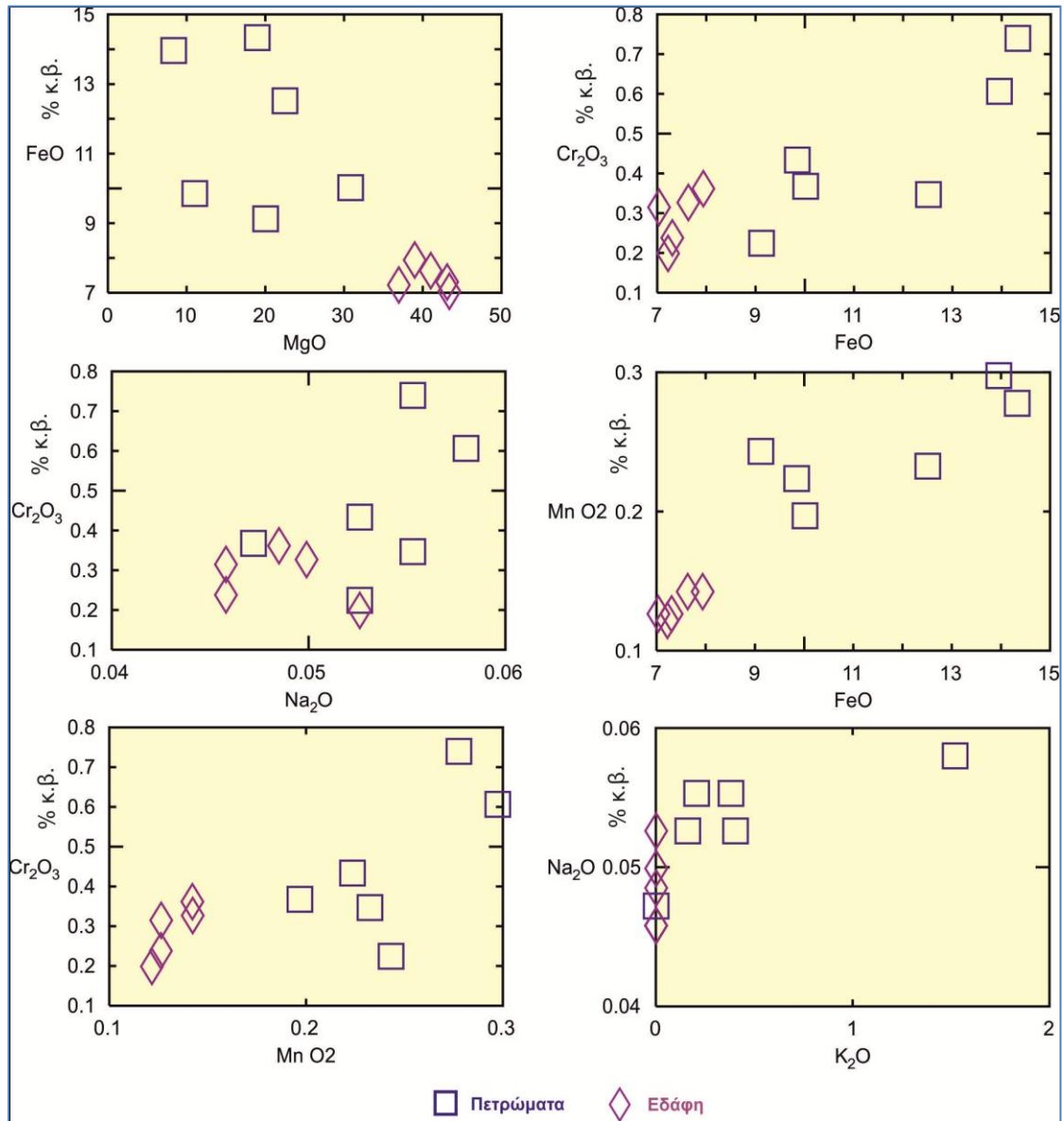


Εικόνα 4.11: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) του εδαφικού δείγματος SP4 (Χωριό Μακρυμάλλη)

Στην εικόνα 4.12, δίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων (BSE) από τα εξετασθέντα δείγματα.



Εικόνα 4.12: Αντιπροσωπευτικές εικόνες οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων (BSE) και τα αντίστοιχα φάσματα διασποράς ενεργειών (EDS) Cr-ούχων ορυκτών των υπερβασικών πετρωμάτων (α) Cr-ούχος σερπεντίνης ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.5%) (β) Cr-ούχος ορθοπυρόξενος ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.70%) (γ) Cr-ούχος κλινοπυρόξενος ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1.3%) (δ) Cr-ούχος σπινέλιος ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  45.5%).



Σχήμα 4.3: Διαγράμματα προβολής χημικής σύστασης πετρωμάτων και εδαφών



## 5.ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ

### 5.1. Δειγματοληψία και Εργαστηριακές μέθοδοι Ανάλυσης

Στα πλαίσια τη διατριβής αυτής, πραγματοποιήθηκε επιλεκτική δειγματοληψία υπόγειων και πηγαίων νερών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε δύο περιόδους, η μία το Νοέμβριο του 2012 και η άλλη τον Απρίλιο του 2013. Πρόκειται για δυο διαφορετικές περιόδους, όσον αφορά στην τροφοδοσία των υπόγειων νερών. Ο Νοέμβριος είναι από τους πρώτους μήνες της υγρής περιόδου και ο Απρίλιος από τους τελευταίους της υγρής και τους πρώτους της ξηρής περιόδου. Οι θέσεις δειγματοληψίας επιλέχθηκαν αφενός μεν με κριτήρια γεωλογικά, αναζητώντας νερά προερχόμενα μέσα από τους οφιολίθους, αφετέρου με βάση τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, στον κάμπο των Ψαχνών. Η διαφοροποίηση της ποιότητας των νερών μεταξύ των δυο περιόδων δεν μπόρεσε να μελετηθεί διεξοδικά, λόγω του χρονικού διαστήματος εκπόνησης της διατριβής. Η χωρική κατανομή των θέσεων δίνεται στον πίνακα 5.1 και αποτυπώνεται στο χάρτη του σχήματος 5.1.

Σε κάθε θέση δειγματοληψίας, λαμβάνονταν τρία δείγματα, το πρώτο αφορούσε τις χημικές αναλύσεις των κύριων ανιόντων και κατιόντων. Το δεύτερο δείγμα, αφού υπέστη διήθηση μέσω φίλτρου, οξινιζόταν με πυκνό νιτρικό οξύ για τη συντήρησή του με σκοπό τη μέτρηση των βαρέων μετάλλων. Στο τρίτο δείγμα γινόταν επιτόπου διαχωρισμός του εξασθενούς χρωμίου από το τρισθενές, όπως περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος παρακάτω. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα μπουκάλια πολυαιθυλενίου, όπου αποθηκεύονταν το δείγμα, ξεπλένονταν αρχικά με το νερό του δείγματος. Στη συνέχεια ακολουθούσε διατήρησή τους σε δροσερό μέρος, μέχρι τη μεταφορά τους στο εργαστήριο και την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων. Στην ύπαιθρο γίνονταν επιτόπου οι μετρήσεις, που αφορούν στις φυσικές παραμέτρους του νερού, μετρήσεις pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, διαλυμένου οξυγόνου, και δυναμικού οξειδοαναγωγής με τα φορητά όργανα, του Εργαστηρίου Τεχνικής Γεωλογίας& Υδρογεωλογίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας-Γεωλογίας του Γενικού Τμήματος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Οι χημικές αναλύσεις των κύριων ανιόντων και κατιόντων, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της ίδιας Σχολής, σε Φούρνο Γραφίτη Ατομικής Απορρόφησης, ενώ για επαλήθευση των μετρήσεων λόγω της εφαρμογής της νέας μεθόδου, πραγματοποιήθηκε επαναληπτική μέτρηση σε ICP-OS, στα εργαστήρια του ΙΓΜΕΜ. Τη δεύτερη περίοδο, οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων, έγιναν πάλι δύο φορές, την πρώτη στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και η επαναληπτική πάλι στο ΙΓΜΕΜ.

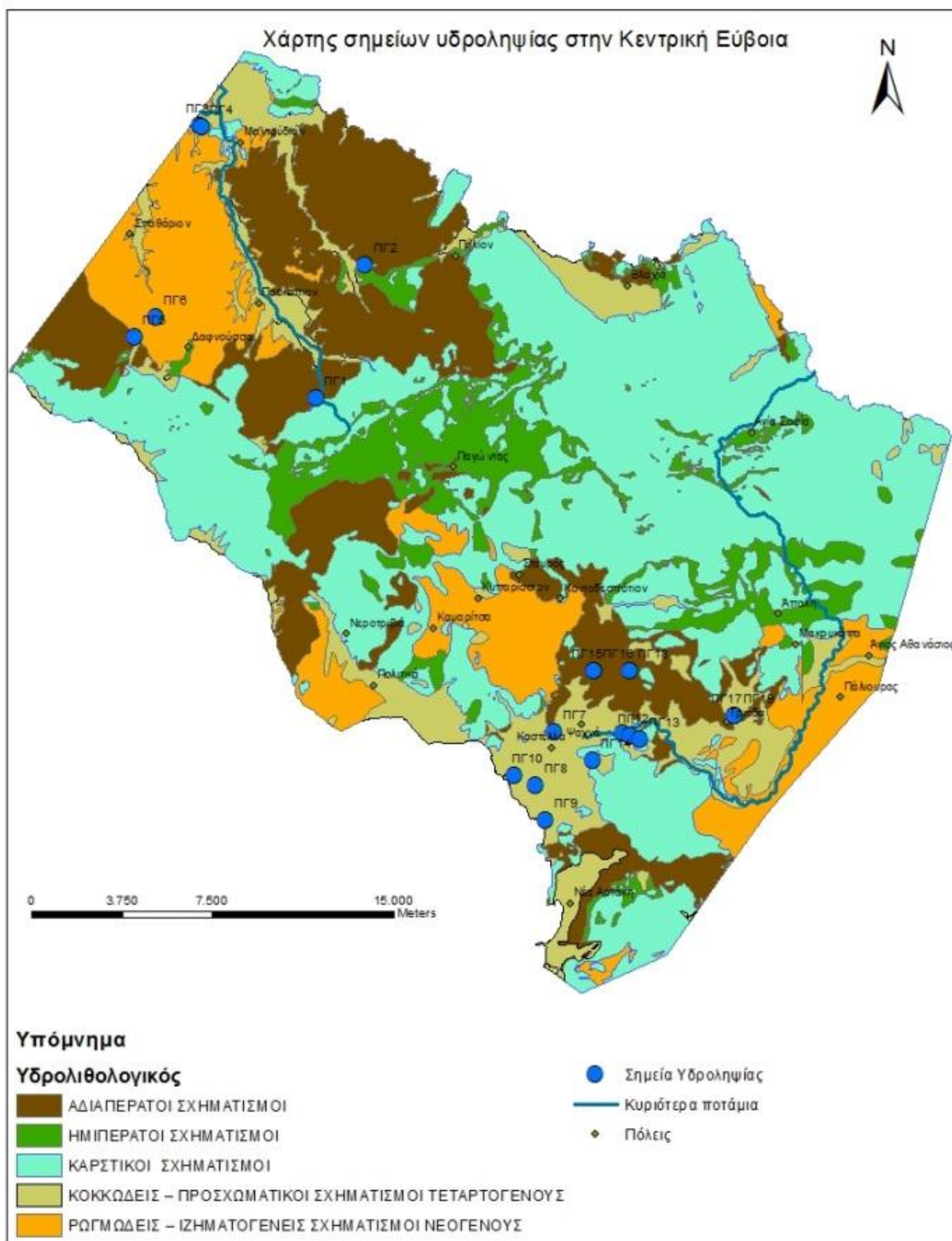
Παρακάτω, γίνεται αναλυτική περιγραφή για κάθε ένα στοιχείο που μετρήθηκε προκειμένου, να συσχετιστούν όλες οι φυσικο-χημικές παράμετροι με την ύπαρξη του εξασθενούς χρωμίου και της ιδιαίτερης γεωχημικής σύστασης των πετρωμάτων σε σχέση με την ποιότητα των νερών.

Πίνακας 5.1: Απογραφή σημείων υδροληψίας

Σημείο Υδροληψίας	X	Y	Z	Παρατηρήσεις
ΠΓ1	457826,00	4283498,00	115,00	Πηγή στο εκκλησάκι του Αγ.Γεωργίου στο Προκόπι
ΠΓ2	459846,00	4288984,00	97,00	Πηγή στο εκκλησάκι του Αγ.Χριστόφορου στο Προκόπι
ΠΓ3	452989,00	4294771,00	27,00	Γεώτρηση σε ορνιθοτροφείο στο Μαντούδι -παροχή 30m <sup>3</sup> /h -βάθος 30 μ
ΠΓ4	453078,00	4294716,00	22,00	Γεώτρηση στο θερμοκήπιο στο Μαντούδι
ΠΓ5	450288,00	4286029,00	192,00	Μεταλλευτική λίμνη στο Τρούπι
ΠΓ6	451161,00	4286828,00	134,00	Στοιές κάτω από το χωριό
ΠΓ7	467697,00	4269629,00	17,00	Γεώτρηση-Κάμπος στα Ψαχνά-βάθος 10 μ-ΑΥΣ στα 3 μέτρα
ΠΓ8	466912,00	4267409,00	11,00	Γεώτρηση στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ9	467353,00	4265972,00	11,00	Πηγή στον κάμπο των Ψαχνών με παροχή περίπου 200lt/sec
ΠΓ10	466051,00	4267841,00	15,00	Γεώτρηση στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ11	470534,00	4269583,00	24,00	Αρδευτική στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ12	470859,00	4269511,00	26,00	Αρδευτική στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ13	471278,00	4269321,00	39,00	Αρδευτική στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ14	469274,00	4268455,00	11,00	Αρδευτική στον κάμπο των Ψαχνών
ΠΓ15	469373,90	4272160,50	180,00	Πηγή στο Μακρυμάλλη στην πλατεία του χωριού
ΠΓ16	469373,90	4272160,00	153,00	Πηγή στο Μακρυμάλλη έξω από το χωριό
ΠΓ17	475173,40	4270291,13	184,00	Μεταλλευτική λίμνη στην Αγ.Τριάδα
ΠΓ18	470825,20	4272155,15	193,00	Πηγή Αγ.Γεωργίου
ΠΓ19	475173,47	4270291,13	168,00	Πηγή στις αποθέσεις του μεταλλείου

### 5.1.1.Μέθοδος Δειγματοληψίας για τη μέτρηση Εξασθενούς Χρωμίου

Το χρώμιο συνήθως εμφανίζεται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, είτε ως τρισθενές ή ως εξασθενές στην οξειδωτική του κατάσταση. Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται βασικό συστατικό, ενώ το εξασθενές τοξικό και καρκινογόνο. Οι υπάρχουσες μέθοδοι για μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά νερά, παρουσιάζουν μια ή και περισσότερες αδυναμίες: α) χαμηλή ευαισθησία β) αστάθεια χρονική, λόγω του δυναμικού οξειδοαναγωγής του Cr g) ακριβά όργανα, τα οποία δεν είναι ευρέως διαθέσιμα (Ball et al. 2003).



Σχήμα 5.1: Χάρτης θέσεων υδροληψίας στην Κεντρική Εύβοια





Εικόνα 5.1: Φωτογραφίες των θέσεων δειγματοληψίας υπογείων και επιφανειακών νερών

### 5.1.1.1. Όργανα-συσκευές και αναλώσιμα

Για τον επιτόπου διαχωρισμό τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, χρησιμοποιήθηκαν φυσίγγια κατιοντο-ανταλλαγής (IC-H, Alltech), μιας χρήσης σύριγγες και κατάλληλα δοχεία (φυγόκεντροι σωλήνες) κατάλληλου μεγέθους για την επεξεργασία και διατήρηση των δειγμάτων, σύμφωνα με την αναλυτική εργαστηριακή τεχνική. Απαιτήθηκαν φίλτρα για σύριγγες (25mm, 0,2 μm), για τα μη φιλτραρισμένα δείγματα. Τα διαχωρισμένα δείγματα, διατηρήθηκαν με συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ ή νιτρικό οξύ, στην προκειμένη περίπτωση με HNO<sub>3</sub>, το οποίο αποτελεί το αντιδραστήριο συντήρησης (American Chemical Society), για μετέπειτα μετρήσεις στο εργαστήριο. Ένα όργανο στοιχειώδους ανάλυσης, ικανό να καθορίσει το ολικό Cr σε συγκεντρώσεις, εντός του καθορισμένου εύρους μετρήσεων απαιτείται για την ολοκλήρωση της μεθόδου. Η νέα αναλυτική μέθοδος κατιοντο-ανταλλαγής αναπτύχθηκε για χρήση στον Zeeman-διορθωμένο φούρνο γραφίτη ατομικής απορρόφησης φασματομετρικής (GFAAS), με εύρος ανίχνευσης περίπου 0,05 μg/l, χρησιμοποιώντας καλυμμένους στα άκρα, εγκάρσια θερμασμένους σωλήνες γραφίτη. Συλλέχθηκαν όγκοι δειγμάτων των 2ml χρησιμοποιώντας σύριγγα μιας χρήσης των 10 ml και αποθηκεύτηκαν σε φυγόκεντρος σωλήνες των 2 ml. Αν χρησιμοποιούταν μια διαφορετική αναλυτική τεχνική, όπως η επαγωγική συνδυαστική μάζας-πλάσματος φασματομετρία (ICP-MS) με συμβατικό νεφελοποιητή, μεγαλύτεροι όγκοι δειγμάτων ήταν απαραίτητοι, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση μεγαλύτερων συρίγγων και αποθηκευτικών δοχείων και πιθανόν μεγαλύτερα φυσίγγια κατιοντο-ανταλλαγής. Γενικώς, η μέτρηση με Φούρνο Γραφίτη, δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την επαγωγική φασματομετρία συνδυαστική μάζας-πλάσματος (ICP-MS).

### 5.1.1.2 Δειγματοληψία πεδίου

Τα δείγματα νερού που συλλέγονται στην ύπαιθρο, βρίσκονται συνήθως σε σχετική οξειδοαναγωγική ισορροπία, με το άμεσο περιβάλλον τους. Η κατάσταση αυτή μπορεί να αλλάξει σημαντικά, μετά την συλλογή των δειγμάτων. Δείγματα στα οποία μπορεί να παρατηρηθεί μεταβολή στην ισορροπία αυτή με το περιβάλλον, είναι συνήθως νερά από βαθείς υδροφόρους, γεωθερμικά νερά, που απορρέουν από ρέουσες θερμές πηγές, ή νερά από τα διάκενα του πυθμένα λιμνών (Ball et al. 2003).

Αρχικά αναρροφήθηκαν περίπου 8 ml δείγματος σε μια πλαστική σύριγγα μίας χρήσης των 10 ml, με ταυτόχρονη αφαίρεση όλου του αέρα. Στη συνέχεια το δείγμα, φιλτράρεται, με ρυθμό, όχι μεγαλύτερο των 2 σταγόνων το δευτερόλεπτο, μέσω διηθητικού φίλτρου το οποίο έχει τοποθετηθεί στην άκρη της σύριγγας και στο οποίο προσαρμόζεται ειδικό IC-H φυσίγγιο, που καταλήγει σε φυγόκεντρο σωλήνα. Το δείγμα που έχει συλλεχθεί στο φυγόκεντρο σωλήνα οξινίζεται με πυκνό νιτρικό οξύ. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλα 2 ml αρχικού δείγματος, μέχρι τη συμπλήρωση των 10 ml.

Το δείγμα που απορρέει από το φυσίγγιο κατιοντο-ανταλλαγής περιέχει μόνο Cr (VI), καθώ το Cr (III) έχει δεσμευτεί από το φίλτρο. Η διατήρηση των δειγμάτων επιτυγχάνεται με την οξίνισή τους με περίπου



0,01 ml HCl ή HNO<sub>3</sub>, ώστε το pH να είναι περίπου 2. Αν είναι απαραίτητο το IC-H φυσίγγιο μπορεί να καθαριστεί αρχικά με 3 ml, 2 M HCl και στη συνέχεια με διπλά αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό (Ball et al. 2003).

### 5.1.2 Εργαστηριακές μέθοδοι ανάλυσης

Σε κάθε σημείο δειγματοληψίας μετρήθηκαν επί τόπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, η θερμοκρασία του νερού, το διαλυμένο οξυγόνο D.O. και το Redox, με φορητά όργανα του οίκου WTW. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας του Ε.Μ.Π. Οι αναλύσεις περιελάμβαναν τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου, χλωριόντων, όξινων ανθρακικών νιτρικών και θειικών και πραγματοποιήθηκαν με τις παρακάτω μεθόδους.

- Τα νιτρικά και θειικά ιόντα προσδιορίστηκαν με φασματοφωτόμετρο DR 2010 του οίκου HACH, σε δείγμα 25ml, με τα αντιδραστήρια Nitriver 5 και Sulfaver 4 αντίστοιχα.
- Τα χλωριόντα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, σε δείγμα 100ml με τιτλοδότη AgNO<sub>3</sub> 2,256N της HACH.
- Τα όξινα ανθρακικά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, σε δείγμα 100ml με τιτλοδότη H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,6 N της HACH.
- Τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της τιτλοδότησης, σε δείγμα 100ml με τιτλοδότη EDTA 0,8 N της HACH.
- Με φλογοφωτόμετρο Digital Flame Analyser προσδιορίστηκαν τα ιόντα νατρίου και καλίου.

Για τα βαρέα μέταλλα και το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιήθηκαν τα εξής εργαστηριακά όργανα:

- Φούρνος γραφίτη ατομικής φασματομετρικής απορρόφησης (GFAAS)
- Όργανο επαγωγικής μεθόδου συνδυαστικής φασματομετρίας μάζας -πλάσματος (ICP-MS)

## 5.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Η ποιότητα νερού σχετίζεται με ένα σύνολο παραγόντων, οι οποίοι την καθορίζουν και κατανέμονται σε τέσσερεις κύριες κατηγορίες (Σούλιος, 2006):

- *Φυσικά χαρακτηριστικά* (θερμοκρασία, χρώμα, θολότητα, οσμή, TDS, TSS)
- *Χημικά χαρακτηριστικά*
  - (pH, Αγωγιμότητα, Σκληρότητα, Αλκαλικότητα, Δυναμικό οξειδοαναγωγής)
  - Ανόργανα συστατικά
  - Κύρια ιόντα: Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+1</sup>, K<sup>+1</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, κλπ
  - Δευτερεύοντα ιόντα: ( Al<sup>+3</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, Fe<sup>+2+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, OH<sup>-</sup> κλπ)

- Ανόργανα σε μη ιοντική μορφή :  $\text{SiO}_2$
  - Βαρέα Μέταλλα :  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$
  - Θρεπτικά συστατικά (ενώσεις αζώτου και φωσφόρου)
  - Ραδιενέργεια
  - Σύνθετες οργανικές ενώσεις , μέτρηση μέσω των COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο), TOC (ολικός οργανικός άνθρακας), TOD (ολικά απαιτούμενο οξυγόνο), BOD (βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο)
  - Αέρια : ( $\text{N}_2$ , DO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  κλπ)
- *Βιολογικά χαρακτηριστικά:* Στα βιολογικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνεται η ύπαρξη μικροοργανισμών, όπως παθογόνα μικρόβια, βακτήρια, μύκητες, ιοί, πρωτόζωα, φύκη, σκώληκες, τροχόζωα, καρκινοειδή κλπ. Όλα τα παραπάνω αποτελούν σημαντικούς αρνητικούς παράγοντες για την ποιότητα του νερού.

### 5.2.1. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, από τα οποία διέρχονται. Οι θερμοκρασίες των υπογείων νερών παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα, σε αντίθεση με τα επιφανειακά, που παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις, λόγω των ηλιακών μεταβολών στην επιφάνεια της γης (Βουδούρης, 2009).

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών, επηρεάζεται επίσης από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφόρου, με αποτέλεσμα σε βαθύτερους υδροφόρους να παρατηρούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με τους αβαθείς, όπου είναι μεγαλύτερες. Η συνήθης διακύμανση της θερμοκρασίας του υπόγειου νερού, είναι από  $10^\circ\text{C}$  έως  $20^\circ\text{C}$ , ενώ η αντίστοιχη εποχική διακύμανση των πηγών (κυρίως των καρστικών) είναι συνήθως  $4 - 5^\circ\text{C}$  (Σούλιος, 2006).

Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του νερού. Σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 80/778/15-7-80 για τα πόσιμα νερά, η ενδεικτική τιμή κυμαίνεται στους  $12^\circ\text{C}$ . Με την αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλείται η διαφυγή των διαλυμένων αερίων και το νερό γίνεται λιγότερο εύγεστο, ενώ παράλληλα αυξάνονται οι μικροοργανισμοί. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο θερμοκρασίας για τα πόσιμα νερά έχει προσδιοριστεί από την Ε.Ε. η τιμή των  $25^\circ\text{C}$  (Οδηγία 80/778/15-7-80).

Στην Κεντρική Εύβοια, κατά τη δειγματοληψία, μετρήθηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες στις πηγές και στις γεωτρήσεις. Η μέση θερμοκρασία εκτιμήθηκε στους  $17,2^\circ\text{C}$ , η μέγιστη στους  $22,9^\circ\text{C}$  και η ελάχιστη στους  $13,2^\circ\text{C}$ , δηλαδή εμφανίζεται ένα εύρος της τάξης των  $9,7^\circ\text{C}$ . Στο σχήμα 5.2, παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της θερμοκρασίας και το συγκριτικό ραβδόγραμμα μεταξύ των

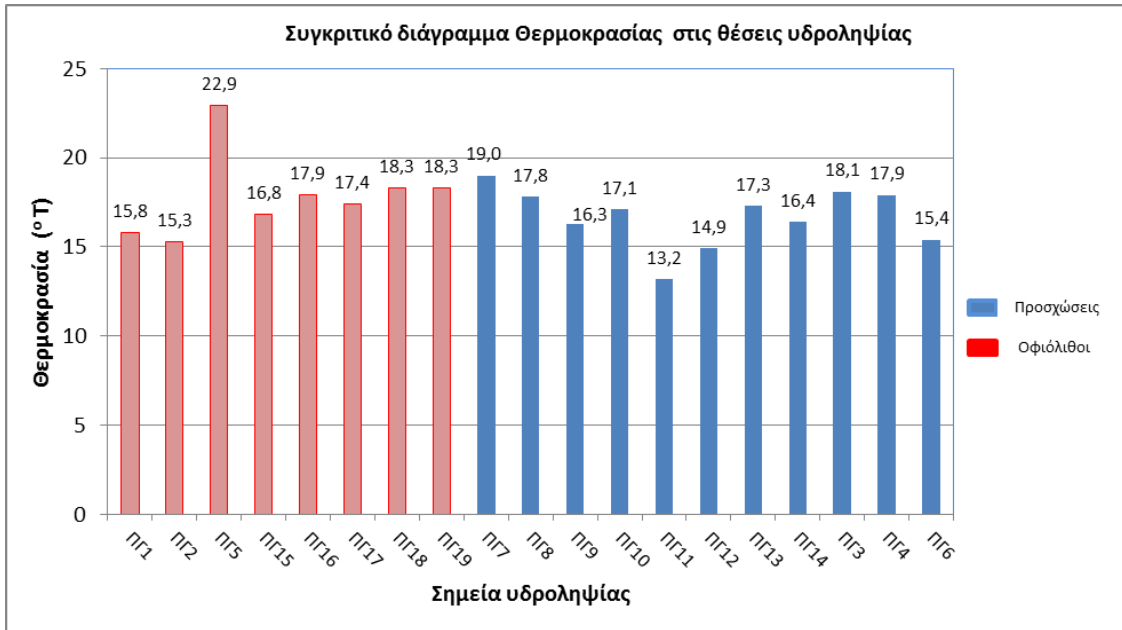
διαφόρων σημείων υδροληψίας. Η αυξημένη θερμοκρασία της ΠΓ5, αποδίδεται στο γεγονός, ότι πρόκειται για επιφανειακό νερό, σε μια μεταλλευτική λίμνη, η οποία παρουσιάζει και υψηλό βαθμό ευτροφισμού. Στα νερά των οφιολίθων (υπερβασικών μελών), η μέση θερμοκρασία είναι 17,84 °C, ενώ στις προσχώσεις 16,67 °C.

Το θηκόγραμμα, είναι ένας τρόπος γραφικής παρουσίασης πέντε μέτρων μιας κατανομής: την ελάχιστη, τη μέγιστη και τα Q1, Q2, Q3. Με το θηκόγραμμα γίνεται ανίχνευση παράτυπων σημείων, όσον αφορά τις μετρήσεις. Το κάτω άκρο του κουτιού είναι το 25ο ποσοστιαίο σημείο και το πάνω άκρο το 75ο. Η διάμεσος παριστάνεται από μία οριζόντια γραμμή μέσα στο κέντρο του κουτιού. Στην αρχή και στην κορυφή του σχήματος σημειώνονται δύο οριζόντιες γραμμές, που αναφέρονται ως φράχτες (whiskers). Το θηκόγραμμα μας βοηθά στο να δούμε αν υπάρχουν ακραίες τιμές (τιμές πέρα από τους whiskers, επισημαίνονται με «ο» και είναι ακραίες, ενώ με \* επισημαίνονται οι πολύ ακραίες) καθώς και πιθανές αποκλίσεις από την κανονική κατανομή (αν η διάμεσος είναι πιο κοντά στην κορυφή ή στην αρχή του κουτιού και όχι στο κέντρο). Ο άνω και κάτω φράκτης καθορίζονται από τις σχέσεις.

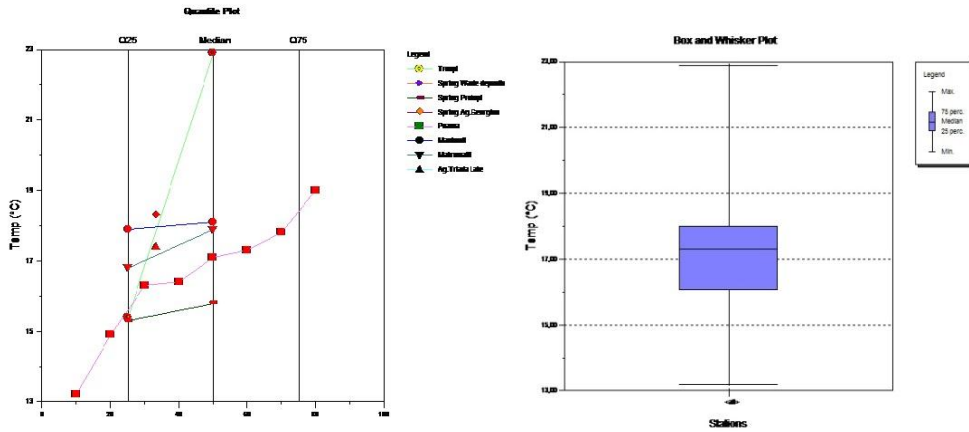
1ο τεταρτημόριο - 1.5 \* ενδοτεταρτημοριακό εύρος και 3ο τεταρτημόριο +1.5 \* ενδοτεταρτημοριακό εύρος αντίστοιχα, όπου το ενδοτεταρτημοριακό εύρος είναι η διαφορά του 3ου από το 1ο τεταρτημόριο.

Η βασική γραφική μέθοδος για τον έλεγχο της κανονικότητας είναι το Q-Q (quantile-quantile) γράφημα, το οποίο συγκρίνει τα ποσοστιαία σημεία (quantile) του δείγματος έναντι των πληθυσμιακών ποσοστιαίων σημείων της κανονικής κατανομής. Όταν τα σημεία είναι κοντά σε ευθεία γραμμή, δεν υπάρχει ένδειξη για απόκλιση από την κανονικότητα. Παρεκκλίσεις από την ευθεία γραμμή δηλώνουν μη κανονικότητα.

Στο σχήμα 5.3, παρατηρείται μια μικρή πιθανή απόκλιση από την κανονική κατανομή των τιμών, αφού η διάμεσος είναι μετακινημένη προς τα πάνω, αυτό αποδεικνύεται με το διάγραμμα quantile, όπου η μη καλή γραμμική συσχέτιση των δειγμάτων δείχνει σημαντικές αποκλίσεις από την κανονικότητα του δείγματος.



Σχήμα 5.2: Ραβδόγραμμα θερμοκρασιών στις θέσεις υδροληψίας



Σχήμα 5.3: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για τη θερμοκρασία των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.2. Το pH

Η ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ , που περιέχονται στο διάλυμα και εκφράζεται με το pH, δηλαδή τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου,  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  και παίρνει τιμές από 0 έως 14 (Βουδούρης, 2009).

Όταν η τιμή του  $\text{pH}=7$ , το υδατικό διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο, δηλαδή υπάρχει ισορροπία μεταξύ οξέων και βάσεων. Το υδατικό διάλυμα χαρακτηρίζεται πολύ όξινο έως όξινο, για τιμές μεταξύ 0-7, ενώ χαρακτηρίζεται αλκαλικό έως πολύ βασικό, για τιμές μεταξύ 7-14. Το ενδεικτικό επίπεδο μέτρησης στα νερά για ύδρευση κυμαίνεται μεταξύ 6,5-8,5.

Τα υπόγεια νερά, ως φυσικά νερά (δηλαδή μη χημικώς καθαρά), ανάλογα με την πετρολογική σύσταση των σχηματισμών μέσα στους οποίους φιλοξενούνται και ρέουν, μπορεί να είναι όξινα ή αλκαλικά ή ουδέτερα. Ορισμένοι σχηματισμοί, όπως οι οφιόλιθοι, υπό φυσικές συνθήκες περιέχουν αλκαλικά νερά, ενώ άλλοι όπως τα ασβεστολιθικά πετρώματα και οι αλλουβιακές αποθέσεις, περιέχουν κυρίως όξινα νερά (Σούλιος, 2006).

Το pH παίζει σημαντικό ρόλο στις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των διάφορων ουσιών στα υδατικά διαλύματα. Χαμηλές τιμές του pH, καθιστούν τα βαρέα μέταλλα ιδιαίτερα κινητικά και κατ' επέκταση τοξικά για την παρουσία τους στην τροφική αλυσίδα (Χαμπίδη, 2012). Το pH που οφείλεται στην παρουσία του  $\text{CO}_2$  αποτελεί το pH ισορροπίας ή pHs κορεσμού. Αν η τιμή του είναι  $\text{pH} < \text{pHs}$ , αυτό σημαίνει ότι το νερό έχει μεγάλη διαλυτική ικανότητα και μπορεί να διαλύσει  $\text{CaCO}_3$ . Στην αντίθετη περίπτωση το διάλυμα είναι κορεσμένο και αποθέτει το  $\text{CaCO}_3$ .

Γενικά οι τιμές του pH μειώνονται όσο η υδάτινη μάζα ``ενηλικιώνεται``. Μια νέα υδάτινη μάζα είναι συνήθως αλκαλική και με το πέρασμα του χρόνου γίνεται όξινη. Αυτό συνήθως οφείλεται στη συγκέντρωση οργανικού υλικού, που εκλύει  $\text{CO}_2$ , όταν αποσυντίθεται (Βουδούρης, 2009). Το όξινο γενικά περιβάλλον ευνοεί τη διαλυτοποίηση Fe και Al από τα μητρικά ορυκτά, καθώς και τη συγκέντρωση του  $\text{SiO}_2$ .

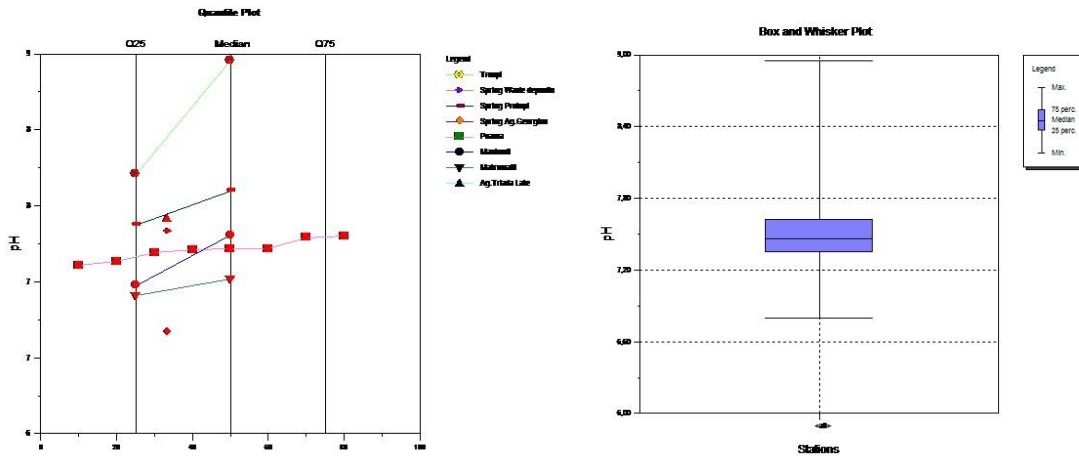
Στην περιοχή έρευνας οι τιμές του pH κυμάνθηκαν από 6,8-8,95 με μια μέση τιμή 7,54. Η υψηλότερη τιμή μετρήθηκε στη μεταλλευτική λίμνη στο Τρούπι, ενώ η χαμηλότερη στην πηγή του Αγ.Γεωργίου. Γενικώς τα νερά χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά εκτός από το ΠΓ18 που θεωρείται ελαφρά όξινο. Τα σημεία υδροληψίας βρίσκονται στις οφιολιθικές μάζες, οπότε σύμφωνα με το Σούλιο (2006), τα νερά που προέρχονται από οφιολίθους είναι αλκαλικά, γεγονός που επαληθεύεται από τις αντίστοιχες μετρήσεις. Στους οφιολίθους τα νερά εμφανίζουν μεγαλύτερη διακύμανση στις τιμές του pH, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στις προσχώσεις, στον κάμπο των Ψαχνών. Το στατιστικό δείγμα δεν εμφανίζει μεγάλη διασπορά σύμφωνα με το θηκόγραμμα, παρόλα αυτά δεν ακολουθεί την κανονική κατανομή



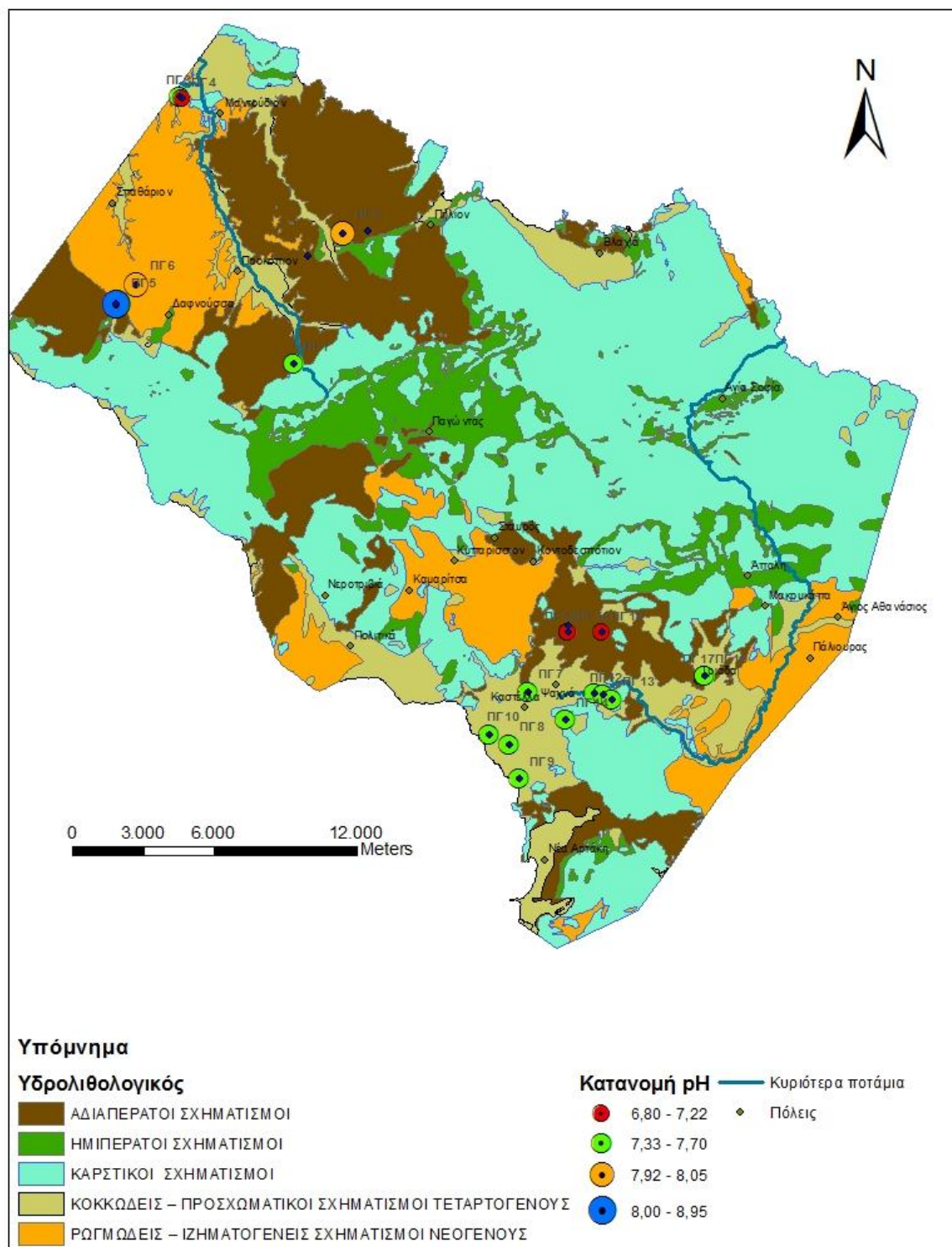
σύμφωνα με το διάγραμμα Quantile (σχήμα 5.5). Στο σχήμα 5.6, φαίνεται η γεωγραφική κατανομή του pH στους υδρολιθολογικούς σχηματισμούς.



Σχήμα 5.4: Ραβδόγραμμα των τιμών του pH στις θέσεις υδροληψίας στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.5: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το pH των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.6: Χωρική κατανομή των τιμών του pH, στην Κεντρική Εύβοια

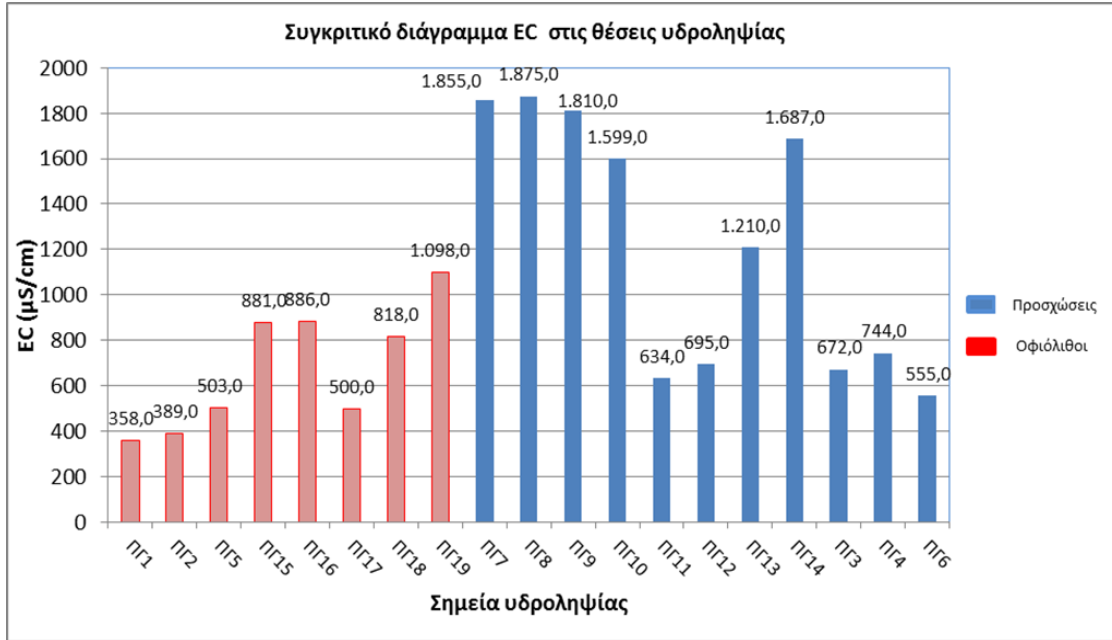
### 5.2.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Ηλεκτρική αγωγιμότητα ορίζεται ως η αγωγιμότητα 1 cm<sup>3</sup> νερού στη θερμοκρασία των 25°C . Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C και αύξηση των διαλυμένων αλάτων, προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας κατά 2% περίπου (Καλλέργης, 2000).

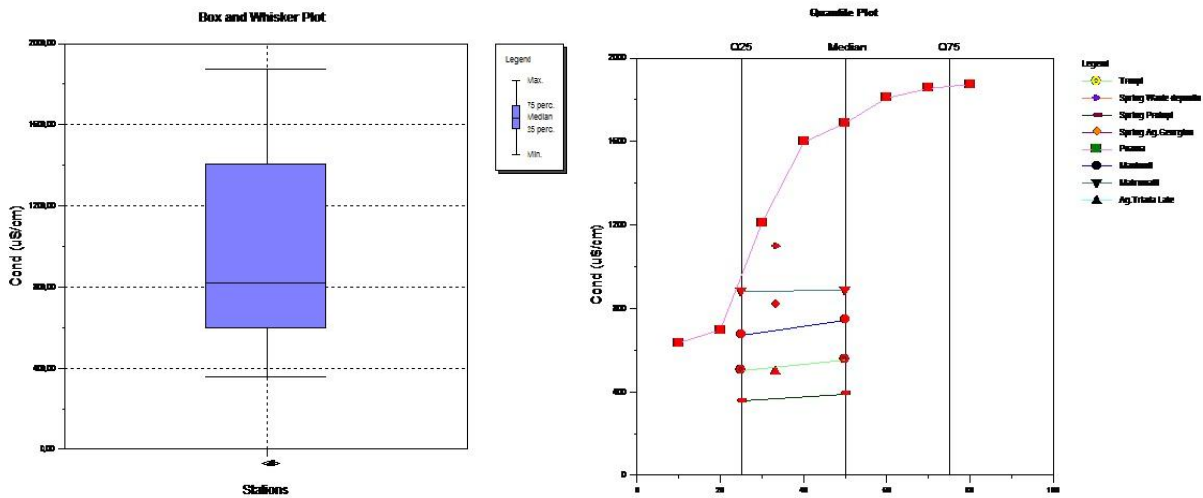
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Στις περισσότερες περιπτώσεις των υπογείων νερών, ο συντελεστής ηλεκτρικής αγωγιμότητας παίρνει τιμές από 140 μS/cm έως 1100 μS/cm. Τα ελαφρά νερά έχουν τιμές έως 400 μS/cm, ενώ τα βαριά νερά πάνω από 900 μS/cm. Τα υφάλμυρα νερά έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα συνήθως πάνω από 2000 – 3000 μS/cm έως και 10.000 μS/cm, τα αλμυρά 10.000-35.000 μS/cm (το θαλασσινό νερό έχει κατά μέσο όρο 34.000 μS/cm), ενώ κάποια παλαιότερα υπεραλμυρά νερά (σαλαμούρες), έχουν τιμές έως και πάνω από 100.000 μS/cm (Σούλιος, 2006).

Γνωρίζοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), είναι δυνατόν να εκτιμηθούν τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε ppm, από τη σχέση (Βουδούρης, 2009):  $TDS \approx 0,65 \times EC$

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.7 και 5.15, υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, παρατηρούνται στις θέσεις ΠΓ7(1855 μS/cm), ΠΓ8(1875 μS/cm), ΠΓ9(1810 μS/cm), ΠΓ10 (1599 μS/cm) και ΠΓ13 (1210 μS/cm), ΠΓ14 (1687 μS/cm), οι οποίες είναι αρδευτικές γεωτρήσεις στον κάμπο των Ψαχνών, σε χαμηλά υψόμετρα, κοντά στην παράκτια ζώνη. Οι υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας πιθανότατα οφείλονται στο φαινόμενο της υφαλμύρισης, που λαμβάνει χώρα κοντά στην ακτογραμμή και στα αυξημένα άλατα στον προσχωματικό υδροφόρο των Ψαχνών. Αντίστοιχα στις θέσεις των οφιολιθικών μαζών, παρατηρούνται χαμηλές τιμές.



Σχήμα 5.7: Ραβδόγραμμα των τιμών του EC στις θέσεις υδροληψίας στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.8: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για την EC των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

Σύμφωνα με το σχήμα 5.8, φαίνεται ότι υπάρχει διασπορά μεταξύ των τιμών μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γύρω από τη διάμεσο του στατιστικού δείγματος και δεν ακολουθούν κανονική κατανομή.

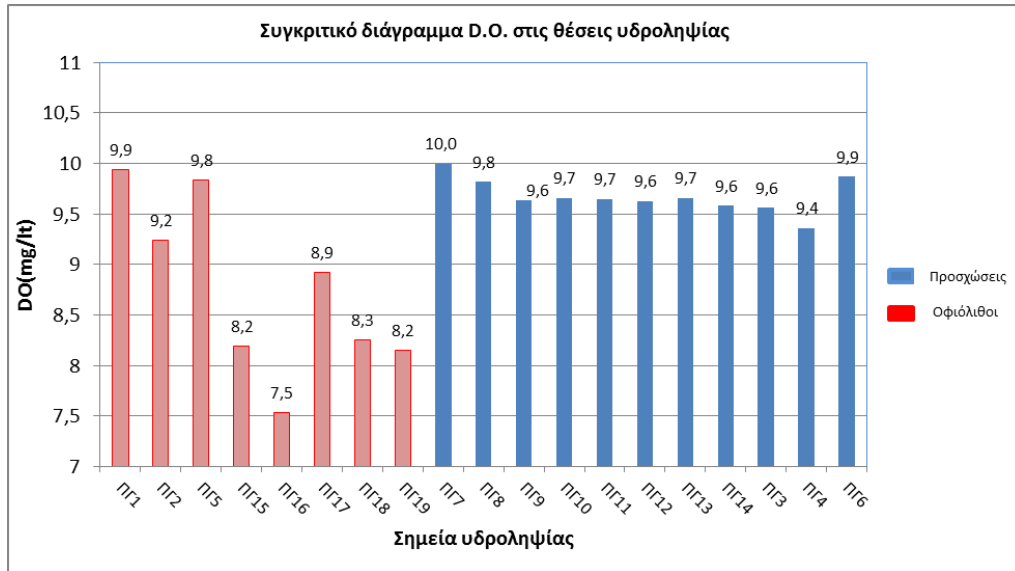
#### 5.2.4. Διαλυμένο Οξυγόνο (D.O.)

Η παρουσία οξυγόνου στο υπόγειο νερό, σημαίνει επίδραση ατμοσφαιρικών συνθηκών. Το οξυγόνο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία κυμαίνεται από 6 έως 15 ppm. Χαμηλές τιμές περιεκτικότητας σε οξυγόνο μετρώνται σε παλαιά νερά, μη ανανεώσιμα, ενώ αντίθετα μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε νερά, τα οποία ανανεώνονται συνεχώς και δεν παραμένουν στάσιμα. Γενικότερα οι μικρές τιμές διαλυμένου οξυγόνου, υποδηλώνουν έντονα ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες, οι οποίες προσλαμβάνουν το οξυγόνο (Βουδούρης, 2009).

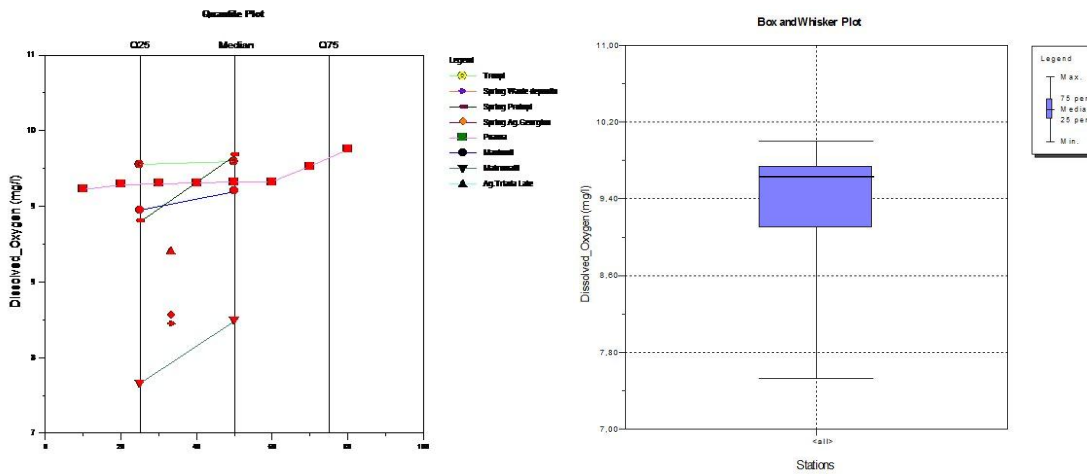
Κατά την κίνηση του νερού στην ακόρεστη ζώνη, η συγκέντρωση του οξυγόνου μειώνεται, λόγω των διάφορων οξειδωτικών διεργασιών που πραγματοποιούνται. Η μείωση του οξυγόνου με το βάθος είναι εκθετική και σπάνια περιλαμβάνει οξυγόνο σε βάθη μεγαλύτερα των 20 m, από την υδροστατική επιφάνεια. Στα στάσιμα νερά, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταβάλλεται με το βάθος και την εποχή, το καλοκαίρι στα μεγάλα βάθη σχεδόν μηδενίζεται.

Στις περιοχές έρευνας, η μέση τιμή του διαλυμένου οξυγόνου, που υπολογίστηκε ήταν 9,65 mg/l, με πολύ μικρή διασπορά της τάξης του 0,7. Στις προσχώσεις παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (μέση τιμή 9,69 mg/l), η οποία οφείλεται πιθανότατα στην πλούσια τροφοδοσία της περιοχής από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και την παρουσία αβαθούς υδροφόρου, σε σχέση με τον αντίστοιχο υδροφόρο στους οφιολίθους, όπου η μέση τιμή είναι 8,75mg/l (σχήμα 5.9). Σύμφωνα με τα αντίστοιχα στατιστικά διαγράμματα (σχήμα 5.10), παρατηρείται σημαντική διασπορά των τιμών γύρω από τη διάμεσο του στατιστικού δείγματος. Τα δείγματα στη λεκάνη των Ψαχνών φαίνεται να παρουσιάζουν μια κανονική κατανομή σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η ΠΓ16 εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή διαλυμένου οξυγόνου, η οποία αφορά νερό ανάβλυσης στην πηγή Μακρυμάλλη, πλησίον της οποίας υπάρχει χώρος ανεξέλεγκτης απόθεσης απορριμμάτων, που ευνοούνται αναερόβιες συνθήκες.





Σχήμα 5.9: Ραβδόγραμμα των τιμών διαλυμένου οξυγόνου στην Κεντρική Εύβοια

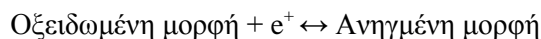


Σχήμα 5.10: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το D.O. των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.5. Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox)

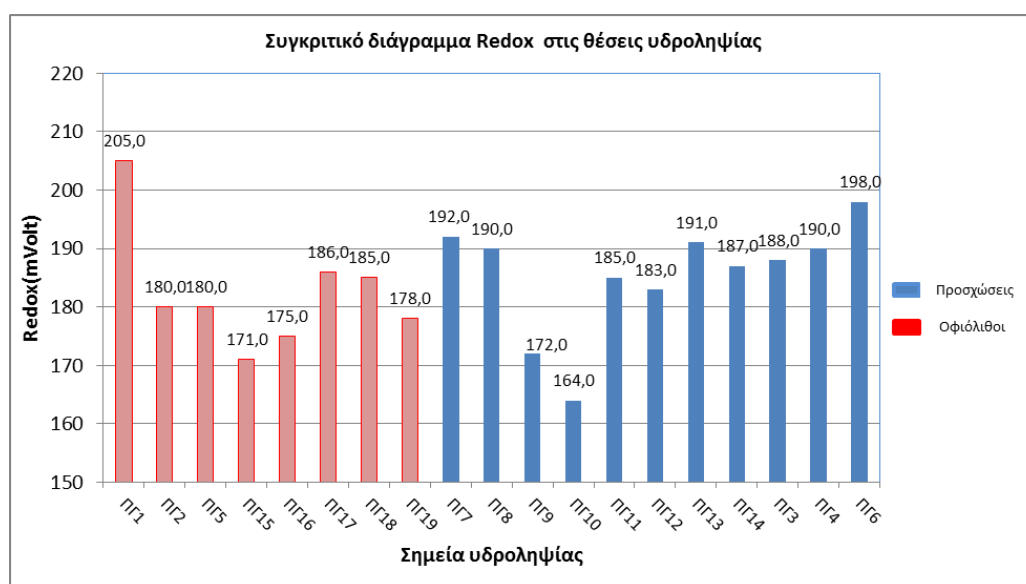
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός υδατικού διαλύματος, υπολογίζεται από την εξίσωση του Nerst.

Μετράται με ευαίσθητα ηλεκτρόδια και εξαρτάται από τη θέση ισορροπίας της αντίδρασης:

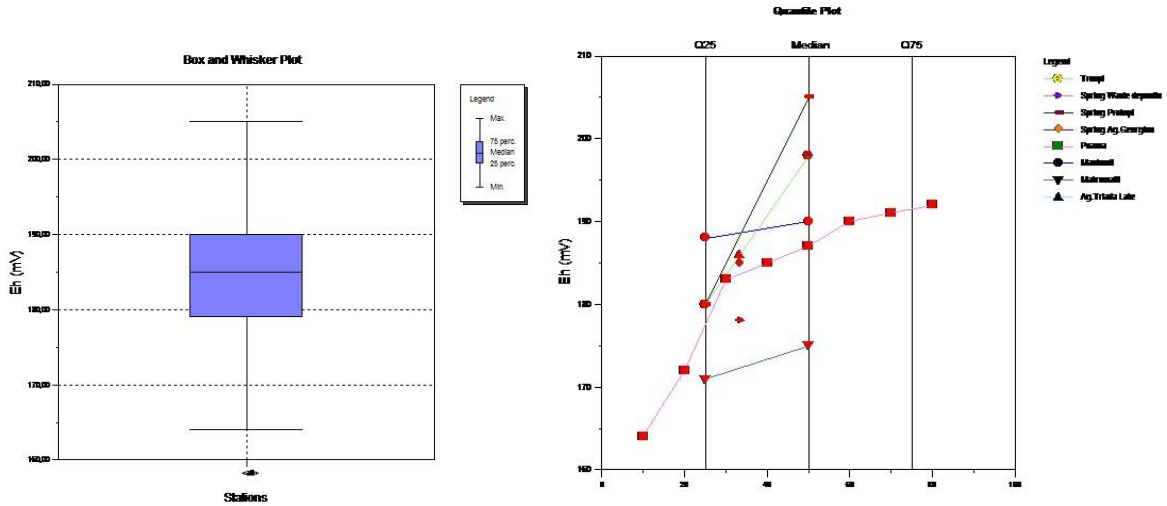


Η θέση ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού σώματος. Το πιο άφθονο και ισχυρό οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο και το ισχυρότερο αναγωγικό θεωρείται το υδρογόνο. Οξειδωτικές συνθήκες ευνοούνται εκεί που υπάρχει ελεύθερο οξυγόνο. Η μεταβολή του pH στο περιβάλλον, προκαλεί σημαντική μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Γνωρίζοντας το Eh (mV), είναι δυνατή η γνώση των συνθηκών στις οποίες βρίσκεται ένα χημικό στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον.

Στην περιοχή έρευνας, η μέση τιμή των μετρήσεων υπολογίστηκε στα 0,180 V, με πολύ μικρή διασπορά τιμών, όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο θηκόγραμμα (σχήμα 5.12). Τα δείγματα εμφανίζονται να μην ακολουθούν κανονική κατανομή. Στα νερά των προσχώσεων, οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι υψηλότερες, συγκριτικά με τα προερχόμενα νερά από τους οφιολίθους. Στις προσχώσεις είναι συγκριτικά με τα προερχόμενα νερά από τους οφιολίθους, υψηλότερες τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Είναι σημαντικές οι μετρήσεις αυτές σε σχέση με το οξειδωτικό περιβάλλον των υδροφόρων και συνδέεται άμεσα με την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, όπως αναλύεται παρακάτω (Oze, 2003).



Σχήμα 5.11: Ραβδόγραμμα των τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.12: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το D.O. των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

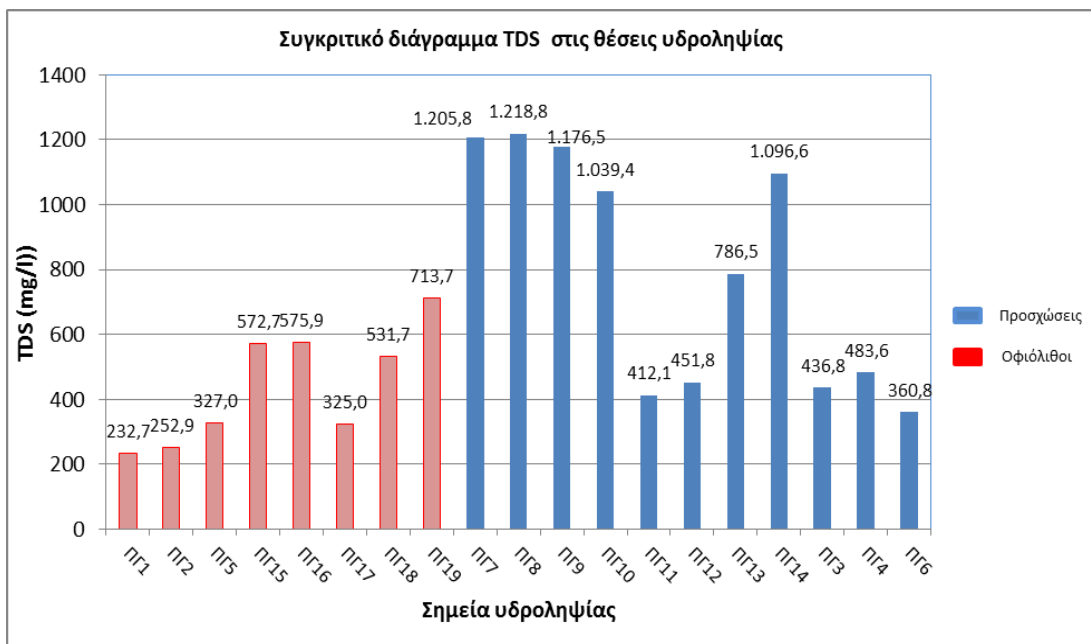
### 5.2.6. TDS (Ολικά διαλυμένα στερεά)

Το σύνολο των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) μπορεί να εκφραστεί και διαφορετικά (αλλά όχι ακριβώς ταυτόσημα), ως η συνολική αλατότητα. Εξαρτάται από τη διαλυτότητα των σχηματισμών, οι οποίοι φιλοξενούν το υπόγειο νερό. Υπάρχουν σχηματισμοί, όπως π.χ. οι γρανιτικοί, στους οποίους τα φιλοξενούμενα υπόγεια νερά, έχουν πολύ μικρή τιμή (T.D.S.) (συνήθως 200 – 300 mg/l), ενώ άλλοι π.χ. ιζηματογενείς στους οποίους το (T.D.S.) είναι αρκετά μεγάλο (1000 – 1200 mg/l), χωρίς να αναφερόμαστε στα υφάλμυρα και πολύ περισσότερο στα αλμυρά νερά, στα οποία οι τιμές του T.D.S. είναι ιδιαίτερα υψηλές (30.000 mg/l στο αλμυρό νερό, έως 100.000 mg/l στα υπεράλμυρα νερά). Γενικά το T.D.S. στα υπόγεια νερά αυξάνεται με το χρόνο παραμονής στο υπέδαφος, άρα και με το μήκος της υπόγειας διαδρομής την οποία αυτά έχουν διανύσει.

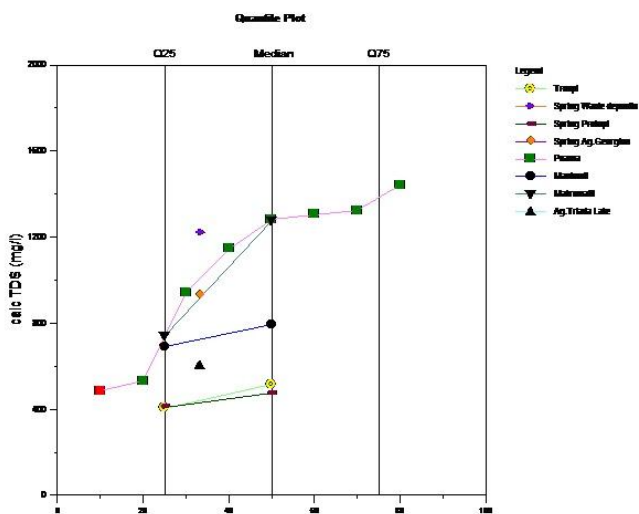
Το TDS μπορεί να επηρεαστεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση ορυκτής ύλης. Το νερό, που προστίθεται στον υδροφόρο, από τις επιστροφές των αρδεύσεων, αυξάνει το TDS.

Στην περιοχή έρευνας η μέση τιμή των TDS υπολογίστηκε στα 642,10 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 1218 mg/l, ενώ ελάχιστη τα 232 mg/l, η διασπορά του στατιστικού δείγματος είναι σημαντική 332,62 mg/l. Σύμφωνα με το διάγραμμα (σχήμα 5.13) και το χάρτη κατανομής των συνολικά διαλυμένων στερεών σωματιδίων (σχήμα 5.15), οι μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στις προσχώσεις, σε σχέση με την υδροφορία στους οφιολίθους, το οποίο ήταν αναμενόμενο. Άλλωστε είναι σε άμεση συσχέτιση με τις τιμές της αγωγιμότητας και την πιθανή υφαλμύριση του παράκτιου υδροφόρου. Η μέση τιμή των TDS στα οφιολιθικά νερά είναι 441,73 mg/l, με μέγιστη τα 713,7 mg/l (ΠΓ19) και ελάχιστη τα 232,7 mg/l

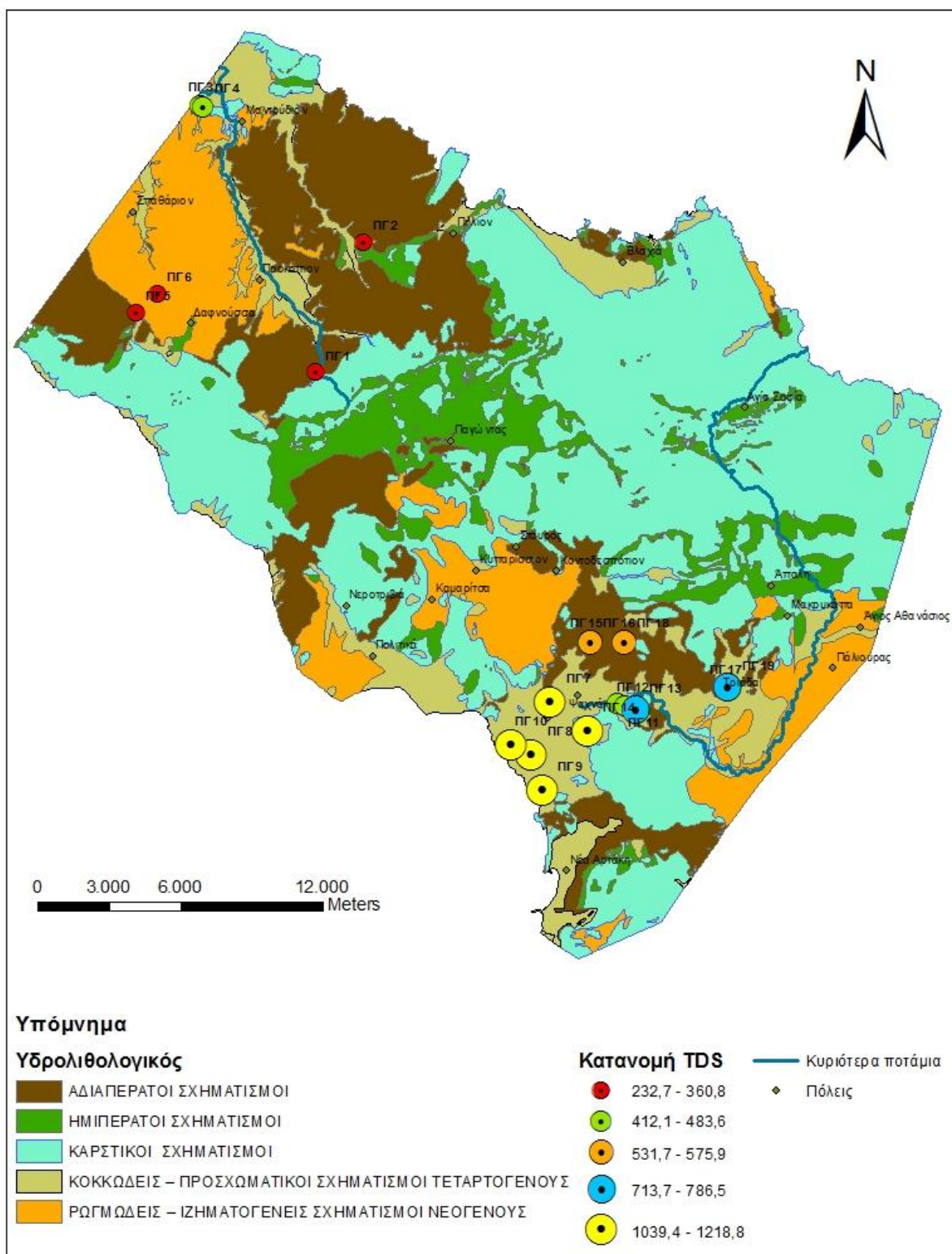
(ΠΓ1). Στις προσχώσεις η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 678,52 mg/l ,η μέγιστη στα 1218,8 mg/l (ΠΓ8) και η ελάχιστη στα 360,8 mg/l (ΠΓ6). Παρατηρείται ανάλογη εικόνα με τις διακυμάνσεις των μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 5.13: Ραβδόγραμμα των τιμών TDS στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.14: Στατιστικό διάγραμμα Quantile για τις τιμές TDS στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.15: Χωρική κατανομή των τιμών του TDS (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια



### 5.2.7. Κατιόντα Νατρίου (Na)

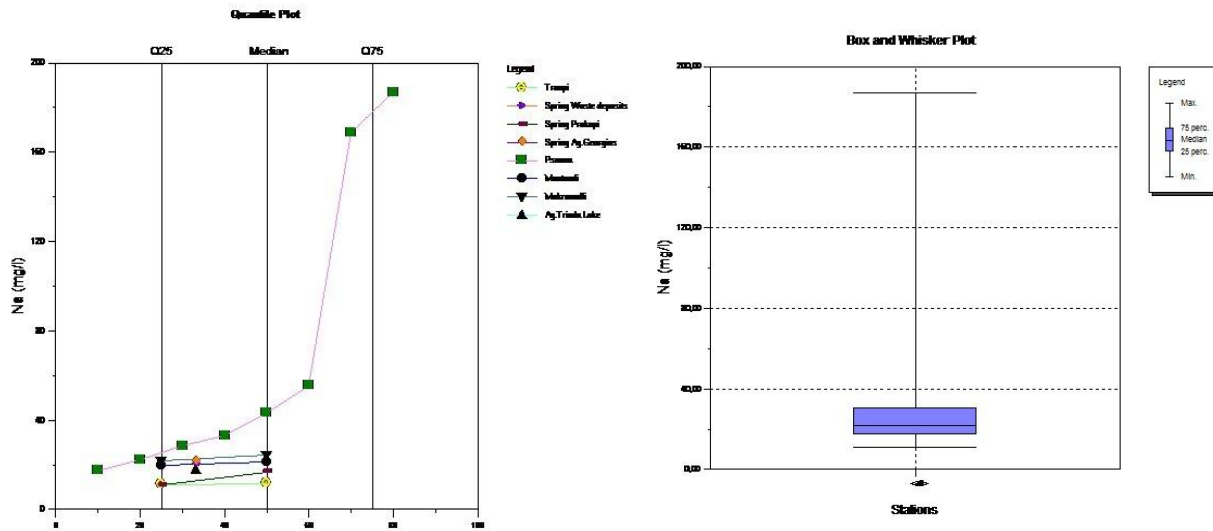
Το νάτριο συνδέει την παρουσία του με τους αστρίους και ειδικότερα με τα πλούσια σε Na μέλη των πλαγιοκλάστων όπως ο αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) και το ολιγόκλαστο. Απαντάται επίσης στις νατριούχους αμφιβόλους (γλαυκοφανή), στους νατρούχους πυροξένους (ιαδείτης), στον αλίτη ( $\text{NaCl}$ ) και σε νατρούχους ζεόλιθους. Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης του νατρίου στα υπόγεια νερά είναι τα 20 mg/l (Βουδούρης, 2009).

Η συγκέντρωση του Na στα μαγματικά πετρώματα ανέρχεται στα 28.100 mg/kg, στους ψαμμίτες 3.870 mg/kg, στις αργίλους 4.850 mg/kg, στα ανθρακικά πετρώματα 393 mg/kg και στους εβαπορίτες 310.000 mg/kg (Χαμπίδη, 2012; Matthess, 1973). Η υψηλή συγκέντρωση νατρίου σε συνδυασμό και με αυξημένα χλωριόντα, υποδηλώνουν διείσδυση θάλασσας, σε παράκτιες ζώνες.

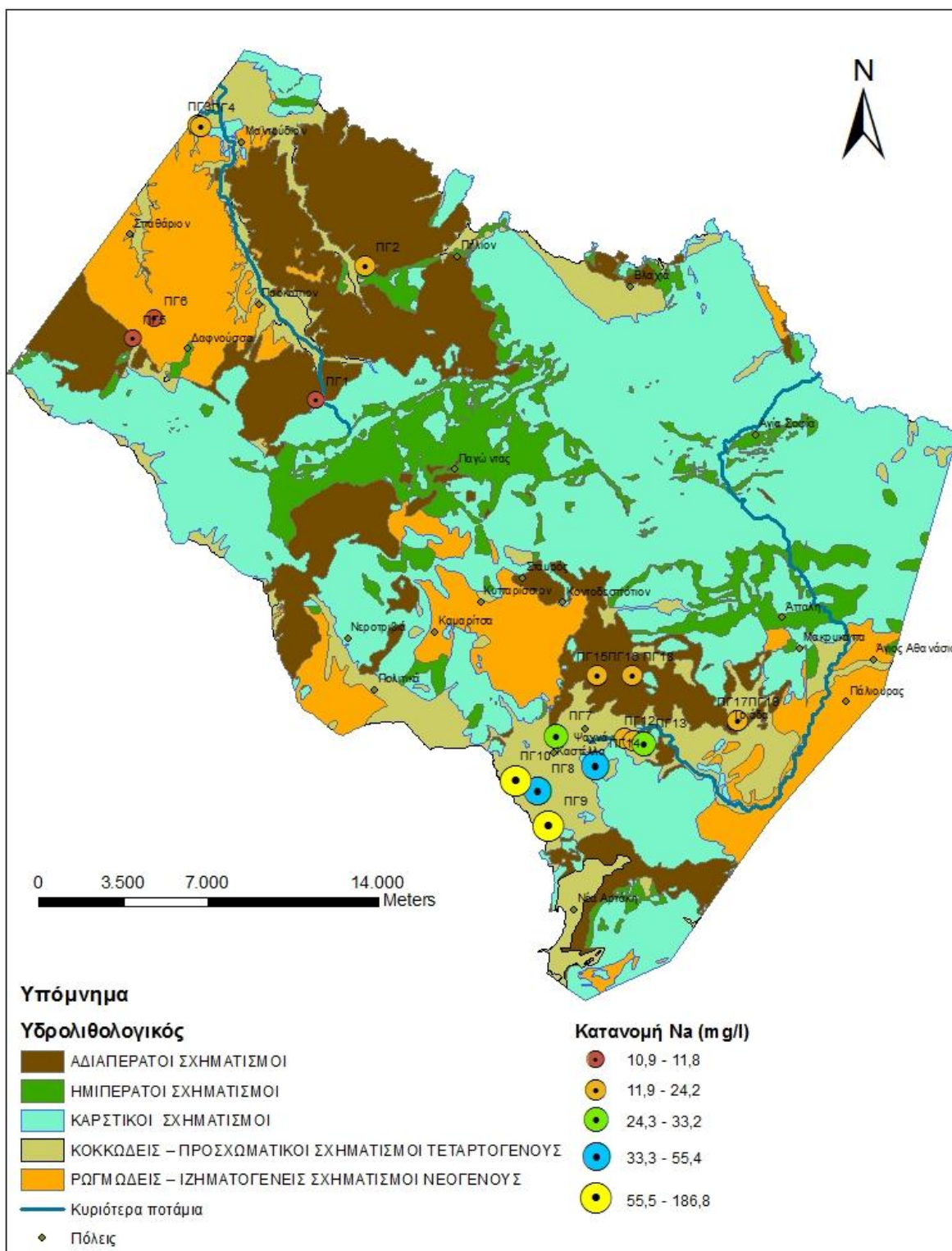
Στην υδροφορία που αναπτύσσεται στους οφιολίθους, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 18,05 mg/l, η μέγιστη στα 24,02 mg/l και η ελάχιστη στα 10,9 mg/l. Αντίθετα στις προσχώσεις μετρήθηκε μέση τιμή 55,22 mg/l, μέγιστη στα 186 mg/l και ελάχιστη στα 11,1 mg/l. Σε όλο το στατιστικό δείγμα η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 39,57 mg/l με σημαντική διασπορά των τιμών, όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο σχήμα 5.16. Στα οφιολιθικά νερά, δυο δείγματα είναι οριακά σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια των 20 mg/l, ενώ στις προσχώσεις οκτώ από τα έντεκα δείγματα υπερβαίνουν την τιμή αυτή (σχήμα 5.17). Αυτό δικαιολογείται, λόγω του διαφορετικού γεωλογικού περιβάλλοντος μεταξύ των δυο κατηγοριών. Στο βόρειο-δυτικό τμήμα της περιοχής έρευνας, δεν υπάρχουν έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, σε αντίθεση με τον κάμπο των Ψαχνών, όπου λόγω εκτεταμένων αντλήσεων για αρδευτικούς σκοπούς στην παραλιακή ζώνη, παρατηρείται παθητική διείσδυση της θάλασσας. Το φαινόμενο θα πιστοποιηθεί με τις ανάλογες μετρήσεις των χλωριόντων και σε συσχέτιση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα και το TDS. Όπως φαίνεται και στο χάρτη (σχήμα 5.18) οι υψηλότερες τιμές, μετρήθηκαν στην παραλιακή ζώνη, στο νότιο τμήμα της Κεντρικής Εύβοιας, ενώ οι συγκεντρώσεις στα βόρειο-δυτικά είναι χαμηλότερες.



Σχήμα 5.16: Ραβδόγραμμα των τιμών νατρίου (Na) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.17: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Na των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.18: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Na (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.8. Κατιόντα Ασβεστίου (Ca)

Η κύρια προέλευση του ασβεστίου στο νερό είναι τα ανθρακικά ιζηματογενή (ασβεστόλιθοι) και μεταμορφωμένα (μάρμαρα) πετρώματα, λόγω της παρουσίας ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), αραγωνίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), δολομίτη ( $\text{CaMgCO}_3$ ). Επίσης πηγή ασβεστίου μπορεί να είναι τα κροκαλοπαγή, οι ασβεστολιθικοί ψαμμίτες και οι ασβεστιτικές μάργες. Εκτός του ασβεστίτη, άλλα πλούσια ορυκτά σε ασβέστιο, από τη διάλυση των οποίων μπορούν να τροφοδοτηθούν τα υπόγεια νερά είναι τα πλούσια σε ασβέστιο μέλη των πλαγιοκλάστων (π.χ. ανορθίτης), οι ασβεστούχες αμφίβολοι (π.χ. ακτινόλιθος-τρεμολίτης), οι ασβεστούχοι πυρόξενοι (π.χ. αυγίτης), το επίδοτο και ορισμένα αργιλικά ορυκτά.

Η συγκέντρωση του Ca στα διάφορα πετρώματα, είναι της τάξης των 36.200mg/kg στα μαγματικά, 22.400 mg/kg στις αργίλους 22.500 mg/kg, στα ανθρακικά πετρώματα 272.000 mg/kg (Matthess,1973; Χαμπίδη, 2012). Οι τιμές συγκέντρωσης του ασβεστίου στα υπόγεια νερά, κυμαίνονται μεταξύ 2-80 mg/l (Appelo & Postma,1996) .

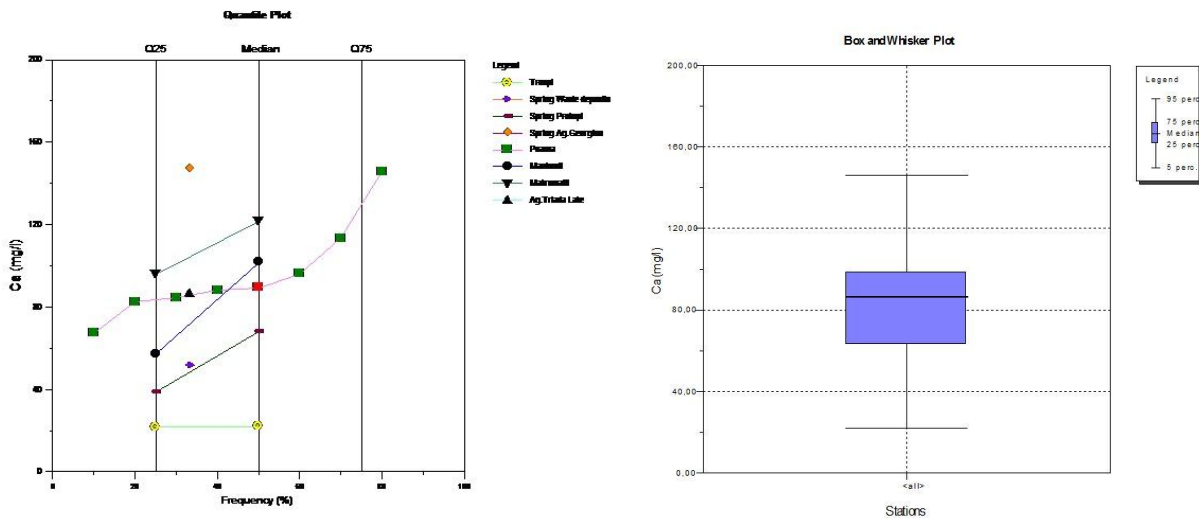
Στην περιοχή έρευνας, κύρια πηγή ασβεστίου αποτελούν τα ανθρακικά πετρώματα τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση. Επίσης, στα υπερβασικά μέλη των οφιολιθικών σχηματισμών, που βρίσκονται στην περιοχή, ορυκτά πλούσια σε ασβέστιο, όπως οι κλινοπυρόξενοι και ο τρεμολίτης (ασβεστούχος αμφίβολος), δύναται να ``εμπλουτίσουν`` τα νερά σε ασβέστιο.

Στην υδροφορία που αναπτύσσεται στους οφιολίθους, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 78,99 mg/l, η μέγιστη στα 147,38 mg/l και η ελάχιστη στα 22,03 mg/l. Στις προσχώσεις μετρήθηκε μέση τιμή 86,141 mg/l, μέγιστη στα 145,77 mg/l και ελάχιστη στα 21,63 mg/l. Σε όλο το στατιστικό δείγμα η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 83,13 mg/l με σημαντική διασπορά των τιμών, ενώ τα δείγματα στα Ψαχνά ακολουθούν σχεδόν μια κανονική κατανομή, όπως φαίνεται και στα αντίστοιχα σχήματα 5.19 και 5.20. Στην υδροφορία που αναπτύσσεται στους οφιολίθους, τέσσερα δείγματα υπερβαίνουν την ενδεικτική συγκέντρωση των 80 mg/l , ενώ στις προσχώσεις οκτώ από τα έντεκα δείγματα υπερβαίνουν την τιμή αυτή (σχήμα 5.19). Η υψηλή συγκέντρωση σε ασβέστιο στις προσχώσεις δικαιολογείται από την παρουσία των γεωλογικών σχηματισμών, νεογενών και τεταρτογενών και από την τροφοδοσία της περιοχής από τους ανθρακικούς σχηματισμούς. Στα νερά που προέρχονται από τους οφιολίθους, η παρουσία του ασβεστίου δικαιολογείται από την υδραυλική επικοινωνία τους με τους ασβεστολίθους, όπως υποδεικνύεται και από την πιεζομετρία της περιοχής (Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>). Οι ανθρακικοί σχηματισμοί, τροφοδοτούν τους οφιολίθους, οι οποίοι μέσω δευτερογενούς πορώδους, αναπτύσσουν υδροφορία. Τα νερά αυτά είναι πλούσια σε ασβεστίτη, που προέρχεται από τη διεργασία της διαλυτοποίησης. Επίσης, η διάλυση Ca-ούχων ορυκτών (κλινοπυρόξενος, τρεμολίτης) των υπερβασικών πετρωμάτων συνεισφέρει στη συγκέντρωση Ca στα νερά των οφιολίθων. Εντούτοις, λόγω της πολύ μικρότερης περιεκτικότητας των ορυκτών αυτών σε Ca, σε σχέση με τον ασβεστίτη, καθώς και του μικρού ποσοστού των ορυκτών

στο πέτρωμα, η συνεισφορά των υπερβασικών πετρωμάτων στην αυξημένη συγκέντρωση του Ca στο νερό, θεωρείται μικρή έως αμελητέα.

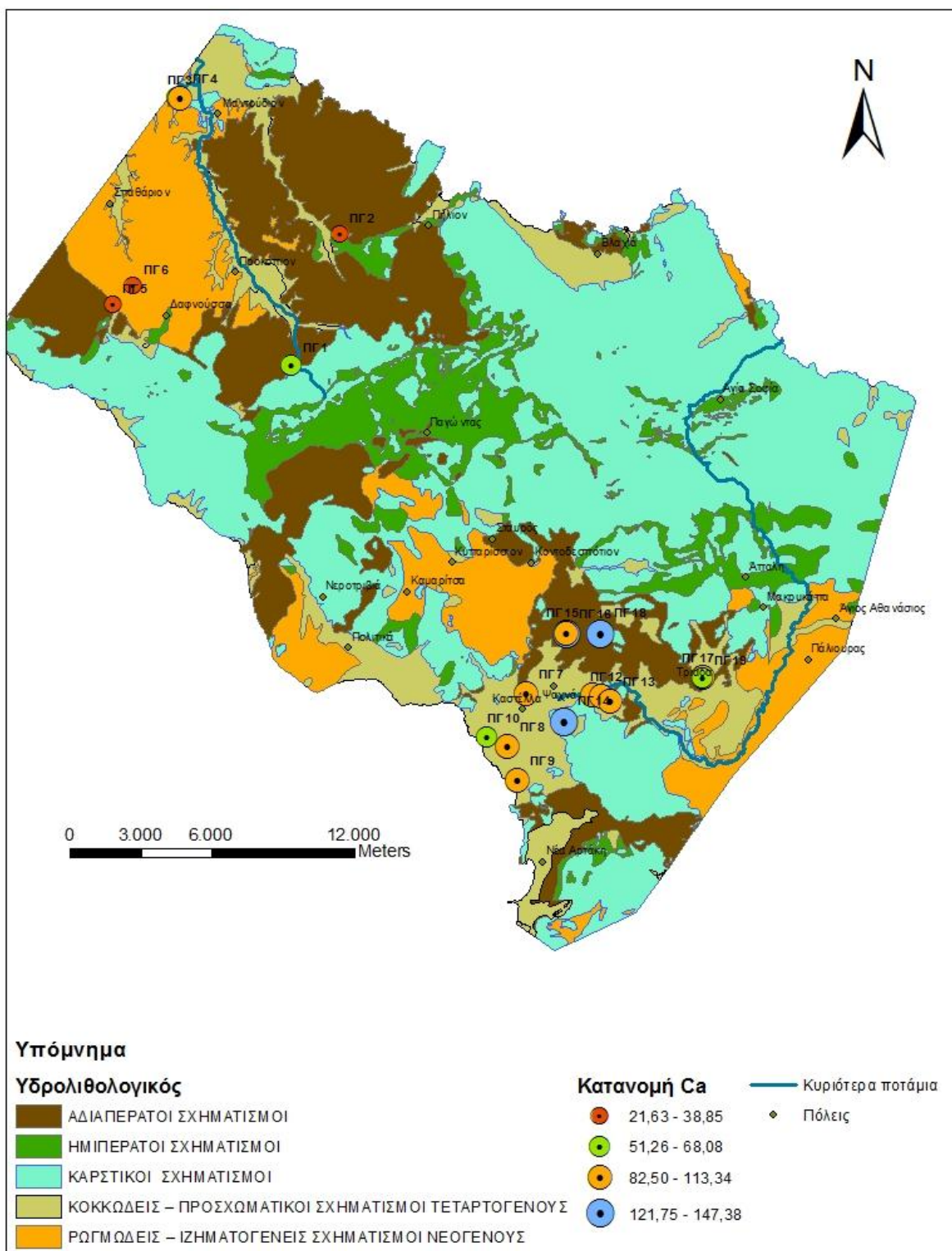


Σχήμα 5.19: Ραβδόγραμμα των τιμών νατρίου (Ca) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.20: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Ca των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια





Σχήμα 5.21: Χωρική κατανομή των τιμών του Ca (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.9. Κατιόντα Μαγνησίου (Mg)

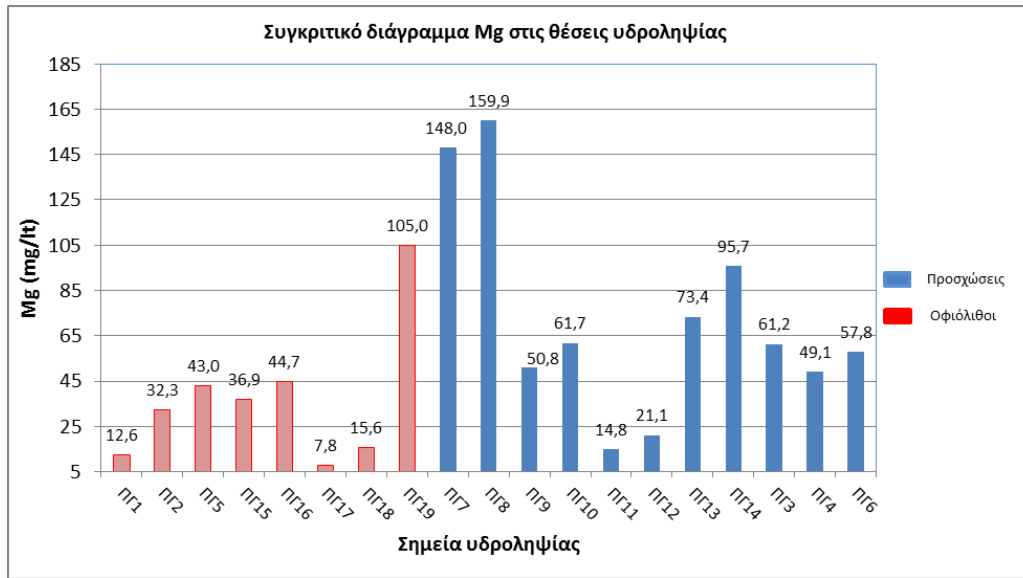
Η διάλυση των μαγνησιούχων ορυκτών, όπως ο δολομίτης, ο μαγνησίτης, ο μαγνησιούχος ολιβίνης (φορστερίτη), οι μαγνησιούχες αμφίβολοι, οι μαγνησιούχοι πυρόξενοι, οι σερπεντίνες, οι μαγνησιούχοι μαρμαρυγίες, ορισμένα μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά, ο καρναλίτης και ο πολυαλίτης, αποτελούν πηγή προέλευσης του μαγνησίου στα υπόγεια νερά. Πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε δολομίτη, μαγνησίτη και σε ορισμένες περιπτώσεις μαγνησιούχα αργιλικά ορυκτά, είναι οι δολομίτες, οι δολομιτικοί ψαμμίτες και οι δολομιτικές και μαγνησιούχες μάργες. Πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε καρναλίτη και πολυαλίτη είναι οι εβαπορίτες. Πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (π.χ. ολιβίνης, πυρόξενος, αμφίβολος, σερπεντίνης, τάλκης), αποτελούν τα υπερβασικά πετρώματα (π.χ. περιδοτίτες).

Τυπικές συγκεντρώσεις μαγνησίου στα διάφορα πετρώματα είναι οι εξής: στα μαγματικά 17.600 mg/kg, στους ψαμμίτες 8.100 mg/kg, στις αργίλους 16.400 mg/kg, στα ανθρακικά 45.300 mg/kg και στους εβαπορίτες 3.070 mg/kg (Χαμπίδη, 2012). Οι ενδεικτικές συγκεντρώσεις του μαγνησίου στα υπόγεια νερά είναι 1,2 έως 48 mg/l, με ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 50 mg/l (Appelo & Postma, 1996; Καλλέργης, 2000).

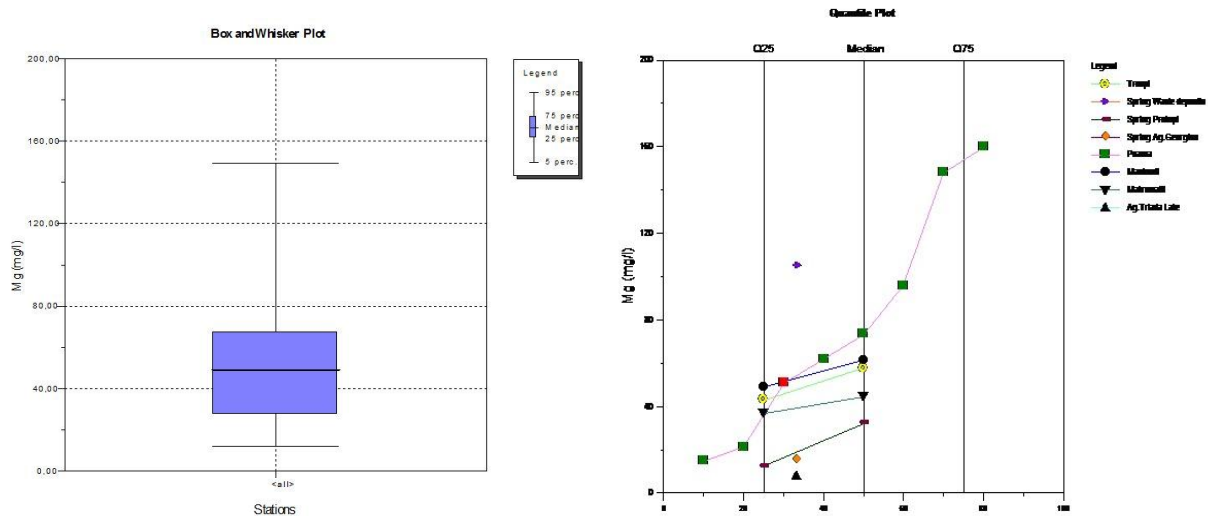
Η περιοχή έρευνας χαρακτηρίζεται από εκτεταμένες εμφανίσεις σερπεντινωμένων υπερβασικών πετρωμάτων, πλούσιων σε σερπεντίνη, ολιβίνη, ενστατίτη (ορθοπυρόξενος), τρεμολίτη (αμφίβολο), τάλκη. Επίσης, στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν μεγάλα κοιτάσματα μαγνησίτη (Gartzos, 1976).

Τα υπόγεια νερά που προέρχονται από τους οφιολίθους, παρουσιάζουν μια μέση τιμή 37,24 mg/l, η μέγιστη μετρήθηκε στα 105 mg/l (ΠΓ19) και η ελάχιστη στα 7,78 mg/l (ΠΓ17). Η ΠΓ17 επικοινωνεί υδραυλικά, κυρίως με τους κοκκώδεις σχηματισμούς των προσχώσεων, ενώ η ΠΓ19, εντοπίζεται στους οφιολίθους και λόγω πιθανής διάλυσης των μαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών, εμπλουτίζεται σε μαγνήσιο.

Στις προσχώσεις, οι μέση τιμή είναι 72,15 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 159,9 mg/l (ΠΓ8) και ελάχιστη στα 14,8 mg/l (ΠΓ11). Πάνω από τα όρια των 50mg/l, είναι οκτώ δείγματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι αλλουβιακές προσχώσεις αποτελούνται κυρίως από υλικό που έχει προέλθει από εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής. Το έντονα εξαλλοιωμένο και χαλαρά συνδεδεμένο υλικό των προσχώσεων, ευνοεί σε μεγάλο βαθμό τη διαλυτοποίηση, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλή συγκέντρωση κατιόντων μαγνησίου. Παράλληλα, η περιοχή είναι υπό καθεστώς εντατικής εκμετάλλευσης των υπόγειων υδροφόρων στην παραλιακή ζώνη. Η πιθανή διείσδυση της θάλασσας λόγω υπεραντλήσεων, αυξάνει τις ποσότητες μαγνησίου στον παράκτιο υδροφόρο.



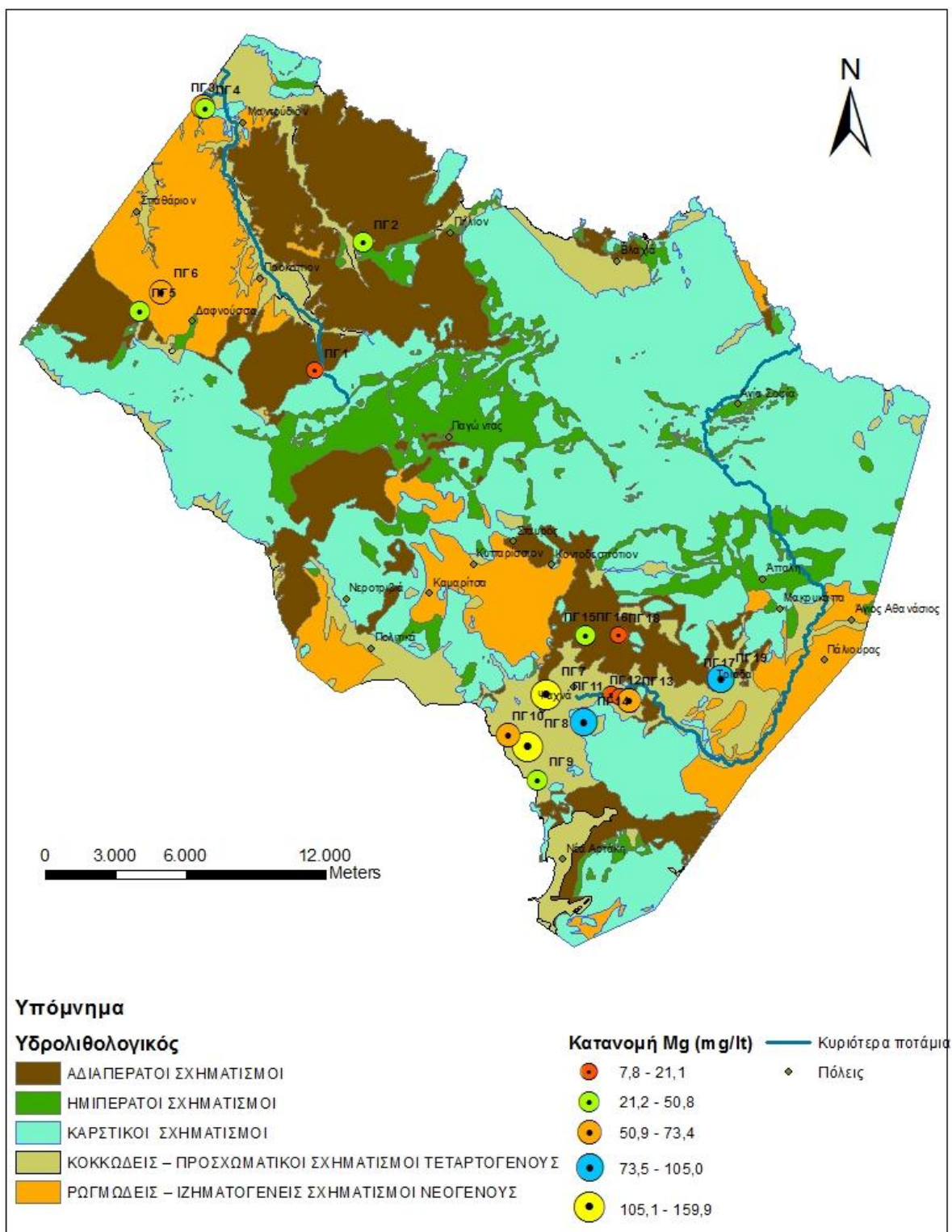
Σχήμα 5.22: Ραβδόγραμμα των τιμών νατρίου (Mg) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.23: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Mg των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

Παρατηρώντας το χάρτη κατανομής των κατιόντων μαγνησίου, φαίνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις, στην παραλιακή ζώνη και στις αλλουβιακές αποθέσεις.

Σε όλο το στατιστικό δείγμα η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 57,45 mg/l με συντελεστή διακύμανσης 0,84, όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο σχήμα 5.23, η διασπορά των τιμών είναι αρκετά σημαντική, ενώ τα δείγματα στα Ψαχνά, ακολουθούν σχεδόν κανονική κατανομή.



Σχήμα 5.24: Χωρική κατανομή των τιμών του Mg (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

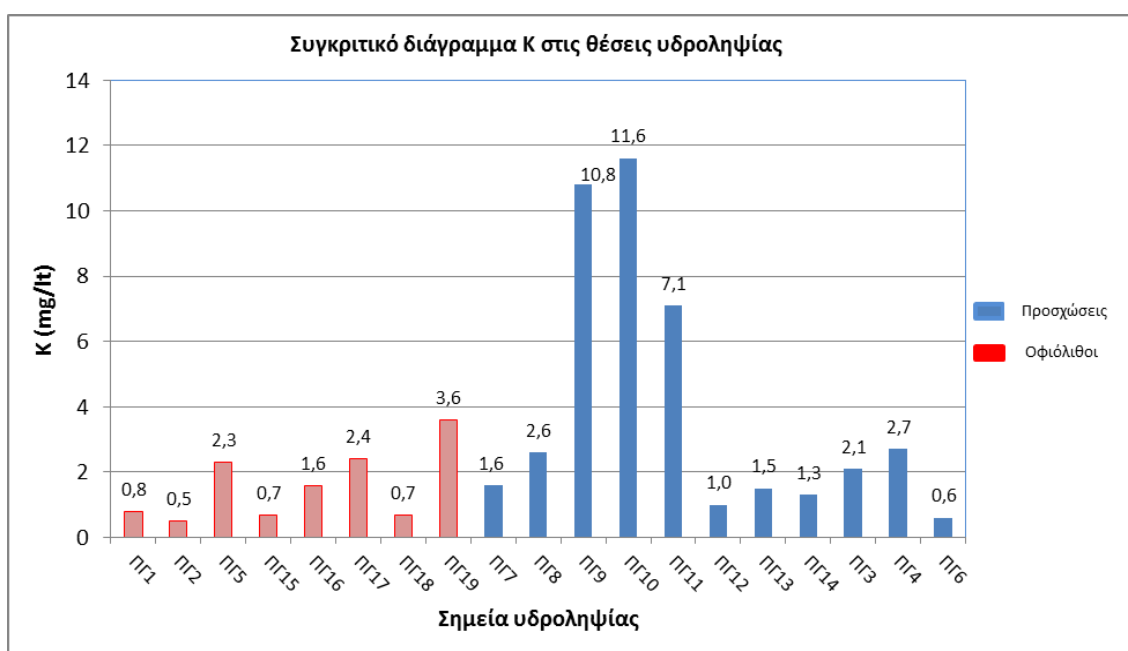
### 5.2.10. Κατιόντα Καλίου (K)

Το κάλιο, όπως και το νάτριο, συνδέει την παρουσία του κυρίως με τους K-ούχους άστριους (σανίδινο ορθόκλαστο, μικροκλινής). Επίσης άλλα πλούσια σε κάλιο ορυκτά, όπως οι K-ούχοι μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης), ο συλβίτης, ο καρναλίτης, ο πολυαλίτης μπορούν να συνεισφέρουν μέσω της διάλυσης τους την αυξημένη συγκέντρωση καλίου στα νερά.

Στα μαγματικά πετρώματα, η συγκέντρωση καλίου είναι 25.700 mg/kg, στους ψαμμίτες 13.200 mg/kg, στις αργίλους 24.900 mg/kg, στα ανθρακικά 2.390 mg/kg και στους εβαπορίτες 4.280 mg/kg (Χαμπίδη, 2012). Στα φυσικά υπόγεια νερά, οι τιμές του καλίου κυμαίνονται από 0,19 έως 3,8 mg/l (Appelo&Postma, 1996). Ενδεικτικό όριο του καλίου αναφέρονται τα 12 mg/l (Καλλέργης, 2007).

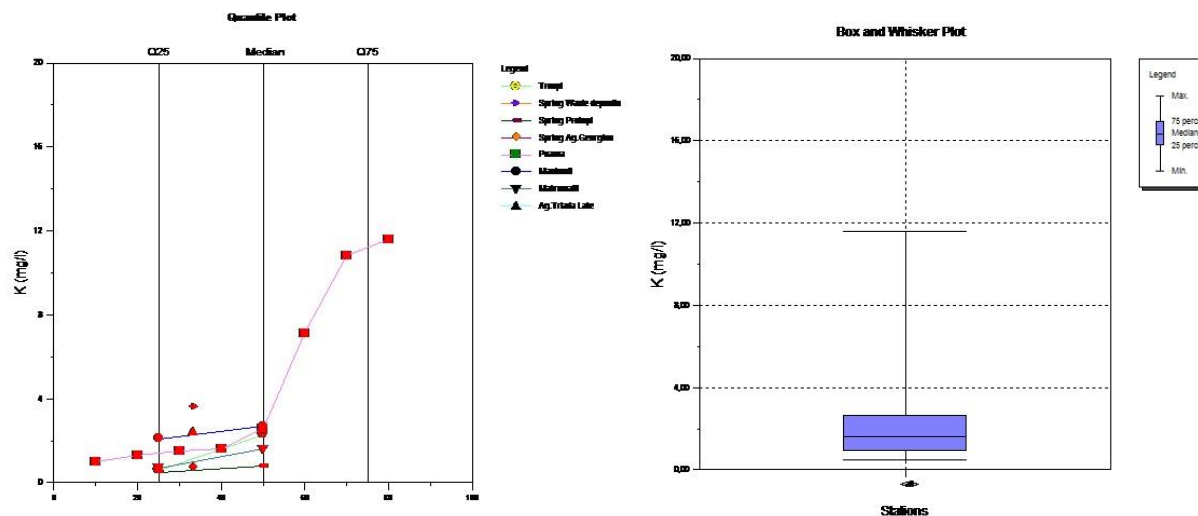
Στα νερά των οφιολίθων, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 1,58 mg/l, η μέγιστη 3,6 mg/l (ΠΓ19) και η ελάχιστη 0,5 mg/l (ΠΓ2). Οι τιμές είναι ιδιαίτερα χαμηλές, γεγονός που δικαιολογείται από το χαμηλό ποσοστό K<sub>2</sub>O στο μητρικό πέτρωμα και την απουσία καλιούχων ορυκτών (4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο), σε συνδυασμό με την έλλειψη ανθρωπογενούς δραστηριότητας, που θα δικαιολογούσε αυξημένες συγκεντρώσεις καλίου.

Στις προσχώσεις η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 3,9 mg/l, η μέγιστη στα 11,6 mg/l (ΠΓ10) και η ελάχιστη στα 0,6 mg/l (ΠΓ9). Δεν παρατηρούνται ιδιαίτερα αυξημένες τιμές στις προσχώσεις. Οριακά δυο γεωτρήσεις έχουν σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις, η ΠΓ10 και η ΠΓ9, οι οποίες βρίσκονται στην παράκτια ζώνη, που εκτιμάται ότι είναι υφαλμυρισμένη, οπότε δικαιολογούνται οι αυξημένες αυτές τιμές.



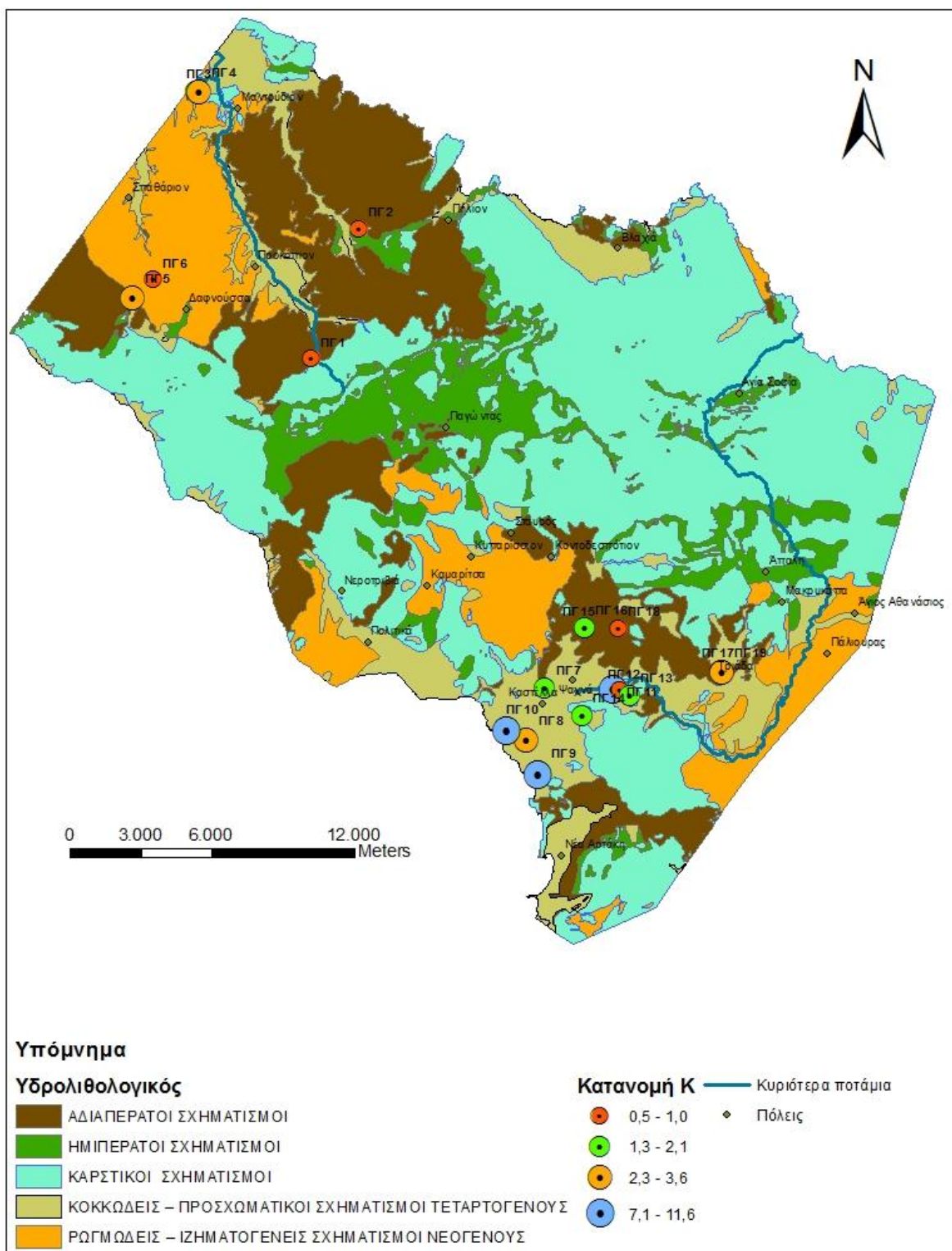
Σχήμα 5.25: Ραβδόγραμμα των τιμών καλίου (K) στην Κεντρική Εύβοια





Σχήμα 5.26: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Κ των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

Το συνολικό στατιστικό δείγμα εμφανίζει μια μέση τιμή 2,92 mg/l, με συντελεστή διακύμανσης 0,92, ενώ φαίνεται στο σχήμα 5.26, ότι δεν ακολουθεί καμία κατηγορία κανονική κατανομή. Στο χάρτη κατανομής κατιόντων καλίου, φαίνεται η υψηλότερη συγκριτικά συγκέντρωση των δυο δειγμάτων στην παραλιακή ζώνη.



Σχήμα 5.27: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Κ (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.11. Ανιόντα Χλωρίου (Cl)

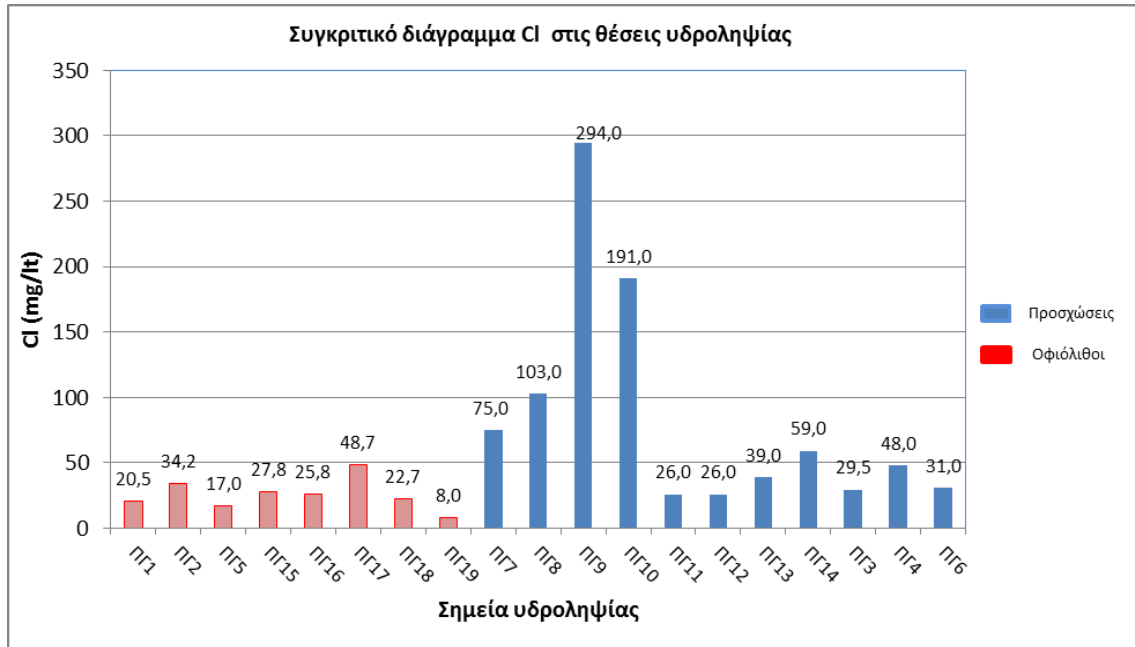
Κύρια πηγή προέλευσης των χλωριόντων, είναι το NaCl (αλίτης) και το KCl (συλβίνης), τα οποία βρίσκονται κυρίως στους εβαπορίτες, καθώς και σε θερμές πηγές και ιζηματογενή πετρώματα θαλάσσιας προέλευσης. Η διείσδυση της θάλασσας στους παράκτιους υδροφορείς, τα βιομηχανικά, τα αστικά και τα γεωργικής προέλευσης απόβλητα, είναι υπεύθυνα για τις αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριόντων στα νερά.

Οι συγκεντρώσεις του χλωρίου είναι στα μαγματικά πετρώματα 305 mg/kg, στους ψαμμίτες 15 mg/kg, στις αργίλους 170 mg/kg, στα ανθρακικά 305 mg/kg και στους εβαπορίτες 525.000 mg/kg (Χαμπίδη, 2012). Επιθυμητό όριο συγκέντρωσης των χλωριόντων στο πόσιμο νερό είναι 25 mg/l και το ανώτατο 250 mg/l.

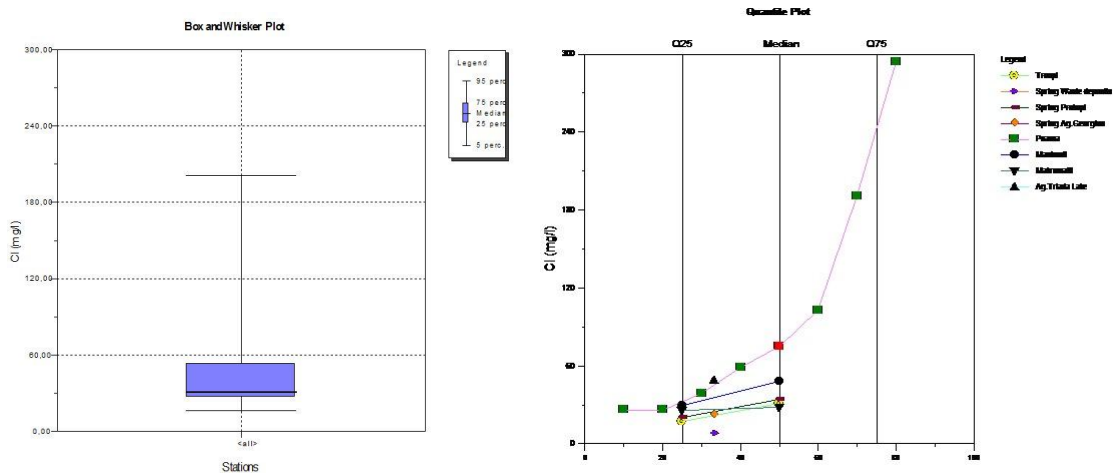
Στα δείγματα νερών που προέρχονται από τους οφιολίθους, η μέση τιμή των χλωριόντων υπολογίστηκε στα 25,59mg/l, η μέγιστη τιμή στα 48,7 mg/l (ΠΓ17) και η ελάχιστη 8 mg/l (ΠΓ19). Η ΠΓ17 σύμφωνα με το σχήμα 5.28, βρίσκεται στο όριο επαφής των οφιολίθων και των κοκκωδών σχηματισμών, γι αυτό πιθανότατα εμφανίζει συγκριτικά αυξημένη τιμή χλωριόντων, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Στις προσχώσεις η μέση τιμή των χλωριόντων στα υπόγεια νερά είναι της τάξης των 83,7mg/l, η μέγιστη τιμή 294 mg/l (ΠΓ9) και η ελάχιστη 26 mg/l. Οι τιμές στις προσχώσεις είναι αυξημένες και υπερβαίνουν το ενδεικτικό όριο των 25 mg/l, ενώ μία υπερβαίνει και το ανώτατο όριο των 250 mg/l. Η ΠΓ9 και η ΠΓ10, εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές, λόγω της υφαλμύρισης του παράκτιου υδροφόρου.

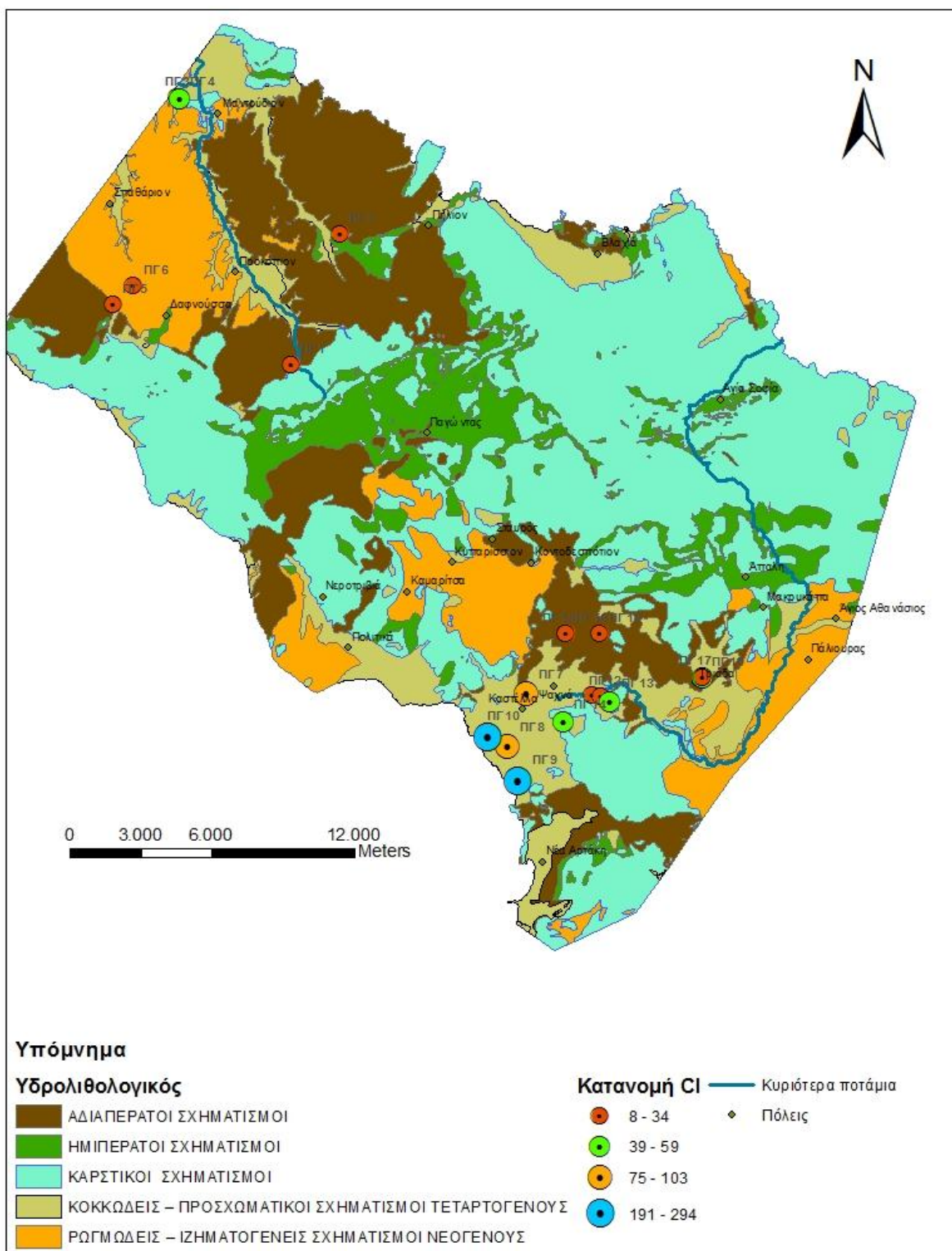
Το συνολικό στατιστικό δείγμα εμφανίζει μια μέση τιμή 59,27 mg/l, με συντελεστή διακύμανσης 0,85, μεγάλη διασπορά των τιμών και μη κανονική κατανομή αυτών, όπως φαίνεται στα αντίστοιχα διαγράμματα. Παρατηρείται αναλογική σχέση, στις συγκεντρώσεις μεταξύ των τιμών νατρίου, καλίου, χλωριόντων, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και συνολικά διαλυμένων στερεών. Αναλυτικοί πίνακες με τους συντελεστές συσχέτισής τους ακολουθούν στην ενότητα 5.4 επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, του αντίστοιχου κεφαλαίου.



Σχήμα 5.28: Ραβδόγραμμα των χλωριόντων (Cl) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.29: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Cl των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.30: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του CI (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια



### 5.2.12. Νιτρικά ιόντα (NO<sub>3</sub>)

Τα νιτρικά ιόντα είναι το τελικό προϊόν της φυσικής αποσύνθεσης οργανικών αζωτούχων ενώσεων, όπως φυτικής και ζωϊκής πρωτεΐνης. Μπορεί να προέλθουν από ζωϊκά περιττώματα, λιπάσματα ή προηγούμενη χρήση του νερού από τον άνθρωπο. Μεγάλη περιεκτικότητα σε νιτρικό ανιόν, υποδηλώνει την παρουσία βιολογικών ρύπων ή νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης ή ανάμειξη με νερά άρδευσης από λιπαινόμενες γαίες. Βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης των νιτρικών είναι η αναγωγή τους, που επιτυγχάνεται από την οργανική ύλη, παρουσία βακτηρίων με τελικό προϊόν την αμμωνία.

Το ανώτατο όριο συγκέντρωσης νιτρικών στο πόσιμο νερό έχει καθοριστεί σε 50 mg/l, ενώ το επιθυμητό όριο είναι 25 mg/l (Βουδούρης, 2009).

Η παρουσία των νιτρικών ως οξειδωτικό μέσο, είναι ιδιαίτερης σημασίας, κατά την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Αποτελεί, το κυριότερο αίτιο, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, το οποίο προκαλεί την εμφάνιση του ιδιαίτερα τοξικού εξασθενούς χρωμίου.

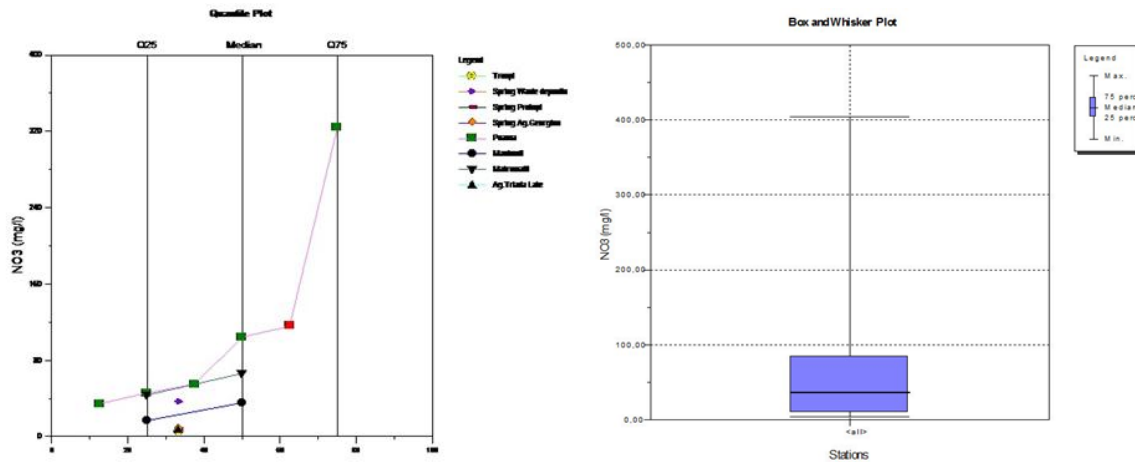
Στις υδροφορίες που προέρχονται από τους οφιολίθους, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 22,53 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 66,3 mg/l (ΠΓ15) και ελάχιστη τα 3,7 mg/l (ΠΓ2). Ένα δείγμα το ΠΓ15, έξω από το χωριό Μακρυμάλλη, έχει συγκέντρωση πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια. Η περιοχή εκεί εμφανίζει έντονη ρύπανση με αστικά απορρίμματα του χωριού κυρίως.

Στην υδροφορία των προσχώσεων, η συγκέντρωση των νιτρικών παρουσιάζεται στο σχήμα 51. Η μέση τιμή των νιτρικών ιόντων, εκτιμήθηκε στα 138,89 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 404(ΠΓ14) mg/l και ελάχιστη τα 5,2 mg/l (ΠΓ6). Έξι από τα έντεκα δείγματα, υπερβαίνουν κατά πολύ το αποδεκτό όριο ποσιμότητας. Όλες οι γεωτρήσεις βρίσκονται μέσα σε αγροτικές καλλιέργειες. Στον κάμπο των Ψαχνών και στα νεογενή του βόρειου δυτικού τμήματος της περιοχής έρευνας, παρατηρείται υπερεκμετάλλευση των νερών και εντατική χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, που εντείνουν την παρουσία των νιτρικών ιόντων. Τα υπόλοιπα πέντε δείγματα, εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Πιθανός παράγοντας, που ευνοεί την αραίωση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων, είναι τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων θέσεων δειγματοληψίας (γεωλογική και υψομετρική θέση τους), που επιτρέπουν την καλή τροφοδοσία του υδροφόρου, από τους ανθρακικούς σχηματισμούς. Επίσης η παρουσία νεογενών σχηματισμών, που περιέχουν οργανικό υλικό, το οποίο δρα ως αναγωγικό μέσο για τα νιτρικά ιόντα, εκτιμάται ότι συμβάλλει στην αναγωγή τους.

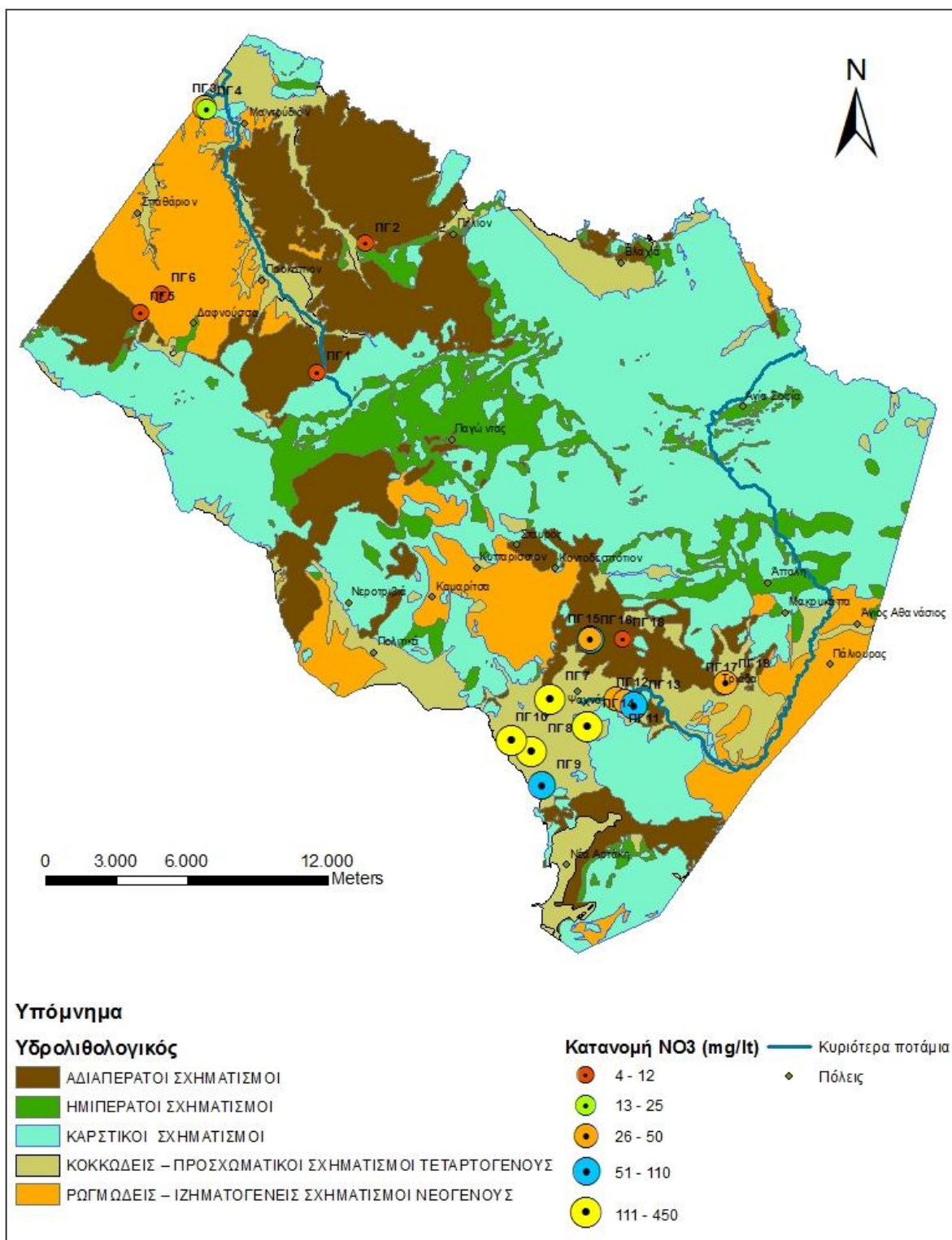
Η μέση τιμή όλου του στατιστικού δείγματος είναι 89,78 mg/l, ενώ παρουσιάζεται μεγάλη διασπορά τιμών στο δείγμα, όπως φαίνεται από το σχήμα 5.32, χωρίς να ακολουθούν κανονική κατανομή, πιθανώς λόγω των διαφορετικών χρήσεων γης, που επικρατούν στις δυο περιοχές έρευνας (3<sup>ο</sup> κεφάλαιο).



Σχήμα 5.31: Ραβδόγραμμα των τιμών νιτρικών ιόντων (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.32: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το NO<sub>3</sub><sup>-</sup> των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.33: Χωρική κατανομή των τιμών νιτρικών ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.2.13. Θειϊκά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Τα θειϊκά ιόντα στα υπόγεια νερά προέρχονται κυρίως από τη διάλυση θειϊκών ορυκτών, όπως της γύψου, του ανυδρίτη και του πολυαλίτη ( $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ), καθώς επίσης από την οξείδωση θειούχων ορυκτών, όπως του σιδηροπυρίτη, του γαληνίτη κλπ. Επίσης η χρήση θειϊκών λιπασμάτων, αποτελεί πηγή προέλευσης τους.

Στα φυσικά νερά τα θειϊκά ιόντα δε ξεπερνούν τα 300 mg/l. Η πιθανή υπέρβαση της συγκέντρωσης αυτής, οφείλεται στην ύπαρξη γύψου και ανυδρίτη, είτε σε φαινόμενα ρύπανσης (Καλλέργης, 2000). Στα πόσιμα νερά το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης θειϊκών ιόντων, σύμφωνα με την οδηγία της Ε.Ε. είναι 25 mg/l, με ανώτατο όριο τα 250 mg/l.

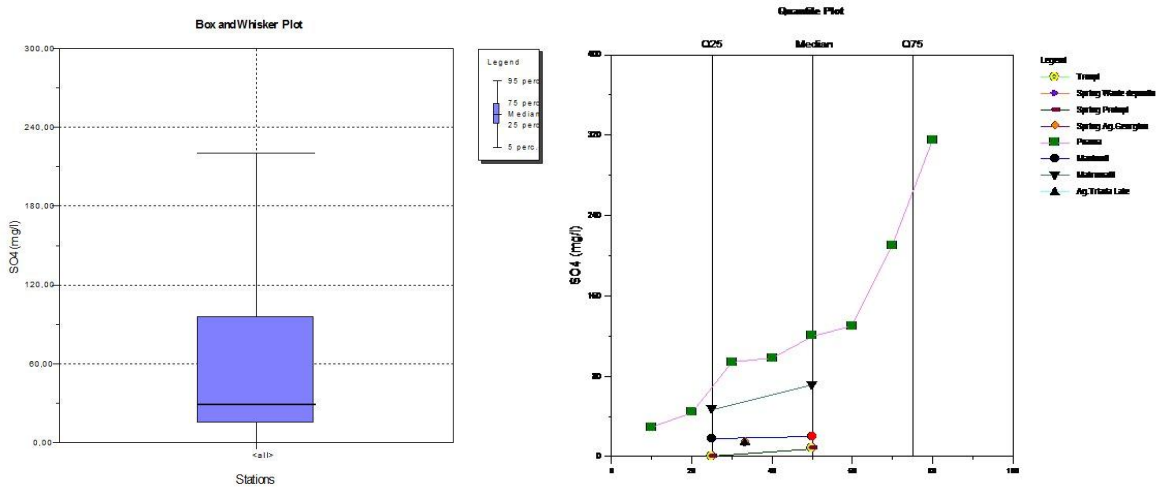
Στους οφιολίθους, στα υπόγεια νερά η μέση τιμή εκτιμήθηκε στα 21 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 71 mg/l (ΠΓ15) και ελάχιστη το 0 mg/l, που μετρήθηκε σε δυο περιπτώσεις στην ΠΓ2 και ΠΓ5. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις, δικαιολογούνται από την απουσία θειϊκών ορυκτών στα πετρώματα της περιοχής.

Στις προσχώσεις, η μέση τιμή των θειϊκών ιόντων είναι 98,73 mg/l, με μέγιστη τα 315 mg/l (ΠΓ8) και ελάχιστη τα 8 mg/l (ΠΓ6). Λόγω της απουσίας των θειϊκών ορυκτών από τους σχηματισμούς των προσχώσεων, η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση των θειϊκών ιόντων στα νερά, μπορεί να αποδοθεί στη πιθανή χρήση θειϊκών λιπασμάτων, στις περιοχές με αγροτικές καλλιέργειες.

Η μέση τιμή του στατιστικού δείγματος είναι 66 mg/l, με σημαντική διασπορά των τιμών και χωρίς κανονική κατανομή.

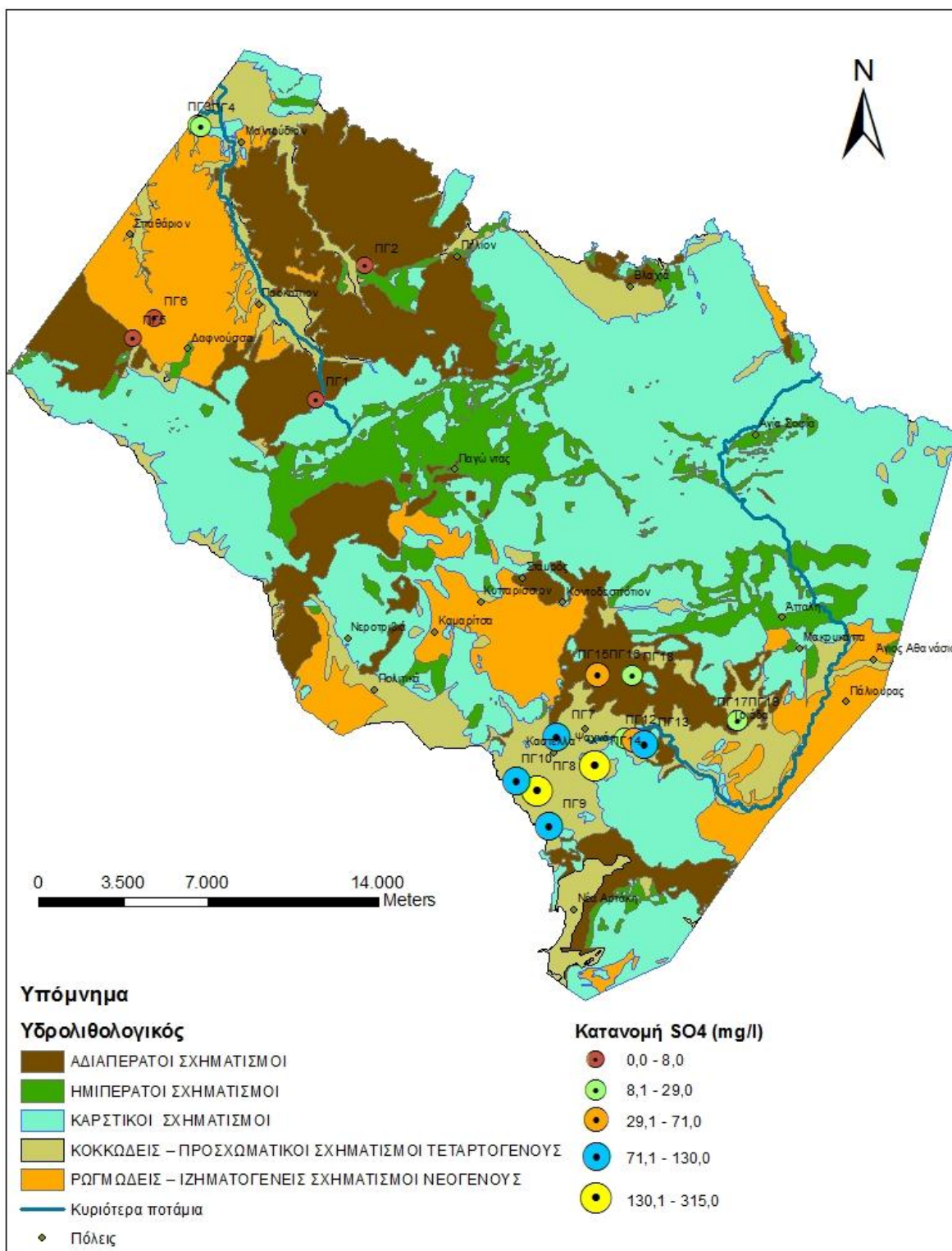


Σχήμα 5.34: Ραβδόγραμμα των τιμών νατρίου (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.35: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για τα SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια





Σχήμα 5.36: Χωρική κατανομή των τιμών του SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

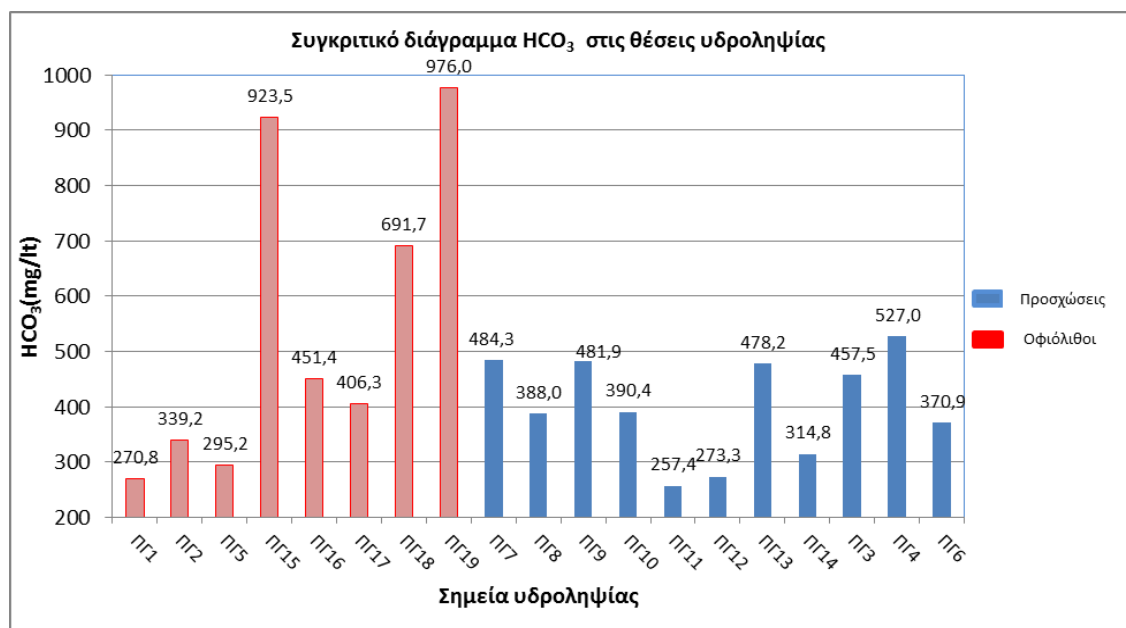
### 5.2.14. Όξινα Ανθρακικά Ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ )

Πρόκειται για το επικρατέστερο ανιόν στα γλυκά υπόγεια νερά. Η συγκέντρωση των οξυανθρακικών ιόντων στα νερά, οφείλεται κυρίως στη διάλυση του ασβεστίτη (Appelo&Postma, 1996). Επίσης είναι δυνατόν να προέρχεται από το ατμοσφαιρικό  $\text{CO}_2$ , ή από το ελευθερούμενο  $\text{CO}_2$  στο έδαφος κατά την οργανική αποσύνθεση (Βουδούρης, 2009).

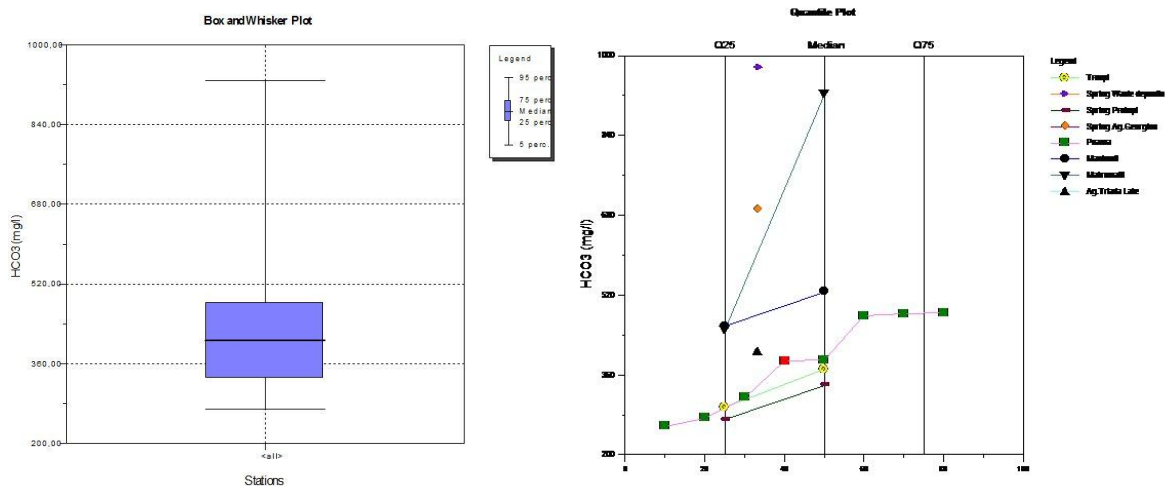
Τα νερά από τους οφιολίθους, εμφανίζουν μια μέση τιμή της τάξης των 544,27 mg/l, με μέγιστη τιμή τα 976 mg/l (ΠΓ19) και ελάχιστη τα 270,84 mg/l (ΠΓ1). Η αυξημένη συγκέντρωση των οξυανθρακικών υποδηλώνει ουσιαστικά πλούσια τροφοδοσία στην περιοχή, από τους ανθρακικούς σχηματισμούς.

Στις προσχώσεις οι τιμές των όξυανθρακικών ιόντων εμφανίζονται χαμηλότερες, η μέση τιμή είναι 402,16 mg/l, η μέγιστη 527 mg/l (ΠΓ4) και η ελάχιστη 257,42 mg/l (ΠΓ11).

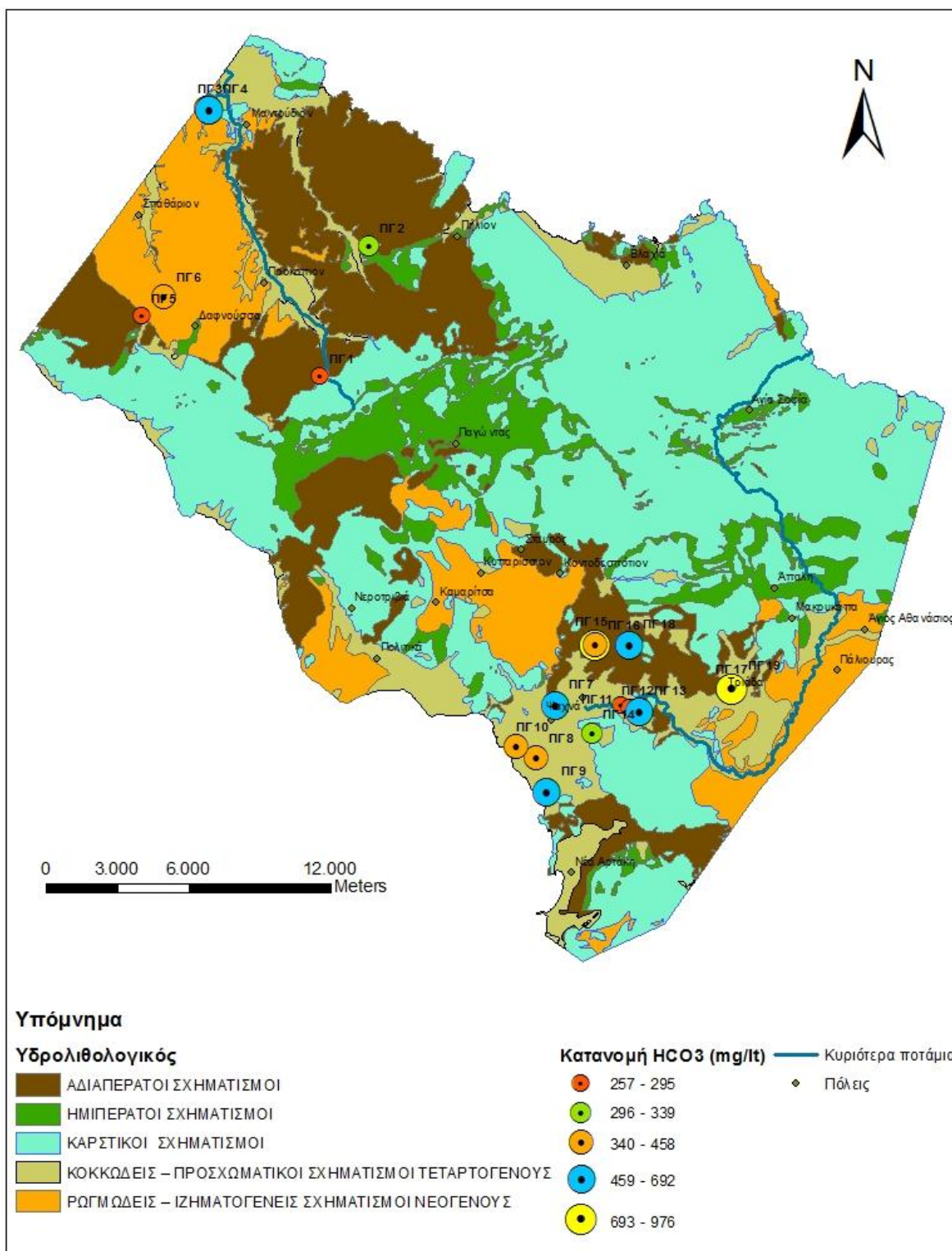
Στο συνολικό στατιστικό δείγμα, η μέση τιμή είναι 461,99mg/l, με σημαντική διασπορά τιμών, όπως περιγράφεται από το σχήμα 5.38. Η χωρική κατανομή των τιμών των οξυανθρακικών ιόντων φαίνεται στο σχήμα 5.39.



Σχήμα 5.37: Ραβδόγραμμα των τιμών όξινων ανθρακικών ( $\text{HCO}_3^-$ ) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.38: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για τα  $HCO_3^-$  των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.39: Χωρική κατανομή των τιμών των όξινων ανθρακικών, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.3. Μέταλλα και ιχνοστοιχεία

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα στοιχεία εκείνα για τα οποία υπάρχουν προκαθορισμένα αποδεκτά όρια συγκέντρωσης. Πρόκειται για τα μέταλλα: Ag, Cd, Cr, Hg, Fe, Mn, και Zn. Η συγκέντρωση τους με εξαίρεση του Fe, είναι μικρότερη του 1 mg/l, λόγω της δυσδιαλυτότητας των ορυκτών και των άμορφων ουσιών τους στο νερό και η προσρόφηση τους, από τα αργιλικά ορυκτά, τα ένυδρα οξειδία του Mn ή από οργανικές ύλες (Καλλέργης, 2007).

Όταν το νερό ρυπαίνεται από διαλυμένες οργανικές ύλες, τότε και οι οργανικές ενώσεις των ιχνομετάλλων, μπορεί να απαντούν σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Λόγω των υψηλών τιμών δυναμικού οξειδοαναγωγής, τα περισσότερα ιχνομέταλλα παρουσιάζουν ψηλές συγκεντρώσεις στο νερό. Στα αναερόβια υπόγεια νερά, η σχετική δυσδιαλυτότητα των θειούχων ορυκτών προκαλεί σοβαρή μείωση της συγκέντρωσης των ιχνομετάλλων. Στα μη όξινα υπόγεια νερά, όπου συνήθως παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου ανόργανου άνθρακα, η διαλυτότητα των ανθρακικών αλάτων διατηρεί τη συγκέντρωση του Cd, Pb, Fe σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η χαμηλή συγκέντρωση των ιχνομετάλλων στο υπόγειο νερό, πιθανότατα να οφείλεται σε παρουσία αργιλικών ορυκτών, λόγω των προσροφητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Αντίστοιχη προσρόφηση ιχνομετάλλων επιτυγχάνεται από οργανικά υλικά. Επίσης η παρουσία υδροξειδίων του Fe και Mn, ελέγχει τη δέσμευση των μετάλλων Co, Ni, Cu, Zn, Cr, στο έδαφος (Jenne, 1968).

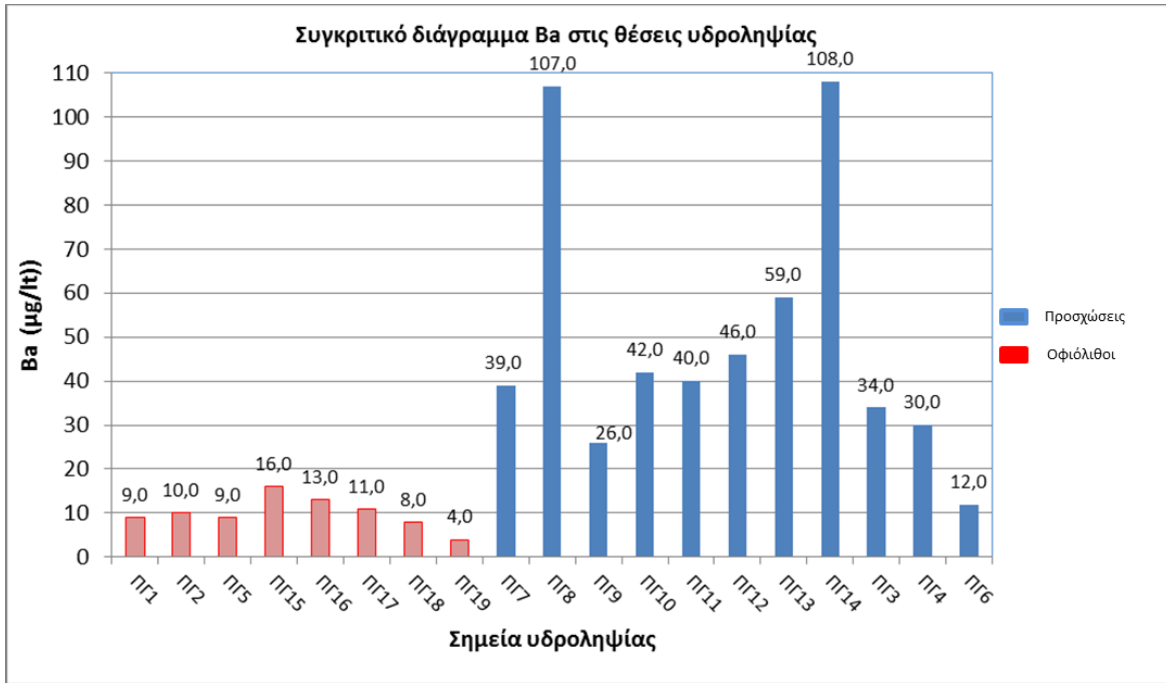
#### 5.3.1. Βάριο (Ba)

Το βάριο έχει μόνο μία οξειδωτική βαθμίδα, το Ba(II). Το θειϊκό βάριο είναι αδιάλυτο στο νερό. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ολικό βάριο κυμαίνεται από 100-3000 mg.kg<sup>-1</sup> με μέση τιμή τα 500 mg.kg<sup>-1</sup>. Όταν μειώνεται το εδαφικό pH, αυξάνει η συγκέντρωση του βαρίου στο έδαφος, λόγω όξινης βροχής ή άλλων προσθηκών, δημιουργείται θειϊκό βάριο, το οποίο είναι αδιάλυτο, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του στο νερό. Σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, μαγνήσιο και θείο μειώνεται η συγκέντρωση του βαρίου (<http://biotech.aua.gr/>). Κυριότερο ορυκτό του βαρίου, είναι ο βαρύτης.

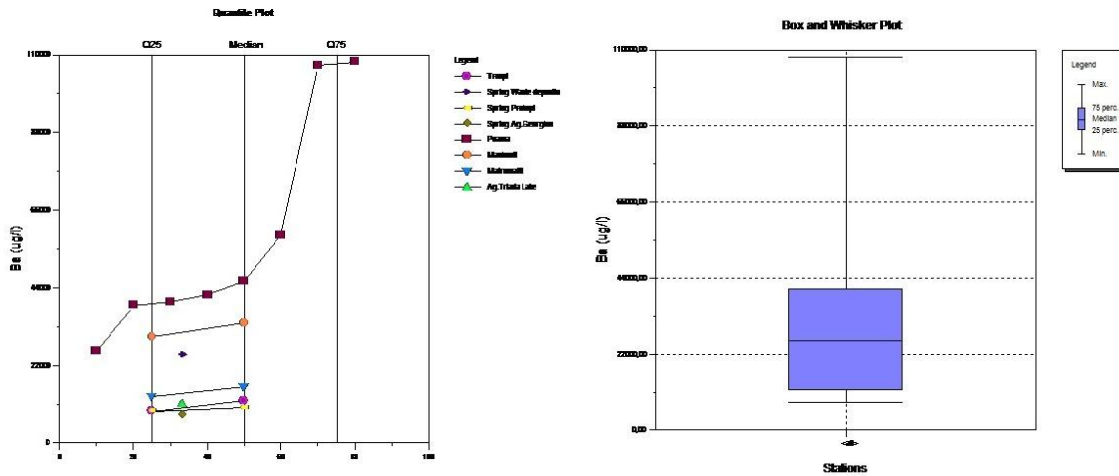
Στα νερά των οφιολίθων, η μέση τιμή είναι 10 μg/l, ενώ η μέγιστη είναι 16 μg/l (ΠΓ15) και η ελάχιστη 4 μg/l (ΠΓ19). Στις προσχώσεις η μέση τιμή είναι 49,36 μg/l, με μέγιστη στα 108 μg/l (ΠΓ14) και ελάχιστη 12 μg/l (ΠΓ6). Παρατηρείται μια διαφοροποίηση όσον αφορά , τις λιθολογικές αυτές ενότητες. Μεταξύ του στατιστικού δείγματος, υπάρχει διασπορά όσον αφορά τις τιμές, ενώ καμία υποκατηγορία δεν ακολουθεί κανονική κατανομή. Η μειωμένη συγκέντρωση του βαρίου στους οφιολίθους πιθανότατα να οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση του ασβεστίου και μαγνησίου. Επίσης η χρήση aerosol σπην



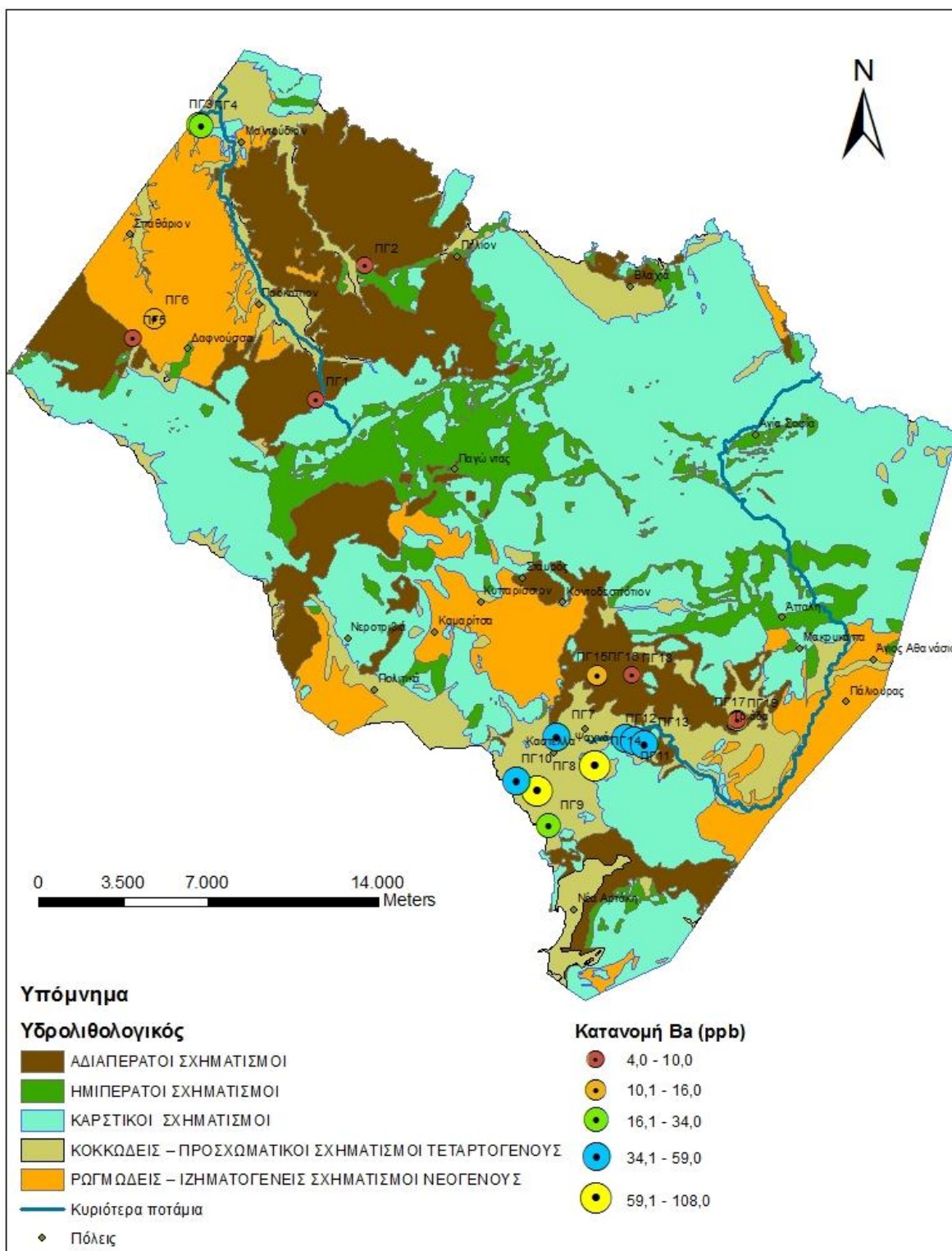
περιοχή μπορεί να αποτελεί την πηγή βαρίου στην περιοχή. Στο σχήμα 5.42, φαίνεται η κατανομή του βαρίου, με βάση την υδρολιθολογία της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 5.40: Ραβδόγραμμα των τιμών Βαρίου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.41: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για τα  $Ba^{+2}$  των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.42: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του  $Ba^{+2}$  ( $\mu g/l$ ), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.3.2. Μαγγάνιο (Mn)

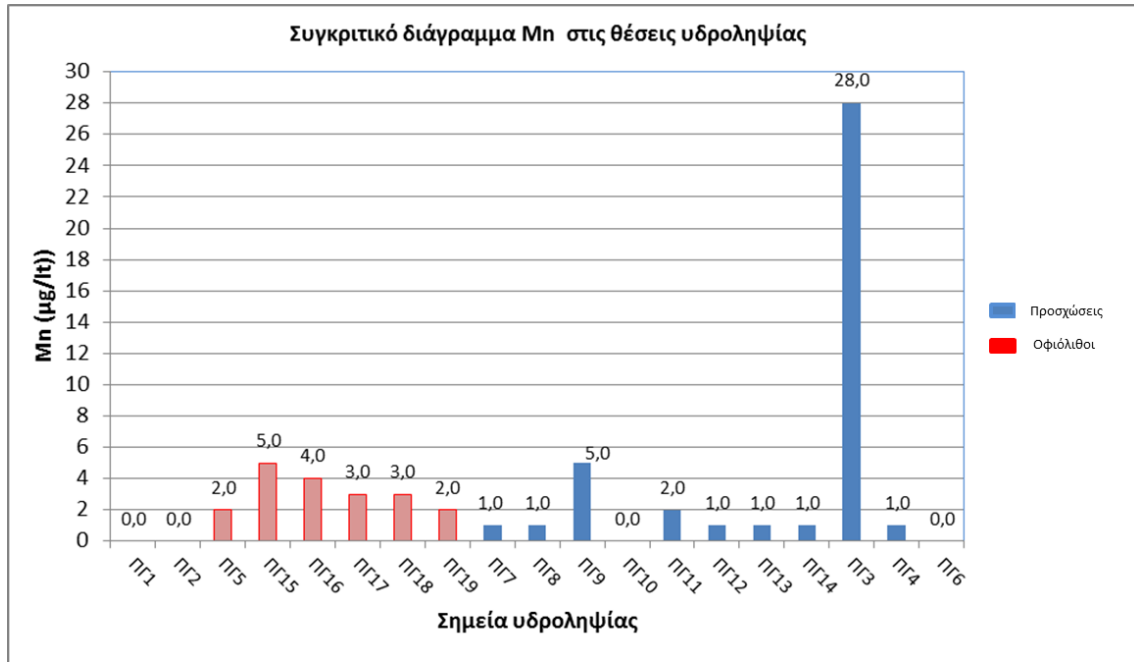
Κύρια φυσική πηγή μαγγανίου είναι τα πλούσια σε μαγγάνιο ορυκτά, όπως τα οξειδία του μαγγανίου (πυρολουσίτης, μπιρνεσίτης), τα υδροξείδια μαγγανίου (πυροχρωϊτης), ο ροδοχρωσίτης (ανθρακικό μαγγάνιο), ανκερίτης. Ο μαγγανιούχος γρανάτης (σπεσαρτίνης), μαγγανιούχος ιλμενίτης, το μαγγανιούχο επίδοτο (ανδροσίτης), ο ροδονίτης, είναι πλούσια σε μαγγάνιο. Το μαγγάνιο απαντάται στα μαγματικά πετρώματα με 937 mg/kg, στα ιζήματα, όπως στις αργίλους με 575 mg/kg, στους ψαμμίτες με 392 mg/kg, στα ανθρακικά με 842 mg/kg, στους εβαπορίτες με 4,4 mg/kg και στην άμμο 20-500 mg/kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απαντώνται στους βασάλτες και στους γάββρους.

Η διάλυση και η παρουσία του στοιχείου αυτού, εξαρτάται από το pH και το Eh. Στην περίπτωση που εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου και τιμή pH=7, το μαγγάνιο βρίσκεται στη δισθενή μορφή σε συγκεντρώσεις από 1-10 mg/l (Χαμπίδη Π.,2012).

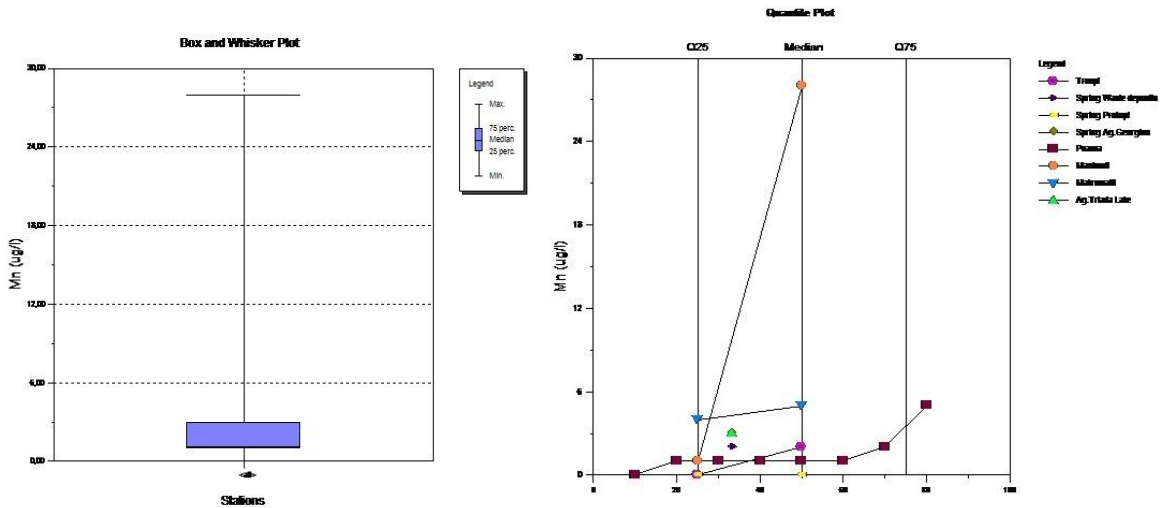
Οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου στα υπόγεια νερά βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με αυτές του σιδήρου. Αυτό οφείλεται, στη γεωχημεία και στη διαλυτότητα που εμφανίζει. Οι υψηλές συγκεντρώσεις στα υπόγεια νερά, συνήθως αποδίδονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Καλλέργης, 2007).

Είναι ιδιαίτερης σημασίας η παρουσία των οξειδίων μαγγανίου, που δρουν ως οξειδωτικό μέσο, για την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές.

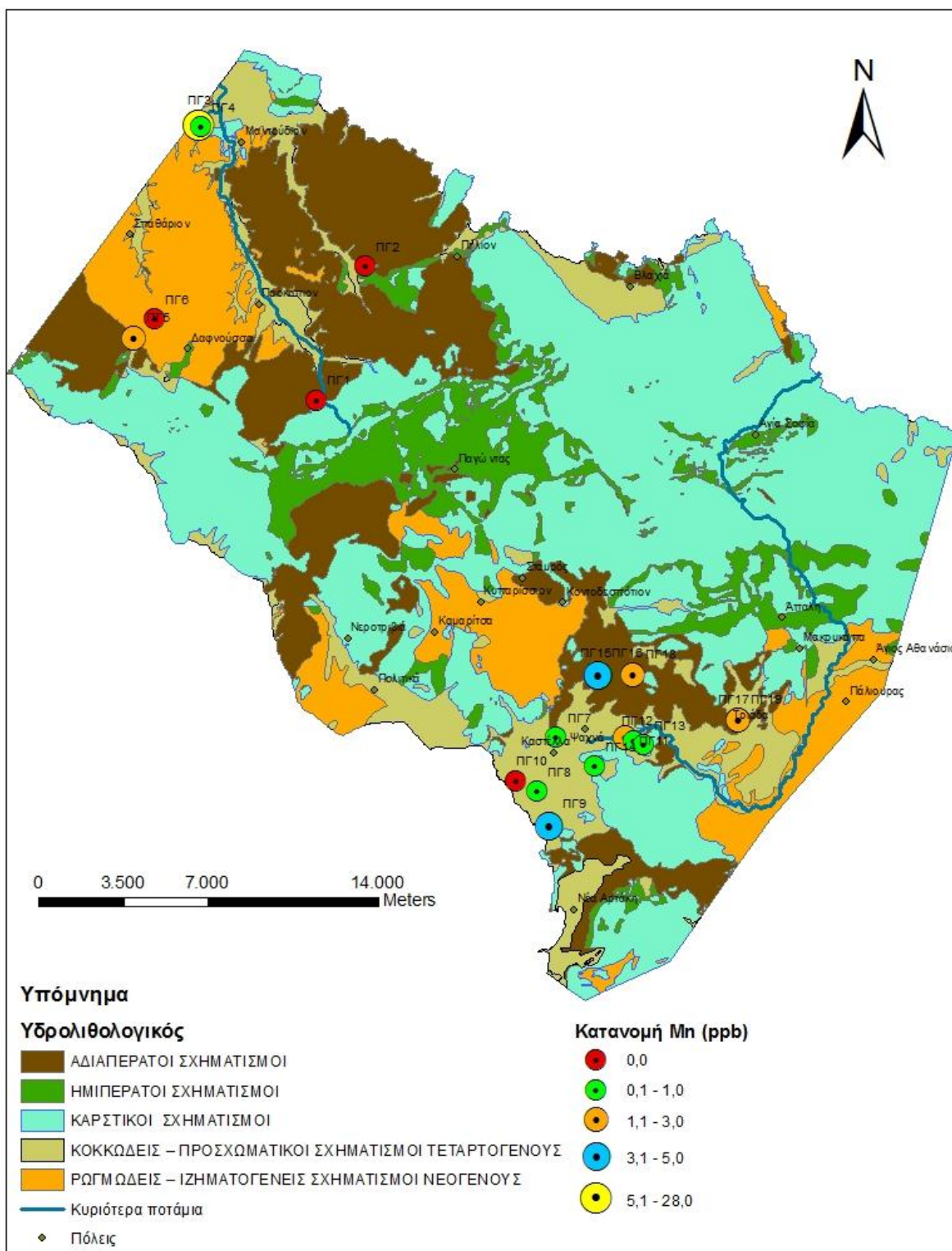
Στην υδροφορία των οφιολίθων, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του μαγγανίου είναι 2,375 μg/l, με μέγιστη τα 5 μg/l (ΠΓ15), ενώ μετρήθηκαν σε δυο δείγματα μηδενικές τιμές (ΠΓ1 και ΠΓ2). Στις προσχώσεις η μέση τιμή είναι 3,55 μg/l, μετρήθηκαν και εδώ μηδενικές τιμές στη ΠΓ10 και ΠΓ6, ενώ μέγιστη στην ΠΓ3 με 28 μg/l, που είναι και η μεγαλύτερη τιμή που μετρήθηκε. Γενικά οι τιμές μαγγανίου, είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις με πολύ μικρές αποκλίσεις. Το στατιστικό δείγμα εμφανίζει κανονική κατανομή, εκτός της ακραίας τιμής που μετρήθηκε σε σχέση με τις υπόλοιπες. Στην περιοχή έρευνας, από την ορυκτολογική μελέτη πετρωμάτων και εδαφών, δε διαπιστώθηκε η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου.



Σχήμα 5.43: Ραβδόγραμμα των τιμών μαγγανίου (Mn) στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.44: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Mn των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.45: Χωρική κατανομή των τιμών του Mn ( $\mu\text{g/l}$ ), στην Κεντρική Εύβοια



### 5.3.3. Σίδηρος (Fe)

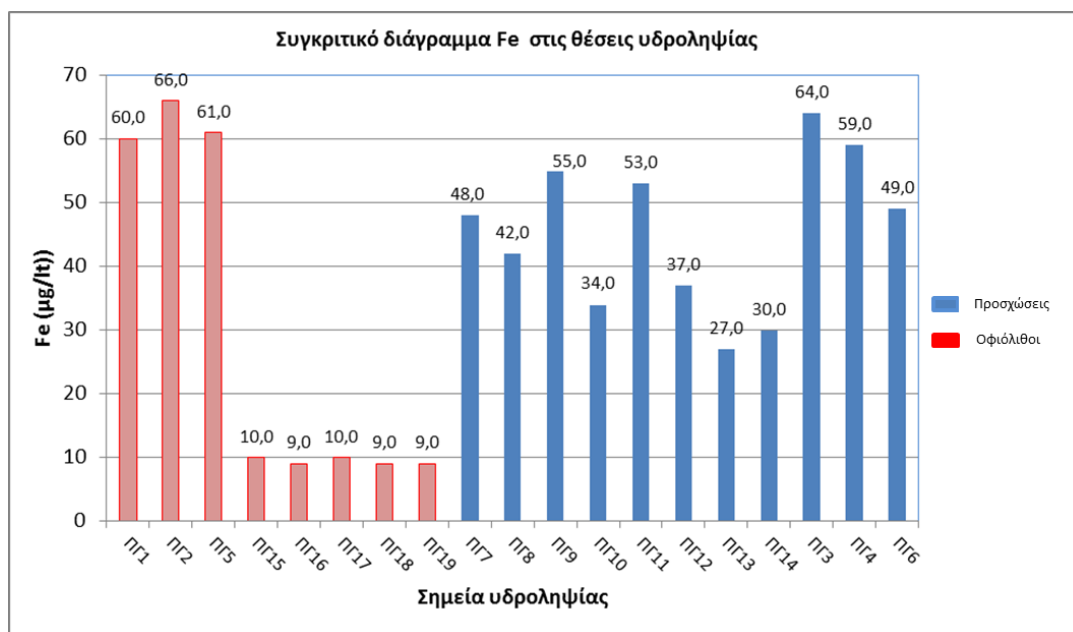
Κύρια πηγή σιδήρου είναι τα οξείδια σιδήρου (αιματίτης, μαγνητίτης), τα υδροξείδια (π.χ. λειμωνίτης), τα ανθρακικά (π.χ. σιδηρίτης, ανκερίτης) και οξυ-υδροξείδια (π.χ. γκαιτίτης, λεπιδοκροκίτης), τα θειούχα (π.χ. σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης, μαγνητοπυρίτης) καθώς και πλούσια σε σίδηρο πυριτικά ορυκτά, όπως π.χ. ο φαυαλίτης (σιδηρούχος ολιβίνης), ο φεροσυλίτης (σιδηρούχος πυρόξενος), ο αλμανδίνης (σιδηρούχος γρανάτης). Ο σίδηρος απαντάται στα μαγματικά πετρώματα με 42.200 mg/kg, στα ιζήματα όπως στις αργίλους με 38.800 mg/kg, στους ψαμμίτες με 18.600 mg/kg, στα ανθρακικά με 8.190 mg/kg, στους εβαπορίτες με 265 mg/kg (Matthess, 1973).

Στα υπόγεια νερά, οι συνήθεις συγκεντρώσεις, στις οποίες απαντάται ο δισθενής σίδηρος είναι 0-0,5 mmol/l, προερχόμενες από διάλυση πυριτικών πετρωμάτων, σιδηριτών, υδροξειδίων και σουλφιδίων (Appelo-Postma, 1996). Ο σίδηρος είναι πιο ευδιάλυτος σε όξινα νερά με  $pH < 4$ , ενώ αν ξεπεραστεί το όριο για ποσιμότητα των 0,2 mg/l, γίνεται ακατάλληλο, όχι μόνο για πόση, αλλά και για τις περισσότερες βιομηχανικές χρήσεις (Καλλέργης, 2000). Στα φυσικά νερά, απαντάται κυρίως στη δισθενή του μορφή και λιγότερο στην τρισθενή του. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα υπόγεια φυσικά νερά, τα νερά λιμνών, τα βαλτώδη νερά, στερούνται οξυγόνου και επομένως περιέχουν ιόντα δισθενούς σιδήρου. Όταν τα νερά αυτά οξυγονωθούν, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται προς τρισθενείς ενώσεις και κατακρημνίζεται, στα επιφανειακά νερά συναντάται στην τρισθενή του μορφή. Η παρουσία του σιδήρου στα υπόγεια φυσικά νερά, σπάνια ξεπερνά το 1 mg/l και αποδίδεται τόσο στη διάλυση των πετρωμάτων και μεταλλευμάτων που περιέχουν σίδηρο όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Χαμπίδη, 2012). Η παρουσία σιδήρου, παίζει σημαντικό ρόλο, κατά την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>).

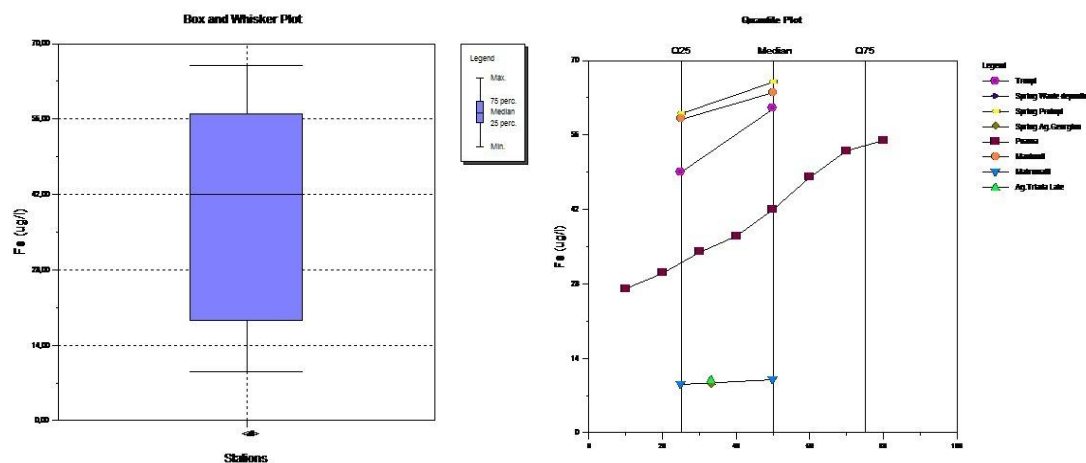
Στην υδροφορία των οφιολίθων, η μέση τιμή συγκέντρωσης του σιδήρου είναι 29,25 μg/l, η μέγιστη τιμή μετρήθηκε στην ΠΓ2 (66μg/l), ενώ τιμές μικρότερες των 10 μg/l, μετρήθηκαν σε τρεις γεωτρήσεις.

Στις προσχώσεις, τα νερά εμφανίζουν μια μέση τιμή για το σίδηρο της τάξης του 45,27μg/l, η μέγιστη τιμή μετρήθηκε στην ΠΓ3 (64 μg/l), η ελάχιστη στην ΠΓ13 (27μg/l). Είναι ιδιαίτερης σημασίας, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> η παρουσία των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, καθώς παίζουν αναγωγικό ρόλο, ή ενίοτε και οξειδωτικό (τα όξυ-υδροξείδια), στη μετατροπή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές.

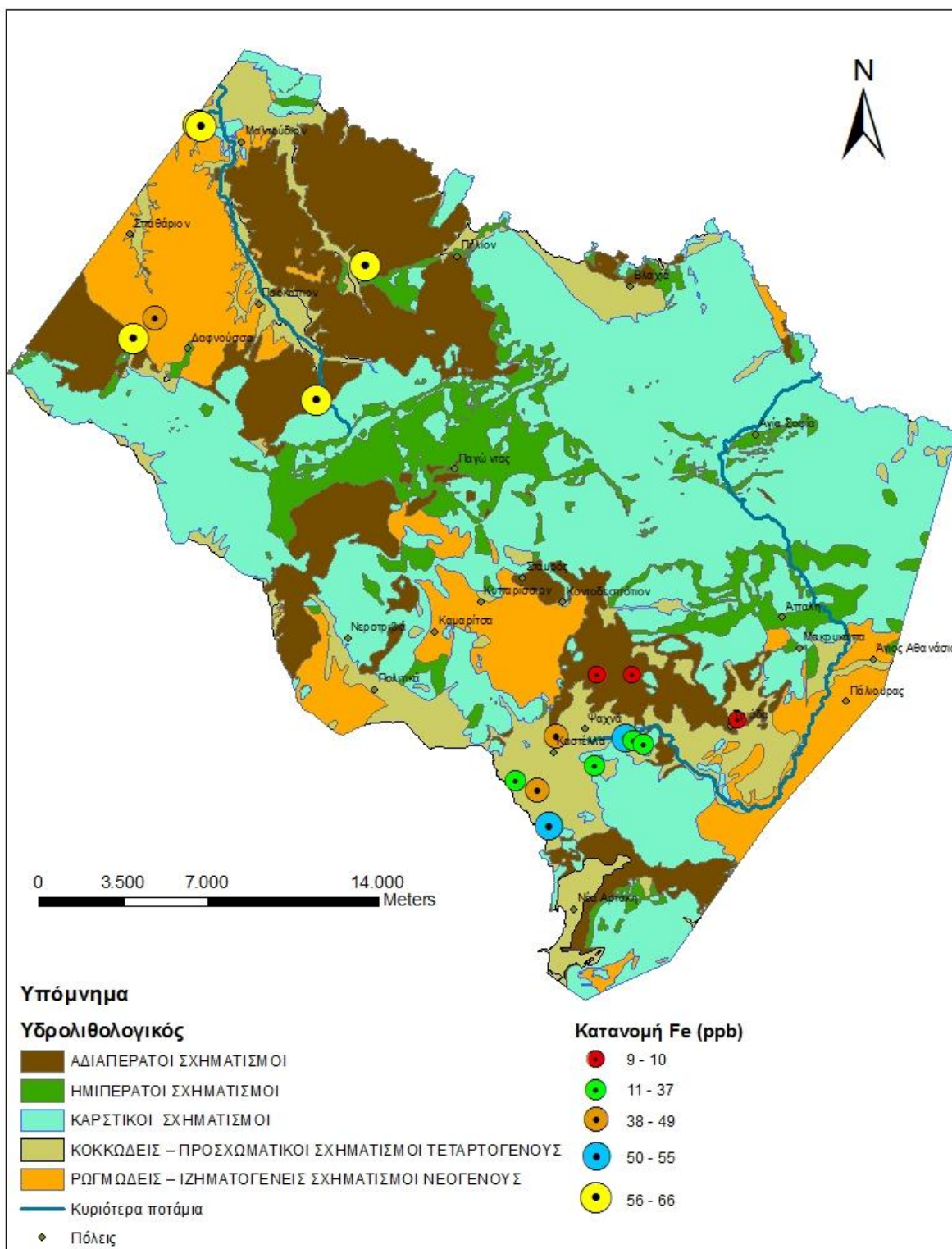
Στα υπερβασικά πετρώματα, κύριο ορυκτό του σιδήρου, το οποίο αναγνωρίστηκε είναι ο μαγνητίτης. Επίσης πλούσιοι σε σίδηρο είναι και αρκετοί χρωμίτες. Σε μικρότερο ποσοστό ( περίπου Fo 8%), απαντάται σίδηρος στον ολιβίνη και στο σερπεντίνη. Στα εδαφικά δείγματα, του κεντρικού-νότιου τμήματος της περιοχής έρευνας, η ύπαρξη των σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων και του ορυκτού του γκαιτίτη, αποτελούν φυσική πηγή προέλευσης του σιδήρου.



Σχήμα 5.46: Ραβδόγραμμα των τιμών σιδήρου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.47: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Fe των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.48: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Fe ( $\mu\text{g/l}$ ), στην Κεντρική Εύβοια

#### 5.3.4. Νικέλιο (Ni)

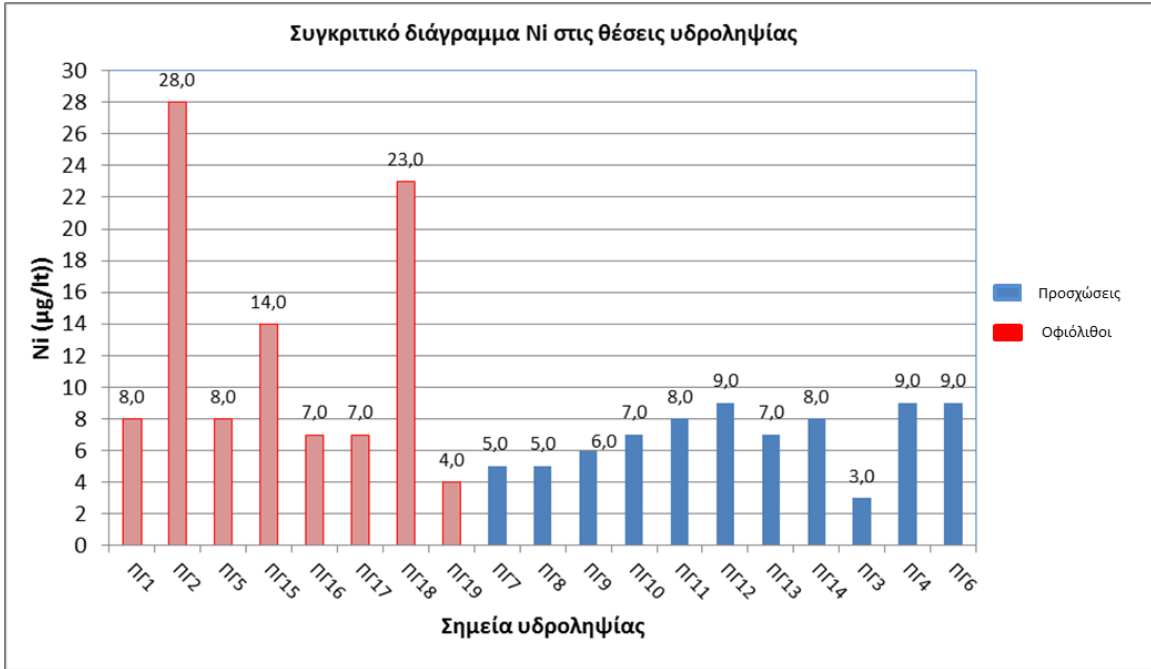
Κύρια φυσική πηγή του νικελίου αποτελούν σουλφίδια του νικελίου (πεντανδίτης, μιλερρίτης), υδροξείδια του νικελίου (θεοφραστίτης). Επίσης, πηγή προέλευσης του νικελίου, αποτελούν τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, στα οποία το νικέλιο μπορεί να ενδομηθεί στις νικελιούχες ποικιλίες φυλλοπυριτικών ορυκτών, όπως π.χ. σερπεντίνη (πεκοραΐτης, νεπουΐτης), χλωρίτη (νιμίτης), τάλκης (βιλεμψείτης), οι οποίες αποδίδονται όλες με τον εμπειρικό όρο, γαρνιερίτης. Στα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα του Ελλαδικού χώρου, το νικέλιο ενδομείται στο χλωρίτη.

Το νικέλιο βρίσκεται στα μαγματικά πετρώματα με 93,8 mg/kg, στα ιζήματα όπως στις αργίλους με 29,4 mg/kg, στους ψαμμίτες με 2,6 mg/kg, στα ανθρακικά με 12,8 mg/kg, στους εβαπορίτες με 1,4 mg/kg (Matthess, 1973). Στα εδάφη μια τυπική συγκέντρωση του νικελίου κυμαίνεται από 10-100 mg/kg (Χαμπίδη, 2012).

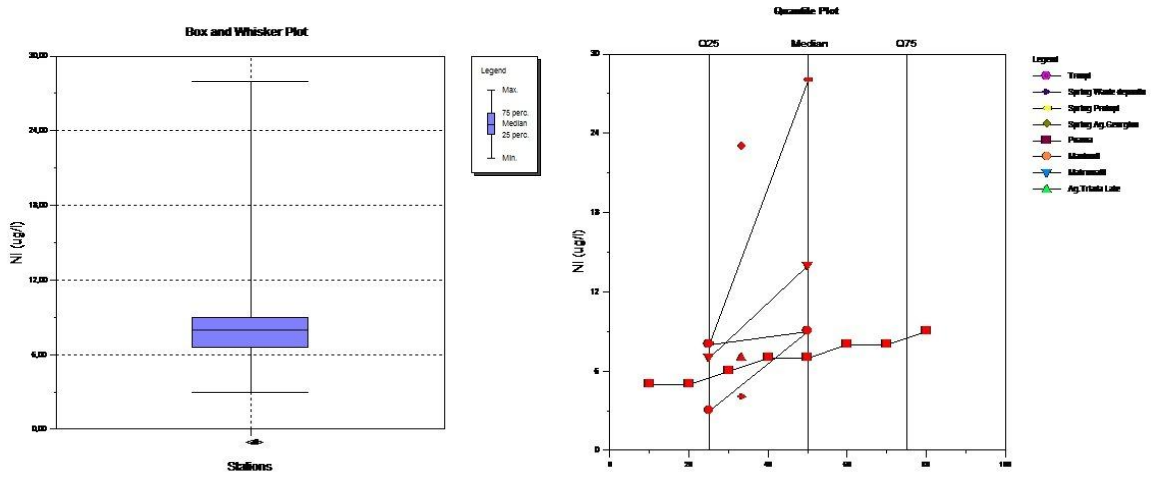
Στα φυσικά υπόγεια νερά, το νικέλιο βρίσκεται στη δισθενή του μορφή και οι συγκεντρώσεις του δεν υπερβαίνουν το 1mg/l. Σε γεωτρήσεις εκμετάλλευσης πετρελαίου, έχουν μετρηθεί στα νερά υψηλές συγκεντρώσεις 4-40 mg/l. Σε περιοχές έντονης μεταλλευτικής δραστηριότητας, η συγκέντρωση στα υπόγεια νερά είναι μέχρι 4 mg/l. Σε όξινα νερά (pH=1,9), αναφέρονται συγκεντρώσεις νικελίου μέχρι 319,3 mg/l. Στην Ελλάδα έχει παρατηρηθεί, ότι η παρουσία νικελίου σε νεογενείς σχηματισμούς είναι χαρακτηριστικά υψηλή (Χαμπίδη, 2012).

Στα νερά των οφιολίθων, η μέση συγκέντρωση νικελίου που μετρήθηκε ήταν 12,37 μg/l, με μέγιστη τα 28 μg/l (ΠΓ2) και ελάχιστη τα 4 μg/l (ΠΓ19). Κανένα δείγμα, δεν υπερβαίνει τα όρια ποσιμότητας των 50 μg/l.

Στις προσχώσεις αντίστοιχα, η μέση συγκέντρωση είναι 6,67 μg/l, με μέγιστη τα 9 μg/l (ΠΓ12-ΠΓ4-ΠΓ6) και ελάχιστη τα 3 μg/l (ΠΓ3). Γενικώς οι τιμές είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η διασπορά του συνολικού δείγματος γύρω από τη διάμεσο, δεν είναι πολύ μεγάλη, αλλά παρουσιάζει σημαντικό εύρος. Η κατανομή του δείγματος είναι κανονική στις προσχώσεις, στα δείγματα που αφορούν τα Ψαχνά.

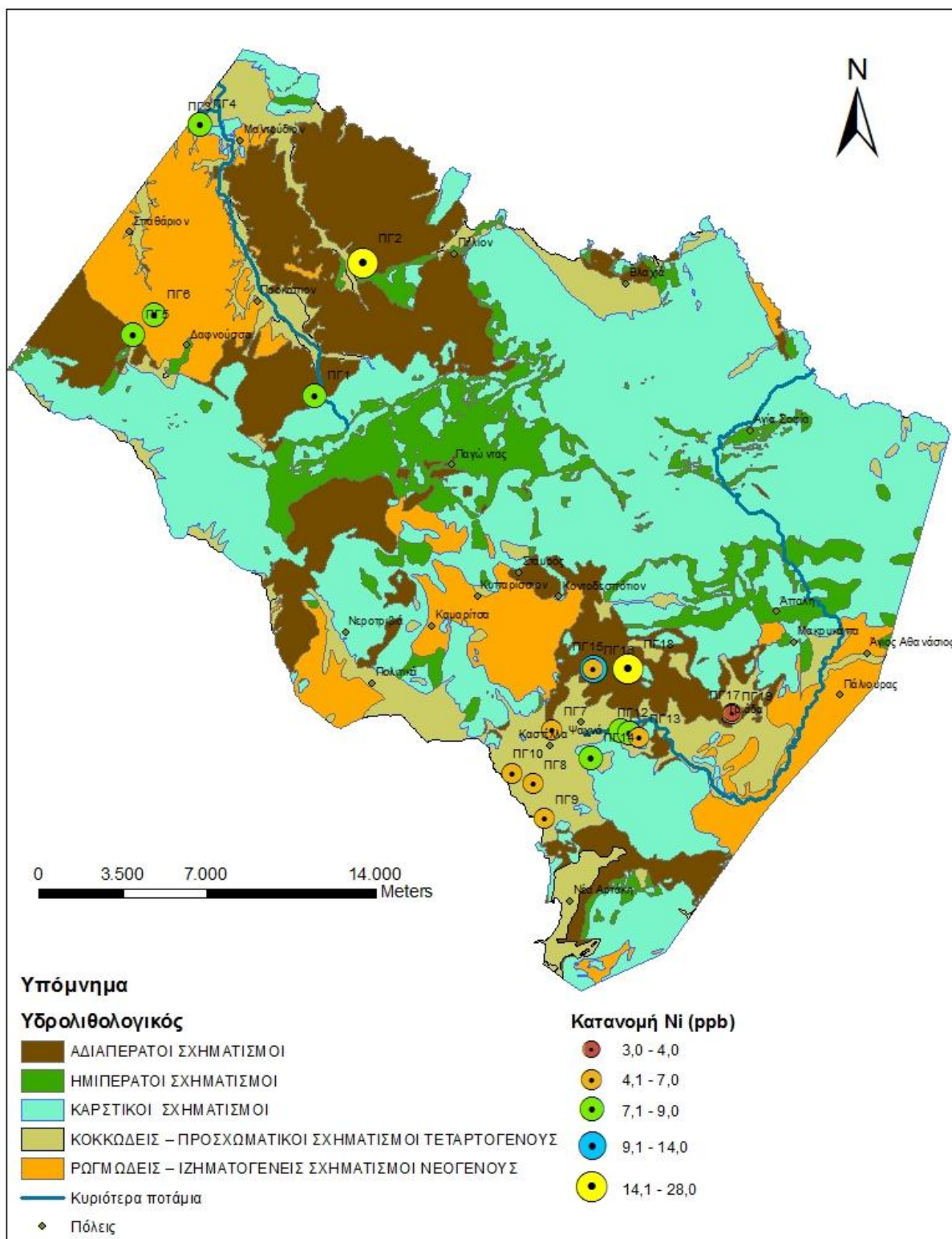


Σχήμα 5.49: Ραβδόγραμμα των τιμών νικελίου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.50: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Νί των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια





Σχήμα 5.51: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Ni (µg/l), στην Κεντρική Εύβοια

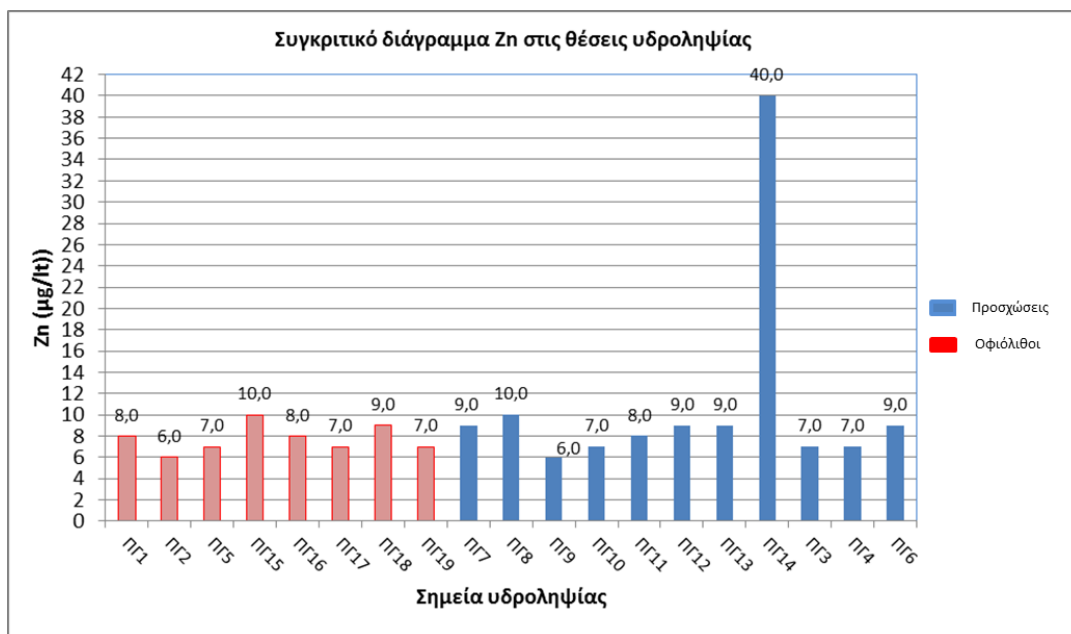
### 5.3.5. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος εντοπίζεται στα μαγματικά πετρώματα, με περιεκτικότητα 80 mg/kg, στα ιζήματα όπως στις αργίλους με 130 mg/kg, στους ψαμμίτες με 16,3 mg/kg, στα ανθρακικά με 15,6 mg/kg (Matthess,1973). Απαντάται συνήθως στα μικτά θειούχα κοιτάσματα μαζί με το μόλυβδο, το σίδηρο, το κάδμιο και το χαλκό. Τα πιο συνήθη ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης, ο ζιγκίτης και ο σμιθσωνίτης (Χαμπίδη,2012). Στα όξινα εδάφη ο  $Zn^{+2}$  είναι ευκίνητος. Τα οξείδια, τα ανθρακικά και τα θειούχα άλατα του ψευδαργύρου είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό, ενώ τα πολύ διαλυτά χλωριούχα και θειικά άλατα υδρολύονται για να σχηματίσουν υδροξείδιο του ψευδαργύρου και ανθρακικό ψευδάργυρο. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας του, έχει χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά.

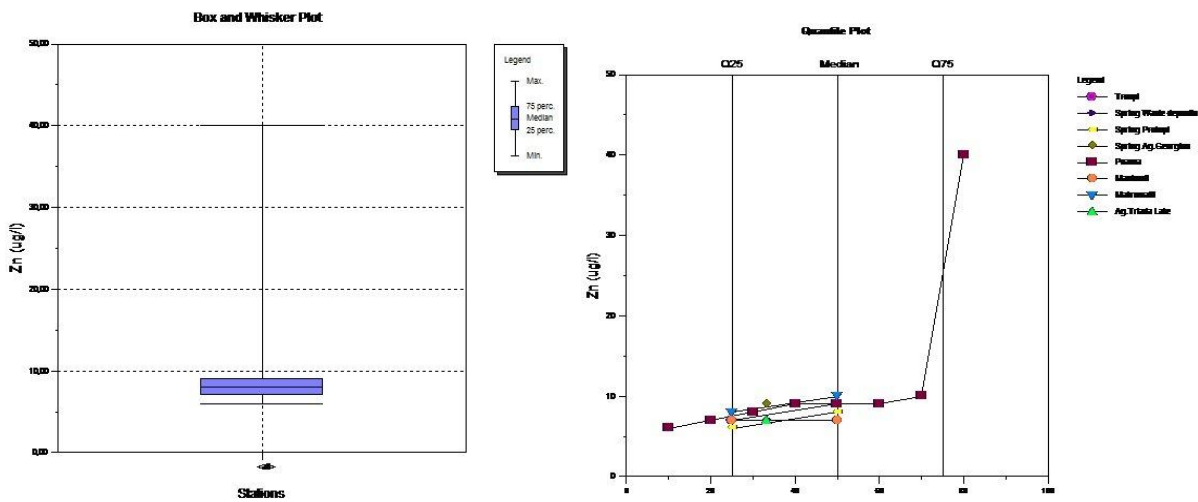
Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα φυσικά επιφανειακά νερά δεν ξεπερνούν τα 10  $\mu\text{g/l}$ , ενώ στα υπόγεια νερά κυμαίνεται από 0-0,22  $\text{mg/l}$ . Σε πηγές μεταλλοφόρων περιοχών παρατηρούνται συγκεντρώσεις μέχρι 3,4  $\text{mg/l}$  και στα όξινα νερά των μεταλλείων μέχρι 2412  $\text{mg/l}$ . Σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, έχουν μετρηθεί τιμές συγκέντρωσης κοντά στα όρια ποσιμότητας, ειδικά σε υδροφορίες που αναπτύσσονται σε τεταρτογενείς και νεογενείς σχηματισμούς.

Στα νερά των οφιολίθων, η μέση τιμή συγκέντρωσης του ψευδαργύρου είναι 7,75  $\mu\text{g/l}$ , η μέγιστη τιμή μετρήθηκε στην ΠΓ15 (10  $\mu\text{g/l}$ ), ενώ κάτω από τα 10  $\mu\text{g/l}$  μετρήθηκαν όλες οι υπόλοιπες γεωτρήσεις.

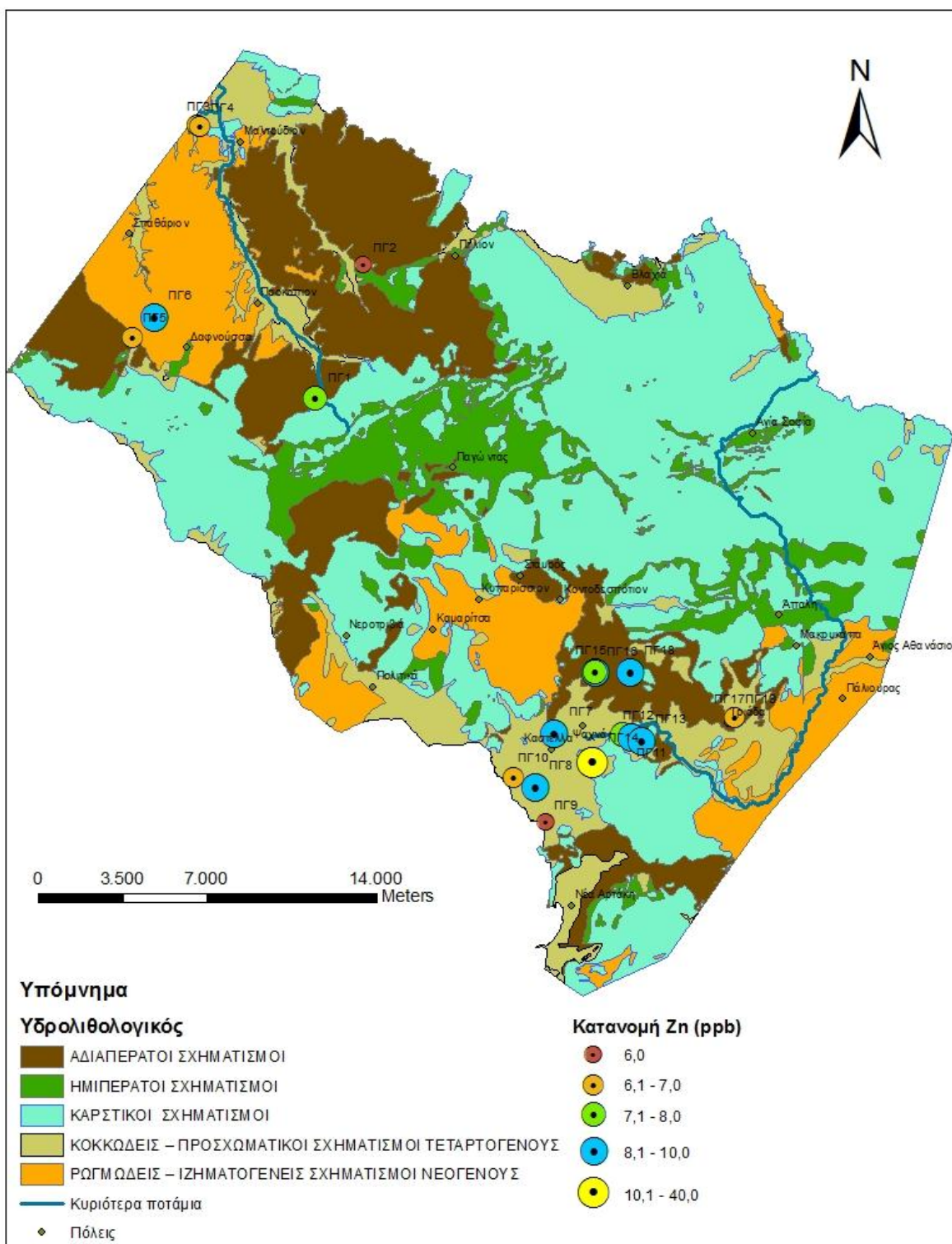
Στις προσχώσεις, τα νερά εμφανίζουν μια μέση τιμή για το ψευδάργυρο της τάξης του 11  $\mu\text{g/l}$ , η μέγιστη τιμή μετρήθηκε στην ΠΓ14 (40  $\mu\text{g/l}$ ), η ελάχιστη στην ΠΓ9 (6  $\mu\text{g/l}$ ). Οι τιμές του συνολικού δείγματος δεν παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά, πλην μιας της μέγιστης, ενώ η κατανομή του στατιστικού δείγματος είναι σχεδόν κανονική.



Σχήμα 5.52: Ραβδόγραμμα των τιμών ψευδαργύρου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.53: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Zn των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.54: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Zn (µg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.3.6. Χαλκός (Cu)

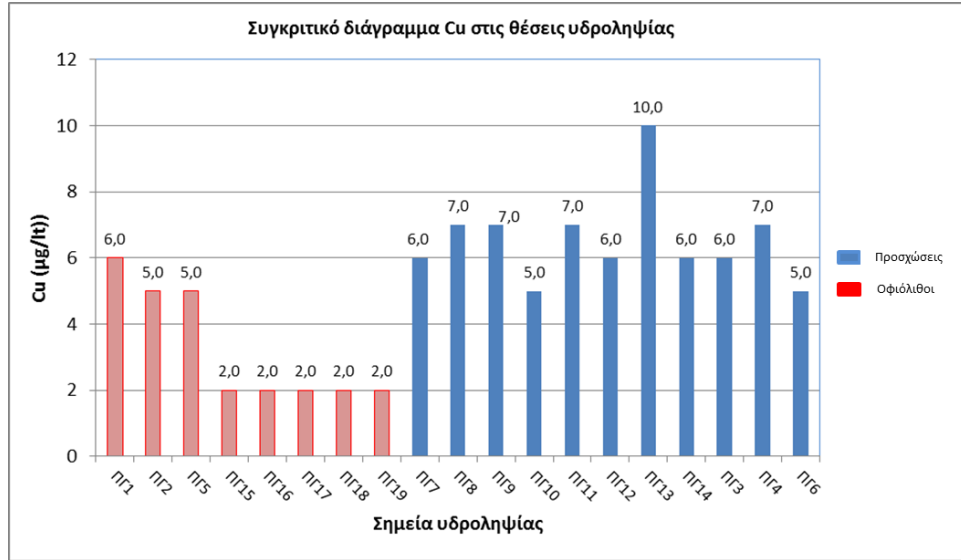
Ο χαλκός αποτελεί το πιο δυσκίνητο ιχνοστοιχείο στο έδαφος, καθώς προσροφάται και ακινητοποιείται σε αυτό. Εντοπίζεται σε ένα μεγάλο αριθμό ορυκτών, μικτών θειούχων και υδροξυλιούχων ανθρακικών. Τα πιο γνωστά ορυκτά του είναι ο κυπρίτης, ο χαλκοσίνης, ο κοβελίνης, ο χαλκοκυρίτης, ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης. Ο χαλκός βρίσκεται στα μαγματικά πετρώματα με περιεκτικότητα 97,4 mg/kg, στα ιζήματα όπως στις αργίλους με 44,7 mg/kg, στους ψαμμίτες με 15,4mg/kg, στα ανθρακικά με 4,5mg/kg και στους εβαπορίτες 2,0 mg/kg (Matthess,1973). Γενικότερα, γηγενείς πηγές προέλευσης του χαλκού στα νερά, αποτελούν οι μικτοί θειούχοι σχηματισμοί. Η γεωργία συντελεί στην αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού, λόγω της παρουσίας του στα λιπάσματα. Η παρουσία του χαλκού στο νερό εξαρτάται από το pH και το Eh του υδατικού διαλύματος.

Στα υπόγεια φυσικά νερά η συγκέντρωση του χαλκού είναι κατώτερη του 1 mg/l. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο ποσιμότητας είναι στα 0,10 mg/l σύμφωνα με την Ε.Ε. Στα θερμομεταλλικά νερά και σε μεταλλοφόρες περιοχές παρατηρούνται συγκεντρώσεις μέχρι 2,0 mg/l, σε πετρελαιοφόρες μέχρι τα 3,5 mg/l, ενώ σε όξινες απορροές μεταλλείων, έχουν μετρηθεί μέχρι 45,6 mg/l (Χαμπίδη, 2012).

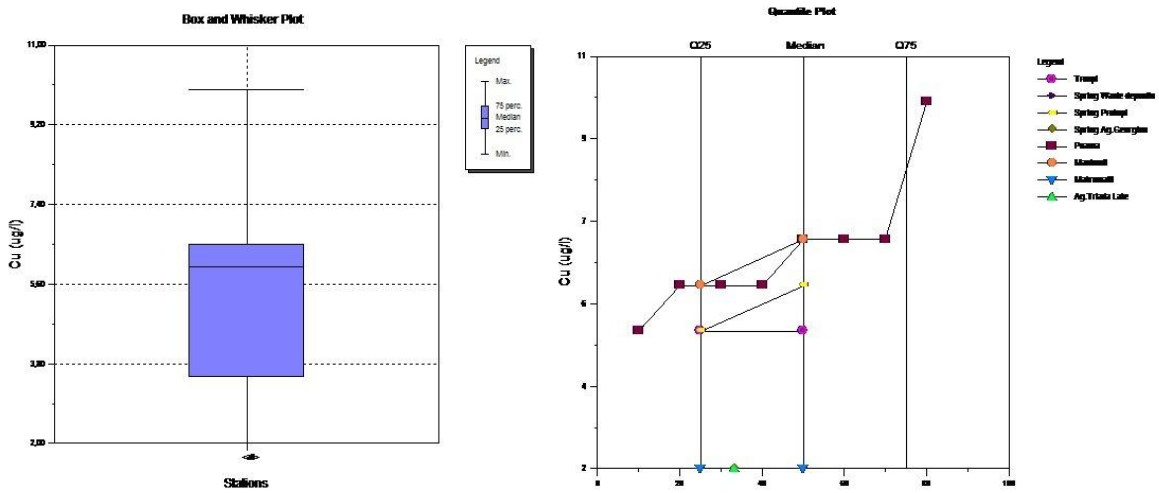
Στην περιοχή έρευνας, όλες οι τιμές που μετρήθηκαν ήταν ιδιαίτερα χαμηλές. Στα νερά που προέρχονται από τους οφιολίθους, η μέση συγκέντρωση μετρήθηκε 3,25 μg/l, με μέγιστη τιμή τα 6 μg/l και ελάχιστη τα 2 μg/l, τα οποία είναι όμως στα όρια σφάλματος της μέτρησης, λόγω των πολύ χαμηλών τιμών του χαλκού.

Στα νερά των προσχώσεων, η μέση τιμή είναι 6,55 μg/l, η μέγιστη 10 μg/l και η ελάχιστη 5 μg/l. Χαμηλές οι συγκεντρώσεις, ελάχιστα διαφοροποιημένες, στα όρια σφάλματος, με τις τιμές των νερών από τους οφιολίθους. Στατιστικά έχουν μικρή διασπορά οι τιμές χαλκού στα δείγματα, σχεδόν κανονική η κατανομή των δειγμάτων στα Ψαχνά.

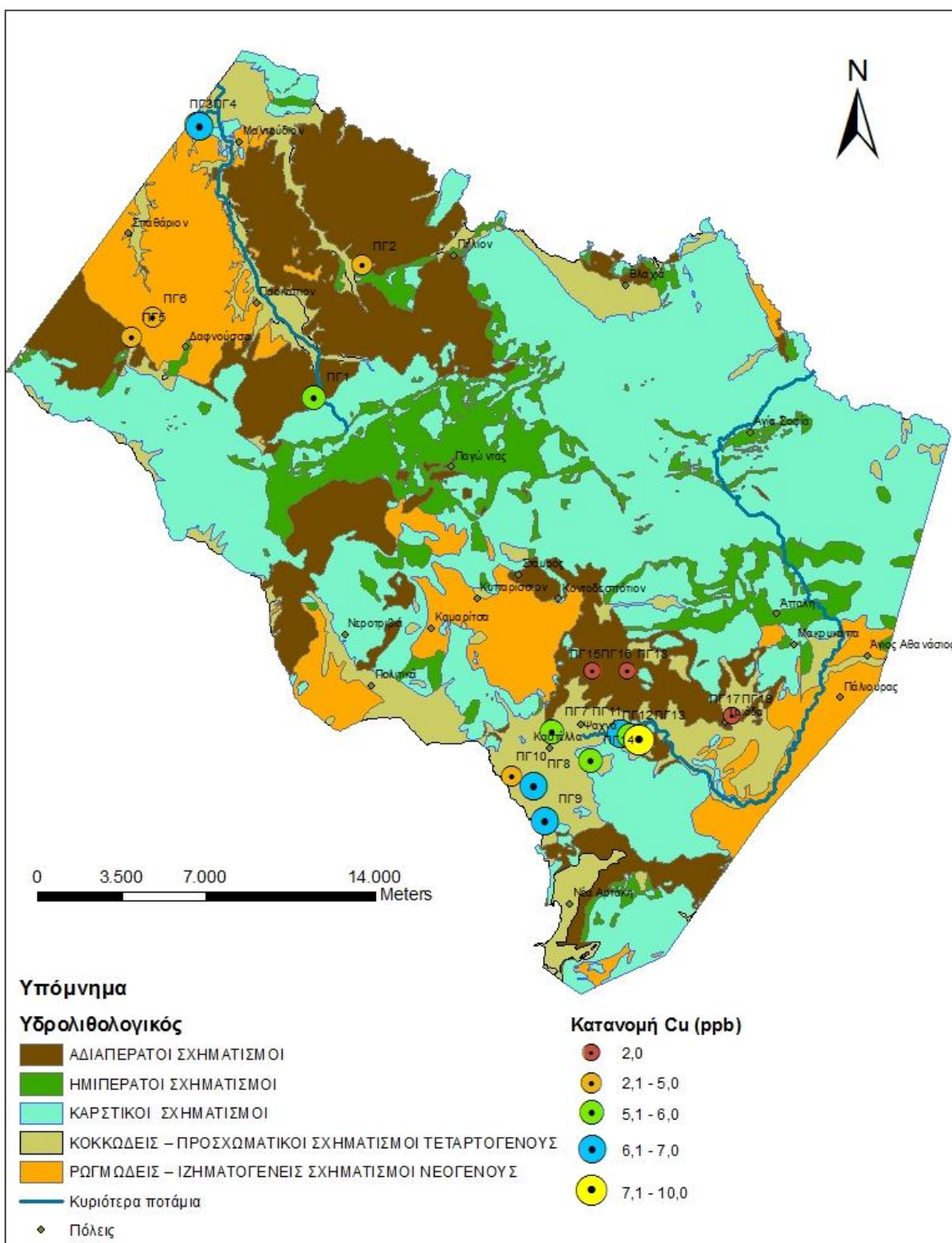




Σχήμα 5.55: Ραβδόγραμμα των τιμών ψευδαργύρου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.56: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Cu των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.57: Χωρική κατανομή των τιμών του Cu (μg/l), στην Κεντρική Εύβοια

### 5.3.7. Αργίλιο (Al)

Κύρια πηγή προέλευσης του αργιλίου, είναι τα οξείδια του αργιλίου π.χ. κορούνδιο, τα οξυ-υδροξείδια του αργιλίου (διάσπορο βαιμίτης), τα υδροξείδια του αργιλίου (γυψίτης), καθώς επίσης και οι πλούσιοι σε αργίλιο σπινέλιοι, καθώς και τα πλούσια σε αργίλιο πυρτικά ορυκτά, όπως τα πολύμορφα του αργιλίου  $Al_2O_3$  (κυανίτης, σιλλιμανίτης, ανδαλουσίτης), τα αργιλικά ορυκτά ( η ομάδα των ορυκτών του καολινίτη (ο νακρίτης ο νικίτης, ο αλλοϋσίτης, ο σερπεντίνης και οι παραλλαγές του (όπως ο λιζαρδίτης, ο αντιγορόιτης και το χρυτότιλο), η ομάδα του σμεκτίτη, με το μοντμοριλλονίτη, το νοντρονίτη, το σωκονίτη, ο ιλλίτης, ο γλαυκονίτης, ο βερμικουλίτης, η ομάδα των ορυκτών του χλωρίτη, με τον σεριδανίτη, κλινόχλωρο και τον πεννινίτη).

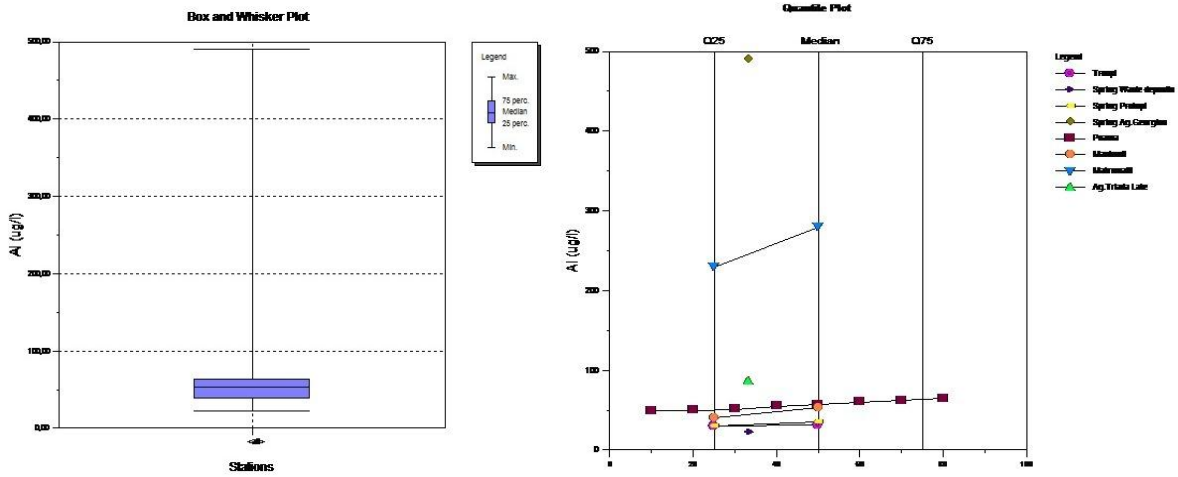
Στην υδροφορία των υπερβασικών πετρωμάτων, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα οκτώ δείγματα, 150,38  $\mu\text{g/l}$ , με μέγιστη τιμή τα 490  $\mu\text{g/l}$  (ΠΓ18) και ελάχιστη 22  $\mu\text{g/l}$  (ΠΓ19). Οι τιμές του αργιλίου είναι αναμενόμενες, αφού στα φυλλοπυριτικά ορυκτά που εντοπίζονται στους σχηματισμούς αυτούς, είναι πλούσιοι σε αργίλιο.

Στα νερά των προσχώσεων, το κλαστικό υλικό έχει προέλθει από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων και έχει αποτεθεί στην λεκάνη των Ψαχνών. Η μέση τιμή αργιλίου προσδιορίστηκε στα 54,09  $\mu\text{g/l}$ , με μέγιστη τιμή τα 65  $\mu\text{g/l}$  (ΠΓ19) και ελάχιστη τα 31  $\mu\text{g/l}$  (ΠΓ6). Η σημαντική διαφορά στις τιμές μεταξύ των δυο αυτών γεωλογικών περιβαλλόντων, έχει να κάνει με τη διαδρομή που ακολουθείται, κατά την απόθεση του κλαστικού υλικού στη προσχωσιγενή λεκάνη.

Ως στατιστικό δείγμα, εμφανίζει μεγάλη διασπορά ειδικά ως προς το εύρος των τιμών, μέγιστης και ελάχιστης, ενώ η κατανομή των δειγμάτων, ειδικά στα Ψαχνά είναι κανονική.



Σχήμα 5.58: Ραβδόγραμμα των τιμών αργιλίου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.59: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Al των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια

### 5.3.8. Ολικό Χρώμιο (Cr<sub>T</sub>)

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στους γεωλογικούς σχηματισμούς ποικίλουν, στους περιδοτίτες 1800 mg/kg, στους ασβεστόλιθους σε συγκεντρώσεις 11 mg/kg, στους βασάλτες 185 mg/kg, στα αμμώδη εδάφη σε 35 mg/kg, στους βασάλτες 200 mg/kg, στους γρανίτες 22 mg/kg και στους σχιστόλιθους 120 mg/kg (Fantoni et.al 2002).

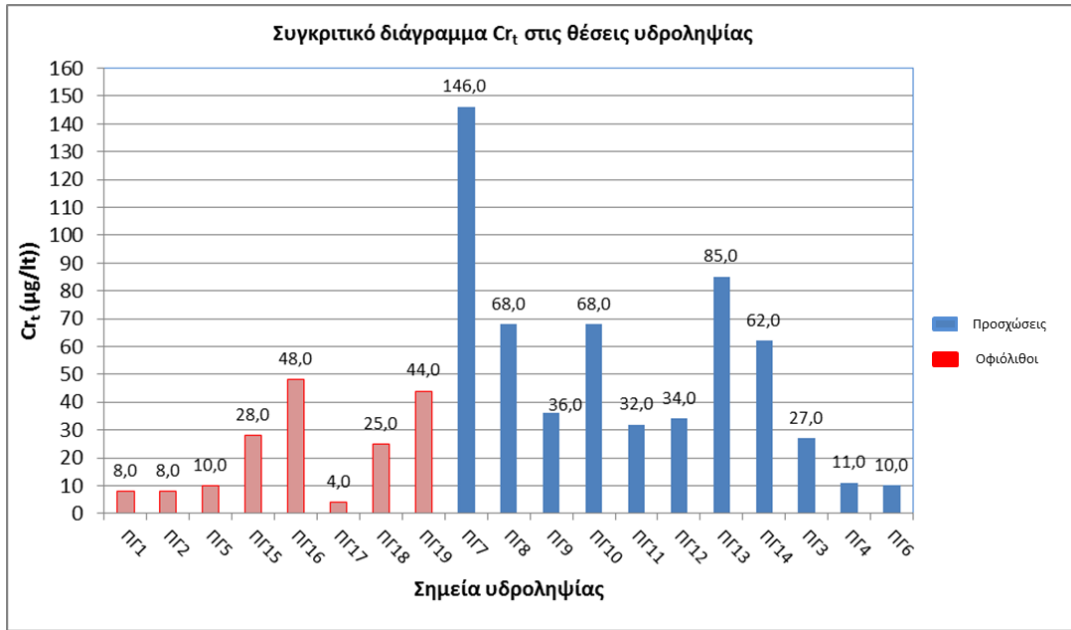
Συνήθως στα νερά εντοπίζεται με τη τρισθενή μορφή του, όπου είναι αρκετά δυσδιάλυτο, χαμηλής κινητικότητας και τοξικότητας, σε αντίθεση με το εξασθενές (Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>).

Στα νερά των οφιολίθων, η μέση συγκέντρωση υπολογίστηκε 21,875 μg/l, η μέγιστη τιμή 48 μg/l (ΠΓ16) και η ελάχιστη 4 μg/l (ΠΓ17). Οι τιμές του χρωμίου, είναι αναμενόμενες, λόγω της παρουσίας των υπερβασικών πετρωμάτων στην περιοχή, αλλά και από τις ορυκτολογικές αναλύσεις πιστοποιήθηκε η γηγενής προέλευση του χρωμίου στην περιοχή έρευνας. Όλες οι συγκεντρώσεις, δεν υπερβαίνουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια των 50 μg/l.

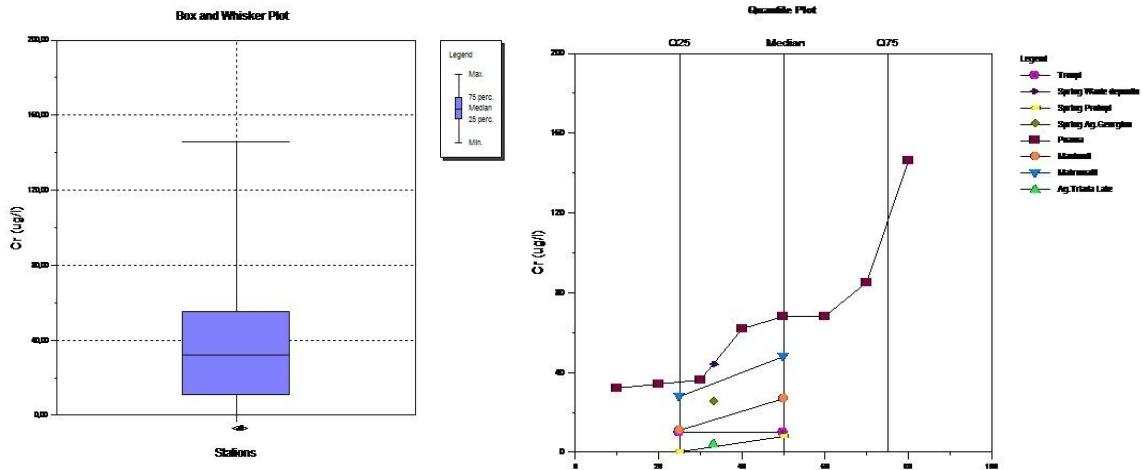
Στην υδροφορία των προσχώσεων, η μέση τιμή υπολογίστηκε στα 52,64 μg/l, ανώτερη των αποδεκτών ορίων, η μέγιστη στα 146 μg/l (ΠΓ7) και ελάχιστη στα 10 μg/l (ΠΓ6). Στην περιοχή των Ψαχνών, η εικόνα είναι λίγο διαφορετική, έχουμε υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου σε σχέση με το βόρειοανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας. Η παρουσία του χρωμίου στον προσχωματικό υδροφόρο των Ψαχνών, οφείλεται στο αυξημένο ποσοστό κλαστικού υλικού, προερχόμενου από την αποσάθρωση και διάβρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων. Το υλικό αυτό, είναι πιο λεπτόκοκκο, πιο εύθρυπτο και περισσότερο ευδιάλυτο, στο υπόγειο νερό, οπότε λόγω και του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής, ``εμπλουτίζει`` τον προσχωματικό υδροφόρο σε ιόντα χρωμίου.

Τα δείγματα εμφανίζουν μικρή διασπορά γύρω από τη διάμεσο του στατιστικού δείγματος, αν και εμφανίζεται μεγάλο εύρος, όσον αφορά τη μέγιστη και την ελάχιστη τιμή του δείγματος. Η κατανομή των δειγμάτων κρίνεται σχεδόν κανονική στην περιοχή των Ψαχνών.

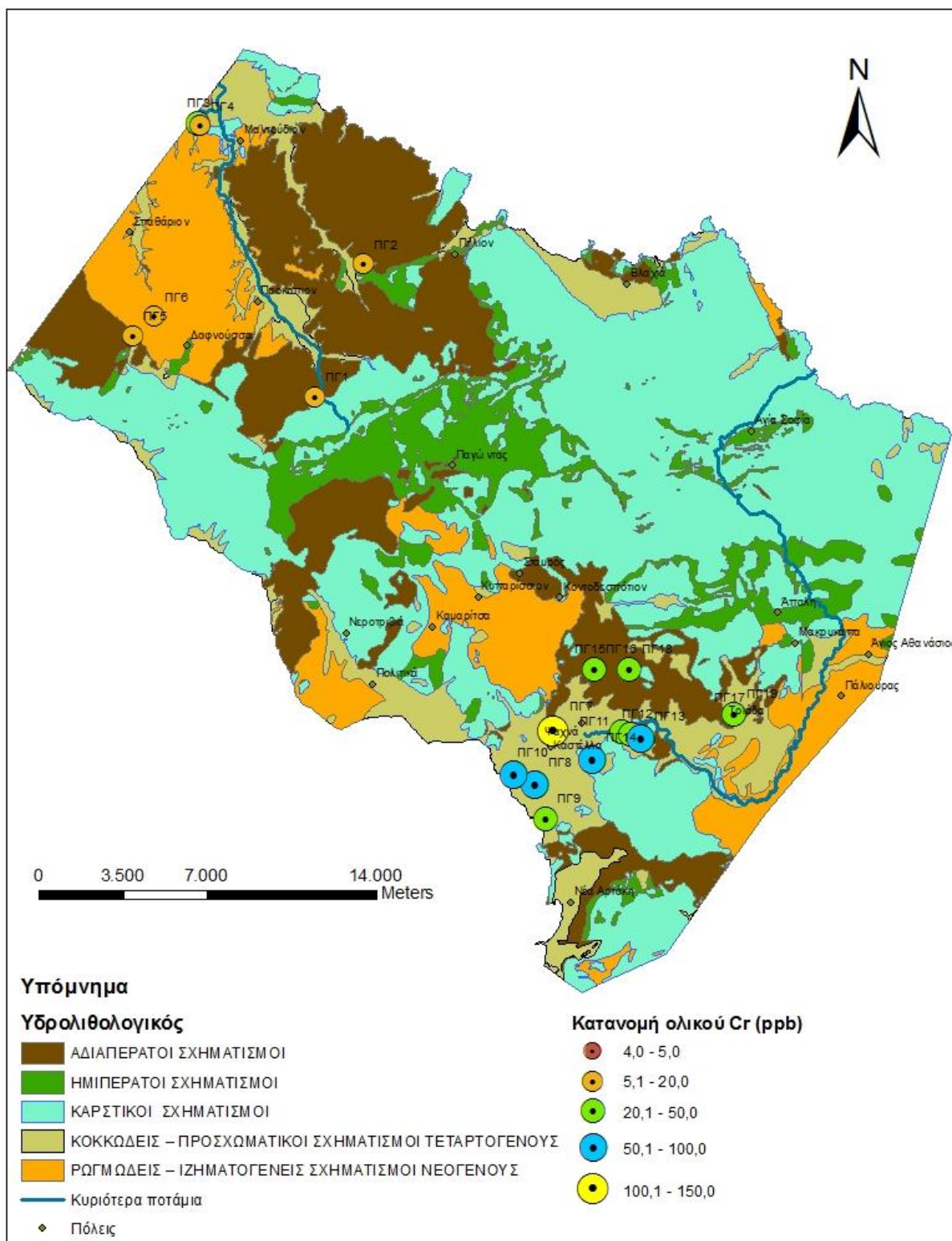




Σχήμα 5.60: Ραβδόγραμμα των τιμών ολικού χρωμίου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.61: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το ολικό χρώμο, των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.62: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Cr (µg/l), στην Κεντρική Εύβοια

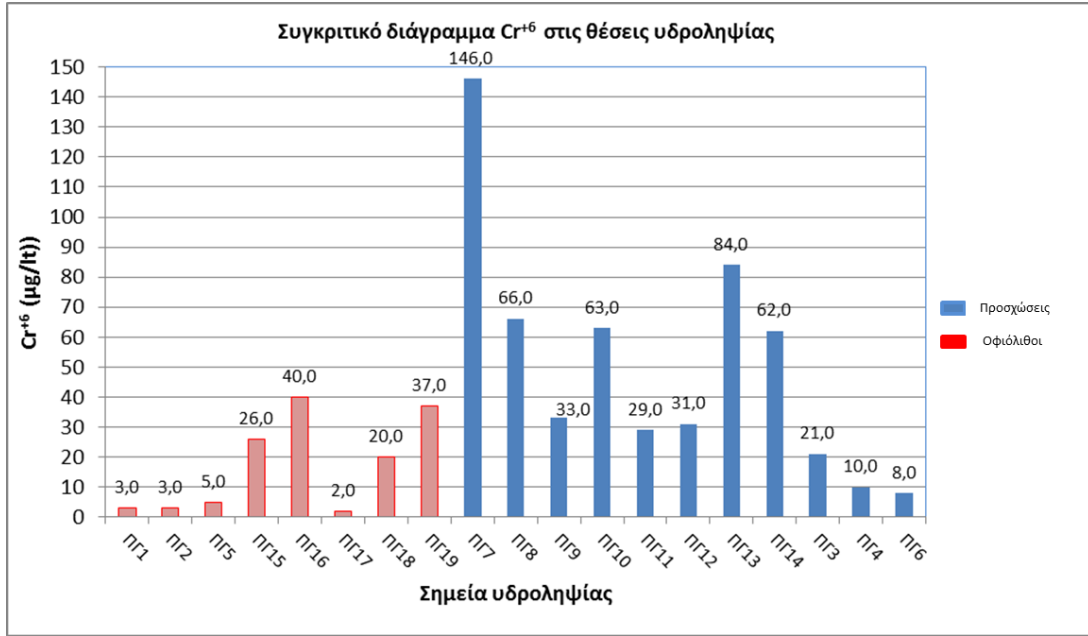
### 5.3.9. Εξασθενές Χρώμιο (Cr<sup>+6</sup>)

Το εξασθενές χρώμιο είναι πιο ευδιάλυτο και κινητικό από το αντίστοιχο τρισθενές. Η παρουσία οξειδωτικών μέσων, όπως οξείδια του μαγγανίου, οξυγόνου, ή νιτρικών ιόντων, μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο. Αναλυτικά η διαδικασία έχει περιγραφεί στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

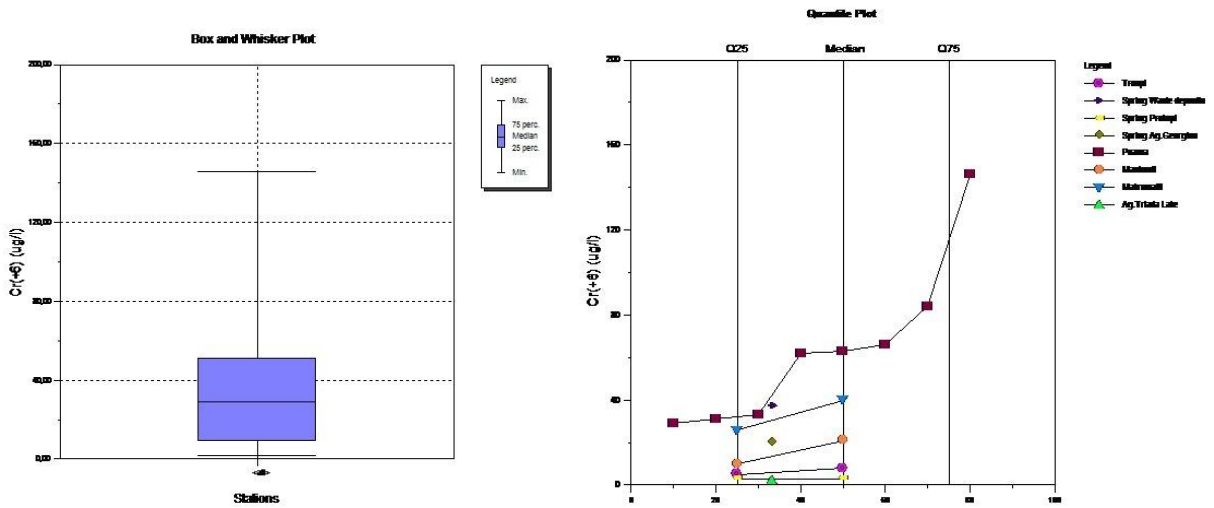
Στα νερά των οφιολίθων η μέση τιμή του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε σε 17 µg/l, η οποία ξεπερνά το όριο των 2 µg/l, που έχει οριστεί με δικαστική απόφαση. Η μέγιστη τιμή μετρήθηκε στα 40 µg/l (ΠΓ16) και η ελάχιστη στα 2 µg/l (ΠΓ17). Η οξείδωση του τρισθενούς, πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία νιτρικών ιόντων και αερόβιων συνθηκών στους σχηματισμούς αυτούς λόγω καλή τροφοδοσίας. Η παρουσία του φυσικού οξειδωτικού μέσου, των οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτη), δεν διαπιστώθηκε, μέσω των ορυκτολογικών αναλύσεων (4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο).

Στις προσχώσεις η εικόνα, είναι πολύ πιο έντονη όσον αφορά τις τιμές του εξασθενούς χρωμίου. Η μέση τιμή εκτιμήθηκε σε 50,27 µg/l, η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε 146 µg/l (ΠΓ7) και η ελάχιστη 8 µg/l (ΠΓ6). Η παρουσία των νιτρικών και οι αυξημένες τιμές τους στον κάμπο των Ψαχνών, παίζουν καταλυτικό ρόλο στην οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές στην περιοχή αυτή. Παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση ως προς τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, με την παρουσία των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Στα νεογενή στο βόρειο άκρο της περιοχής η ΠΓ6 και ΠΓ4, εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές, αν και έχουν αγροτικές καλλιέργειες. Εξαιτίας της παρουσίας οργανικού υλικού δεσμεύεται αρχικά το οξυγόνο και στη συνέχεια τα νιτρικά, οπότε δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξειδωτικού μέσου. Η χωρική κατανομή και οι τιμές των δειγμάτων για το εξασθενές, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.65.

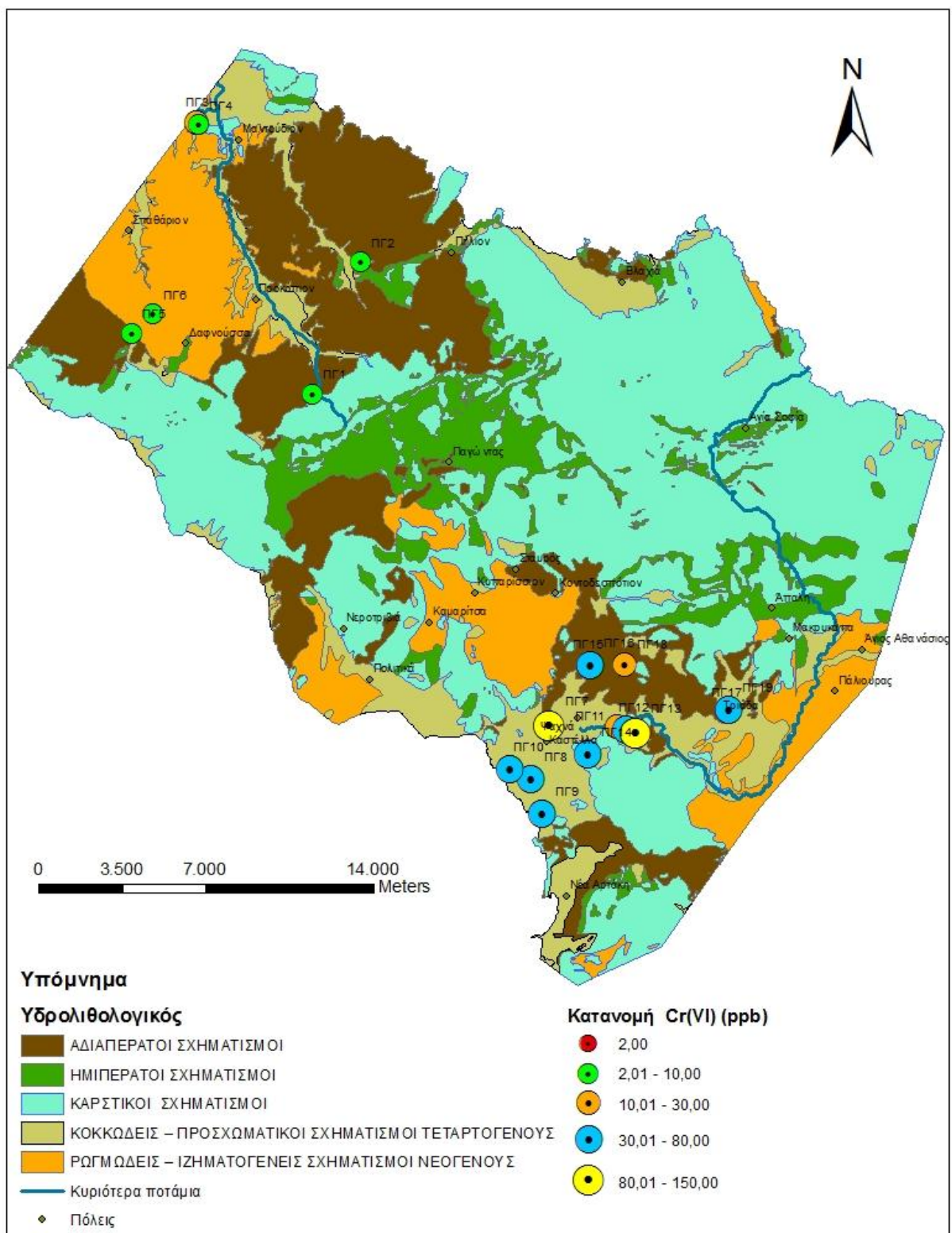
Το στατιστικό δείγμα εμφανίζει μικρή διασπορά γύρω από τη διάμεσο, αν και το εύρος των τιμών είναι σημαντικό, ενώ η κατανομή του δείγματος δεν είναι κανονική.



Σχήμα 5.63: Ραβδόγραμμα των τιμών εξασθενούς χρωμίου στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.64: Θηκόγραμμα και στατιστικό διάγραμμα Quantile για το Cr<sup>+6</sup> των υπόγειων νερών στην Κεντρική Εύβοια



Σχήμα 5.65: Χωρική κατανομή των μετρήσεων του Cr<sup>+6</sup> (μg/l), στην Κεντρική Εύβοια



Σύμφωνα με έρευνα που διεξάγει το Πανεπιστήμιο Αθηνών στην περιοχή, σε δέκα θέσεις στον κάμπο των Ψαχνών, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία για το εξασθενές χρώμιο. Το εύρος των τιμών που μετρήθηκαν ήταν από 8  $\mu\text{g/l}$  μέχρι 360  $\mu\text{g/l}$ . Η συσχέτιση εξασθενούς και ολικού χρωμίου είναι εξίσου υψηλή, με την αντίστοιχη που εκτιμήθηκε στην παρούσα εργασία, όπως παρουσιάζεται με τους πίνακες, των αντίστοιχων συντελεστών συσχέτισης. Οι τιμές εξασθενούς χρωμίου είναι αυξημένες και εμφανίζουν ανάλογα αποτελέσματα, με την παρούσα εργασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του Πανεπιστημίου Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, παραχωρήθηκαν από το Δήμο Μεσσαπίας.

Σύμφωνα με μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν στην ευρύτερη περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, από τη Μεγρεμιά (2010) και αφορούσαν την περίοδο 2006-2009, τα εξής αποτελέσματα προέκυψαν:

- ✓ Στην περιοχή Μακρυμάλλη μετρήθηκαν τιμές εξασθενούς χρωμίου, 12-63  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στην περιοχή της Ανάληψης < 4  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στους Κοντοδεσποτάδες, 12-18  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στη μονή Γοργεπήκοου, 30-36  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στην Καστέλλα, 51-128  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στη Νέα Αρτάκη, 4-68  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στην περιοχή Κουλουράδων, 8-340  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στα Πολιτικά, 1-83  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στην περιοχή Χαλκιάς στα Ψαχνά, 0,4  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Σε διάφορα πηγάδια στα Ψαχνά, 10-99  $\mu\text{g/l}$
- ✓ Στα επιφανειακά νερά, 1-16  $\mu\text{g/l}$

Αντίστοιχες μετρήσεις για το εξασθενές χρώμιο, εμφανίζονται σύμφωνα με τους Vasilatos e.al. (2010), στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας. Υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (>50  $\mu\text{g/l}$ ) ανιχνεύτηκαν σε αβαθή πηγάδια, στις αλλουβιακές αποθέσεις. Οι τιμές του εξασθενούς που μετρήθηκαν, είχαν ένα εύρος από 4-98  $\mu\text{g/l}$ . Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στον υδροφόρο, θεωρήθηκε πάντα από τον ίδια ερευνητή, ότι συνδέεται άμεσα με την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων στην περιοχή και τους σιδηρονικελιούχους λατερίτες. Η οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου, εκτιμήθηκε ότι γίνεται κάτω από φυσικές συνθήκες, ενώ ένα ποσοστό της παρουσίας του χρωμίου θεωρήθηκε ότι προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, χωρίς ωστόσο να διευκρινίζεται ποιες και το βαθμό επίδρασης τους.

## 5.4. Επεξεργασία αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, αποτέλεσαν τα δεδομένα για επεξεργασία στο λογισμικό Aquachem 5.1. Η επεξεργασία αυτών, έδωσε σύμφωνα με τον πίνακα 5.2, τους παρακάτω υδροχημικούς τύπους νερών, όπως προκύπτουν από τα αντίστοιχα υδροχημικά διαγράμματα Durov, Piper, που παρουσιάζονται παρακάτω.

### 5.4.1. Υδροχημικός τύπος νερών

Σύμφωνα με την επεξεργασία των χημικών αναλύσεων, οι υδροχημικοί τύποι των νερών που προέκυψαν φαίνονται στον πίνακα 5.2. Παρατηρείται ότι η πλειονότητα των δειγμάτων είναι, ασβεστομαγνησιούχα-όξινα-ανθρακικά (9), δύο είναι μαγνησιούχα-όξινα ανθρακικά, σε τρία δείγματα εμφανίζεται στα επικρατέστερα ανιόντα και η νιτρική ρίζα, τα οποία βρίσκονται στον κάμπο των Ψαχνών και είναι ιδιαίτερα επιβαρυνμένα, λόγω χρήσης λιπασμάτων. Στα νερά που υπάρχει έντονα η παρουσία του μαγνησίου, δικαιολογείται λόγω της προέλευσης τους μέσα από τα οφιολιθικά συμπλέγματα.

Πίνακας 5.2.: Υδροχημικός τύπος υπόγειων νερών

Sample ID	Station ID	X	Y	Z	Water Type
		m	m	m(asl)	
ΠΓ1	Πηγή στο Προκόπι	457826	4283498	115	Ca-Mg-HCO3
ΠΓ10	Ψαχνά	467697	4269629	17	Na-Mg-Ca-HCO3-Cl
ΠΓ11	Ψαχνά	467697	4269629	17	Ca-HCO3
ΠΓ12	Ψαχνά	467697	4269629	17	Ca-Mg-HCO3
ΠΓ13	Ψαχνά	467697	4269629	17	Mg-Ca-HCO3
ΠΓ14	Ψαχνά	467697	4269629	17	Mg-Ca-NO3-HCO3-SO4
ΠΓ15	Μακρυμάλλη	469373,9	4272161	180	Ca-Mg-HCO3
ΠΓ16	Μακρυμάλλη	469373,9	4272161	180	Ca-Mg-HCO3
ΠΓ17	Λίμνη Αγ. Τριάδας	475173,4	4270291	184	Ca-HCO3
ΠΓ18	Πηγή Αγ. Γεώργιος	470825,2	4272155	193	Ca-HCO3
ΠΓ19	Πηγής στις αποθέσεις	475173,5	4270291	168	Mg-HCO3
ΠΓ2	Πηγή στο Προκόπι	457826	4283498	115	Mg-Ca-HCO3
ΠΓ3	Μαντούδι	452989	4294771	27	Mg-Ca-HCO3
ΠΓ4	Μαντούδι	452989	4294771	27	Ca-Mg-HCO3
ΠΓ5	Τρουρί	450288	4286029	192	Mg-Ca-HCO3
ΠΓ6	Τρουρί	450288	4286029	192	Mg-HCO3
ΠΓ7	Ψαχνά	467697	4269629	17	Mg-Ca-HCO3-NO3
ΠΓ8	Ψαχνά	467697	4269629	17	Mg-SO4-HCO3-NO3
ΠΓ9	Ψαχνά	467697	4269629	17	Na-Ca-Mg-Cl-HCO3

Τα νερά με υδροχημικό τύπο  $\text{Ca-HCO}_3$ , προέρχονται και από την αλληλεπίδραση του μετεωρικού νερού με τα πετρώματα, που είναι πλούσια σε ορυκτά με ασβέστιο, όπως γάββρους και βασάλτες (Oze et.al, 2007). Ενώ τα νερά με υδροχημικό τύπο  $\text{Mg-HCO}_3$ , έχουν προέλθει από τη διάλυση των σερπεντινιτών και των υπερβασικών πετρωμάτων (Fantoni et.al 2002). Ο μικτός τύπος νερών, όπου εμφανίζεται μέσω του υδροχημικού τύπου  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ , έχει προκύψει είτε από την ανάμιξη τους, είτε από την αλληλεπίδραση αυτών των νερών χωριστά, με γεωλογικά περιβάλλοντα πλούσια σε  $\text{Ca}$  ή  $\text{Mg}$  αντίστοιχα. Σε αντίστοιχη έρευνα, που έγινε από τους Fantoni et.al (2002), αποδείχτηκε ότι σε νερά υδροχημικού τύπου  $\text{Ca-HCO}_3$ , το 48%, των δειγμάτων είχαν μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερες των 5 ppb, με μέγιστη τα 23 ppb και σε 11 δείγματα δεν ανιχνεύτηκε εξασθενές χρώμιο. Στα δείγματα με υδροχημικό τύπο  $\text{Mg-HCO}_3$ , το 83% των αναλύσεων είχαν αυξημένες συγκεντρώσεις με μέγιστη τα 73 ppb, ενώ σε τέσσερα δείγματα δεν ανιχνεύτηκε εξασθενές χρώμιο. Είναι σαφές, ότι η περιεκτικότητα σε χρώμιο των νερών, που είναι πλούσια σε μαγνήσιο είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη εκείνων που είναι πλούσια μόνο σε ασβέστιο. Παρόμοια αποτελέσματα, προκύπτουν και από την έρευνα στα Ψαχνά, όπου σε δυο γεωτρήσεις μόνο ο υδροχημικός τύπος τους ήταν ασβεστούχος-οξινοανθρακικός (ΠΓ11-32  $\mu\text{g/l}$ ), εμφανίζουν συγκέντρωση χρωμίου χαμηλότερη με εκείνη των μαγνησιούχων-οξινοανθρακικών (ΠΓ19-34  $\mu\text{g/l}$ ). Χωρίς το συμπέρασμα αυτό να είναι απόλυτο, γιατί η ΠΓ18 (πλούσια σε ασβέστιο) έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου από την ΠΓ6 (πλούσια σε μαγνήσιο), ισχύει στις περισσότερες αναλύσεις. Η πηγή ΠΓ18, έχει πλούσια τροφοδοσία από ασβεστολίθους, οπότε μέσω της διάλυσης του ασβεστίτη, εμπλουτίζεται σε υψηλής συγκέντρωσης ασβέστιο.

#### 5.4.2. Ταξινόμηση κατά Durov

Τα 9 πεδία του διαγράμματος Durov είναι τα ακόλουθα:

- 1<sup>ο</sup>: Στο πεδίο αυτό, από τα κατιόντα επικρατεί το  $\text{Ca}^{++}$  και από τα ανιόντα τα όξινα ανθρακικά. Πρόκειται για φρέσκα νερά φυσικής τροφοδοσίας, που κατεισδύουν σε ασβεστολίθους, ψαμίτες και άλλα ανθρακικά πετρώματα.
- 2<sup>ο</sup>: Από τα ανιόντα επικρατούν τα όξινα ανθρακικά, ενώ από τα κατιόντα, είτε το  $\text{Mg}^{++}$ , είτε κανένα κατιόν. Πρόκειται για νερά που φιλοξενούνται ή έχουν κινηθεί μέσα σε δολομικά πετρώματα. Όταν παρατηρείται αύξηση των ιόντων νατρίου, αρχίζει να ενεργοποιείται ο μηχανισμός της κατιοανταλλαγής.
- 3<sup>ο</sup>: Από τα ανιόντα επικρατούν τα όξινα ανθρακικά, ενώ από τα κατιόντα το Νάτριο. Στο πεδίο αυτό το φαινόμενο της κατιοανταλλαγής βρίσκεται σε πλήρη εξέλιξη.
- 4<sup>ο</sup>: Επικρατεί το  $\text{Ca}^{++}$  και είτε η  $\text{SO}_4^-$ , είτε κανένα ανιόν. Όταν έχουμε επικράτηση τόσο των  $\text{Ca}^{++}$  όσο και των  $\text{SO}_4^-$ , τα υπόγεια νερά προέρχονται από ζώνες τροφοδοσίας μέσω ηφαιστειακών

λαβών ή γύψων. Σε διαφορετική περίπτωση, πρόκειται για μεικτά υπόγεια νερά, ή νερά διαλυτοποίησης.

- 5<sup>ο</sup>: Δεν επικρατεί κανένα ιόν. Πρόκειται για μικτά νερά ή νερά διαλυτοποίησης.
- 6<sup>ο</sup>: Επικρατεί το Na<sup>+</sup> και τα SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ή κανένα άλλο ανιόν. Πρόκειται για υπόγειο νερό που συναντάται σπάνια και τις περισσότερες φορές είναι προϊόν μείξης.
- 7<sup>ο</sup>: Επικρατούν τα Ca<sup>++</sup> και τα Cl<sup>-</sup>. Σπάνιο υπόγειο νερό εκτός και αν έχει προέλθει σαν τελικό προϊόν αντίστροφης κατιοανταλλαγής από νερά Na-Cl.
- 8<sup>ο</sup>: Επικρατεί το Cl<sup>-</sup>, χωρίς επικράτηση κάποιου κατιόντος. Πρόκειται για υπόγεια νερά στα οποία το φαινόμενο της αντίστροφης κατιοανταλλαγής βρίσκεται σε πλήρη εξέλιξη.
- 9<sup>ο</sup>: Επικρατούν τα ιόντα Νατρίου και Χλωρίου. Πρόκειται για υπόγεια νερά από ζώνες εκφόρτισης παράκτιων υδροφόρων.

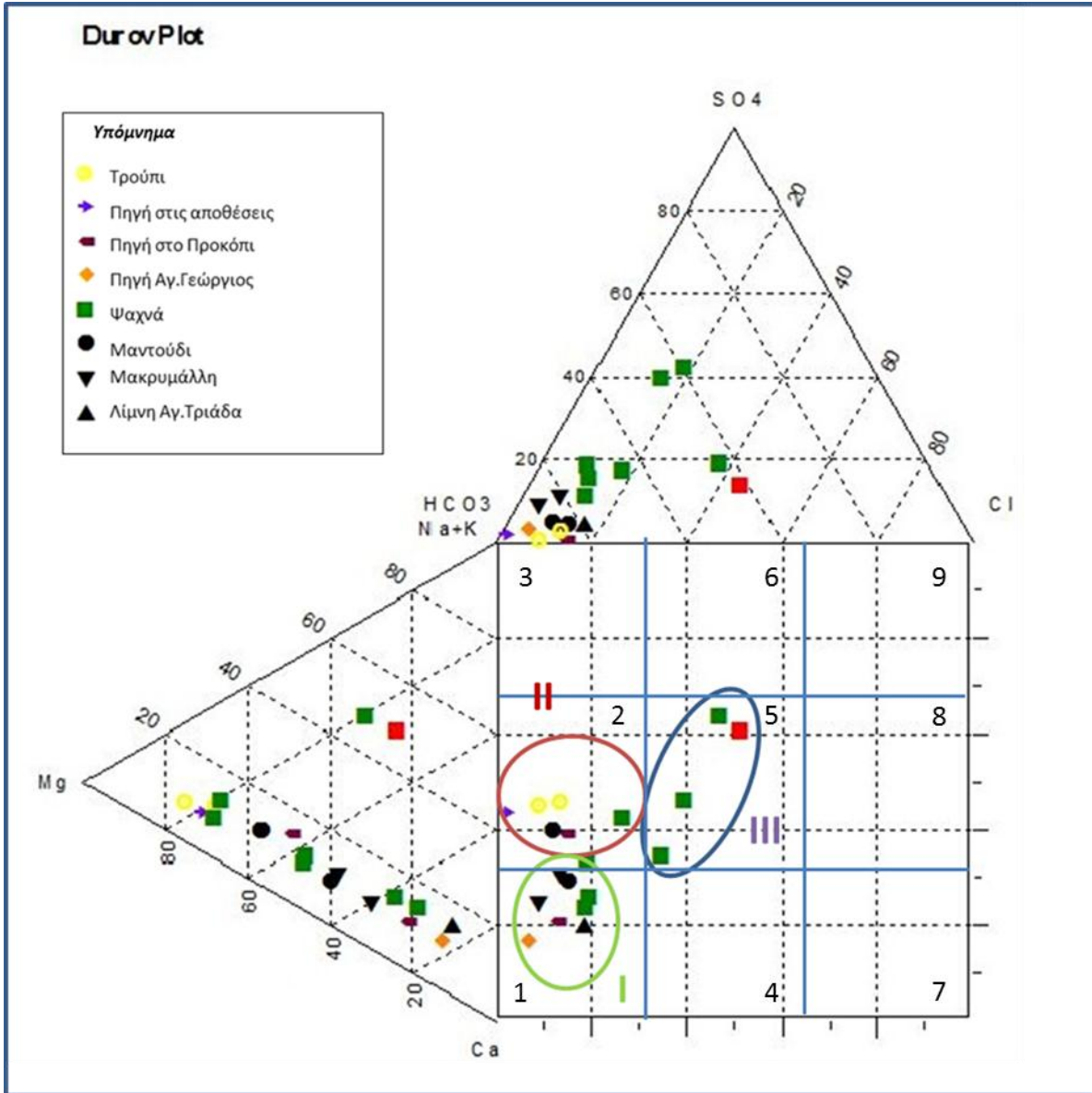
Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή των υδρογεωχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, ανά υδροφορέα προέλευσης, με βάση την ταξινόμησή τους κατά Durov.

Στο σχήμα φαίνεται η προβολή των χημικών αποτελεσμάτων δειγμάτων νερού από υδροφόρους των προσχώσεων και των οφιολίθων, στο διάγραμμα Durov, από το οποίο διαπιστώνεται η ταξινόμησή τους σε τρεις ομάδες:

Στην ομάδα I: Ανήκουν τα υπόγεια νερά από την περιοχή Μακρυμάλλη, Αγ. Τριάδας, Μαντούδι, η πηγή Αγ.Γεωργίου και δυο γεωτρήσεις από την περιοχή των Ψαχνών (ΠΓ11 και ΠΓ12). Αυτά είναι φρέσκα νερά εμπλουτισμού, στα οποία κυριαρχούν τα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Ca<sup>+2</sup> και έχουν τον υδροχημικό τύπο Ca-HCO<sub>3</sub>.

Στην ομάδα II: Ανήκουν τα νερά που προέρχονται από την περιοχή στο Τρούπι, από το Μαντούδι, και το πηγαίο νερό στις αποθέσεις στην Αγ.Τριάδα. Τα σημεία αυτά βρίσκονται πλησίον των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, οπότε δικαιολογείται η παρουσία του μαγνησίου. Επικρατεί η ανταλλαγή κατιόντων με κυρίαρχο ανιόν την οξυανθρακική ρίζα και κατιόν το μαγνήσιο. Έχουν τον υδροχημικό τύπο Mg-HCO<sub>3</sub> και φανερώνουν την πλήρη εξέλιξη του φαινομένου της κατιοανταλλαγής.

Στην ομάδα III: Ανήκουν τέσσερα δείγματα από τα Ψαχνά. Πρόκειται για μεικτά νερά, επηρεασμένα από θαλάσσια διείσδυση. Έχουν υδροχημικό τύπο Na-Mg-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.



Σχήμα 5.66 : Διάγραμμα Durov

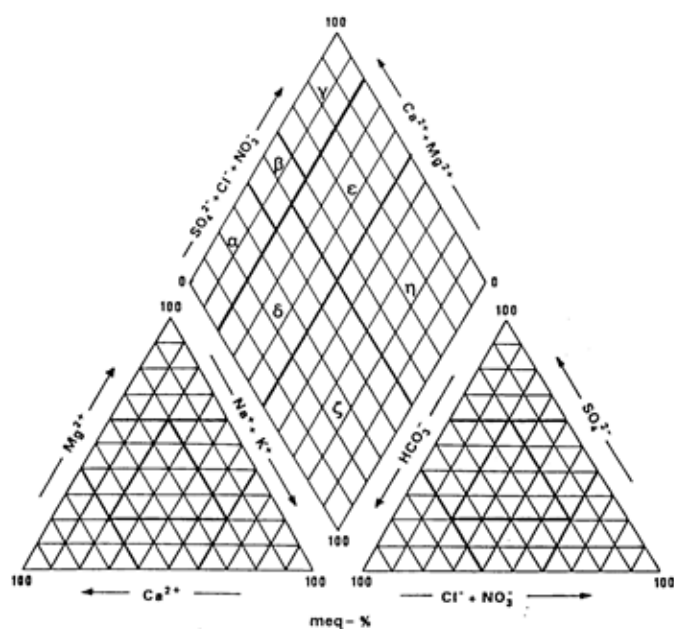
Με βάση την ταξινόμηση των υπόγειων νερών της περιοχής έρευνας κατά Durov, διαπιστώνεται ότι, στα νερά της περιοχής έρευνας, επικρατεί ο υδροχημικό τύπος Ca - HCO<sub>3</sub> και Mg - HCO<sub>3</sub>. Πρόκειται για φρέσκα νερά φυσικής αναπλήρωσης που κατεισδύουν μέσω ανθρακικών πετρωμάτων, ή σχηματισμών πλούσιων σε ανθρακικό υλικό, τα οποία κινούνται διαμέσου οφιολιθικών πετρωμάτων. Σε αυτές τις κατηγορίες ανήκουν σχεδόν όλα τα δείγματα, εκτός των τεσσάρων δειγμάτων στο κάμπο των Ψαχνών, που είναι σημαντική η υφαλμύριση και εμφανίζονται μεικτού τύπου.



### 5.4.3. Ταξινόμηση κατά Piper

Στο διάγραμμα Piper, τα κατιόντα  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  με βάση τη συγκέντρωσή τους ως ποσοστό επί τοις εκατό (%) του συνόλου των κατιόντων προβάλλονται στο αριστερό τρίγωνο, ενώ τα ανιόντα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{SO}_4^{--}$ , στο δεξί τρίγωνο. Τα δύο αυτά σημεία (ένα σε κάθε τρίγωνο) προβάλλονται στη συνέχεια στον κεντρικό ρόμβο παράλληλα προς τις δύο πάνω πλευρές του. Το σημείο τομής των δύο προβολών δίδει τη συνολική εικόνα της ιοντικής κατανομής (Piper 1944, Σούλιος 2006).

Η προβολή των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων στο διάγραμμα Piper, έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος “Aquachem”, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές συγκέντρωσης των ανιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{SO}_4^{--}$  και των κατιόντων  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  σε meq/l %. Τα υπόγεια νερά της περιοχής έρευνας, με βάση τη λιθολογία του υδροφόρου από τον οποίο προέρχονται, ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:



#### ΥΠΟΜΝΗΜΑ

##### Φυσικά γαιοαλκαλικά νερά

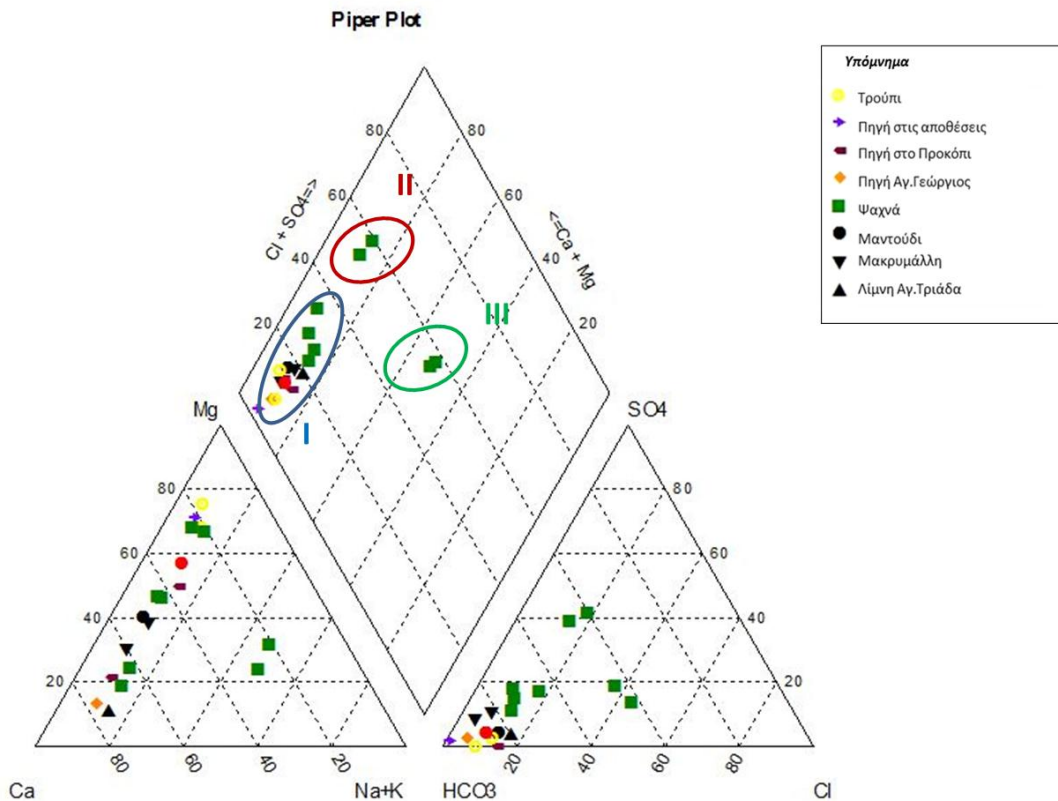
- α) οξυανθρακικά
- β) οξυανθρακικά – θειικά
- γ) θειικά

##### Γαιοαλκαλικά νερά με υψηλό ποσοστό αλκαλίων

- δ) οξυανθρακικά
- ε) θειικά

##### Αλκαλικά νερά

- ζ) οξυανθρακικά
- η) χλωροθειικά



Σχήμα 5.67: Διάγραμμα Piper

Από το ανωτέρω διάγραμμα διαπιστώνεται, ότι τα υπόγεια νερά που προέρχονται από τις υδροφορίες στις προσχώσεις και τους οφιολίθους ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:

Ομάδα I: χαρακτηρίζονται φυσικά γαιοαλκαλικά – οξυανθρακικά νερά, υδροχημικού τύπου  $\text{Ca-HCO}_3$  και  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ . Πρόκειται για φρέσκα νερά εμπλουτισμού. Στην κατηγορία αυτή, από την πλευρά των κατιόντων κυριαρχούν τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, ενώ από την πλευρά των ανιόντων επικρατούν κυρίως τα όξινα ανθρακικά.

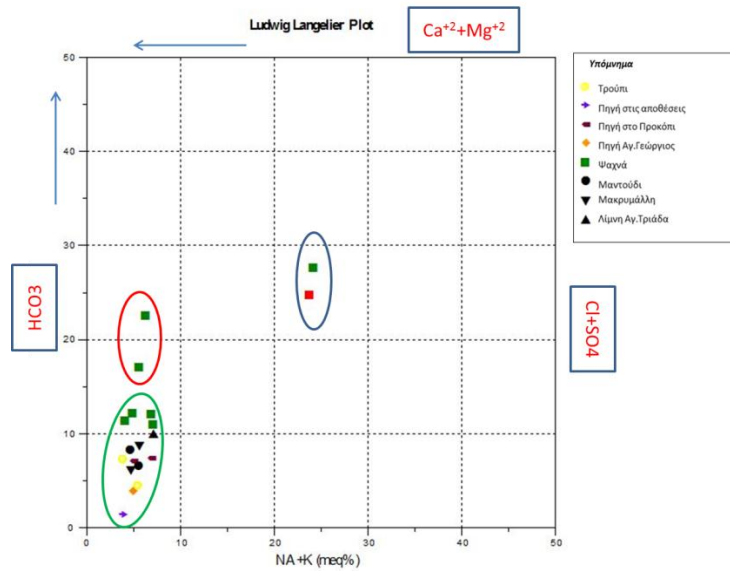
Ομάδα II: χαρακτηρίζονται γαιοαλκαλικά – οξυανθρακικά – θειικά υδροχημικού τύπου:  $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ . Πρόκειται για φρέσκα νερά εμπλουτισμού, στα οποία επικρατέστερα ανιόντα είναι τα όξινα ανθρακικά και τα θειικά ιόντα.

Ομάδα III: χαρακτηρίζονται αλκαλικά – χλωροθειικά νερά και έχουν του υδροχημικούς τύπους  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  και  $\text{Na-Cl}$ . Στην ομάδα αυτή ανήκουν δύο δείγματα, στα οποία είναι εμφανής η υφαλμύριση, λόγω διείσδυσης της θάλασσας. Στην κατηγορία αυτή, από την πλευρά των κατιόντων κυριαρχούν τα

ιόντα νατρίου ενώ από την πλευρά των ανιόντων επικρατούν κυρίως τα χλώρια και εν μέρει τα όξινα ανθρακικά.

Τα νερά στα οφιολιθικά συμπλέγματα ανήκουν όλα στην πρώτη ομάδα, είναι φυσικά γαιοαλκαλικά, όπως και η πλειονότητα των νερών από τις προσχώσεις, εκτός δύο δειγμάτων που είναι υφάλμυρα και ανήκουν στην Τρίτη κατηγορία και είναι αλκαλικά νερά, και άλλα δυο από τον κάμπο των Ψαχνών που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία, είναι γαιοαλκαλικά με υψηλό ποσοστό αλκαλίων.

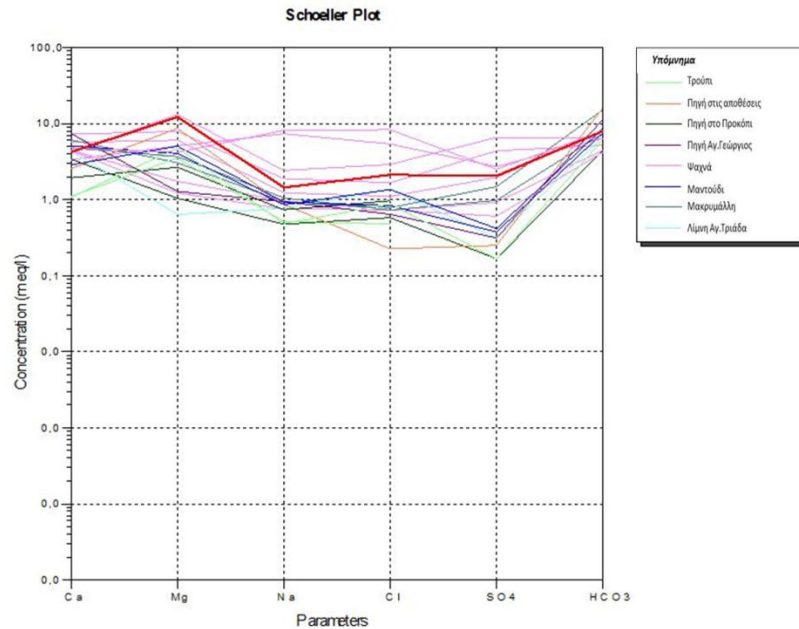
#### 5.4.5. Ταξινόμηση κατά Ludwig-Langelier



Σχήμα 5.68: Διάγραμμα Ludwig\_Langelier

Σύμφωνα με το διάγραμμα Ludwig-Langelier, δυο δείγματα στα Ψαχνά είναι μικτά, τα υπόλοιπα ανήκουν στον ασβεστομαγνησιούχο υδροχημικό τύπο.

### 5.4.6. Ταξινόμηση κατά Schoeller



Σχήμα 5.69: Διάγραμμα Schoeller

Σύμφωνα με το διάγραμμα Shoeller, διαπιστώνεται η υφαλμύριση του υδροφόρου στην παράκτια ζώνη των Ψαχνών.

### 5.4.7. Διάγραμμα ταξινόμησης νερών κατά Wilcox

Προκειμένου να σχεδιαστούν τα διαγράμματα Wilcox και Richards, υπολογίστηκαν ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου (SAR) και η % περιεκτικότητα σε Na (βαθμός αλκαλίωσης), όλες οι συγκεντρώσεις υπολογισμένες σε meq/l.

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}} \quad Na (\%) = \frac{(Na + K) * 100}{Ca + Mg + Na + K}$$

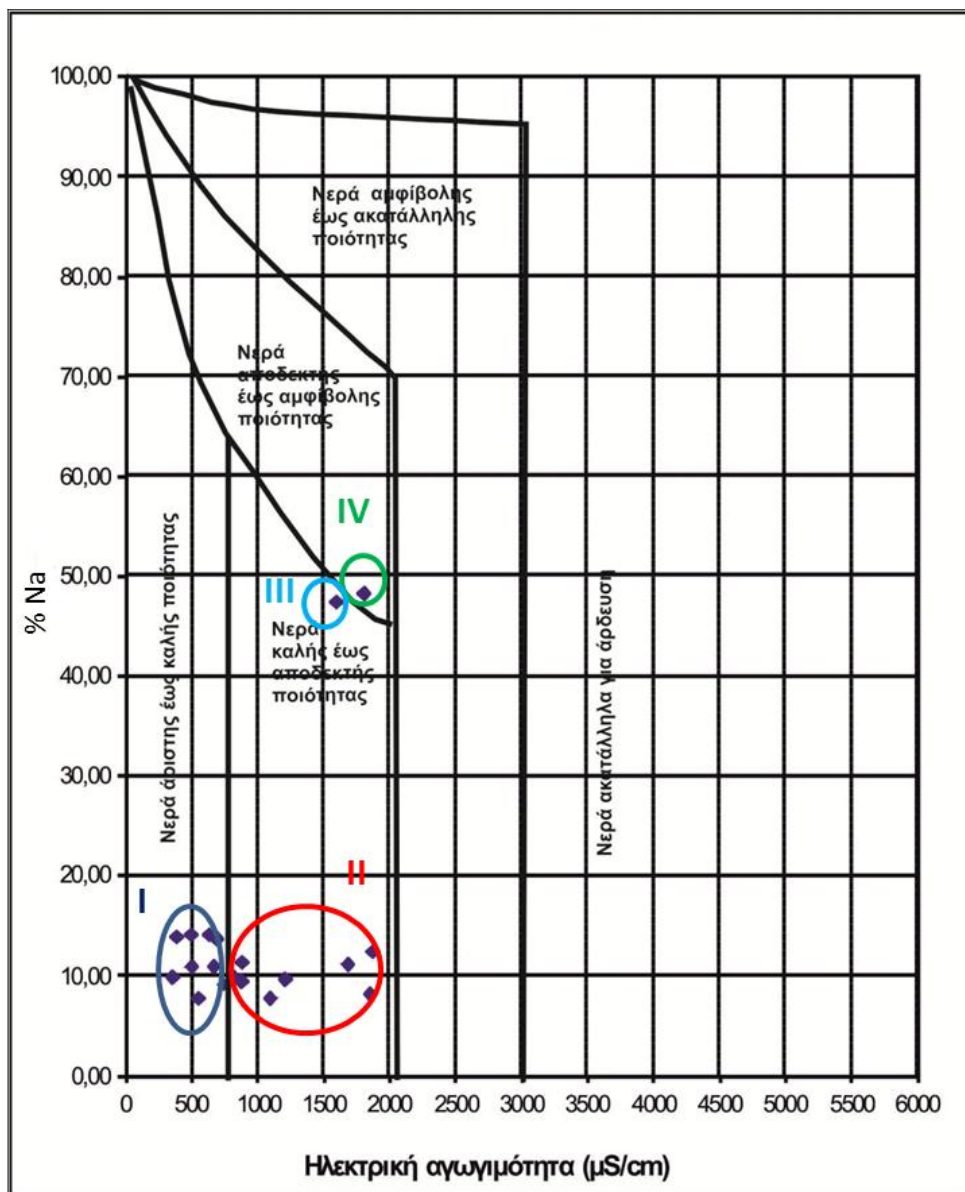
Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Wilcox, τα νερά της περιοχής έρευνας χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

*Κατηγορία I:* Νερά εξαιρετικά μέχρι καλά (ΠΓ1, ΠΓ2, ΠΓ5, ΠΓ17, ΠΓ3, ΠΓ4, ΠΓ6, ΠΓ11, ΠΓ12)

*Κατηγορία II:* Καλά νερά μέχρι αποδεκτά (ΠΓ7, ΠΓ8, ΠΓ13, ΠΓ14, ΠΓ15, ΠΓ16, ΠΓ17, ΠΓ18, ΠΓ19)

*Κατηγορία III:* Οριακά αποδεκτά μέχρι αμφίβολης ποιότητας (ΠΓ10)

*Κατηγορία IV:* Αποδεκτά μέχρι αμφίβολης ποιότητας (ΠΓ9)



Σχήμα 5.70: Διάγραμμα Wilcox

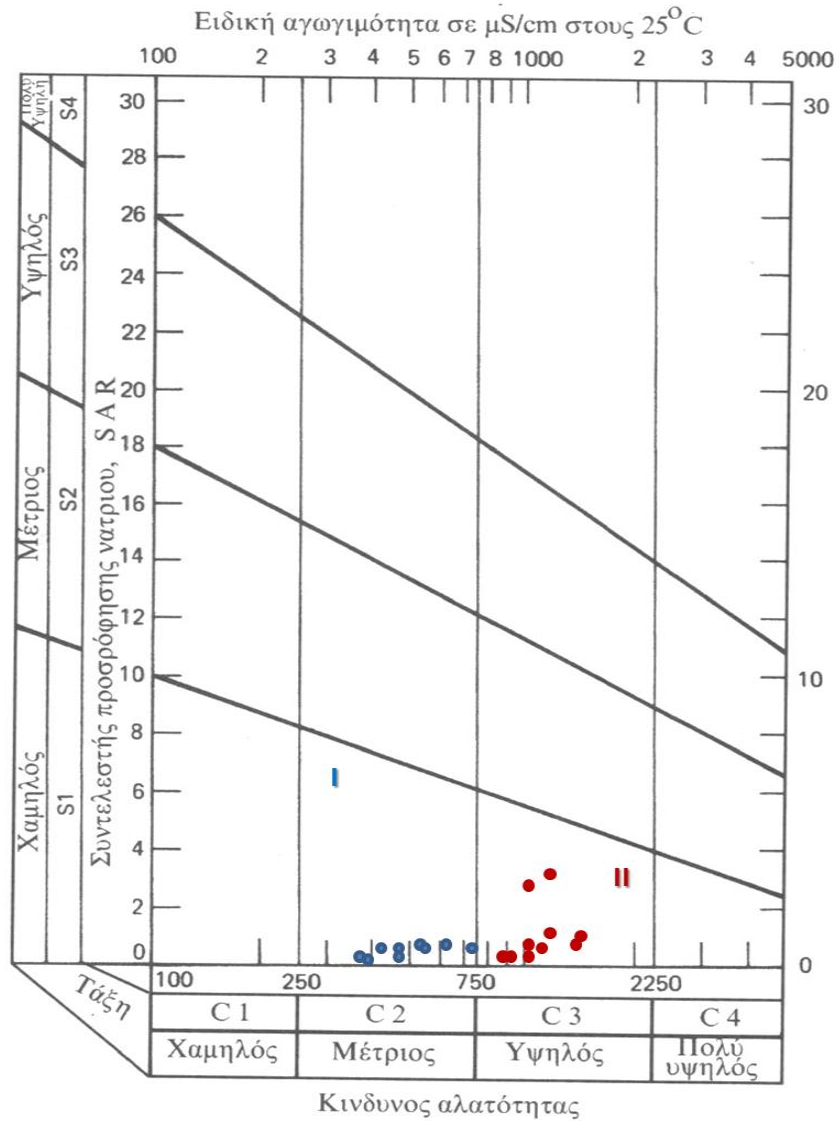
#### 5.4.8. Διάγραμμα Richards

Σύμφωνα με το σχήμα 5.71 και τον πίνακα 5.3, βάση του διαγράμματος Richards, τα νερά στην περιοχή έρευνας ταξινομούνται σε δύο κλάσεις:

$C_2S_1$ : Μέτριος κίνδυνος αλατότητας, ποιότητα νερών καλή μέχρι μέτρια. Χρησιμοποιείται με προφύλαξη σε εδάφη που δεν αποστραγγίζονται καλά.

$C_3S_1$ : Υψηλός κίνδυνος αλατότητας, ποιότητα μέτρια μέχρι πολύ μέτρια. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μέτρα προφύλαξης.



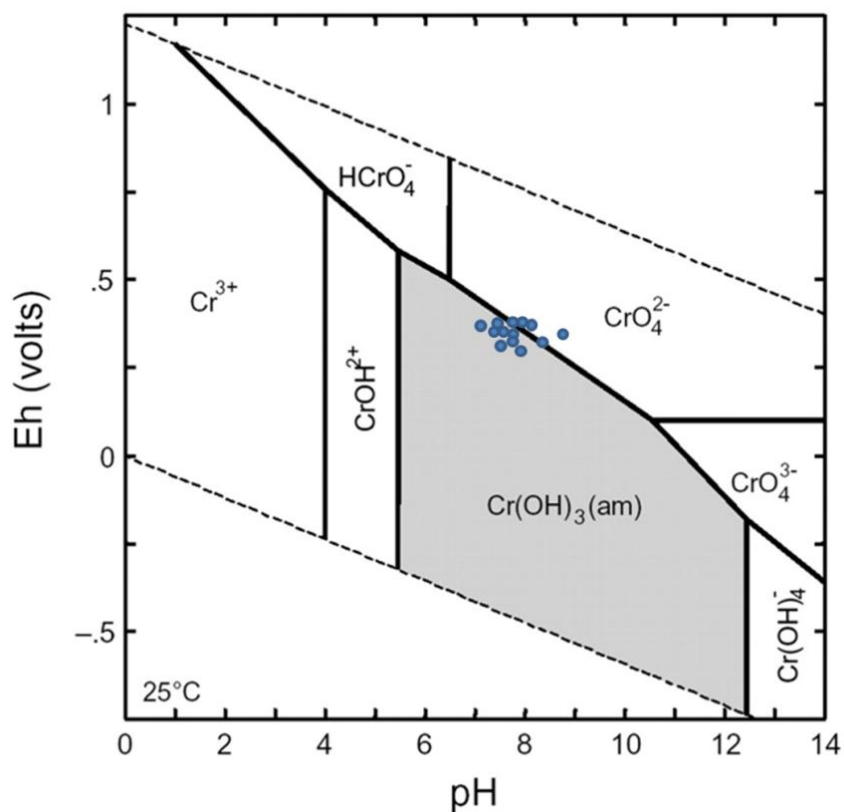


Σχήμα 5.71: Διάγραμμα Richards

Πίνακας 5.3: Υπολογισμός δείκτη SAR και κλάσεων κατά Wilcox

Σημείο Υδροληψίας	E.C	Na	K	Ca	Mg	%Na	SAR	κλάση
ΠΓ1	358,00	0,47	0,02	3,40	1,04	10,03	0,32	C2-S1
ΠΓ2	389,00	0,74	0,01	1,94	2,66	13,99	0,48	C2-S1
ΠΓ5	503,00	0,51	0,06	1,10	3,54	10,98	0,34	C2-S1
ΠΓ15	881,00	0,94	0,02	6,08	3,04	9,51	0,44	C3-S1
ΠΓ16	886,00	1,05	0,04	4,80	3,68	11,43	0,51	C3-S1
ΠΓ17	500,00	0,76	0,06	4,32	0,64	14,24	0,48	C2-S1
ΠΓ18	818,00	0,94	0,02	7,35	1,28	9,98	0,45	C3-S1
ΠΓ19	1098,00	0,87	0,09	2,56	8,64	7,88	0,37	C3-S1
ΠΓ3	672,00	0,93	0,05	2,86	5,04	11,04	0,47	C2-S1
ΠΓ4	744,00	0,86	0,07	5,08	4,04	9,22	0,40	C2-S1
ΠΓ6	555,00	0,48	0,02	1,08	4,76	7,86	0,28	C2-S1
ΠΓ7	1855,00	1,44	0,04	4,22	12,17	8,31	0,50	C3-S1
ΠΓ8	1875,00	2,41	0,07	4,12	13,15	12,54	0,82	C3-S1
ΠΓ9	1810,00	8,13	0,28	4,80	4,18	48,35	3,84	C3-S1
ΠΓ10	1599,00	7,34	0,30	3,36	5,08	47,53	3,58	C3-S1
ΠΓ11	634,00	0,75	0,18	4,40	1,22	14,26	0,45	C2-S1
ΠΓ12	695,00	0,96	0,03	4,46	1,74	13,74	0,55	C2-S1
ΠΓ13	1210,00	1,23	0,04	5,66	6,04	9,79	0,51	C3-S1
ΠΓ14	1687,00	1,89	0,03	7,27	7,88	11,25	0,69	C3-S1

#### 5.4.9. Διάγραμμα pH-Eh



Σχήμα 5.72: Διάγραμμα pH και Eh

Σύμφωνα με το διάγραμμα pH και Eh, διακρίνεται ότι τα νερά της δειγματοληψίας, βρίσκονται στην οξειδωτική ζώνη για το χρώμιο. Όσο το pH μειώνεται, τόσο αυξάνεται η πιθανότητα οξείδωσης του χρωμίου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα το εύρος των τιμών του pH στην περιοχή έρευνας είναι από 7,5-9, ενώ σε αντίστοιχες έρευνες τα νερά από υπερβασικά πετρώματα έχουν τιμές που κυμαίνονται από 8 μέχρι 12. Τα περισσότερα δείγματα βρίσκονται στην τρισθενή μορφή, τρία στην εξασθενή μορφή του χρωμίου. Σύμφωνα με το διάγραμμα, το φυσικό περιβάλλον είναι έντονα οξειδωτικό, προκειμένου για τη μετατροπή του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο. Όλα τα δείγματα βρίσκονται στη μεταβατική ζώνη, μετατροπής τους σε εξασθενές χρώμιο. Η οξείδωση λοιπόν των νερών, οφείλεται καθαρά στη δράση ενός πρόσθετου εξωτερικού παράγοντα, που επενεργεί στο υδατικό σύστημα επιταχυντικά στην οξείδωση των τρισθενών ιόντων, στην προκειμένη περίπτωση είναι τα νιτρικά ιόντα, όπως διαπιστώθηκε από τις χημικές αναλύσεις.

#### **5.4.10.Υπολογισμοί δεικτών**

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.4, φαίνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου, ο κορεσμός του στο κάθε δείγμα. Οι τιμές δεν θεωρούνται χαμηλές. Παρόλα αυτά, το διαλυμένο οξυγόνο, αν και θεωρείται οξειδωτικό μέσο στο νερό και για το τρισθενές χρώμιο, δεν θεωρείται ιδιαίτερα δραστική η παρουσία του. Η αντίδραση της οξείδωσης που προκαλεί είναι πολύ αργή, της τάξης ημερών, οπότε δε θεωρείται ότι συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην οξείδωση του χρωμίου. Το αέριο οξυγόνο της ατμόσφαιρας μπορεί να οξειδώσει γρήγορα, το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο, ειδικότερα πάνω από καμμένες εκτάσεις (Fantoni et.al, 2002).

Πίνακας 5.4: Διαλυμένο οξυγόνο

Σημεία Υδροληψίας	Απόλυτο Υψόμετρο	Oxygen Solubility			DO mg/l
		% Saturation	log (DO partial pressure)	DO capacity	
ΠΓ1	115	102,30	-0,6681	9,72	9,94
ΠΓ2	97	94,00	-0,7046	9,83	9,24
ΠΓ3	27	102,20	-0,6683	9,35	9,56
ΠΓ4	22	99,70	-0,6793	9,39	9,36
ΠΓ5	192	118,30	-0,6048	8,32	9,84
ΠΓ6	134	101,60	-0,6709	9,71	9,87
ΠΓ7	17	108,80	-0,6411	9,19	10,00
ΠΓ8	11	104,20	-0,6599	9,42	9,82
ΠΓ9	11	99,10	-0,6819	9,73	9,64
ΠΓ10	15	101,00	-0,6735	9,57	9,66
ΠΓ11	24	92,50	-0,7115	10,43	9,65
ΠΓ12	26	96,00	-0,6957	10,04	9,63
ΠΓ13	39	101,70	-0,6705	9,5	9,66
ΠΓ14	11	98,70	-0,6837	9,71	9,58
ΠΓ15	180	84,90	-0,7489	9,65	8,19
ΠΓ16	153	79,90	-0,7752	9,42	7,53
ΠΓ17	184	93,70	-0,7062	9,52	8,92
ΠΓ18	193	88,30	-0,7319	9,34	8,25
ΠΓ19	168	87,20	-0,7372	9,34	8,15

Πίνακας 5.5: Υπολογισμοί δεικτών

Σημεία Υδροληψίας	Alkalinity	Saturation pH	Langliers Saturation Index (LSI)	Ryznar Stability	Puckorius Scaling	Larson Skold Index LSI
ΠΓ2	278,17	7,44	0,48	6,96	6,76	0,17
ΠΓ3	375,23	7,09	0,48	6,61	5,87	0,14
ΠΓ4	432,27	6,78	0,39	6,39	5,16	0,18
ΠΓ5	242,15	7,60	1,35	6,25	7,17	0,10
ΠΓ6	304,19	7,66	0,39	7,26	7,13	0,16
ΠΓ7	397,25	6,88	0,57	6,30	5,41	0,39
ΠΓ8	318,2	7,01	0,45	6,56	5,81	0,97
ΠΓ9	395,24	6,88	0,67	6,20	5,41	1,21
ΠΓ10	320,2	7,11	0,45	6,65	6,00	1,05
ΠΓ11	211,13	7,25	0,21	7,04	6,55	0,25
ΠΓ12	224,14	7,18	0,18	7,00	6,38	0,27
ΠΓ13	392,24	6,79	0,54	6,25	5,24	0,27
ΠΓ14	258,16	6,88	0,55	6,33	5,68	0,75
ΠΓ15	757,47	6,48	0,61	5,87	4,20	0,10
ΠΓ16	370,23	6,84	0,35	6,53	5,44	0,16
ΠΓ17	332,21	6,97	0,73	6,25	5,71	0,23
ΠΓ18	567,35	6,49	0,31	6,19	4,41	0,07
ΠΓ19	800,5	6,80	0,80	6,01	4,81	0,02

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.5 και το δείκτη Langellier Saturation Index (LSI), όλα τα δείγματα είναι υπερκορεσμένα σε ασβεσίτη, οπότε με γαλύτερη τροφοδοσία σε ασβεστιτικό υλικό θα αποτίθεται ως ίζημα. Σε όλες τις περιπτώσεις είναι δικαιολογημένες οι τιμές αυτές. Η κύρια τροφοδοσία στους

υπόγειους υδροφόρους προέρχεται από τους ασβεστολίθους, το νερό κατά την κίνηση του, τους διαλυτοποιεί, με αποτέλεσμα, μέσω της διαδικασίας της κατιονταλλαγής, να εμπλουτίζεται σε ασβέστιο, το οποίο στη συνέχεια τροφοδοτεί την υδροφορία των οφιολίθων.

Επίσης σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη Ryznar, ο οποίος είναι ένας δείκτης, για τον προσδιορισμό του ποσού του  $\text{CaCO}_3$ , που αποτίθεται από το νερό σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μέχρι τους  $93^\circ \text{C}$  και την πρόγνωση της διαβρωτικής ικανότητας των νερών που δεν αποθέτουν άλατα, είναι δυνατή η ποσοτική εκτίμηση των ποιοτικών αποτελεσμάτων του Langellier. Σύμφωνα με το δείκτη αυτό σταθερότητας, τα δείγματα με τιμές 5-6, έχουν μεγάλη τάση απόθεσης αλάτων. Στην περιοχή μας είναι μόνο το ΠΓ15. Από 6-7, έχουμε την πλειονότητα των δειγμάτων, δεκαέξι δείγματα έχουν μικρά έως ελάχιστα προβλήματα απόθεσης αλάτων, ιδιαίτερα όταν ο δείκτης είναι πολύ κοντά στο 7. Τα δείγματα από τις ΠΓ11 και ΠΓ6 εμφανίζουν ελαφρά διάβρωση, η οποία γίνεται εντονότερη, όσο αυξάνουν οι τιμές του δείκτη μετά το 7 και ιδιαίτερα για ζεστά νερά.

Σύμφωνα με το συντελεστή Puckorius scaling, όσα δείγματα είχαν τιμή από 5 έως 6, είναι ελαφρώς διαβρωτικά, από 6 έως 7 είναι σε μικρής κλίμακας διαβρωτικά και από 7 μέχρι 7,5 σημαντικά διαβρωτικά, τέτοια είναι τα νερά που προέρχονται από τη ΠΓ5 και τη ΠΓ6.

Ενώ σύμφωνα με το δείκτη Larson Skold Index (LSI), τα δείγματα με τιμή του συντελεστή  $0,8 < \text{LSI} < 1,2$  σημαίνει ότι εμφανίζουν υψηλότερη διάβρωση από την αναμενόμενη (ΠΓ8 και ΠΓ10) και εκείνα που είναι μεγαλύτερα από το 1,2 έχουν την τάση για υψηλή διάβρωση (ΠΓ9). Τα υπόλοιπα δείγματα των νερών με τιμή μικρότερη του 0,8, υποδεικνύουν χαμηλή τάση για αλληλεπίδραση με φυσικούς παράγοντες.

#### 5.4.11.Συσχετίσεις κύριων χημικών στοιχείων

- ✓ Στην υδροφορία των οφιολίθων, το εξασθενές χρώμιο, παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή συσχέτιση με το ολικό χρώμιο με συντελεστή συσχέτισης  $r=0,995$ . Στην πλειοψηφία των δειγμάτων το εξασθενές χρώμιο είναι τουλάχιστον 92% του ολικού χρωμίου, σε μερικές περιπτώσεις μέχρι και σε ποσοστό 100%. Ανάλογη εικόνα και στις προσχώσεις, με συντελεστή συσχέτισης να αγγίζει το 100%. Αυτό συμβαίνει πιθανότα, λόγω της παρουσίας ενός δραστικού οξειδωτικού μέσου, το οποίο μετατρέπει σχεδόν όλο το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο (σχήμα 5.70).
- ✓ Ισχυρή συσχέτιση παρουσιάζει με τα νιτρικά ιόντα, με συντελεστή συσχέτισης  $r=0,773$  η υδροφορία στα οφιολιθικά συμπλέγματα, ενώ στις προσχώσεις προσδιορίστηκε  $r=0,76$ . Παρατηρείται ανάλογη εικόνα των τιμών των νιτρικών ιόντων και εξασθενούς χρωμίου, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ στον κάμπο των Ψαχνών, οι υψηλότερες τιμές των νιτρικών έχουν ως επακόλουθο, την οξείδωση του τρισθενούς και την αυξημένη συγκέντρωση του



εξασθενούς χρωμίου. Η εικόνα αυτή συνηγορεί στη θεώρηση των νιτρικών ως ένα πολύ δραστικό οξειδωτικό μέσο για το τρισθενές χρώμιο. Στα νερά των γεωτρήσεων ΠΓ7, ΠΓ8 και ΠΓ14, που έχουν στον υδροχημικό τους τύπο, ένα από τα κυριότερα ιόντα τη νιτρική ρίζα, εμφανίζουν και υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, υπερβαίνοντας τα όρια ποσιμότητας κατά πολύ (σχήμα 5.71).

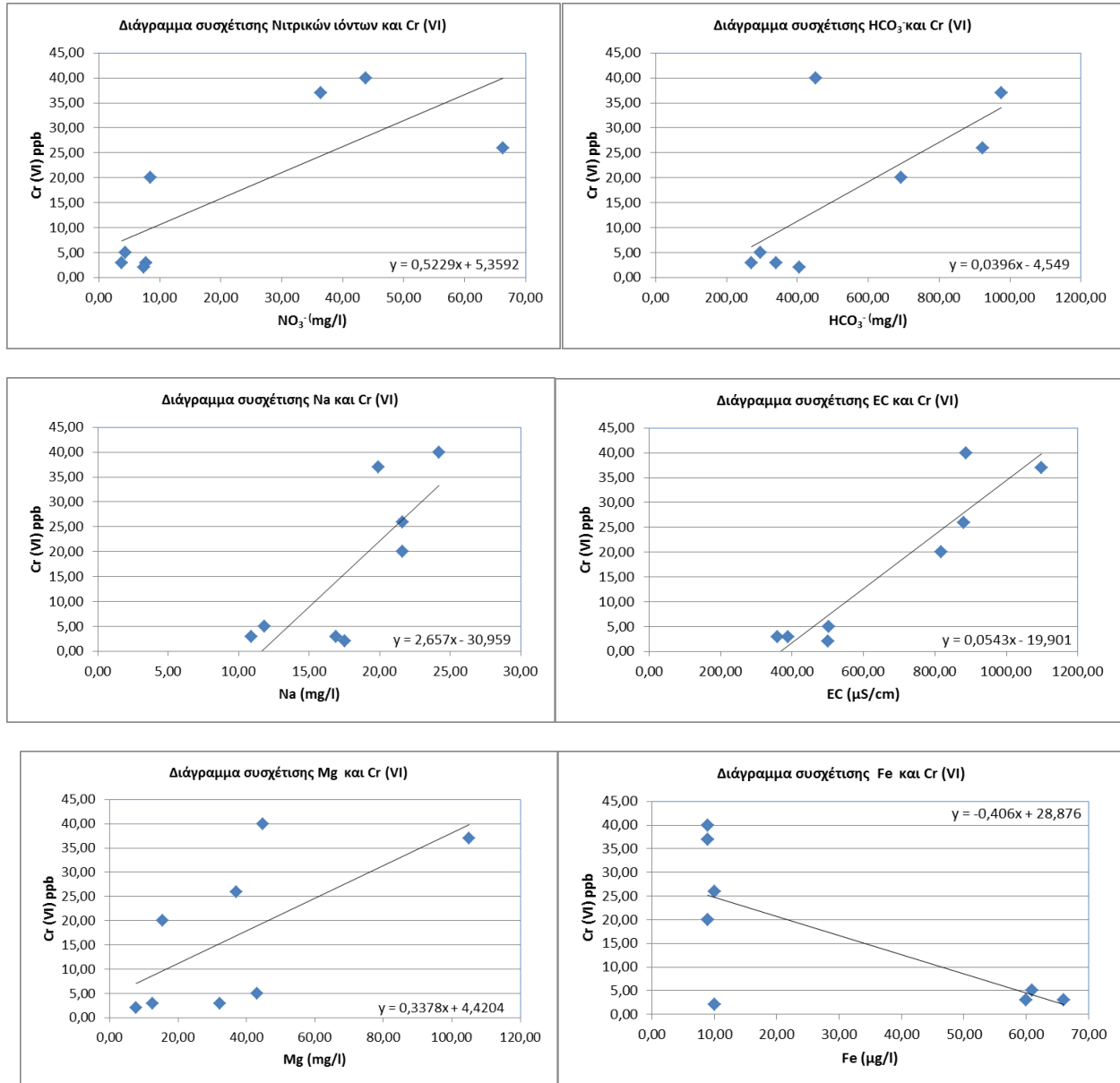
- ✓ Υψηλή συσχέτιση εμφανίζεται και μεταξύ των όξινων ανθρακικών και το εξασθενούς χρωμίου στην οφιολιθική υδροφορία. με συντελεστή  $r=0,701$ . Αν συνδυαστεί η τιμή αυτή με τις αντίστοιχες τιμές του δείκτη LSI, όπου έχουμε υπερκορεσμένα διαλύματα σε ασβεστίτη, το νερό τροφοδοσίας των οφιολίθων προέρχεται από τους ασβεστολίθους κυρίως, με αποτέλεσμα το νερό στους οφιολίθους να είναι ``πλούσιο`` σε ανθρακικά άλατα. Στα νερά των οφιολίθων, κυρίως στα βόρειο-ανατολικά της περιοχής έρευνας δεν υπάρχουν εκτεταμένες ανθρώπινες δραστηριότητες, σε σχέση με τον κάμπο. Τα νερά είναι ασβεστο-οξίνα αναθρακικά και μαγνησιούχα-όξίνα ανθρακικά, το εξασθενές χρώμιο εντοπίζεται σε αυτήν τη σταθερή κατάσταση, λόγω της ύπαρξης φυσικών οξειδωτικών συνθηκών, αφού η παρουσία όξινων ανθρακικών δηλώνει καλή τροφοδοσία και σε αβαθείς κυρίως υδροφόρους, οπότε η παρουσία αερόβιων συνθηκών δρουν ως οξειδωτικό μέσο. Στον κάμπο των Ψαχνών, η συσχέτιση είναι πολύ μικρότερη ( $r=0,214$ ), πιθανότατα λόγω της ύπαρξης οργανικού υλικού στα ιζήματα, δεσμεύεται το οξυγόνο και δεν υπάρχει αρκετό για την οξείδωση του τρισθενούς, το οποίο οξειδώνεται με την βοήθεια των νιτρικών (5.72).
- ✓ Αρκετά καλή συσχέτιση εμφανίζεται μεταξύ μαγνησίου και εξασθενούς χρωμίου στα νερά των υπερβασικών πετρωμάτων, με συντελεστή συσχέτισης  $r=0,65$ . Δικαιολογημένη απόλυτα η ισχυρή συσχέτιση, αφού το μαγνήσιο υπάρχει πλούσιο στις οφιολιθικές μάζες και μέσω της διαλυτοποίησης και της κατιοανταλλαγής, εμπλουτίζει τον υδροφόρο. Αντίστοιχη εικόνα εμφανίζεται στον κάμπο των Ψαχνών ( $r=0,71$ ), αφού το κλαστικό υλικό της λεκάνης έχει προέλθει από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων (σχήμα 5.73)
- ✓ Η συσχέτιση μαγγανίου και εξασθενούς χρωμίου είναι  $r=0,31$ , αρκετά χαμηλή. Στις ορυκτολογικές αναλύσεις, δε βρέθηκαν ορυκτά του μαγγανίου, όπως πυρολουσίτης που θα βοηθούσαν την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου. Στον κάμπο των Ψαχνών δεν υπάρχει συσχέτιση και μάλιστα είναι αρνητική.
- ✓ Στα νερά των οφιολίθων, παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ κατιόντων νατρίου και εξασθενούς χρωμίου,  $r=0,792$ , βέβαια επειδή τα δείγματα είναι λίγα και οι συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές, είναι υπό έλεγχο το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Παρόλα αυτά, οι υψηλές τιμές νατρίου οφείλονται πιθανότατα στην εμφάνιση ηφαιστειακών εμφανίσεων στο βόρειο τμήμα της περιοχής έρευνας. Επίσης με τη μεταφορά των aerosol, από τη θάλασσα, είναι δυνατή η

εναπόθεση τους στα εδάφη και στη συνέχεια μέσω διηθήσεων στον υπόγειο υδροφόρο. Στον κάμπο σε αντίθεση με τις οφιολιθικές μάζες, παρόλη την υφαλμύριση του παράκτιου υδροφόρου, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ νατρίου και εξασθενούς χρωμίου.

- ✓ Με το σίδηρο, εμφανίζεται αρνητική συσχέτιση και στις δυο υδροφορίες,  $r=-0,70$  και  $r=-0,44$  στα υπερβασικά και στις προσχώσεις αντίστοιχα. Τα οξειδία του σιδήρου αποτελούν αναγωγικό περιβάλλον και ανάγουν το εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο.
- ✓ Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα νερά των οφιολίθων, παρουσιάζει πολύ ισχυρή συσχέτιση  $r=0.88$ , πιθανότατα λόγω της παρουσίας του συνολικού ιοντικού φορτίου, αντίστοιχη και η συσχέτιση στις προσχώσεις και στα νεογενή με  $r=0,695$ .

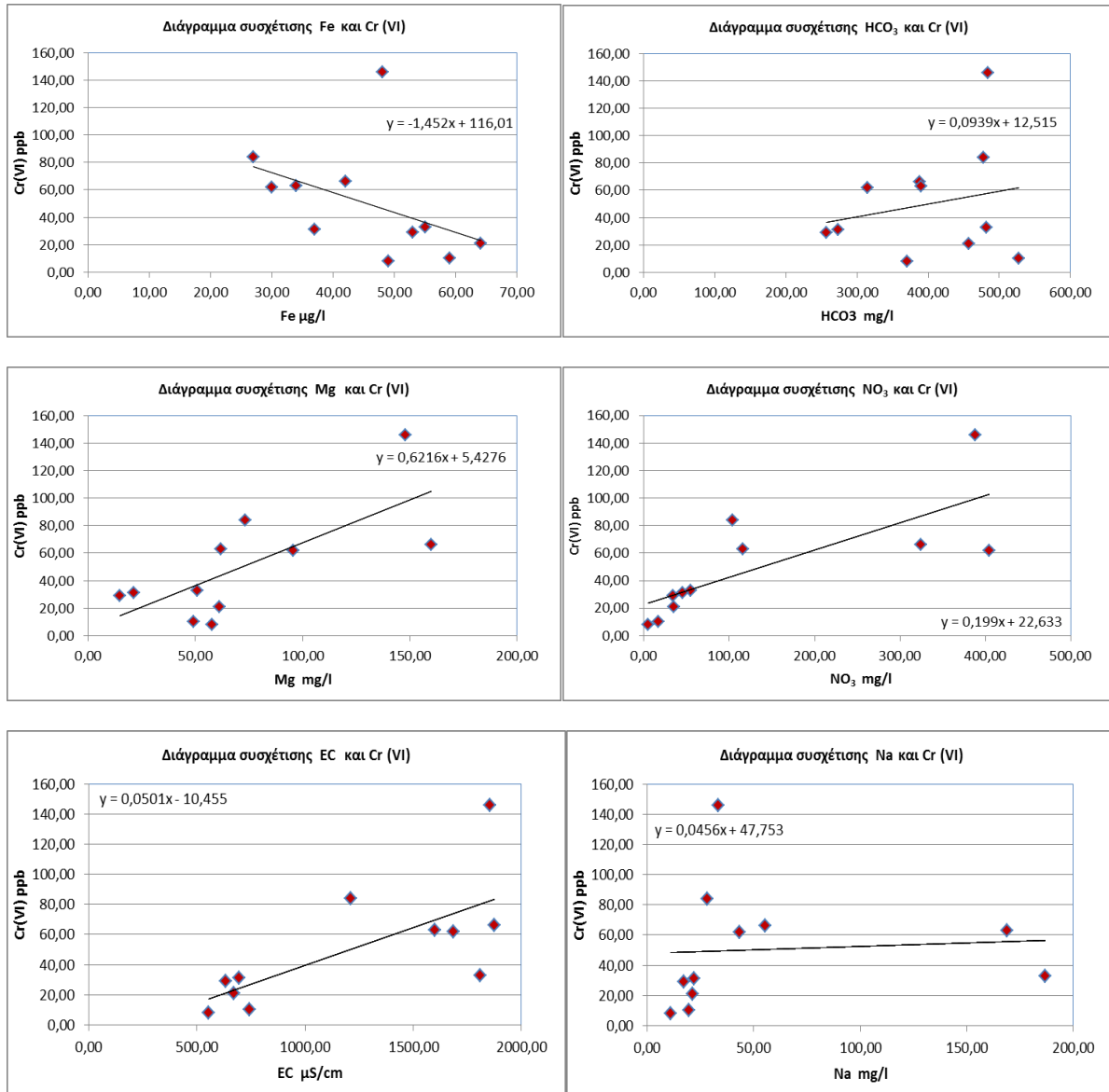
5.4.11.1. Διαγράμματα συσχέτισης στην υδροφορία των υπερβασικών πετρωμάτων

Παρατίθενται τα σχετικά διαγράμματα, με τη συσχέτιση επιλεγμένων φυσικών και χημικών παραμέτρων ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Na, EC, Mg, Fe) και του εξασθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}^{+6}$ ) στα νερά της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 5.73: Διαγράμματα συσχέτισης του εξασθενούς χρωμίου με άλλες φυσικές και χημικές παραμέτρους στην υδροφορία των υπερβασικών πετρωμάτων.

5.4.11.2. Διαγράμματα συσχέτισης στην υδροφορία των προσχώσεων και νεογενών



Σχήμα 5.74: Διαγράμματα συσχέτισης του εξασθενούς χρωμίου με άλλες φυσικές και χημικές παραμέτρους στις προσχώσεις και τα νεογενή.

#### **5.4.11.3. Διαγράμματα συσχέτισης χρωμίου και ύττριου**

Μια άλλη συσχέτιση, η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι αυτή του στοιχείου Ύττριου με το Χρώμιο. Όταν η συσχέτιση τους είναι ισχυρή και γραμμική είναι ένδειξη, φυσική προέλευσης του χρωμίου, σε αντίθεση, όταν δεν παρουσιάζεται καμία συσχέτιση, είναι ένδειξη ότι η παρουσία του χρωμίου είναι ανθρωπογενούς προέλευσης (Prokisch et.al. 2000). Στην περιοχή έρευνας, δημιουργήθηκαν δύο διαγράμματα, το ένα αφορά τις χημικές αναλύσεις των υπερβασικών πετρωμάτων και το δεύτερο τις εδαφικές αναλύσεις στον κάμπο των Ψαχνών (4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 5.75 και 5.76, παρατηρείται πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ ύττριου και χρωμίου στα υπερβασικά πετρώματα ( $r=0,89$ ), που σημαίνει ότι η παρουσία του χρωμίου οφείλεται σε γηγενείς παράγοντες. Αντίθετα στα εδαφικά δείγματα, η συσχέτιση είναι σχεδόν ανύπαρκτη, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή παρουσία του χρωμίου στον κάμπο, από εξωτερικούς παράγοντες, όπως τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, συμπέρασμα που προκύπτει και από τη συσχέτιση του χρωμίου και με άλλες φυσικό χημικές παραμέτρους.

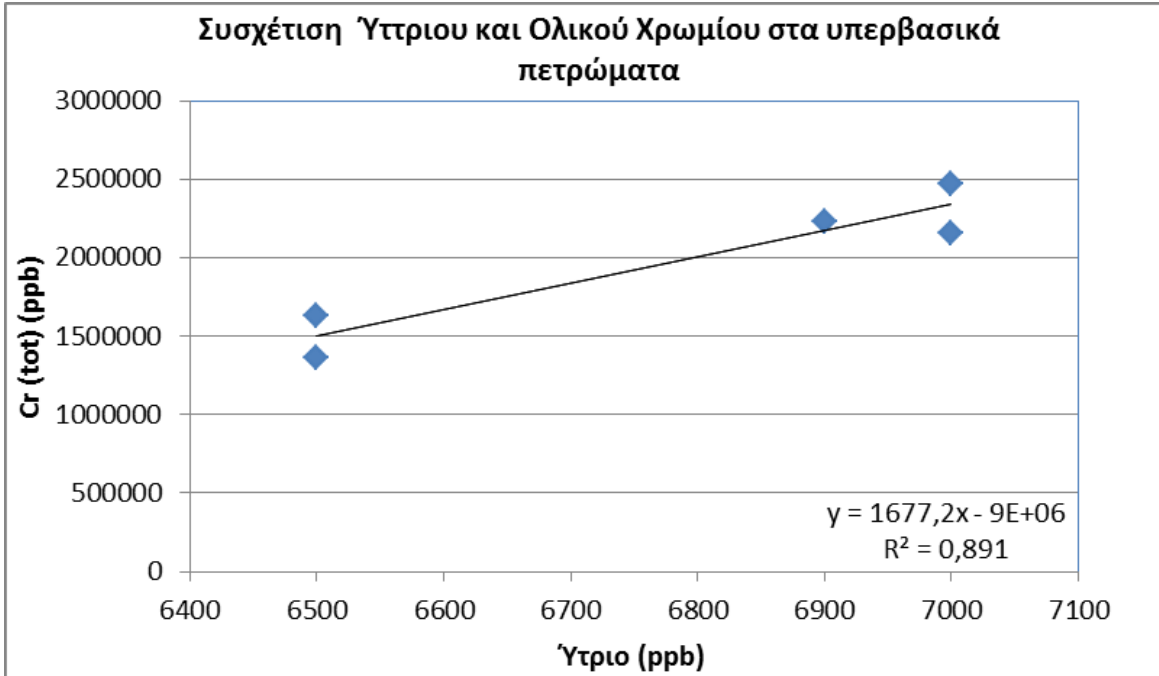


Πίνακας 5.6 : Συσχέτιση των στοιχείων στην υδροφορία των οφιολίθων

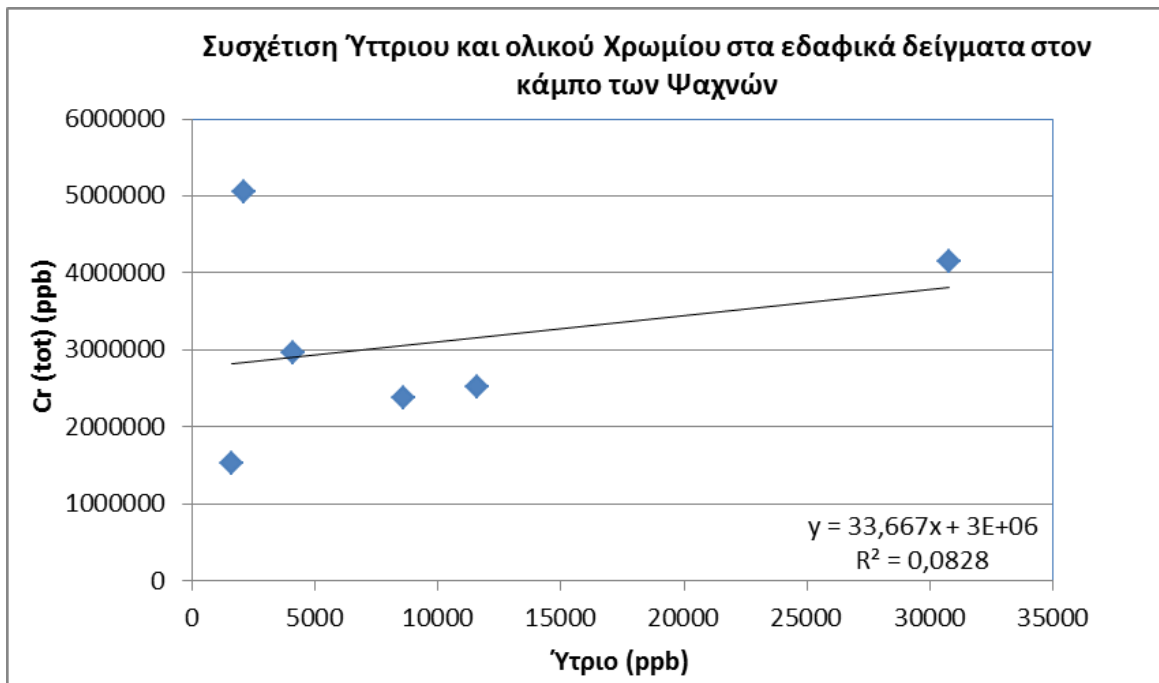
Total Number of Samples: 8																													
Correlation coefficient																													
	pH	Cl	Na	Eh	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Ag	Al	As	Hg	Cr	Ba	Cd	Cu	Pb	Zn	Cl	SO4	HCO3	NO3	Dissolved_Oxygen	Cr (VI)		
pH	1	-0,102	-0,746	-0,79	0,359	-0,746	-0,891	0,119	0,701	-0,612	-0,226	0	-0,742	0,817	0	-0,491	-0,241	0,79	0,631	0,779	-0,662	-0,102	-0,457	-0,547	-0,483		0,719	-0,53	
Cl	mg/l	1	0,084	0,28	-0,292	0,084	0,211	-0,678	-0,081	0,394	0,257	0	0,04	-0,32	0	-0,507	0,538	-0,017	-0,136	-0,021	-0,116	1	0,13	-0,36	-0,191		0,044	-0,464	
Na	mg/l		1	0,41	-0,014	1	0,655	0,249	-0,823	0,641	0,134	0	0,673	-0,525	0	0,759	0,291	-0,552	-0,871	-0,513	0,42	0,084	0,583	0,63	0,652		-0,98	0,792	
Eh	mV			1	-0,287	0,41	0,512	-0,149	-0,385	0,443	0,183	0	0,244	-0,987	0	0,187	0,058	-0,643	-0,299	-0,653	0,209	0,28	-0,715	0,263	0,202		-0,388	0,205	
K	mg/l				1	-0,014	-0,415	0,673	-0,297	-0,731	-0,726	0	-0,414	0,248	0	0,298	-0,535	-0,128	-0,305	-0,117	-0,407	-0,292	-0,359	0,251	0,047		-0,124	0,286	
Na	mg/l					1	0,655	0,249	-0,823	0,641	0,134	0	0,673	-0,525	0	0,759	0,291	-0,552	-0,871	-0,513	0,42	0,084	0,583	0,63	0,652		-0,98	0,792	
Ca	mg/l						1	-0,364	-0,706	0,67	0,22	0	0,891	-0,542	0	0,306	0,392	-0,729	-0,644	-0,717	0,818	0,211	0,414	0,442	0,39		-0,604	0,362	
Mg	mg/l							1	-0,214	-0,357	-0,361	0	-0,287	0,093	0	0,673	-0,462	-0,025	-0,254	-0,0012	-0,204	-0,678	0,044	0,584	0,43		-0,369	0,653	
Fe	mg/l								1	-0,479	0,262	0	-0,583	0,477	0	-0,645	-0,141	0,83	0,975	0,802	-0,505	-0,081	-0,379	-0,706	-0,597		0,861	-0,699	
Mn	mg/l									1	0,308	0	0,47	-0,48	0	0,228	0,896	-0,489	-0,489	-0,485	0,812	0,394	0,949	0,243	0,735		-0,548	0,306	
Ni	ug/l										1	0	0,351	-0,191	0	-0,279	0,121	0,386	0,153	0,397	0,0096	0,257	0,138	-0,065	-0,263		0,04	-0,278	
Ag	ug/l											1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
Al	ug/l												1	-0,277	0	0,39	0,268	-0,474	-0,569	-0,452	0,692	0,04	0,292	0,322	0,244		-0,614	0,415	
As	ug/l													1	0	-0,257	-0,118	0,657	0,414	0,66	-0,223	-0,32	0,252	-0,344	-0,293		0,496	-0,284	
Hg	ug/l														1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
Cr	ug/l															1	-0,038	-0,505	-0,63	-0,475	0,329	-0,507	0,384	0,647	0,72		-0,856	0,995	
Ba	mg/l																1	-0,1	-0,161	-0,095	0,503	0,538	0,842	-0,072	0,494		-0,21	0,02	
Cd	ug/l																	1	0,693	0,999	-0,604	-0,017	-0,387	-0,545	-0,512		0,622	-0,549	
Cu	ug/l																		1	0,656	-0,413	-0,136	-0,387	-0,709	-0,58		0,884	-0,685	
Pb	ug/l																			1	-0,598	-0,021	-0,272	-0,515	-0,489		0,585	-0,518	
Zn	ug/l																				1	-0,116	0,689	0,502	0,615		-0,416	0,391	
Cl	mg/l																					1	0,13	-0,36	-0,191		0,044	-0,464	
SO4	mg/l																							1	0,354	0,883		-0,542	0,456
HCO3	mg/l																									1	0,71	0,701	
NO3	mg/l																										1	-0,705	0,773
Dissolved_Oxygen	mg/l																											1	-0,884
Cr (VI)	ug/l																												1

Πίνακας 5.7 : Συσχέτιση των στοιχείων στην υδροφορία των προσχώσεων

Total Number of Samples: 11																														
Correlation coefficient																														
	pH	Cl	Na	Temp	TDS	Cond	pH	Eh	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Al	As	Cr	Ba	Cd	Cu	Pb	Zn	Cl	SO4	HCO3	NO3	Dissolved_Oxygen	Cr (VI)	
pH							1																							
Cl	mg/l	1	0,082	0,082	-0,235	-0,153	-0,153	0,115	0,034	0,082	-0,755	-0,024	0,137	0,534	-0,025	-0,633	-0,216	-0,224	-0,345	-0,269	-0,53	-0,226	-0,08	0,082	-0,153	-0,188	-0,181	0,607	-0,232	
Na	mg/l		1	0,968	0,138	0,644	0,644	0,082	-0,753	0,803	0,968	0,054	0,082	0,026	-0,081	-0,232	0,493	-0,129	0,1	-0,081	-0,119	-0,084	-0,132	-0,164	1	0,356	0,298	0,036	0,049	0,087
Temp	°C			1	0,086	0,594	0,594	0,082	-0,874	0,866	1	0,044	-0,0097	-0,092	-0,047	-0,186	0,408	-0,13	0,088	-0,067	-0,125	-0,14	-0,132	-0,135	0,968	0,328	0,196	-0,005	-0,0037	0,07
TDS	mg/l				1	1	-0,153	-0,345	0,307	0,594	0,403	0,724	-0,372	-0,343	-0,402	0,758	0,427	0,695	0,527	0,443	0,062	0,419	0,284	0,644	0,811	0,248	0,763	0,328	0,695	
Cond	uS/cm					1	-0,153	-0,345	0,307	0,594	0,403	0,724	-0,372	-0,343	-0,402	0,758	0,427	0,695	0,527	0,443	0,062	0,419	0,284	0,644	0,811	0,248	0,763	0,328	0,695	
pH							1	0,115	0,034	0,082	-0,755	-0,024	0,137	0,534	-0,025	-0,633	-0,216	-0,224	-0,345	-0,269	-0,53	-0,226	-0,08	0,082	-0,153	-0,188	-0,181	0,607	-0,232	
Eh	mV							1	-0,886	-0,874	-0,11	0,29	0,138	-0,039	0,06	-0,303	0,256	0,0092	0,076	0,244	0,199	0,25	0,131	-0,753	-0,15	0,072	0,14	0,235	0,034	
K	mg/l								1	0,866	-0,035	-0,282	0,098	-0,0091	-0,085	0,27	-0,336	-0,069	-0,233	-0,326	-0,117	-0,331	-0,296	0,803	0,08	0,027	-0,236	-0,123	-0,09	
Na	mg/l									1	0,044	-0,0097	-0,092	-0,047	-0,186	0,408	-0,13	0,088	-0,067	-0,125	-0,14	-0,132	-0,135	0,968	0,328	0,196	-0,005	-0,0037	0,07	
Ca	mg/l										1	0,108	-0,432	-0,598	0,138	0,774	0,537	0,281	0,609	0,58	0,499	0,548	0,612	0,054	0,401	-0,018	0,462	-0,449	0,3	
Mg	mg/l											1	-0,204	-0,144	-0,519	0,39	0,523	0,706	0,564	0,522	0,025	0,505	0,23	0,082	0,723	0,314	0,841	0,524	0,712	
Fe	mg/l												1	0,571	-0,302	-0,264	-0,648	-0,432	-0,572	-0,645	-0,225	-0,654	-0,47	0,026	-0,476	0,331	-0,427	-0,215	-0,44	
Mn	mg/l													1	-0,684	-0,68	-0,272	-0,301	-0,301	-0,3	-0,26	-0,285	-0,2	-0,081	-0,334	0,21	-0,324	-0,209	-0,329	
Ni	ug/l														1	-0,165	-0,089	-0,405	-0,131	-0,089	-0,054	-0,076	0,193	-0,232	-0,288	-0,409	-0,298	-0,225	-0,38	
Al	ug/l															1	0,422	0,451	0,558	0,47	0,434	0,432	0,258	0,493	0,666	0,154	0,547	-0,111	0,461	
As	ug/l																1	0,301	0,862	0,998	0,509	0,999	0,573	-0,129	0,728	-0,059	0,569	0,102	0,316	
Cr	ug/l																	1	0,334	0,319	0,172	0,294	0,125	0,1	0,427	0,213	0,751	0,497	0,999	
Ba	mg/l																		1	0,874	0,209	0,867	0,676	-0,081	0,858	-0,286	0,743	0,052	0,344	
Cd	ug/l																			1	0,534	0,999	0,573	-0,119	0,736	-0,056	0,581	0,08	0,334	
Cu	ug/l																				1	0,517	-0,113	-0,084	0,1	0,313	-0,051	-0,198	0,184	
Pb	ug/l																					1	0,574	-0,132	0,727	-0,085	0,562	0,1	0,309	
Zn	ug/l																						1	-0,164	0,428	-0,355	0,619	-0,106	0,145	
Cl	mg/l																							1	0,356	0,298	0,036	0,049	0,087	
SO4	mg/l																								1	-0,072	0,75	0,282	0,431	
HCO3	mg/l																									1	-0,029	-0,167	0,214	
NO3	mg/l																										1	0,377	0,762	
Dissolved_Oxygen	mg/l																											1	0,494	
Cr (VI)	ug/l																												1	



Σχήμα 5.75 : Διάγραμμα συσχέτισης Υτρίου και χρωμίου στα υπερβασικά πετρώματα



Σχήμα 5.76 : Διάγραμμα συσχέτισης Υτρίου και χρωμίου στα εδαφικά δείγματα στον κάμπο των Ψαχνών

### 5.4.12.Συσχετίσεις κύριων χημικών στοιχείων

Στον πίνακα 5.8, περιγράφεται η προέλευση των νερών βάση των ιοντικών λόγων που υπολογίστηκαν, τα αποτελέσματα συμφωνούν απόλυτα, με τις επιμέρους μεθόδους που εφαρμόστηκαν ταξινόμησης των νερών.

Πίνακας 5.8: Ταξινόμηση προέλευσης νερών βάση των ιοντικών λόγων

Γεώτρηση	Mg/Ca	Παρατηρήσεις	Na/Cl	Παρατηρήσεις	(Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> )/ (Na+K)	Παρατηρήσεις	Na/K	Παρατηρήσεις	SO <sub>4</sub> /Cl	Παρατηρήσεις
ΠΓ1	0,31	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	0,82	φυσικά υπόγεια νερά	8,97	περιοχές εμπλουτισμού	23,18	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	0,29	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ2	1,37	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	0,76	φυσικά υπόγεια νερά	6,15	περιοχές εμπλουτισμού	57,50	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	0,00	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ5	3,22	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	1,07	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	8,11	περιοχές εμπλουτισμού	8,73	βρόχινο νερό	0,00	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ15	0,50	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	1,20	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	9,52	περιοχές εμπλουτισμού	52,49	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	1,88	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ16	0,77	νερό από δολομιτικά ή μεταμορφωμένα υδροφόρα στρώματα	1,45	ιοντοαντάλλαξη Na στο έδαφος και τις αργίλους	7,75	περιοχές εμπλουτισμού	25,73	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	1,34	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ17	0,15	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	0,55	ρύπανση από θαλάσσια δείσδυση	6,02	περιοχές εμπλουτισμού	12,40	κανονικό νερό	0,23	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ18	0,17	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	1,47	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	9,02	περιοχές εμπλουτισμού	52,49	κανονικό νερό	0,49	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ19	3,38	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	3,84	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	11,69	περιοχές εμπλουτισμού	9,40	βρόχινο νερό	1,11	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ3	1,76	νερά από οφιολιθικά συμπλέγματα	1,11	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	8,05	περιοχές εμπλουτισμού	17,26	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	0,45	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ4	0,80	νερό από δολομιτικά ή μεταμορφωμένα υδροφόρα στρώματα	0,63	ρύπανση από θαλάσσια δείσδυση	9,84	περιοχές εμπλουτισμού	12,41	κανονικό νερό	0,31	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ6	4,41	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	0,55	ρύπανση από θαλάσσια δείσδυση	11,72	περιοχές εμπλουτισμού	31,47	κανονικό νερό	0,19	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ7	2,89	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	0,68	ρύπανση από θαλάσσια δείσδυση	11,04	περιοχές εμπλουτισμού	35,30	κανονικό νερό	0,96	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ8	3,20	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	0,83	φυσικά υπόγεια νερά	6,97	περιοχές εμπλουτισμού	36,25	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	2,26	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ9	0,87	νερό από δολομιτικά ή μεταμορφωμένα υδροφόρα στρώματα	0,98	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	1,07	περιοχές εμπλουτισμού	29,42	κανονικό νερό	0,30	θειούχο
ΠΓ10	1,51	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	1,36	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	1,10	περιοχές εμπλουτισμού	24,76	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	0,50	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ11	0,28	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	1,03	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	6,01	περιοχές εμπλουτισμού	4,15	βρόχινο νερό	0,82	θειούχο-χλωριούχο
ΠΓ12	0,39	νερό από ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα	1,31	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	6,28	περιοχές εμπλουτισμού	37,60	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	1,25	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ13	1,07	νερά από οφιολιθικά συμπλέγματα	1,12	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	9,21	περιοχές εμπλουτισμού	32,10	κανονικό νερό	1,78	χλωροθειούχο νερό
ΠΓ14	1,08	νερά από οφιολιθικά πετρώματα	1,13	νερό από αλκαλικά πυριγενή ή μεταμορφωμένα πετρώματα	7,89	περιοχές εμπλουτισμού	56,79	περιοχή εμπλουτισμού υδροφόρων	2,63	χλωροθειούχο νερό

## 6.Συζήτηση-Συμπεράσματα

### 6.1.Συμπεράσματα

Στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, το χρώμιο εντοπίζεται σε δύο μορφές, στην εξασθενή και την τρισθενή του. Η σχέση εμφάνισης μεταξύ του  $\text{Cr}^{+3}$  και του  $\text{Cr}^{+6}$ , εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, τα κατιόντα του  $\text{Cr}^{+3}$  υπερισχύουν.

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, απαιτεί την παρουσία οξειδωτικών μέσων, όπως των οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτης,  $\beta\text{-MnO}_2$ , μπιρνεσίτης,  $\delta\text{-MnO}_2$ , κρυπτομέλανας,  $\alpha\text{-MnO}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , των αερίων  $\text{O}_2$  και ίσως οξυ-υδροξειδίων του  $\text{Fe(III)}$ . Μικρό ποσοστό του χρωμίου, μπορεί να οξειδωθεί από οξυγόνο και μόνο σε τιμές pH μεγαλύτερες από 9 και γενικά η αντίδραση αυτή κρίνεται πολύ βραδεία. Οι συνθήκες αυτές είναι ασυνήθιστες σε υδατικό περιβάλλον και εδάφη, επομένως η οξείδωση λόγω παρουσίας οξυγόνου, είναι αμελητέα και ως κύριο φυσικό οξειδωτικό θεωρείται το  $\delta\text{-MnO}_2$ . Η αντίδραση οξείδωσης του τρισθενούς, μέσω των οξειδίων του μαγγανίου, είναι ταχεία, γι αυτό τα οξείδια του μαγγανίου θεωρούνται και το κύριο οξειδωτικό μέσο, του τρισθενούς χρωμίου στα υπόγεια νερά. Οξειδωτικά μέσα του χρωμίου θεωρούνται πιθανότατα το  $\text{H}_2\text{O}_2$  και το όξυ-υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, που παράγεται από την αποσύνθεση του μαγνητίτη.

Ο  $\text{Fe(II)}$  είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$ . Ιόντα διαλυμένου  $\text{Fe(II)}$  σε υδατικό περιβάλλον, μπορεί να παραχθούν από απορρίψεις ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων, αλλά και από την αποσάθρωση ορυκτών, που περιέχουν  $\text{Fe(II)}$ . Υπάρχουν πολυάριθμα ορυκτά σε γεωλογικούς σχηματισμούς, που περιέχουν δισθενή σίδηρο, που μπορεί να προκαλέσει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η παρουσία οργανικής ύλης είναι πολύ σημαντικό αναγωγικό μέσο στο έδαφος. Η αναγωγή μέσω οργανικής ύλης, ευνοείται από όξινες συνθήκες, ενώ το ποσοστό της αναγωγής μειώνεται με την αύξηση του pH, αυξάνει όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Ο χαλκός  $\text{Cu(I)}$  μπορεί επίσης να παίξει ρόλο στην αναγωγή του  $\text{Cr}^{+6}$  σε  $\text{Cr}^{+3}$ , ιδίως μέσω της ατμόσφαιρας και σε επιφανειακά νερά με πολύ χαμηλό pH και χαμηλή ιοντική ισχύ. Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ένα άλλο μέσο αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, αν και έχει περιγραφεί και ως οξειδωτικό του τρισθενούς, σε τιμές pH μεγαλύτερες από 7,5, ενώ σε χαμηλές τιμές pH, δρα ως αναγωγικό, όσο χαμηλότερο είναι το pH, τόσο πιο ισχυρό αναγωγικό είναι.



Στη φύση το χρώμιο, συνδέεται με πετρώματα σχετικά πλούσια σε χρώμιο, όπως είναι τα υπερβασικά μέλη (περιδοτίτες) των οφιολιθικών συμπλεγμάτων. Το κυριότερο ορυκτό του χρωμίου είναι ο χρωμίτης, στον οποίο το περιεχόμενο  $Cr_2O_3$  ποικίλει από 15% έως 65%. Τα πιο συνήθη πετρογενετικά ορυκτά, στο κρυσταλλικό πλέγμα των οποίων ενδομείται χρώμιο είναι τα εξής: ινοπυριτικά ορυκτά (αμφίβολοι, πυρόξενοι), φυλλοπυριτικά ορυκτά (σερπεντίνης, τάλκης και χλωρίτης).

Στην περιοχή έρευνας, που εκτείνεται στην Κεντρική Εύβοια, το γεωλογικό περιβάλλον της, με την εκτεταμένη εμφάνιση των οφιολιθικών μαζών, αλλά και την ύπαρξη λατεριτικών πετρωμάτων, που προκύπτουν από τη λατεριτίωση των υπερβασικών πετρωμάτων, δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες, παρουσίας ολικού χρωμίου, αρχικά στους σχηματισμούς, στη συνέχεια μέσω διεργασιών στον αέρα, το έδαφος και το νερό. Τα τελευταία χρόνια, μετρήθηκαν στα υπόγεια νερά του Δήμου Μεσσαπίων, υψηλές τιμές εξασθενούς χρωμίου, το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό. Αντικείμενο της εργασίας αυτής αποτέλεσε, η διερεύνηση της φυσικής προέλευσης του χρωμίου και η αλληλεπίδραση του με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην περιοχή.

Η ορυκτολογική ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων και των πετρωμάτων στην περιοχή, προσδιόρισε την παρουσία χρωμίτη, καθώς και την ύπαρξη ορυκτών, από τα οποία μπορεί να προέλθει το χρώμιο, όπως πυρόξενους, σερπεντίνη, χλωρίτη και τάλκη. Από τις χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φθορισμετρίας ακτίνων-X (XRF) και τη συγκριτική μελέτη πετρωμάτων – εδαφών, προκύπτει ότι τα εδάφη παρουσιάζουν μείωση περιεκτικότητας σε  $FeO$  και  $MnO$ , αύξηση στο ποσοστό του  $MgO$ , ενώ το  $Cr_2O_3$  παρουσιάζει ελαφριά μείωση, σε σχέση με τα υγιή πετρώματα.

Για την έρευνα των υπόγειων νερών, οι δειγματοληψίες εντοπίστηκαν σε δύο υδροφορίες, μέσα στους οφιολίθους και στις προσχώσεις, ειδικότερα στον κάμπο των Ψαχνών. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στον κάμπο των Ψαχνών (έως 146  $\mu g/l$ ). Τα δυο υδροφόρα συστήματα, δέχονται διαφορετικές περιβαλλοντικές πιέσεις, οι οποίες οφείλονται στις διαφορετικές χρήσεις γης των περιοχών στις οποίες αναπτύσσονται. Στον κάμπο, παρουσιάζονται έντονες αγροτικές δραστηριότητες με χρήση, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, αντίθετα στο βόρειο ανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας, οι καλλιέργειες είναι περιορισμένες. Επιπρόσθετα τα υπόγεια νερά στην παράκτια ζώνη των Ψαχνών αντιμετωπίζουν πρόβλημα υφαλμύρινης τους. Σημαντική είναι και η επιβάρυνση των υδροφόρων, από την ύπαρξη πολλών πτηνοτροφικών μονάδων και βουστασιών στην περιοχή, τα απόβλητα των οποίων εμπεριέχουν πιθανότατα βαρέα μέταλλα και μορφές του χρωμίου. Στον αντίστοιχο χάρτη χρήσεων γης, αν συσχετιστούν, οι θέσεις των ρυπογόνων εστιών, με τα νερά των γεωτρήσεων που εμφανίζουν υψηλές τιμές

εξασθενούς, παρατηρείται ότι στις περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, μετρήθηκαν ανάλογα υψηλές τιμές βαρέων μετάλλων και ειδικότερα χρωμίου.

Στην περιοχή τα νερά βάσει του υδροχημικού τους τύπου, είναι κυρίως Ca-HCO<sub>3</sub> και Mg-HCO<sub>3</sub>. Η παρουσία του Ca, οφείλεται στην αλληλεπίδραση του μετεωρικού νερού με τα πετρώματα, που είναι πλούσια σε ορυκτά με ασβέστιο, όπως γάββρους και βασάλτες, ενώ η αυξημένη συγκέντρωση του Mg, έχει προέλθει από τη διάλυση των σερπεντινιτών και των υπερβασικών πετρωμάτων. Ο μικτός τύπος νερών, όπου εμφανίζεται μέσω του υδροχημικού τύπου Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, έχει προκύψει είτε από την ανάμιξη τους, είτε από την αλληλεπίδραση αυτών των νερών χωριστά, με γεωλογικά περιβάλλοντα πλούσια σε Ca ή Mg αντίστοιχα. Στις προσχώσεις, ο υδροχημικός τύπος ``εμπλουτίζεται`` από την παρουσία Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Στα δυο αυτά υδατικά περιβάλλοντα, αναζητήθηκε η ύπαρξη του οξειδωτικού μέσου για τη μετατροπή του τρισθενούς σε εξασθενές χρώμιο. Στην οφιολιθική μάζα, δεν προσδιορίστηκε βάσει των ορυκτολογικών και ορυκτοχημικών αναλύσεων, των εδαφικών δειγμάτων και των πετρωμάτων η ύπαρξη οξειδίων του μαγγανίου, που είναι το κύριο φυσικό οξειδωτικό μέσο. Στον κάμπο, στο υδροφόρο σύστημα των προσχώσεων, μετρήθηκαν σημειακά υψηλότερες τιμές νιτρικών ιόντων, οι οποίες δρουν ως οξειδωτικό μέσο. Διαπιστώθηκε και στις δύο περιπτώσεις, ισχυρή συσχέτιση μεταξύ νιτρικών ιόντων και εξασθενούς χρωμίου, ακόμα και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και των δύο ιόντων.

Στα νερά με αυξημένη συγκέντρωση μαγνησίου, που προέρχονται από τα υπερβασικά πετρώματα, διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε ολικό χρώμιο των νερών, είναι υψηλότερη σχετικά από την αντίστοιχη των ασβεστούχων νερών. Στα δυο υδροφόρα συστήματα μετρήθηκαν τιμές εξασθενούς χρωμίου, άνω των επιτρεπτών ορίων, όπως έχουν οριστεί βάσει δικαστικής απόφασης (<2 μg/l).

Μια άλλη συσχέτιση, η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι αυτή του στοιχείου ύττριου με το χρώμιο. Όταν η συσχέτιση τους είναι ισχυρή και γραμμική είναι ένδειξη, φυσική προέλευσης του χρωμίου, σε αντίθεση, όταν δεν παρουσιάζεται καμία συσχέτιση, αποτελεί ένδειξη, ότι η παρουσία του χρωμίου είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

Στην περιοχή έρευνας, παρατηρείται πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ ύττριου και χρωμίου στα υπερβασικά πετρώματα (r=0,89), που σημαίνει ότι η παρουσία του χρωμίου οφείλεται σε γηγενείς παράγοντες. Αντίθετα στα εδαφικά δείγματα, η συσχέτιση είναι σχεδόν ανύπαρκτη, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή παρουσία του χρωμίου στον κάμπο, από εξωτερικούς παράγοντες, όπως τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, συμπέρασμα που προκύπτει και από τη συσχέτιση του χρωμίου και με άλλες φυσικό χημικές παραμέτρους.

Συμπερασματικά στις προσχώσεις στον κάμπο, το κλαστικό υλικό τους, έχει προέλθει από τους οφιολίθους της περιοχής, οπότε υπάρχει φυσική παρουσία του ολικού χρωμίου. Η υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ιόντων, δημιουργεί έντονο οξειδωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την εμφάνιση του εξασθενούς σχεδόν σε ποσοστό 100% του ολικού χρωμίου. Στις νεογενείς αποθέσεις, όπου είναι έντονη η παρουσία οργανικού υλικού, έχουμε δημιουργία αναερόβιων συνθηκών και δέσμευσης των νιτρικών, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές εξασθενούς χρωμίου, λόγω έλλειψης επαρκούς ποσότητας οξειδωτικού μέσου.

Στην υδροφορία των οφιολίθων, δε μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου και στα πετρώματα δεν διαπιστώθηκε, η παρουσία των οξειδίων του μαγγανίου, συνεπώς η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου, είναι πιθανόν να προέρχεται από την παρουσία αερόβιων συνθηκών, ή την πιθανή ύπαρξη, κάποιου άλλου οξειδωτικού μέσου. Η διερεύνηση και των σχιστολίθων της περιοχής κρίνεται απαραίτητη, για τον προσδιορισμό οξειδίων μαγγανίου στην περιοχή έρευνας.

Συνοπτικά τα συμπεράσματα της εργασίας έχουν ως εξής:

- Στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, μετρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, που υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια.
- Η περιοχή δομείται γεωλογικά από υπερβασικά πετρώματα (κυρίως σερπεντινωμένους περιδοτίτες), που αποτελούν φυσική πηγή προέλευσης του χρωμίου.
- Στα εδαφικά δείγματα και στα πετρώματα, βάσει των ορυκτολογικών και ορυκτοχημικών αναλύσεων προσδιορίστηκε η παρουσία του χρωμίου.
- Στον κάμπο των Ψαχνών, στους χαλαρούς σχηματισμούς, παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, συγκριτικά με τις φυσικές περιοχές και τα νερά των οφιολίθων.
- Οι χρήσεις γης στις δυο περιοχές ``παίζουν`` σημαντικό ρόλο στη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου.
- Στον κάμπο, η αγροτική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερα έντονη, σε σχέση με το βόρειο-ανατολικό τμήμα της περιοχής έρευνας.
- Η χρήση φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων, στον κάμπο, επιβαρύνει ποιοτικά τα νερά, όπως πρόεκυψε από τις χημικές αναλύσεις με υψηλές τιμές νιτρικών.
- Παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων και εξασθενούς χρωμίου και στα δυο υδατικά περιβάλλοντα.
- Σύμφωνα με τις μετρήσεις του Eh, είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό το υδατικό περιβάλλον.

- Στους οφιολίθους βάσει των ορυκτολογικών αναλύσεων, στα δείγματα που αναλύθηκαν δε βρέθηκαν οξείδια του μαγγανίου, ούτε στα εδαφικά, χωρίς να αποκλείεται η ύπαρξη τους, στους σχιστολίθους της περιοχής.
- Στις φυσικές περιοχές η ύπαρξη οξυγόνου και η παρουσία των ενώσεων του αζώτου, πιθανότατα αποτελούν τα οξειδωτικά μέσα.
- Στον κάμπο των Ψαχνών, φαίνεται ότι η παρουσία των νιτρικών ιόντων, αποτελεί το κύριο οξειδωτικό μέσο.
- Η θεώρηση αυτή επαληθεύτηκε και από τη συσχέτιση υτρίου και χρωμίου, που έδειξε ανθρωπογενή προέλευση στον κάμπο και φυσική στους οφιολίθους.

## 6.2. Συζήτηση-Προτάσεις

- ✓ Απουσία ενός ενιαίου νομοθετικού πλαισίου για το εξασθενές χρώμιο, αποτελεί ένα βασικό πρόβλημα. Κατά περιοχές, θέτονται νομολογικά όρια, που διαφέρουν ανάλογα με τη δικαστική απόφαση.
- ✓ Το πρόβλημα με το εξασθενές χρώμιο είναι πρόσφατο με τις πρώτες μετρήσεις μόλις το 2007 και στην περιοχή έρευνας ,το 2009.Αυτό συνεπάγεται δυσκολία στην πλήρω γνώση του μηχανισμού δράσης του εξασθενούς και στους τρόπους αντιμετώπισης του.
- ✓ Δυσκολίες ως προς τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου εργαστηριακά, διαφορετικές μέθοδοι δειγματοληψίας και εργαστηριακών αναλύσεων, με σημαντικά σφάλματα, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων και των ορίων ανίχνευσης των οργάνων. Ειδικά στα ιχνοστοιχεία, που οι συγκεντρώσεις είναι στα όρια του σφάλματος, πρέπει να συνυπολογίζονται και τα εργαστηριακά σφάλματα.
- ✓ Σε όλες τις μελέτες στην περιοχή σχετικά με το χρώμιο, δεν είχαμε πλήρεις αναλύσεις για τη συσχέτιση των στοιχείων , όπως των νιτρικών, με το εξασθενές, άξιον λόγου, αν και έχει διαπιστωθεί κάποια συσχέτιση σε άλλες περιοχές.
- ✓ Απαραίτητη και η διερεύνηση των Fe,Ni/ούχων κοιτασμάτων, πως επιδρούν στην παρουσία του εξασθενούς χρωμίου, όπως και της μεταλλευτικής δραστηριότητας γενικά.
- ✓ Σε ένα επόμενο στάδιο σημαντική θα είναι η αντίστοιχη έρευνα στα βασικά πετρώματα της περιοχής, ώστε να εξαχθούν αντίστοιχα συμπεράσματα.

Συμπερασματικά, η παρουσία του χρωμίου είναι φυσικής προέλευσης και συνδέεται άμεσα με την παρουσία των υπερβασικών και Fe, Ni/ούχων κοιτασμάτων στην περιοχή έρευνας. Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου, που είναι η κύρια μορφή εμφάνισης του, σε εξασθενές, συσχετίζεται άμεσα με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην περιοχή. Το πρόβλημα της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου έχει διττή φύση, γεωλογική και ανθρωπογενή, ο συνδυασμός τους και η αλόγιστη διαχείριση του περιβάλλοντος, μπορεί να επιφέρει δυσμενή αποτελέσματα, στους υδατικούς πόρους και κατ' επέκταση στην υγεία του ανθρώπου.

Η παρουσία του χρωμίου στην περιοχή, οφείλεται σε **φυσικά αίτια**, αλλά η εμφάνιση **υψηλών συγκεντρώσεων** του τοξικού **εξασθενούς χρωμίου**, οφείλεται κυρίως σε **ανθρωπογενείς δραστηριότητες**.

Η εκτεταμένη δειγματοληψία σε **πετρώματα-νερά** και η **συσχέτιση των ορυκτολογικών-ορυκτοχημικών-γεωχημικών-υδροχημικών** δεδομένων τους, θα προσδιορίσουν τα **όρια** μεταξύ **φυσικού και ανθρωπογενούς αιτίου**, για την επιβάρυνση σε εξασθενές χρώμιο στην περιοχή.



Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλμπαντάκης Ν. (1984). Νικελιούχα ορυκτά στα κοιτάσματα της ζώνης Ανατολικής Ελλάδας. Ορυκτός πλούτος 31, σελ.9-32.
- Βουδούρης Κ. (2009): Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος, Υπόγεια νερά & Περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα
- Γκάρτζος Ε., Γ. Μιγκίρος, Κ. Σερέλης και Ι. Παρχαρίδης, (1994).Τα Υπερβασικά Πετρώματα της Εύβοιας – Ανατολικής Θεσσαλίας και οι Χρωμιτικές συγκεντρώσεις που φιλοξενούν. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXX/3, 137-153, 1994, Πρακτικά 7<sup>ου</sup> Επιστημονικού Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Μάιος 1994.Ψηφιακή Βιβλιοθήκη «Θεόφραστος» - Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
- Δάνδολος Ν., Ζοράπας Β., Γκιντώνη Ε., (2010). Υδροχημικός Έλεγχος Υδροφόρων, Υδατικό Διαμέρισμα Α. Στερεάς Ελλάδος (07). Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος Διεύθυνση Υδρογεωλογίας.
- Ένωση Ελλήνων Χημικών, (2007). Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά.
- Ζαμπετάκης Γ., Θεοχάρης Στ., Καραντώνης Χ., Κιρκιλής Χρ., Παντελόγλου Α., Στασινός Σ. (2011). Νομοθεσία Τροφίμων και διατροφικοί κίνδυνοι. Εκδόσεις Αθ.Σταμούλης.
- Καλλέργης Γ. (2000):``Εφαρμοσμένη–Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία``. 3 Τόμοι. Δεύτερη Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου, Αθήνα.
- Κατσικάτσος Γ. (1992): ``Γεωλογία της Ελλάδας`` Πανεπιστήμιο Πάτρας, Αθήνα
- Μεγαδούκα Δ.,(2011).Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής. Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών γενικού τμήματος θετικές επιστήμες στη Γεωπονία. Κλάδος: Γεωλογικό και Ατμοσφαιρικό περιβάλλον για τον Σχεδιασμό Έργων Υποδομής, Τομέα Γεωλογικών επιστημών και ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Αθήνα, Φεβρουάριος 2011.
- Μεγρεμή Ι.,(2010).Παράγοντες που ελέγχουν την κινητικότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου και άλλων μετάλλων στο περιβάλλον Νί/λατεριτών. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ
- Μπακρυνιώτη Ζ., (2012). Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών

ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα.

- Οικονόμου Μ. (2010), Αλληλεπίδραση του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα έδαφος-υδροφόρος ορίζοντας-φυτά της λεκάνης Ασωπού. Δυνατότητες αντιμετώπισης. Σημειώσεις του ΠΜΣ: Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία. Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. ΕΚΠΑ
- Ορφανουδάκη Α., (2004). Κοιτασματολογία. Σημειώσεις. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Παντελόγλου Α. (2007). Εξασθενές χρώμιο και υγεία : τα δεδομένα. Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και πολιτισμού Ι.Τ.Α.Π., Οινόφυτα Βοιωτίας.
- Παπανικολάου Δ. (1986). Γεωλογία Ελλάδος. Πανεπιστήμιο Αθήνας, Εκδόσεις Επτάλοφος.
- Σερέλης Κ., Γκάρτζος Ε. και Τσαουσίδου Π. (2004). Μελέτη των εξαλλοιώσεων των υπερβασικών πετρωμάτων που φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη στη Β.Εύβοια. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004 Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004
- Σούλιος Γ., (2006): ``Γενική Υδρογεωλογία `` Τέταρτος τόμος, Ποιότητα υπογείου νερού-Ρύπανση, μόλυνση υπογείου νερού, Θεσσαλονίκη.
- Τέττας Κ. (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού. Μεταπτυχιακή διατριβή. Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων», ΕΜΠ, Αθήνα
- Τσάκου Κ., (2011). Διερεύνηση φαινομένων ρύπανσης υπόγειων υδροφορέων με χρώμιο. Μεταπτυχιακή Εργασία για το Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Δίπλωμα εξειδίκευσης του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ. Πολυτεχνείου «Περιβάλλον και Ανάπτυξη», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Φυτρολάκης Ν., Α. Αλεξούλη-Λειβαδίτη, Γ. Λειβαδίτης, Ι. Κυρούσης, Γεωμορφολογική έρευνα και παρατηρήσεις σχετικές με την υδροφορία και την μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων νερών στη λεκάνη των ποταμών Κηρέα και Νηλέα (Β.Α. Εύβοια). Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XX/3, 115-132, 1988, Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Συνεδρίου Ψηφιακή Βιβλιοθήκη «Θεόφραστος» - Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
- Χαμπίδη Π., (2012). Φυσικές και ανθρωπογενείς επιπτώσεις στην ποιότητα των νερών και εδαφών της Ανατολικής Αττικής. Διδακτορική διατριβή, ΓΠΑ, Αθήνα.

- Χρήστου Χρ. (2011). Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου – τρισθενούς χρωμίου που προκύπτουν κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων. Μεταπτυχιακή διατριβή. Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων», ΕΜΠ, Αθήνα
- Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).
- Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998: "Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης", Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L330, 32-54, 5/12/98.

#### Διεθνή Βιβλιογραφία

- Amacher D. and Baker M., (1982). Nickel, Copper, Zinc, Cadmium. Methods of soil analysis, Chemical and microbiological properties 2<sup>nd</sup> edition volume 9,p.323-336, USA.
- Appelo C. & Postma D. (1996).Geochemistry, Groundwater and Pollution Rotterdam, Netherlands, Balkema.
- Atlas of Eh-pH diagrams, (2005). Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments. Naoto TAKENO. May 2005
- Augustidis S.S, Mposkos E.,(1980). Differential leaching of Fe and Cr from chromite grains in laterites and birbirites. Unesco. An international Symposium on Metallogeny of Mafic and Ultramafic Complexes. The Eastern Mediterranean-Western Asia Area and its comparison with similar Metallogenic Environments in the World. Athens
- Ball J., R. McCleskey B. (2003). A new cation-exchange method for accurate field speciation of hexavalent chromium. [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta) , 61 (2003) 305\_313
- Bartlett R. (1991). Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods. Environmental Health Perspectives Vol. 92, pp. 17-24, 1991
- Bruce R. J., Petura J., Rock J. & Mussoline G. (1997). Oxidation-reduction chemistry of chromium:Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. Journal of Soil Contamination 6(6):569-580 (1997)

- Davis A. and Olsen R.(1995). The Geochemistry of Chromium Migration and Remediation in Subsurface. Vol. 33, No. 5-Ground Water-September-October 1995.
- Deng B., Lan L.,Brady P., (2003).Effects of clay minerals on Cr(VI) reduction by organic compounds. Environmental Monitoring and Assessment 84: 5–18, 2003.Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.
- Calder LM (1988). Chromium contamination of groundwater. In: Nriagu OJ and Nieboer E (eds.).Chromium in the Natural and Human Environments. New York. 215-229.
- Camacho R., Armienta M.A. (2000).Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. Journal Geochemical Exploration 68. 167-181
- Costa M. (1997): "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans", Crit Rev Toxicol, 27:431-442, 1997 (Abstract).
- Davis C. M. and Vincent J. B. (1997). Chromium Oligopeptide Activates Insulin Receptor Tyrosine Kinase Activity. Biochemistry, 1997, 36 (15), pp 4382–4385,DOI: 10.1021/bi963154t. American Chemical Society.
- Eary E. and Rai Battelle D., (1987). Kinetics of Chromium( III) Oxidation to Chromium(VI) by Reaction with Manganese Dioxide. Environ. Sci. Technol. 1987, 27, 1187-1193
- Economou-Eliopoulos M., Megremi I., Atsarou C., Theodoratou C. and Vasilatos Ch. (2013). Spatial Evolution of the Chromium Contamination in Soils from the Assopos to Thiva Basin and C. Evia (Greece) and Potential Source(s): Anthropogenic versus Natural Processes. Geosciences 2013, 3, 140-158; doi:10.3390/geosciences 3020140
- Economou-Eliopoulos M. , Antivachi D., Vasilatos Ch., Megremi I. (2012).Evaluation of the Cr(VI) and other toxic element contamination and their potential sources: The case of the Thiva basin (Greece) . Geoscience Frontiers 3(4) (2012) 523e539
- Environmental Protection Agency. 1985. Health Assessment Document for Chromium, Final Report. EPA 600/8–83–014F. Washington, D.C.
- Fantoni D., Brozzo G., Canepa M. et al. (2002). —Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. Environmental geology. Vol. 42, No 8, 871-882.
- Fendorf SC. and Zasoski R., (1992). Chromium(III) Oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Characterization, Environmental Science and Technology,26,79-85.

- Francis Farges (2009). Chromium speciation in oxide-type compounds: application to minerals, gems, aqueous solutions and silicate glasses. Springer-Verlag 2009 Phys Chem Minerals (2009) 36:463–481 DOI 10.1007/s00269-009-0293-3
- Gartzos E. (1986). On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks of northern Evia, Greece. Phd Thesis, in Swiss Federal Institute of Technology in Zurich.
- Godgul G. K., Sahu C. (1995). Chromium contamination from chromite mine Environmental Geology (1995) 25:251-257, 9 Springer-Verlag.
- Hawley E., Deeb R., Kavanaugh J. (2004). Treatment Technologies for Chromium (VI). L1608\_C08.fm Page 273 Friday, July 23, 2004 5:46 PM.
- Jacobs A. and Testa S., (2004). Overview of Chromium (VI) in the environment: Background and History from Chromium(VI) Handbook edited by Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press. 22p.
- INCHEM (1988). International Programme on Chemical Safety: ``ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM``.
- Kelepertzis E., Galanos E., Mitsis I., (2013). Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). Journal of Geochemical Exploration 125 (2013) 56–68
- Kotas J. and Stasicka Z. (2000). —Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution 107.3. 263-283
- Leita L., Margon A., Pastrello A., Arc`on I., Contin M., Mosetti D. (2009). Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. Environmental Pollution 157 (2009) 1862–1866
- Loyaux-Lawniczak, Lecomte P., Ehrhardt Andjean, (2001). Behavior of Hexavalent Chromium in Polluted Groundwater: Redox Processes and Immobilization in Soils. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1350-1357.
- Mahmoud Shams, Aliakbar Mohamadi and Seyed Ali Sajadi (2012). Evaluation of Corrosion and Scaling Potential of Water in Rural Water Supply Distribution Networks of Tabas, Iran. World Applied Sciences Journal 17 (11): 1484-1489, 2012
- National Research Council. 1974. Chromium. Washington, D.C.: Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, National Academy of Sciences.
- National Institute of Health : "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals" (NIH News, May 2007). (β) National Toxicology Program: "TOX 72:
- National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition.



- Oze C. (2003). Chromium geochemistry of serpentines and serpentinites and serpentine soils. Phd thesis in Stanford University , August 2003
- Oze C., Bird D., and Fendorf S., (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115 6544–6549 PNAS April 17, 2007 vol. 104 no. 16
- Oze C, Fendorf S, Bird DK, Coleman G (2004). Chromium geochemistry of serpentine soils, International Geology Review, 46, 97-126.
- Palmer C. and PuIs R., (1994). Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue, United States Office of Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of solid waste and Emergency Response. EPA 154015-941505, October 1994
- Palmer, C.D. & P.R. Wittbrodt. (1991).Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated sites. Environmental Health Perspectives. Vol. 92. 25-40.
- Papp J.,(1994). Chromium Life cycle study. Bureau of mines, information circular. United States Department of the interior.
- Paraskevopoulou V., Dassenakis M., Triantafyllakia S., Giannikopoulos N., Skoullou M. (2009). Heavy metals in sediments in a coastal marine area affected by industrial activities. 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, 2009 - Proceedings, Volume I
- Pettine, M., Campanella, L., Millero, F.J., 2002, Reduction of hexavalent chromium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acidic solutions, Environ. Sci. Technol., vol. 36, n. 5. 901-907.
- Prokisch J.,Kovacs B.,Palencsar A. Szegvari I., Gyori Z.,(2000). Yttrium normalization: a new tool for detection of chromium contamination in soil samples. Environmental Geochemistry and Health 22: 317-323.
- Rai D, Eary LE, Zachara LM (1989). Environmental chemistry of chromium, Environmental Science and Technology, 86, 1989, 15-23.
- Raymundo L., Reyes-Gutiérrez E., Romero-Guzmán T., Guillermina M., Olmos-Salinas, and Rodríguez-Castillo R. (2009). Chemical species of chromate of an industrial landfill in the León valley, Guanajuato, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 26, núm. 1, p. 104-116
- Richard F., Bourg A. (1991). Aqueous geochemistry of chromium : a review. Wat. Res. Vol. 25, No. 7, 807-816
- Robertson F.N. (1976). Groundwater, Hexavalent chromium in the groundwater in Paradise Valley, Arizona, 13, 6, 516-527

- Rowbotham AL, Levy LS, Shulker LK (2000). Chromium in the environment : an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects. *Toxicol. Environ. Health B.*, 3, 145-178.
- Saha R, Nandi R, Saha B (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.
- Santonen J.,(2009). World health organization, inorganic chromium (III) compounds concise international chemical assessment document 76). 91p.
- Schreyer J. M., Thompson G. W., and Ockerman L. T., (1950). Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI) University of Kentucky, Lexington, Ky. Volume 22, No. 11, November 1950
- Sedman R.M. (2006). —Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water. *Journal of Env. Science and Health. Part C.* 24. 155-182.
- Seigneur C. and Constantinou E. (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium. *Environmental science and technology.* Vol. 29, 222-231.
- Siemos N (2010). Groundwater monitoring network of Greece, IGME, Athens. Stanin F and Pirnie M (2004). The transport and fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608\_C05, 161-212.
- Shanker A., Cervantes C., Loza - Tavera H, Avudainayagam S. (2005). —Chromium toxicity in plants. *Environmental International.* Vol.31, Issue 5, 739-753.
- Shroeder D., Fred L. (1975). Potential Transformation of Chromium in natural waters. *Water , air and soil pollution* 4 (1975), p.355-365.
- Stanin F and Pirnie M (2004). The transport and fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608\_C05, 161-212.
- Stasinakis A., Mamais D., Thomaidis N., Lekkas T.: "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass", *Water Res.*, 36:3341-3349, 2002
- Tziritis E., Kelepertzis E. , Korres G. , Perivolaris D. , Repani St. (2012). Hexavalent Chromium Contamination in Groundwaters of Thiva Basin, Central Greece . *Bull Environ Contam Toxicol* (2012) 89:1073–1077
- USEPA (2000). In situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Technical Resource Guide, EPA 625/R-00/004.
- Vasilatos Ch., Megremi I. and Economou-Eliopoulos M. (2010). Geochemical characteristics of natural waters contaminated by hexavalent chromium, in eastern Sterea Hellas. Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, Greece Special volume 99 347-353

- Whitehead P., Wade A. J. and Butterfield D., (2009). Potential impacts of climate change on water quality and ecology in six UK rivers. *Hydrology Research* Vol 40 No 2-3 pp 113–122 © IWA Publishing 2009 doi:10.2166/nh.2009.078
- Whittleston R., (2009). Chromium Contamination: Processes Affecting Subsurface Contaminant Mobility. *Earth & Environment*: 4, 83-113, ISSN 1744-2893 (Online) *University of Leeds*,
- WHO, International Agency for Research on Cancer (1997): "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"
- Wood W., Clark D., Imes L., Councell J., Terry B. (2001). Eolian Transport of Geogenic Hexavalent Chromium to Ground Water *Ground Water* 48, no. 1: 19–29
- Xia L, McCreery R: "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089, 1998 (Abstract).
- Xia L, Akiyama E, Frankel G, McCreery R: "Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration", *Journal of the Electrochemical Society*, 147:2556-2562, 2000 (Abstract).
- Zhilin D., Schmitt-Kopplin P., Perminova I., (2004). Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances. *Environ Chem Lett* (2004) 2:141–145 , Springer-Verlag.

Διαδικτυακοί ιστοί

[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)

<http://biotech.aua.gr/>

<http://ecodonet.gr/>.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ: 07-3.1 -33

ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΓΕ

ΥΨΟΜΕΤΡΟ: 170

ΣΤΑΘΜΟΣ: ΜΑΚΡΥΚΑΠΑ

ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: Ρ. ΨΑΧΝΩΝ

ΝΟΜΟΣ: ΦΩΚΙΔΟΣ

	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	123,0	45,7	244,9	488,9	112,5	42,1	32,5	25,6	17,3	25,6	17,3	27,4	1202,9
1981-1982	22,5	55,3	60,9	46,5	145,9	211,6	80,5	139,0	59,2	25,3	30,0	17,3	894,1
1982-1983	38,6	113,1	67,0	66,5	233,0	160,0	24,0	23,5	74,4	55,0	35,3	22,1	912,5
1983-1984	37,9	46,8	62,1	55,0	49,5	184,5	141,9	17,3	33,6	65,6	49,7	17,3	761,2
1984-1985	35,2	314,1	175,5	276,6	81,6	61,5	40,0	41,2	17,3	35,7	24,2	17,3	1120,2
1985-1986	140,6	81,8	227,0	69,3	57,4	39,1	18,6	44,8	22,5	17,5	17,3	23,0	758,9
1986-1987	77,8	37,3	173,4	108,6	109,9	980,6	171,8	18,9	20,6	26,0	63,7	17,3	1805,7
1987-1988	65,9	189,2	93,9	87,1	251,1	77,8	29,8	32,5	24,6	17,3	17,3	29,8	916,2
1988-1989	79,0	164,0	255,1	71,3	36,7	109,1	21,3	35,8	35,6	17,3	17,3	17,3	859,8
1989-1990	169,2	113,6	141,3	31,3	20,0	21,2	22,2	2,8	8,5	3,5	94,9	24,0	652,5
1990-1991	32,0	175,0	113,0	375,0	183,0	71,0	78,0	67,0	0,0	1,5	69,0	34,0	1198,5
1991-1992	295,0	98,0	521,0	47,0	102,5	121,0	14,0	29,0	8,0	5,0	0,0	0,0	1240,5
1992-1993	20,0	146,0	284,0	112,0	90,0	87,0	23,5	68,5	0,0	0,0	2,0	2,0	835,0
1993-1994	1,0	265,0	26,5	200,0	204,2	64,5	15,8	83,3	24,6	6,1	19,0	0,0	910,0
1994-1995	191,7	108,3	285,9	336,6	27,3	96,3	40,7	4,5	3,3	24,8	1,3	12,9	1133,6
1995-1996	299,6	116,1	113,4	255,1	131,2	37,9	20,1	114,0	13,0	9,0	16,3	13,7	1139,4
1996-1997	227,2	16,0	230,7	77,5	67,1	330,8	57,0	51,5	20,7	22,0	25,3	0,0	1125,8
1997-1998	176,3	54,0	155,2	53,0	45,0	630,7	24,8	107,6	21,5	4,5	0,0	40,9	1313,5
1998-1999	51,3	190,2	568,0	78,5	84,7	256,3	47,5	18,0	8,6	8,7	1,5	165,7	1479,1
1999-2000	75,0	143,8	257,3	62,3	30,1	47,7	15,1	0,2	1,3	1,5	0,0	0,0	634,3
2000-2001	63,0	157,3	71,0	175,5	61,5	19,1	149,7	8,7	0,7	10,5	0,0	0,0	717,0
2001-2002			925,2	209,7	13,0	151,2	173,7	26,9	1,0	16,3	136,7		1653,7
2002-2003	102,4	149,8	390,0	198,9	558,7	384,7			15,5	2,0	22,5	310,1	2134,6
2003-2004	22,6	68,2	312,8	449,3	163,7	80,9	70,5	26,2				38,6	1232,8
2004-2005			104,5	574,7	206,8	31,2	21,7	168,9	21,0	13,8	11,5		1154,1
2005-2006	124,2	148,3		560,0	257,0	147,3	18,0	2,0	32,8	156,5	7,5	226,2	1679,8
2006-2007	443,4	194,5	44,2	50,6	125,7	60,2	13,8	99,5	7,0	6,0	3,0	98,0	1145,9
2007-2008	49,3	211,2	170,4									56,2	
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	114,0	130,9	225,0	189,5	127,7	166,9	52,6	48,4	18,9	22,2	26,3	46,6	1133,8
ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.	106,3	72,2	195,2	168,8	112,8	211,3	50,5	45,1	17,8	31,7	32,8	75,0	367,2
ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.	0,9	0,6	0,9	0,9	0,9	1,3	1,0	0,9	0,9	1,4	1,3	1,6	0,3

Πίνακας 1: Βροχομετρικά δεδομένα από το σταθμό της Μακρυκάπας (πηγή : ΥΠΓΕ)



ΠΙΝΑΚΑΣ 07-4.1 - 8

ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΓΕ

ΥΨΟΜΕΤΡΟ: 170

ΣΤΑΘΜΟΣ: ΜΑΚΡΥΚΑΠΑ

ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: Ρ. ΨΑΧΝΩΝ

ΝΟΜΟΣ: ΦΩΚΙΔΟΣ

	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	19,9	16,6	12,4	8,5	9,9	13,8	15,7	18,4	24,8	25,8	25,6	23,4	17,9
1981-1982	21,6	13,5	13,6	10,6	8,4	10,9	14,3	17,9	23,3	25,2	26,1	23,7	17,4
1982-1983	19,4	13,8	11,8	9,2	8,0	11,5	16,1	20,5	22,5	26,0	25,0	22,6	17,2
1983-1984	17,7	13,9	11,7	10,9	11,1	11,6	13,8	19,9	22,7	25,3	24,5	23,7	17,2
1984-1985	20,6	15,0	11,5	11,2	8,6	11,7	16,1	20,8	24,2	25,8	26,6	23,2	17,9
1985-1986	16,8	16,0	12,7	11,7	11,5	12,1	17,3	19,6	23,6	26,5	26,7	23,4	18,1
1986-1987	18,6	13,1	10,7	11,5	11,1	8,5	14,1	17,9	24,3	27,4	26,0	24,9	17,3
1987-1988	17,8	14,7	11,6	11,6	10,2	12,0	14,5	19,5	24,3	28,3	27,0	23,7	17,9
1988-1989	18,0	12,1	10,7	8,9	10,4	12,9	17,1	18,4	23,3	26,3	26,5	23,5	17,3
1989-1990	17,8	14,0	11,0	9,4	10,8	13,7	16,4	19,0	23,0	26,4	25,4	23,7	17,5
1990-1991	20,3	17,4	12,6	9,5	10,4	12,9	14,9	17,8	24,0	24,5	23,2	22,6	17,5
1991-1992	18,7	12,8	4,9	6,6	6,5	9,0	14,9	16,6	23,3	23,5	26,4	21,3	15,4
1992-1993	21,7	14,9	8,2	8,4	6,0	9,9	14,6	19,1	25,0	26,4	26,9	23,3	17,0
1993-1994	21,3	11,9	11,7	10,2	9,4	12,4	16,1	20,7	23,0	26,2	27,4	25,7	18,0
1994-1995	20,3	12,5	9,0	8,6	11,5	11,2	13,9	19,1	26,1	26,2	25,9	23,7	17,3
1995-1996	16,5	11,7	10,9	7,8	9,0	7,8	13,2	22,0	24,4	27,0	26,0	23,0	16,6
1996-1997	16,2	14,3	11,2	10,7	9,5	10,1	11,5	20,8	25,6	27,8	25,0	21,3	17,0
1997-1998	17,3	14,3	11,0	10,2	11,4	9,0	16,5	19,4	24,4	28,0	28,0	23,3	17,7
1998-1999	19,6	14,7	7,8	8,2	8,0	10,5	16,0	21,3	27,2	28,3	28,4	24,3	17,9
1999-2000	20,3	13,6	12,3	6,0	9,6	11,3	16,7	21,2	24,3	28,8	27,0	24,2	17,9
2000-2001	17,9	16,7	11,6	10,2	9,9	15,9	14,9	19,9	26,2	28,3	28,1	24,1	18,6
2001-2002				7,0	11,8	13,5	14,1	19,3	25,5	28,3	26,3		
2002-2003	18,3	14,8										21,5	
2003-2004		16,5	12,7	11,7	14,9	17,4	18,8	21,5					
2004-2005				14,8	13,0	16,8	17,9	20,7	25,4	31,2	30,6	26,7	
2005-2006	21,7	17,1			11,8	16,1	19,8	22,6	26,0	26,9	29,5	23,1	
2006-2007	19,5	14,6	12,7	13,6	13,6	14,7	17,2	23,2	28,3	28,2	26,6	19,9	
2007-2008	21,7	14,8	11,2										
ΑΘΡΟΙΣΜΑ	479,5	375,4	254,0	247,0	266,3	317,2	406,4	517,2	614,8	672,5	664,5	584,0	367,1
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	19,2	14,4	11,1	9,9	10,2	12,2	15,6	19,9	24,6	26,9	26,6	23,4	17,5
ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.	1,7	1,6	1,9	2,1	2,0	2,5	1,8	1,6	1,4	1,6	1,6	1,4	0,7
ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0

Πίνακας 2: Θερμοκρασιακά δεδομένα από το σταθμό της Μακρυκάπας (πηγή : ΥΠΓΕ)

ΠΙΝΑΚΑΣ 07-4.1 - 3

ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΓΕ  
ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: ΛΙΛΑΣ  
ΕΥΒΟΙΑΣΥΨΟΜΕΤΡΟ: 240  
ΝΟΜΟΣ:  
ΕΥΒΟΙΑΣ

ΣΤΑΘΜΟΣ: ΘΕΟΛΟΓΟΣ

	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	18,2	15,2	11,3	7,8	9,1	12,7	14,4	16,9	22,7	23,6	23,4	21,4	16,4
1981-1982	19,7	12,4	12,5	9,7	7,7	10,0	13,1	16,4	21,4	23,1	23,9	21,7	16,0
1982-1983	17,8	12,7	10,8	8,4	7,4	10,5	14,7	18,8	20,5	23,8	22,9	20,6	15,7
1983-1984	16,2	12,7	10,7	10,0	10,1	10,6	12,7	18,2	20,7	23,2	22,4	21,7	15,8
1984-1985	18,8	13,7	10,5	10,2	7,9	10,7	14,7	19,0	22,2	23,6	24,3	21,3	16,4
1985-1986	15,3	14,6	11,6	10,7	10,5	11,0	15,8	17,9	21,6	24,2	24,4	21,4	16,6
1986-1987	17,0	12,0	9,8	10,5	10,1	7,8	12,9	16,4	22,3	25,0	23,8	22,8	15,9
1987-1988	16,3	13,5	10,6	10,6	9,3	10,9	13,3	17,9	22,3	25,9	24,7	21,7	16,4
1988-1989	16,5	11,0	9,8	8,2	9,5	11,8	15,6	16,9	21,4	24,0	24,2	21,5	15,9
1989-1990	16,2	12,8	10,0	8,6	9,9	10,6	15,0	18,2	23,4	26,2	24,6	23,4	16,6
1990-1991	19,1	15,8	11,5	6,5	5,9	11,5	13,6	17,0	23,8	24,9	24,3	21,4	16,3
1991-1992	18,6	12,6	4,4	6,6	6,4	9,8	14,0	15,2	21,3	21,5	24,2	19,5	14,5
1992-1993	20,5	13,5	6,6	6,8	4,8	9,1	13,2	17,6	23,8	24,3	25,3	21,5	15,6
1993-1994	19,8	10,6	10,5	8,9	7,6	11,5	14,3	19,7	23,0	24,0	26,4	24,5	16,7
1994-1995	19,1	11,6	7,7	8,0	10,5	10,2	12,0	18,5	25,2	24,5	24,0	22,0	16,1
1995-1996	14,5	10,2	9,6	6,3	7,2	6,3	11,8	20,5	22,8	25,4	25,2	22,0	15,2
1996-1997	14,7	13,1	10,0	8,7	7,3	7,8	10,0	19,0	24,0	25,7	22,9	18,9	15,2
1997-1998	15,7	11,2	8,2	7,8	8,2	6,9	14,7	17,2	23,0	25,7	25,2	20,6	15,4
1998-1999	17,5	12,4	6,4	7,5	7,3	9,6	14,7	19,5	24,9	25,9	26,0	22,3	16,2
1999-2000	19,5	12,2	11,0	4,7	8,3	11,0	16,0	20,4	23,5	28,3	25,4	23,4	17,0
2000-2001	16,1	15,8	10,3	9,5	9,5	15,0	14,0	18,6	24,3	27,0	25,7	22,4	17,4
2001-2002				6,9	11,3	11,8	12,7	18,8	24,0	27,3	24,8	20,8	17,6
2002-2003	17,4	14,3								26,8	25,7	21,0	21,0
2003-2004	19,4	13,7	8,5	7,2	8,9	11,3	14,3	17,7				22,0	13,7
2004-2005	16,1	10,9	10,5	8,7	7,3	11,4	14,4	19,7	22,2	26,8	26,4	22,0	16,4
2005-2006	16,1	11,0		6,4	8,0	11,4	15,2	19,5	23,3	23,6	28,4	21,2	16,7
2006-2007	17,3	11,8	9,0	10,6	8,8	11,2	13,8	20,2	25,9	27,4	27,1	22,6	17,1
2007-2008	18,0	12,5	7,9										
<b>ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ</b>	17,5	12,7	9,6	8,3	8,4	10,5	13,9	18,3	22,9	25,1	24,8	21,7	<b>16,3</b>
<b>ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.</b>	1,7	1,5	1,9	1,6	1,6	1,8	1,4	1,4	1,4	1,6	1,4	1,1	1,3
<b>ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.</b>	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Πίνακας 3: Θερμοκρασιακά δεδομένα από το σταθμό του Θεολόγου (πηγή : ΥΠΓΕ)

ΠΙΝΑΚΑΣ: 07-3.1 -19

ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΓΕ  
 ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: ΔΙΛΑΣ  
 ΕΥΒΟΙΑΣ

ΥΦΟΜΕΤΡΟ: 240  
 ΝΟΜΟΣ:  
 ΕΥΒΟΙΑΣ

ΣΤΑΘΜΟΣ: ΘΕΟΛΟΓΟΣ

	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	154,5	36,7	86,3	259,6	79,8	35,5	33,8	22,9	21,7	21,7	41,9	31,5	826,0
1981-1982	43,0	64,8	44,7	45,3	104,5	75,8	103,0	143,0	25,2	37,5	28,6	111,4	826,8
1982-1983	44,7	77,8	53,0	36,7	55,4	60,5	23,5	25,2	36,1	42,9	25,2	21,8	502,7
1983-1984	44,8	72,3	142,1	55,6	106,6	155,6	88,4	32,7	47,4	31,8	34,7	23,8	835,8
1984-1985	23,2	105,5	167,7	122,0	50,5	63,6	24,8	26,5	21,7	26,1	21,7	32,1	685,3
1985-1986	125,7	84,0	81,9	43,0	74,3	35,1	26,1	44,7	37,5	26,1	39,6	24,0	642,0
1986-1987	79,4	48,9	55,2	76,3	75,6	146,2	99,4	33,2	44,7	22,0	31,4	21,7	734,0
1987-1988	64,3	102,2	75,0	47,7	91,4	70,5	37,3	26,9	29,8	23,5	21,7	21,7	612,0
1988-1989	57,4	71,2	158,2	23,6	25,5	133,0	24,7	58,7	24,2	35,6	21,7	21,7	655,5
1989-1990	91,1	88,3	103,7	33,2	21,2	4,1	16,7	0,0	7,8	0,0	87,7	6,5	460,2
1990-1991	12,3	72,6	100,7	135,7	100,2	85,3	62,6	59,0	0,0	1,1	68,0	11,6	709,1
1991-1992	125,4	75,7	201,4	30,3	81,2	91,4	59,4	33,7	6,5	0,0	0,0	0,0	705,0
1992-1993	26,1	83,4	76,5	21,0	47,3	37,2	43,1	39,3	0,0	0,0	2,6	0,0	376,5
1993-1994	0,0	190,7	23,2	243,5	63,3	54,4	27,1	41,0	29,6	35,1	18,4	0,0	726,3
1994-1995	125,0	64,5	166,0	188,8	18,5	86,0	13,4	3,2	1,1	42,3	4,4	11,1	724,3
1995-1996	88,0	97,7	159,0	150,2	119,8	36,2	14,6	88,2	2,2	6,7	12,9	20,6	796,1
1996-1997	155,4	13,1	202,1	131,2	23,2	47,8	49,7	52,6	6,7	6,0	17,1	0,0	704,9
1997-1998	83,4	87,3	188,3	30,0	27,0	228,2	28,1	84,5	39,3	0,0	0,0	51,4	847,5
1998-1999	55,9	157,7	139,9	42,0	47,8	100,3	36,5	16,3	8,0	11,4	0,0	53,8	669,7
1999-2000	93,9	117,4	107,3	48,5	21,2	31,2	11,8	1,4	1,2	1,5	0,0	3,0	438,4
2000-2001	52,4	148,5	19,3	97,3	19,5	6,0	46,5	17,0	0,0	0,0	0,0	0,0	406,5
2001-2002				51,5	12,5	150,0	80,2	17,7	1,0	44,5	110,5	200,3	668,2
2002-2003	75,5	173,2							4,0	0,0	45,0	17,0	314,7
2003-2004	28,0	6,0	234,0	240,5	46,0	47,5	52,5	47,5					702,0
2004-2005			148,5	249,0	136,5	28,0	2,0	162,5	27,0	9,0	13,0	165,0	940,5
2005-2006	15,0	139,8		121,5	50,5	71,0	26,0	8,5	10,0	61,5	0,0	76,5	580,3
2006-2007	221,5	50,0	17,5	29,5	96,5	87,5	23,0	103,0	17,5	0,0	6,0	1,5	653,5
2007-2008	66,0	129,5	70,0										
<b>ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ</b>	75,1	90,7	112,9	98,2	61,4	75,7	40,5	45,7	17,3	18,7	25,1	35,7	<b>657,2</b>
<b>ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.</b>	44,7	40,3	57,5	70,9	33,9	52,0	27,8	33,0	16,3	16,6	28,9	44,6	<b>145,3</b>
<b>ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.</b>	0,6	0,4	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	1,2	1,2	<b>0,2</b>

Πίνακας 4: Βροχομετρικά δεδομένα από το σταθμό του Θεολόγου (πηγή : ΥΠΓΕ)

ΠΙΝΑΚΑΣ: 07-3.1 -38

ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΕΧΩΔΕ

ΥΦΟΜΕΤΡΟ: 70

ΝΟΜΟΣ:

ΕΥΒΟΙΑΣ

ΣΤΑΘΜΟΣ: ΠΡΟΚΟΠΙ

ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: ΚΗΡΕΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ

	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	318,0	15,2	257,9	486,2	110,7	18,5	19,2	2,6	0,0	1,1	19,7	0,6	1249,7
1981-1982	26,1	110,9	58,0	141,8	226,3	218,3	150,5	257,2	19,5	14,1	2,1	3,0	1227,8
1982-1983	23,9	176,0	67,9	41,0	172,8	71,8	7,0	11,0	77,4	61,6	8,0	0,1	718,5
1983-1984	62,1	130,8	278,0	148,3	143,5	192,5	150,5	14,2	26,6	7,5	26,2	3,9	1184,1
1984-1985	2,5	204,6	142,6	324,7	55,1	94,8	11,3	4,2	7,0	15,0	2,0	23,3	887,1
1985-1986	188,8	91,7	86,0	77,9	117,1	44,3	1,9	72,8	47,1	30,3	0,0	7,4	765,3
1986-1987	34,3	139,2	135,1	136,1	107,1	249,4	138,5	6,8	27,8	6,2	22,2	0,1	1002,8
1987-1988	92,8	189,5	103,2	108,7	276,6	123,4	30,7	8,8	0,6	2,8	0,0	11,1	948,2
1988-1989	48,8	281,3	347,1	1,4	40,3	212,6	10,8	39,7	4,5	24,1	0,1	0,5	1011,2
1989-1990	205,4	101,6	126,6	20,2	29,4	15,8	26,7	32,3	36,7	1,1	198,3	61,9	856,0
1990-1991	34,7	157,2	165,0	284,8	342,5	248,4	89,5	60,8	0,1	10,0	45,4	31,6	1470,0
1991-1992	139,4	144,9	588,5	72,9	123,4	59,4	43,4	28,2	21,8	93,4	1,0	0,0	1316,3
1992-1993	34,2	41,9	140,7	163,4	139,0	98,2	35,3	83,3	0,0	0,0	4,1	15,3	755,4
1993-1994	1,1	287,5	110,7	237,3	353,3	56,8	23,8	85,0	40,0	22,6	38,0	0,0	1256,1
1994-1995	394,4	159,7	158	378,4	23	113,9	74	9,3	11	4,1	3	31,7	1360,5
1995-1996	48,6	86,7	114,3	120,4	175,1	78,7	11,7	183,5	22,1	0	58,5	42,4	942,0
1996-1997	214,3	16,4	196,9	238,3	53,1	206,6	76,7	29,9	49,8	5,1	51,8	3,2	1142,1
1997-1998	132,7	69,6	251,4	107,1	93,9	323,4	19,9	250,3	31	0	1	44,5	1324,8
1998-1999	19,3	219,7	336,8	81,2	154,9	291,8	14,5	7,9	0	15,3	21,2	145,9	1308,5
1999-2000	155,5	157	168,8	87	137,8	72	4,1	8,8	15	6	4	1	817,0
2000-2001	74,4	78,1	56,1	314,9	123,6	12,4	157,1	27,6	0	16,2	108,6	3,1	972,1
2001-2002	22,6	550,7	595,7	115,7	18,4	245,4	100,2	14,2	2	71,2	29,8	154,3	1920,2
2002-2003	57,6	137,1	370,0	226,0	373,1	147,0	98,5	12,4	10,8	25,2	0,0	62,7	1520,4
2003-2004	35	37,5	364	286,6	131,4	153,8	67,9	29,7	10,3	0	22	14,1	1152,3
2004-2005	78,4	27,1	144,1	335,8	193,7	117	10	117,1	9,2	23,2	22,9	150,8	1229,3
2005-2006	94,7	144,5	146,5	425,8	117	193,5	54,2	6	39,5	215,4	3,1	67,9	1508,1
2006-2007	479,2	174,7	57,8	18,9	135,6	50,7	8,2	51,7	11,1	10	20,2	106,1	1124,2
2007-2008	46,7	174,1	98										
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	109,5	154,1	221,0	181,2	151,8	141,0	47,9	54,3	15,8	27,3	31,7	47,4	1196,7
ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.	119,6	106,6	145,1	132,0	96,5	89,5	50,5	70,9	19,4	44,4	42,2	49,0	279,9
ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.	1,1	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	1,1	1,3	1,2	1,6	1,3	1,0	0,2

Πίνακας 5: Βροχομετρικά δεδομένα στο σταθμό Προκόπι (πηγή : ΥΠΕΧΩΔΕ)

ΠΙΝΑΚΑΣ: 07-3.1 -2	ΥΠΗΡΕΣΙΑ: ΥΠΓΕ										ΥΨΟΜΕΤΡΟ: 490		ΕΤΟΣ
	ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ: ΛΟΙΠΑ ΕΥΒΟΙΑΣ										ΝΟΜΟΣ: ΕΥΒΟΙΑΣ		
ΣΤΑΘΜΟΣ: ΑΚΡΕΣ	ΟΚΤ	ΝΟΕ	ΔΕΚ	ΙΑΝ	ΦΕΒ	ΜΑΡ	ΑΠΡ	ΜΑΪ	ΙΟΥΝ	ΙΟΥΛ	ΑΥΓ	ΣΕΠ	ΕΤΟΣ
1980-1981	193,4	65,3	119,3	307,8	112,2	64,0	62,2	50,3	49,0	49,0	70,9	59,7	1203,1
1981-1982	72,2	95,9	74,0	74,7	139,0	107,8	137,4	180,9	52,8	66,2	56,5	146,5	1204,1
1982-1983	74,0	110,0	83,0	65,3	85,6	91,2	50,9	52,8	64,7	72,1	52,8	49,1	851,6
1983-1984	74,1	104,0	180,0	85,9	141,3	194,7	121,5	61,0	76,9	60,0	63,2	51,2	1213,8
1984-1985	50,6	140,1	207,8	158,0	80,3	94,6	52,4	54,2	49,0	53,7	49,0	60,3	1050,2
1985-1986	162,2	116,8	114,5	72,2	106,2	63,6	53,7	74,0	66,2	53,7	68,4	51,5	1003,1
1986-1987	111,7	78,5	85,5	108,4	107,6	184,4	133,5	61,5	74,0	49,3	59,5	49,0	1103,2
1987-1988	95,3	136,6	107,0	77,2	124,8	102,0	65,9	54,7	57,8	51,0	49,0	49,0	970,4
1988-1989	87,8	102,8	197,5	51,0	53,2	170,0	52,2	89,2	51,7	64,2	49,0	49,0	1017,8
1989-1990	142,7	138,8	179,4	90,6	88,0	54,8	23,9	8,3	6,0	4,3	12,1	35,0	784,0
1990-1991	52,8	77,6	156,3	69,5	174,2	89,8	46,3	40,3	0,0	35,3	66,0	0,0	808,1
1991-1992	269,0	169,4	118,1	90,5	103,1	163,0	135,9	94,5	94,7	0,0	0,0	0,0	1238,2
1992-1993	24,0	84,6	131,6	66,4	94,4	103,4	98,2	106,6	0,0	0,0	0,0	10,0	719,2
1993-1994	17,3	139,8	152,0	185,5	172,2	24,8	10,6	11,4	19,1	18,4	0,0	0,0	751,1
1994-1995	195,0	119,2	103,2	145,0	48,2	113,1	20,1	6,0	3,0	0,0	0,0	18,0	770,8
1995-1996	141,0	183,0	276,0	170,0	197,0	60,0	24,0	180,0	35,0	0,0	26,0	57,0	1349,0
1996-1997	170,0	73,0	144,0	135,0	55,0	219,0	128,0	0,0	0,0	3,0	44,0	0,0	971,0
1997-1998	153,0	73,0	145,0	76,0	71,0	316,0	4,0	109,0	13,0	0,0	0,0	0,0	960,0
1998-1999	31,0	213,0	496,0	98,9	114,5	173,8	61,6	22,5	14,2	15,5	0,0	145,0	1386,0
1999-2000	99,0	260,0	180,0	160,0	115,0	120,0	32,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1001,0
2000-2001	68,0	250,0	71,0	350,0	158,0	102,0	100,0	32,0	0,0	15,5	0,0	0,0	1146,5
2001-2002				135,0	98,0	294,0	105,0	60,0	0,0	109,0	145,0		946,0
2002-2003	105,0	182,0							55,0	20,0	0,0	140,0	502,0
2003-2004	46,0	74,0	282,0	517,0	182,0	155,0	101,0	37,0				73,0	1467,0
2004-2005			217,0	396,0	310,0	80,0	10,0	150,0	18,0	0,0	10,0		1191,0
2005-2006	125,0			239,0	244,0	212,0	71,0	0,0	24,0	155,0	0,0	185,0	1255,0
2006-2007	497,0	63,0	43,0	74,0	187,0	61,0	10,0	191,0	31,0	0,0	12,0	74,0	1243,0
2007-2008	75,0	210,0	139,0									60,0	484,0
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	126,0	141,7	174,3	164,6	136,3	137,6	57,9	64,6	22,2	25,9	21,7	47,1	998,1
ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛ.	97,5	58,1	92,0	117,3	61,1	73,1	43,6	56,1	29,2	39,0	35,8	51,5	249,2
ΣΥΝ. ΜΕΤΑΒΛ.	0,8	0,4	0,5	0,7	0,4	0,5	0,8	0,9	1,3	1,5	1,6	1,1	0,2

Πίνακας 6 : Βροχομετρικά δεδομένα στο σταθμό Ακρες (πηγή : ΥΠΓΕ)

Σημείο Υδροληψίας	X	Y	Z	pH	Temp °C	EC μS/cm	TDS	Salinity	DO mg/l	Redox (mV)	Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Cl ppm	NO3 ppm	HCO3 ppm	SO4 ppm	Al ppb	Fe ppb	Mn ppb	Ni ppb	Cu ppb	Zn ppb	As ppb	Cd ppb	Pb ppb	Ba ppb	Cr ppb	Cr (VI) ppb
ΠΓ1	457826	4283498	115	7,65	15,8	358	232,7	0	9,94	205	68,08	10,90	0,80	12,64	20,50	7,70	270,84	8,00	35,00	60,00	0,00	8,00	6,00	8,00	<5	<10	<10	9,00	8,00	3,00
ΠΓ2	459846	4288984	97	7,92	15,3	389	252,85	0	9,24	180	38,85	16,90	0,50	32,32	34,20	3,70	339,16	0,00	30,00	66,00	0,00	28,00	5,00	6,00	<5	<10	<10	10,00	8,00	3,00
ΠΓ5	450288	4286029	192	8,95	22,9	503	326,95	0	9,84	180	22,03	11,80	2,30	43,01	17,00	4,30	295,24	0,00	30,00	61,00	2,00	8,00	5,00	7,00	<5	<10	<10	9,00	10,00	5,00
ΠΓ15	469374	4272161	180	7,09	16,8	881	572,65	0,3	8,19	171	121,75	21,60	0,70	36,94	27,80	66,30	923,54	71,00	230,00	10,00	5,00	14,00	2,00	10,00	<5	<0,4	<5	16,00	28,00	26,00
ΠΓ16	469374	4272160	153	7,22	17,9	886	575,9	0,3	7,53	175	96,12	24,20	1,60	44,71	25,80	43,80	451,40	47,00	280,00	9,00	4,00	7,00	2,00	8,00	<5	<0,4	<5	13,00	48,00	40,00
ΠΓ17	475173	4270291	184	7,7	17,4	500	325	0	8,92	186	86,50	17,50	2,40	7,78	48,70	7,40	406,26	15,00	86,00	10,00	3,00	7,00	2,00	7,00	<5	<0,4	<5	11,00	4,00	2,00
ΠΓ18	470825	4272155	193	6,8	18,3	818	531,7	0,2	8,25	185	147,38	21,60	0,70	15,55	22,70	8,50	691,74	15,00	490,00	9,00	3,00	23,00	2,00	9,00	<5	<0,4	<5	8,00	25,00	20,00
ΠΓ19	475173	4270291	168	7,6	18,3	1098	713,7	0,3	8,15	178	51,26	19,90	3,60	104,98	8,00	36,40	976,00	12,00	22,00	9,00	2,00	4,00	2,00	7,00	<5	<0,4	<5	4,00	44,00	37,00
ΠΓ7	467697	4269629	17	7,45	19,00	1855	1205,75	0,9	10,00	192	84,50	33,20	1,60	147,99	75,00	387,50	484,34	98,00	57,00	48,00	1,00	5,00	6,00	9,00	<5	<10	<10	39,00	146,00	146,00
ΠΓ8	466912	4267409	11	7,46	17,8	1875	1218,75	1	9,82	190	82,50	55,40	2,60	159,89	103,00	324,00	387,96	315,00	62,00	42,00	1,00	5,00	7,00	10,00	<5	<10	<10	107,00	68,00	66,00
ΠΓ9	467353	4265972	11	7,55	16,3	1810	1176,5	0,9	9,64	172	96,12	186,80	10,80	50,79	294,00	55,00	481,90	120,00	65,00	55,00	5,00	6,00	7,00	6,00	<5	<10	<10	26,00	36,00	33,00
ΠΓ10	466051	4267841	15	7,56	17,1	1599	1039,35	0,8	9,66	164	67,28	168,80	11,60	61,72	191,00	116,00	390,40	130,00	49,00	34,00	0,00	7,00	5,00	7,00	<5	<10	<10	42,00	68,00	63,00
ΠΓ11	470534	4269583	24	7,46	13,2	634	412,1	0,2	9,65	185	88,11	17,30	7,10	14,82	26,00	34,50	257,42	29,00	51,00	53,00	2,00	8,00	7,00	8,00	<5	<10	<10	40,00	32,00	29,00
ΠΓ12	470859	4269511	26	7,364	14,9	695	451,75	0,2	9,63	183	89,31	22,10	1,00	21,14	26,00	45,30	273,28	44,00	50,00	37,00	1,00	9,00	6,00	9,00	<5	<10	<10	46,00	34,00	31,00
ΠΓ13	471278	4269321	39	7,325	17,3	1210	786,5	0,2	9,66	191	113,34	28,30	1,50	73,39	39,00	103,90	478,24	94,00	55,00	27,00	1,00	7,00	10,00	9,00	<5	<10	<10	59,00	85,00	84,00
ΠΓ14	469274	4268455	11	7,43	16,4	1687	1096,55	0,2	9,58	187	145,77	43,40	1,30	95,74	59,00	404,00	314,76	210,00	60,00	30,00	1,00	8,00	6,00	40,00	<5	<10	<10	108,00	62,00	62,00
ΠΓ3	452989	4294771	27	7,57	18,1	672	436,8	0,1	9,56	188	57,27	21,30	2,10	61,24	29,50	35,40	457,50	18,00	40,00	64,00	28,00	3,00	6,00	7,00	<5	<10	<10	34,00	27,00	21,00
ΠΓ4	453078	4294716	22	7,17	17,9	744	483,6	0,2	9,36	190	101,72	19,70	2,70	49,09	48,00	17,00	527,04	20,00	53,00	59,00	1,00	9,00	7,00	7,00	<5	<10	<10	30,00	11,00	10,00
ΠΓ6	451161	4286828	134	8,05	15,4	555	360,75	0,1	9,87	198	21,63	11,10	0,60	57,83	31,00	5,20	370,88	8,00	31,00	49,00	0,00	9,00	5,00	9,00	<5	<10	<10	12,00	10,00	8,00

Πίνακας 7: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων υπόγειων νερών



Sample	Na <sub>2</sub> O	Mg O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si O <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Ca O	Ti O <sub>2</sub>	V O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn O <sub>2</sub>
SP5	0,0526	11,0546	1,5002	26,2494	0,0122	0,0062	0,4051	20,6100	0,1036	0,0074	0,4335	0,2236
SP2	0,0526	20,0464	0,5372	31,5549	0,0258	0,0004	0,1624	0,7063	0,0334	0,0058	0,2242	0,2432
SP4	0,0553	22,5004	1,9783	37,9728	0,0071	0,0004	0,3823	0,6792	0,1223	0,0063	0,3465	0,2325
SP3	0,0580	8,3717	7,8375	39,0424	0,0910	0,0138	1,5214	4,3165	0,4549	0,0221	0,6063	0,2975
SP1	0,0553	18,9852	0,6825	33,1807	0,0011	0,0001	0,2076	9,4557	0,0395	0,0114	0,7393	0,2777
SP6	0,0472	30,8407	0,0032	38,5932	0,0006	0,0001	0,0019	1,4761	0,0209	0,0099	0,3676	0,1969
G13_1	0,0458	43,1106	0,0043	33,9295	0,0006	0,0004	0,0019	0,3197	0,0008	0,0008	0,2379	0,1263
G13_2	0,0458	43,3925	0,0049	32,0041	0,0005	0,0004	0,0012	0,2008	0,0008	0,0008	0,3148	0,1264
G13_4	0,0499	41,0214	0,0045	34,9350	0,0006	0,0004	0,0018	0,8862	0,0008	0,0037	0,3267	0,1424
G13_5	0,0485	38,9819	0,0043	36,2613	0,0006	0,0004	0,0016	0,5093	0,0008	0,0048	0,3614	0,1423
G13_6	0,0526	36,9756	0,0047	29,6723	0,0006	0,0004	0,0016	0,3635	0,0008	0,0008	0,1988	0,1217

Sample	Fe O	Co O	NiO	Cu O	Zn O	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ge O <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se O <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	Sr O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SP5	9,8506	0,0285	0,3041	0,0028	0,0071	0,0003	0,0001	0,0003	0,0001	0,0009	0,0018	0,0005
SP2	9,1238	0,0286	0,2843	0,0025	0,0050	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0006	0,0011	0,0002
SP4	12,5150	0,0362	0,3700	0,0027	0,0063	0,0006	0,0001	0,0002	0,0001	0,0017	0,0018	0,0011
SP3	13,9584	0,0347	0,3484	0,0064	0,0129	0,0015	0,0001	0,0015	0,0001	0,0055	0,0039	0,0039
SP1	14,3315	0,0451	0,7419	0,0023	0,0101	0,0005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0061	0,0003
SP6	10,0179	0,0266	0,4052	0,0023	0,0066	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0000	0,0005	0,0015
G13_1	7,3098	0,0209	0,3041	0,0006	0,0055	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006	0,0008
G13_2	7,0409	0,0198	0,3043	0,0004	0,0053	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006	0,0009
G13_4	7,6340	0,0203	0,2764	0,0015	0,0055	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006	0,0009
G13_5	7,9389	0,0200	0,2803	0,0006	0,0059	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006	0,0009
G13_6	7,2211	0,0198	0,2998	0,0003	0,0040	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0006	0,0008

Πίνακας 8 α : Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων από το XRF των οξειδίων πετρωμάτων και εδαφικών δειγμάτων

Sample	Zr O <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O	Cd O	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn O <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Te O <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O	Ba O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SP5	0,8372	0,0008	0,0030	0,0003	0,0004	0,0003	0,0007	0,0006	0,0009	0,0019	0,0073	0,0049
SP2	0,6628	0,0006	0,0023	0,0002	0,0003	0,0002	0,0006	0,0015	0,0009	0,0031	0,0030	0,0056
SP4	0,7512	0,0007	0,0026	0,0007	0,0004	0,0002	0,0006	0,0005	0,0009	0,0019	0,0092	0,0048
SP3	0,8184	0,0010	0,0033	0,0004	0,0005	0,0002	0,0006	0,0006	0,0009	0,0019	0,0136	0,0049
SP1	0,8306	0,0008	0,0029	0,0003	0,0004	0,0024	0,0006	0,0005	0,0009	0,0019	0,0030	0,0049
SP6	0,6975	0,0007	0,0027	0,0003	0,0003	0,0004	0,0006	0,0005	0,0009	0,0018	0,0029	0,0043
G13_1	0,5973	0,0006	0,0024	0,0005	0,0004	0,0003	0,0006	0,0008	0,0009	0,0028	0,0092	0,0099
G13_2	0,6168	0,0006	0,0021	0,0005	0,0004	0,0002	0,0007	0,0006	0,0009	0,0019	0,0035	0,0118
G13_4	0,7007	0,0006	0,0026	0,0003	0,0004	0,0002	0,0006	0,0005	0,0009	0,0019	0,0030	0,0049
G13_5	0,6938	0,0006	0,0026	0,0003	0,0004	0,0002	0,0006	0,0005	0,0009	0,0018	0,0040	0,0054
G13_6	0,6997	0,0006	0,0026	0,0006	0,0004	0,0002	0,0006	0,0005	0,0009	0,0019	0,0031	0,0050

Sample	Ce O <sub>2</sub>	Hf O <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W O <sub>3</sub>	Hg O	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Th O <sub>2</sub>	U O <sub>2</sub>
SP5	0,0074	0,0011	0,0027	0,0019	0,0005	0,0001	0,0010	0,0001	0,0001	0,0002
SP2	0,0103	0,0006	0,0022	0,0013	0,0001	0,0001	0,0008	0,0001	0,0001	0,0002
SP4	0,0071	0,0013	0,0027	0,0019	0,0001	0,0001	0,0007	0,0001	0,0005	0,0002
SP3	0,0176	0,0010	0,0031	0,0019	0,0002	0,0001	0,0018	0,0001	0,0009	0,0003
SP1	0,0111	0,0009	0,0039	0,0028	0,0003	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0002
SP6	0,0071	0,0007	0,0027	0,0019	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001
G13_1	0,0167	0,0007	0,0021	0,0015	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001
G13_2	0,0075	0,0004	0,0021	0,0015	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001
G13_4	0,0074	0,0009	0,0021	0,0015	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001
G13_5	0,0071	0,0012	0,0021	0,0015	0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001
G13_6	0,0075	0,0008	0,0021	0,0015	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001	0,0000	0,0001

Πίνακας 8 b : Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων από το XRF των οξειδίων πετρωμάτων και εδαφικών δειγμάτων