Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. ΧΧΧVΙ, 2004 Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004 Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004 Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004

Υδροχημικές σύνθηκες και ποιότητα των υπογείων νερών της πεδινής ζώνης της λεκανής του ποταμού Πηνείου, ν. Ηλείας

Λαμπράκης Ν., Jessen Soren, Παναγόπουλος Γ. και Πυτικάκης, Ε. Τομέας Εφαρμοσμένης Γεωλογίας και Γεωφυσικής, Εργαστήριο Υδρογεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας. Πανεπιστήμιο Πατρών 265 00 Πάτρα. nlambrakis@upatras.gr, G.Panagopoulos@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κατώτερο τμήμα της λεκάνης του Πηνειού ποταμού στα δυτικά παράλια της Πελοποννήσου, φιλοξενεί εντός του σχηματισμού Καλαθά ένα σύστημα επάλληλων υδροφόρων οριζόντων. Λόγω των συνθηκών ιζηματογέννεσης, ελεύθερα κατά τόπους υδροφόρα στρώματα μεταπίπτουν σε υπό πίεση με αποτέλεσμα να υπάρχει στη περιοχή μια εναλλαγή αναγωγικών και οξειδωτικών περιβαλλόντων που αυτά κυρίως ρυθμίζουν την ποιότητα των υπόγειων νερών. Η χημική σύσταση των υπόγειων νερών της περιοχής διαμορφώνεται επίσης από διαδικασίες συγκέντρωσης – αραίωσης – ιοντοανταλλαγής και ανάμιξης με θερμομεταλλικά νερά. Οι περιοχές των αναγωγικών περιβαλλόντων χαρακτηρίζονται από υπόγεια νερά στα οποία επικρατούν υψηλές τιμές αλκαλικότητας, αμμωνίας, σιδήρου, μαγγανίου, ενώ στις περιοχές των οξειδωτικών περιβαλλόντων οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων είναι χαμηλές και επικρατούν οι οξειδωμένες μορφές των στοιχείων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή έρευνας στα δυτικά της Πελοποννήσου περιλαμβάνει τους Δήμους Γαστούνης και Ανδραβίδας και είναι μια αγροτική περιοχή με αυξημένες αρδευτικές ανάγκες. Οι ανάγκες αυτές καλύπτονται κυρίως από αρδευτικά κανάλια, στα οποία διοχετεύεται το νερό του φράγματος του ποταμού Πηνειού, αλλά και από εκατοντάδες αρδευτικές γεωτρήσεις. Τα υπόγεια νερά στην πλειονότητα των γεωτρήσεων της περιοχής παρουσιάζονται ποιοτικά υποβαθμισμένα και στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι ακατάλληλα για πόσιμα. Από το συγκεντρωθέντα στοιχεία προκύπτει ότι οι γεωτρήσεις της περιοχής έχουν διαφορετικά βάθη και ποιότητα νερών, διαπερνούν συνήθως περισσότερα των δύο ή τριών υδροφόρα στρώματα τα οποία συνεισφέρουν στην άντληση. Το κυριότερο πρόβλημα είναι οι αυξημένες συγκεντρώσεις των στοιχείων σιδήρου και μαγγανίου καθώς επίσης και οι αυξημένες τιμές των συγκεντρώσεων αμμωνίας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων κυμαίνονται μεταξύ 0 και 25 mg/l στη μεγαλύτερη έκταση της περιοχής έρευνας. Η κτηνοτροφία που είναι ανεπτυγμένη στην περιοχή καθώς και οι λιπάνσεις με αμμωνιακά κυρίως λιπάσματα φαίνεται να μην αποτελούν ιδιαίτερο πρόβλημα αν και θα μπορούσαν να συνδέονται με τις αυξημένες τιμές αμμωνίας. Ολοκληρωμένες υδρογεωλογικές μελέτες δεν υφίστανται ενώ τα υπάρχοντα υδρογεωλογικά στοιχεία περιλαμβάνουν τομές γεωτρήσεων και αποσπασματικά στοιχεία ποιότητας των υδάτων. Η παρούσα έρευνα έχει ως στόχο τη διερεύνηση των υδρογεωλογικών συνθηκών της περιοχής σε σχέση με τις χημικές διαδικασίες διαμόρφωσης της ποιότητας των νερών.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ-ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η περιοχή έρευνας ευρίσκεται στο κατώτερο τμήμα της λεκάνης του Πηνειού ποταμού και γεωλογικά ανήκει στη τεκτονική τάφρο της Ήλιδας (Stamatopoulos and Kontopoulos, 1994; Stamatopoulos et al., 1998; Σταματόπουλος και Κοντόπουλος, 1998) Σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές η περιοχή ταπεινώθηκε τοπογραφικά εξ' αιτίας μεγάλης έκτασης τεκτονικών γεγονότων που έλαβαν χώρα στο μέσο έως ανώτερο Πλειστόκαινο σε διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, ενώ ανοδικές κινήσεις έλαβαν χώρα στα ανατολικά και δυτικά τμήματα της λεκάνης.

2002



Σχήμα 1: Γεωλογικός χάρτης και γεωλογική τομή στην περιοχή έρευνας (ΙΓΜΕ, 1969 φύλλο Βαρθολομιό, 1993 φύλλο Αμαλιάς).

Η ιζηματογέννεση στη περιοχή ρυθμίζονταν από αλλεπάλληλες επικλύσεις και αποσύρσεις της θάλασσας. Σύμφωνα με το γεωλογικό χάρτη του Ι.Γ.Μ.Ε. κλίμακας 1:50.000, (1969 φύλλο Βαρθολομιό; 1993 φύλλο Αμαλιάς) (Σχ. 1), η περιοχή καλύπτεται επιφανειακά από Ολοκαινικές ποτάμιες αποθέσεις, πάχους μερικών μέτρων, οι οποίες υπέρκεινται ενός στρώματος Τυρρήνιων θαλάσσιων αποθέσεων, πάχους 2 – 6 m, αποτελούμενων από αδρόκοκκες άμμους και ψαμμίτες (Σχηματισμός Κατακώλου). Ο υποκείμενος σχηματισμός έχει πάχος 150 – 280 m και αποτελείται από ποταμοχειμάρρειες έως αβαθούς θάλασσας αδρόκοκκες άμμους και χάλικες (Σχηματισμός Καλαθά). Του σχηματισμού αυτού υπόκειται ο σχηματισμός «Κεραμίδα», που περιλαμβάνει στρώματα συμπαγών άμμων και ιλλιούχων αργίλων ηλικίας Πλειοκαίνου – Πλειστοκαίνου. Κάτω από το σχηματισμό «Κεραμίδα» τα ιζήματα του ανώτερου Πλειοκαίνου – Πλειστοκαίνου του σχηματισμού Βούναργκο και ακόμα χαμηλότερα τα ιζήματα του ανώτερου Πλειοκαίνου έχουν πάχος που ξεπερνά τα 1000 m και φθάνει τα 1500 m. Το υπόβαθρο των παραπάνω σχηματισμών αποτελούν οι ρηγματωμένοι σε διευθύνσεις B-N Τριαδικοί έως Κρητιδικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες και οι Τριαδικοί ανυδρίτες της Ιονίου ζώνης.

Πολυάριθμες γεωτρήσεις στην περιοχή εκμεταλλεύονται τα επάλληλα υδροφόρα στρώματα που αναπτύσσονται στον σχηματισμό Καλαθά. Από τη μελέτη των γεωλογικών τομών των γεωτρήσεων που συγκεντρώθηκαν συνάγεται το συμπέρασμα ότι πολυάριθμα στρώματα ή φακοί αργίλων που παρουσιάζονται κατά θέσεις με διαφορετικά πάχη εναλλάσσονται με στρώματα λεπτόκοκκων έως χονδρόκοκκων άμμων που περιέχουν ποσοστό αργιλικού υλικού. Σε μια από τις τομές αυτές στα βορειοανατολικά του χωριού Γαστούνη περιγράφεται στρώμα άνθρακα πάχους 0.5 m. Στη διαμόρ-φωση της γεωμετρίας των στρωμάτων αυτών σημαντικό ρόλο διαδραμάτισαν οι επικλήσεις και αποσύρσεις της θάλασσας που είχαν ως αποτέλεσμα διαφορετικά υδροφόρα στρώματα να επικοινωνούν κατά θέσεις.



Σχήμα 2: Πιεζομετρικός χάρτης της περιοχής έρευνας (Απρίλιος 2002) (a), Διάγραμμα Scoeller (β).

Ο πιεζομετρικός χάρτης της περιοχής (Σχ. 2α) περιέλαβε τις γεωτρήσεις με βάθη μεγαλύτερα των 30 m στις οποίες εντοπίζεται και το σοβαρότερο πρόβλημα ποιότητας του νερού. Από τη μελέτη του χάρτη αυτού προκύπτει ότι στα ανατολικά της περιοχής έρευνας περί τους οικισμούς Κόροιβος, Αγ. Μαύρα, Αμπελόκαμπος οι συντελεστές υδραυλικής κλίσης παρουσιάζουν τιμές που φθάνουν στο 6‰, υποδηλώνοντας μια ζώνη μικρής μεταβιβαστικότητας όπως συνάγεται και από την μελέτη των τομών των γεωτρήσεων που δείχνουν ότι στο υπέδαφος της περιοχής κυριαρχούν τα αργιλικά πετρώματα. Στα δυτικά περί τους οικισμούς Γαστούνη, Καβάσιλα, Ανδραβίδα, διαμορφώνεται μια ζώνη υψηλής μεταβιβαστικότητας και μικρών υδραυλικών κλίσεων με τιμές γύρω στο 1‰. Οι υδροφόροι ορίζοντες είναι υπό πίεση και σε πολλές περιπτώσεις στις χαμηλότερες τοπογραφικά περιοχές οι γεωτρήσεις είναι αυτόματης ροής. Η διεύθυνση ροής του υπόγειου νερού, είναι Α-Δ έως BBA-ΝΝΔ προς τη θαλάσσια περιοχή του Χελωνίτη κόλπου.

3 ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Για τις ανάγκες της έρευνας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία νερού σε 26 γεωτρήσεις. Οι θέσεις των γεωτρήσεων φαίνονται στο σχήμα 3. Οι ασταθείς φυσικοχημικές παράμετροι του νερού με-

2004

τρήθηκαν επί τόπου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετρήθηκαν με φορητό αγωγιμόμετρο-θερμόμετρο της CONSORT[®]. Για τη μέτρηση του διαλελυμένου διοξειδίου του άνθρακος (CO₂) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της τιτλοδότησης με NaOH ενώ για την αλκαλικότητα η τιτλοδότηση με H₂SO₄.

Τα υπόλοιπα στοιχεία μετρήθηκαν στο εργαστήριο Υδρογεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών, αμέσως μετά τη μεταφορά των δειγμάτων. Τα ιόντα Cl⁻ μετρήθηκαν με τιτλοδότηση ενώ τα θειϊκά (SO₄²⁻), τα φωσφορικά ιόντα (PO₄³⁻) και το SiO₂ με φασματοφωτόμετρο DR/4000 της HACH[®]. Τα κατιόντα Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ και K⁺ αναλύθηκαν σε ατομική απορρόφηση με φλόγα ακετυλενίου (AVANTA[®]).

Τέλος τα ιχνοστοιχεία As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Sc, Se, Sr, Te, Ti, Y, Zn αναλύθηκαν με την τεχνική του ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer), σε συσκευή ELAN 6100 της PERKIN-ELMER[®]. Το όριο προσδιορισμού των ιχνοστοιχείων είναι της τάξης των 10 ng/L (10 ppt). Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων σχολιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

3.1 Η χημική σύσταση των υπόγειων νερών

Οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων των περισσοτέρων δειγμάτων υπόγειων νερών κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σιδήρου και μαγγανίου καθώς και της αμμωνίας ξεπερνούν σε πολλές περιπτώσεις τα μέγιστα αποδεκτά όρια ποσιμότητας. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου που κυμαίνονται από 332 – 3825 μg/l και είναι κατά πολύ ανώτερες του μεγίστου επιτρεπόμενου ορίου ποσιμότητας των 200 μg/l (Οδηγία 98/83/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης). Ιδιαίτερα έντονο πρόβλημα συνιστούν οι αυξημένες συγκεντρώσεις μαγγανίου στα εξεταζόμενα δείγματα, οι οποίες υπερβαίνουν κατά πολύ το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο των 50 μg/l. Η παρουσία των στοιχείων σιδήρου και μαγγανίου στην περιοχή είναι πιθανόν να οφείλονται στην ύπαρξη σουλφιδίων των μετάλλων στα νεογενή ιζήματα της λεκάνης του Πηνειού. Μία πιθανή προέλευση των μετάλλων αυτών μπορεί να θεωρηθούν οι κερατόλιθοι της ζώνης Πίνδου, οι οποίοι εμφανίζονται ανατολικότερα της περιοχής. Οι Leistel et al. (1998) αναφέρουν σε κερατόλιθους της Ιβηρικής, περιεκτικότητα σε Fe₂O₃ της τάξης του 3.35% και 20% σε MnO₂. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των παραπάνω στοιχείων και ενώσεων οριοθετούν ένα αναγωγικό περιβάλλον το οποίο ευθύνεται για την κατανομή όλων των στοιχείων οι συγκεντρώσεις των οποίων ελέγχονται από οξειδοαναγωγικά περιβάλλοντα.

Στο σχήμα 2 (β) φαίνεται η προβολή των δειγμάτων νερού στο διάγραμμα Schoeller. Η χημική σύσταση του νερού στα περισσότερα δείγματα ακολουθεί μια παρόμοια εξέλιξη εκτός τριών δειγμάτων που παρουσιάζουν σαφείς διαφοροποιήσεις. Πρόκειται για τα δείγματα των γεωτρήσεων 1, 38 και 70 που εντοπίζονται στις περιοχές Γαστούνης και στην παραθαλάσσια περιοχή της Μπούμα και τα οποία παρουσιάζουν μεταξύ τους ορισμένες χαρακτηριστικές ομοιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, όπως τις υψηλότερες τιμές pH, το χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής στη περιοχή, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αλάτων, τις υψηλότερες τιμές αλκαλικότητας, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνίας, μηδενικές τιμές θειϊκών ιόντων και τις υψηλότερες τιμές βορίου. Έτσι εντοπίζεται μια περιοχή όπου επικρατούν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες (Σχ. 3α, κατανομή αμμωνίας) σε αντίθεση με την περιοχή στα νότια του οικισμού Κόροιβος όπου οι υψηλές τιμές των θειϊκών και των νιτρικών ιόντων (Σχ. 3β, κατανομή νιτρικών) ορίζουν μια άλλη περιοχή στην οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες.



Σχήμα 3: Κατανομή αμμωνίας (α), κατανομή νιτρικών (β)

3.2 Υδατική γεωχημεία

Στο σχήμα 4 η διακεκομμένη ευθεία αραίωσης – συγκέντρωσης, συνδέει τα δείγματα που αντιστοιχούν στα ακραία μέλη (θάλασσα - sea, βροχή- rain) και προσδιορίζει την θέση του λόγου των ιόντων των ακραίων αυτών μελών για τα διαφορετικά στοιχεία των επί μέρους διαγραμμάτων. Στο σχήμα 4α , οι δύο ευθείες περιορίζουν όλα τα δείγματα νερού σε μια περιοχή που ορίζεται από τρία δείγματα που μπορούν να θεωρηθούν ως ακραία μέλη. Το δείγμα 70 παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις βορίου. Εκτός του δείγματος 70, υψηλές τιμές βορίου παρουσιάζει επίσης το δείγμα 1. Το βόριο είναι ένα από τα πλέον ευκίνητα κατιόντα που απελευθερώνονται στα υδατικά διαλύματα κατά τη διάρκεια αλληλεπιδράσεων μεταξύ νερού και πετρωμάτων (Elis and Mahon, 1967; 1977). Στα περισσότερα υπόγεια νερά το βόριο απαντά με τη μορφή των B(OH)₃ και B(OH)₄. Στα υπόγεια νερά με pH<8.8 (25°C) επικρατεί η αδιάστατη μορφή του βορικού οξέος B(OH)₃. Στα νερά αυτά το βόριο συμπεριφέρεται ως ένα αδρανές στοιχείο. Σε pH μεταξύ 8 και 10 το ιόν B(OH)4υπερέχει των άλλων μορφών βορίου και σ' αυτή την περίπτωση χημικές αντιδράσεις όπως η ενσωμάτωση του στοιχείου αυτού στη μάζα των ορυκτών αλουμινίου αποκτά μια ιδιαίτερη σημασία (Larsen et al., 2001). Με βάση τα παραπάνω η εικόνα 4(β) δείχνει μια σαφή διαφοροποίηση των δειγμάτων 70 και 1 σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αν υποτεθεί ότι το δείγμα 1 προέρχεται από αραίωση του δείγματος 70 τότε τα δείγματα αυτά ορίζουν μια ευθεία αραίωσης, κάθετη στην ευθεία αραίωσης του θαλασσινού νερού υποδεικνύοντας μια τρίτη πηγή προέλευσης για το βόριο. Αν το βόριο δεν προέρχεται από το θαλασσινό νερό τότε θα πρέπει να θεωρηθούν σαν πιθανή πηγή προέλευσης του, τα θερμομεταλλικά νερά που απαντούν στην ευρύτερη περιοχή. Η άποψη αυτή ενισχύεται από την παρουσία του λιθίου. Το λίθιο ως γνωστό είναι κινητικό κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός είναι και ένας λόγος που χρησιμοποιήθηκε για την πρόβλεψη της θερμοκρασίας των γεωθερμικών ρευστών με τη μέθοδο των γεωθερμομέτρων (Karhaka, 1989). Στο σχήμα 4(γ) παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα διατάσσονται κατά μήκος μιας γραμμής διαφο ρετικής από αυτήν της αραίωσης του θαλασσινού νερού και αυτό είναι μια επί πλέον ένδειξη για την συμβολή ενός τρίτου ακραίου μέλους, των θερμομεταλλικών νερών, στην χημική σύσταση των υπόγειων νερών.

Στο σχήμα 4(δ) τα περισσότερα δείγματα διατάσσονται σε μια ευθεία παράλληλη με την ευθεία αραίωσης. Οι συγκεντρώσεις ασβεστίου εμφανίζονται αυξημένες σε σχέση με αυτές των χλωριόντων, ενώ το δείγμα 70 παρουσιάζει πολύ μικρή συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου. Για τις μειωμένες τιμές ασβεστίου γίνεται λόγος σε επόμενη παράγραφο. Στα σχήματα 4ε και 4ζ διερευνάται η προέλευση των θειϊκών ιόντων. Στο σχήμα 4ε τα περισσότερα δείγματα διατάσσονται σε μια ευθεία γραμμή παράλληλη με την ευθεία αραίωσης του θαλασσινού νερού ενώ σε σχέση με τα θειϊκά οι συγκεντρώσεις ασβεστίου είναι αυξημένες. Το επόμενο διάγραμμα, στο οποίο έχει τοποθετηθεί η θέση της γύψου για παρόμοια υπόγεια νερά (σχ. 4ζ), υποδηλώνει ότι τα θειϊκά ιόντα είναι μάλλον θαλάσσιας προέλευσης.



Σχήμα 4: Λογαριθμικά διαγράμματα των σχέσεων των χημικών στοιχείων Cl⁻ προς Na⁺, B προς Cl⁻, Ll⁺ προς Cl⁻, Cl⁻ προς Ca²⁺, Ca²⁺ προς SO₄²⁻ και Cl⁻ προς SO₄²⁻/Ca²⁺.

3.3 Το υδατικό γεωχημικό σύστημα των ανθρακικών

Σ' όλα τα δείγματα νερού το pH παίρνει τιμές μεταξύ 7.5 και 8.5. Επιπρόσθετα, στα περισσότερα δείγματα, όπως έχει υπολογιστεί, τα υπόγεια νερά είναι υπέρκορα στον ασβεστίτη και πολλά εξ' αυτών και στο δολομίτη. Η αυξημένη αλκαλικότητα που διακρίνει όλα τα δείγματα και σε ορισμένα παίρνει ιδιαιτέρως υψηλές τιμές (π.χ δείγματα υπ΄αριθμ. 1 και 70) απαιτεί όπως ποσότητες ασβεστίου που προέρχεται από διάλυση του ασβεστίτη απομακρυνθούν από το νερό. Σε περιβάλλοντα ψαμμιτικών νερών οι ποσότητες ασβεστίου μπορεί να προέρχονται από υδρόλυση των πλαγιοκλάστων. Δύο μηχανισμοί μπορεί να είναι υπεύθυνοι για την απομάκρυνση του ασβεστίου; η ιοντοανταλλαγή ή/και ο κορεσμός των υπόγειων νερών στον ασβεστίτη.

(1) Διαδικασία ιοντοανταλλαγής (Andrews et al, 1994):

$$N\alpha_2X + Ca^{2+} \rightarrow CaX + 2Na^{-1}$$

 $CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$

Όπου Χ΄ υποδηλώνει τον ιοντοανταλλάκτη που είναι ο σκελετός του υδροφόρου.

Η υδρόλυση των πλαγιοκλάστων (Albite, Anorthite and Anaclite) απαιτεί την κατανάλωση CO₂, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Andrews et al., 1994):

2007

 $\begin{aligned} \mathsf{NaAl}_2\mathsf{Si}_3\mathsf{O}_8 + 5 \ \frac{1}{2} \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} + \mathsf{CO}_2 &\to \ \mathsf{Na}^+ + \mathsf{HCO}_3^- + \frac{1}{2} \ \mathsf{Al}_2(\mathsf{Si}_2\mathsf{O}_5)(\mathsf{OH})_4 + 2\mathsf{H}_4\mathsf{SiO}_4 \\ \mathsf{CaAl}_2\mathsf{Si}_2\mathsf{O}_8 + 3\mathsf{H}_2\mathsf{O} + 2\mathsf{CO}_2 &\to \ \mathsf{Ca}^{2^+} + 2\mathsf{HCO}_3^- + \mathsf{Al}_2(\mathsf{Si}_2\mathsf{O}_5)(\mathsf{OH})_4 \\ \mathsf{Na}_4\mathsf{OH}_2\mathsf{O}_3 &\to 4/2\mathsf{OH}_4 &\to \mathsf{CO}_3^- + \mathsf{Al}_2(\mathsf{OH}_2\mathsf{O}_3)(\mathsf{OH})_4 \end{aligned}$

 $NaAlSi_{2}O_{6} + 3 \ 1/2H_{2}O + CO_{2} \rightarrow Na^{+} + HCO_{3}^{-} + 1/2Al_{2}(Si_{2}O_{5})(OH)_{4} + H_{4}SiO_{4}$

Ο σχηματισμός των παραπάνω ορυκτών οδηγεί σε απομάκρυνση επίσης του Σεπιολίτη $(Mg_2Si_3O_75Ohx3H_2O)$ από το νερό.

(2) Σε κατάσταση κορεσμού η απελευθέρωση ασβεστίου στο διάλυμα όπως προβλέπεται από την παραπάνω διαδικασία για pH μεγαλύτερο του 7 οδηγεί σε καθίζηση του ασβεστίτη και απομάκρυνση του από το διάλυμα σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση.

 $Ca^{2+}+HCO_3 \rightarrow CaCO_3+H^+$

Και οι δύο από τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν παραπάνω οδηγούν σε νερά φτωχά σε ασβέστιο και μαγνήσιο, πλούσια σε νάτριο όπως αυτό συμβαίνει εμφανώς για το δείγματα 1, 38 και 70. Η αυξημένη αλκαλικότητα οφείλεται επιπροσθέτως και σε διαδικασίες αναγωγής των θειϊκών και των νιτρικών ιόντων που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:

 $\begin{array}{l} \mathsf{CH}_2\mathsf{O} + \mathsf{SO}_4^{\ 2^{-}} \rightarrow \ \mathsf{H}_2\mathsf{S} + \mathsf{HCO}_3^{\ 3} \\ \mathsf{CH}_2\mathsf{O} + 4\mathsf{NO}_3^{\ 3} \rightarrow \mathsf{N}_2 + 4\mathsf{HCO}_3^{\ 3} + \mathsf{CO}_2 + 3\mathsf{H}_2\mathsf{O} \end{array}$

3.4 Τα ιχνοστοιχεία

Οι συγκεντρώσεις πολλών ιχνοστοιχείων των υπόγειων νερών εξαρτώνται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν στους υδροφόρους ορίζοντες. Στα στοιχεία αυτά ανήκουν το μαγγάνιο και το χρώμιο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του χρωμίου έχουν την τάση να αυξάνονται με την αύξηση της τιμής του Εh. Αυτό υποδηλώνει ότι το χρώμιο βρίσκεται σε διάλυση με την μορφή του GrO³⁻ (Edmunds et al., 2001). Το αρσενικό, ο σίδηρος και το σελήνιο παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε δείγματα με χαμηλές τιμές Eh. Σε αναγωγικά περιβάλλοντα ο σίδηρος ευρίσκεται εν διαλύσει με την μορφή Fe²⁺ ενώ σε οξειδωτικά περιβάλλοντα κυριαρχεί η αδιάστατη μορφή Fe³⁺ (Hem, 1988). Επειδή το Mn²⁺ που συμπεριφέρεται παρόμοια με τον Fe²⁺ έχει πολύ ευρύτερα pH-Eh πεδία σταθερότητας, παρουσιάζει μια ομαλότερη κατανομή σε σχέση με αυτή του σιδήρου (Σχ. 5β). Παρόμοιες τάσεις με αυτές του μαγγανίου παρουσιάζουν τα συγγενή του στοιχεία κοβάλτιο και νικέλιο. Τα στοιχεία στρόντιο και βάριο είναι συνδεδεμένα με τα ασβεστιτικά ορυκτά. Ευρίσκονται επίσης στους αστρίους και σε ορισμένα αργιλοπυριτικά ορυκτά από τα οποία μπορούν να περάσουν στο νερό με μη στοιχειομετρικές αντιδράσεις. Οι κατανομές τους στην περιοχή έρευνας δεν παρουσιάζουν σαφείς τάσεις αν και το βάριο δείχνει αυξητικές τάσεις στην περιοχή Κόροιβος – Αγ. Μαύρα και βορείως αυτής της περιοχής. Τα στοιχεία ρουβίδιο και λίθιο ευρίσκονται στους αστρίους και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ η διάλυση τους στο νερό διευκολύνεται με την θερμοκρασία. Το λίθιο εκτός του ότι χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας της αποθήκης των γεωθερμικών ρευστών, έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σαν ένας αξιόπιστος δείκτης του χρόνου παραμονής των υπόγειων νερών σ' ένα υδροφόρο ορίζοντα Edmunds and Smedley (2001). Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης από τους (Carillo-Rivera et al., 1996) για την διάκριση μεταξύ θερμομεταλλικών νερών και υπόγειων νερών. Στην περιοχή έρευνας αν και δεν παρουσιάζει μια ομαλή κατανομή εντούτοις οι συγκεντρώσεις του είναι ελαφρώς αυξημένες στις ανατολικές περιοχές όπου και η θερμοκρασία είναι αυξημένη. Το ρουβίδιο παρουσιάζεται με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις νότιες περιοχές όπου κυριαρχούν αναγωγικές συνθήκες. Ο χαλκός, ο μόλυβδος και ψευδάργυρος παρουσιάζονται με αυξημένες συγκεντρώσεις βορείως της περιοχής της Γαστούνης όπου κυριαρχούν αναγωγικές επίσης συνθήκες.



Σχήμα 5: Κατανομή των στοιχείων βορίου (α) και μαγγανίου (β)

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών που παρουσιάστηκαν παραπάνω συνοψίζονται στο σχήμα 6 όπου δίνεται το μοντέλο μιας αλληλουχίας υδροφόρων οριζόντων κατά μήκος της γραμμής ροής Α (Σχ. 2α). Οι υδροφόροι αυτοί ευρίσκονται κάτω από οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες ανάλογα με την διάταξη των στεγανών αργιλικών στρωμάτων ή φακών, που επίσης ρυθμίζουν και το είδος του υδροφόρου, σε ελεύθερο ή υπό πίεση κατά θέσεις.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το σύστημα υδροφόρων οριζόντων που αναπτύσσεται εντός των αδρομερών υλικών του σχηματισμού Καλαθά είναι δυνατόν να τροφοδοτείται τοπικά από επιφανειακά νερά πλούσια σε οξυγόνο, όπως το νερό των βροχοπτώσεων, και να μεταφέρονται ενώσεις οξυγόνου στα υπόγεια νερά όπως τα νιτρικά και τα θειϊκά ιόντα. Στο περιβάλλον αυτό οξειδώνονται επίσης ενώσεις που προέρχονται από λιπάνσεις ή κτηνοτροφικές δραστηριότητες όπως είναι η αμμωνία αλλά και άλλες όπως το υδρόθειο. Ένα τέτοιο περιβάλλον αναπτύσσεται περί τον οικισμό Κόροιβος αλλά και νότια αυτού. Σε μεγαλύτερα βάθη στην ίδια περιοχή οι συνθήκες αλλάζουν σε αναγωγικές (π.χ γεώτρηση 73). Κατά μήκος της γραμμής ροής και προς τον οικισμό Γαστούνη το περιβάλλον γίνεται αναγωγικό και σ΄ ένα τέτοιο περιβάλλον ισχύουν οι αντίστροφες από τις παραπάνω περιγραφείσες διαδικασίες. Τα υπόγεια νερά της περιοχής έρευνας αναμιγνύονται με θερμά νερά τουλάχιστον τοπικά (π.χ γεωτρήσεις 1 και 70) με αποτέλεσμα η χημική σύσταση των υπόγειων νερών να διαμορφώνεται εκτός των παραπάνω και με διαδικασίες ανάμιξης ψυχρών και θερμών νερών.



Σχήμα 6: Σχηματική υδρογεωλογική - υδροχημική τομή κατά μήκος της γραμμής ροής Α (βλ. Σχ. 2α)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Andrews, N., J., Fontes, J-C., Aranyossy, J-F., Dodo, A., Edmunds, M., W., Joseph, A., Travi, Y., 1994. The evolution of alkaline groundwaters in the continental intercalaire aquifer of the Irhazer Plain, Niger. *Water Resources Reserch*, 30 (1) 45-61.
- Carrillo-Rivera, J.J., Cardona, A., Moss, D., 1996. Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosi, Mexico. J. Hydrol. 185, 23-44.
- Edmunds, W., M., Smedley, P.L., 2001. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Appl. Geochem.* 15, 737 752.
- Elis, A.J., Mahon, W.,A.,J., 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 519-531.

Ellis, A.J., and Mahon, W., A., J., 1977. Chemistry and Geothermal Systems. Academic Press.

- Hem, J., 1988. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 4nd edition. Geological Survey Water-Supply Paper 1473. U.S.G.S. 264 p.
- ΙΓΜΕ, 1969. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, 1: 50.000 φύλλο Βαρθολομιό. Τμήμα εκδόσεων χαρτών ΙΓΜΕ.
- IFME, 1993. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, 1:50.000, Φύλλο Αμαλιάς. Τμήμα εκδόσεων γεωλογικών χαρτών IFME.
- Kharaka, Y., K., Mariner, R., H., 1989. Chemical Geothermometers and their Application to formation waters from sedimentary basins. In: N. D. Näser & T. H. McCulloh (Eds.), *Thermal History of Sedimentary Basins; Methods and Case Histories* (pp. 99-117). Springer Verlag.
- Larsen, D., Swihart, H., G., Xiao, Y. 2001. Hydrochemistry and isotope composition of springs in the Tecopa basin, southeastern California, USA. *Chemical Geology*, 179, 17-35
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Deschamps, V., 1998. Chrt in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 59-81
- Stamatopoulos, L., Kontopoulos, N., 1994. Geomorphology and evolution of the region between Lapa and Eleotopos, Northwestern Peloponnesus (Greece). II *Quaternario* 7, 537-544.
- Stamatopoulos, L., Belluomini, G., Branca, M., Manfra L., Voltaggio, M., 1998.²³⁰ Th /²³⁴U and Isoleucine Epimerization dating of Quaternary marine deposits in Western Peloponnesus (Greece). *Z. Geomorph. N. F.* 42, 245-253.
- Σταματόπουλος, Λ., Κοντόπουλος, Ν., 1998. Άνω Πλειστοκαινικές ακολουθίες στη Δ.Πελοπόννησο (Ελλάδα): Μια ανταπόκριση σε σχέση με την αλλαγή της στάθμης θάλασσας. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας XXXII/2, 309-319.

ABSTRACT

HYDROCHEMICAL CONDITIONS AND ENVIRONMENTS PROBLEMS IN THE LOW LAND ZONE OF PINIOS RIVER OF ILIAS DEPARTMENT

Lamprakis N., Jessen Soren, Panagopoulos G. and Pytikakis E. Section of Applied Geology and Geophysics, Laboratory of Hydrogeology, Department of Geology, University of Patras, 265 00 Patras, nlambrakis@upatras.gr, G.Panagopoulos@upatras.gr

The lower Pinios basin at the eastern coast of the Peloponnesus, hosts a system of alternative aquifers in the Pleistocene sediments of "Kalatha" formation. The elaboration of chemical analyses of the principal and trace elements of groundwater samples shown that a Redox environments and the presence of deep thermal water affect the groundwater quality. The aquifers sectors with reducing conditions are characterized by high concentrations of alkalinity, ammonia, total iron and total manganese groundwater. In the aquifers sectors with oxidizing conditions the values of the above parameters are low and the dominance of the chemical elements oxidizing forms are obvious.