



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Έλεγχος ιζηματοποίησης σε νερά σε περιοχή της Ιεράπετρας

ΕΥΑ ΒΑΤΟΥΓΙΟΥ

Εξεταστική επιτροπή:

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (Επιβλέπων)

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Στειακάκης Εμμανουήλ

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
1. Εισαγωγή.....	5
1.1 Σκοπός της εργασίας.....	5
1.2 Δομή της εργασίας.....	5
2. Θεωρητικό μέρος.....	7
2.1 Επικαθίσεις.....	7
2.1.1 Είδη επικαθίσεων.....	7
2.1.2 Μηχανισμός δημιουργίας επικαθίσεων κρυστάλλωσης.....	8
2.1.3 Επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).....	8
2.1.4 Αντιμετώπιση σχηματισμού επικαθίσεων.....	10
2.2. Ποιότητα νερού.....	12
2.2.1 Παράμετροι ποιότητας νερού.....	12
2.2.2 Κατιόντα.....	16
2.2.3 Ανιόντα.....	17
2.2.4 Υδροχημικοί τύποι νερού.....	19
2.2.5 Ποιότητα αρδευτικού νερού.....	21
2.2.6 Νομοθεσία Υπόγειου Νερού.....	26
2.3 Μέθοδοι αξιολόγησης ποιότητας νερού.....	26
2.3.1 Διαγράμματα.....	26
2.3.2 Ιοντικοί λόγοι.....	28
2.3.3 Δείκτες κορεσμού.....	29
2.3.4 Δείκτες απόθεσης.....	30
2.4 Χαρακτηριστικά Θρυπτής.....	32
2.4.1 Διοικητική διαίρεση.....	32
2.4.2 Γεωγραφικά στοιχεία-Μορφολογία.....	33
2.4.3 Γενικά στοιχεία.....	34
2.4.4 Γεωλογία.....	35
2.4.5 Υδρογεωλογία.....	36
2.4.6 Τεκτονική.....	38

2.4.7 Κλιματικά χαρακτηριστικά	39
3. Πειραματικό μέρος	40
3.1 Δειγματοληψία υπόγειου νερού	40
3.2 Αναλυτικές μέθοδοι.....	41
3.3 Πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας	45
4. Αποτελέσματα.....	47
4.1 Εισαγωγή.....	47
4.2 Αποτελέσματα XRD.....	47
4.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	48
4.4 Σύνολο Διαλυμένων Στερεών (TDS)	50
4.5 Διάγραμμα συγκέντρωσης ιόντων Schoeller	51
4.6 Τριγραμμικά διαγράμματα	52
4.7 Συσχετίσεις.....	54
4.8 Ιοντικοί λόγοι.....	57
4.9 Δείκτες	61
4.10 Σκληρότητα.....	62
4.11 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με βάση τη νομοθεσία	62
4.12 Αξιολόγηση ποιότητας νερού για άρδευση	63
4.13 Πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας.....	65
5. Συμπεράσματα.....	69
5.1 Συμπεράσματα για τις πηγές	69
5.2 Συμπεράσματα από το πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας	70
5.3 Προτάσεις.....	71
6. Παραρτήματα.....	73
7. Βιβλιογραφικές αναφορές	76

Περίληψη

Το νερό άρδευσης για την περιοχή της Ιεράπετρας είναι ζωτικής σημασίας, ιδιαίτερα τους θερινούς μήνες, κατά τους οποίους οι ανάγκες σε νερό αυξάνονται κατακόρυφα. Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις της Ιεράπετρας αρδεύονται από τις πηγές της ευρύτερης περιοχής, στις οποίες συγκαταλέγονται και οι πηγές της Θρυπτής. Το υδροδυναμικό της Θρυπτής είναι σημαντικό και μπορεί να προσφέρει περισσότερα στις υψηλές απαιτήσεις για άρδευση. Εμπόδιο αποτελούν οι επικαθίσεις που δημιουργούνται στο αρδευτικό δίκτυο και έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της παροχής του νερού. Στην παρούσα εργασία, για τη μελέτη και την εκτίμηση της ποιότητας των υπόγειων νερών της Θρυπτής, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες τον Ιούνιο του 2015 και τον Μάρτιο του 2016. Αφού καταγράφηκε η θερμοκρασία, το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων, αναλύθηκαν οι κύριες παράμετροι που σχετίζονται με την ποιότητα του υπόγειου νερού: σκληρότητα, αλκαλικότητα, κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), ανιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) και ιχνοστοιχεία (Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , B^{3+} , Co, Cu). Η μελέτη των αποτελεσμάτων των αναλύσεων έδειξε ότι τα νερά παρουσιάζουν δύο κύριους υδροχημικούς τύπους: $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ και $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$. Στον δεύτερο υδροχημικό τύπο ανήκουν οι πηγές που εμφάνισαν τη μεγαλύτερη σκληρότητα ($\sim 1000\text{mg/l CaCO}_3$) και την υψηλότερη συγκέντρωση σε ασβέστιο ($\sim 300\text{ppm}$) και θειικά ιόντα ($\sim 800\text{ppm}$). Όπως αποδείχτηκε μέσα από ερμηνευτικούς δείκτες και ιοντικούς λόγους, τα συγκεκριμένα νερά έρχονται σε επαφή με ορυκτά πλούσια σε γύψο. Στο πλαίσιο αυτού του ζητήματος πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα για την απομάκρυνση της υψηλής σκληρότητας με χημική ιζηματοποίηση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της προσθήκης υδροξειδίου του ασβεστίου και ανθρακικού νατρίου. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά, σημειώνοντας μείωση της ολικής σκληρότητας της τάξεως του 73-83%. Στην παρούσα εργασία προτείνονται ως λύσεις οι μέθοδοι της χημικής ιζηματοποίησης ή της χρήσης αναστολέων ανάπτυξης κρυστάλλων, καθεμία από τις οποίες απαιτεί περαιτέρω έρευνα, ενώ γίνεται μια προσπάθεια να υπογραμμιστούν οι παράγοντες οι οποίοι χρειάζονται διερεύνηση.

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπός της εργασίας

Οι υδατικοί πόροι του δήμου της Ιεράπετρας, όπως και σε άλλες παραθαλάσσιες περιοχές της Κρήτης, υφίστανται μεγάλες πιέσεις, ειδικά κατά τη θερινή περίοδο, λόγω της υψηλής ανάγκης σε νερό άρδευσης. Ο πρωτογενής τομέας και πιο συγκεκριμένα η καλλιέργεια κηπευτικών σε θερμοκήπια, καθώς και η παραδοσιακή καλλιέργεια διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην οικονομία της Ιεράπετρας. Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι το 67% των καλλιεργούμενων εκτάσεων (55.200 στρ.) αρδεύεται, αντιλαμβάνεται κανείς τη σημασία του νερού για την περιοχή της Ιεράπετρας. Το νερό εξασφαλίζεται κυρίως από το φράγμα των Μπραμιανών και τα όμβρια ύδατα των χειμάρρων Μύρτους, Καλαμαύκας και Κόρακα. Παράλληλα, η συνεισφορά σε νερό από τις πηγές της ευρύτερης περιοχής είναι άξια αναφοράς. Οι ανάγκες σε νερό άρδευσης εξυπηρετούνται, μεταξύ άλλων, από τις πηγές του όρους της Θρυπτής. Ωστόσο, στο δίκτυο του υδρομαστευτικού έργου της Θρυπτής, παρατηρούνται επικαθίσεις οι οποίες οδηγούν σε μια αναπόφευκτη ελάττωση του νερού που καταλήγει στον κάμπο της Ιεράπετρας. Το ξηρό κλίμα της περιοχής, σε συνδυασμό με τις επικαθίσεις που εμφανίζει το αρδευτικό δίκτυο, καθιστούν απαραίτητη την αντιμετώπιση του προβλήματος. Στην παρούσα εργασία μελετάται η υδροχημεία των πηγών της Θρυπτής και γίνεται μια προσπάθεια να διερευνηθεί ο μηχανισμός δημιουργίας των επικαθίσεων, με σκοπό να προταθεί μια λειτουργική λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

1.2 Δομή της εργασίας

Στο δεύτερο κεφάλαιο συνοψίζεται το θεωρητικό μέρος της εργασίας. Αναπτύσσεται το πρόβλημα των επικαθίσεων. Αναφέρονται τα είδη των επικαθίσεων, ο μηχανισμός δημιουργίας τους, ενώ παράλληλα δίνεται έμφαση στη δημιουργία επικαθίσεων ανθρακικού ασβεστίου και στις μεθόδους αντιμετώπισής του. Σε δεύτερο σκέλος περιγράφονται οι παράμετροι που σχετίζονται με την ποιότητα του υπόγειου νερού. Ακόμη, για μια πιο ολοκληρωμένη αξιολόγηση της ποιότητας των πηγών της Θρυπτής, γίνεται αναφορά σε δείκτες που εξετάζουν την καταλληλότητα του νερού για άρδευση, καθώς και τη νομοθεσία που πλαισιώνει τα ποιοτικά όρια του υπόγειου νερού. Παράλληλα, στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κατά τη γραφική και στατιστική ερμηνεία των αποτελεσμάτων μιας χημικής ανάλυσης, όπως είναι τα τριγραμμικά διαγράμματα, οι ιοντικοί λόγοι, οι δείκτες κορεσμού και οι δείκτες απόθεσης. Τέλος, παρατίθενται στοιχεία για τις γεωλογικές, υδρογεωλογικές και

κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή της Θρυπτής και επηρεάζουν την ποιότητα των υπόγειων νερών.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε, από τη συλλογή και την ανάλυση των δειγμάτων, έως τη διαδικασία που εφαρμόστηκε κατά το πείραμα της απομάκρυνσης της σκληρότητας με τη μέθοδο της χημικής ιζηματοποίησης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, καθώς και η επεξεργασία αυτών μέσα από την εφαρμογή υδροχημικών διαγραμμάτων, στατιστικής και άλλων μεθόδων που επιτρέπουν την ταξινόμηση και τη σύγκριση των δειγμάτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο ακολουθούν τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία, ενώ γίνονται προτάσεις για την ορθή διαχείριση του προβλήματος των επικαθίσεων.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Επικαθίσεις (Μήτρακας, 2001)

Επικαθίσεις είναι η συσσώρευση ανεπιθύμητων υλικών σε κάθε επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με κάποιο ρευστό. Αποτελούν συχνό φαινόμενο σε συστήματα διανομής νερού και συνδέονται με πολλά προβλήματα, όπως η πτώση της πίεσης, η δαπάνη για την αντικατάσταση των σωληνώσεων, το κόστος τοποθέτησης νέων, καθώς και η απώλεια παραγωγικού χρόνου.

2.1.1 Είδη επικαθίσεων

Σύμφωνα με τον Eirstein (1983) υπάρχουν πέντε είδη επικαθίσεων που ταξινομούνται βάσει του μηχανισμού δημιουργίας τους στις παρακάτω κατηγορίες:

2.1.1.1 Επικαθίσεις κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση παρατηρείται στην επιφάνεια των αγωγών, όταν μειώνεται η διαλυτότητα των αλάτων που βρίσκονται στο νερό. Συνήθως, η διαλυτότητα αυξάνεται αναλογικά με τη θερμοκρασία, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας και ονομάζονται καθαλατώσεις (scaling).

2.1.1.2 Σωματιδιακές επικαθίσεις

Σωματιδιακές ονομάζονται οι επικαθίσεις που οφείλονται σε μικροσκοπικά σωματίδια (<5μm) που βρίσκονται ή δημιουργούνται στο νερό και τελικά εναποτίθενται στις επιφάνειες των αγωγών.

2.1.1.3 Επικαθίσεις χημικής αντίδρασης

Οι επικαθίσεις χαρακτηρίζονται ως χημικής αντίδρασης, όταν παρατηρούνται προϊόντα χημικής αντίδρασης πάνω στην επιφάνεια των αγωγών, χωρίς τη συμμετοχή του υλικού της επιφάνειας. Τέτοιες περιπτώσεις, για παράδειγμα, ενδέχεται να απαντώνται σε βιομηχανίες γαλακτοκομικών.

2.1.1.4 Επικαθίσεις διάβρωσης

Αυτό το είδος επικαθίσεων εμφανίζεται στην περίπτωση όπου οι χημικές αντιδράσεις επιδρούν στην επιφάνεια του υλικού, οδηγώντας στη διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών.

2.1.1.5 Βιολογικές επικαθίσεις

Οι βιολογικές επικαθίσεις οφείλονται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, όπως άλγες, βακτήρια κ.α σε επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή με το νερό. Ορισμένοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία βιολογικών επικαθίσεων είναι το οξυγόνο, το φως, το pH, η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων και η θερμοκρασία.

2.1.2 Μηχανισμός δημιουργίας επικαθίσεων κρυστάλλωσης

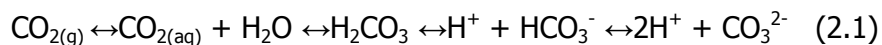
Οι επικαθίσεις κρυστάλλωσης είναι η συνηθέστερη περίπτωση επικαθίσεων σε εφαρμογές όπου διακινούνται φυσικά νερά. Η ωθούσα δύναμη για την κρυστάλλωση ουσιών πάνω στην επιφάνεια αγωγών, εκφράζεται με το βαθμό υπερκορεσμού S (supersaturation ratio). Στην περίπτωση αλάτων με κανονική διαλυτότητα (π.χ KNO_3), ο υπερκορεσμός μπορεί να επέλθει σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε άλατα με αντίστροφη κανονικότητα (π.χ CaCO_3), οι υψηλές θερμοκρασίες κρίνουν τη δημιουργία επικαθίσεων. Ακόμη, ενδέχεται να παρουσιαστούν επικαθίσεις, όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου άλατος ξεπεράσει τα όρια διαλυτότητας, λόγω μερικής εξάτμισης του νερού.

Οι επικαθίσεις κρυστάλλωσης αναπτύσσονται σε δύο φάσεις. Η πρώτη είναι εκείνη της πυρηνογένεσης (nucleation), δηλαδή της δημιουργίας νέων κέντρων όπου αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι και η δεύτερη εκείνη της ανάπτυξης των κρυστάλλων (crystal growth). Η τάση ενός υπέρκορου διαλύματος να οδηγηθεί σε ισορροπία, είναι εκείνη που προσφέρει την απαιτούμενη ενέργεια, για τη δημιουργία μιας πρόσφορης για επικαθίσεις επιφάνειας στις σωληνώσεις (πυρηνογένεση). Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων στη νέα επιφάνεια εξαρτάται από τη θερμοκρασία, από τις συνθήκες ροής του ρευστού, καθώς επίσης και από τη συγκέντρωση του διαλύματος στη διεπιφάνεια κρυστάλλου/νερού πάνω στην επιφάνεια του αγωγού.

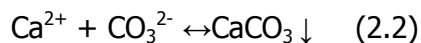
2.1.3 Επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3)

Μια από τις πιο συνηθισμένες επικαθίσεις κρυστάλλωσης που παρατηρούνται σε σωληνώσεις είναι αυτή του ανθρακικού ασβεστίου, εξαιτίας του χαμηλού γινομένου διαλυτότητας για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και της αυξημένης παρουσίας του στα φυσικά νερά. Το ανθρακικό ασβέστιο παρουσιάζει συνολικά τρεις διαφορετικές άνυδρες μορφές: τον ασβεστίτη ή αλλιώς καλσίτη, τον αραγωνίτη και τον βατερίτη, σε σειρά φθίνουσας θερμοδυναμικής σταθερότητας και αύξουσας διαλυτότητας (Wang, et al., 2013). Η εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του pH, της θερμοκρασίας, της ιοντικής ισχύος και της συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου και οξυανθρακικών (Chilingar et al., 2008).

Ένας πρώτος τρόπος εμφάνισης του ανθρακικού ασβεστίου, σχετίζεται με την απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα κατά τη θέρμανση του νερού. Προκειμένου να επέλθει ισορροπία στο σύστημα των ανθρακικών, διασπάται μικρό μέρος του ανθρακικού οξέος (H_2CO_3) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH και συνακόλουθα τη διάσπαση των οξυανθρακικών. Η όλη διαδικασία φαίνεται συνολικά από την αντίδραση:



Η διαδικασία αυτή δίνει ανθρακικά ιόντα, τα οποία αντιδρούν με τα ιόντα ασβεστίου προς ανθρακικό ασβέστιο:



Εικόνα 2.1 Δείγμα από τις επικαθίσεις στο αρδευτικό δίκτυο της Θρυπτής

Μια δεύτερη διαδικασία σχηματισμού του ανθρακικού ασβεστίου συντελείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και οφείλεται στην αύξηση του λόγου $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ με τη μείωση της θερμοκρασίας. Περιγράφεται από την αντίδραση:



Η συγκεκριμένη αντίδραση δίνει πολύ περισσότερο CO_3^{2-} συγκριτικά με την προηγούμενη διαδικασία και επομένως παράγεται περισσότερο CaCO_3 . Παράλληλα, συμβαίνει μερική υδρόλυση του CO_3^{2-} , σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η τιμή του pH.



2.1.4 Αντιμετώπιση σχηματισμού επικαθίσεων

Η εφαρμογή συγκεκριμένων βημάτων είναι απαραίτητη, προκειμένου να επιλεγεί η βέλτιστη λύση για τη διαχείριση και αντιμετώπιση των επικαθίσεων. Πρώτο και κύριο στάδιο είναι ο χαρακτηρισμός των επικαθίσεων και η εύρεση του μηχανισμού δημιουργίας τους. Για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει να γίνει στοιχειακή ανάλυση του νερού και των επικαθίσεων. Μάλιστα ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος συμπεριλαμβάνει την καταγραφή του ρυθμού σχηματισμού, την αναγνώριση των κρυσταλλικών φάσεων και τον προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων των επικαθίσεων. Συν τοις άλλοις, θα πρέπει να αναγνωριστούν οι φυσικοχημικοί παράγοντες που συντελούν στο σχηματισμό των επικαθίσεων, όπως είναι για παράδειγμα η θερμοκρασία του νερού, η σύσταση του νερού κ.α.

Αφού ολοκληρωθεί αυτό το στάδιο, καλείται κανείς να επιλέξει την κατάλληλη μέθοδο για τον έλεγχο της βασικής διεργασίας που επηρεάζει το σχηματισμό των επικαθίσεων. Ανάλογα, λοιπόν, με το είδος των επικαθίσεων και το επιθυμητό στάδιο παρέμβασης, επιλέγεται η ιδανική μέθοδος. Η επιλογή αυτή αξιολογείται όχι μόνο από την αποτελεσματικότητά της, αλλά και από τον παράγοντα του κόστους και κυρίως από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην περίπτωση χρήσης χημικών σκευασμάτων.

2.1.4.1 Αντιμετώπιση ανθρακικών επικαθίσεων

2.1.4.1.1 Αναστολείς ανάπτυξης κρυστάλλων (Crystal growth inhibitors)

Οι αναστολείς ανάπτυξης κρυστάλλων είναι μεγάλα οργανικά μόρια, τα οποία προσροφώνται στις ενεργές θέσεις των κρυστάλλων και με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη των επικαθίσεων κατά την προσθήκη τους στο νερό. Η πολύ μικρή συγκέντρωση αναστολέα που απαιτείται για να επιτευχθεί ο επιθυμητός έλεγχος, καθιστά τη μέθοδο αυτή ως την πλέον οικονομική και αποτελεσματική. Η αποτελεσματικότητα ενός αναστολέα κρίνεται αρχικά από τη δοκιμή του σε εργαστηριακές συνθήκες και κυρίως από την απόδοσή του σε πραγματικές συνθήκες. Αποτελεσματικός θεωρείται εκείνος ο αναστολέας ο οποίος αποτρέπει την πυρηνογένεση, την ανάπτυξη κρυστάλλων και την ενσωμάτωση νέων ιόντων στους ήδη υπάρχοντες κρυστάλλους. Παράλληλα, για τη βέλτιστη ανταπόκριση του αναστολέα, θα πρέπει να υπολογιστεί η ακριβής δόση του, προκειμένου να αποφευχθούν ορισμένα προβλήματα. Πιο συγκεκριμένα, ανεπαρκής συγκέντρωση αναστολέα, έχει ως αποτέλεσμα τον ελλιπή έλεγχο των επικαθίσεων, ενώ μεγαλύτερη δόση αναστολέα μπορεί να είναι η αιτία δημιουργίας ψευδοεπικαθίσεων (π.χ. φωσφορικού ασβεστίου λόγω φωσφορικού αναστολέα). Από τη στιγμή

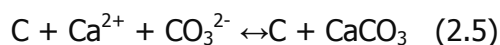
που τελικά επιλεχθεί ο ιδανικός αναστολέας, γίνεται συνεχής προσθήκη του στο σύστημα και επομένως η διάταξη εισαγωγής του θα πρέπει να είναι διπλή, για να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του δικτύου.

2.1.4.1.2 Διασπαρτικά (Dispersants)

Τα διασπαρτικά είναι ιονιζόμενες ή μη ενώσεις οι οποίες ροφώνται στην επιφάνεια των διασπαρμένων στο νερό σωματιδίων και σταθεροποιούν το σύστημα λεπτής διασποράς τους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Μήτρακας, 2001), υπάρχουν δύο αντίθετες δυνάμεις που ενεργούν κατά τη διασπορά των σωματιδίων στο νερό: η δύναμη της ηλεκτροστατικής άπωσης και η δύναμη της διάχυσης. Η ηλεκτροστατική άπωση αφορά στην τάση ιόντων αντίθετου φορτίου να συσσωρεύονται στην επιφάνεια των σωματιδίων που διασπείρονται στο νερό, προκειμένου να επέλθει ηλεκτρική ουδετερότητα. Αντίθετα, η δύναμη της διάχυσης σχετίζεται με τη τάση των ιόντων να διαχέονται προς τη διεύθυνση που μειώνεται η συγκέντρωσή τους (Νόμος του Fick). Η ανταγωνιστική δράση των δύο αυτών δυνάμεων, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διαχεόμενου σύννεφου ιόντων, τη λεγόμενη ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Σε αυτή τη διπλοστοιβάδα επενεργούν τα διασπαρτικά και πιο συγκεκριμένα, οι ιονιζόμενες ενώσεις, οι οποίες αυξάνουν το φορτίο της και επακόλουθα τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης των σωματιδίων. Για σωματίδια νερού με αρνητικό φορτίο, προστίθενται ανιονικά πολυμερή, π.χ πολυακρυλικά και πολυσουλφονικά. Αντίστοιχα, οι μη ιονιζόμενες ενώσεις εμποδίζουν την προσέγγιση των σωματιδίων, ακινητοποιώντας ένα στρώμα νερού γύρω από αυτά. Παραδείγματα αποτελούν το άμυλο, η λιγνίνη, η κελουλόζη και τα παράγωγα πολυβινυλικών αλκοολών.

2.1.4.1.3 Συμπλοκοποιητικά (Sequestration - Calcium complex ions)

Συμπλοκοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία δεσμεύει τα ιόντα ασβεστίου για να δημιουργήσει ευδιάλυτα σύμπλοκα, με σκοπό την ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού επικαθίσεων ανθρακικού ασβεστίου. Η ισορροπία ανάμεσα στη διαλυτή και την αδιάλυτη μορφή του ασβεστίου αποδίδεται μέσα από τις παρακάτω αντιδράσεις:

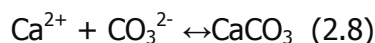
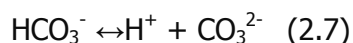


όπου C είναι ο συμπλοκοποιητής και CaC το ευδιάλυτο σύμπλοκο. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του συμπλοκοποιητή δεν επαρκεί, το ασβέστιο θα διαλυτοποιηθεί ως ανθρακικό

ασβέστιο (2.5). Αντίθετα, ένας στοιχειομετρικός υπολογισμός της απαιτούμενης συγκέντρωσης του συμπλοκοποιητή, θα σχηματίσει ευδιάλυτα σύμπλοκα, αποτρέποντας τη δημιουργία CaCO_3 . Η επιλογή του κατάλληλου συμπλοκοποιητή καθορίζεται από μια πληθώρα παραγόντων, όπως για παράδειγμα η τοξικότητα, το κόστος, η διαβρωτικότητα, η θερμική σταθερότητα του συμπλοκοποιητή κ.α.

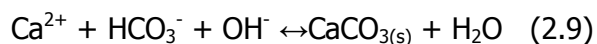
2.1.4.1.4 Μείωση της διαθεσιμότητας των ανθρακικών

Η μείωση της διαθεσιμότητας των ανθρακικών μπορεί να επιτευχθεί με τον έλεγχο της μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά ιόντα. Σκοπός, δηλαδή, είναι να αποτραπεί η αντίδραση (2.7) και ως εκ τούτου και η αντίδραση (2.8).



Ένας τρόπος να ελεγχθεί αυτή η μετατροπή επιτυγχάνεται με την εισαγωγή οξέος ή διοξειδίου του άνθρακα, ούτως ώστε να μειωθεί το pH και επακόλουθα να μετατοπιστεί η ισορροπία $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ προς τα αριστερά (2.7).

Ένας δεύτερος τρόπος αφορά στην απομάκρυνση των οξυανθρακικών ιόντων με καταβύθιση, που επιφέρει και την καταβύθιση των ιόντων ασβεστίου. Η αντίδραση είναι η εξής:



Η παραπάνω εξίσωση δίνει πληροφορίες για την ποσότητα του αντιδραστηρίου που απαιτείται για την καταβύθιση του Ca^{2+} και των HCO_3^- . Η στοιχειομετρία της εξίσωσης αξιοποιείται λαμβάνοντας υπόψιν τη χημική σύσταση του νερού και το είδος του αντιδραστηρίου π.χ υδροξείδιο του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3).

2.2. Ποιότητα νερού

2.2.1 Παράμετροι ποιότητας νερού

Για να περιγραφεί η ποιότητα του υπόγειου νερού έχουν επινοηθεί μια πληθώρα παραμέτρων, που εξετάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το είδος και τη συγκέντρωση των αλάτων που περιέχονται στο νερό, είναι το γήινο

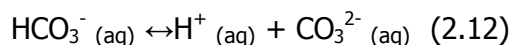
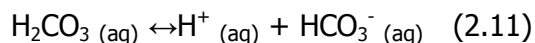
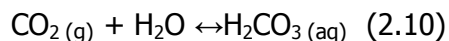
υπόβαθρο, η κίνηση του νερού, το pH και η θερμοκρασία. Παρακάτω περιγράφονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις υδροχημικές αναλύσεις.

2.2.1.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι η παράμετρος που υπεισέρχεται σε όλες τις φυσικοχημικές και τις βιοχημικές αντιδράσεις (Νταρακάς, 2014). Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζεται από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφορέα (Βουδούρης, 2009). Οι θερμοκρασίες του υπόγειου νερού τείνουν να παραμείνουν σταθερές, εκτός από τα επιφανειακά νερά που παρουσιάζουν διακυμάνσεις.

2.2.1.2 Ενεργός οξύτητα, pH

Ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου που περιέχονται στο νερό και εκφράζεται με το pH, δηλαδή με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ (Βουδούρης, 2009). Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τη θερμοκρασία, την αλατότητα, τις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου και την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών. Τα φυσικά νερά έχουν τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 9 (Νταρακάς, 2014). Το pH του υπόγειου νερού διαμορφώνεται κυρίως από το ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



2.2.1.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού αναφέρεται στην ικανότητά του να μεταφέρει ηλεκτρικά φορτία. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία, τη συγκέντρωση, την ευκινησία και το σθένος των ιόντων, καθώς και από τη θερμοκρασία του νερού. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή θερμοκρασία και αυξημένη διαλυτότητα αλάτων οδηγούν σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Οι τιμές της αγωγιμότητας είναι ενδεικτικές για την ποιότητα των φυσικών νερών. Πιο συγκεκριμένα, μια απότομη αύξηση στην τιμή της αγωγιμότητας του νερού ενός φυσικού αποδέκτη μπορεί να αποτελέσει ένδειξη ρύπανσης. Απόβλητα και ρύποι που εισέρχονται στους υδάτινους αποδέκτες τροποποιούν την αγωγιμότητα, ειδικότερα αν οι ρύποι

περιλαμβάνουν ιόντα όπως ανθρακικά, θειικά, χλωρίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και φωσφόρου. (Νταρακάς, 2014) Συνήθως στα φυσικά γλυκά νερά η αγωγιμότητα κυμαίνεται από 50 - 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.2.1.4 Συνολικά διαλυμένα στερεά (T.D.S)

Γενικά οι στερεές ουσίες του νερού ορίζονται ως το υπόλοιπο που παραμένει μετά από εξάτμιση ενός δείγματος νερού στους 105°C. Η κύρια πηγή προέλευσής τους είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων και οι βιολογικές διεργασίες (Νταρακάς, 2014). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση και το είδος των αλάτων που περιέχονται στο νερό είναι το γήινο υπόβαθρο, το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής και η ταχύτητα ροής (Βουδούρης, 2009). Ο υδρολογικός κύκλος επιδρά στην αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης των διαφόρων χημικών στοιχείων. Το νερό της βροχής περιέχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αλάτων σε αντίθεση με τα υπόγεια και επιφανειακά νερά τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες αλάτων. Η ταξινόμηση της ποιότητας των νερών με βάση το TDS, φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 2.1

Ταξινόμηση ποιότητας νερού με βάση το TDS (Πηγή: Carroll, 1962)

TDS (mg/l)	Ποιότητα Νερού
0-1.000	Φρέσκο νερό
1.000-10.000	Υφάλμυρο νερό
10.000-100.000	Αλμυρό νερό
>100.000	Υπεράλμυρο νερό

2.2.1.5 Σκληρότητα

Η σκληρότητα αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, γιατί καταδεικνύει την τάση του νερού για σχηματισμό ανθρακικών και άλλων επικαθίσεων στις σωληνώσεις. Η σκληρότητα του νερού οφείλεται στα δισθενή κατιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ,...) που περιέχει. Συνήθως, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των άλλων κατιόντων σε φυσικά νερά, εκτός από το ασβέστιο και το μαγνήσιο, είναι πολύ μικρές, οπότε παραλείπονται. Έτσι, η σκληρότητα ενός φυσικού νερού θεωρείται ότι οφείλεται μόνο στο ασβέστιο και το μαγνήσιο (Τσώνης, 2003). Εκφράζεται σε mg/l ισοδύναμου CaCO_3 και το επίπεδο της σκληρότητας χαρακτηρίζει τα νερά με βάση τον παρακάτω διαχωρισμό:

Πίνακας 2.2

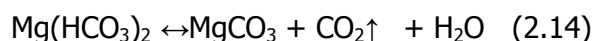
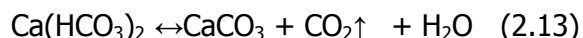
Χαρακτηρισμός νερού βάσει σκληρότητας (Πηγή: Μήτρακας, 2001)

Ολική σκληρότητα (mg/l CaCO ₃)	Χαρακτηρισμός
0-100	Μαλακά
100-200	Μέσης σκληρότητας
200-300	Σκληρά
>300	Πολύ σκληρά

Η ολική σκληρότητα αποτελεί το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας. Η παροδική σκληρότητα αντιστοιχεί σε συνδυασμό κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου με όξινα ανθρακικά ανιόντα (HCO₃⁻), ενώ η μόνιμη σκληρότητα αντιστοιχεί σε συνδυασμούς ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου με άλλα ανιόντα (Τσώνης, 2003).

Πιο συγκεκριμένα:

Η παροδική ή ανθρακική σκληρότητα οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου Ca(HCO₃)₂ και του μαγνησίου Mg(HCO₃)₂. Η σκληρότητα αυτή ονομάζεται παροδική, γιατί κατακρημνίζεται μετά από παρατεταμένη θέρμανση του νερού. Κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας, η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται και έτσι παρατηρείται έκλυσή του (Τσώνης, 2003). Αποτέλεσμα αυτής της έκλυσης είναι η τάση της αντίδρασης να κινηθεί προς τα δεξιά, οπότε αποτίθεται ίζημα ανθρακικού ασβεστίου ή ανθρακικού μαγνησίου ως εξής:

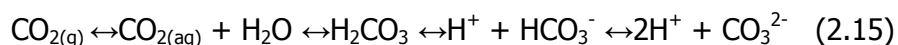


Η μόνιμη ή μη ανθρακική σκληρότητα οφείλεται στα ανθρακικά, θειούχα, χλωριούχα και νιτρικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου (CaCO₃, MgCO₃, CaSO₄, MgSO₄, CaCl₂, MgCl₂, Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂) και δεν κατακρημνίζεται, όταν θερμαίνεται το νερό.

2.2.1.6 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα είναι ένα ποσοτικό μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος να αντιδρά με οξύ χωρίς όμως να προκαλείται μεταβολή του pH πέρα από προκαθορισμένη τιμή. Ένα μικρό μέρος της αλκαλικότητας ενδέχεται να οφείλεται σε συνεισφορά από ρυθμιστικά συστήματα βορικών, φωσφορικών και πυριτικών ιόντων, καθώς και σε διάφορες βάσεις που πιθανόν περιέχονται στο νερό (Τσώνης, 2003). Παρ'όλα αυτά, η αλκαλικότητα του φυσικού νερού οφείλεται κυρίως στο

ρυθμιστικό σύστημα ανθρακικών, το οποίο συντελείται χάρη στην παρουσία του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:



Κάθε αλλαγή στα συστατικά του συστήματος (που βρίσκονται στη σχέση 2.15 δεξιά από το $\text{CO}_{2(g)}$) έχει ως αποτέλεσμα είτε την έκλυση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, είτε τη διαλυτοποίηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Όταν γίνει προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέος στο νερό, εξαιτίας της περίσσειας των υδρογονοϊόντων, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις προς τα αριστερά και έτσι απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα και τελικά διατηρείται το pH σταθερό (Τσώνης, 2003).

Η αλκαλικότητα ενός φυσικού νερού αποτελεί την ισοδύναμη συγκέντρωση βάσης, η οποία εξουδετερώνεται από το οξύ, με το οποίο τιτλοδοτείται το δείγμα μέχρι καθορισμένων τιμών pH. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλκαλικότητα του νερού, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ρυθμιστική του ικανότητα (Τσώνης, 2003). Ο χημικός τύπος της αλκαλικότητας προκύπτει από την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας και ορίζεται ως:

$$[\text{Αλκ.}] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}^+]$$

2.2.2 Κατιόντα

2.2.2.1 Ασβέστιο

Το ασβέστιο (Ca^{2+}) εισέρχεται στο νερό από διάφορα πετρώματα που περιέχουν ενώσεις του ασβεστίου, όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), ο δολομίτης ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το φθοριούχο ασβέστιο (CaF_2), διάφορα αργιλοπυριτικά άλατα του ασβεστίου ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) κ.ά (Τσώνης, 2003). Είναι το δεύτερο σε συγκέντρωση συστατικό (μετά από τα οξυανθρακικά, HCO_3^-) στα φυσικά νερά. Τα φυτά το χρησιμοποιούν ως θρεπτικό συστατικό.

2.2.2.2 Μαγνήσιο

Το μαγνήσιο (Mg^{2+}) εισέρχεται στο νερό κυρίως από τα δολομιτικά πετρώματα ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) αλλά και από διάφορα πυριτικά [$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$] και αργιλοπυριτικά [$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] πετρώματα. Στα νερά άρδευσης η παρουσία μαγνησίου είναι επιθυμητή, τόσο επειδή είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τα φυτά, αλλά και επειδή λειτουργεί και ως εδαφοβελτιωτικό (Τσώνης, 2003).

2.2.2.3 Νάτριο

Η παρουσία του νατρίου (Na^+) στο νερό συνδέεται με την ύπαρξη αστρίων, όπως είναι ο αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), νατριούχων αμφιβόλων, καθώς και με την ύπαρξη αλίτη ή αλλιώς χλωριούχου νατρίου (NaCl) (Βουδούρης, 2009). Άλλη πηγή προέλευσης του νατρίου (Τσώνης, 2003) μπορεί να οφείλεται στο αργιλικό ορυκτό μοντμοριλλονίτης (montmorillonite) $[(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, λόγω της φυσικής εναλλαγής ιόντων, όπως περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης νατρίου στα υπόγεια νερά είναι τα 20 mg/l (Βουδούρης, 2009).

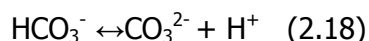
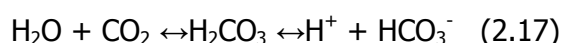
2.2.2.4 Κάλιο

Το κάλιο (K^+) απαντάται στα υπόγεια νερά σε μικρότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με το νάτριο με συγκεντρώσεις συνήθως έως τα 10 mg/l (Τσώνης, 2003). Οφείλει και αυτό την παρουσία του στο νερό στην ύπαρξη αστρίων, όπως είναι ο μικροκλινής ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$) καθώς και στην ύπαρξη άλλων ορυκτών, όπως είναι για παράδειγμα ο συλβίνης (KCl) και ο μαρμαρυγίας $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Γενικότερα, η παρουσία αλκαλίων (νάτριο, κάλιο) σε νησιωτικές περιοχές μπορεί να συνδέεται με το φαινόμενο της αερομεταφοράς σταγονιδίων από τη θάλασσα (Βουδούρης, 2009).

2.2.3 Ανιόντα

2.2.3.1 Όξινα ανθρακικά

Τα οξυανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) είναι το συστατικό που βρίσκεται συνήθως σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο υπόγειο νερό. Προκύπτουν από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας ή της αποσυντιθέμενης οργανικής ύλης.



Οι συγκεντρώσεις δισανθρακικών σε υπόγεια νερά είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις σε επιφανειακά νερά λόγω κυρίως του μεγαλύτερου χρόνου επαφής του υπόγειου νερού με ανθρακικά πετρώματα.

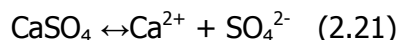
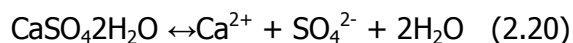
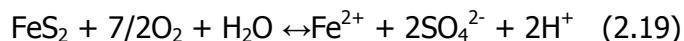
2.2.3.2 Χλωριόντα

Στα υπόγεια νερά τα ιόντα χλωρίου έχουν ως κύρια προέλευση τους εβαπορίτες και τα ιζηματογενή πετρώματα, που περιέχουν αργιλικά ορυκτά θαλάσσιας γένεσης (Βουδούρης, 2009). Τα χλωριόντα εισέρχονται στα φυσικά νερά από διάφορα πετρώματα που περιέχουν άλατα νατρίου (NaCl), καλίου (KCl), ασβεστίου (CaCl₂) και μαγνησίου (MgCl₂). Είναι πολύ ευδιάλυτα και εισδύουν στο έδαφος ή μεταφέρονται σε κλειστές δεξαμενές (Νταρακάς, 2014).

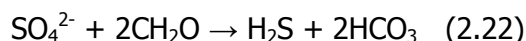
Η αλατότητα του βρόχινου νερού στις νησιωτικές και παράκτιες περιοχές είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τις περιοχές στην ενδοχώρα, γιατί οι υγρές αέριες μάζες πάνω από τη θάλασσα μεταφέρουν και σταγονίδια πλούσια σε άλατα. Η απόθεση αυτών των αλάτων με τη βροχοπτώση επιδρά σημαντικά στη χημική σύσταση των υπόγειων νερών των νησιών (Βουδούρης, 2009).

2.2.3.3 Θειικά

Κύρια πηγή των θειικών ιόντων (SO₄²⁻) στα φυσικά νερά είναι το νερό της βροχής. Επιπλέον, εισέρχονται στο νερό μετά από οξείδωση ορυκτών σουλφιδίων (π.χ. σουλφίδιο του σιδήρου, FeS₂) ή διαλυτοποίηση ιζηματογενών πετρωμάτων που περιέχουν θειικό ασβέστιο (π.χ γύψος CaSO₄ · 2H₂O, ανυδρίτης CaSO₄).



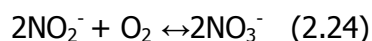
Το θείο και οι ενώσεις του ευθύνονται για τα προβλήματα διαβρώσεων (Βουδούρης, 2009). Παρουσία οργανικής ύλης τα SO₄²⁻ μπορεί να αναχθούν σε υδρόθειο, το οποίο διαβρώνει τους αγωγούς μεταφοράς νερού:



2.2.3.4 Νιτρικά

Το άζωτο απαντάται στη φύση σε διάφορες μορφές, όπως οργανικό άζωτο, αμμωνία, νιτρώδη, νιτρικά και μοριακό άζωτο. Από την αποσύνθεση οργανικού υλικού προκύπτει αμμωνία, η οποία οξειδώνεται βιολογικά από μικροοργανισμούς (nitrosomonas) προς νιτρώδη και στη συνέχεια από άλλους μικροοργανισμούς (nitrobacter) προς νιτρικά (Τσώνης, 2003). Τα νιτρικά στα υδατικά αποθέματα δεν προέρχονται μόνο από αποσύνθεση οργανικού υλικού, αλλά κυρίως από

τις απορροές από καλλιεργούμενες εκτάσεις στις οποίες εφαρμόζεται λίπανση με νιτρικά ή από ζωικά και ανθρώπινα απόβλητα.



Τα φυτά συνθέτουν πρωτεΐνες με χρησιμοποίηση διαφόρων μορφών ανόργανου αζώτου, όπως αμμωνίας, νιτρικών και σε μερικές περιπτώσεις μοριακού αζώτου.

2.2.3.5 Φθοριόντα

Το φθόριο (F) εισέρχεται στο φυσικό νερό από διάφορα φθοριούχα ορυκτά. Προέρχεται από τη μετατροπή του φθοροαπατίτη σε υδροξυαπατίτη:



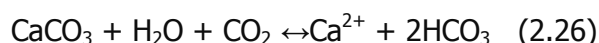
Συνήθως τα επιφανειακά νερά περιέχουν φθόριο σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 mg/l (Τσώνης, 2003). Το φθόριο συναντάται στα νερά ως φθοριούχα άλατα, που προέρχονται από ηφαιστειογενή πετρώματα (Νταρακάς, 2014). Έχει διαβρωτικές ιδιότητες και προκαλεί αποθέσεις σε μεταλλικές επιφάνειες.

2.2.4 Υδροχημικοί τύποι νερού

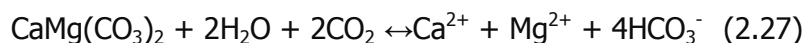
Η ποιότητα του υπόγειου νερού καθορίζεται από τη λιθολογία των σχηματισμών στους οποίους κινείται (Βουδούρης, 2009). Παρακάτω περιγράφονται δύο κύριοι υδροχημικοί τύποι και οι γεωλογικές διεργασίες που διαμορφώνουν τους υδροφορείς αυτών των νερών.

2.2.4.1 Ca-Mg-HCO₃ Υδροχημικός τύπος (Eberts, 2000)

Ο ασβεστούχος-μαγνησιούχος-οξυανθρακικός τύπος νερού (Ca-Mg-HCO₃) προκύπτει συνήθως από τη διάλυση ανθρακικών και δολομιτικών πετρωμάτων. Η αντίδραση του ασβεστίτη και του δολομίτη με το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα περιγράφεται από τις παρακάτω σχέσεις:



(ασβεστίτης)



(δολομίτης)

Εάν συμβαίνει διάλυση του δολομίτη με βάση την προηγούμενη αντίδραση, θα πρέπει η σχέση ανάμεσα σε [Ca+Mg] και [HCO₃] να είναι γραμμική με κλίση 0.5. Από την άλλη, ο Ca-Mg-SO₄

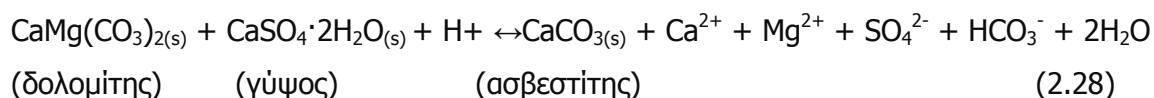
υδροχημικός τύπος δεν υπακούει σε αυτόν τον κανόνα και εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και μαγνησίου σε σχέση με τα όξινα ανθρακικά ($[Ca+Mg]/HCO_3 > 0.5$).

Αντιδράσεις οι οποίες συνεισφέρουν σε ασβέστιο, μαγνήσιο, όξινα ανθρακικά ή καταναλώνουν διοξείδιο του άνθρακα, είναι ικανές να προκαλέσουν υπερκορεσμό σε ασβεστίτη και δολομίτη. Για παράδειγμα, εάν η αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου εξαιτίας της διάλυσης γύψου υπερβεί το βαθμό απομάκρυνσης του ασβεστίου λόγω κατακρήμνισής του, μπορεί να επέλθει υπερκορεσμός σε ασβεστίτη. Πολλά νερά με υδροχημικό τύπο Ca-Mg-SO₄ είναι κορεσμένα σε ασβεστίτη, αλλά ακόρεστα σε δολομίτη.

2.2.4.2 Ca-Mg-SO₄ Υδροχημικός τύπος (Eberts, 2000)

Αυτός ο υδροχημικός τύπος χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων στερεών, ασβεστίου, μαγνησίου και θειικών. Η υπέρσχυση των θειικών έναντι των οξυανθρακικών και η μη γραμμική σχέση ανάμεσα σε $[Ca+Mg]$ και $[HCO_3]$, μαρτυρούν την ύπαρξη άλλων διαδικασιών που ελέγχουν την χημεία αυτού του τύπου. Υπάρχουν δύο αντιδράσεις που μπορούν να δημιουργήσουν αυτό τον υδροχημικό τύπο: (1) η ασβεστοποίηση δολομίτη, η οποία εμπεριέχει αντιδράσεις διάλυσης ανθρακικών πετρωμάτων και γύψου και (2) η εξουδετέρωση θειικού οξέος, η οποία περιλαμβάνει τη διάλυση ανθρακικών πετρωμάτων από θειικό οξύ που παράγεται λόγω της οξειδωσης πυριτών.

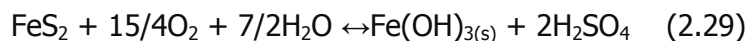
Καθώς το νερό κινείται στον υπόγειο υδροφορέα, προκαλεί τη διάλυση σε ανθρακικό ασβέστιο, δολομίτη και γύψο (ή ανυδρίτη). Όταν το ανθρακικό ασβέστιο ($K_{sp}=3.36 \cdot 10^{-9}$) και ο δολομίτης ($K_{sp}=1.99 \cdot 10^{-17}$) φτάσουν το σημείο κορεσμού, ο γύψος ($K_{sp}=4.93 \cdot 10^{-5}$) εξακολουθεί να διαλύεται στο νερό, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις του ασβεστίου και των θειικών ιόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον υπερκορεσμό του ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο καθώς κατακρημνίζεται, συμβάλλει στη μείωση των οξυανθρακικών. Η ελάττωση της συγκέντρωσης των όξινων ανθρακικών συνεπάγεται την εκ νέου διάλυση του δολομίτη, αφού το νερό παύει να είναι κορεσμένο σε αυτόν. Έτσι, η διάλυση του δολομίτη προσφέρει στη συγκέντρωση του μαγνησίου στο νερό. Η όλη αντίδραση μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



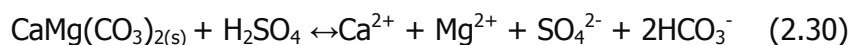
Καθώς προχωράει η αντίδραση, ο ιοντικός λόγος Ca:Mg μειώνεται, φτάνοντας την τιμή 1.0 και παράλληλα αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών ιόντων. Ο λόγος $[Ca+Mg]/[HCO_3]$ είναι 1:1

σε αντίθεση με την αντίδραση (2.27), όπου ο λόγος αυτός είναι 0.5. Η ασβεστοποίηση του δολομίτη δίνει ιοντικό λόγο $[SO_4 + 0.5 \cdot HCO_3] / [Ca + Mg]$ ίσο με 1:1.

Παρόλα αυτά, η ασβεστοποίηση του δολομίτη δεν αποτελεί τη μόνη διαδικασία, ικανή να διαμορφώσει τη σχέση ανάμεσα σε Ca, Mg, SO_4 και HCO_3 . Ένα διαφορετικό μοντέλο προϋποθέτει τη διάλυση δολομίτη από θειικό οξύ (H_2SO_4) που παράγεται από την οξείδωση του πυρίτη (FeS_2):



Το θειικό οξύ αντιδράει με το δολομίτη ως εξής:



Η στοιχειομετρία των ιόντων που παράγονται στην αντίδραση (2.30) είναι ίδια με αυτή της ασβεστοποίησης του δολομίτη (2.28). Επομένως, ο γύψος ή (και) ο πυρίτης μπορούν να αποτελούν πηγή των θειικών ιόντων στον Ca-Mg- SO_4 υδροχημικό τύπο.

2.2.5 Ποιότητα αρδευτικού νερού

Παρόλο που δεν υπάρχει ένα κοινώς αποδεκτό σύστημα αξιολόγησης της ποιότητας του αρδευτικού νερού, έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφοροι τρόποι ταξινόμησης του νερού για κάθε παράμετρο ξεχωριστά. Οι βασικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται ως κριτήριο για την καταλληλότητα του νερού για άρδευση είναι η περιεκτικότητα σε άλατα, η περιεκτικότητα σε νάτριο, η περιεκτικότητα σε ανθρακικά ανιόντα, και σε στοιχεία όπως χλώριο και βόριο, η περιεκτικότητα σε αιωρούμενα υλικά και η περιεκτικότητα σε βιοκτόνα (Τσακίρης, 2004).

2.2.5.1 Αλατότητα

Η συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την καταλληλότητα του νερού να χρησιμοποιηθεί για σκοπούς άρδευσης. Εάν η περιεκτικότητα των αλάτων στο νερό άρδευσης είναι μεγάλη, είναι δυνατόν να μειωθεί έως και να ανασταλεί η παραγωγή (Αλεξανδρής, 2013). Παρακάτω δίνεται μια ταξινόμηση με βάση τη συγκέντρωση σε διαλυμένα στερεά και αφορά τα αρδευτικά νερά.

Πίνακας 2.3

Χαρακτηρισμός νερού άρδευσης βάσει διαλυμένων στερεών (Πηγή: Τσακίρης, 2004)

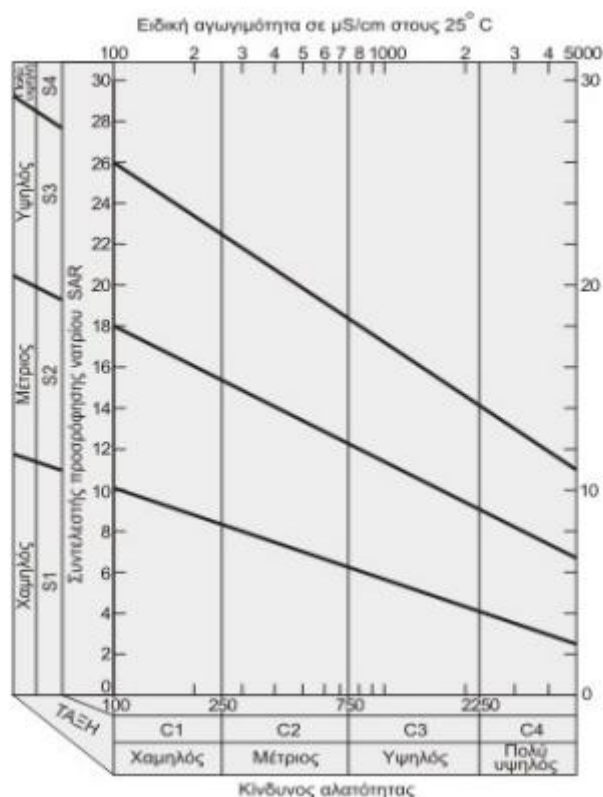
	TDS (ppm) για T=25° C	Κίνδυνος αλατώσεως
Κατηγορία C1	<160	μικρός
Κατηγορία C2	160-480	μέσος
Κατηγορία C3	480-1470	μεγάλος
Κατηγορία C4	>1470	πολύ μεγάλος

2.2.5.2 Συντελεστής προσρόφησης νατρίου ή κίνδυνος νατρίου (SAR)

Η καταλληλότητα ενός νερού να χρησιμοποιηθεί για άρδευση μπορεί να περιγραφεί από τον συντελεστή προσρόφησης νατρίου. Το νάτριο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή του εδάφους. Πιο συγκεκριμένα, χάρη στη μεγάλη προσροφητική του ικανότητα σε αντίθεση με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, μπορεί να δημιουργήσει αποκροκίδωση του εδάφους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του αερισμού και της περατότητας του εδάφους (Βουδούρης, 2009). Ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου εκφράζει την ικανότητα εναλλαγής των ιόντων νατρίου σε σχέση με τα κατιόντα ασβεστίου και μαγνησίου και δίνεται από τον τύπο:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}} \quad (2.31)$$

Η ποιότητα των αρδευτικών νερών μπορεί να ταξινομηθεί σύμφωνα με το διάγραμμα Richards (U.S Salinity Laboratory, 1954), έχοντας ως κριτήριο το συντελεστή SAR και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα Richards ή U.S Salinity Laboratory - Ταξινόμηση ποιότητας αρδευτικών νερών (Πηγή: Βουδούρης, 2009)

Πίνακας 2.4

Ταξινόμηση ποιότητας αρδευτικών νερών βάσει του διαγράμματος Richards (Πηγή: Αλεξανδρής, 2013)

Κατηγορία νερού	Καταλληλότητα για άρδευση
C₁-S₁	Νερό πολύ καλής ποιότητας με χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα. Κατάλληλο
C₁-S₂, C₂-S₁	Νερό καλής ποιότητας. Κατάλληλο για άρδευση με εξαίρεση ευαίσθητα φυτά στα άλατα ή εδάφη με κακή στράγγιση.
C₁-S₃, C₂-S₂, C₃-S₁	Νερό μέσης ποιότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση με περιορισμούς.
C₁-S₄, C₂-S₃, C₃-S₂, C₄-S₁	Νερό μέσης προς κακής ποιότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε ανθεκτικές σε άλατα καλλιέργειες και σε στραγγιζόμενα εδάφη.
C₂-S₄, C₃-S₃, C₄-S₂	Νερό κακής ποιότητας. Δεν συνίσταται η χρήση του. Παρόλα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αυστηρούς περιορισμούς σε καλά στραγγιζόμενα εδάφη και φυτά ανθεκτικά σε άλατα. Κίνδυνος αύξησης της αλατότητας του εδάφους. Συνίσταται περιοδική έκπλυση των αλάτων.
C₃-S₄, C₄-S₃	Νερό κακής ποιότητας. Δεν συνίσταται η χρήση του. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση κάτω από αυστηρούς περιορισμούς.
C₄-S₄	Νερό πολύ κακής ποιότητας. Η εφαρμογή του για άρδευση καθίσταται απαγορευτική.

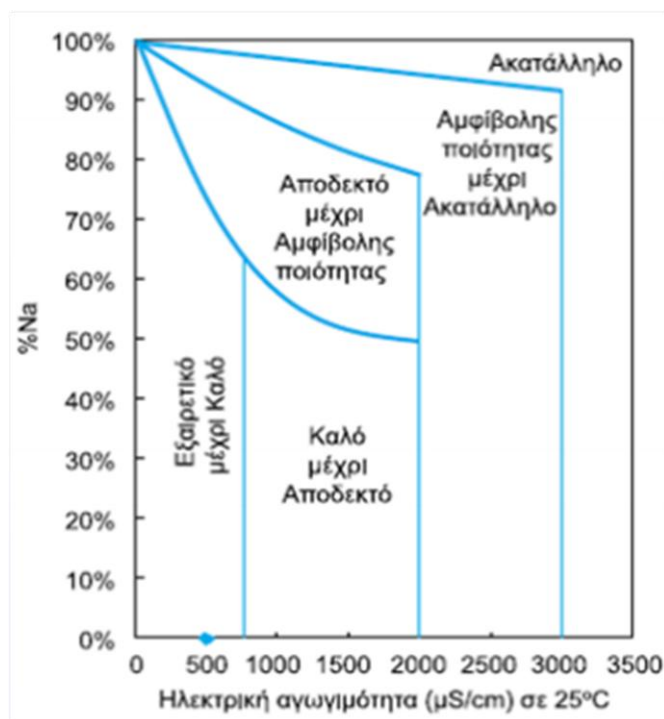
2.2.5.3 Περιεκτικότητα σε νάτριο (Na%)

Όταν το αρδευτικό νερό χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές νατρίου σε σχέση με χαμηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και μαγνησίου, υπάρχει κίνδυνος να καταστραφεί η δομή του εδάφους και να αυξηθεί η τιμή του pH σε βαθμό αλκαλίωσης. Η αύξηση του pH συνεπάγεται μειωμένη διαθεσιμότητα διαφόρων θρεπτικών στοιχείων και από την άλλη η καταστροφή του εδάφους οδηγεί στη μείωση της διηθητικότητας, με αποτέλεσμα η στράγγιση και ο αερισμός του εδάφους να θεωρούνται ανεπαρκείς.

Η περιεκτικότητα σε νάτριο (βαθμός αλκαλίωσης) εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό (Na%) από τη σχέση (Βουδούρης, 2009):

$$\text{Na}(\%) = (\text{Na} + \text{K}) 100 / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}) \quad (2.32)$$

Η ταξινόμηση των αρδευτικών νερών με βάση το βαθμό αλκαλίωσης νατρίου, γίνεται σύμφωνα με το διάγραμμα Wilcox (Σχήμα 2.2):



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα Wilcox - Ταξινόμηση του νερού με βάση το βαθμό αλκαλίωσης Na(%)
(Πηγή: Βουδούρης, 2009)

Η μετατροπή της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στους 25°C (μS/cm), μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση (Rydin & Jeglum, 2013):

$$\text{EC}_{25} = \text{EC} / [1 + a (T-25)] \quad (2.33)$$

όπου $a=0.020^{\circ}\text{C}^{-1}$

2.2.5.4 Σύστημα ταξινόμησης κατά FAO

Στον Πίνακα 2.5 δίνεται το σύστημα ταξινόμησης της ποιότητας του αρδευτικού νερού σύμφωνα με τον οργανισμό FAO (Food & Agriculture Organization). Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) στους 25°C ή τα διαλυμένα στερεά (TDS), ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου (SAR), η συγκέντρωση των ιόντων νατρίου (meq/l), χλωρίου (meq/l), βόριου (mg/l), των νιτρικών (mg/l), των όξινων ανθρακικών (meq/l) και η τιμή του pH.

Πίνακας 2.5

Ταξινόμηση αρδευτικών νερών κατά FAO (Πηγή: www.moa.gov.cy)

Πιθανό πρόβλημα	Μονάδες	Βαθμός περιορισμού στη χρήση		
		Κανένας	Μέτριος	Σοβαρός
Αλατότητα				
EC (25°C)	μS/cm	<700	700-3.000	>3.000
TDS	mg/l	<450	450-2.000	>2.000
Ταχύτητα Διήθησης				
SAR=0-3 και EC=		>700	700-200	<200
SAR=3-6 και EC=		>1.200	1.200-300	<300
SAR=6-12 και EC=		>1.900	1.900-500	<500
SAR=12-20 και EC=		>2.900	2.900-1.300	<1.300
SAR=20-40 και EC=		>5.000	5.000-2.900	<2.900
Ειδική Τοξικότητα Ιόντων				
Νάτριο (Na ⁺)				
Κατάκλυση	SAR	<3	3-9	>9
Τεχνητή βροχή	meq/l	<3	>3	
Χλώριο (Cl ⁻)				
Κατάκλυση	meq/l	<4	4-10	>10
Τεχνητή βροχή	meq/l	<3	>3	
Βόριο (B)	mg/l	<0.7	0.7-3	>3
Άλλες επιπτώσεις				
Άζωτο (NO ₃ -N)	mg/l	<5	5-30	>30
Όξινα ανθρακικά (HCO ₃ ⁻)	meq/l	<1.5	1.5-8.5	>8.5
pH	Επιθυμητές τιμές: 6.5-8.4			

2.2.6 Νομοθεσία Υπόγειου Νερού

Με βάση το ΦΕΚ Β 3322/2011 ορίζονται τα ακόλουθα ποιοτικά πρότυπα για τα υπόγεια νερά (Πίνακας 2.6). Οι παρακάτω ουσίες αποτελούν δείκτη ρύπανσης και είτε απαντούν στη φύση είτε οφείλουν την παρουσία τους σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Πίνακας 2.6

Ποιοτικά όρια για τα υπόγεια νερά

Παράμετρος	Ανώτερη αποδεκτή τιμή
pH	6.50-9.50
Αγωγιμότητα	2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Αρσενικό	10 $\mu\text{g}/\text{l}$
Κάδμιο	5 $\mu\text{g}/\text{l}$
Μόλυβδος	25 $\mu\text{g}/\text{l}$
Υδράργυρος	1.0 $\mu\text{g}/\text{l}$
Νικέλιο	20 $\mu\text{g}/\text{l}$
Ολικό χρώμιο	50 $\mu\text{g}/\text{l}$
Αργίλιο	200 $\mu\text{g}/\text{l}$
Αμμώνιο	0.50 mg/l
Νιτρώδη	0.50 mg/l
Χλωριούχα ιόντα	250 mg/l
Θειικά ιόντα	250 mg/l

2.3 Μέθοδοι αξιολόγησης ποιότητας νερού

Σκοπός μιας υδροχημικής μελέτης είναι η διερεύνηση και ο προσδιορισμός των παραμέτρων και διαδικασιών που ελέγχουν την ποιότητα των υπόγειων νερών. Η γραφική και στατιστική ερμηνεία των αποτελεσμάτων, αποτελούν ένα βασικό εργαλείο των υδροχημικών μελετών. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων, έχουν επινοηθεί διάφορες μέθοδοι που επιτρέπουν μια ευκολότερη ταξινόμηση και σύγκριση των δειγμάτων νερού. Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται πληροφορίες και ταξινομήσεις για τα διαγράμματα, τους ιοντικούς λόγους, τους δείκτες κορεσμού και τους δείκτες απόθεσης για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων.

2.3.1 Διαγράμματα

2.3.1.1 Διάγραμμα συγκέντρωσης ιόντων Schoeller

Το διάγραμμα Schoeller είναι ένα ημιαλγοριθμικό διάγραμμα που δίνει πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων του νερού (SO_4 , HCO_3 , Cl , Mg , Ca , Na/K) σε meq/l. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων αποτυπώνονται με σημεία πάνω σε έξι ισαπέχουσες ευθείες και τα σημεία αυτά ενώνονται με ευθείες γραμμές. Το διάγραμμα δίνει απόλυτες συγκεντρώσεις, αλλά

μπορεί να υποδείξει τη σχέση ανάμεσα σε δύο ιόντα του ίδιου δείγματος. Επίσης, εάν η ευθεία που ενώνει δύο ιόντα ενός δείγματος, είναι παράλληλη στην ευθεία που ενώνει τις συγκεντρώσεις των ιόντων ενός άλλου δείγματος, τότε ο ιοντικός λόγος για τα ιόντα των δειγμάτων αυτών, είναι ίδιος. Τέλος, το διάγραμμα Schoeller δίνει μια πρώτη εικόνα για το σύνολο των διαλυμένων στερεών· όσο υψηλότερα βρίσκονται τα σημεία πάνω στις ευθείες, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή των TDS.

2.3.1.2 Διάγραμμα Piper

Το διάγραμμα Piper αποτελείται από δύο τριγωνικά διαγράμματα· το ένα δίνει στοιχεία για τα κατιόντα και το δεύτερο τρίγωνο για τα ανιόντα. Μαζί συνθέτουν ένα ρόμβο, που δίνει πληροφορίες σχετικά με τον υδροχημικό τύπο των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Ο Piper δημιούργησε τέσσερις κατηγορίες νερών με βάση την απόστασή τους από τις τέσσερις γωνίες του ρόμβου. Επομένως, νερά που βρίσκονται στην άνω γωνία του ρόμβου, είναι πλούσια σε $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ και $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επικρατεί μόνιμη σκληρότητα. Νερά που ανήκουν στην αριστερή γωνία του ρόμβου, είναι πλούσια σε $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ και HCO_3^- και η σκληρότητά τους είναι παροδική. Η κάτω γωνία μαρτυρά την παρουσία νερών πλούσιων σε $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ και $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Τέλος, νερά που βρίσκονται στη δεξιά γωνία του ρόμβου, θεωρούνται αλμυρά ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ και $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$). (Langguth, 1966)

2.3.1.3 Διάγραμμα Durov

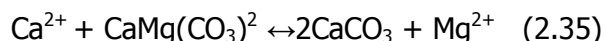
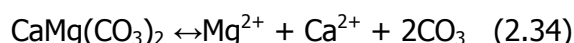
Το διάγραμμα Durov δίνει περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την προέλευση των υπόγειων υδάτων και τις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν μέρος. Το διάγραμμα αποτελεί μια σύνθεση από 2 τριαδικά διαγράμματα, όπου τα κατιόντα ενδιαφέροντος είναι κάθετα στα ανιόντα. Οι πλευρές προβάλλονται σε ένα δυαδικό διάγραμμα το οποίο χωρίζεται σε 9 επιμέρους τετράγωνα, τα οποία αντιστοιχούν σε κατηγορίες νερού, αλλά και σε περιοχές στις οποίες συμβαίνουν στο νερό διάφορες υδροχημικές διαδικασίες (Σούλιος, 2006). Ο ασβεστούχος-οξυανθρακικός τύπος υπόγειου νερού βρίσκεται στο άνω-δεξιά τμήμα του τετραγώνου και ο νατριούχος-χλωριούχος στο κάτω-αριστερά τμήμα του. Ακόμη, το διάγραμμα μπορεί να δώσει πληροφορίες για χημικές διεργασίες, όπως η ιοντοανταλλαγή, η αντίστροφη ιοντοανταλλαγή και η απλή διάλυση. Πιο συγκεκριμένα, η ευθεία που ενώνει νοητά τα ιόντα $\text{Na}+\text{K}$ και Cl , δείχνει ότι συμβαίνει σε αυτό το πεδίο ιοντοανταλλαγή. Η ευθεία που ενώνει τα ιόντα $\text{Na}+\text{K}$ με τα HCO_3+CO_3 , φανερώνει απλή διάλυση ή ανάμιξη και η τελευταία ευθεία, παράλληλη στην πρώτη δείχνει ότι συμβαίνει η διεργασία της αντίστροφης ιοντοανταλλαγής. Τέλος, η ανεπτυγμένη εκδοχή του διαγράμματος

περιλαμβάνει στοιχεία για τα συνολικά διαλυμένα στερεά (mg/l) και το pH, τα οποία βρίσκονται σε συνέχεια του δυαδικού διαγράμματος.

2.3.2 Ιοντικοί λόγοι

2.3.2.1 Ιοντικός λόγος $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$

Ο ιοντικός λόγος Ca/Mg έχει μεγάλη σημασία, γιατί αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την προέλευση των υπόγειων υδάτων, τα οποία μπορεί να προέρχονται από δολομιτικά, ασβεστολιθικά ή μεταμορφωμένα πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα, τιμές του λόγου κοντά στο 1.25, οφείλονται στη διάλυση δολομιτικών πετρωμάτων, ενώ μεγαλύτερες τιμές (~1.6) συνδέονται με την παρουσία ασβεστολιθικών υδροφόρων στρωμάτων (Mayo & Loucks 1995 και Βουδούρης, 2009). Εάν η τιμή του λόγου Mg/Ca είναι μεγαλύτερη από 2, ο υδροφορέας έρχεται σε επαφή με πυριτικά πετρώματα (Katz, et al., 1997). Παρόλα αυτά, ο λόγος Ca/Mg δεν θα πρέπει να ερμηνεύεται μεμονωμένα, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Η ασβεστοποίηση δολομιτών (μεταμόρφωση) συμβαίνει με βάση τις εξής αντιδράσεις:



Ακόμη, ασβεστοποίηση των δολομιτικών στρωμάτων μπορεί να επέλθει λόγω της διαλυτοποίησης του θειικού ασβεστίου από μετεωρικά υπόγεια νερά, δημιουργώντας χαμηλό ιοντικό λόγο Mg/Ca. (Jerry, 1999)

2.3.2.2 Ιοντικός λόγος $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

Ο λόγος Cl/SO₄ διαμορφώνεται με βάση τη συσχέτιση των χλωριόντων και των θειικών ιόντων και διαχωρίζει τα υπόγεια νερά στις εξής κατηγορίες:

Cl/SO₄=1-5 χλωροθειούχα

Cl/SO₄>0.2 θειούχα-χλωριούχα

Cl/SO₄<0.2 θειούχα

2.3.2.3 Ιοντικός λόγος $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$

Ο λόγος (Ca+Mg)/HCO₃ χρησιμοποιείται για να εξηγήσει την προέλευση των ιόντων Ca²⁺ και Mg²⁺ στα υπόγεια νερά. Ο λόγος είναι περίπου 1:1, αν τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου είναι ισοδύναμα με τα όξινα ανθρακικά ιόντα, που σημαίνει ότι τα νερά έρχονται σε επαφή με

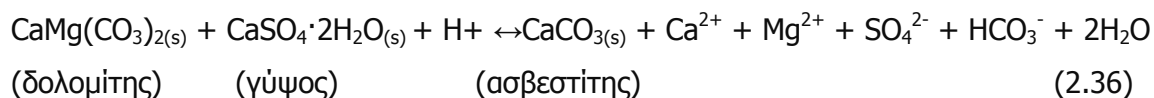
ανθρακικά πετρώματα. Αυξημένη τιμή του λόγου υποδηλώνει ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Ca^{2+} και Mg^{2+} , εξισορροπούνται από την ύπαρξη χλωριόντων και θειικών ιόντων. Χαμηλή τιμή του λόγου συνδέεται με τη διαλυτοποίηση πυριτικών πετρωμάτων. (Kura, 2013)

2.3.2.4 Ιοντικός λόγος ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/($\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$)

Ο λόγος $(\text{Ca} + \text{Mg})/(\text{SO}_4 + \text{HCO}_3)$ είναι περίπου 1:1, εάν τα ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} και HCO_3^- προέρχονται από τη διάλυση ασβεσίτη, δολομίτη και γύψου. Εάν ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 1, τα κατιόντα υπερτερούν των ανιόντων, με αποτέλεσμα να συμβαίνει αντίστροφη ιοντοεναλλαγή. Αντίθετα, ιοντικός λόγος μικρότερος της μονάδας, μαρτυρά την ιοντοεναλλαγή ως την κύρια διεργασία, λόγω της περίσσειας των ανιόντων. (Krishnaraj, 2011)

2.3.2.5 Ιοντικός λόγος ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)/($\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{HCO}_3^-$)

Ο ιοντικός λόγος $(\text{Ca} + \text{Mg})/(\text{SO}_4 + 0.5\text{HCO}_3)$ είναι σχεδόν 1:1, όταν συμβαίνει ασβεστοποίηση του δολομίτη, σύμφωνα με την αντίδραση 2.36 (Eberts, 2000):



2.3.3 Δείκτες κορεσμού

Ο δείκτης κορεσμού (saturation index, SI), αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο πρόβλεψης της συμπεριφοράς των υπόγειων νερών, αφού εξετάζει τη διαλυτότητα των ορυκτών σε αυτά. Εκφράζει τη θερμοδυναμική σταθερότητα του υπόγειου νερού και δίνεται από τον τύπο:

$$\text{SI} = \log (\text{IAP}/\text{Ksp})$$

όπου IAP είναι το ιοντικό γινόμενο των ενεργοτήτων και Ksp είναι το γινόμενο διαλυτότητας.

Για τιμές $\text{SI}=0$, υπάρχει ισορροπία ανάμεσα στο διάλυμα και το ορυκτό. Τιμές του δείκτη κορεσμού μεγαλύτερες από 0, υποδηλώνουν υπερκορεσμό και εν δυνάμει δημιουργία επικαθίσεων, ενώ τιμές μικρότερες από 0, δείχνουν ότι υπάρχουν συνθήκες διαλυτοποίησης του ορυκτού (Appelo, 1994).

Εξετάστηκαν οι δείκτες κορεσμού για τα εξής 8 ορυκτά: ανυδρίτης (CaSO_4), αραγωνίτης (CaCO_3), βαρίτης (BaSO_4), καλσίτης (CaCO_3), δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), εφομίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και μαγνησίτης (MgCO_3).

2.3.4 Δείκτες απόθεσης

Για τον υπολογισμό του pH κατά το οποίο το νερό είναι κορεσμένο σε ανθρακικό ασβέστιο (pH_S), χρειάζεται η τιμή της αλκαλικότητας (mg/l ισοδύναμο CaCO₃), του ασβεστίου (mg/l ισοδύναμο CaCO₃), των διαλυμένων στερεών (mg/l) και της θερμοκρασίας (°C).

$$\text{pH}_S = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

όπου,

$$A = [\log_{10} (\text{T.D.S}) - 1] / 10$$

$$B = -13.12 \cdot \log_{10} (^\circ\text{C} + 273) + 34.55$$

$$C = \log_{10} (\text{Ca}^{2+} \text{ ως CaCO}_3) - 0.4$$

$$D = \log_{10} (\text{Αλκ. ως CaCO}_3)$$

2.3.4.1 Δείκτης κορεσμού του Langelier (Prisyazhniuk, 2005)

Μια από τις πρώτες μεθόδους για την πρόβλεψη της τάσης του νερού για διάβρωση και σχηματισμό επικαθίσεων, επινοήθηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα από τον Langelier. Ο Langelier πρότεινε ότι η διαφορά μεταξύ του pH που εξετάζεται και της θεωρητικής τιμής του pH κορεσμού (pH_S), θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν ως ένας ποσοτικός δείκτης (LSI) για τη χημική συμπεριφορά του νερού. Ορίζεται ως:

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_S$$

LSI > 0: το νερό είναι υπέρκορο σε CaCO₃ και υπάρχει τάση για εναπόθεσή του.

LSI < 0: το νερό έχει τη τάση να διαλύει το ανθρακικό ασβέστιο και συγχρόνως να είναι διαβρωτικό.

2.3.4.2 Δείκτης σταθερότητας του Ryznar (Prisyazhniuk, 2005)

Ο δείκτης σταθερότητας του Ryznar (RSI), είναι λιγότερο θεωρητικός σε σχέση με το δείκτη του Langelier, αφού προέκυψε από εμπειρική παρατήρηση σε νερά που εμφάνισαν τάση για διάβρωση. Ορίζεται ως:

$$\text{RSI} = 2\text{pH}_S - \text{pH}$$

όπου, pH_s και pH είναι οι ενεργότητες των υδρογονοκατιόντων για νερά κορεσμένα σε ανθρακικό ασβέστιο και για τα εξεταζόμενα νερά, αντίστοιχα.

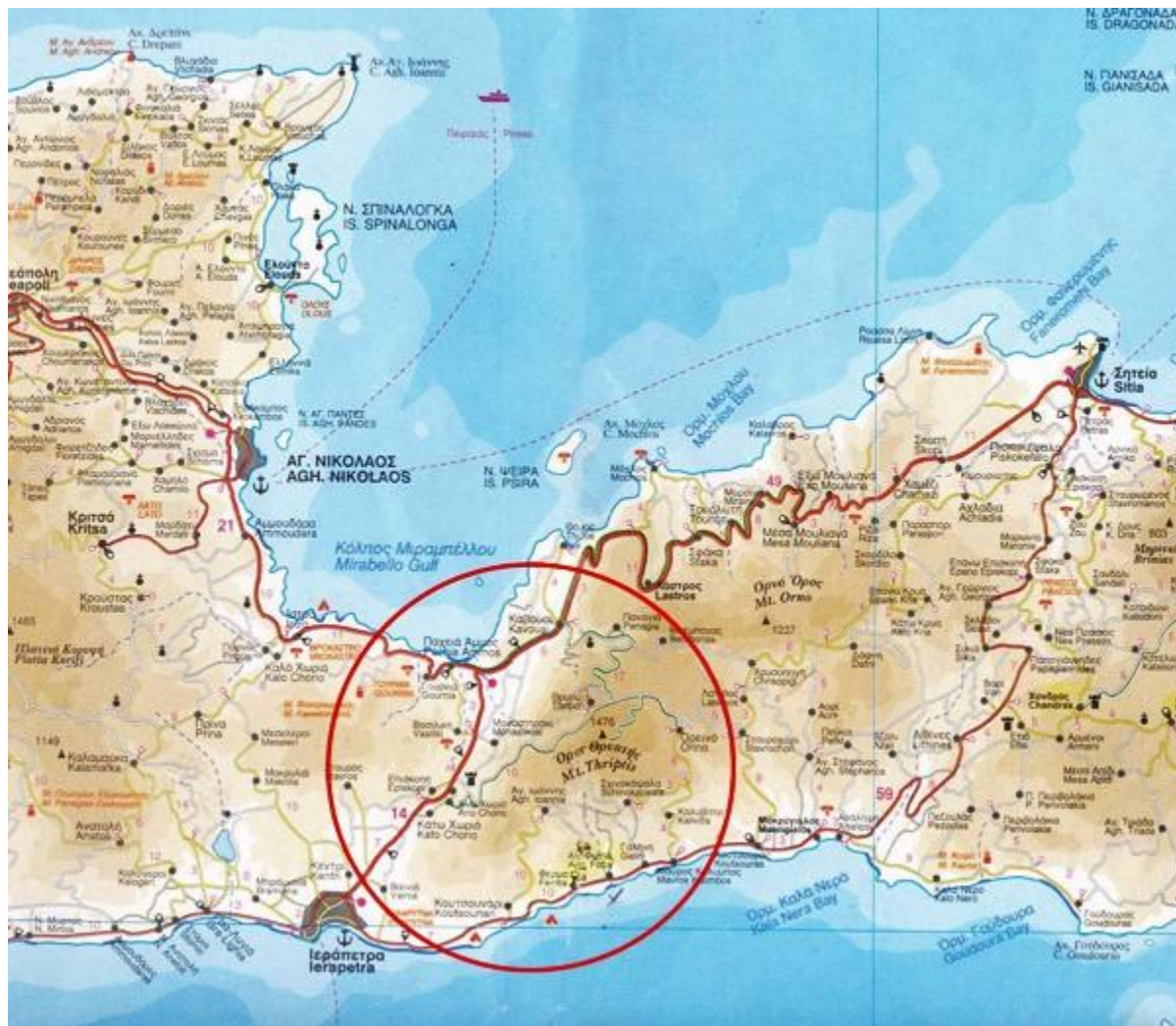
$RSI < 7$: το νερό έχει τη τάση να σχηματίζει επικαθίσεις. Η τάση αυτή αυξάνεται, όσο μειώνεται η τιμή του δείκτη RSI .

$RSI > 7$: μεγαλύτερη τιμή του δείκτη RSI , οδηγεί σε αναλογική αύξηση στη τάση για διάβρωση.

2.4 Χαρακτηριστικά Θυρητής

2.4.1 Διοικητική διαίρεση

Η Θυρητή (Τοπική Κοινότητα Κάτω Χωριού) ανήκει στον δήμο Ιεράπετρας της Περιφερειακής Ενότητας Λασιθίου που εμπίπτει στην Περιφέρεια Κρήτης. Έχει υψόμετρο 860 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας και βρίσκεται σε γεωγραφικό πλάτος $35^{\circ} 05'28.59''$ και γεωγραφικό μήκος $25^{\circ} 51'48.22''$. (www.ierapetra.gov.gr)



Χάρτης 2.1 Περιοχή της Θυρητής σε σχέση με το δήμο Ιεράπετρας

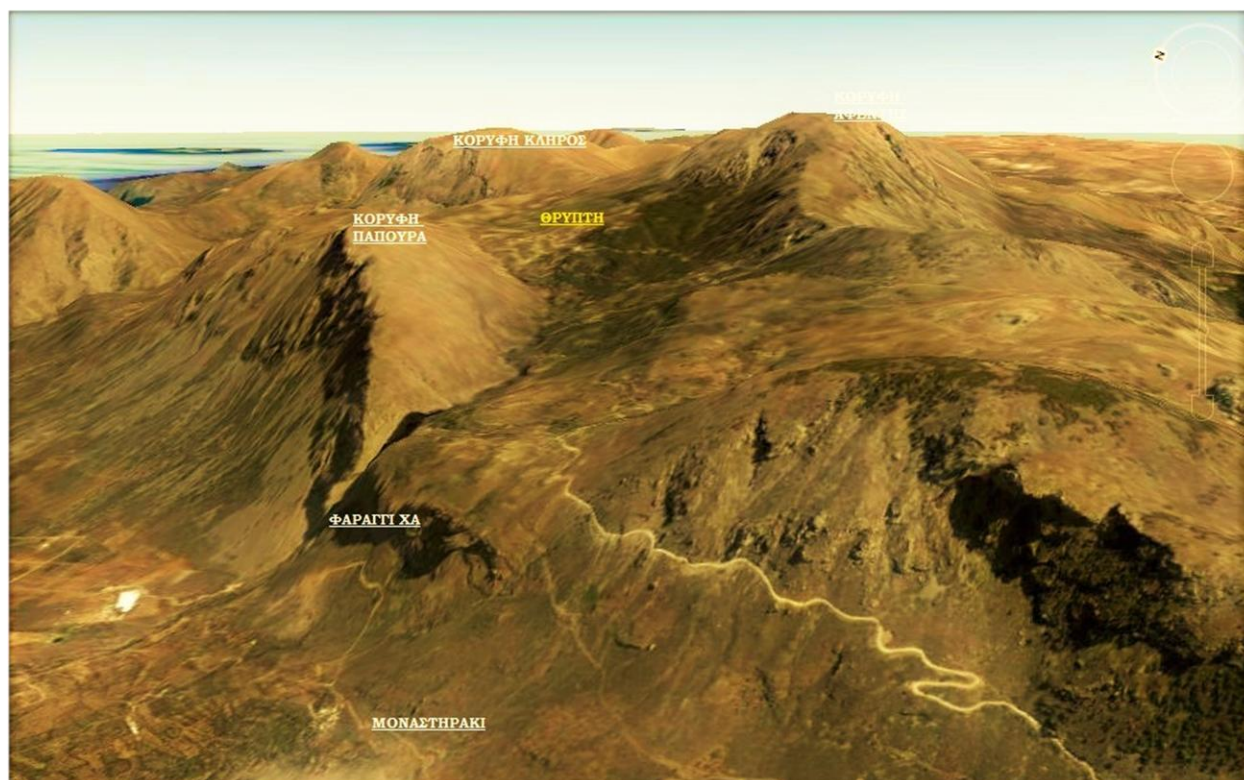
Πίνακας 2.7

Μόνιμος απογεγραμμένος πληθυσμός (ΕΣΥΕ, 2001-2011)

Δήμος Ιεράπετρας	Τ.Κ Κάτω Χωριού	Κάτω Χωριό	Θρυπτή	Ψαρή
Μόνιμοι κάτοικοι (2001)	1.153	1.140	13	0
Μόνιμοι κάτοικοι (2011)	946	946	0	0

2.4.2 Γεωγραφικά στοιχεία-Μορφολογία

Τ'Αόρη της Θρυπτής είναι η πέμπτη μεγαλύτερη οροσειρά της Κρήτης, με υψηλότερη την κορυφή του Αφέντη. Ο παραδοσιακός οικισμός Θρυπτή στο μικρό οροπέδιο σε υψόμετρο 860 μέτρα, οικοδομημένος από τους κατοίκους των κατωχωρίτικων χωριών, είναι ο μεγαλύτερος οικισμός του όγκου. Τα σητειακά βουνά Αφέντης (1.476μ), Παπούρα (1.010μ), Κλήρος (912μ) και το επιβλητικό φαράγγι του Χα διαμορφώνουν ένα τοπίο με έντονο ανάγλυφο γύρω από το οροπέδιο της Θρυπτής.



Χάρτης 2.2 Μορφολογία Θρυπτής και ευρύτερης περιοχής (Πηγή: google earth)

2.4.3 Γενικά στοιχεία

Η αφθονία σε φυσικές πηγές σε συνδυασμό με το καλό κλίμα της Θρυπτής και το δάσος τραχείας πεύκης στις παρυφές του οικισμού, έκριναν την περιοχή ως ιδανικό μέρος για τη διαμόρφωση καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Ο αγροτικός και κτηνοτροφικός χαρακτήρας παραγωγής και ο χαρακτήρας του κρητικού τρόπου ζωής δημιούργησε τους ορεινούς αγροτικούς οικισμούς με τις μικρές πετρόχτιστες αποθήκες, τους μαγατζέδες (μαγατζές = μικρό ορεινό σπίτι ή αποθήκη με πατητήρι) για να φιλοξενούν ανθρώπους και σοδειές. (Κουδουμογιαννάκης & Δασκαλάκης, 2014) Οι μαγατζέδες εναρμονίζονται πλήρως στο τοπίο, όπου ενώνονται φυσικά με τις πεζούλες (αναβαθμίδες) χτισμένες με ξερολιθιά στις πλαγιές των λόφων. Εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι οι πεζούλες με αμπέλια στη Θρυπή αποτελούν σπάνια περίπτωση αναβαθμίδων σε πλαγιές με κλίση 45 μοιρών (Rackham & Moody, 2004). Στη Θρυπή, τα αγροτόσπιτα των αμπελώνων σχηματίζουν ένα ολόκληρο χωριό, το οποίο είναι χτισμένο πάνω σε μικρούς λόφους γύρω από την πεδιάδα και διαμορφώνεται από τις περιοχές Πρόβαρμα (είσοδος του οικισμού), τον Λάκο (κυρίως οροπέδιο), την Ψαρή (πλαγιά προς την κορυφή Αφέντης), την Παπούρα στα βόρεια και το Δακαλεύρι και το Τσαμάντι (που ανήκει στο Καβούσι) στα ανατολικά.



Εικόνα 2.1 Μαγατζέδες στον οικισμό της Θρυπής (Πηγή: Μήλας Ηρακλής)

2.4.4 Γεωλογία

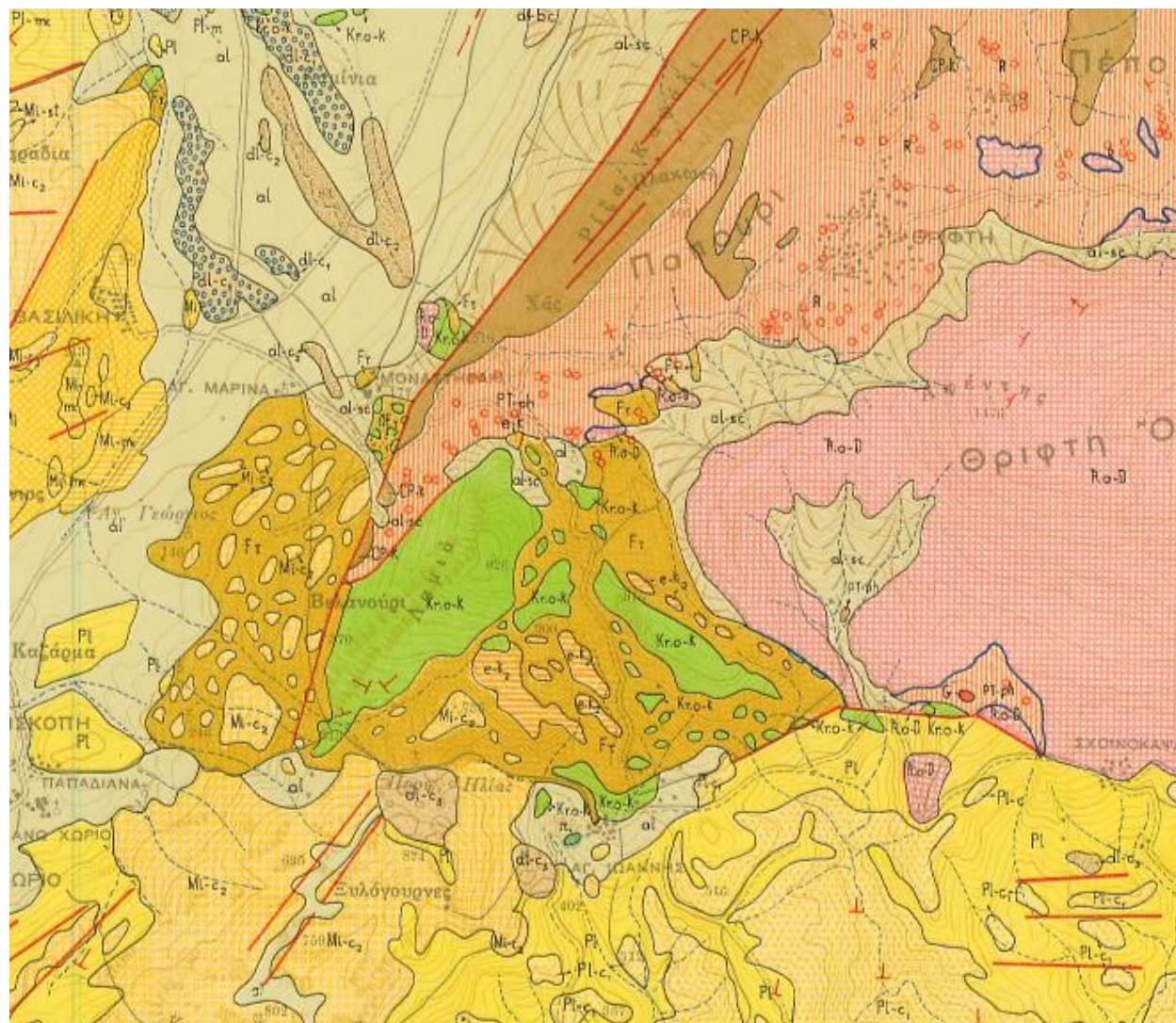
Το καρστικό σύστημα της Θρυπής αποτελεί μια γεωλογική σύνθεση που διαμορφώνεται από τις ενότητες Κρήτης-Μάνης, Φυλλιτών-Χαλαζιτών και την ενότητα της Τρίπολης.

Πιο συγκεκριμένα, η τεκτονική ενότητα Κρήτης-Μάνης αποτελεί την κατώτερη ενότητα αυτής της σύνθεσης και παρουσιάζει πλακώδεις κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους δυτικά, βορειοδυτικά του όρους της Θρυπής και μεταφλύσχεις στις νοτιοανατολικές παρυφές της κορυφογραμμής Παπούρι.

Η ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών τοποθετείται ανάμεσα στην ενότητα Κρήτης-Μάνης και το κάλυμμα της Τρίπολης. Στην ενότητα αυτή, εμφανίζονται ενδιστρώσεις χαλαζιτών και κροκαλοπηγών, ενδιστρώσεις σκοτεινόχρωμων κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται τεμάχια εκρηξιγενών πετρωμάτων και σώματα γύψου και ανυδρίτη. Παρουσιάζεται κυρίως περιμετρικά, στις παρυφές του όρους Θρυπής.

Η ενότητα της Τρίπολης, που αποτελεί το ανώτερο στρώμα του καρστικού συστήματος, οφείλει την παρουσία της σε ανθρακικές σειρές, φλύσχεις και ραβδούχα στρώματα. Το μεγαλύτερο μέρος του ορεινού όγκου της Θρυπτής περιέχει ανθρακικά πετρώματα Τρίπολης, δηλαδή τεφρούς, σκοτεινότεφρους ή μαύρους δολομίτες και καρστικοποιημένους κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους. (Καροτσιέρης κ.α., 1997)

2.4.5 Υδρογεωλογία



Χάρτης 2.3

Παπασταματίου, Ι (1959): Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50.000. Φύλλο "Ιεράπετρα". ΙΓΜΕ. Αθήνα.

Fr: Φλύσχης Τρίπολης

Kr.o-k: Ασβεστόλιθοι παχυστρωματώδεις, σκοτεινότεφροι έως μαύροι

PT-ph: Φυλλίτες. Περιέχουν ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών, κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και δολομιτών.

CP-k: Πλακώδεις κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι.

Ro-D: Δολομίτες τεφροί, σκοτεινότεφροι ή μαύροι

Το υδροφόρο σύστημα της Θρυπτής χαρακτηρίζεται ως καρστικό, γιατί αναπτύσσεται μέσα σε ανθρακικά πετρώματα, τα οποία ανήκουν κυρίως στην ενότητα της Τρίπολης. Οι Φυλλίτες-Χαλαζίτες, ο μεταφλύσχης της ενότητας Κρήτης-Μάνης και μικρός αριθμός ραβδούχων στρωμάτων της ενότητας Τρίπολης συνδημιουργούν το αδιαπέρατο υπόβαθρο της περιοχής μελέτης. Πάνω από αυτό το αδιαπέρατο γεωλογικό υπόβαθρο, υπάρχουν υδροπερατοί σχηματισμοί που φιλοξενούν μικρότερους ή μεγαλύτερους υδροφόρους ορίζοντες, οι οποίοι εκτονώνονται στις ανάλογες πηγές. Η μορφολογία της τεκτονικής επαφής των ασβεστόλιθων με το αδιαπέρατο υπόβαθρο είναι εκείνη που καθορίζει την κατεύθυνση εκφόρτισης του υδροφόρου ορίζοντα. Κατά κύριο λόγο η επαφή αυτή κλίνει προς το νότο, με αποτέλεσμα η μεγαλύτερη εκφόρτιση του υδροφόρου ορίζοντα να γίνεται προς αυτή την κατεύθυνση.

Στο βόρειο μέρος του ορεινού όγκου της Θρυπτής εμφανίζονται αποκομμένα τα ανθρακικά πετρώματα της ενότητας της Τρίπολης. Μέσα στα ανθρακικά πετρώματα αναπτύσσονται καρστικοί υδροφόροι ορίζοντες μικρής δυναμικότητας, οι οποίοι εκφορτίζονται από διάφορες πηγές (Ψαρή, Καζαντζάκη). Μια σημαντική ρηξιγενής γραμμή αποτελεί το μεταίχμιο ανάμεσα στο όρος και τα πετρώματα, η οποία μάλιστα συνδέεται με την ύπαρξη ενός υπόγειου υδροκρίτη.

Στο δυτικό μέρος της Θρυπτής εμφανίζονται επωθημένα ανθρακικά πετρώματα της ενότητας της Τρίπολης, μέσα στα οποία αναπτύσσονται μικρής δυναμικότητας υδροφόροι ορίζοντες και οι οποίοι τελικά εκφορτίζονται από διάφορες πηγές μικρής παροχής (Μέγα Λειβάδι, Αργυρά, Αγ. Άννα). Ορισμένες πηγές μάλιστα διαμορφώνονται στην επαφή των ανθρακικών πετρωμάτων της ενότητας της Τρίπολης με το υποκείμενο τεκτονικό πέτρωμα. (Καροτσιέρης κ.α., 1997)

Πίνακας 2.9

Χαρακτηρισμός γεωλογικού υπόβαθρου πηγών περιοχής μελέτης (Πηγή: Καροτσιέρης κ.α., 1997 και Χάρτης 2.3)

Πηγή	Χαρακτηρισμό γεωλογικού υπόβαθρου (Καροτσιέρης κ.α., 1997)	Χαρακτηρισμό γεωλογικού υπόβαθρου (Χάρτης 5.1)
1	Ασβεστολιθικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
2	Ανθρακικά και ασβεστολιθικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
3	Ανθρακικά και ασβεστολιθικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
4	Ασβεστολιθικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
5	Επαφή ασβεστόλιθων και τεκτονικού πετρώματος	Φυλλίτες & πλακώδεις κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι με διαστρώσεις πυριτόλιθων
6	Επαφή ασβεστόλιθων και τεκτονικού πετρώματος	Φυλλίτες & πλακώδεις κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι με διαστρώσεις πυριτόλιθων
7	Επαφή ασβεστόλιθων και τεκτονικού πετρώματος	Φυλλίτες & πλακώδεις κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι με διαστρώσεις πυριτόλιθων
8	Ανθρακικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
9	Ανθρακικά πετρώματα	Φυλλίτες: ενστρώσεις ψαμμιτών, χαλαζιτών κροκαλοπαγών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, δολομιτών
10	Αλλουβιακές αποθέσεις (Φλύσχης)	Αλλουβιακές αποθέσεις

2.4.6 Τεκτονική

Ο ορεινός όγκος της Θρυπτής σχηματίζεται από αλληπάλληλα καλύμματα αλπικών ενοτήτων, όπου παρατηρείται μια συμπίεστική τεκτονική με διεύθυνση Β-Ν, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται πτυχωσιγενείς δομές με διεύθυνση Α-Δ. Οι ασβεστόλιθοι της Τρίπολης σε συνδυασμό με τον τρόπο επώθησης αυτής της ενότητας, συμβάλλουν στη δημιουργία αντικλινικών δομών. Η γεωμετρία της επιφάνειας επώθησης καθορίζει την κλίση και ως εκ τούτου την κατεύθυνση εκφόρτισης του υδροφόρου ορίζοντα, η οποία γίνεται κυρίως προς το νότο. Οι αλπικοί σχηματισμοί φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από ένα έντονα ρηγματογόνο σχηματισμό, με πληθώρα κυρίως παλαιών ρηγμάτων. (Καροτσιέρης κ.α., 1997)

2.4.7 Κλιματικά χαρακτηριστικά

Η γεωγραφική θέση της Θρυπτής μεταξύ των παράλληλων $35^{\circ} 04'$ και $35^{\circ} 06'$ την κατατάσσει σε γενικές γραμμές ως μια μεσογειακή περιοχή, με μέτρια υγρό και ξηρό κλίμα, κοινό με αυτό της κοντινής Ιεράπετρας. Ωστόσο, η γεωμορφολογία, το υψόμετρο και η βλάστηση της Θρυπτής διαφοροποιούν τις συνθήκες και διαμορφώνουν ένα ιδιαίτερο κλίμα. Οι ψηλοί ορεινοί όγκοι που περιβάλλουν την Θρυπή, καθώς και το υψόμετρό της, συμβάλλουν σημαντικά στις σχετικά υψηλές βροχοπτώσεις, με μέσο ετήσιο ύψος βροχόπτωσης περίπου 1100mm. Παράλληλα, η βλάστηση επηρεάζει σημαντικά τις κλιματικές παραμέτρους, διατηρώντας τη θερμοκρασία εδάφους και αέρα σε χαμηλά επίπεδα, ενώ μέσω της εξατμισοδιαπνοής ενισχύεται η απόλυτη και ιδιαίτερα η σχετική υγρασία του εδάφους. (Καροτσιέρης κ.α., 1997)

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Δειγματοληψία υπόγειου νερού

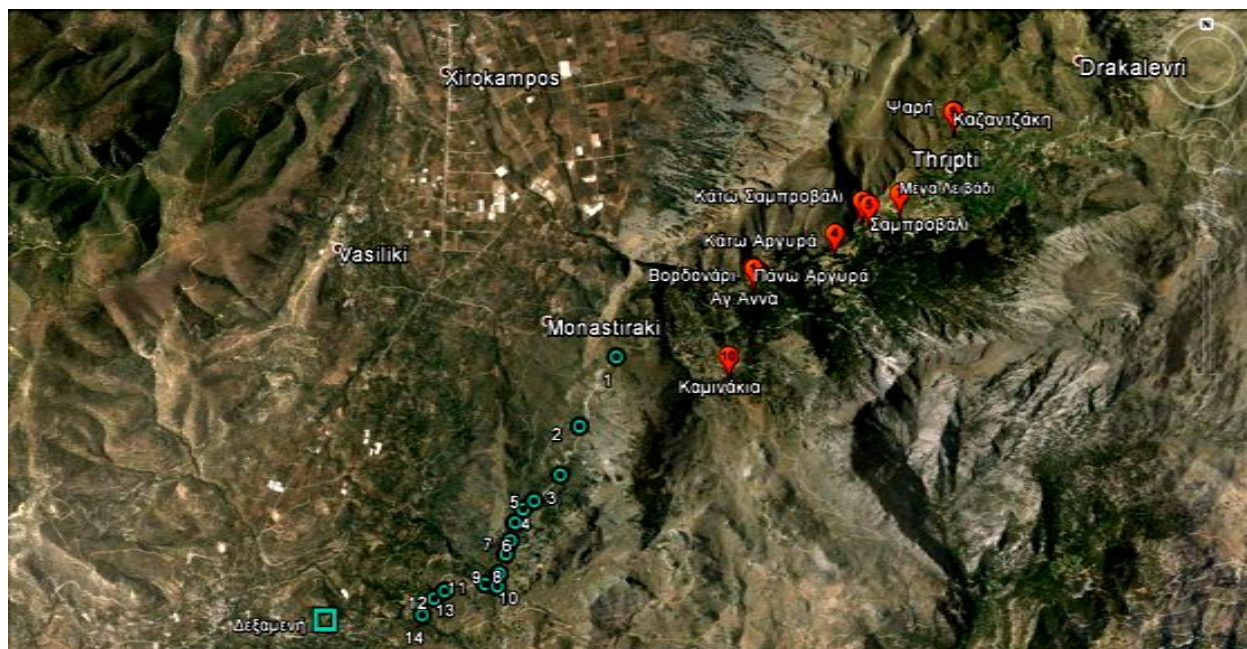
Στο πλαίσιο της υδροχημικής έρευνας των υπόγειων νερών της Θρυπτής, πραγματοποιήθηκε μια δειγματοληψία τον Ιούνιο του 2015 και μια δεύτερη τον Μάρτιο του 2016. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε λαμβάνοντας υπόψη δέκα αντιπροσωπευτικές πηγές, προκειμένου να γίνει σύγκριση της ποιότητας των υδροφορέων. Στην πρώτη δειγματοληψία μετρήθηκε επιτόπου η αγωγιμότητα και η θερμοκρασία του νερού και καταγράφηκαν με gps οι συντεταγμένες των πηγών, των φρεάτιων διακοπής και της δεξαμενής τελικής συλλογής των υδάτων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φιάλες 1½ λίτρου από πολυαιθυλένιο, αφού πρώτα ξεπλύθηκαν με άφθονο νερό από την εκάστοτε πηγή και τελικά φυλάχθηκαν σε θερμοκρασία 4°C, ώστε να ανασταλούν τυχόν ανεπιθύμητες βιολογικές και χημικές αντιδράσεις. Μέρος των δειγμάτων (40ml) οξινίστηκε με 250ml νιτρικού οξέος (HNO₃), για να διαλυθούν πλήρως τα μέταλλα, προτού γίνει η ανάλυση των ιόντων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και της φασματοσκοπίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP).

3.1.1 Σημεία δειγματοληψίας

Στον Πίνακα 3.1 δίνεται η τοπική ονομασία για την πηγή κάθε δείγματος.

Πίνακας 3.1
Τοποθεσία σημείων δειγματοληψίας

Δείγμα	Τοπωνύμιο
1	Πάνω Αργυρά
2	Βορδονάρι
3	Αγ. Άννα
4	Κάτω Αργυρά
5	Σαμπροβάλι
6	Κάτω Σαμπροβάλι
7	Μέγα Λειβάδι
8	Καζαντζάκη
9	Ψαρή
10	Καμινάκια



Χάρτης 3.1 Σημεία δειγματοληψίας, φρεάτια διακοπής νερού και δεξαμενή συλλογής νερού, ψηφιοποιημένα σε google earth

3.2 Αναλυτικές μέθοδοι

3.2.1 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($\mu\text{S}/\text{cm}$) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Crison 2202.

3.2.2 pH- Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με την πεχαμετρική συσκευή micro pH 2002, Crison. Προτού γίνει η καταμέτρηση, χρειάστηκε βαθμονόμηση του οργάνου, με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος για τιμές pH 4 και 7.

3.2.3 Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της αλκαλικότητας πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο της τιτλοδότησης με οξύ, $\text{HCl } 0.02\text{N}$. Το δείγμα προστέθηκε σε κωνική φιάλη και τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητική βάση για τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος. Κατά τη διαδικασία της τιτλοδότησης, χρησιμοποιήθηκε πεχαμετρική συσκευή για την παρακολούθηση της τιμής του pH. Καταγράφηκε ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε κατά την προσθήκη του στο δείγμα, μέχρι τη στιγμή που το pH του δείγματος έφθασε την τιμή του 4.5. Η διαδικασία έγινε αρχικά με απιονισμένο νερό (τυφλό) στη θέση των δειγμάτων, για να αφαιρεθεί το σφάλμα από την τελική τιμή της αλκαλικότητας.

Η αλκαλικότητα μετριέται σε mg/l ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου και υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{mg/l CaCO}_3 = \frac{(A-B) \cdot 50.000 \cdot 0.02N}{\text{ml δείγματος}}$$

όπου, A: ml που καταναλώθηκαν για το δείγμα

B: ml που καταναλώθηκαν για το τυφλό

3.2.4 Σκληρότητα

Η μέτρηση της ολικής σκληρότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο της τιτλοδότησης με πρότυπο διάλυμα EDTA 0.01M (Standard Methods). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διαδικασία σχηματισμού συμπλόκων από τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} (κυρίως υπεύθυνα για σκληρότητα), παρουσία του EDTA. Σε κωνική φιάλη προστέθηκαν 50 ml δείγματος*, 1-2ml ρυθμιστικού διαλύματος (buffer solution) και 2-3 σταγόνες δείκτη (Eriochrome Black T Indicator). Ο δείκτης προστέθηκε στο διάλυμα για να μαρτυρήσει χρωματικά το σημείο που ολοκληρώνεται η συμπλοκοποίηση. Το σημείο αλλαγής του χρώματος εξαρτάται από το pH (10.00 ± 0.1) και για το λόγο αυτό προστέθηκε το ρυθμιστικό διάλυμα. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, με συνεχή ανάδευση του δείγματος και ταυτόχρονη προσθήκη του EDTA από την προχοΐδα στη φιάλη, υπολογίστηκαν τα ml του διαλύματος EDTA που καταναλώθηκαν, έως ότου το χρώμα του δείγματος άλλαξε από βαθύ κόκκινο σε μπλε.

Γενικά, 1ml 0.01M EDTA θεωρείται ισοδύναμο με 1mg CaCO_3 και έτσι η σκληρότητα υπολογίστηκε βάσει του τύπου:

$$\text{mg/l CaCO}_3 = \frac{(A-B) \cdot 1000}{\text{ml δείγματος}}$$

όπου, A: ml που καταναλώθηκαν για το δείγμα

B: ml που καταναλώθηκαν για το τυφλό

*Για κάποια δείγματα νερού χρειάστηκαν αραιώσεις, 1:2 και 1:5, με αντίστοιχες ποσότητες δείγματος 25ml και 10ml. Οι αραιώσεις έγιναν έτσι ώστε το τιτλοδοτημένο EDTA να είναι μεγαλύτερο από 1ml αλλά μικρότερο από 15ml.

3.2.5 Κατιόντα

Για την ανάλυση των μετάλλων στα δείγματα νερού, έγινε χρήση του φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης, AAS 6 vario (Analytic Jena – Carl Zeiss technology). Στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκε ανάλυση για τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}).

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας που απορροφάται από τα άτομα. Αφού προθερμανθεί η λυχνία, τίθεται σε λειτουργία η φλόγα ακετυλένιου η οποία προκαλεί ατομοποίηση στα δείγματα. Γίνεται οξίνιση των δειγμάτων (250ml νιτρικό οξύ (HNO_3) + 40ml δείγματος) σε κυψελίδες οι οποίες τοποθετούνται σε ειδικό υποδοχέα της συσκευής. Κατόπιν, ειδικός ανιχνευτής καταγράφει την απορρόφηση ακτινοβολίας για το εκάστοτε κατιόν. Προτού γίνει η ανάλυση των δειγμάτων, χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα (standards) γνωστής συγκέντρωσης, για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Με τη βοήθεια των καμπυλών βαθμονόμησης που προκύπτουν από τα πρότυπα διαλύματα, υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των κατιόντων. Πιο αναλυτικά, για κάθε τιμή απορρόφησης αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης. Η διαδικασία έγινε ξεχωριστά για τα δύο αυτά κατιόντα.

3.2.6 Ανιόντα

Για την ανάλυση των ανιόντων στα δείγματα του νερού, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας. Τον Ιούνιο 2015 αναλύθηκαν τα φθοριούχα (F^-), χλωριούχα (Cl^-), νιτρικά (NO_3^-), βρωμιούχα (Br^-), νιτρώδη (NO_2^-) και θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ τον Μάρτιο 2016 πραγματοποιήθηκε ανάλυση για τα χλωριούχα (Cl^-), νιτρικά (NO_3^-) και θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), εφόσον στην προηγούμενη ανάλυση παρατηρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις στα υπόλοιπα ανιόντα. Οι αναλύσεις έγιναν στη συσκευή της εταιρείας Dionex όπου τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της παρατίθενται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2

Χαρακτηριστικά λειτουργίας Ιοντικής Χρωματογραφίας

Όγκος δείγματος	25 μ l
Εκλουστικό	0.45M Na ₂ CO ₃ / 0.08M NaHCO ₃
Ροή εκλουστικού	1 ml/min
Καταστολέας	ASRS ULTRA II
Ανιχνευτής	Αγωγιμότητας CD20
Αντλία	Ισοκρατική IP20
Στήλη Thermo Scientific	AS23 IonPac 4x250mm
Προστήλη Thermo Scientific	AS23 IonPac 4x50mm
Εύρος ευαισθησίας	10 μ S και 200 μ S
Χρόνος ανάλυσης	25 - 35 min
Πρόγραμμα καταγραφής	DX500

Κατά την πειραματική διαδικασία, διηθείται το κάθε δείγμα νερού (5ml) μέσα από φίλτρο 0.2 μ m και κατόπιν γίνεται έγχυσή του στο σύστημα εισαγωγής, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου. Το δείγμα οδηγείται στην προστήλη και κατόπιν στην αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Αφού περάσει το δείγμα μέσα από τη μεμβράνη καταστολής με σκοπό τη μείωση της αγωγιμότητας υποβάθρου, καταλήγει στον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή, όπου υπολογίζεται το εμβαδόν κάθε ανιόντος με βάση τον χρόνο κατακράτησής του και επακόλουθα η συγκέντρωσή του. Τα αποτελέσματα κάθε ανάλυσης καταγράφονται στη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων (Μέργκουλας, 2001). Προτού εισαχθούν τα δείγματα στην ιοντική χρωματογραφία, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα για το εύρος ευαισθησίας των 10 μ S για μικρότερες συγκεντρώσεις (ppb) και των 200 μ S για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (ppm). Από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν οι πίνακες βαθμονόμησης και έπειτα οι καμπύλες βαθμονόμησης που συνδέουν τη τιμή του εμβαδού με τη συγκέντρωση κάθε ανιόντος.

3.2.7 Ανάλυση ICP

Τον Μάρτιο 2016 εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας συζευγμένου επαγωγικού πλάσματος -ICP (Inductively Coupled Plasma) στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης (Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος). Αναλύθηκαν τα εξής ιόντα: ασβέστιο (Ca²⁺), μαγνήσιο (Mg²⁺), νάτριο (Na⁺), πυρίτιο (Si), κάλιο

(K⁺), στρόντιο (Sr²⁺), ψευδάργυρος (Zn²⁺), βάριο (Ba²⁺), βόριο (B³⁺), κοβάλτιο (Co) και χαλκός (Cu).

3.2.8 Ανάλυση XRD

Τον Ιούνιο 2015 εφαρμόστηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD, X-ray Diffraction) στο εργαστήριο Μεταλλευτικής Τεχνολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης (Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων) για να προσδιοριστούν οι ορυκτές φάσεις των επικαθίσεων.

3.3 Πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας

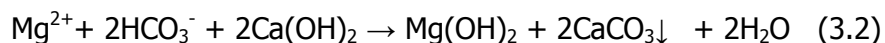
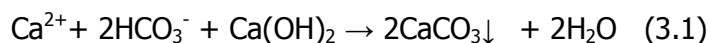
3.3.1 Εισαγωγή

Γενικά, για την αφαίρεση της σκληρότητας προτιμώνται οι μέθοδοι των ιοντοεναλλακτικών ρητίνων ή της αντίστροφης όσμωσης, όταν οι απαιτήσεις είναι περιορισμένες. Για μεγαλύτερες όμως παροχές, ενδείκνυται και η μέθοδος της χημικής ιζηματοποίησης, για την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Το Mg²⁺ απομακρύνεται με τη μορφή Mg(OH)₂, ενώ το Ca²⁺ και τα HCO₃⁻ με τη μορφή CaCO₃. (Μήτρακας, 2001) Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα χημικής ιζηματοποίησης για την ελάττωση της σκληρότητας του νερού· το πρώτο τον Ιούνιο 2015 με χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)₂) και το δεύτερο τον Απρίλη 2016 με χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)₂) και ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃).

3.3.2 Σχεδιασμός της διεργασίας

Η καταβύθιση του ασβεστίου και του μαγνησίου εξαρτάται από την τιμή του pH. Η προσθήκη του Ca(OH)₂ στο νερό, χρησιμοποιείται για την αύξηση της τιμής του pH στο 10.6±0.3, οπότε ιζηματοποιείται ένα ποσοστό του Ca²⁺ με τα HCO₃⁻ του νερού και το Mg²⁺ ως Mg(OH)₂. Το υδροξείδιο του ασβεστίου αφαιρεί την παροδική σκληρότητα. Για την απομάκρυνση της μη ανθρακικής σκληρότητας, χρειάζεται το υδροξείδιο του ασβεστίου να συνδυαστεί με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου. Η ποσότητα κάθε αντιδραστήριου υπολογίζεται από τη στοιχειομετρία των παρακάτω αντιδράσεων:

Προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου (lime)



Προσθήκη ανθρακικού νατρίου (soda ash)



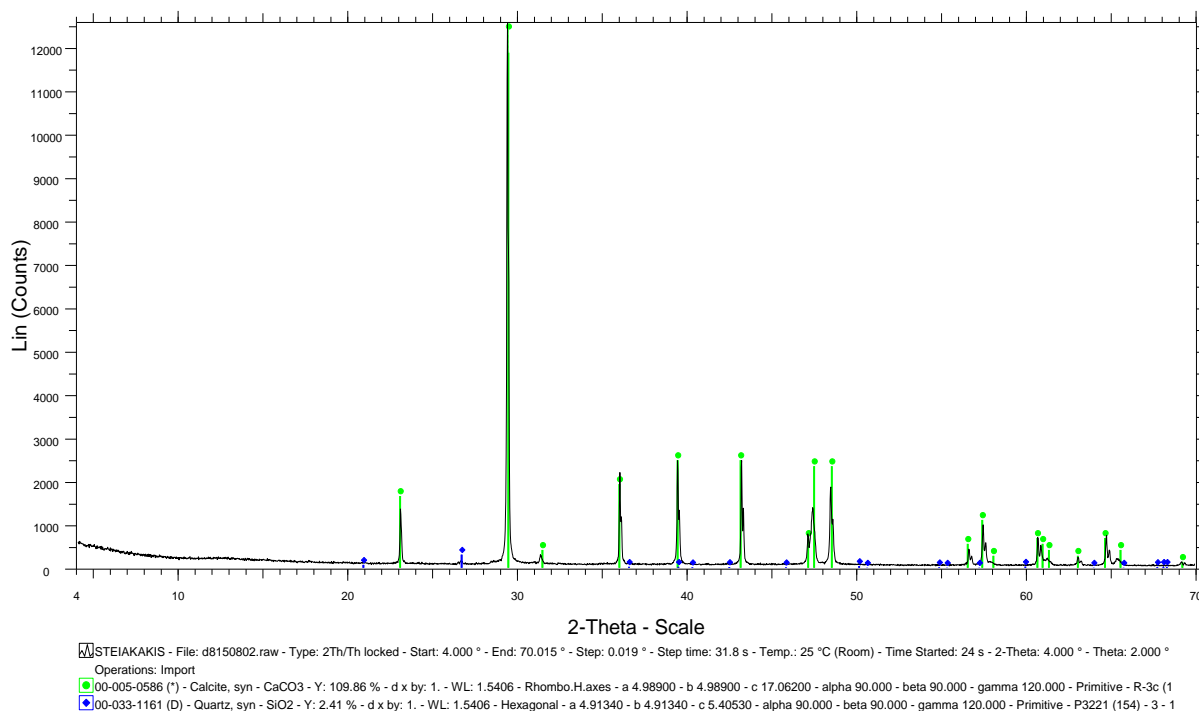
4. Αποτελέσματα

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των επικαθίσεων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), καθώς και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των νερών που πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους της ατομικής απορρόφησης και της φασματοσκοπίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP). Ακόμη, ερμηνεύονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων μέσα από διαγράμματα, ιοντικούς λόγους, δείκτες και ταξινομήσεις, ενώ αξιολογούνται τα ποιοτικά όρια από την σκοπιά της νομοθεσίας. Για την εξαγωγή των διαγραμμάτων και των δεικτών κορεσμού, χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα aqQA 1.5 και VisualMinteq 3.1. Τέλος, γίνεται ταξινόμηση των νερών ως προς την καταλληλότητά τους για αρδευτική χρήση και παρατίθενται τα αποτελέσματα του πειράματος της χημικής ιζηματοποίησης.

4.2 Αποτελέσματα XRD

Από την ανάλυση του δείγματος των επικαθίσεων (Σχήμα 4.1) με τη μέθοδο XRD, προκύπτει το συμπέρασμα ότι πρόκειται για επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ανάλυσης XRD

4.3 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Πίνακας 4.1

Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων – Ιούνιος 2015

Δείγμα	Θ	pH	EC	Σκληρότητα	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	TDS
	°C		μS/cm	mg/l CaCO ₃					ppm			
1	21.5	7.2	668	279	252	56.9	36	35.96	13.51	2.1	0.25	300
2	20	7	1162	546	276	112.1	37	52.3	249.23	2.09	0.49	300
3	20	7.1	1168	518	278	112.8	37.5	50.36	234.16	2.12	0.25	300
4	17.5	7.1	1153	534	278	104.1	45	51.2	244.67	1.47	0.2	490
5	16.8	7	1454	950	174	148.9	56	22.97	1063.2	10.3	0.76	850
6	15.4	6.9	1799	960	184	145.5	97	22.59	825.2	8.4	1.23	850
7	15.4	7	1916	1015	184	149.2	58.5	27.61	862	8.5	0.77	900
8	20.6	7.4	1144	536	246	112.3	35.5	29.54	258.01	10.22	0.57	540
9	19.4	7.6	408	162	150	31.7	29	22.35	11.36	1.19	0.75	180
10	20.3	7.6	609	236	198	43.8	36	44.1	14.83	0.68	0.44	250

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Ιουνίου, παρατηρήθηκε ότι η τιμή της σκληρότητας είναι πολύ μικρότερη από τη θεωρητική τιμή της σκληρότητας που υπολογίζεται από τη σχέση (4.1).

$$[\text{CaCO}_3] = 2.5 [\text{Ca}^{2+}] + 4.1 [\text{Mg}^{2+}] \quad (4.1)$$

Οι διαφορές στις τιμές της σκληρότητας φαίνονται στον επόμενο Πίνακα:

Πίνακας 4.2

Τιμές σκληρότητας με τη μέθοδο της τιτλοδότησης και την υπολογιστική μέθοδο

Δείγμα	Σκληρότητα από τιτλοδότηση	Σκληρότητα από τύπο	Απόκλιση
1	279	290	11
2	546	432	114
3	518	436	82
4	534	445	89
5	950	602	348
6	960	761	199
7	1015	613	402
8	536	426	110
9	162	198	36
10	236	257	21

Έτσι, μια δεύτερη σειρά δειγματοληψίας και αναλύσεων κρίθηκε απαραίτητη. Η δεύτερη δειγματοληψία έγινε τον Μάρτιο του 2016 και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.3

Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων – Μάρτιος 2016

Δείγμα	Θ	pH	EC	Σκληρότητα	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	TDS
	°C		μS/cm	mg/l CaCO ₃					ppm		
1	21.5	7.4	518	336	250	65.5	40.8	34.29	28.02	1.48	424
2	20	7.2	930	548	284	119.7	42.7	51.3	282.39	1.50	821
3	20	7.2	949	532	286	123.4	43.4	50.38	262.42	1.60	808
4	17.5	7.2	1020	624	264	115.5	45.5	42.29	419.05	1.13	955
5	16.8	7.1	1468	1040	178	135.1	45.8	22.31	866.44	5.55	1436
6	15.4	7.4	1399	970	202	140.8	45.4	27.51	780.7	4.30	1344
7	15.4	7.1	1410	950	196	139.9	45.0	27.01	861.08	5.07	1424
8	20.6	7.5	374	202	176	48.5	26.4	24.86	24.1	2.05	308
9	19.4	7.8	301	158	152	33.8	28.7	20.85	10.37	0.89	248
10	20.3	7.7	463	236	218	53.4	29.0	39.7	13.29	0.82	375

Τα νέα αποτελέσματα δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη απόκλιση από τα προηγούμενα. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.4, η θεωρητική τιμή της σκληρότητας που υπολογίζεται από τη σχέση (4.1), παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση από την τιμή της σκληρότητας που υπολογίστηκε με τη μέθοδο της τιτλοδότησης.

Πίνακας 4.4

Τιμές σκληρότητας με τη μέθοδο της τιτλοδότησης και την αναλυτική μέθοδο

Δείγμα	Σκληρότητα από τιτλοδότηση	Σκληρότητα από τύπο	Απόκλιση
1	336	331	5
2	548	474	74
3	532	486	46
4	624	475	149
5	1040	526	514
6	970	538	432
7	950	534	416
8	202	229	27
9	158	202	44
10	236	252	16

Τον Μάρτιο ακολούθησε μια τελευταία ανάλυση με διαφορετική μέθοδο (ICP), προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα με την προηγούμενη ανάλυση. Τα δεδομένα που παρουσίασε αυτή η μέθοδος φαίνονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5

Αποτελέσματα ανάλυσης ICP – Μάρτιος 2016

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca (ppm)	62.25	146.70	151.00	168.30	316.70	281.70	288.60	53.45	33.72	50.52
Mg (ppm)	28.82	34.02	34.51	40.74	40.05	38.65	37.82	18.14	19.87	30.28
Na (ppm)	19.28	22.20	22.45	20.22	11.56	12.48	12.45	11.11	10.33	22.25
Si (ppm)	1.66	2.57	2.61	2.47	2.55	2.18	1.77	1.70	1.19	2.40
K (ppm)	0.87	0.82	0.87	0.59	0.49	0.77	0.67	0.82	0.59	0.68
Sr (ppb)	78.74	1402	1435	2078	5525	4819	4925	315.80	43.42	116
Zn (ppb)	61.70	3.12	76.61	8.15	15.54	-	-	16.50	-	14.53
Ba (ppb)	18.10	40.82	46.92	32.23	19.53	15.48	11.71	24.75	7.52	23.11
B (ppb)	14.22	4.92	6.38	5.71	5.10	5.68	6.84	4.54	2.59	9.67
Co (ppb)	-	0.13	0.18	0.27	0.58	0.40	0.44	-	-	-
Cu (ppb)	-	-	0.76	-	-	-	-	-	-	-

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6, οι αποκλίσεις στις δύο τιμές της σκληρότητας ελαττώθηκαν σημαντικά. Με τη μέθοδο ICP, φανερώθηκε μια παρεμποδιστική σχέση ανάμεσα στο ασβέστιο και το στρόντιο κατά τη μέτρηση του πρώτου στο φασματοφωτόμετρο. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, λαμβάνονται υπόψιν τα αποτελέσματα του Μαρτίου εκτός από τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία θεωρούνται ακριβή από την ανάλυση ICP.

Πίνακας 4.6

Τιμές σκληρότητας με τη μέθοδο της τιτλοδότησης και την υπολογιστική μέθοδο

Δείγμα	Σκληρότητα από τιτλοδότηση	Σκληρότητα από τύπο	Απόκλιση
1	336	274	62
2	548	506	42
3	532	519	13
4	624	588	36
5	1040	956	84
6	970	863	107
7	950	877	73
8	202	208	6
9	158	166	8
10	236	250	14

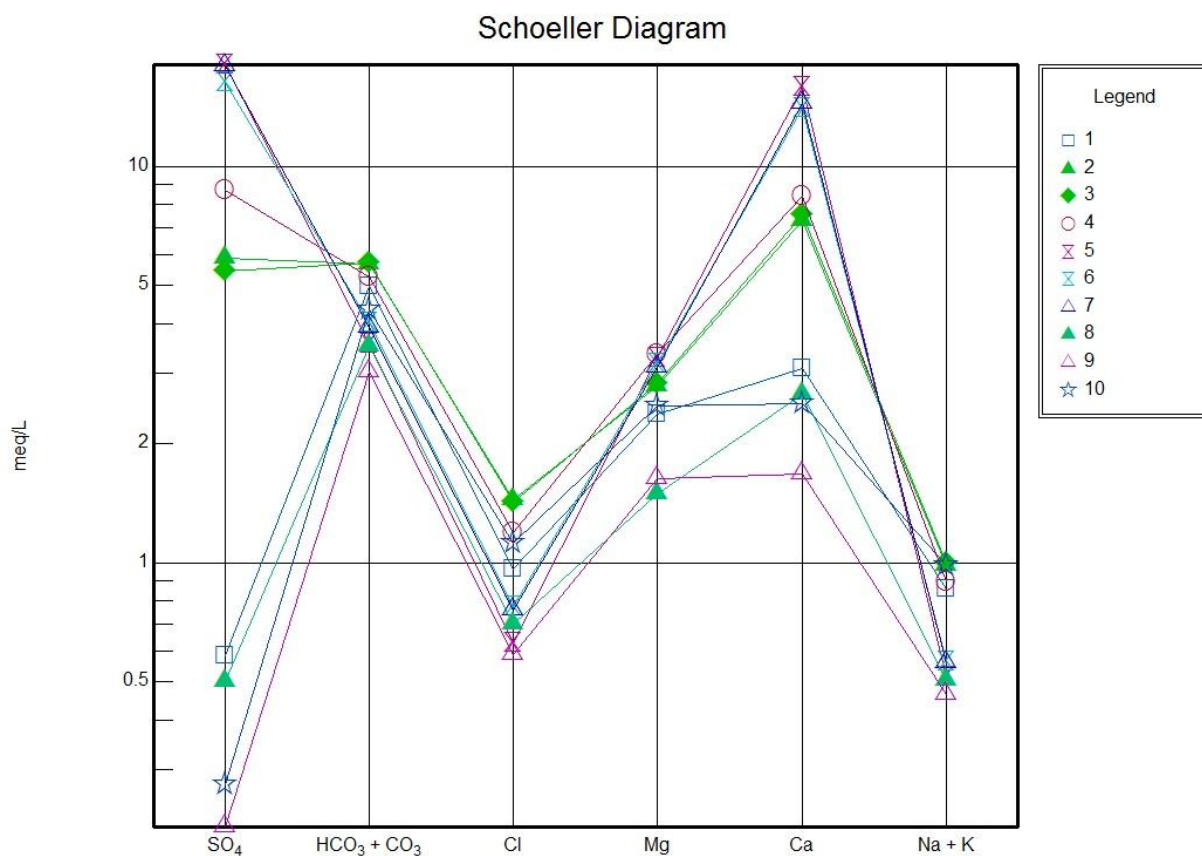
4.4 Σύνολο Διαλυμένων Στερεών (TDS)

Το σύνολο των διαλυμένων στερεών παρουσιάζει εύρος τιμών από 248 έως 1436 ppm. Η πλειοψηφία των νερών χαρακτηρίζεται βάσει της ταξινόμησης κατά Carroll, ως φρέσκα νερά με

εξαίρεση τα δείγματα 5, 6 και 7 τα οποία ξεπερνούν σε συγκέντρωση διαλυμένων στερεών τα 1000mg/l και επομένως εμπίπτουν στην κατηγορία των υφάλμυρων νερών.

4.5 Διάγραμμα συγκέντρωσης ιόντων Schoeller

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται το ημιαλγοριθμικό διάγραμμα του Schoeller το οποίο παρουσιάζει τη συγκέντρωση των κύριων κατιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) και των κύριων ανιόντων (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) για κάθε δείγμα της περιοχής μελέτης.



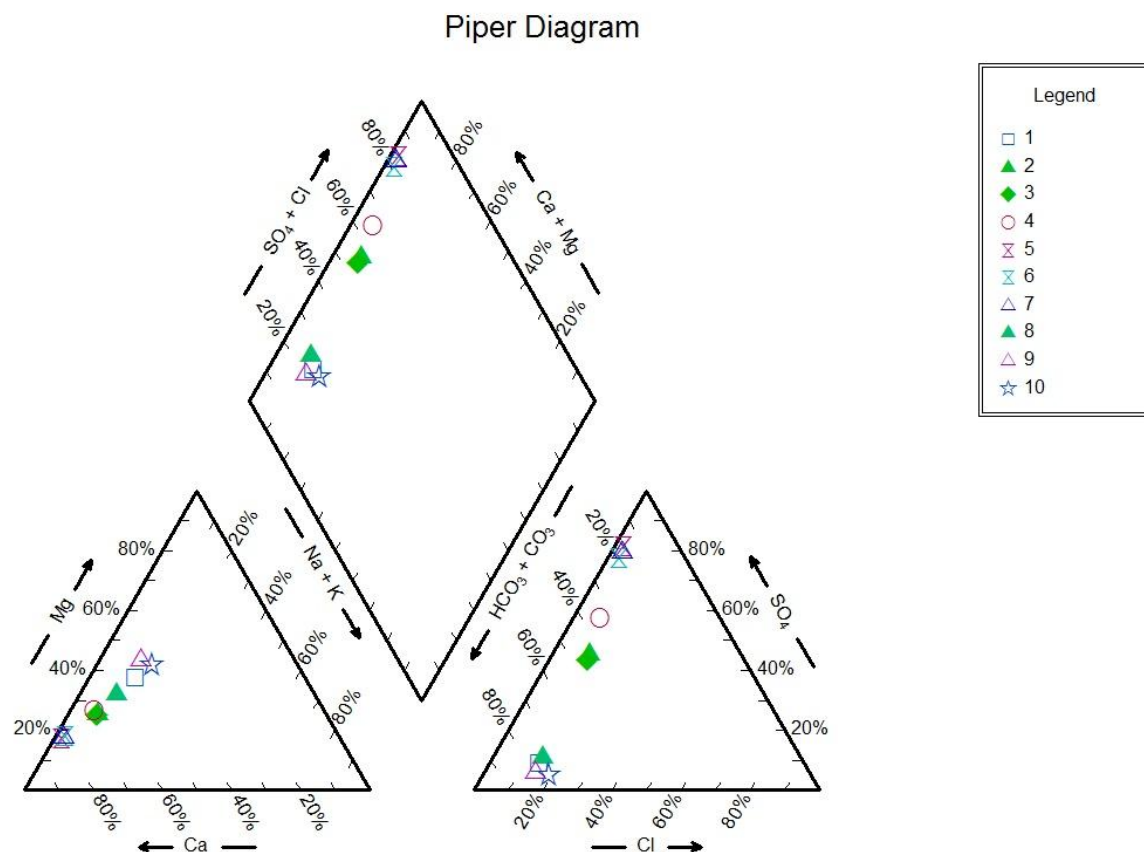
Σχήμα 4.2 Διάγραμμα Schoeller – Μάρτιος 2016

Αρχικά, αυτό που γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.2 είναι ότι τα δείγματα 1, 8, 9 και 10, παρουσιάζουν έναν κοινό υδροχημικό τύπο. Αυτό φανερώνεται από τις ευθείες που ενώνουν τα ιόντα και εμφανίζουν μια σχεδόν παράλληλη πορεία για τα τέσσερα αυτά δείγματα. Αντίστοιχα, κοινά χαρακτηριστικά στη διαμόρφωση των ιόντων εμφανίζουν τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7, με εξαίρεση τις αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων και των ιόντων ασβεστίου που παρουσιάζουν τα δείγματα 5, 6 και 7. Οι υψηλές κορυφές των δειγμάτων 5, 6, 7 και σε δεύτερη φάση των δειγμάτων 2, 3, και 4, μαρτυρούν αυξημένες τιμές στα TDS.

4.6 Τριγραμμικά διαγράμματα

4.6.1 Διάγραμμα Piper

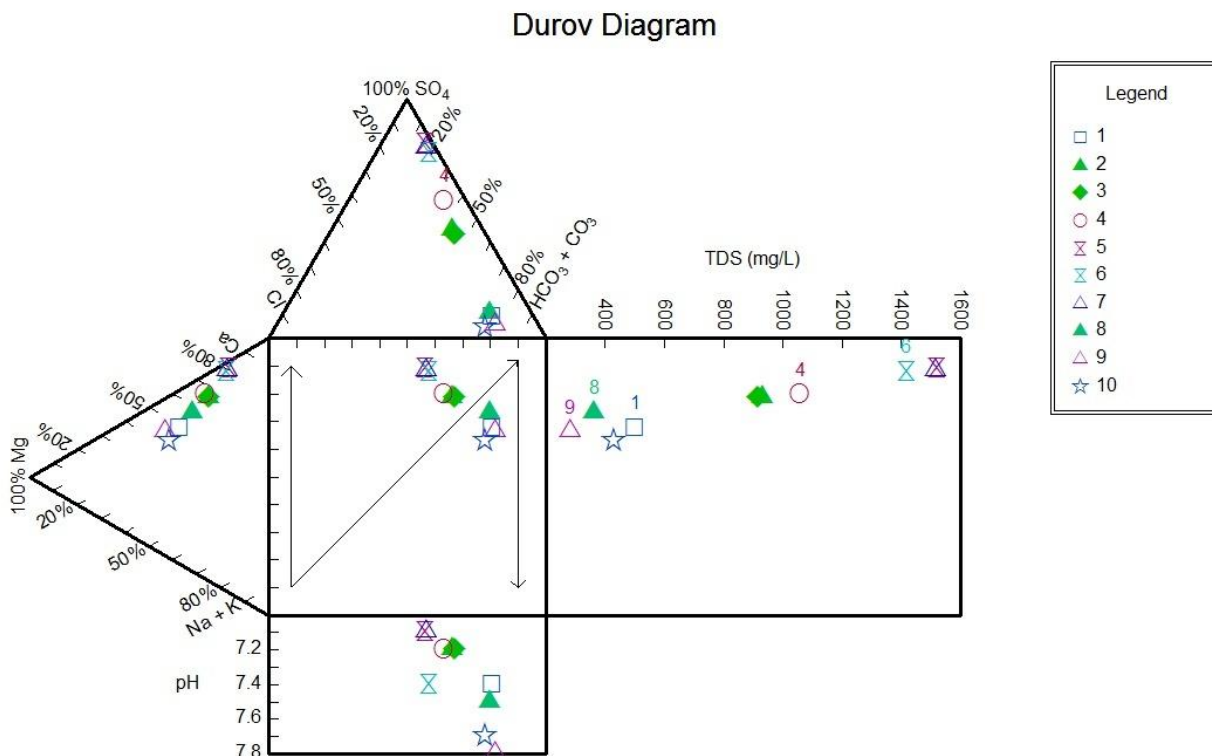
Τα δείγματα των υπόγειων νερών της Θρυπτής φαίνονται στο διάγραμμα Piper της Αq·QA στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα Piper – Μάρτιος 2016

Με βάση το τρίγωνο που βρίσκεται αριστερά, όλα τα δείγματα θεωρούνται ασβεστούχα, ενώ βάσει του τριγώνου που βρίσκεται δεξιά, τα δείγματα 1, 8, 9 και 10 θεωρούνται οξυανθρακούχα και τα υπόλοιπα δείγματα θειούχα. Επομένως, το ρομβικό διάγραμμα δείχνει δύο διαφορετικούς υδροχημικούς τύπους. Τα δείγματα 1, 8, 9 και 10 βρίσκονται στην αριστερή γωνία του ρόμβου, οπότε ανήκουν στον Ca-HCO_3 υδροχημικό τύπο και εμφανίζουν κυρίως παροδική σκληρότητα. Τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 βρίσκονται στην άνω γωνία και έτσι θεωρείται ότι ανήκουν στον Ca-SO_4 υδροχημικό τύπο και εμφανίζουν σε μεγαλύτερο ποσοστό (>50%) μόνιμη σκληρότητα. Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Langguth (1966), τα νερά όλων των δειγμάτων θεωρούνται κανονικά και εμπίπτουν στην κατηγορία των αλκαλικών γαιών, με τη μόνη διαφορά ότι στην πρώτη περίπτωση επικρατούν τα οξυανθρακικά, ενώ στη δεύτερη τα θειικά ιόντα.

4.6.2 Διάγραμμα Durov



Σχήμα 4.4 Διάγραμμα Durov – Μάρτιος 2016

Από το διάγραμμα Durov (Σχήμα 4.4) φαίνεται ότι τα δείγματα των πηγών της Θρυπτής παρουσιάζουν δύο υδροχημικές ομάδες. Παρατηρείται ότι τα δείγματα 1, 8, 9 και 10, εμφανίζουν υψηλές τιμές όξινων ανθρακικών (80%), μέσες τιμές στη συγκέντρωση ασβεστίου (50-60%) και μαγνησίου (40-50%), ενώ παράλληλα χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές TDS (~400mg/l) και υψηλές τιμές pH (~7.4-7.8) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές κοινά χαρακτηριστικά μεταξύ τους, με τα δείγματα 5, 6 και 7 να ξεχωρίζουν, λόγω της ιδιαίτερα υψηλής συγκέντρωσης θειικών ιόντων (80%), ιόντων ασβεστίου (80%), διαλυμένων στερεών (~1500mg/l) και της χαμηλής τιμής του pH (~7). Επομένως, τα δείγματα 1, 8, 9 και 10 φαίνεται να ανήκουν στον υδροχημικό τύπο Ca-HCO_3 , ενώ τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 ανήκουν στον υδροχημικό τύπο Ca-SO_4 . Τέλος, δεν παρατηρείται αντίστροφη ή μη ιοντοανταλλαγή, αλλά φαίνεται να συμβαίνει απλή διάλυση σε όλα τα δείγματα.

Πίνακας 4.7

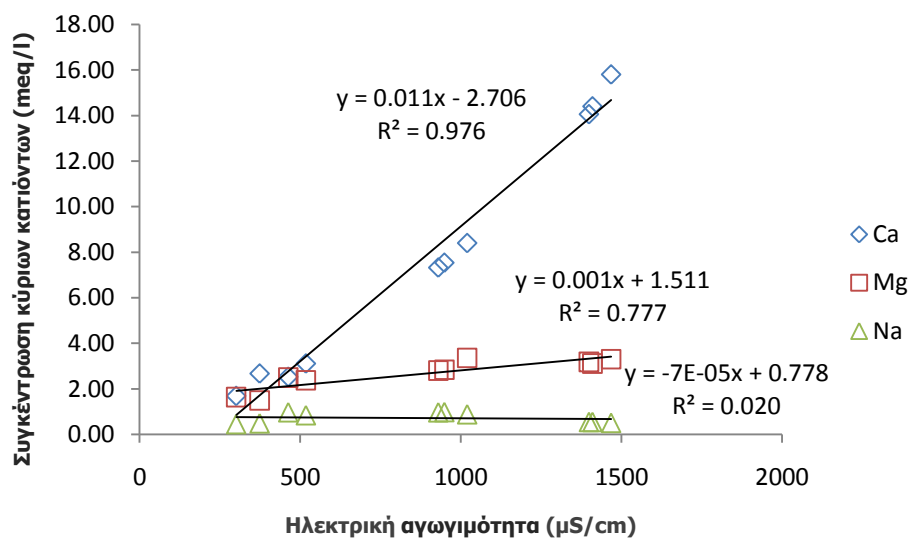
Συγκεντρωτικός Πίνακας ταξινόμησης υδροχημικών τύπων (Υ.Τ) νερών βάσει των διαγραμμάτων

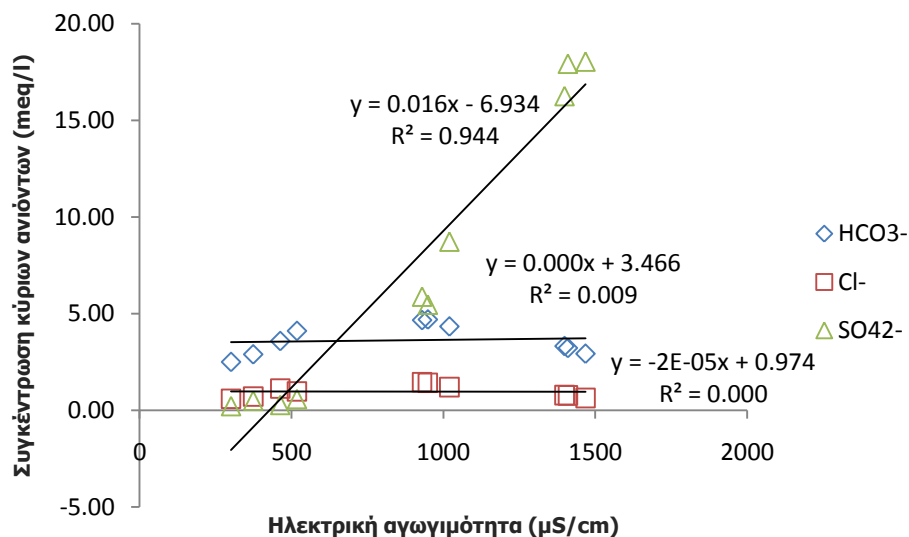
Πηγές	Υ.Τ Schoeller	Υ.Τ Piper	Υ.Τ Durov
1, 8, 9, 10	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃
2, 3, 4, 5, 6, 7	Ca-SO ₄	Ca-SO ₄	Ca-SO ₄

4.7 Συσχετίσεις

4.7.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων υπόγειου νερού στην υπό μελέτη περιοχή κυμαίνεται από 301 $\mu\text{S/cm}$ έως και 1468 $\mu\text{S/cm}$. Οι μέγιστες τιμές, άνω των 1400 $\mu\text{S/cm}$, παρατηρούνται στις περιοχές Σαμπροβάλι, Κάτω Σαμπροβάλι και Καζαντζάκη (δείγματα 5, 6 και 7).

**Σχήμα 4.5** Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει κύριων κατιόντων



Σχήμα 4.6 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει κύριων ανιόντων

Από τα παραπάνω διαγράμματα (Σχήμα 4.5 και Σχήμα 4.6), είναι φανερό ότι τα θειικά ιόντα ($r=0.972$) σε συνδυασμό με τα ιόντα ασβεστίου ($r=0.988$) έχουν την πιο ισχυρή συσχέτιση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αφού ο δείκτης συσχέτισης r είναι μεγαλύτερος από 0.90 (Ζιούτας, 2003) και επομένως διαμορφώνουν έντονα την τιμή της. Ακόμη, το μαγνήσιο ($r=0.882$) συσχετίζεται θετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Τα ιόντα χλωρίου ($r=0.02$), τα όξινα ανθρακικά ($r=0.097$) και τα ιόντα νατρίου ($r=0.143$) είναι πρακτικά ασυσχέτιστα με την αγωγιμότητα και έτσι δεν φαίνεται να επιδρούν στην τιμή της.

4.7.2 Πίνακες συσχετίσεων

Λόγω της επικράτησης δύο κύριων υδροχημικών τύπων νερού, γίνεται η συσχέτιση των ιόντων ξεχωριστά για τις δύο αυτές ομάδες νερών, δηλαδή η πρώτη αφορά στα δείγματα 1, 8, 9, 10 και η δεύτερη τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6, 7. Στους Πίνακες 4.8 και 4.9 δίνονται οι συντελεστές συσχέτισης (r) των ιόντων που εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (meq/l) στα δείγματα που αναλύθηκαν. Για να θεωρείται πολύ ισχυρή η συσχέτιση θα πρέπει να ισχύει $|r| > 0.90$ (Ζιούτας, 2003).

Πίνακας 4.8

Πίνακας συσχετίσεων κύριων ιόντων για τα δείγματα 1, 8, 9 και 10

	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	HCO₃⁻	Cl⁻	SO₄²⁻	NO₃⁻	Sr²⁺	Si
Ca²⁺	1	0.496	0.559	0.931	0.846	0.612	0.877	0.545	0.324	0.458
Mg²⁺		1	0.980	0.169	0.862	0.940	0.086	-0.457	-0.478	0.680
Na⁺			1	0.224	0.857	0.989	0.118	-0.365	-0.306	0.808
K⁺				1	0.638	0.282	0.989	0.784	0.470	0.153
HCO₃⁻					1	0.845	0.579	0.028	-0.194	0.540
Cl⁻						1	0.165	-0.268	-0.164	0.877
SO₄²⁻							1	0.804	0.425	0.004
NO₃⁻								1	0.818	0.157
Sr²⁺									1	0.193
Si										1

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.8, παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των ιόντων μαγνησίου-χλωρίου-νατρίου, κάτι που ενδεχομένως υποδηλώνει την κοινή προέλευσή τους. Επίσης, έντονα συσχετίζεται το κάλιο με το ασβέστιο και ιδιαίτερα με τα θειικά, φανερώνοντας ακόμη έναν γεωλογικό σχηματισμό.

Πίνακας 4.9

Πίνακας συσχετίσεων κύριων ιόντων για τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7

	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	HCO₃⁻	Cl⁻	SO₄²⁻	NO₃⁻	Sr²⁺	Si
Ca²⁺	1	0.574	-0.994	0.581	-0.997	-0.988	0.989	0.981	0.999	0.564
Mg²⁺		1	-0.603	-0.859	-0.626	-0.692	0.621	0.423	0.598	0.225
Na⁺			1	0.567	0.995	0.991	-0.995	-0.963	-0.998	0.614
K⁺				1	0.632	0.661	-0.604	-0.497	-0.589	0.088
HCO₃⁻					1	0.995	-0.993	-0.969	-0.998	0.560
Cl⁻						1	-0.991	-0.942	-0.992	0.561
SO₄²⁻							1	0.959	0.993	-0.650
NO₃⁻								1	0.973	0.563
Sr²⁺									1	-0.575
Si										1

Για τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7, παρατηρούνται στον Πίνακα 4.9 πολλές και ισχυρές συσχετίσεις. Αρχικά, υπάρχει μια πολύ ισχυρή, θετική συσχέτιση ανάμεσα στα ιόντα HCO₃⁻, Na⁺

και Cl^- . Μία δεύτερη θετική συσχέτιση φανερώνεται για τα ιόντα: Ca^{2+} - SO_4^{2-} - NO_3^- - Sr^{2+} . Οι δυο αυτές ομάδες ιόντων εμφανίζουν μια εξίσου δυνατή αλλά αρνητική συσχέτιση μεταξύ τους. Αυτή η σχέση φανερώνει την ύπαρξη δυο διαφορετικών γεωλογικών σχηματισμών που τροφοδοτούν τους υδροφορείς των συγκεκριμένων δειγμάτων.

4.8 Ιοντικοί λόγοι

4.8.1 Ιοντικός λόγος $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$

Πίνακας 4.10

Προέλευση νερού σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο Ca/Mg

	Ca/Mg	Προέλευση νερού
Πάνω Αργυρά	1.31	διάλυση δολομίτη
Βορδονάρι	2.62	διάλυση πυριτών
Αγ. Άννα	2.65	διάλυση πυριτών
Κάτω Αργυρά	2.51	διάλυση πυριτών
Σαμπροβάλι	4.80	διάλυση πυριτών
Κάτω Σαμπροβάλι	4.42	διάλυση πυριτών
Μέγα Λειβάδι	4.63	διάλυση πυριτών
Καζαντζάκη	1.79	ασβεστόλιθοι
Ψαρή	1.03	διάλυση δολομίτη
Καμινάκια	1.01	διάλυση δολομίτη

Στα δείγματα νερού που αναλύθηκαν, ο λόγος Ca/ Mg παρουσίασε εύρος τιμών από 1.01-4.80. Τα νερά των πηγών Πάνω Αργυρά (1), Ψαρή (9) και Καμινάκια (10) παρουσιάζουν ιοντικό λόγο περίπου ίσο με 1.25 και επομένως οφείλουν την υδροχημεία τους στη διάλυση πετρωμάτων δολομιτικής προέλευσης. Μεγαλύτερες τιμές της μονάδας παρουσιάζει ο ιοντικός λόγος της πηγής Καζαντζάκη (8), γεγονός που υποδηλώνει ότι το νερό της συγκεκριμένης πηγής έρχεται σε επαφή με ασβεστολιθικά υδροφόρα στρώματα. Τέλος, οι υπόλοιπες πηγές εμφανίζουν τιμές μεγαλύτερες του 2 και αυτό σύμφωνα με τον Katz (1997), σημαίνει ότι ο υδροφορέας έρχεται σε επαφή με πυρίτες.

4.8.2 Ιοντικός λόγος $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

Πίνακας 4.11

Χαρακτηρισμός νερού σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο Cl/SO_4

	Cl/SO_4	Χαρακτηρισμός νερών
Πάνω Αργυρά	1.66	χλωροθειούχα
Βορδονάρι	0.25	θειούχα-χλωριούχα
Αγ. Άννα	0.26	θειούχα-χλωριούχα
Κάτω Αργυρά	0.14	θειούχα
Σαμπροβάλι	0.03	θειούχα
Κάτω Σαμπροβάλι	0.05	θειούχα
Μέγα Λειβάδι	0.04	θειούχα
Καζαντζάκη	1.40	χλωροθειούχα
Ψαρή	2.72	χλωροθειούχα
Καμινάκια	4.05	χλωροθειούχα

Παρατηρείται ότι τα νερά των πηγών Σαμπροβάλι, Κάτω Σαμπροβάλι και Μέγα Λειβάδι (5, 6, 7) παρουσιάζουν πολύ χαμηλό ιοντικό λόγο (Cl/SO_4), με τιμές αρκετά χαμηλότερες του ορίου (0.2). Τα λιγότερο θειούχα νερά εμφανίζουν οι πηγές Πάνω Αργυρά, Καζαντζάκη, Ψαρή και Καμινάκια (1, 8, 9, 10).

4.8.3 Ιοντικός λόγος $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$

Πίνακας 4.12

Χαρακτηρισμός διεργασίας που συμβαίνει στο νερό σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο Ca/SO_4

	Ca/SO_4	Διεργασία
Πάνω Αργυρά	5.32	-
Βορδονάρι	1.25	διάλυση γύψου
Αγ. Άννα	1.38	διάλυση γύψου
Κάτω Αργυρά	0.96	διάλυση γύψου
Σαμπροβάλι	0.88	διάλυση γύψου
Κάτω Σαμπροβάλι	0.86	διάλυση γύψου
Μέγα Λειβάδι	0.80	διάλυση γύψου
Καζαντζάκη	5.32	-
Ψαρή	7.79	-
Καμινάκια	9.11	-

Ο ιοντικός λόγος Ca/SO_4 είναι πολύ κοντά στη μονάδα για τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 και αυτό συνδέεται με τη διεργασία της διάλυσης γύψου στα νερά αυτά. Τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν πολύ μεγάλο ιοντικό λόγο, γεγονός που δείχνει ότι τα ιόντα ασβεστίου οφείλουν την παρουσία τους σε άλλη διεργασία.

4.8.3 Ιοντικός λόγος $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$

Πίνακας 4.13

Προέλευση ιόντων Ca και Mg σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο $(Ca+Mg)/HCO_3$

	$(Ca+Mg)/HCO_3$	Προέλευση Ca και Mg
Πάνω Αργυρά	1.34	ανθρακικά πετρώματα
Βορδονάρι	2.17	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Αγ. Άννα	2.21	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Κάτω Αργυρά	2.72	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Σαμπροβάλι	6.55	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Κάτω Σαμπροβάλι	5.21	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Μέγα Λειβάδι	5.45	ορυκτά πλούσια σε θειικά
Καζαντζάκη	1.44	ανθρακικά πετρώματα
Ψαρή	1.33	ανθρακικά πετρώματα
Καμινάκια	1.40	ανθρακικά πετρώματα

Παρατηρείται ότι για τα δείγματα των πηγών Πάνω Αργυρά (1), Καζαντζάκη (8), Ψαρή (9) και Καμινάκια (10) ο ιοντικός λόγος $(Ca+Mg)/HCO_3$ προσεγγίζει τη μονάδα, που σημαίνει ότι το ασβέστιο και το μαγνήσιο είναι ισοδύναμα με τα όξινα ανθρακικά ιόντα και επομένως συνδέεται η παρουσία τους με την ύπαρξη ανθρακικών πετρωμάτων. Τα υπόλοιπα νερά φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλότερη τιμή ιοντικού λόγου από τη μονάδα και επομένως οι υψηλές συγκεντρώσεις των κατιόντων δικαιολογούνται από την ύπαρξη πετρωμάτων πλούσιων σε θειικά ιόντα.

4.8.4 Ιοντικός λόγος $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$

Πίνακας 4.14

Χαρακτηρισμός διεργασίας που συμβαίνει στα νερά σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο $(Ca+Mg)/(SO_4+HCO_3)$

	$(Ca+Mg)/(SO_4+HCO_3)$	Διεργασία
Πάνω Αργυρά	1.17	Διάλυση ασβεστίτη/δολομίτη
Βορδονάρι	0.96	Διάλυση γύψου
Αγ. Άννα	1.02	Διάλυση γύψου
Κάτω Αργυρά	0.90	Διάλυση γύψου
Σαμπροβάλι	0.91	Διάλυση γύψου
Κάτω Σαμπροβάλι	0.88	Διάλυση γύψου
Μέγα Λειβάδι	0.83	Διάλυση γύψου
Καζαντζάκη	1.23	Διάλυση ασβεστίτη/δολομίτη
Ψαρή	1.23	Διάλυση ασβεστίτη/δολομίτη
Καμινάκια	1.30	Διάλυση ασβεστίτη/δολομίτη

Αυτό που παρατηρείται από τον συγκεκριμένο ιοντικό λόγο είναι ότι στα υπόγεια νερά όλων των δειγμάτων δεν παρατηρείται ιοντοανταλλαγή η αντίστροφη ιοντοανταλλαγή. Ο ιοντικός λόγος

όλων των πηγών είναι κοντά στο 1, που σημαίνει ότι συμβαίνει διάλυση γύψου, ασβεστίτη ή δολομίτη. Συγκρίνοντας από τους προηγούμενους ιοντικούς λόγους συμπεραίνεται ότι τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 οφείλουν την υδροχημεία τους σε διάλυση γύψου. Οι ιοντικοί λόγοι των πηγών Πάνω Αργυρά (1), Καζαντζάκη (8), Ψαρή (9) και Καμινάκια (10), δεν διαχωρίζονται με σαφήνεια, οπότε μπορεί συμβαίνει η διεργασία της διάλυσης δολομίτη ή ασβεστίτη.

4.8.5 Ιοντικός λόγος $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/(SO_4^{2-} + 0.5HCO_3^-)$

Πίνακας 4.15

Χαρακτηρισμός διεργασίας που συμβαίνει στα νερά σύμφωνα με τον ιοντικό λόγο $(Ca+Mg)/(SO_4 + 0.5HCO_3)$

	$(Ca+Mg)/(SO_4 + 0.5HCO_3)$	Διεργασία
Πάνω Αργυρά	2.08	-
Βορδονάρι	1.23	ασβεστοποίηση δολομίτη
Αγ. Άννα	1.33	ασβεστοποίηση δολομίτη
Κάτω Αργυρά	1.08	ασβεστοποίηση δολομίτη
Σαμπροβάλι	0.98	ασβεστοποίηση δολομίτη
Κάτω Σαμπροβάλι	0.96	ασβεστοποίηση δολομίτη
Μέγα Λειβάδι	0.90	ασβεστοποίηση δολομίτη
Καζαντζάκη	2.14	-
Ψαρή	2.27	-
Καμινάκια	2.43	-

Σύμφωνα με την Eberts (2000) η τιμή του συγκεκριμένου λόγου όταν φτάνει την τιμή της μονάδας, υποδεικνύει την κύρια διεργασία που λαμβάνει χώρα και επηρεάζει την υδροχημεία των πηγών. Η διεργασία αυτή είναι η ασβεστοποίηση του δολομίτη και φαίνεται να αφορά στις πηγές 2, 3, 4, 5, 6 και 7. Ιδιαίτερα κοντά στο 1 είναι οι ιοντικοί λόγοι των πηγών Κάτω Αργυρά, Σαμπροβάλι, Κάτω Σαμπροβάλι και Μέγα Λειβάδι. Αυτή η παρατήρηση συμβαδίζει με τα προηγούμενα συμπεράσματα, αφού η ασβεστοποίηση του δολομίτη είναι μια διεργασία που συνεισφέρει σημαντικά σε θειικά ιόντα.

4.9 Δείκτες

4.9.1 Δείκτες κορεσμού

Πίνακας 4.16

Δείκτες κορεσμού

	Ανυδρίτης	Αραγωνίτης	Βαρίτης	Καλσιίτης	Δολομίτης	Εψομίτης	Γύψος	Μαγνησίτης
1	-2.46	-0.01	-0.84	0.14	0.24	-4.77	-2.20	-0.94
2	-1.28	0.07	0.37	0.22	0.09	-3.86	-1.01	-1.12
3	-1.30	0.09	0.40	0.24	0.13	-3.89	-1.02	-1.11
4	-1.11	0.02	0.43	0.17	-0.01	-3.64	-0.82	-1.10
5	-0.67	-0.08	0.41	0.07	-0.51	-3.47	-0.38	-1.47
6	-0.74	0.21	0.31	0.37	0.10	-3.49	-0.44	-1.11
7	-0.70	-0.13	0.22	0.02	-0.60	-3.47	-0.40	-1.47
8	-2.55	-0.06	-0.71	0.09	0.01	-4.98	-2.27	-1.10
9	-3.06	-0.07	-1.52	0.08	0.20	-5.24	-2.79	-0.86
10	-2.86	0.13	-1.02	0.28	0.63	-5.04	-2.59	-0.66

Σε γενικές γραμμές όλα τα δείγματα έχουν τη τάση να εναποθέσουν ανθρακικό ασβέστιο με τη μορφή καλσιίτη, αφού ο δείκτης κορεσμού είναι μεγαλύτερος του μηδενός. Ωστόσο το δείγμα 6 εμφανίζει τον μεγαλύτερο δείκτη κορεσμού ανθρακικού ασβεστίου, με τιμή 0.37 για τον καλσιίτη και 0.21 για τον αραγωνίτη. Ακόμη, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.16 υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να εναποτεθεί το ορυκτό βαρίτης (BaSO_4), σύμφωνα με το δείκτη κορεσμού για τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7, αλλά μάλλον συμβαίνει σε μικρές ποσότητες λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του βρίου. Τέλος, το δείγμα 10 εμφανίζει υψηλό δείκτη κορεσμού για το δολομίτη, αυξάνοντας και την τάση για εναπόθεσή του.

4.9.2 Δείκτες απόθεσης

Πίνακας 4.17

Δείκτες απόθεσης LSI και RSI

Δείγμα	Langelier	Ryznar
1	-0.04	7.47
2	0.14	6.93
3	0.15	6.90
4	0.11	6.98
5	0.08	6.93
6	0.36	6.67
7	0.06	6.98
8	-0.16	7.82
9	-0.13	8.07
10	0.10	7.51

Σύμφωνα με τον δείκτη κορεσμού του Langelier, το νερό των δειγμάτων 2, 3, 4, 5, 6, 7 και 10 είναι υπέρκορο σε ανθρακικό ασβέστιο, αλλά το δείγμα 6 είναι αυτό που εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή (LSI=0.36). Αντίστοιχα, με βάση το δείκτη σταθερότητας του Ryznar, τάση για εμφάνιση επικαθίσεων παρουσιάζουν τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7, με το δείγμα 6 και πάλι να εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση για επικάθιση. Τα υπόλοιπα νερά θεωρούνται ήπια διαβρωτικά.

4.10 Σκληρότητα

Πίνακας 4.18

Είδη σκληρότητας και κατηγοριοποίηση δειγμάτων

Δείγμα	Ανθρακική Σκληρότητα	Μη ανθρακική σκληρότητα mg/l CaCO ₃	Ολική σκληρότητα	Κατηγορία
1	252	84	336	Σκληρά
2	276	272	548	Πολύ σκληρά
3	278	254	532	Πολύ σκληρά
4	278	346	624	Πολύ σκληρά
5	174	866	1040	Πολύ σκληρά
6	184	786	970	Πολύ σκληρά
7	184	766	950	Πολύ σκληρά
8	202	0	202	Μέτριας σκληρότητας
9	150	8	158	Μέτριας σκληρότητας
10	198	38	236	Μέτριας σκληρότητας

Τα δείγματα εμφανίζουν ένα εύρος ολικής σκληρότητας από 158mg/l CaCO₃ έως 1040mg/l CaCO₃ και έτσι παρουσιάζουν στην κλίμακα της ταξινόμησης, μέτρια έως υπερβολική σκληρότητα. Οι υψηλότερες τιμές ολικής σκληρότητας παρατηρούνται για τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7. Ιδιαίτερα τα νερά των πηγών Σαμπροβάλι (5), Κάτω Σαμπροβάλι (6) και Μέγα Λειβάδι (7), εμφανίζουν κατά κύριο λόγο μη ανθρακική σκληρότητα. Αυτό, με βάση τη θεωρία, συνηγορεί στο ότι τα νερά των πηγών αυτών, έρχονται σε επαφή με σχηματισμούς που περιέχουν αλκαλικές γαίες ενωμένες με θειικά ιόντα.

4.11 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με βάση τη νομοθεσία

Από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, φαίνεται ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων πληρεί τις προϋποθέσεις του ΦΕΚ Β 3322/2011, σχετικά με την ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Εξαιρεση αποτελεί η συγκέντρωση των θεικών ιόντων, η οποία υπερβαίνει την ανώτερη αποδεκτή τιμή

στα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα 2, 3 και 4 ανάλογα με την εποχή δειγματοληψίας, παρουσιάζουν διακυμάνσεις στις τιμές, κοντά στην αποδεκτή τιμή των 250mg/l. Από την άλλη, τα δείγματα 5, 6 και 7 εμφανίζουν σχεδόν τριπλάσιες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων όλο το χρόνο.

4.12 Αξιολόγηση ποιότητας νερού για άρδευση

4.12.1 Αλατότητα

Πίνακας 4.19

Αξιολόγηση κίνδυνου αλάτωσης με βάση το TDS

Δείγμα	TDS	Κίνδυνος αλάτωσης
1	424	μέσος
2	821	μεγάλος
3	808	μεγάλος
4	955	μεγάλος
5	1436	μεγάλος
6	1344	μεγάλος
7	1424	μεγάλος
8	308	μέσος
9	248	μέσος
10	375	μέσος

Σύμφωνα με την ταξινόμηση (Τσακίρης, 2004) για τον χαρακτηρισμό του νερού άρδευσης βάσει της ποσότητας των διαλυμένων στερεών, τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7, εμφανίζουν μεγάλο κίνδυνο αλάτωσης, λόγω των υψηλών τιμών των TDS.

4.12.2 Ταξινόμηση με βάση το διάγραμμα Richards και το δείκτη SAR

Πίνακας 4.20

Αξιολόγηση ποιότητας νερού σύμφωνα με το διάγραμμα Richards (U.S Salinity Laboratory, 1954)

Δείγμα	SAR	EC	EC ₂₅	Ταξινόμηση
1	0.51	518	557	c2-s1
2	0.43	930	1033	c3-s1
3	0.43	949	1054	c3-s1
4	0.36	1020	1200	c3-s1
5	0.16	1468	1756	c3-s1
6	0.18	1399	1731	c3-s1
7	0.18	1410	1745	c3-s1
8	0.34	374	410	c2-s1
9	0.35	301	339	c2-s1
10	0.61	463	511	c2-s1

Σύμφωνα με το διάγραμμα Richards, τα δείγματα 1, 8, 9 και 10 (C₂-S₁) θεωρούνται νερά καλής ποιότητας και επομένως κατάλληλα για άρδευση, με εξαίρεση ευαίσθητα φυτά στα άλατα ή εδάφη με κακή στράγγιση. Τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στην κατηγορία C₃-S₁ και θεωρούνται νερά μέσης ποιότητας, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άρδευση, αλλά με περιορισμούς.

4.12.3 Περιεκτικότητα σε νάτριο (Na%)

Πίνακας 4.21

Αξιολόγηση ποιότητας αρδευτικού νερού με βάση την περιεκτικότητα σε νάτριο (Na%)

Δείγμα	Na (%)	EC ₂₅	Ταξινόμηση
1	14	557	Εξαιρετικό μέχρι καλό
2	9	1033	Καλό μέχρι αποδεκτό
3	9	1054	Καλό μέχρι αποδεκτό
4	7	1200	Καλό μέχρι αποδεκτό
5	3	1756	Καλό μέχρι αποδεκτό
6	3	1731	Καλό μέχρι αποδεκτό
7	3	1745	Καλό μέχρι αποδεκτό
8	11	410	Εξαιρετικό μέχρι καλό
9	12	339	Εξαιρετικό μέχρι καλό
10	16	511	Εξαιρετικό μέχρι καλό

Σύμφωνα με το διάγραμμα Wilcox και τον βαθμό αλκαλίωσης, τα νερά παρουσιάζουν μια διακύμανση στη ποιότητά τους, από καλή έως εξαιρετική. Εξαιρετικό από άποψη χαμηλού βαθμού αλκαίωσης, θεωρούνται τα νερά των δειγμάτων 1, 8, 9 και 10.

4.12.4 Ταξινόμηση ποιότητας αρδευτικού νερού κατά FAO

Πίνακας 4.22

Αξιολόγηση αρδευτικού νερού με βάση την αλατότητα και τη ταχύτητα διήθησης

Δείγμα	Αλατότητα EC ₂₅	Περιορισμός στη χρήση	Ταχύτητα Διήθησης SAR	Περιορισμός στη χρήση
1	557	Κανένας	0.51	Μέτριος
2	1033	Μέτριος	0.43	Κανένας
3	1054	Μέτριος	0.43	Κανένας
4	1200	Μέτριος	0.36	Κανένας
5	1756	Μέτριος	0.16	Κανένας
6	1731	Μέτριος	0.18	Κανένας
7	1745	Μέτριος	0.18	Κανένας
8	410	Κανένας	0.34	Μέτριος
9	339	Κανένας	0.35	Μέτριος
10	511	Κανένας	0.61	Μέτριος

Σύμφωνα με τη ταξινόμηση του οργανισμού FAO, με βάση τη τιμή της αλατότητας, χρειάζεται ένας μέτριος περιορισμός κατά τη χρήση των νερών των δειγμάτων 2, 3, 4, 5, 6 και 7, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα δεν χρειάζεται κανένας περιορισμός. Έχοντας ως κριτήριο τη ταχύτητα διήθησης, συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή τα δείγματα 2, 3, 4, 5, 6 και 7 δεν χρειάζονται κανέναν περιορισμό, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα, που χρειάζονται έναν μέτριο περιορισμό κατά την χρήση τους για σκοπούς άρδευσης.

Πίνακας 4.23

Αξιολόγηση αρδευτικού νερού με βάση τη συγκέντρωση σε Cl, B, NO₃-N και HCO₃

	Χλώριο (Cl)	Περιορισμός στη χρήση	Βόριο (B)	Περιορισμός στη χρήση	Άζωτο (NO₃-N)	Περιορισμός στη χρήση	HCO₃⁻	Περιορισμός στη χρήση
Δείγμα	meq/l		mg/l		mg/l		meq/l	
1	0.97	Κανένας	0.014	Κανένας	1.48	Κανένας	4.10	Μέτριος
2	1.45	Κανένας	0.005	Κανένας	1.50	Κανένας	4.65	Μέτριος
3	1.42	Κανένας	0.006	Κανένας	1.60	Κανένας	4.69	Μέτριος
4	1.19	Κανένας	0.006	Κανένας	1.13	Κανένας	4.33	Μέτριος
5	0.63	Κανένας	0.005	Κανένας	5.55	Μέτριος	2.92	Μέτριος
6	0.78	Κανένας	0.006	Κανένας	4.30	Κανένας	3.31	Μέτριος
7	0.76	Κανένας	0.007	Κανένας	5.07	Μέτριος	3.21	Μέτριος
8	0.70	Κανένας	0.004	Κανένας	2.05	Κανένας	2.88	Μέτριος
9	0.59	Κανένας	0.003	Κανένας	0.89	Κανένας	2.49	Μέτριος
10	1.12	Κανένας	0.010	Κανένας	0.82	Κανένας	3.57	Μέτριος

Από τον Πίνακα 4.23, φαίνεται ότι λαμβάνοντας υπόψιν τη συγκέντρωση σε χλώριο και βόριο, τα νερά δεν χρειάζονται κάποιον περιορισμό κατά τη χρήση τους. Το ίδιο παρατηρείται και για τα νιτρικά ιόντα, με εξαίρεση τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα 5, η οποία είναι ελαφρώς πάνω από το όριο και έτσι τα νερά χρειάζονται μέτριο περιορισμό κατά τη χρήση τους. Από την άλλη τα όξινα ανθρακικά ιόντα φαίνεται να επιδρούν στην ποιότητα του αρδευτικού νερού όλων των πηγών, θέτοντας τη χρήση τους σε μέτριο περιορισμό.

4.13 Πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το πείραμα απομάκρυνσης της σκληρότητας των δειγμάτων 5, 6 και 7, που πραγματοποιήθηκε τον Ιούνιο του 2015 και τον Μάρτιο του 2016. Οι μέθοδοι είναι διαφορετικές ως προς την επιλογή των αντιδραστήριων και τον υπολογισμό της δόσης.

Ιούνιος 2015

Η διαδικασία για την αποσκλήρυνση του νερού των δειγμάτων που εμφάνισαν την υψηλότερη σκληρότητα (5, 6, 7), πραγματοποιήθηκε σε 2 επιμέρους φάσεις. Αρχικά προστέθηκαν 0.012g Ca(OH)_2 σε 100ml κάθε δείγματος (5.1, 6.1, 7.1), ποσότητα ικανή να επιφέρει αύξηση της τιμής του pH περίπου στο 8.5. Έπειτα, προστέθηκαν 0.02g Ca(OH)_2 σε 100ml κάθε δείγματος (5.2, 6.2, 7.2), αναμένοντας μια αύξηση της τιμής του pH περίπου στο 10.5. Τα δύο αυτά διακριτά στάδια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν για την εξαγωγή συγκριτικών αποτελεσμάτων, με γνώμονα την τιμή του pH. Ο χρόνος παραμονής για την κροκίδωση, τη συσσωμάτωση και τελικά την καθίζηση στα δείγματα ήταν τουλάχιστον 3 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της ιζηματοποίησης, διηθήθηκε το υπερκείμενο κάθε δείγματος και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της σκληρότητας και της συγκέντρωσης των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} .

Πίνακας 4.24

Αρχική και τελική τιμή pH και δόση Ca(OH)_2

Δείγμα	pH _{αρχ}	pH _{τελ}	Ποσότητα Ca(OH)_2
5.1	7.3	8.4	0.012g/100ml
5.2	7.3	10.1	0.02g/100ml
6.1	7.7	8.3	0.012g/100ml
6.2	7.7	10	0.02g/100ml
7.1	7.9	8.4	0.012g/100ml
7.2	7.9	10.3	0.02g/100ml

Στον Πίνακα 4.25 παρατίθενται η αρχική και η τελική σκληρότητα για τα δείγματα του πειράματος. Η αρχική σκληρότητα αποτελεί την ολική σκληρότητα, ενώ η τελική σκληρότητα είναι ουσιαστικά η μόνιμη σκληρότητα.

Πίνακας 4.25

Αρχική και τελική σκληρότητα από τη μέθοδο της τιτλοδότησης

Δείγμα	Αρχική Σκληρότητα	Τελική Σκληρότητα	Μείωση %
	mg/l CaCO_3	mg/l CaCO_3	
5.1	950	960	0
5.2	950	836	12
6.1	960	880	8
6.2	960	922	4
7.1	1015	862	15
7.2	1015	884	13

Μάρτιος 2016

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του Ιουνίου, διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα νερού 5, 6 και 7, χαρακτηρίζονται από μόνιμη σκληρότητα. Οπότε, σε αυτή την πειραματική διαδικασία κρίθηκε αναγκαίο πέρα από τη χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου, να προστεθεί στα νερά και ανθρακικό νάτριο. Αφού υπολογίστηκαν οι δόσεις κάθε αντιδραστήριου, χωρίστηκε η διαδικασία σε δύο μέρη· αρχικά προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα Ca(OH)_2 σε 100ml δείγματος και σε μια δεύτερη φιάλη των 100ml, προστέθηκε πρώτα το υδροξείδιο του ασβεστίου και έπειτα το ανθρακικό νάτριο. Προτού ξεκινήσει η διαδικασία, αλλά και μετά την προσθήκη κάθε αντιδραστήριου, καταγράφηκε η μεταβολή της τιμής του pH. Η θερμοκρασία των νερών ήταν 23.3°C. Αφότου έγινε η προσθήκη κάθε αντιδραστήριου, αφέθηκαν τα δείγματα για ένα 24ωρο, προκειμένου να ολοκληρωθεί η διαδικασία της χημικής ιζηματοποίησης και την επόμενη μέρα μετρήθηκε η νέα σκληρότητα με τη μέθοδο της τιτλοδότησης με EDTA 0.01M. Η διακύμανση της τιμής του pH, ανάλογα την ποσότητα των αντιδραστήριων φαίνεται στον Πίνακα 4.26 και η ποσότητα των αντιδραστήριων στον Πίνακα 4.27.

Πίνακας 4.26

Αρχική και τελική τιμή pH με τις δύο μεθόδους

Δείγμα	Αρχικό pH	pH μόνο Ca(OH)_2	pH ₁ Ca(OH)_2	pH ₂ Na_2CO_3
5	8.01	11.96	11.57	11.19
6	7.57	11.87	10.57	11.19
7	7.75	11.89	11.33	11.26

Πίνακας 4.28

Ποσότητα αντιδραστήριων για κάθε δείγμα

	Μόνο Ca(OH)_2	Ca(OH)_2	Na_2CO_3
Δείγμα 5	0.082g/100ml	0.035g/100ml	0.082g/100ml
Δείγμα 6	0.075g/100ml	0.038g/100ml	0.070g/100ml
Δείγμα 7	0.075g/100ml	0.043g/100ml	0.072g/100ml

Στον Πίνακα 4.29 φαίνεται η αρχική και η τελική τιμή της σκληρότητας.

Πίνακας 4.29

Αρχική και τελική τιμή σκληρότητας με τις δύο μεθόδους

Δείγμα	Αρχική Σκληρότητα (mg/l)	Τελική Σκληρότητα μετά την προσθήκη Ca(OH)_2 (mg/l)	Μείωση %
5	1040	1200	0
6	970	1200	0
7	950	1140	0
Δείγμα	Αρχική Σκληρότητα (mg/l)	Τελική Σκληρότητα μετά την προσθήκη Ca(OH)_2 και NaCO_3 (mg/l)	Μείωση %
5	1040	176	83
6	970	232	76
7	950	252	73

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η υδροχημεία των πηγών της Θρυπτής, με σκοπό να εντοπιστούν οι πηγές εκείνες που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία επικαθίσεων και έπειτα διερευνήθηκε ο μηχανισμός σχηματισμού των επικαθίσεων αυτών.

5.1 Συμπεράσματα για τις πηγές

Παρατηρήθηκε ότι τα νερά των πηγών παρουσιάζουν δύο κύριους υδροχημικούς τύπους, επομένως τα συμπεράσματα παρουσιάζονται ομαδοποιημένα για τις δύο αυτές κατηγορίες:

5.1.1 Πηγές 1, 8, 9, 10

Μέσα στα ανθρακικά πετρώματα του καρστικού συστήματος της Θρυπτής, διαμορφώνονται υδροφόροι ορίζοντες που εκφορτίζονται από τις πηγές Πάνω Αργυρά (1), Καζαντζάκη (8) και Ψαρή (9). Η πηγή Καμινάκια (10) διαμορφώνει την υδροχημεία της μέσα από την παρουσία φλυσικών σχηματισμών. Τα νερά των πηγών αυτών χαρακτηρίζονται ως ασβεστομαγνησιούχα - οξυανθρακούχα και παρουσιάζουν μικρή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα. Θεωρούνται κατάλληλα για άρδευση και σύμφωνα με τις παραμέτρους που αξιολογήθηκαν κρίνονται κατάλληλα και για πόση. Με βάση τους ιοντικούς λόγους, η υδροχημεία των πηγών αυτών δικαιολογείται από τη διάλυση ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων, ενώ σύμφωνα με τους δείκτες κορεσμού, έχουν μικρή πιθανότητα να εναποθέσουν ανθρακικό ασβέστιο ή δολομίτη, με εξαίρεση το δείγμα 10 το οποίο μπορεί να παρουσιάσει ανθρακικές ή δολομιτικές επικαθίσεις. Αναφορικά με τα αποτελέσματα των δεικτών απόθεσης, Langelier και Ryznar, φαίνεται ότι τα δείγματα των πηγών 1, 8, 9 και 10 δεν έχουν την τάση να εμφανίσουν επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου, εκτός από το δείγμα 10 το οποίο σύμφωνα μόνο με το δείκτη Langelier, δύναται να συνεισφέρει σε ανθρακικό ασβέστιο. Εξαιρώντας τα νερά του δείγματος 1, που εμπίπτουν στην κατηγορία των σκληρών νερών, τα υπόλοιπα δείγματα θεωρούνται νερά μέτριας σκληρότητας.

5.1.2 Πηγές 2, 3, 4, 5, 6, 7

Οι πηγές Βορδονάρι (2), Αγ. Άννα (3) και Κάτω Αργυρά (4), εκφορτίζουν νερά που προέρχονται από υδροφόρους ορίζοντες, οι οποίοι σχηματίζονται πάνω από ασβεστολιθικά πετρώματα. Αντίστοιχα, τα νερά των πηγών Σαμπροβάλι (5), Κάτω Σαμπροβάλι και Μέγα Λειβάδι (7), διαμορφώνονται από την επαφή ασβεστολιθικών πετρωμάτων με το υποκείμενο τεκτονικό πέτρωμα (Φυλλίτες - Χαλαζίτες, Μεταφλύσχης και μικρές εμφανίσεις Ραβδούχων στρωμάτων).

Τα νερά παρουσιάζουν πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε ιόντα ασβεστίου και θειικά ιόντα και αυτό δικαιολογείται από τους σχηματισμούς μέσα από τους οποίους διακινούνται τα νερά, οι οποίοι επηρεάζουν την ποιότητά τους. Ο υδροχημικός τύπος (Ca-SO_4), που προκύπτει από τα τριγραμμικά διαγράμματα, συνηγορεί στο συμπέρασμα ότι τα νερά έρχονται σε επαφή με πετρώματα πλούσια σε γύψο. Σύμφωνα με τον Πίνακα συσχετίσεων, ενισχύεται η θεωρία ότι δύο γεωλογικοί σχηματισμοί επιδρούν στην υδροχημεία των πηγών αυτών. Η πρώτη ισχυρή συσχέτιση (HCO_3^- , Na^+ , Cl^-) συνδέεται με την ύπαρξη ανθρακικών πετρωμάτων, ενώ η δεύτερη συσχέτιση (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Sr^{2+}) υποδεικνύει την ύπαρξη σχηματισμών πλούσιων σε γύψο ή ανυδρίτη. Με βάση τους ιοντικούς λόγους, η κύρια διεργασία που επηρεάζει σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την υδροχημεία των συγκεκριμένων πηγών, είναι η διάλυση γύψου ή/και η ασβεστοποίηση δολομιτικών πετρωμάτων. Αυτό που συμπεραίνεται, παρατηρώντας τους δείκτες κορεσμού και απόθεσης, είναι ότι τη μεγαλύτερη τάση για εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου, εμφανίζουν τα νερά της πηγής Κάτω Σαμπροβάλι (6). Παράλληλα, τα νερά των πηγών κατατάσσονται στα πολύ σκληρά νερά, με τη τιμή της ολικής σκληρότητας να ξεπερνάει τα 950 mg/l ισοδύναμο CaCO_3 για τα δείγματα 5, 6 και 7. Σε ότι αφορά την καταλληλότητα των συγκεκριμένων νερών να χρησιμοποιηθούν για άρδευση, λαμβάνοντας υπόψιν την ταξινόμηση κατά FAO, τα νερά χρειάζονται έναν μέτριο περιορισμό κατά τη χρήση τους, λόγω της υψηλής αλατότητας, αλλά γενικότερα θεωρούνται αποδεκτά για αρδευτικούς σκοπούς.

5.2 Συμπεράσματα από το πείραμα απομάκρυνσης σκληρότητας

Η πρώτη προσπάθεια (Ιούνιος 2015) για την απομάκρυνση της ιδιαίτερα υψηλής σκληρότητας που εμφάνισαν τα δείγματα των πηγών Σαμπροβάλι (5), Κάτω Σαμπροβάλι (6) και Μέγα Λειβάδι (7), με τη μέθοδο της χημικής ιζηματοποίησης χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του ασβεστίου, δεν απέφερε καρπούς. Όπως φανερώθηκε, τα δείγματα αυτά παρουσίασαν μη ανθρακική σκληρότητα, η οποία δεν αφαιρείται προσθέτοντας μόνο ασβέστη. Για την ακρίβεια η μείωση της σκληρότητας προσέγγισε στην καλύτερη περίπτωση το ποσοστό του 15%. Τη δεύτερη περίοδο (Απρίλης 2016) επαναλήφθηκε το πείραμα της προσθήκης υδροξειδίου του ασβεστίου και συγκρίθηκε με τη μέθοδο της χρήσης υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με ανθρακικό νάτριο. Η πρώτη μέθοδος, όπως ήταν αναμενόμενο, δεν επέφερε καμία ελάττωση στη τιμή της σκληρότητας, ενώ η δεύτερη μέθοδος είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί η σκληρότητα από 73 έως 83%. Αυτό ενισχύει την πεποίθηση ότι τα νερά αυτά χαρακτηρίζονται από μη ανθρακική σκληρότητα και επομένως χρειάζονται συγκεκριμένη διαχείριση με βάση την ιδιαιτερότητά τους.

5.3 Προτάσεις

Το πρώτο και ουσιαστικό βήμα για την αντιμετώπιση των επικαθίσεων είναι ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των επικαθίσεων και η διερεύνηση του μηχανισμού δημιουργίας των επικαθίσεων. Λαμβάνοντας κανείς υπόψιν τα προηγούμενα ως δεδομένα, καλείται να επιλέξει τη βέλτιστη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Παρά τη μεγάλη αξία της αναγνώρισης του προβλήματος, μια ολοκληρωμένη μελέτη προϋποθέτει τη συμπερίληψη και των υπόλοιπων παραγόντων που εμπλέκονται στο πρόβλημα. Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο προτείνονται λύσεις, καθεμία από τις οποίες απαιτεί περαιτέρω έρευνα, ενώ γίνεται μια προσπάθεια να υπογραμμιστούν οι παράγοντες οι οποίοι χρειάζονται διερεύνηση.

Μια πρώτη λύση θα μπορούσε να αφορά στην εφαρμογή της μεθόδου της χημικής ιζηματοποίησης. Τα νερά των πηγών Σαμπροβάλι, Κάτω Σαμπροβάλι και Μέγα Λειβάδι μπορούν να ενοποιούνται σε μια κοινή δεξαμενή, προτού διατεθούν στο υπόλοιπο δίκτυο. Στη δεξαμενή αυτή θα προστίθενται τα χημικά αντιδραστήρια του υδροξειδίου του ασβεστίου και του ανθρακικού νατρίου για τον σχηματισμό ιζημάτων ανθρακικού ασβεστίου. Η δεξαμενή θα λειτουργεί ως δεξαμενή καθίζησης, ο όγκος της οποίας θα καθοριστεί από τον χρόνο παραμονής και την παροχή άντλησης. Το υπερκείμενο νερό αφού θα διηθείται σε κατάλληλη διάταξη, όπως είναι για παράδειγμα ένα αμμόφιλτρο, θα ενοποιείται με το αρδευτικό δίκτυο. Προκειμένου να είναι εφαρμόσιμη μια τέτοια λύση θα πρέπει να προσδιοριστεί η παροχή του νερού των πηγών καθ'όλη τη διάρκεια του έτους και ειδικά κατά τους θερινούς μήνες. Η συγκεκριμένη παράμετρος κρίνει την ακριβή ποσότητα των αντιδραστηρίων, για την ελαχιστοποίηση του οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους. Ακόμη, θα πρέπει να διερευνηθεί ο βαθμός που επηρεάζονται τα εδάφη από την προσθήκη ανθρακικού νατρίου, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ιόντων νατρίου στο νερό. Αυτό μπορεί να εξεταστεί μέσα από τον έλεγχο της καταλληλότητας του νερού για άρδευση, λαμβάνοντας υπόψιν τη νέα περιεκτικότητα σε νάτριο έπειτα από την προσθήκη των αντιδραστηρίων.

Μια δεύτερη πρόταση θα μπορούσε να αφορά στη χρήση αναστολέων ανάπτυξης κρυστάλλων. Αποτελεί την πιο οικονομική και αποτελεσματική μέθοδο για τον έλεγχο των επικαθίσεων ανθρακικού ασβεστίου, αφού μόλις το 10% της κρυσταλλικής επιφάνειας είναι αρκετό να καλύπτεται από τα προσροφημένα μόρια του αναστολέα, προκειμένου να μηδενιστεί ο ρυθμός κρυστάλλωσης. Για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος, θα πρέπει πρώτα να γίνουν εργαστηριακές δοκιμές που θα προσομοιάζουν τις συνθήκες πεδίου (ροή, ιονική ισχύς, pH νερού, θερμοκρασία νερού και σωλήνα κ.α) με διάφορους αναστολείς. Κατά την εργαστηριακή εφαρμογή, θα πρέπει

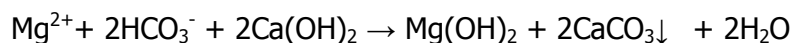
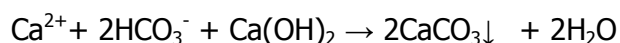
να παρακολουθείται ο ρυθμός σχηματισμού των επικαθίσεων, δηλαδή να καταγράφεται η αύξηση του πάχους των επικαθίσεων σε σχέση με το χρόνο π.χ με τη μέθοδο των ακτίνων Χ. Οι επιθυμητές ιδιότητες του ιδανικού αναστολέα συνδέονται κυρίως με τη χημική σταθερότητά του, τον αποτελεσματικό έλεγχο των επικαθίσεων σε μικρές συγκεντρώσεις, το χαμηλό κόστος και τη μη τοξικότητά του. Αφού επιλεγθούν οι αποδοτικότεροι αναστολείς σε συνδυασμό με τα προηγούμενα στοιχεία, θα πρέπει να ελεγχθούν και στην πράξη. Αυτό το στάδιο είναι απαραίτητο, γιατί είναι πολύ δύσκολο να προσομοιάσει κανείς απόλυτα τις πραγματικές συνθήκες σε εργαστηριακό επίπεδο. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι το νερό δεν χρειάζεται καμία επεξεργασία μετά την προσθήκη του αναστολέα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της χημικής ιζηματοποίησης. Για την εφαρμογή της χρήσης αναστολέα θα πρέπει όλα τα μέρη της διάταξης να είναι διπλά, να περιλαμβάνει δηλαδή δύο δοχεία αποθήκευσης του αναστολέα, φίλτρα, δοσομετρικές αντλίες και σωλήνες εισαγωγής του αναστολέα.

6. Παραρτήματα

6.1 Υπολογισμός δόσης αντιδραστήριων για το πείραμα του Μαρτίου 2016

6.1.1 Υπολογισμός δόσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Για τον ακριβή υπολογισμό της δόσης του απαιτούμενου υδροξειδίου του ασβεστίου για την απομάκρυνση της σκληρότητας, χρησιμοποιήθηκε η στοιχειομετρία των αντιδράσεων:



Στον Πίνακα 6.1 φαίνεται η διαδικασία υπολογισμού της δόσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και αφορά στο δείγμα 5.

Πίνακας 6.1

Υπολογισμός απαιτούμενης δόσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για το δείγμα 5

	Συγκέντρωση	Μοριακό βάρος	Μοριακή συγκέντρωση
	mg/l	g/mol	mol/l
Ca^{2+}	316.7	40	0.0079
Mg^{2+}	40.05	24.4	0.0016·2
Απαιτούμενη δόση $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.0111 \cdot 74.09 \text{ (M.B)} = 0.082\text{g}/100\text{ml}$			0.0111

6.1.2 Υπολογισμός δόσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και Na_2CO_3

Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης δόσης υδροξειδίου του ασβεστίου και ανθρακικού νατρίου, υπολογίστηκε αρχικά η τιμή κάθε είδους σκληρότητας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2 που αφορά στο δείγμα 5.

Πίνακας 6.2

Υπολογισμός σκληρότητας για το δείγμα 5

	Συγκέντρωση	Μοριακό βάρος	Φορτίο ιόντος	Ισοδύναμο βάρος	Κανονική συγκέντρωση	Ισοδύναμο CaCO ₃
	mg/l	g/mol	eq/mol	g/eq	meq/l	mg/l
CO ₂	58.08	44	2	22	2.64	132
Ca ²⁺	316.7	40	2	20	15.8	790
Mg ²⁺	40.05	24.4	2	12.2	3.3	165
Na ⁺	11.56	23	1	23	0.5	25
Alk	178	100	2	50	3.56	178
SO ₄ ²⁻	866.4	96	2	48	18.05	902.5
Cl ⁻	22.31	35.5	1	35.5	0.63	31.5

Ολική σκληρότητα (TH)= Ca²⁺ + Mg²⁺ = 790+165 = 955 mg/l ισοδύναμο CaCO₃

Ανθρακική σκληρότητα (CH)= [Alk]=178 mg/l ισοδύναμο CaCO₃

Μη ανθρακική σκληρότητα (NCH)= Ολική - Ανθρακική σκληρότητα= 777mg/l ως CaCO₃

Μη ανθρακική σκληρότητα Mg= 165 mg/l ισοδύναμο CaCO₃

Έπειτα συναθροίζοντας τις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα, της αλκαλικότητας και του μαγνησίου σε mg/l ισοδύναμου Ca(OH)₂, υπολογίστηκε η απαιτούμενη δόση υδροξειδίου του ασβεστίου σε g/100ml. Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας Na₂CO₃, χρειάστηκε να μετατραπεί η μη ανθρακική σκληρότητα από ισοδύναμο CaCO₃ σε ισοδύναμο Ca(OH)₂. (Shanahan, 2006) Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται ο υπολογισμός των δόσεων για το δείγμα 5.

Πίνακας 6.3Υπολογισμός απαιτούμενης δόσης Ca(OH)_2 σε συνδυασμό με Na_2CO_3 για το δείγμα 5

	Συγκέντρωση	Μοριακό βάρος	Μοριακό βάρος Ca(OH)_2	Ισοδύναμο Ca(OH)_2
	mg/l	g/mol	g/mol	mg/l
CO_2	58.08	44	74	97.6
Αλκαλικότητα	178	100	74	131.72
Mg^{2+}	40.05	24.4	74	121.75
Απαιτούμενη δόση $\text{Ca(OH)}_2 = 0.035\text{g}/100\text{ml}$				351.07
	Συγκέντρωση	Μοριακό βάρος	Μοριακό βάρος Na_2CO_3	Ισοδύναμο Na_2CO_3
NCH	777	100	106	823.62

Απαιτούμενη δόση $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.082\text{g}/100\text{ml}$

Αντίστοιχα υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες αντιδραστήριων για τα δείγματα 6 και 7. Στον Πίνακα 6.4 φαίνονται συνολικά οι δόσεις για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 6.4

Απαιτούμενες δόσεις αντιδραστήριων για τα δείγματα 5, 6 και 7

	Μόνο Ca(OH)_2	Ca(OH)_2	Na_2CO_3
Δείγμα 5	0.082g/100ml	0.035g/100ml	0.082g/100ml
Δείγμα 6	0.075g/100ml	0.038g/100ml	0.070g/100ml
Δείγμα 7	0.075g/100ml	0.043g/100ml	0.072g/100ml

7. Βιβλιογραφικές αναφορές

- Αλεξανδρής, Σ., 2013. *Ποιότητα Νερού Αρδευσης - Ισοζύγιο και Έκπλυση Αλάτων στο Έδαφος*. Αθήνα: Εργαστηριακές Σημειώσεις Γεωργικής Υδραυλικής - Τομέας Διαχείρισης Υδατικών Πόρων
- Βουδούρης, Κ., 2009. *Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος: Υπόγεια Νερά & Περιβάλλον*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα
- Ζιούτας, Γ., 2003. *Πιθανότητες και Στοιχεία Στατιστικής για Μηχανικούς*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη
- Καροτσιέρης, Ζ., Λόζιος, Σ., Αλεξόπουλος, Α., Λέκκας, Σ., 1997. *Τα Καρστικά Συστήματα της Ορεινής Μάζας "Θρυπτής" (Ανατολική Κρήτη)*. Θεσσαλονίκη: 4^ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο
- Μήτρακας, Μ., 2001. *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα
- Νικολαΐδης, Ν., 2005. *Υδατική Χημεία. Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη
- Νταράκας, Ε., 2014. *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού*. Θεσσαλονίκη: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις
- Τσακίρης, Γ., 2004. *Υδατικοί Πόροι - Ποιότητα Αρδευτικού Νερού*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις
- Τσώνης, Σ., 2003. *Καθαρισμός Νερού*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- Chilingar, G., Mourhatch, R., Al-Qahtani, G., 2008. *The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Enviromental Engineers*. Houston: Gulf Publishing Company.
- Eberts, S. & George, L., 2000. *Regional Ground-Water Flow and Geochemistry in the Midwestern Basins and Arches Aquifer System in Parts of Indiana, Ochio, Michigan and Illinois*. Publications of the U.S. Geological Survey
- Ghoraba, S., & Khan A., 2013. *Hydrochemistry and Groundwater Quality Assessment in Balochistan Province, Pakistan*. Academic Research Oublishing Agency
- Jerry, L., 1999. *Carbonate reservoir characterization*. Germany: Springer Verlag

Katz, B., Coplen, T., Bullen, T., Hal Davis, J., 1997. *Use of Chemical and Isotopic Tracers to characterize the Interactions between Ground Water and Surface Water in Mantled Karst*. Article in Ground Water

Krishnaraj, S., Murugesan, V., Vijayaraghavan, K., Sabarathinam, C., Ramachandran, M., 2011. *Use of Hydrochemisrty and Stable Isotopes as Tools for Groundwater Evolution and Contamination Investigations*. India

Kura, N., Ramli, M., Sulaiman, W., Ibrahim, S., Aris, A., Mustapha, A., 2013. *Evaluation of Factors influencing the Groundwater Chemistry in a small tropical Island of Malaysia*. International Journal of Enviromental Research and Public Health.

Langguth, H.R., 1966. *Die Grundwasserverhältnisse Bereich des Velberter Sattels Rheinisches Schiefergebege der Minister für Ernährung*. Düsseldorf: Landwirtschaft und Forsten.

Mayo, Al. & Loucks, MD., 1995 *Solute and Isotopic Geochemistry and Ground water Flow in the central Wasatch Range*. Utah: Journal of Hydrology.

Prisyazhniuk, Vitaly., 2005. *Prognosticating scale-forming properties of water*. Israel

Rackham, Oliver. & Moody, Jennifer., 2004. *Η δημιουργία του Κρητικού Τοπίου*. Ηράκλειο: Πανεπιστημικές Εκδόσεις Κρήτης

Rydin, Håkan. & Jeglum, John., 2013. *The Biology of Peatlands*. United Kingdom: Oxford University Press

Shanahan, Peter., 2006. *Water and Wastewater Treatment Engineering*. MIT Lecture notes

Wang, H., Alfredsson, V., Tropsch, J., Ettl, R., Nylander, T., 2013. *Formation of CaCO₃ Deposits on Hard Surfaces - Effect of Bulk Solution Conditions and Surface Properties*.

[http://www.moa.gov.cy/moa/da/da.nsf/All/2B2C4D95AE573774C2257A2300492F69/\\$file/10_20_02-Ifalmira%20Nera.pdf?OpenElement](http://www.moa.gov.cy/moa/da/da.nsf/All/2B2C4D95AE573774C2257A2300492F69/$file/10_20_02-Ifalmira%20Nera.pdf?OpenElement)