

ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΙΚΗ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΤΩΝ ΝΕΟΓΕΝΩΝ ΛΕΚΑΝΩΝ ΧΩΡΑΣ-ΜΕΣΟΚΑΜΠΟΥ (ΝΑ ΣΑΜΟΣ) ΜΕ ΤΗ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ, ΓΕΩΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Τζιρίτης Ε., Κελεπερτζής Α., Σταματάκης Μ.

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

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσης εργασίας είναι η συνδυαστική χρήση δεικτών υδατικής ποιότητας (συντελεστής Revelle και δείκτης ρύπανσης), γεωστατιστικών μεθόδων (παραγοντική ανάλυση R-τύπου, ανάλυση συμπλέγματος και ανάλυση συσχέτισης) και γεωλογικών παραμέτρων, για την εκτίμηση της ρύπανσης στην περιοχή της ΝΑ Σάμου και τον προσδιορισμό των κύριων παραγόντων διαμόρφωσης χημισμού του υπόγειου υδατικού δυναμικού. Ως βάση χρησιμοποιήθηκαν οι χημικές αναλύσεις 21 υδροσημείων, που περιλάμβαναν ποσοτικές μετρήσεις σε 79 παραμέτρους (κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία, ιόντα και φυσικοχημικές παράμετροι). Τα συνδυαστικά αποτελέσματα αναδεικνύουν την σχετικά μέτρια ποιοτική κατάσταση του υπόγειου νερού, κυρίως λόγω του φαινομένου της υπαλμύρινσης που διαπιστώθηκε και των κατά τόπους υψηλών τιμών As που κυμαίνονται από 1-40ppb, ενώ σχεδόν το 1/3 (29%) των τιμών βρίσκεται πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο της οδηγίας 98/83/ΕΚ. Στις βασικές αυτές παραμέτρους ρύπανσης θα πρέπει να προστεθούν και οι αυξημένες σε ορισμένα δείγματα (5) συγκεντρώσεις NO₃ (25-40ppm), οι οποίες παρόλο που δεν ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο, σηματοδοτούν την ανθρωπογενή επίδραση στην περιοχή μέσω της χρήσης νιτρικών λιπασμάτων και φανερώνουν τις τάσεις διεύρυνσης του φαινομένου.

HYDROGEOCHEMICAL AND ENVIRONMENTAL STUDY OF THE NEOGENE GROUNDWATER BASINS OF CHORA-MESOKAMPOS (SE SAMOS ISLAND) WITH THE COMBINATIONAL USE OF QUALITY INDICES, GEOSTATISTICAL METHODS AND GEOLOGICAL PARAMETERS

Tziritis E., Kelepertzis A., Stamatakis M.

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

Abstract

The aim of the present study is the combinational usage of water quality indexes (Revelle coefficient and contamination factor), geostatistical methods (R-mode factor analysis, cluster analysis and correlation analysis) and geological parameters for the assessment of contamination in the SE part of Samos Island. As a base for this purpose, a sum of 21 water samples was used, which embraced the quantitative determination of 79 parameters (major and trace elements, ions and physicochemical parameters). The combinational results show the mediocre quality status of groundwater, mainly due to the fact of salinization and the high values of As which vary between 1-40ppb, with almost the 1/3 of the samples above the proposed upper limit of 98/83/EU directive. In these major contaminant factors must be also added the relatively high values of NO₃ (25-40ppm) of some samples, despite the fact that none of their values is beyond the upper limit, but in any case their concentrations express the extensive usage of fertilizers in the area and the

possible expansion of this process.

Λέξεις κλειδιά: υδρογεωχημεία, περιβάλλον, γεωστατιστικές μέθοδοι, δείκτης ρύπανσης, Σάμος.

Key words: hydrogeochemistry, environment, geostatistical methods, contamination factor, Samos.

1. Εισαγωγή

1.1 Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσης εργασίας είναι αφενός η εκτίμηση της ποιοτικής κατάστασης του υπογείου υδατικού δυναμικού της περιοχής και αφετέρου ο καθορισμός των παραγόντων που διαμορφώνουν τις υδρογεωχημικές συνθήκες σε αυτό, μέσω του συνδυασμού των τοπικών γεωλογικών παραγόντων, δεικτών υδατικής ποιότητας και γεωστατιστικών μεθόδων. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Πυθαγόρας II, που συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και Εθνικούς Πόρους (ΕΠΕΑΕΚ II) και περιλαμβάνει τη διερεύνηση της ποιητικής κατάστασης των υπογείων υδάτων της νήσου Σάμου και την ενδεχόμενη συσχέτιση αυξημένων τιμών ευδιάλυτων αλάτων με πιθανές αποθέσεις βιομηχανικών ορυκτών.

1.2 Γεωμορφολογία-Γεωλογία

Η περιοχή μελέτης (σχήμα 2) βρίσκεται στο ΝΑ τμήμα της νήσου Σάμου και περιλαμβάνει δυο επί μέρους υπολεκάνες (Χώρας και Μεσοκάμπου) με γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, που αποτελούν τμήμα της ευρύτερης Νεογενούς λεκάνης των Μυτιληνίων. Το υπόβαθρο αποτελείται από μεταμορφωμένους σχηματισμούς (μάρμαρα, χαλαζίτες, φυλλίτες, μεταμορφωμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα) οι οποίοι ανήκουν σ' ένα τεκτονισμένο σύστημα τεσσάρων διαφορετικών ενοτήτων, όπου πάνω σε αυτό βρίσκεται επωθημένο το αλλόχθονο αμεταμόρφωτο κάλυμμα (Ραρανικόλαου, 1979). Η ακολουθία συνεχίζει με τις Νεογενείς αποθέσεις που περιλαμβάνουν διαδοχικά κροκαλοπαγή, λιμναία ανθρακικά, τόφφους και τοφφίτες, χειμαρρώδεις και χερσαίες αποθέσεις και τέλος το ανώτερο μέλος της σειράς που αποτελείται από τραβερτινοειδείς ασβεστολίθους, μάργες, αργίλους και τόφφους του Πλειοκαινού (Meissner, 1976; Θεοδωρόπουλος, 1979; Σταματάκης & Ζαγκούρογλου, 1984; Σταματάκης, 1986; Καμμάς, 1998).

Η τεκτονική δομή της νήσου κυριαρχείται από εφαπτομενικές κινήσεις στην λογική της τοποθέτησης καλυμμάτων (Angelier, 1976). Πέραν αυτού χαρακτηρίζεται από νεοτεκτονικά επεισόδια, τόσο πλαστικής παραμόρφωσης, με δημιουργία ισοκλινών πτυχών διαφόρων διευθύνσεων (Καμμάς, 1998) όσο και θραυσίγενούς με κύρια διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ, που έλαβε χώρα κυρίως στο Πλειο-Τεταρτογενές και συνέβαλε στον εγκάρσιο τεμαχισμό των Νεογενών λεκανών (Angelier, 1976).

Όσον αφορά τις υδρογεωλογικές συνθήκες της περιοχής, αξιολογη υδροφορία αναπτύσσεται εντός των προ-Νεογενών ανθρακικών σχηματισμών του υποβάθρου, ενώ στα Νεογενή, η ανώτερη σειρά των τραβερτινοειδών ασβεστολίθων λιμναίας φάσης εμφανίζει σημαντική υδροφορία (Καμμάς, 1998). Οι υπόλοιποι σχηματισμοί, παρουσιάζουν μεταβλητές συνθήκες, συνήθως μη ευνοϊκές, λόγω κυρίως της αυξημένης συμμετοχής των αργιλικών ορυκτών.

2. Μεθοδολογία

2.1 Δειγματοληψία και χημικές αναλύσεις

Συλλέχθηκαν 21 δείγματα νερού από υδρογεωτρήσεις, πηγές και φρέατα, από την περιοχή που απεικονίζεται στο σχήμα 2. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του Ιουλίου-Αυγούστου του 2004, προσομοιάζοντας το δυνατόν συνθήκες χαμηλής στάθμης. Κατά τη διάρκεια την δειγματοληψίας ελήφθησαν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την

αποφυγή μολύνσεων των δειγμάτων. Επί τόπου προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι pH, TDS, EC και θερμοκρασία (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. Έπειτα τα δείγματα διηθήθηκαν με τη βοήθεια αντλίας κενού και ηθμού διαμέτρου 0,45μm, ενώ μέρος αυτών οξυνίστηκε με την προσθήκη 0,5ml πυκνού HNO₃ προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάλυση για ιχνοστοιχεία.

Συνολικά αναλύθηκαν 79 κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία, ιόντα και φυσικοχημικές παράμετροι. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του τομέα Οικονομικής Γεωλογίας-Γεωχημείας του ΕΚΠΑ και στα εργαστήρια ACME Analytical Laboratories – Canada. Αναλυτικότερα προσδιορίστηκαν:

με τη χρήση (ICP/MS) τα στοιχεία: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Tb, Zn, Zr

με φασματοφωτόμετρο DR/4000 της Hach τα ανιόντα: NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻

με τιτλοδότηση μέσω συσκευής της Hach τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO₃⁻)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των σημαντικότερων χημικών παραμέτρων απεικονίζονται στον πίνακα 1.

2.2 Επεξεργασία υδρογεωχημικών δεδομένων

Η ποιοτική κατάσταση του υδατικού δυναμικού μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση/υπολογισμό δεικτών, που εξετάζουν ένα ευρύ φάσμα παραμέτρων. Η χρήση των ποιοτικών δεικτών σε συνδυασμό με τα υπόλοιπα δεδομένα της εκάστοτε περιοχής μπορούν να αποτελέσουν ένα σημαντικό οδηγό στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων.

Ο δείκτης ρύπανσης (Contamination Factor) αποτελεί μια ποσοτική εκτίμηση της επιβάρυνσης (υψηλών τιμών) στοιχείων-ενώσεων, λαμβάνοντας υπόψη τις μετρούμενες τιμές τους και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για αυτές (Bacham et al., 1997).

$$\text{Ορίζεται ως ο λόγος } C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad (1) \text{ και } C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1 \quad (2)$$

(Rapant et al., 1995),

όπου: C_{fi} =παράγοντας ρύπανσης του i συστατικού, C_{Ai} = αναλυτική τιμή i συστατικού και C_{Ni} = ανώτατο επιτρεπτό όριο του i συστατικού. Η διαδικασία υπολογισμού περιλαμβάνει το ξεχωριστό, για κάθε δείγμα, άθροισμα των παραγόντων ρύπανσης (C_{fi}) που ξεπερνούν τα ανώτατα όρια. Συνεπώς, ο C_d συνυπολογίζει αθροιστικά τις αρνητικές επιπτώσεις διαφόρων ποιοτικών παραμέτρων, που είναι σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις, και παίρνει τιμές σε μια κλίμακα τριών τάξεων, C_d <1 (χαμηλή ρύπανση), C_d =1-3 (μέτρια ρύπανση) και C_d > 3 (υψηλή ρύπανση) (Rapant et al., 1995). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του δείκτη ρύπανσης (C_d) για την περιοχή μελέτης, καθώς και οι κύριοι παράγοντες ρύπανσης (C_{fi}) φαίνονται στον πίνακα 3.

Ο συντελεστής Revelle (R) αποτελεί επίσης κριτήριο εκτίμησης της ρύπανσης του υπόγειου νερού. Ο υπολογισμός του γίνεται με βάση τον ιοντικό λόγο Cl/(CO₃+HCO₃) (3) σε meq/l (Revelle, 1941). Αρχικά ο συντελεστής επινοήθηκε για την εκτίμηση της θαλάσσιας διείσδυσης, όμως δεδομένου ότι η συγκέντρωση του Cl μπορεί να αυξηθεί και λόγω ανθρωπογενούς ρύπανσης, πρέπει να θεωρείται σαν γενικότερο κριτήριο, λαμβάνοντας υπόψη κάθε φορά και τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής.

Οι γεωστατιστικές μέθοδοι είναι χρήσιμα εργαλεία διερεύνησης συνθηκών και διεργασιών, με τη βοήθεια μαθηματικών υπολογισμών και μοντελοποιήσεων. Σε κάθε περίπτωση η μονομερής χρήση τους χωρίς τον συνυπολογισμό των ιδιαίτερων συνθηκών της περιοχής (γεωλογία, υδρογεωλογία κτλ) είναι επισφαλής, καθώς πολλές φορές τα εξαγόμενα αποτελέσματα μπορεί να είναι προϊόν μαθηματικού λογισμού και όχι κάποιας γεωχημικής διεργασίας. Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ανάλυσης συσχέτισης (Correlation Analysis) και οι πολυπαραμετρικές μέθοδοι της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R (R-mode Factor Analysis) καθώς και η ανάλυση συμπλέγματος (Cluster Analysis). Η επεξεργασία έγινε με τη χρήση του λογισμικού πακέτου MINITAB® Statistical Software v.14.1, Minitab Inc.

Στην ανάλυση συσχέτισης διερευνάται ο βαθμός διασύνδεσης δυο μεταβλητών με τη βοήθεια του συντελεστή συσχέτισης (Pearson correlation coefficient - r). Τιμές του r πλησίον της μονάδας υποδηλώνουν μέγιστη συσχέτιση και το πρόσημο χαρακτηρίζει αν αυτή είναι θετική ή αρνητική (Drever, 1997). Η ανάλυση που προκύπτει από τη χρήση πολυπαραμετρικών μεθόδων είναι μια τεχνική διαχείρισης, απλοποίησης και εκτίμησης βάσεων δεδομένων, με απώτερο σκοπό την εξαγωγή-βαθμονόμηση σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών τις απαρτίζουν και την τελική αξιολόγηση της συνεισφοράς τους σε ένα ενιαίο πολυπαραγοντικό γεγονός (π.χ. το χημισμό ενός δείγματος νερού). Οι δυο βασικές μέθοδοι πολυπαραμετρικής ανάλυσης είναι η ανάλυση συμπλέγματος (Cluster Analysis) και η ανάλυση παραγόντων (Factor Analysis), που ανάλογα με το αν εξετάζουν τη συσχέτιση των δειγμάτων ή των μεταβλητών τους, ονομάζονται Q-mode και R-mode αντίστοιχα (Davis, 1984; Reghunath et al., 2002).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση συμπλέγματος για την εξαγωγή διακριτών συσχετίσεων μεταξύ των 21 σημείων δειγματοληψίας. Η πραγματοποίηση της έγινε με την τεχνική του δυαδικού ιεραρχικού δέντρου, βασισμένη στην Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ των δειγμάτων. Τα δεδομένα προηγούμενης κανονικοποιήθηκαν μέσω της σχέσης $K_{ij} = (X_{ij} - X) / S_{ic}$ (4), όπου K_{ij} η κανονικοποιημένη τιμή του δείγματος X_i , της i -παραμέτρου για

το j -δείγμα, X είναι ο αριθμητικός μέσος της i -παραμέτρου και S_{ic} η τυπική της απόκλιση (Hussein, 2003). Η εν λόγω διαδικασία δίνει ίδιο βάρος σε κάθε μια παράμετρο. Το μέτρο της συσχέτισης δυο δειγμάτων d_{ij} καθορίζεται με βάση την Ευκλείδεια απόσταση (Eriksson, 1985)

$$\text{μέσω του τύπου: } d_{ij} = \left[\sum_{i=1}^N (K_{ij} - K_{ik})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Όπου K_{ik} η K -μεταβλητή που μετρήθηκε για το i -δείγμα και K_{ij} η K -μεταβλητή που μετρήθηκε για το j -δείγμα.

Ο βασικός στόχος της παραγοντικής ανάλυσης R-τύπου είναι ο καθορισμός παραγόντων, μικρών σε αριθμό, που θα εξηγούν τη διακύμανση ενός μεγάλου αριθμού δεδομένων και μεταβλητών. Ο κάθε παράγοντας λοιπόν ενώνει διάφορες μεταβλητές και κατ' ουσία τις συνδέει έμμεσα ή άμεσα με κάποια κοινή διαδικασία προέλευσης. Ως τεχνική εξαγωγής παραγόντων εφαρμόστηκε η τεχνική Principal Components Analysis (Davis, 1984), καθώς προσεγγίζει και ερμηνεύει ορθότερα τα εξαγόμενα αποτελέσματα, ακόμα και σε περιπτώσεις μη κανονικής κατανομής των δεδομένων (Brown, 1998), ενώ οι τιμές των φορτίων βελτιστοποιήθηκαν με τη μέθοδο Varimax Rotation. Η επιλογή του τελικού αριθμού των παραγόντων έγινε αφού πρώτα συνεκτιμήθηκαν όλα τα πιθανά σενάρια με βάση τα χαρακτηριστικά της περιοχής. Έτσι λοιπόν η διαδικασία ακολουθήθηκε για 3, 4 και 5 παράγοντες και διαπιστώθηκε ότι η καλύτερη προσέγγιση επιτυγχάνεται μέσω 4 κύριων παραγόντων.

3. Υδρογεωχημικά αποτελέσματα-Συζήτηση

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (πίνακας 1) παρατηρείται ότι η περιοχή

παρουσιάζει αυξημένες τιμές As που κυμαίνονται από 1-39ppb, ενώ 6 δείγματα (SAM 1,4,6,9,15,19) βρίσκονται πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 10ppb (Οδηγία 98/83/ΕΚ). Αυξημένες επίσης συγκεντρώσεις, στο σύνολο σχεδόν των δειγμάτων παρουσιάζει το Br, το οποίο κυμαίνεται από 51 έως 25319ppb, όπως επίσης και τα νιτρικά ιόντα (NO₃-) τα οποία σε 5 δείγματα (SAM12,13,14,15,21) εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις, που δε ξεπερνούν όμως το όριο των 50ppm (98/83/ΕΚ).

Οι τιμές των υπολοίπων χημικών παραμέτρων βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα. Από τα κύρια κατιόντα οι τιμές του Ca²⁺, σχεδόν στο σύνολο των δειγμάτων, υποδηλώνουν τη επίδραση των ασβεστολιθικών σχηματισμών της περιοχής, ενώ κάποιες (SAM4 και 19) ακραίες τιμές Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ και Na⁺ που καταγράφονται σχετίζονται με την θαλάσσια διείσδυση. Το ίδιο συμβαίνει και με τα κύρια ανιόντα, καθώς στα προαναφερθέντα δείγματα σημειώνονται υψηλές τιμές Cl⁻ και SO₄²⁻.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων των κυριότερων παραμέτρων στα 21 σημεία υδροληψίας (Γ: γεώτρηση, Π: πηγή, Φ: φρέαρ)

SAM		As	B	Br	Ca	Cl	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	NO ₃	SO ₄	U	Zn
		ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppb	ppb	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb
1	Γ	13	96	187	172	32	29	66	6	29	4	27	4	69	2	69
2	Π	6	58	74	82	21	7	10	4	36	1	17	6	62	2	24
3	Π	5	58	79	85	25	4	46	4	36	1	22	8	42	2	23
4	Π	20	1802	25319	316	7688	31	647	177	579	5	5138	7	1700	2	93
5	Π	4	94	252	171	75	42	134	4	80	2	44	3	146	2	105
6	Γ	12	137	83	104	21	8	44	1	28	4	14	4	22	1	33
7	Π	3	32	89	136	52	15	396	2	4	1	19	7	45	2	37
8	Π	3	40	115	139	30	5	0	4	5	1	19	19	75	3	16
9	Γ	39	57	93	122	34	8	21	3	6	20	19	10	55	6	52
10	Γ	1	66	89	74	27	3	0	1	28	0	19	10	49	1	23
11	Γ	1	22	51	66	23	3	23	1	18	1	16	7	65	1	39
12	Γ	1	31	129	122	32	8	0	1	7	0	18	40	43	1	45
13	Γ	2	33	85	129	22	11	0	3	11	0	16	30	38	2	21
14	Γ	1	38	113	114	30	26	122	1	21	0	19	34	56	2	77
15	Γ	11	198	462	315	104	38	48	7	26	2	82	35	66	4	134
16	Γ	8	102	118	106	31	10	205	2	26	3	23	7	59	2	30
17	Γ	2	51	192	150	52	7	0	4	12	1	32	18	57	2	33
18	Γ	7	96	532	159	138	41	190	4	30	3	96	5	54	1	80
19	Π	16	965	14379	259	4069	8	0	87	339	3	2771	4	725	2	19
20	Γ	1	72	860	150	266	8	0	4	26	1	136	6	78	1	23
21	Φ	2	67	558	200	162	19	26	2	31	1	59	25	93	2	51

Η παραγοντική ανάλυση (R-mode) που πραγματοποιήθηκε, συμπεριέλαβε τα σημαντικότερα κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ιόντα, τα οποία έδειξαν από τις χημικές αναλύσεις αξιοσημείωτο εύρος τιμών. Με βάση τα αποτελέσματα της προέκυψαν 4 παράγοντες (πίνακας 2) που εξηγούν το 88,3% της συνολικής διακύμανσης. Ως υψηλά φορτία θεωρούνται όσα είναι μεγαλύτερα από 0,750, ως μέσα όσο είναι μεταξύ 0,500 και 0,750 και ως ασθενή όσα είναι μεταξύ 0,400 και 0,500 (Panda et al., 2006).

Πίνακας 2. Αποτελέσματα R-mode παραγοντικής ανάλυσης για τις κυριότερες χημικές παραμέτρους. Οι τιμές που είναι μικρότερες από 0,400 απεικονίζονται ως 0 χάριν απλοποίησης

Variable	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Communality
K	0,995	0,000	0,000	0,000	0,997
Cl	0,994	0,000	0,000	0,000	0,995
Na	0,994	0,000	0,000	0,000	0,995
Br	0,992	0,000	0,000	0,000	0,992
SO ₄	0,991	0,000	0,000	0,000	0,990
B	0,989	0,000	0,000	0,000	0,994
Mg	0,980	0,000	0,000	0,000	0,993
Rb	0,907	0,000	0,000	0,000	0,891
Li	0,812	0,000	0,000	-0,433	0,916
Sr	0,744	-0,433	0,000	-0,434	0,929
Fe	0,684	0,000	0,000	0,000	0,499
Ca	0,644	-0,599	0,000	0,000	0,828
Cu	0,000	-0,906	0,000	0,000	0,854
Zn	0,000	-0,885	0,000	0,000	0,890
Ba	0,000	-0,821	0,000	0,000	0,756
Mn	0,000	-0,680	0,674	0,000	0,937
Mo	0,000	0,000	0,925	0,000	0,908
As	0,000	0,000	0,899	0,000	0,975
Si	0,000	0,000	0,599	0,000	0,523
NO ₃	0,000	0,000	0,000	0,848	0,788
Var%	57,4%	19,6%	14,6%	8,4%	100

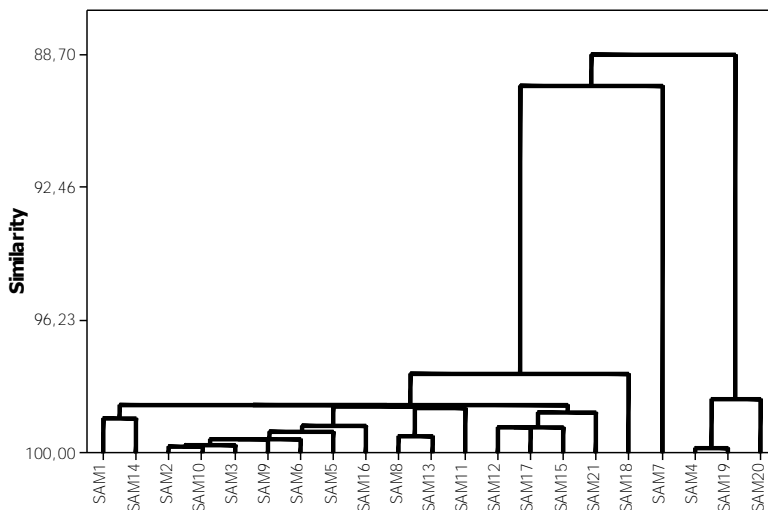
Ο πρώτος παράγοντας, με ποσοστό συμμετοχής 57,7% εμφανίζει υψηλά φορτία (factor loadings) για τις παραμέτρους K,Cl,Na,Br,SO₄,B,Mg,Rb,Li και μέτρια για Sr,Fe και Ca, σηματοδοτώντας έτσι την συμμετοχή του θαλάσσιου στοιχείου στη διαμόρφωση της ποιότητας του υπόγειου υδροφορέα. Η συνάφεια των παραπάνω παραμέτρων που αποτελούν βασικά συστατικά του χημισμού του υφάλμυρου νερού (Hem, 1985) σε συνδυασμό με τις πολύ υψηλές τιμές EC και TDS που εμφανίζονται σε ορισμένα δείγματα πιστοποιούν την θαλάσσια διείσδυση.

Ο δεύτερος παράγοντας εξηγεί το 19,6% της διακύμανσης και αντανακλά την ύπαρξη θειούχου μεταλλοφορίας με βαρύτη (ισχυρά φορτία για Cu,Zn,Ba) εντός των ανθρακικών σχηματισμών της περιοχής (μέτριο και ασθενές φορτίο για Ca και Sr αντίστοιχα).

Ο τρίτος έχει ποσοστό συμμετοχής 14,6% και περιλαμβάνει τα στοιχεία Mn,Mo,As,Si με θετικά παραγοντικά φορτία. Ερμηνεύει δε την ύπαρξη της δεύτερης θειούχου μεταλλοφορίας στην περιοχή, μεταξύ αρσενοπυρίτη και μολυβδαινίτη, που βρίσκεται εντός πυριτικών φλεβών.

Ο τέταρτος και τελευταίος παράγων έχει ποσοστό συμμετοχής 8,4% στην τελική διαμόρφωση του χημισμού και εκφράζει την ανθρωπογενή ρύπανση από NO₃⁻. Στην περιοχή Αγιάδων της Χώρας, έχει αναφερθεί και εντοπισθεί απόθεση νιτρικών αλάτων με τη μορφή νίτρου, το οποίο συνοδεύεται από αλίτη (Σταματάκης & Ζαγκούρογλου 1984). Πιθανότατα, η απόθεση αυτή των ευδιάλυτων αλάτων είναι τοπική και δεν φαίνεται να επηρεάζει το υπεδάφιο νερό της περιοχής, όπως προκύπτει και από την ανύπαρκτη συσχέτιση των NO₃ με μια σειρά άλλων ιόντων όπως θειικά, βορικά, φωσφορικά, ιωδιούχα.. Συνεπώς, η προέλευση των NO₃⁻ που εμφανίζονται με υψηλό φορτίο στον 4ο παράγοντα πρέπει να προέρχεται αποκλειστικά από την εκτεταμένη χρήση νιτρικών λιπασμάτων, όπως αυτή

διαπιστώθηκε από τις εργασίες υπαίθρου και τις προσωπικές επαφές με τοπικούς φορείς.



Σχήμα 1. Δενδροδιάγραμμα που απεικονίζει τις ομαδοποιήσεις της Cluster Analysis

Με τη βοήθεια της ανάλυσης συμπλέγματος (σχήμα 1), έγινε ομαδοποίηση των σημείων δειγματοληψίας, με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. Η διαγραμματική απεικόνιση έδωσε τρεις διαφορετικές ομαδοποιήσεις σημείων. Η πρώτη περιλαμβάνει τα σημεία SAM4, SAM19, SAM20 και δείχνει την επίδραση της υφαλμύρισης. Το γεγονός επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του συντελεστή Revelle, αφού οι 2 από τις τρεις είναι > 10 , (SAM4 και SAM20). Η δεύτερη ομάδα δημιουργείται από ένα μοναδικό σημείο που παρεκκλίνει των υπολοίπων (SAM7), προφανώς λόγω της αυξημένης τιμής Fe, ενώ τέλος η τρίτη ομάδα που είναι και η μεγαλύτερη εμπεριέχει τα υπόλοιπα σημεία, με επιμέρους εσωτερικές υποκατηγοριοποιήσεις, που υποδηλώνουν την τοπική επίδραση διάφορων παραγόντων, όπως π.χ. του SAM18 που παρουσιάζει σχετικά αυξημένες τιμές Cl σε σχέση με τις υπόλοιπες (πλην των σημείων με καθαρή υφαλμύριση) και συνεπικουρούμενο από τα αποτελέσματα των λοιπών αναλύσεων μας οδηγεί στην υπόθεση ενός προσεγγίζοντος υφάλμυρου μετώπου, που όπως διαπιστώθηκε βρίσκεται νοτιότερα σε μικρή απόσταση.

Η διεξαγωγή της ανάλυσης συσχέτισης (correlation analysis) που πραγματοποιήθηκε για τις σημαντικότερες παραμέτρους, επιβεβαιώνει πολλά από τα ήδη εξαχθέντα συμπεράσματα. Οι ισχυρές αλληλοσυσχετίσεις των στοιχείων K, Na, Cl, Mg, B, Br, Li, Rb καθιστά σαφή την διείσδυση θαλάσσιου νερού, όπως διατυπώθηκε από την παραγοντική ανάλυση και την ανάλυση συμπλέγματος.

Επιπλέον, οι ισχυρές συσχετίσεις (+0,84 έως +0,94) μεταξύ των στοιχείων Cu-Zn, Mo-As, As-Sb, Mo-Sb και οι μέτριες (+0,71, +0,75) U-Sb και U-Mo, συνηγορούν στην υπόθεση του 2ου και 3ου παράγοντα της R-mode παραγοντικής ανάλυσης περί θειούχου μεταλλοφορίας.

Αξιοσημείωτη είναι και η μη συσχέτιση των NO₃ με κάποια άλλη παράμετρο, γεγονός που ενισχύει την άποψη της ανθρωπογενούς ρύπανσης από τη χρήση λιπασμάτων, καθώς η πιθανή προέλευση των νιτρικών ιόντων από άλλες πηγές (π.χ. αστικά λύματα ή φυσικά επανθήματα λόγω εξάτμισης) θα προϋπόθετε τη συσχέτιση τους με άλλες παραμέτρους. Σύμφωνα με τον Pacheco et al. (2001) η συσχέτιση NO₃-Cl με τιμές του συντελεστή $> 0,35$, υποδηλώνουν κοινή προέλευση των δυο αυτών παραμέτρων από αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα, κάτι όμως που δεν συμβαίνει στην περιοχή αφού η συσχέτιση μεταξύ NO₃-Cl είναι αρνητική (-0,21).

Πίνακας 2. Ανάλυση συσχέτισης για τις κυριότερες παραμέτρους

	As	B	Br	Cl	Cu	K	Li	Mg
As	1,00							
B	0,42	1,00						
Br	0,39	1,00	1,00					
Cl	0,39	1,00	1,00	1,00				
Cu	0,11	0,22	0,18	0,18	1,00			
K	0,40	1,00	1,00	1,00	0,20	1,00		
Li	0,40	0,87	0,85	0,84	0,32	0,84	1,00	
Mg	0,38	0,99	0,99	0,99	0,22	0,99	0,89	1,00
Mo	0,94	0,16	0,14	0,14	0,03	0,15	0,16	0,12
Na	0,39	1,00	1,00	1,00	0,18	1,00	0,85	0,99
NO ₃	-0,28	-0,21	-0,21	-0,21	0,06	-0,21	-0,42	-0,26
Rb	0,51	0,92	0,91	0,91	0,25	0,92	0,81	0,92
Sb	0,87	0,25	0,20	0,20	0,19	0,23	0,18	0,18
U	0,71	0,00	-0,02	-0,02	0,09	0,00	-0,08	-0,04
Zn	0,22	0,24	0,18	0,19	0,90	0,21	0,26	0,22

Πίνακας 2. (συνέχεια)

	Mo	Na	NO ₃	Rb	Sb	U	Zn
Mo	1,00						
Na	0,14	1,00					
NO ₃	-0,25	-0,21	1,00				
Rb	0,25	0,91	-0,30	1,00			
Sb	0,84	0,20	-0,09	0,32	1,00		
U	0,75	-0,02	0,15	0,21	0,67	1,00	
Zn	0,15	0,19	0,21	0,24	0,38	0,27	1

Πίνακας 3. Δείκτης ρύπανσης (Cd) ανά σημείο δειγματοληψίας

δείγμα	C _d	παράγοντες ρύπανσης	ρύπανση	δείγμα	C _d	παράγοντες ρύπανσης	ρύπανση
SAM1	0,3	As	χαμηλή	SAM12	0	-	χαμηλή
SAM2	0	-	χαμηλή	SAM13	0	-	χαμηλή
SAM3	0	-	χαμηλή	SAM14	0	-	χαμηλή
SAM4	38,8	As, Cl, Fe, SO ₄	υψηλή	SAM15	0,1	As	χαμηλή
SAM5	0	-	χαμηλή	SAM16	0	-	χαμηλή
SAM6	0,2	As	χαμηλή	SAM17	0	-	χαμηλή
SAM7	1,00	Fe	μέτρια	SAM18	0	-	χαμηλή
SAM8	0	-	χαμηλή	SAM19	15,9	As, Cl	υψηλή
SAM9	2,9	As	μέτρια	SAM20	0,1	Cl	χαμηλή
SAM10	0	-	χαμηλή	SAM21	0	-	χαμηλή
SAM11	0	-	χαμηλή				

4. Εκτίμηση της ρύπανσης

Η ρύπανση της περιοχής εκτιμήθηκε με βάση τα αποτελέσματα του συντελεστή Revelle και του δείκτη ρύπανσης (Contamination Factor). Όσον αφορά τον συντελεστή Revelle ο οποίος εξετάζει το ύψος των χλωριόντων που συνδέονται κυρίως με διαδικασίες υφαλμύρισης,, οι τιμές του ήταν στην πλειοψηφία τους < 1 (νερό καλής ποιότητας) πλην δυο δειγμάτων, των SAM4 και SAM19 που έχουν αναφερθεί ήδη στη διαδικασία της Cluster Analysis, και παρουσιάζουν τιμές > 10 , κατατάσσοντας το νερό τους στην κατηγορία του επικίνδυνα ρυπασμένου (Revelle, 1941).

Ο δείκτης ρύπανσης εξετάστηκε για τις παραμέτρους As, Cl, Fe και SO₄ που οι τιμές τους ξεπέρασαν τα όρια της οδηγίας 98/83/ΕΚ. Σημειώνεται ότι η παράμετρος Br δεν συμπεριλήφθηκε στα αποτελέσματα, δεδομένου ότι η κοινοτική οδηγία αναφέρεται σε βρωμικά άλατα (BrO₃). Τα αποτελέσματα του Cd αναδεικνύουν ως κύρια πηγή ρύπανσης το As. Σε 13 από τα 21 συνολικά δείγματα ο δείκτης Cd είναι μηδενικός (Cd=0), που σημαίνει πρακτικά μηδενική ρύπανση. Σε τέσσερα από αυτά ο Cd είναι μικρότερος της μονάδας ($0 < Cd < 1$), γεγονός που υποδηλώνει χαμηλή ρύπανση, πιθανότατα προερχόμενη από θειούχο μεταλλοφορία που έχει εντοπισθεί σε διάφορα μέρη του νησιού (Ζαγκούρογλου, αδημ. Εκθέσεις ΙΓΜΕ) , . Σε δύο από αυτά εμφανίζεται μέτρια ρύπανση ($1 < Cd < 3$) πιθανότατα προερχόμενη ξανά από θειούχο μεταλλοφορία, με την υψηλότερη τιμή As να καταγράφεται στο SAM9 (39 ppb) και τέλος σε 2 από τα 21 εμφανίζεται υψηλή ρύπανση (Cd >3) και αποδίδεται σε θαλάσσια δειξίδωση.



Σχήμα 2. Χωρική τοποθέτηση των σημείων δειγματοληψίας πάνω στο γεωλογικό υπόβαθρο (γεωλογικός χάρτης ΙΓΜΕ 1:50000) και σχηματική απεικόνιση του Cd (το μέγεθος των κύκλων είναι ανάλογο του Cd)

5. Συμπεράσματα

Η συνδυαστική χρήση γεωστατιστικών μεθόδων, έδειξε την ύπαρξη τεσσάρων βασικών παραγόντων που παίζουν πρωταρχικό ρόλο στη διαμόρφωση του χημισμού του υπόγειου νερού. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζονται αρχικά με την βοήθεια της R-mode παραγοντικής ανάλυσης και επιβεβαιώνονται από την ανάλυση συσχέτισης και την ανάλυση συμπλέγματος. Στην παγίωση της υπόθεσης αυτής συνεπικουρούν και οι χημικές αναλύσεις των 21 υδροσημείων, κάτι άλλωστε αναμενόμενο καθώς μέρος τους αποτελεί το βασικό υλικό στατιστικής επεξεργασίας.

Ως κυρίαρχη διεργασία διαμόρφωσης του χημισμού είναι η θαλάσσια διείσδυση, που είναι εμφανής από τις χημικές αναλύσεις και τις τιμές του συντελεστή Revelle στα σημεία SAM4 και SAM19. Εκτός των δυο αυτών σημείων η επίδραση είναι αισθητή σε γενικότερο επίπεδο, καθώς και άλλα υδροσημεία (SAM15,18,20,21) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές χλωριόντων, ειδικότερα στη Νεογενή λεκάνη του Μεσόκαμπου. Ως κύρια γενεσιουργός αιτία του φαινομένου θα πρέπει να θεωρηθεί η υπερβολική άντληση των υδρογεωτρήσεων, η οποία έχει ταπεινώσει τη στάθμη του υπόγειου υδροφορέα, ιδιαίτερα στην παράκτια ζώνη. Βοηθητικό ρόλο στην παραπάνω διεργασία παίζουν και τα ρήγματα γενικής διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ που υπάρχουν στην περιοχή και διευκολύνουν την διείσδυση του θαλάσσιου νερού στα ενδότερα. Δευτερευόντως, οι αυξημένες τιμές Cl⁻ αλλά και του Na⁺ μπορούν να αποδοθούν στην διάλυση του αλίτη (NaCl) που εμφανίζεται δισπαρμένος σε πυριτικούς ασβεστόλιθους κυρίως στην περιοχή των Αγιάδων.

Τα ισχυρά φορτία μεταξύ των στοιχείων Cu,Zn,Ba και Mn,Mo,As,Si μας οδηγούν στο συμπέρασμα της ύπαρξης δυο διαφορετικών τύπων θείουχου μεταλλοφορίας. Η πρώτη συνοδεύεται από βαρύτητα και βρίσκεται εντός των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής, ενώ η δεύτερη εντοπίζεται σε πυριτικές φλέβες με τα ορυκτά αρσеноπυρίτης και μολυβδαινίτης.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της αποκλειστικής προέλευσης της νιτρικής ρύπανσης από ανθρωπογενή αίτια, παρόλο που σε τμήμα της λεκάνης της Χώρας έχει εντοπισθεί απόθεση νιτρικών και χλωριούχων αλάτων (Μαρίνος 1960?, Σταματάκης & Ζαγκούρογλου, 1984. Επίσης η έλλειψη συσχέτισης των NO₃ με άλλες παραμέτρους, σε συνδυασμό με τις χρήσεις γης στην περιοχή συνηγούν σε αυτό το συμπέρασμα, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη χωρική διασπορά των σχετικά αυξημένων τιμών, που βρίσκονται αποκλειστικά σε περιοχές που καλλιεργούνται ή κατάντη αυτών.

Τέλος, όσον αφορά την ποιοτική κατάσταση του υπόγειων υδάτων, πρέπει να λεχθεί ότι είναι σχετικά μέτρια, λόγω κυρίως της σημαντικής υφαλμύρινσης ορισμένων υδροσημείων και των υψηλών τιμών As, που είναι ακόμα και 4 φορές σχεδόν πάνω από τα επιτρεπτά όρια της 98/83/ΕΚ. Η φύση των παραγόντων ρύπανσης είναι διαφορετική αφού στην περίπτωση της υφαλμύρινσης είναι ανθρωπογενής, λόγω υπερβολικής υδρομάστευσης, ενώ στην περίπτωση του As είναι φυσική, γεγονός που κάνει εξαιρετικά δύσκολη την αναστρεψιμότητα του φαινομένου. Στις κύριες παραμέτρους ρύπανσης θα πρέπει να προστεθούν και οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO₃, οι οποίες παρόλο που δεν ξεπερνούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο, σηματοδοτούν την ανθρωπογενή επίδραση στην περιοχή μέσω της χρήσης νιτρικών λιπασμάτων και φανερώνουν τις τάσεις διεύρυνσης του φαινομένου.

Ευχαριστίες

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον Γεωλόγο της ΤΥΔΚ Σάμου κ.Πετσόγλου, για την βοήθεια του στις εργασίες υπαίθρου.

Βιβλιογραφία

Ζαγκούρογλου Κ.: Αδημοσίευτες εκθέσεις ΙΓΜΕ.

Θεοδωρόπουλος Δ., 1979: Γεωλογικός χάρτης 1:50000. φύλλο λιμνή Βαθέως. ΙΓΜΕ.

Καμμάς Π., 1998: Υδρογεωλογική μελέτη νήσου Σάμου. ΙΓΜΕ.

Σταματάκης Μ., 1986: Η κατανομή του Βορίου σε αμιδές-θερμομεταλλικές πηγές-θαλάσσιους εβαπορίτες και σε ηφαιστειακούς-ιζηματογενείς σχηματισμούς του Ελλαδικού χώρου. Διδακτορική διατριβή, ΕΚΠΑ.

Σταματάκης, Μ. και Κ. Ζαγκούρογλου., 1984: Η εμφάνιση νίτρου της νήσου Σάμου. Ορυκτός πλούτος, 33.

Angelier J., 1976: 'Sur l' alterance plio-quaternaire de mouvements extensifs et compressifs en Egee orientale: l' ile de Samos, Grece. C.R. Acad.Sc.Paris. 283, 463-466.

Backam B., Bodis D., Lahermo P., Rapant S., Tarvainen T., 1997: Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. Environmental Geology, Springer-Verlag. 36.

Brown C.E., 1998: Applied multivariate statistics in geohydrology and related sciences. Springer-Verlag. Germany.

Davis J.C., 1984: Statistics and data analysis in Geology. 2nd edition Wiley & Sons, USA.

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.

Eriksson E., 1985: Principles and application of hydrochemistry. Chapman & Hall, UK

Hem J., 1985: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey water-supply paper 2254. 3rd edition.

Hussein M., 2004: Hydrochemical evaluation of groundwater in the Blue Nile basin, eastern Sudan, using conventional and multivariate techniques. Hydrogeology Journal, Springer-Verlag. 12, 144-158.

Meissner B., 1976: Das Neogene von Ost-Samos Sedimentations geschichte und correlation.. N.Jb. Geol. Palaont. Abh. 152, 161-176.

Pacheco J., Marin L., Cabrera A., Steinich B., Escolero o., 2001: Nitrate temporal and spatial patterns in 12 water-supply wells, Yucatan, Mexico. Environmental Geology, Springer-Verlag. 40, 708-715.

Panda U.C., Sundaray S.K., Rath P., Nayak B.B., Bhatta D., 2006: Application of factor and cluster analysis for characterization of river and estuarine water systems – A case study: Mahanadi River (India). Journal of Hydrology, Elsevier. 331, 434-445.

Papanikolaou D., 1979: Unites tectoniques and phases de deformation dans l' ile de Samos. Mer Egee, Grèce. Bull. Soc. Geol. France. 21, 745-752.

Rapant S., Vrana K., Bodis D., 1995: Geochemical Atlas of the Slovak Republic. Part 1, groundwater. Geofond, Bratislava.

Ramirez-Solis A., Mukopadhyay R., Posen B.P., Stemler T.L., 2004: Experimental and theoretical characterization of arsenite in water: insights into the coordination of As-O. Inorganic Chemistry, Elsevier. 43(9), 2954-2959.

Reghunath R., Sreedhara T.R., Raghavan B.R., 2002: The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India. Water research, Elsevier. 36, 2437-2442.

Revelle R., 1941: Criteria for recognition of seawater. Trans.Amer.Geophysical Union. 22,593-541.