

ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ & ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΥΔΡΟΓΡΑΦΙΚΟΥ ΔΙΚΤΥΟΥ ΤΟΥ ΚΩΠΑΪΔΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ, ΝΟΜΟΥ ΒΟΙΩΤΙΑΣ

Τζιρίτης Ε., Κελεπερτζής Α.

Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικ.Γεωλογίας-Γεωχημείας

Περίληψη

Το Κωπαιδικό πεδίο αποτελεί μια περιοχή στην οποία αναπτύσσονται έντονες αγροτικές δραστηριότητες. Η ποιοτική κατάσταση των επιφανειακών αποδεκτών που το διατρέχουν, είναι σημαντική τόσο για την αρδευτική ικανότητα που αυτοί παρουσιάζουν, όσο και για το γεγονός της κατάληξης τους στην λίμνη της Υλίκης που αποτελεί έναν ιδιαίτερο ταμιευτήρα. Κατά τη διερεύνηση των σημαντικότερων χημικών παραμέτρων διαπιστώθηκε ότι η υδατική ποιότητα βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, με την πλειοψηφία των συγκεντρώσεων των χημικών παραμέτρων να βρίσκονται κάτω από τα όρια της 98/83/ΕΚ. Ειδικά για την παράμετρο του Cd που αποτελεί έναν ιδιαίτερα τοξικό ρύπο, διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένα σημεία οι τιμές του (3-4ppb) προσεγγίζουν τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα. Οι υπόλοιπες παράμετροι, όπως το BOD5 (Βιοχημική Απαιτήση σε Οξυγόνο) και COD (Χημική Απαιτήση σε Οξυγόνο), ιδιαίτερα σε σημεία που υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις τους (στα σημεία K3,M5,EPK1 & EPK3 υπάρχουν αποκλίσεις που κυμαίνονται από 23-61 mg/l) υποδηλώνουν την επιβάρυνση των αποδεκτών, κυρίως από μη βιοδιασπάσιμες σύνθετες οργανικές ενώσεις. Τέλος, από την ισοτοπική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, διαπιστώθηκε εμπλουτισμός σε ²H και ¹⁸O υπό καθεστώς έντονης εξάτμισης στο σύνολο του υδρογραφικού δικτύου και συμπληρωτικά η δράση δευτερογενών διεργασιών (ισοτοπική ανταλλαγή λόγω εξαλλοίωσης πυριτικών ορυκτών) που δρουν επικουρικά στο φαινόμενο.

HYDROGEOCHEMICAL AND ISOTOPICAL STUDY OF NATURAL AND ARTIFICIAL HYDROGRAPHIC NETWORK OF KOPAIDA PLAIN, VIOTIA

Tziritis E., Kelepertzis A.

*University of Athens, Faculty of Geology and Geoenvironment,
Department of Economic Geology and Geochemistry*

Abstract

Kopais plain is a region of extended agricultural use. The quality status of the drainage pattern is quite important for the assessment of irrigational conditions and because of the fact that the end point of surficial waters is the reservoir of Lake Yliki. As it was observed from the chemical analysis, the general water quality status is good, as the range values for the most of the main chemical parameters are within the proposed standards. Some exceptions occurred, such as the high concentrations (3-4ppb) of Cd in some samples, which were close to the maximum contamination level. The rest parameters of BOD5 & COD, revealed the preferential pollution of some water samples from non-biodegradable organic contaminants, as their concentrations had an abnormal deviation. Finally, isotopic analysis showed an enrichment in heavier isotopes (²H και ¹⁸O), which corresponds mainly to extensive conditions of evaporation and secondary to supplementary processes (isotopic exchange due to alteration of silicate minerals).

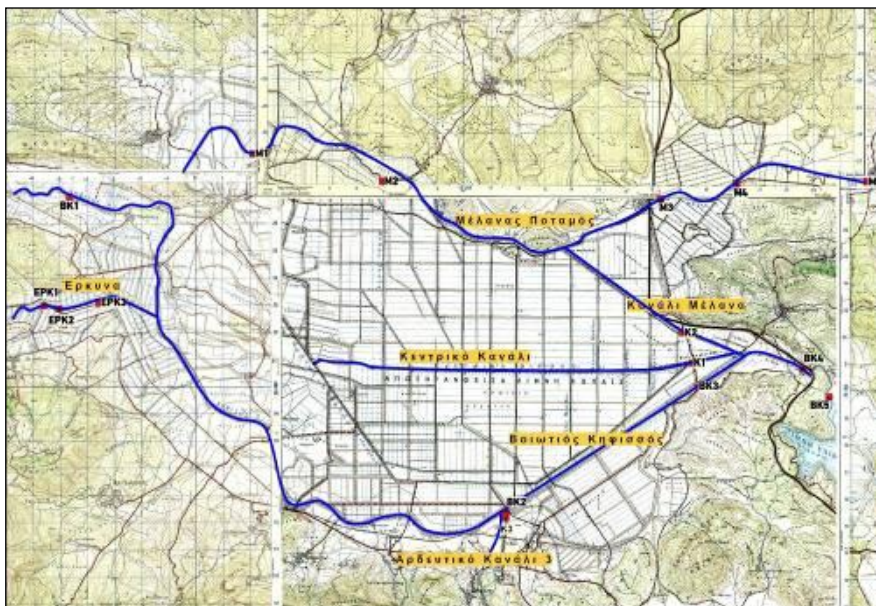
Λέξεις κλειδιά: Κωπαΐδα, υδρογραφικό δίκτυο, υδρογεωχημεία, περιβάλλον, σταθερά ισότοπα.

Key words: Kopaida, drainage pattern, hydrogeochemistry, environment, stable isotopes.

1. Εισαγωγή

1.1 Γεωμορφολογικά στοιχεία-Γεωλογία

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο Νομό Βοιωτίας, και απέχει 110 km ΒΔ της Αθήνας (σχήμα 1). Πρόκειται για την περιοχή που προήλθε από την αποξήρανση της ομώνυμης λίμνης, συνολικής έκτασης 215km². Σήμερα στη θέση της υπάρχει το λεγόμενο Κωπαιδικό πεδίο, μια εύφορη και έντονα καλλιεργήσιμη περιοχή, που αποτελεί την απόληξη του ρου του ποταμού Βοιωτικού Κηφισσού και αναπτύσσεται σε μια επιμήκη διάταξη με γενική διεύθυνση Α-Δ και μέσο υψόμετρο +95m. Η πλήρωση του Κωπαιδικού βυθίσματος, που αποτελεί το αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης τεκτονισμού και καρστικοποίησης, έχει γίνει από ιζήματα του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς μεγάλου πάχους. Τα κατώτερα στρώματα είναι Πλειο-Πλειστοκαινικής ηλικίας και αποτελούνται από αργίλους, κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες κτλ. θαλάσσιας-λιμναιάς φάσης και εξελίσσονται προς τις ανώτερες σειρές σε ηπειρωτικούς σχηματισμούς, ενώ τέλος η σειρά κλείνει με πρόσφατες αλλουβιακές αποθέσεις (Allen, 1984; Παγούνης κ.α., 1994). Το υπόβαθρο της περιοχής, που δομεί και τους περιβάλλοντες ορεινούς όγκους, αποτελείται από ανθρακικούς σχηματισμούς (ασβεστόλιθοι, δολομίτες), από ένα ηφαιστειοιζηματογενές σύμπλεγμα (σχιστόλιθοι και ψαμμίτες με βασικά και υπερβασικά τεμάχη) με ανθρακικές παρεμβολές και τον τυπικό φλύσχη στο τέλος της σειράς (Κουμαντάκης, 1968; Παπαγιανόπουλος & Λέτσιος, 1971; Παγούνης κ.α, 1994; Δάνδολος, 2002).



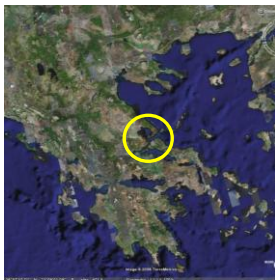
Σχήμα 1. Απεικόνιση στο τοπογραφικό υπόβαθρο (κλίμακα 1:50000) του κύριου φυσικού και τεχνητού υδρογραφικού πεδίου στην Κωπαΐδα, καθώς και των 16 σημείων δειγματοληψίας

1.2 Υδρογραφικό δίκτυο

Το Κωπαιδικό πεδίο διατρέχεται τόσο από φυσικό υδρογραφικό δίκτυο, όσο και από τεχνητό, με τη μορφή αρδευτικών καναλιών και τάφρων, που αποτελούν την κύρια πηγή

άρδευσης των καλλιεργειών της περιοχής. Το φυσικό υδρογραφικό δίκτυο διακρίνεται σε δυο κύριους ποταμούς (Βοιωτικός Κηφισός, Μέλανας) και σε δευτερεύοντα ρέματα (Έρκυνα, Πλατανιάς, Πόντζας). Ο Βοιωτικός Κηφισός που πηγάζει από το όρος Γκίωνα, εισέρχεται από τα δυτικά στο Κωπαιδικό πεδίο στην περιοχή του όρους Ακόντιου και καταλήγει στην λίμνη Υλίκη μέσω της σήραγγας της Καρδίτσας. Αποτελεί τον αποδέκτη των δευτερευόντων ρεμάτων που αναφέρθηκαν και των βασικών αρδευτικών καναλιών. Ο ποταμός Μέλανας πηγάζει από τις ομώνυμες πηγές (ή πηγές Χαρίτων) που βρίσκονται στις ΝΑ απολήξεις του όρους Ακόντιου στα ΒΔ του Κωπαιδικού πεδίου και αφού διατρέξει τα βόρεια περιθώρια του διακλαδίζεται, με τον ένα κλάδο να καταλήγει στον Βοιωτικό Κηφισό μέσω του καναλιού του Μέλανα και τον άλλο στην περιοχή του Αγ. Ιωάννη (ΒΑ περιθώρια). Το τεχνητό υδρογραφικό δίκτυο είναι κατασκευασμένο με τη μορφή πυκνού καννάβου και διατρέχει σχεδόν όλη την έκταση του πεδίου. Αποτελείται από πολλά μικρά κανάλια και τρία κύρια (Συγκεντρωτικό, Εσωτερικό και κανάλι Μέλανα) τα οποία μεταφέρουν και τον μεγαλύτερο όγκο νερού.

1.3 Βιβλιογραφική επισκόπηση-Σκοπός



Η περιοχή της Κωπαΐδας έχει απασχολήσει κατά παρελθόν διάφορους ερευνητές, με αποτέλεσμα την εκπόνηση γεωμορφολογικών (Παπαδοπούλου, 1987,1990; Παπαδοπούλου & Γκουρνέλλος, 1994), υδρογεωλογικών (Παπαγιανόπουλος & Λέτσιος, 1971; Παγούνης κ.α., 1994), υδρολογικών (Griffiths et al., 2002), ιζηματολογικών (Allen, 1986) και κοιτασματολογικών μελετών (Αλμπαντάκης & Κούνδουρος, 1984). Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την διερεύνηση της ποιοτικής κατάστασης του φυσικού και τεχνητού υδρογραφικού δικτύου του Κωπαΐδικού πεδίου, μέσω των υδρογεωχημικών και ισοτοπικών συνθηκών που επικρατούν. Η εκτίμηση των υδρογεωχημικών συνθηκών πραγματοποιείται τόσο μέσω των μεταβολών των χημικών παραμέτρων κατά τη ροή του δικτύου, όσο και μέσω της σύγκρισης με τα υπάρχοντα ποιοτικά πρότυπα, ενώ η ισοτοπική ανάλυση προσπαθεί να διερευνήσει τις διεργασίες που επιδρούν και επηρεάζουν την ισοτοπική αναλογία.

2. Μεθοδολογία

2.1 Δειγματοληψία και αναλύσεις

Συλλέχθηκαν συνολικά 24 δείγματα νερού από 16 υδροσημεία (σχήμα 1) σε δυο διαφορετικές περιόδους (Απρίλιος-Μάιος και Αύγουστος-Σεπτέμβριος 2005). Κατά τη διάρκεια την δειγματοληψίας ελήφθησαν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την αποφυγή μολύνσεων των δειγμάτων. Επί τόπου προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, TDS και CND (με τη βοήθεια αγωγιμέτρου της Hach) ενώ η συλλογή και αποθήκευση των δειγμάτων έγινε σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου των 1000ml, τα οποία διατηρήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία Ένα μέρος των δειγμάτων διηθήθηκε με τη βοήθεια αντλίας κενού και ηθμού διαμέτρου 0,45μm για τον προσδιορισμό των κύριων ανιόντων και κατιόντων και των σταθερών ισότοπων ²H και ¹⁸O, ενώ ποσότητα περίπου 100ml οξυνίστηκε με την προσθήκη 0,5ml πυκνού HNO₃ προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάλυση για ιχνοστοιχεία. Η υπόλοιπη αδιάθικτη ποσότητα δείγματος νερού, ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία, χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των BOD₅ και COD εντός του ενδεδειγμένου χρονικού πλαισίου.

Συνολικά προσδιορίστηκαν 23 χημικές και φυσικές παράμετροι. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας-Γεωχημείας του ΕΚΠΑ (φυσικοχημικές παράμετροι) και στα εργαστήρια του Research Institute of Materials & Resources, Akita University-Japan (σταθερά ισότοπα). Σε όλα τα δείγματα έγιναν οι εξής προσδιορισμοί:

κατιόντα (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS) με σύστημα ατομοποίησης καυστήρα (Perkin Elmer 1110/B) και φλογοφωτόμετρο PFP/7 Jenway.

ανιόντα (NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, HCO₃⁻), με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου DR/4000 της Hach και τιτλοδότη ιχνοστοιχεία (Zn, Cr, Cu, Ni, Cd, Pb, Fe, Mn), με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης (AAS) με σύστημα ατομοποίησης εξαχνωτή θερμαινόμενου γραφίτη (Perkin Elmer 1100/B)

BOD₅ και COD, με τη βοήθεια του BODTrak και του φασματοφωτόμετρου DR/850 της Hach.

Πίνακας 1. Μέσος όρος αποτελεσμάτων αναλύσεων των δυο περιόδων.

	Ca	Mg	K	Na	NO ₃	NO ₂	SO ₄	PO ₄	Cl	HCO ₃	CND	TDS	pH
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	μS/cm	ppm	
K1	73	28	2	17	9	0,05	31	0,5	8	210	450	220	8,2
K2	51	23	1	12	9	0,04	23	0,3	9	185	415	205	8,2
K3	64	7,7	41	51	7	0	13	6,2	62	230	690	340	8,2
M1	53	17	1	20	15	0,02	9	0,1	3	223	540	270	8,2
M2	79	21	1	10	14	0,17	9	0,8	2	210	430	220	8,2
M3	67	23	1	12	6	0,05	32	0,6	12	228	460	230	8,1
M4	52	32	2	28	9	0,03	21	0,1	10	270	480	240	8,3
M5	28	23	3	53	7	0	33	0,4	16	162	370	180	8,3
BK1	55	21	1	49	12	0,01	23	0	4	161	420	205	8,4
BK2	43	15	2	36	7	0,15	37	0,1	9	110	370	185	8,2
BK3	32	27	1	15	5	0	47	0,6	19	135	340	160	8,3
BK4	47	25	2	47	8	0	40	1,5	11	202	370	180	8,4
BK5	42	26	2	31	9	0,01	39	0,1	7	205	430	210	8,4
EPK1	86	12	3	12	6	0	24	2,6	11	253	510	250	8,1
EPK2	62	9	2	56	10	0	36	0,7	8	200	150	220	8,4
EPK3	59	13	3	31	12	0,52	37	1,5	6	220	530	260	8,1
	Zn	Cr	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Cd	BOD ₅	COD	δD	δ ¹⁸ O	
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	mg/l	mg/l	V-SMOW	V-SMOW	
K1	19	4	1	70	4	0	2	3	3,9	8,7	-47,08	-7,18	
K2	26	2	2	75	2	1	3	4	3,3	6,5	-44,33	-6,54	
K3	30	1	7	79	150	0	0	1	49,8	23,2	-38,34	-5,31	
M1	19,5	4	1	5	2	0	0	1	4,5	3,8	-54,36	-8,41	
M2	2	2	0	5	1	0	1	0	n/a	n/a	n/a	n/a	
M3	8	3	2	74	3	0	1	3	3,4	4,6	-42,01	-5,88	
M4	11	7	3	15	46	0	1	1	3,9	1,7	n/a	n/a	
M5	30	0	5	7	1	0	0	1	11,4	72,5	-31,76	-3,56	
BK1	17	3	1	21	3	1	2	0	2,5	0,7	-49,96	-7,56	
BK2	16,5	2	3	13	2	1	1	0	10,4	2	-48,15	-7,38	
BK3	37	1	1	80	1	0	3	0	8,3	17,8	-33,66	-4,08	
BK4	30	1	1	5	1	1	2	4	3,1	1,4	n/a	n/a	
BK5	16	2	2	9	1	0	1	1	6	20	-42,58	-6,08	
EPK1	19	1	1	219	38	0	1	2	12	34,9	-53,56	-8,51	
EPK2	30	2	1	24	5	0	0	2	4,2	9	n/a	n/a	
EPK3	7	7	2	15	29	1	1	0	10,5	58	n/a	n/a	

Σε επιλεγμένα δείγματα (11) υπολογίστηκαν επιπροσθέτως και οι τιμές των σταθερών ισότοπων 2H (D) και 18O με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας MAT 250. Η αποτίμηση της ισοτοπικής σύνθεσης έγινε με τη βοήθεια του λόγου “δ” όπου:

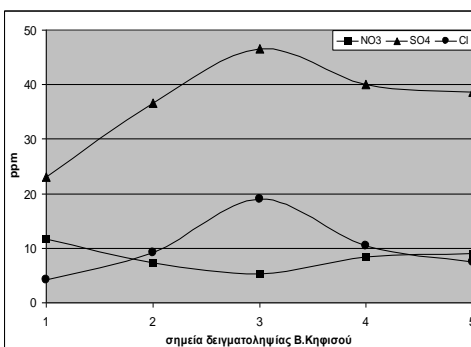
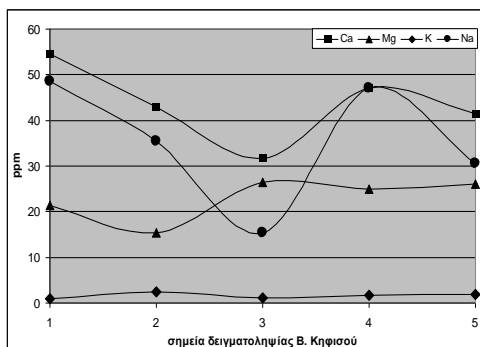
$$\delta^{18}O = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{δειαγματος}} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{V-SMOW}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{V-SMOW}} \right] \times 10^3 \text{ ‰}$$

$$\delta D = \left[\frac{\left(\frac{D}{H} \right)_{\text{δειαγματος}} - \left(\frac{D}{H} \right)_{V-SMOW}}{\left(\frac{D}{H} \right)_{V-SMOW}} \right] \times 10^3 \text{ ‰}$$

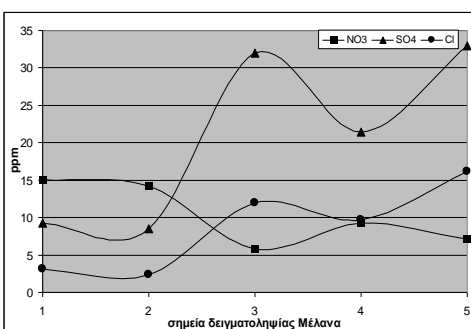
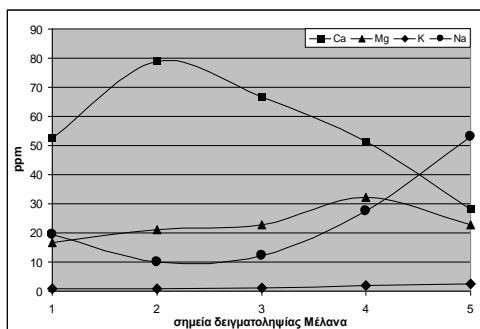
και V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) το σύνηθες πρότυπο τυπικής θαλάσσιας σύστασης (Chapman & Hall, 1997). Τα αναλυτικά αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 1.

3. Υδρογεωχημικά αποτελέσματα-Συζήτηση

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων έγινε με βάση τον μέσο όρο των δυο περιόδων δειγματοληψίας, δεδομένου ότι δεν υπάρχει εποχιακή διακύμανση των τιμών, ώστε να δικαιολογεί τη μεμονωμένη θεώρησή τους. Με βάση λοιπόν τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, των οποίων οι μέσες συγκεντρώσεις απεικονίζονται στον πίνακα 1, σχολιάζονται τα αποτελέσματα για κάθε έναν αποδέκτη ξεχωριστά.



Σχήματα 1&2. Μεταβολή συγκεντρώσεων κατιόντων και ανιόντων του Β.Κηφισού κατά τη πορεία ροής του (τα σημεία 1-5 αντιστοιχούν στα δείγματα M1-M5)



Σχήματα 3&4. Μεταβολή συγκεντρώσεων κατιόντων και ανιόντων του Μέλανα κατά τη πορεία ροής του (τα σημεία 1-5 αντιστοιχούν στα δείγματα BK1-BK5)

3.1 Βοιωτικός Κηφισός

Η γενική ποιοτική κατάσταση των υδάτων του Β.Κηφισού είναι ικανοποιητική. Αναλυτικότερα, όσον αφορά τα κατιόντα, το Ca^{2+} εμφανίζει μια σταδιακή ελάττωση της συγκέντρωσης του μέχρι το σημείο ΒΚ3 και στη συνέχεια αυξάνεται, ενώ το Mg^{2+} διατηρείται σχεδόν σταθερό, με μικρές αυξομειώσεις στην πορεία ροής του ποταμού. Η ίδια σταθερότητα καταγράφεται και για το K^{+} , ενώ στο Na^{+} σημειώνεται σημαντική ελάττωση (η συγκέντρωση περιορίζεται στο 30% της αρχικής) κατά από την είσοδο του Β. Κηφισού στην Κωπαΐδα μέχρι το μέσο περίπου της ροής του (ΒΚ3) και μετά μια απότομη αύξηση. Η αύξηση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην περαιτέρω διάλυση Na -ούχων ορυκτών, καθώς ύμφωνα με τους Stumm & Morgan (1996), μια ενδεχόμενη αύξηση του CO_2 , λόγω π.χ εκτεταμένης αποσύνθεσης τοπικά των φυτικών οργανισμών, μπορεί να οδηγήσει στην εξαλλοίωση Na -ούχων ορυκτών σε αργιλικά, με ταυτόχρονη απελευθέρωση HCO_3^- .

Όσον αφορά τα ανιόντα, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της μικρής περιεκτικότητας σε NO_3^- (5,3-11,7ppm), παρόλο που η περιοχή καλλιεργείται έντονα. Η πιθανή ερμηνεία που μπορεί να δοθεί είναι ότι ο Κηφισός έχει μεγάλο όγκο υδάτων καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου και συνεχή ροή, συνεπώς επιδρά σημαντικά ο παράγοντας της αραιώσης.. Τα νιτρώδη (NO_2^-) είναι πρακτικά μηδενικά, όπως και τα PO_4^{3-} με μοναδική εξαίρεση το σημείο ΒΚ4, λίγο πριν τη σήραγγα της Καρδίτσας, όπου υπάρχει τοπικός εμπλουτισμός (1,5ppm). Τα SO_4^{2-} διατηρούνται σταθερά σχεδόν καθ' όλη τη ροή του, όπως και τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-), που παρουσιάζουν μόνο μια αύξηση παράλληλα με ορισμένες τιμές του Na ., ενώ το Cl^- εμφανίζει μια αύξηση της συγκέντρωσης του στο μέσο της ροής (ΒΚ3) σε σχέση με τις αρχικές τιμές, η οποία όμως επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα στα επόμενα σημεία δειγματοληψίας. Τα ιχνοστοιχεία εμφανίζουν τιμές εντός των επιτρεπόμενων ορίων και διατηρούνται σταθερά, εκτός δύο περιπτώσεων στις οποίες παρουσιάζεται κάποια μεταβολή. Το πρώτο είναι το ΒΚ3 όπου ο Fe είναι 80ppb και το δεύτερο το ΒΚ4 όπου το Cd , που είναι επικίνδυνος και τοξικός ρύπος, έχει τιμή 4ppb, πλησίον της μέγιστης επιτρεπόμενης τιμής. Οι παράμετροι CND και TDS λόγω της συνάφειας τους παρουσιάζουν παρόμοια διακύμανση, ελαττώνονται σταδιακά προς το μέσο της ροής και αυξάνονται με τον ίδιο τρόπο προς το τέλος και την είσοδο στη Υλίκη, φθάνοντας τι μέγιστες τιμές τους (430 $\mu\text{S}/\text{cm}$ για CND και 210 mg/l για TDS). Το pH διατηρείται σχεδόν σταθερό, πάντα σε αλκαλικά επίπεδα (8,2-8,4), αντανακλώντας έτσι την επίδραση της γεωλογίας (ανθρακικοί σχηματισμοί και οφιολιθικά τεμάχια της διάπλασης).

Τέλος, όσον αφορά την βιοχημική και χημική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD_5 και COD), παρατηρείται αύξηση των τιμών στο μέσο του ρου του από την Κωπαΐδα (ΒΚ2 και ΒΚ3), κοντά δηλαδή στην πόλη του Αλιάρτου και τις περιβάλλοντες αυτής μονάδες παραγωγής ντοματοπολτού. Ο Β. Κηφισός αποτελεί τον τελικό αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων τους μέσω του καναλιού Κ3 και όχι μόνο, όπως διαπιστώθηκε από τις εργασίες υπαίθρου. Έτσι λοιπόν η τιμή του BOD_5 από την χαμηλή τιμή των 2,5 mg/l που είναι στην είσοδο του Κηφισού στη Κωπαΐδα, ανέρχεται στο μέγιστο της (10,4 mg/l στο ΒΚ2) και στη συνέχεια ελαττώνεται ελαφρώς, ενώ το COD έχει δυο σχετικά υψηλές τιμές, μια στο μέσο περίπου της ροής του μετά τον Αλιάρτο (ΒΚ3) και άλλη μια υψηλότερη (20 mg/l) στην είσοδο της λίμνης Υλίκης. Στο ίδιο σημείο το BOD_5 είναι αρκετά πιο χαμηλό, υποδηλώνοντας έτσι την παρουσία οργανικών ενώσεων οι οποίες οξειδώνονται χημικά αλλά δεν βιοαποικοδομούνται, όπως π.χ. συνθετικά πλαστικά (Ανδρεαδάκης, 2003).

3.2 Μέλανας

Η ποιοτική κατάσταση των υδάτων του Μέλανας είναι ικανοποιητική, με ελάχιστες εξαιρέσεις. Το Ca^{2+} μετά το αρχικό σημείο (ΒΚ1) καταγράφει άνοδο (35% περίπου της αρχικής τιμής) και στην συνέχεια ελαττώνεται σταδιακά μέχρι το τέλος της ροής, ενώ το Mg^{2+} σημειώνει σχετική σταδιακή αύξηση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι προς το τέλος της ροής του ποταμού η αναλογία των συγκεντρώσεων Mg^{2+} και Ca^{2+} προσεγγίζει το 1:1 (ο λόγος $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ πλησιάζει τη μονάδα). Το παραπάνω γεγονός είναι απόρροια της

επίδρασης στο χημισμό του Μέλانا των σχηματισμών με έντονο το μαγνησιούχο στοιχείο (κυρίως υπερβασικών σχηματισμών και δευτερευόντως δολομιτικών) που βρίσκονται στα βόρεια περιθώρια του Κωπαιδικού πεδίου, συμφωνώντας και παλαιότερες απόψεις ερευνητών (Griffiths et al., 2002). Το K⁺ παρουσιάζει μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του, ενώ το Na⁺ ύστερα από μια μικρή ελάττωση που παρουσιάζεται από την αρχή προς το μέσο ροής του ποταμού, παρουσιάζει σημαντική αύξηση στα δυο τελευταία υδροσημεία (Στο M5 καταγράφεται άνοδος 265% σε σχέση με το M1).

Όσον αφορά τα ανιόντα, η υψηλότερη τιμή για το NO₃⁻ καταγράφεται στην αρχή του Μέλانا στο σημείο M1(19,5ppm) και στη συνέχεια φθίνει κατά τη ροή του, διατηρούμενη σε χαμηλά επίπεδα, δείγμα της περιορισμένης επίδρασης που ασκούν οι αγροτικές δραστηριότητες της περιοχής. Η αρχική τιμή των 19,5ppm θεωρείται αυξημένη σε σχέση με το αναμενόμενο, δεδομένου ότι είναι πολύ κοντά στις πηγές Χαρίτων που τροφοδοτούν το ποτάμι και δεν μεσολαβεί κάποιοι ενδιάμεσοι παράγοντες ποιοτικής αλλοίωσης. Σύμφωνα με τους Παγούνη κ.α. (1994) πραγματοποιείται μερική τροφοδοσία των πηγών Χαρίτων από τις διηθήσεις του μέσου ρου του Βοιωτικού Κηφισού, οι οποίες διατρέχουν καλλιεργήσιμες εκτάσεις και ενδεχομένως είναι επιβαρημένες από νιτρικά ιόντα. Από τα υπόλοιπα ανιόντα, τα νιτρώδη παραμένουν πρακτικά μηδενικά, ενώ οι τιμές των SO₄²⁻, PO₄³⁻ και Cl⁻ διατηρούνται χαμηλές, με μια ελαφρά αύξηση των θειικών στα τέλος της ροής., ενώ το HCO₃⁻ αυξάνεται συνεχώς κατά τη ροή και ελαττώνεται απότομα στο τέλος του Μέλانا στο σημείο M5 (162ppm). Τα ιχνοστοιχεία δεν παρουσιάζουν κάποια αξιοσημείωτη διακύμανση, με εξαίρεση ίσως τα δείγματα M3 και M4. Το M3 εμφανίζει την υψηλότερη τιμή Fe (74ppb) και Cd (3ppb), ενώ στο M4 καταγράφεται τοπική αύξηση στο Mn (46ppb). Οι τιμές της αγωγιμότητας και των ολικών διαλυμένων στερεών ελαττώνονται διαρκώς και φθάνουν στο τέλος του ποταμού στα 2/3 της αρχικής του τιμής, ενώ το pH παραμένει σταθερό (8,1-8,3). Τέλος, το BOD₅ και το COD παρουσιάζουν μια σταθερότητα (για το M2 δεν υπάρχουν στοιχεία) η οποία όμως διακόπτεται απότομα στο τέλος (σημείο M5), όπου το νερό πλέον δεν έχει ροή (είναι λιμνάζον) και φθάνει τις υψηλότερες τιμές (BOD₅=11,4 & COD=72,5). Η εικόνα αυτή, ιδιαίτερα η αυξημένη τιμή του COD κάνει σαφή την έντονη ποιοτική υποβάθμιση στο συγκεκριμένο σημείο του αποδέκτη, ιδιαίτερα από μη βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις, που έχουν ανθρωπογενή προέλευση.

3.3 Έρκυνα

Η επιλογή της διερεύνησης του παραπόταμου Έρκυνα έγινε επειδή αποτελεί τον τελικό αποδέκτη των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων της Λιβαδειάς.. Εκτός αυτού, η ροή του ευρίσκεται παράπλευρα διαφόρων μονάδων επεξεργασίας (κλωστοϋφαντουργίες κτλ), ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε από τις εργασίες πεδίου η κατάληξη στον αποδέκτη τουλάχιστον 3-4 αγωγών, αγνώστου προέλευσης και φορτίου. Για όλους αυτούς τους λόγους, είναι σαφές ότι έπρεπε να διερευνηθεί η επιβάρυνση του, δεδομένου ότι καταλήγει στον Β. Κηφισό. Τα κατιόντα (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) διατηρούνται σχεδόν σταθερές τις αρχικές τους τιμές (86,12 και 3ppm αντίστοιχα) εκτός από το Na²⁺ που παρουσιάζει μια αύξηση στο μέσο (54ppm στο EPK2) και μετά ελαττώνεται ξανά. Όσον αφορά τα ανιόντα, τα νιτρικά (NO₃⁻) έχουν χαμηλές τιμές (0-12ppm), όπως και τα SO₄²⁻, Cl⁻ και HCO₃⁻. Η επίδραση των αστικών λυμάτων φαίνεται στις αυξημένες τιμές PO₄³⁻, που φθάνουν μέχρι και τα 2,6ppm. Στις αναλύσεις των δειγμάτων για ιχνοστοιχεία ανιχνευτήκαν περιεκτικότητες Cr (1-7ppb) και σε κάποια δείγματα Cd (2ppb) και Pb(1ppb), ενώ υψηλή τιμή Fe παρουσιάζει το πρώτο σημείο δειγματοληψίας (219ppb) που όμως δεν διατηρείται στη συνέχεια και συνεπώς μας οδηγεί σε κάποια σημειακή πηγή ρύπανσης. Αποκλίσεις από τις υπόλοιπες τιμές προέκυψαν επίσης και για το Mn, 38 και 29 ppb αντίστοιχα για το EPK1 και EPK2. Το CND και το TDS διατηρούνται σε υψηλές τιμές για ποτάμιο αποδέκτη, ενώ το pH σημειώνει άνοδο στο EPK2 (8,4 από 8,1), δεδομένης της πολύ μικρής απόστασης των δυο σημείων. Τέλος, η επίδραση των λυμάτων φαίνεται και στις αυξημένες τιμές BOD₅ και COD, οι οποίες εμφανίζουν μια ελαφρά κάμψη στο μεσαίο σημείο δειγματοληψίας, αλλά παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους στο EPK3, με σημαντική πάλι διαφορά μεταξύ βιοαποικοδομήσιμων και μη οργανικών ενώσεων.

Να σημειωθεί, ότι εκτός των γνωστών επιβαρύνσεων του παραπόταμού που αναπτύχθηκαν παραπάνω, καταλήγουν σε αυτόν αγωγοί όπως ελέχθη που είναι δύσκολο να εντοπιστούν και να γίνει γνωστό το φορτίο τους. Συνεπώς η εκτίμηση των οχλήσεων είναι αρκετά δύσκολη στον συγκεκριμένο αποδέκτη και μπορεί να γίνει μόνο σε μια γενικότερη βάση, καθώς είναι δύσκολη η ακριβής χωρική τοποθέτηση των ρυπογόνων πηγών.

3.4 Αρδευτικά κανάλια

Τα K1 και K2 είναι τα μεγαλύτερα και σημαντικότερα (μαζί με την εσωτερική τάφρο) αρδευτικά κανάλια-τάφροι του Κωπαιδικού πεδίου, συνεπώς έχουν μεγάλη σπουδαιότητα, όπως και το K3, που αποτελεί τον αποδέκτη ανεξέλεγκτης απόθεσης απορριμμάτων από την πόλη του Αλιάρτου και λυμάτων από τις βιομηχανίες επεξεργασίας τοματοπολτού που εδράζονται στην περιοχή. Η ποιοτική κατάσταση των υδάτων των K1 & K2 είναι ικανοποιητική, χωρίς να υπάρχουν τιμές παραμέτρων κοντά στα ανώτατα όρια, πλην του Cd (3 & 4ppb) που προσεγγίζει το ανώτατη επιτρεπτή (5ppb) τιμή της 98/83/ΕΚ. Τα BOD5 και COD, διατηρούνται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα και το pH αλκαλικό (8,2). Όσον αφορά το K3, οι συγκεντρώσεις των χημικών παραμέτρων του εμφανίζουν αποκλίσεις από τα υπόλοιπα αρδευτικά κανάλια. Συγκεκριμένα καταγράφονται υψηλότερες τιμές για το Na⁺ (51ppm), Cl⁻ (62ppm), Fe (79ppb), K⁺ (41ppm) και ιδιαίτερα αυξημένες για τα PO₄³⁻ (6,2ppm), που βρίσκονται πάνω από τα επιτρεπτά όρια (98/83/ΕΚ). Οι παραπάνω υψηλές συγκεντρώσεις, δικαιολογούνται και από το αυξημένο TDS και CND, καθώς και από τις υψηλές τιμές BOD5 και COD, με τη διαφορά όμως ότι είναι ο μόνος αποδέκτης με υψηλότερο το BOD5, προφανώς λόγω της φύσης του οργανικού φορτίου, που προέρχεται κυρίως από την επεξεργασία φυτικών προϊόντων.

4. Σταθερά ισότοπα

Τα σταθερά ισότοπα υδρογόνου και οξυγόνου (2H ή D και 18O) έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές (Leontiadis I.L. & Nikolaou E., 1999; Kelepertsis et al., 2001; Griffiths et al., 2002; Marfia et al., 2004; Zhu et al., 2007), για την διερεύνηση της προέλευσης του υπόγειου και επιφανειακού νερού καθώς και για τις διεργασίες που το επηρεάζουν.

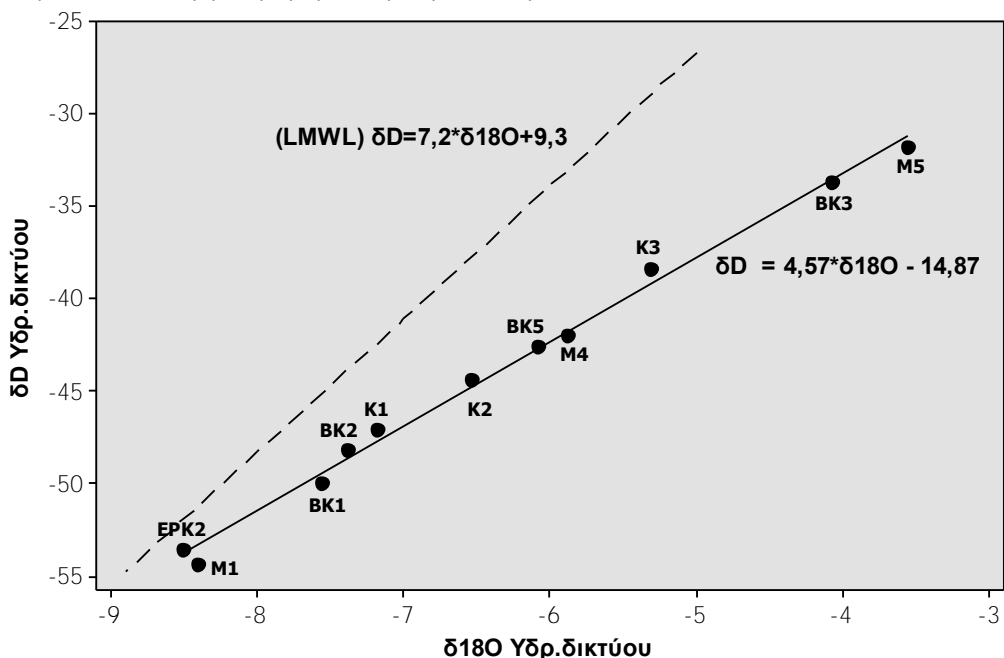
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ισοτοπική ανάλυση σε 11 δείγματα και με βάση τη διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων τους (σχήμα 5), σχεδιάστηκε η γραμμή παλινδρόμησης $\delta D = 4,57 * \delta 18O - 14,87$ (1). Ως μέτρο σύγκρισης για την εξαγωγή αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η γενική μετεωρική γραμμή για την Ελλάδα $\delta D = 7,2 * \delta 18O + 9,3$ (2) (I.A.E.A., 1981; Leontiadis & Nikolaou, 1999) που λαμβάνεται, λόγω έλλειψης τοπικών δεδομένων, ως τοπική μετεωρική γραμμή (LMWL).

Η κλίση (α) της ευθείας παλινδρόμησης (μορφή $y = ax + \beta$) που σχηματίζεται από τα ζεύγη τιμών $\delta D - \delta 18O$, παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις συνθήκες που επικρατούν στους υδατικούς αποδέκτες. Σύμφωνα με τους Craig, (1961), Craig et al. (1963) και Ehhalt et al. (1963), μια κλίση μεταξύ 4-6 είναι χαρακτηριστική για νερά τα οποία προέρχονται από συνθήκες έντονης εξάτμισης σε σχέση με την ανανέωση τους, γεγονός που υφίσταται και στο υδρογραφικό δίκτυο της Κωπαϊδας με βάση την τιμή της α ($\alpha = 4,57$). Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από την τιμή της παραμέτρου β (d-excess), καθώς τιμές μικρότερες του 10 ($\beta = -14,87$) υποδηλώνουν έντονη εξάτμιση, ειδικά σε επιφανειακούς αποδέκτες (Zimmerman et al., 1967).

Αναλυτικότερα, η ισοτοπική αναλογία των σημείων δειγματοληψίας του Β. Κηφισού, δείχνει έναν προδευτικό εμπλουτισμό σε βαρύτερα ισότοπα, κυρίως λόγω του φαινομένου της εξάτμισης που περιγράφηκε, με εξαίρεση το σημείο BK3 που παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από την LMWL και ανακολουθία σε σχέση με τις τιμές των υπόλοιπων σημείων του αποδέκτη. Η διαφορά αυτή οφείλεται σίγουρα σε πρόσθετες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Δεδομένου ότι αποκλείεται η τροφοδοσία του αποδέκτη από διαφορετικές πηγές και ότι η υδραυλική επικοινωνία με τον υπόγειο καρστικό υδροφόρο δεν υφίσταται (Παγούνης κ.α.

1994), η αιτία της απόκλισης ενδεχομένως οφείλεται σε άλλες διεργασίες, όπως αυτή της ισοτοπικής ανταλλαγής λόγω εξαλλοίωσης πυριτικών ορυκτών (Κ-ούχος άστριος, βιοτίτης κτλ) σε χαμηλές θερμοκρασίες (Drever, 1997).

Παρόμοια απόκλιση παρατηρείται και για το σημείο M5 του Μέλανα, στον οποίο καταγράφεται σταδιακός ισοτοπικός εμπλουτισμός κατά τη φορά ροής του, με μέγιστη τιμή αυτή του M5. Προφανώς όμως τα κυρίαρχα αίτια αυτής της μεταβολής είναι διαφορετικά από του BK3, καθώς στο σημείο M5 τα νερά του αποδέκτη είναι λιμνάζοντα, με μηδενική ταχύτητα και συνεπώς εντονότερες συνθήκες εξάτμισης. Το ζεύγος τιμών του μοναδικού σημείου που ελήφθη από την Έρκυνα δείχνει καθαρά την μετεωρική προέλευση του νερού, καθώς βρίσκεται πολύ κοντά στη LMWL. Τέλος, τα αρδευτικά κανάλια, παρουσιάζουν και αυτά έντονες συνθήκες εξάτμισης, ιδίως το K3, το οποίο προφανώς λόγω μικρότερης διατομής και όγκου υδάτων εμφανίζει μεγαλύτερο εμπλουτισμό.



Σχήμα 5. Διάγραμμα απεικόνισης σταθερών ισοτόπων με την προσθήκη της τοπικής μετεωρικής γραμμής (LMWL) και της γραμμής παλινδρόμησης για τα 11 σημεία υδροληψίας

5. Συμπεράσματα

Τα υδατικά ποιοτικά χαρακτηριστικά του υδρογραφικού δικτύου της Κωπαΐδας βρίσκονται σε ικανοποιητικό επίπεδο, δεδομένου ότι σχεδόν στο σύνολο των συγκεντρώσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων που εξετάστηκαν, δεν παρουσιάστηκαν τιμές πέραν των ανώτατων ορίων που έχουν θεσπιστεί από την οδηγία 98/83/ΕΚ. Δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες εποχιακές μεταβολές, ενώ ιδιαίτερα σημαντική είναι η έλλειψη επιβάρυνσης του δικτύου από παραμέτρους (κυρίως από NO₃⁻) που σχετίζονται με τις έντονες γεωργικές δραστηριότητες που αναπτύσσονται στην περιοχή. Τοπικά διαπιστώθηκαν κάποιες οχλήσεις που είναι συνδεδεμένες με ανθρωπογενείς δραστηριότητες (επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά λύματα), αλλά σε καμία περίπτωση δεν επηρεάζουν τους κύριους αποδέκτες που είναι ο Βοιωτικός Κηφισός και η κατάληξη του (λίμνη Υλίκη). Οι ισοτοπικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι τα νερά του φυσικού και τεχνητού υδρογραφικού δικτύου

βρίσκονται υπό καθεστώς έντονης εξάτμισης, αφού παρουσιάζουν σταδιακό εμπλουτισμό σε βαρέα ισότοπα (D και ¹⁸O), ο οποίος όμως συμπληρωματικά ενδεχομένως να οφείλεται και σε άλλες δευτερογενείς διεργασίες, (ισοτοπική ανταλλαγή λόγω εξαλλοίωσης πυριτικών ορυκτών)

Βιβλιογραφία

Αλμπαντάκης Ν., Κούνδουρος Δ., 1984: Ανίχνευση και εντοπισμός Fe-Ni-ούχων κοιτασμάτων στην Κωπαΐδα με γεωμαγνητική μέθοδο και γεωτρήσεις. Ορυκτός πλούτος, 32/1984.

Ανδρεαδάκης Α., 2003: Περιβαλλοντική τεχνολογία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, τμήμα Πολιτικών Μηχανικών.

Δάνδολος Η., 2002: Έκθεση υδρογεωλογικής αναγνώρισης και καταγραφής των υδρευτικών υποδομών δήμου Ακραιφνίου, Ν. Βοιωτίας. Έκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα

Κουμαντάκης Ι., 1968: Συμβολή εις την γνώσιν της γεωλογίας της επαρχίας Θηβων. Αθήνα, 1968. Διατριβή επί διδασκαλία.

Παγούνης Μ., Γκερτσος Θ., Γκατζογιάννης Α., 1994: Υδρογεωλογική έρευνα λεκάνης Βοιωτικού Κηφισού. Έκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Παπαγιανόπουλος Α., Λέτσιος Α., 1971: Υδρογεωλογική μελέτη Κωπαιδικού πεδίου και Βοιωτικού Κηφισού. Υπουργείο Γεωργίας, ΥΕΒ.

Παπαδοπούλου Κ.Α., 1990: Γεωμορφολογική μελέτη της περιοχής Κωπαΐδας (Βοιωτία). Αθήνα, 1990. Διδακτορική διατριβή.

Παπαδοπούλου Κ.Α., 1987: Η τυφλή κοιλάδα του Μέλανα ποταμού. Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Γεωγραφικού Συνεδρίου.

Παπαδοπούλου Κ.Α., Γκουρνέλλος Θ., 1993: Ποσοτική ανάλυση των σπηλαιοκαταβοθρών της πρώην λίμνης Κωπαΐδας (Βοιωτία). Πρακτικά 3ου Πανελληνίου Γεωγραφικού Συνεδρίου.

Allen H.D., 1986: Late Quaternary of the Kopais basin, Greece. Sedimentary and environmental history. PhD Thesis. University of Cambridge, Cambridge, 282pp.

Craig H., 1961: Isotopic variations in meteoric waters. Science. 133, 1702-1703.

Craig H., Gordon L.I., Horibe Y., 1963: Isotopic exchange effects in the evaporation of water: Low temperature experimental results. Journal of Geophysics. Elsevier. 58, 5079-5087

Drever J., 1997: The geochemistry of natural waters. 3rd edition Prentice Hall, USA.

EC (1998): Council Directive (98/83/EC) on the quality of intended for human consumption. Offic J Eur Commun, L 330.

Ehhalt D., Knott K., Nagel J.F., Vogel J.C., (1963): Deuterium and Oxygen 18 in rainwater. Journal of Geophysics. Elsevier. 68, 3775-3780.

Griffiths S.J., Street-Payrote A.F., Holmes J.A., Leng M.J., Tzedakis C., 2002: Chemical and isotopic composition of modern water bodies in the lake Kopais Basin, central Greece. Analogues for the interpretation of the lacustrine sedimentary sequence. Sedimentary Geology. Elsevier. 148, 79-103.

International Atomic Energy Agency (IAEA), 1981: Statistical treatment of environmental isotope data in precipitation. IAEA technical report 206, IAEA, Vienna.

Kelepertsis A., Alexakis D., Kita I., 2001: Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos. *Environmental Geochemistry and Health*. Kluwer Academic Publishers. 23, 117-135.

Leontiadis I.L., Nikolaou E., 1999: Environmental isotopes in determining groundwater flow systems, northern part of Epirus, Greece. *Hydrogeology Journal*. Springer-Verlag. 7, 219-226.

Marfia A.M., Krishnamurthy R.V., Atekwana E.A., Panton W.F., 2003: Isotopic and geochemical evolution and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America. *Applied Geochemistry*. Elsevier. 19, 937-946.

Stumm W., Morgan J.J., 1996: *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3d edition. Wiley Interscience, New York.

Zhu G.F., Li Z.Z., Su Y.H., Ma J.Z., Zhang Y.Y., 2007: Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, northwest China. *Journal of Hydrology*. Elsevier. 333, 239-251.

Zimmerman U., Munnich K.O., Rotter W., 1967: Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. *American Geophysical Union* 11, Monography.