

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

«Μοντελοποίηση της κίνησης των βαρέων  
μετάλλων στον Θερμαϊκό Κόλπο»

Σκουλίδη Ασπασία  
Τζάλη Μαργαρίτα – Θεοδώρα

Εξεταστική Επιτροπή

Ν. Νικολαΐδης (Επιβλέπων)  
Χ. Ζέρη  
Ε. Γιδάρακος

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά όλους όσους βοήθησαν για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Θα θέλαμε να ξεχωρίσουμε για την υποστήριξή τους τις οικογένειές μας, τον κ Ν. Νικολαΐδη, για την αμέριστη βοήθεια, την καθοδήγηση και την υπομονή του. Την κ. Χ. Ζέρη, για την συνεργασία και την συμμετοχή της στην εξεταστική μας επιτροπή. Τον κ. Ε. Γιδάράκο, που συμμετείχε στην εξεταστική μας επιτροπή. Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών για τη συνεργασία, ξεχωρίζοντας τους κ. Α. Καραγεώργη και κ. Χ. Αναγνώστου. Ιδιαίτερα τον κ. Χ. Αναγνώστου για την τιμή που μας έκανε να παραβρεθεί στην παρουσίαση αυτής της εργασίας. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον Γιάννη Μαρκόνη, για το αληθινό ενδιαφέρον του και τις συζητήσεις που κάναμε. Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους αυτούς, που μας ανέχτηκαν για το διάστημα, που διήρκεσε η διπλωματική μας εργασία.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευρετήριο εικόνων	ii
Ευρετήριο σχημάτων	iii
Ευρετήριο διαγραμμάτων	v
Ευρετήριο πινάκων	vi
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	3
2.1. Περιγραφή της περιοχής μελέτης	3
2.1.1 Θερμαϊκός κόλπος	3
2.1.2 Υδροδυναμική κυκλοφορία	6
2.1.3 Κυκλοφορία των σωματιδίων	9
2.2 Βαρέα μέταλλα	17
2.2.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα	17
2.2.2 Βασικές διεργασίες των βαρέων μετάλλων	18
2.2.3 Κάδμιο (Cd)	24
2.2.4 Χαλκός (Cu)	29
2.2.5 Νικέλιο (Ni)	35
2.3 Μοντέλα	40
2.3.1 WASP 6.0	40
2.3.2 Μοντέλα χημικής ισορροπίας	40
Κεφάλαιο 3. Μεθοδολογία	46
Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα	50
4.1 Δεδομένα	50
4.2 Διαμερισματοποίηση του Θερμαϊκού κόλπου	58
4.2.1 Καθορισμός Διαμερισμάτων	58
4.2.2 Υπολογισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των διαμερισμάτων	60
4.3. Υδροδυναμική κυκλοφορία	63
4.4. Σωματιδιακό Υλικό	74
4.5 Βαρέα μέταλλα	83
4.5.1 Εκτίμηση διεργασιών που επικρατούν	83
4.5.2 Βαθμονόμηση των βαρέων μετάλλων	90
4.5.3 Κάδμιο	92
4.5.4 Χαλκός	94
4.5.5 Νικέλιο	96
Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και προτάσεις	100
Κεφάλαιο 6. Βιβλιογραφία	102

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1.1 Θερμαϊκός κόλπος	3
Εικόνα 2.3.1 Εισαγωγική εικόνα του μοντέλου WASP6.0	40
Εικόνα 2.3.2 Χαρακτηριστική εικόνα του περιβάλλοντος του WASP6.0	41
Εικόνα 2.3.3 Χαρακτηριστική εικόνα του περιβάλλοντος του MINEQL+4.0	45

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1.1 Κατακόρυφη κατανομή του Cd στο ίζημα (Kamperi et al, 1997)	5
Σχήμα 2.1.2 Δομές υδρολογικών χαρακτηριστικών στα 5m και 15m κατά τον Μάιο του 1997 (Kontoyannis et al, 1999)	6
Σχήμα 2.1.3 Κυκλοφορία των υδάτινων μαζών κατά την: α) χειμερινή περίοδο και β) θερινή περίοδο (Hyder et al, 2003)	8
Σχήμα 2.1.4 Ιζηματοποίηση- απόθεση. Η κλίμακα αναφέρεται στο πάχος του στρώματος του σωματιδιακού υλικού που καθιζάνει σε mm μετά από ένα χρόνο προσομοίωσης με διάμετρο σωματιδίων 6μm (Kourafalou, 2004)	10
Σχήμα 2.1.5 Τυπικό προφίλ ολικών αιωρούμενων σωματιδίων στον ωκεανό για υδάτινη στήλη με καλώς ανεπτυγμένο νεφελοειδές στρώμα. (Chester, 1982; after Biscaye & Eittreim, 1977)	11
Σχήμα 2.1.6 Τα νεφελοειδή στρώματα (van Weering et al., 1998)	12
Σχήμα 2.1.7 Κατανομή επιφανειακού και βενθικού νεφελοειδούς στρώματος στο βορειοδυτικό Αιγαίο κατά την περίοδο Φεβρουάριος 1998 (a, b) και Σεπτέμβριος 1998 (c, d). (Karageorgis 2001)	13
Σχήμα 2.1.8 Διασπορά- αιώρηση των λεπτόκοκκων φερτών από τα ποτάμια Αξιώ, Λουδία και Αλιάκμονα για α) 3 μήνες (τέλος Μαρτίου) β) 6 μήνες (τέλος Ιουνίου) γ) 9 μήνες (τέλος Σεπτεμβρίου) και δ) 12 μήνες (τέλος Δεκεμβρίου) (Savvidis, 2000)	15
Σχήμα 2.1.9 Διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του πυθμένα σε σχέση με το μέγεθός τους μετά το τέλος της προσομοίωσης για 1 έτος. (Kourafalou, 2004)	16
Σχήμα 2.1.10 Μέση ετήσια συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (mg/L) μετά την προσομοίωση του 1 έτους. (Kourafalou, 2004)	16
Σχήμα 2.1.11 Οριζόντια τροχιά α) των σωματιδίων και β) των σωματιδίων «νερού» (όταν λαμβάνει χώρα μόνο μεταφορά, λόγω της κίνησης των υδάτων). (Kourafalou, 2004)	16
Σχήμα 2.2.1 Κύκλος των βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη (Simpson, 1994)	18
Σχήμα 2.2.2 Σχηματική αναπαράσταση των μορφών των βαρέων μετάλλων στην υδάτινη στήλη	19
Σχήμα 2.2.3 Σχηματικό μοντέλο της μεταφοράς μετάλλου στο υδάτινο περιβάλλον (Πανεπιστημιακές σημειώσεις «Εισαγωγή σε περιβαλλοντικά μοντέλα», Νικολαΐδης 2002)	19
Σχήμα 2.2.4 Ισόθερμες προσρόφησης (EPA, 1999)	21
Σχήμα 2.2.5 Ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν, περιβαλλόμενο από τέσσερις στοιβάδες ενυδάτωσης (Bockris & Reddy, 1973)	22
Σχήμα 2.2.6 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών του καδμίου όταν $Cd=10^{-7}M$ και $SO_4^{2-}=Cl^{-}=10^{-3}M$ , $NO_3^{-}=F^{-}=10^{-4}M$ , $Br^{-}=I^{-}=10^{-5}M$ και $CO_{2(gas)}=10^{-3.5}atm$ (EPRI, 1986)	25
Σχήμα 2.2.7 Προσρόφηση μικρών συγκεντρώσεων Cd, Zn, Mn, Co, Ni και Ba στον ασβεστίτη (Zachara et al. 1993)	25
Σχήμα 2.2.8 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών του χαλκού σε ισορροπία με $CuFe_2O_4$ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες με $SO_4^{2-}=Cl^{-}=10^{-3}M$ , $F^{-}=10^{-4}M$ και $CO_{2(gas)}=10^{-3.5}atm$ (EPRI, 1986)	30
Σχήμα 2.2.9 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών $Ni^{2+}$ όταν η συγκέντρωση του $Ni^{2+}$ είναι $10^{-7}M$ ή ελέγχεται από το $Ni(OH)_2$ , $SO_4^{2-}=Cl^{-}=10^{-3}M$ , $F^{-}=10^{-4}M$ , $Be^{-}=10^{-5}M$ και $CO_{2(gas)}=10^{-3.5}atm$ (EPRI, 1986)	36

Σχήμα 2.3.1 Διάγραμμα ροής ενός τυπικού μοντέλου χημικής ισορροπίας, το οποίο χρησιμοποιεί την τεχνική επαναληπτικής επίλυσης Newton- Raphson (Schnoor, 1996)	44
Σχήμα 3.1 Δίκτυο μετρήσεων του ΕΛΚΕΘΕ	46
Σχήμα 4.2.1 Κατακόρυφη διαμερισματοποίηση	58
Σχήμα 4.2.2 Οριζόντια διαμερισματοποίηση	60
Σχήμα 4.5.1 Ποσοστό σωματιδιακού χαλκού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και τον συντελεστή κατανομής $K_d$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τον $\text{Log}(K_d)$ (Millward et al, 1998)	89

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.3.1 Διαγράμματα μεταβολής της αλατότητας για όλα τα διαμερίσματα με τον χρόνο	64-69
Διάγραμμα 4.3.2 Αλατότητα σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον κόλπο της Θεσσαλονίκης	70
Διάγραμμα 4.3.3 Αλατότητα σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Αλιάκμονα	70
Διάγραμμα 4.3.4 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές	72
Διάγραμμα 4.4.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων για ορισμένα διαμερίσματα με τον χρόνο (mg/L)	76-78
Διάγραμμα 4.4.2 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Κόλπο της Θεσσαλονίκης	79
Διάγραμμα 4.4.3 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Αλιάκμονα.	79
Διάγραμμα 4.4.4 Γραμμική συσχέτιση των προβλεπόμενων με τις παρατηρούμενες τιμές	80
Διάγραμμα 4.5.1 Διάγραμμα βέλτιστης αθροιστικής κατανομής για α) Cd b) Cu και c) Ni	88
Διαγράμματα 4.5.2 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για το κάδμιο α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε μg/L)	93
Διαγράμματα 4.5.3 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για τον χαλκό α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε μg/L)	95
Διαγράμματα 4.5.4 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για το νικέλιο α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε μg/L)	97

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.2.1 Οι κυριότεροι προσροφητές και οι σημαντικότερες παράμετροι διαλυτότητας (EPRI, 1986)	21
Πίνακας 2.2.2 Κριτήρια ποιότητας νερού του Cd	28
Πίνακας 2.2.3 Συγκεντρώσεις του Cd στο υδάτινο σώμα και στο ίζημα σε παγκόσμια κλίμακα	29
Πίνακας 2.2.4 Κριτήρια ποιότητας νερού του Cu	33
Πίνακας 2.2.5 Συγκεντρώσεις του Cu στο υδάτινο σώμα στον ελλαδικό χώρο και σε άλλες περιοχές	34
Πίνακας 2.2.6 Συγκεντρώσεις του Cu στο ίζημα στον ελλαδικό χώρο και σε άλλες περιοχές	34
Πίνακας 2.2.7 Κριτήρια ποιότητας νερού του Ni	38
Πίνακας 2.2.8 Συγκεντρώσεις του Ni στο υδάτινο σώμα στον ελλαδικό χώρο	38
Πίνακας 2.2.9 Συγκεντρώσεις του Ni στο ίζημα στον ελλαδικό χώρο	39
Πίνακας 4.1.1 Δεδομένα αλατότητας που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας σε ppt	51
Πίνακας 4.1.2 Δεδομένα σωματιδιακού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της σωματιδιακής κίνησης (διαμερίσματα 1-3 και 13-15)	52
Πίνακας 4.1.3 Δεδομένα σωματιδιακού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της σωματιδιακής κίνησης (διαμερίσματα 17-19 και 21-23)	52
Πίνακας 4.1.4 Παροχές των ποταμών	
Πίνακας 4.1.5 Συγκέντρωση εισροής σωματιδίων από τους ποταμούς	53
Πίνακας 4.1.6 Δεδομένα διαλυτού καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	54
Πίνακας 4.1.7 Δεδομένα προσροφημένου καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	54
Πίνακας 4.1.8 Δεδομένα ολικού καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	54
Πίνακας 4.1.9 Δεδομένα διαλυτού χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	55
Πίνακας 4.1.10 Δεδομένα προσροφημένου χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	55
Πίνακας 4.1.11 Δεδομένα ολικού χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	55
Πίνακας 4.1.12 Δεδομένα διαλυτού νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	56
Πίνακας 4.1.13 Δεδομένα προσροφημένου νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	56
Πίνακας 4.1.14 Δεδομένα ολικού νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε μg/L	56
Πίνακας 4.1.15 Οριακές συγκεντρώσεις των μετάλλων από τους ποταμούς	57
Πίνακας 4.3.1 Τιμές του RMSE για την αλατότητα	71
Πίνακας 4.4.1 Τιμές RMSE με τον χρόνο	80
Πίνακας 4.5.1 Χημική σύσταση του Θερμαϊκού, όπως εισάχθηκε στο μοντέλο (Frits van der Leeden, 1990)	83
Πίνακας 4.5.2 Κατακρημνιζόμενες ενώσεις στον Θερμαϊκό κόλπο	87
Πίνακας 4.5.3 Παροχές βιομηχανιών και συντελεστές εκπομπής (Lekkas et al, 1981, Nriagu και Pacqua, 1988)	90



Πίνακας 4.5.4 Περιεκτικότητα των ανεπεξέργαστων λυμάτων σε βαρέα μέταλλα (Karvelas et al, 2003)	90
Πίνακας 4.5.5 Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του καδμίου και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή $K_d$	92
Πίνακας 4.5.6 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης 95%	93
Πίνακας 4.5.7 Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του χαλκού και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή $K_d$	94
Πίνακας 4.5.8 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης	95
Πίνακας 4.5.9 Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του νικελίου και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή $K_d$	96
Πίνακας 4.5.10 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης	97

## Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Τα παράκτια οικοσυστήματα απασχολούν όλο και περισσότερο τους ερευνητές παγκοσμίως. Τα συστήματα αυτά δέχονται έντονη επιβάρυνση, λόγω της εισροής σε αυτά ρυπαντών (θρεπτικά άλατα, οργανικοί ρυπαντές, βαρέα μέταλλα) μέσω της επιφανειακής απορροής, των ποταμών και της άμεσης απόρριψης αποβλήτων σε αυτά. Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον καθιστούν τους θαλάσσιους οργανισμούς περισσότερο ευαίσθητους στη ρύπανση, οδηγεί στην ανάγκη για σωστή διαχείρισή τους.

Ένα διαχειριστικό πλαίσιο που έχει αναπτυχθεί είναι το DPSIR, από τα αρχικά των λέξεων Drivers - Pressures - State - Impacts – Response (Δρώσες δυνάμεις – Πιέσεις – Κατάσταση – Επιπτώσεις – Αντίδραση). Το πλαίσιο αυτό περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των κοινωνικοοικονομικών δυνάμεων που δημιουργούν τις πιέσεις στο σύστημα. Οι πιέσεις αυτές μεταβάλλουν την περιβαλλοντική κατάσταση του συστήματος και προκαλούν επιπτώσεις τόσο στο οικοσύστημα, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Μετά την εκδήλωση των επιπτώσεων αυτών απαραίτητη είναι η λήψη μέτρων από την πολιτεία με εφαρμογή της κατάλληλης περιβαλλοντικής πολιτικής. Η εφαρμογή αυτής της πολιτικής οδηγεί στην μεταβολή των κοινωνικοοικονομικών δυνάμεων και κατ' επέκταση όλων των συνιστωσών του πλαισίου, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κυκλική πορεία.

Μέρος του πλαισίου αυτού αποτελεί και η μοντελοποίηση των παράκτιων συστημάτων. Η ύπαρξη ενός αξιόπιστου και καλά βαθμονομημένου μοντέλου δίνει την δυνατότητα να απεικονιστεί το σύστημα στην παρούσα αλλά και στην μελλοντική του κατάσταση και να εντοπιστούν οι πιέσεις που δέχεται.

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της ανάπτυξης στον τομέα των ηλεκτρονικών υπολογιστών, η μοντελοποίηση κερδίζει συνεχώς έδαφος. Η μοντελοποίηση των βαρέων μετάλλων σε παράκτια οικοσυστήματα είναι ένας τομέας που δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα ευρέως, κάποιες εφαρμογές της έχουν πραγματοποιηθεί στην Βόρεια Θάλασσα από τους Tappin et al. (1997), Prandle et al. (1993) και Stolwijk et al. (1998).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου, η οποία δέχεται τις εισροές των ποταμών Αξιός, Αλιάκμονας, Λουδίας και Γαλλικός καθώς και τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα της πόλης της Θεσσαλονίκης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιβαρύνεται με ποικίλους ρυπαντές, ένας εκ των οποίων είναι τα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα είναι μια ιδιαίτερη

μορφή ρύπων, λόγω του ότι η μάζα τους διατηρείται στο περιβάλλον, παρόλο που μπορεί να αλλάζει η μορφή τους. Δεν υπάρχει η δυνατότητα να αποικοδομηθούν ή να μετατραπούν σε άλλα αβλαβή τελικά προϊόντα, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις είναι τοξικά για τους οργανισμούς.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστεί κατά πόσο το μοντέλο ποιότητας νερών WASP6.0 είναι ικανό να περιγράψει ικανοποιητικά την συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων κάδμιο, χαλκός και νικέλιο στο σύστημα αυτό. Για τον σκοπό αυτό προσομοιώθηκε η υδροδυναμική κυκλοφορία, η κίνηση του αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού και με συνδυασμό των δύο παραπάνω, η τύχη των βαρέων μετάλλων.

## Κεφάλαιο 2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

### 2.1. Περιγραφή της περιοχής μελέτης

#### 2.1.1 Θερμαϊκός κόλπος

Ο Θερμαϊκός κόλπος βρίσκεται στο βορειοδυτικό Αιγαίο. Οριοθετείται στα ανατολικά από την χερσόνησο της Κασσάνδρας, στα δυτικά από τα παράλια του νομού Πιερίας και στα βόρεια από τη Θεσσαλονίκη. Στα νότια η περιοχή μελέτης περιορίζεται από την νοητή ευθεία μεταξύ των ακρωτηρίων Επανωμής – Αθερίδας. Πρόκειται για μία σχετικά αβαθή λεκάνη, της οποίας το βάθος δεν ξεπερνάει τα 50m.



Εικόνα 2.1.1 Θερμαϊκός κόλπος

Στην περιοχή μελέτης εκβάλλουν τέσσερις ποταμοί, ο Αξιός, ο Αλιάκμονας, ο Γαλλικός και ο Λουδίας. Ο Αξιός πηγάζει από την Πρώην Γιουγκοσλαβική Δημοκρατία της Μακεδονίας και διανύει ένα μεγάλο μέρος της χώρας, ενώ ένα μόνο μέρος του διανύει τη βόρεια Ελλάδα για να εκβάλλει τελικά στον Θερμαϊκό. Έτσι ο Αξιός μεταφέρει στον κόλπο σημαντικά ρυπαντικά φορτία – θρεπτικά συστατικά και τοξικές ουσίες- τόσο από την Πρώην Γιουγκοσλαβική Δημοκρατία της Μακεδονίας όσο και από ένα μέρος της Βόρειας Ελλάδας.

Ο δεύτερος μεγάλος ποταμός που εκβάλλει στην περιοχή μελέτης, ο Αλιάκμονας, διανύει τη βόρεια και τη δυτική Ελλάδα μεταφέροντας και αυτός σημαντικά ρυπαντικά φορτία, προερχόμενα από την έκπλυση των αγροτικών εκτάσεων, αλλά και από την απόθεση σε αυτόν διαφόρων ειδών αποβλήτων από τις γύρω βιομηχανίες.

Όσον αφορά στον Λουδία, διαπερνά την πεδιάδα των Γιαννιτσών, η οποία θεωρείται μια ιδιαίτερα ρυπογόνος αγροτική περιοχή, για να καταλήξει τελικά στον Θερμαϊκό. Ωστόσο ο Λουδίας θεωρείται ότι συνεισφέρει κατά ένα μικρό μέρος στην επιβάρυνση του κόλπου λόγω χαμηλής παροχής σε σχέση με τους άλλους δύο. Πιο συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από μετρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των χρόνων 1997-1998 στα πλαίσια του προγράμματος Metro-Med, οι μέσες παροχές των Αξιός, Αλιάκμονας και Λουδίας είναι 97,94 m<sup>3</sup>/s, 33,9 m<sup>3</sup>/s, 22,4 m<sup>3</sup>/s αντίστοιχα (Karageorgis, 2003).

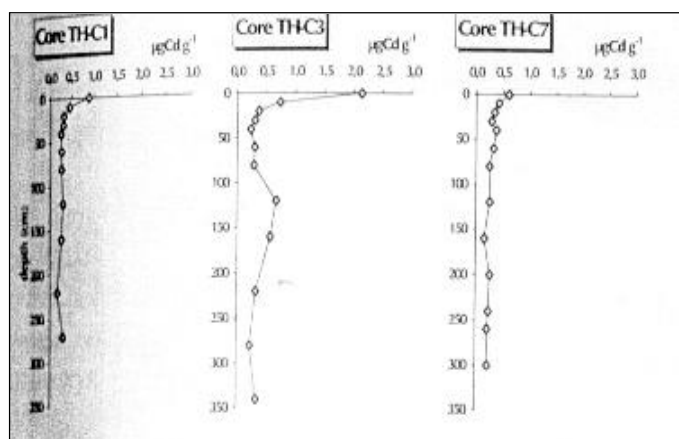
Ο τελευταίος ποταμός που εκβάλλει στον κόλπο, ο Γαλλικός, κατά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου χαρακτηρίζεται από μηδενικές παροχές, αλλά αυτό δεν τον καθιστά καθόλου ασήμαντο, καθώς δέχεται τα απόβλητα περίπου 250 βιομηχανιών της περιοχής.

Τέλος, στην επιβάρυνση του κόλπου δε θα πρέπει να παραβλεφθεί ο σημαντικός ρόλος της πόλης της Θεσσαλονίκης, η οποία αριθμεί περίπου 1.200.000 κατοίκους και μέχρι πριν λίγα χρόνια όλα τα λύματα της πόλης κατέληγαν στον κόλπο ανεπεξέργαστα, καθώς και η αυξημένη κίνηση του λιμένα, που επιβαρύνει σημαντικά τη θάλασσα με πετρελαιοειδή υλικά από τα πλοία.

Η επιβάρυνση του Θερμαϊκού από βαρέα μέταλλα έχει εξεταστεί από διάφορους ερευνητές. Οι Zeri et al (2000), έδειξαν ότι ο όρμος της Θεσσαλονίκης καθώς και ο εσωτερικός Θερμαϊκός είναι επιβαρημένοι με βαρέα μέταλλα, ενώ οι τιμές των μετάλλων μειώνονται στα εξωτερικά τμήματα του κόλπου. Πιο συγκεκριμένα, τη θερινή περίοδο τα επιφανειακά νερά του όρμου της Θεσσαλονίκης παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Cu και Co, ενώ το επιφανειακό υδάτινο στρώμα, κατά τη χειμερινή περίοδο, στις εκβολές των ποταμών χαρακτηρίζεται από αυξημένη συγκέντρωση διαλυτού Cd, Cu και Ni, η οποία προφανώς σχετίζεται με την αυξημένη παροχή των ποταμών τη συγκεκριμένη περίοδο. Εξάλλου, μέταλλα σε διαλυτή μορφή απελευθερώνονται και από τα ποτάμια σωματίδια που εισέρχονται στο

σύστημα. Όσον αφορά στα σωματιδιακά μέταλλα, βρέθηκε ότι ακολουθούν την ίδια κατανομή με τα διαλυτά, παρουσιάζοντας δηλαδή πτωτική τάση προς τον εξωτερικό Θερμαϊκό. Βασικό συμπέρασμα της συγκεκριμένης μελέτης είναι ότι «Από τις συγκεντρώσεις των διαλυτών και σωματιδιακών μετάλλων φάνηκε ότι η επικρατούσα φάση είναι η διαλυτή καθώς 90% του Cd και 80% του Cu και Ni βρίσκονται σε διαλυτές μορφές».

Σύμφωνα με τους Kamperi et al (1997), από γεωχημικές αναλύσεις που διεξήγαγαν σε δείγματα ιζημάτων σε κλάσματα <2μm, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο Cu και το Cd παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις στα πρόσφατα δημιουργημένα ιζήματα του βυθού, κοντά στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης και στις παλιές εκβολές του Αξιού. Πιο συγκεκριμένα, τα ιζήματα των περιοχών αυτών χαρακτηρίζονται ως ελαφρά επιβαρημένα σε Cu ενώ όσον αφορά το Cd από ελαφρά επιβαρημένα ως έντονα επιβαρημένα (Σχήμα 2.1.1)



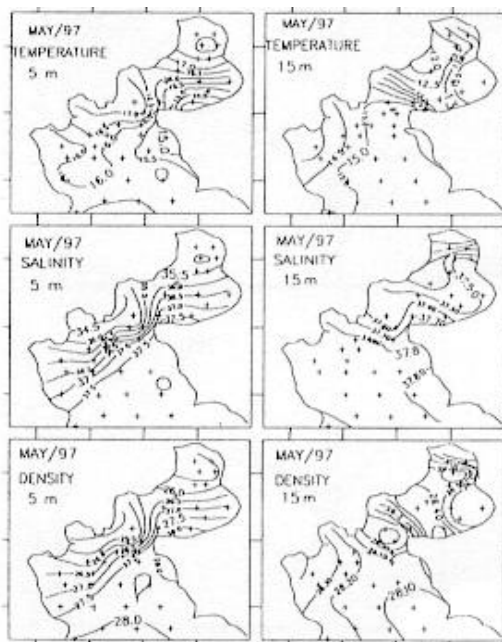
THC1: Όρμος Θεσσαλονίκης  
THC3: Παλιές εκβολές Αξιού  
THC7: Εκβολές Αξιού

Σχήμα 2.1.1 Κατακόρυφη κατανομή του Cd στο ίζημα (Kamperi et al, 1997)

Στην ίδια μελέτη, τέλος, επισημαίνεται το υψηλό υπόβαθρο του Ni καθώς, τα ιζήματα που εξετάστηκαν παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις σε όλο το βάθος, καταδεικνύοντας έτσι ότι οι τιμές αυτές οφείλονται κυρίως σε φυσικές και όχι σε ανθρωπογενείς πηγές.

### 2.1.2 Υδροδυναμική κυκλοφορία

Η υδροδυναμική κυκλοφορία στον Θερμαϊκό κόλπο έχει απασχολήσει αρκετούς μελετητές. Από τις μελέτες έχει προκύψει ότι η βασική κυκλοφορία του νερού είναι κυκλωνική, με φορά αντίθετη αυτής των δεικτών του ρολογιού. Σύμφωνα με τη μελέτη των Kontogiannis et al.(1999), μάζες αυξημένης αλατότητας προερχόμενες από το Αιγαίο πέλαγος εισχωρούν βόρεια από τα βαθύτερα στρώματα και διανύουν την ανατολική ακτή, ενώ οι μάζες που περιέχουν προσμίξεις από τα νερά των ποταμών κινούνται νότια κατά μήκος της δυτικής ακτής. Επιπρόσθετα, ένα ισχυρό επιφανειακό μέτωπο σχηματίζεται γύρω από την ευρύτερη περιοχή των εκβολών και αναγκάζει το νερό να κινηθεί νότιο - νοτιοδυτικά. Στα βαθύτερα στρώματα μάζες αυξημένης αλατότητας και θερμοκρασίας εισχωρούν κατά μήκος της ανατολικής ακτής και καταλαμβάνουν το ανατολικό τμήμα του κόλπου της Θεσσαλονίκης.



Σχήμα 2.1.2 Δομές υδρολογικών χαρακτηριστικών στα 5m και 15m κατά τον Μάιο του 1997  
(Kontoyannis et al, 1999)

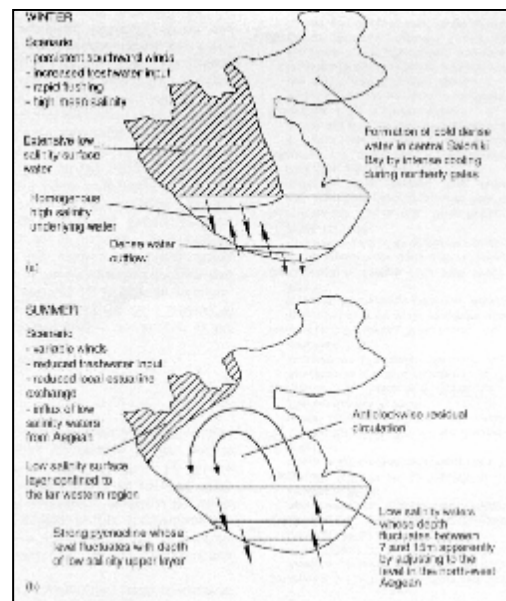
Στην ίδια μελέτη, παρουσιάζεται η εποχιακή κυκλοφορία των υδάτινων μαζών σε συνδυασμό με τις παροχές των ποταμών. Πιο συγκεκριμένα κατέληξαν στα εξής συμπεράσματα: «Κατά τον Οκτώβριο παρατηρήθηκαν επιφανειακές

μάζες χαμηλής αλατότητας, οι οποίες οφείλονται σε προσμίξεις νερών από τη Μαύρη Θάλασσα. Η εισροή των νερών των ποταμών στο σύστημα δεν είναι αισθητή ακόμα. Οι μεγαλύτερες τιμές αλατότητας εμφανίζονται στα βαθιά στρώματα και οφείλονται σε μάζες που βρίσκονται κοντά στις ανατολικές ακτές. Με την αύξηση της παροχής του Αξιού, οι πρώτες ενδείξεις παρουσίας υφάλμυρων νερών στο σύστημα εμφανίζονται τον Νοέμβριο με πτώση της αλατότητας των επιφανειακών στρωμάτων και αντίστοιχη μικρή αύξηση της αλατότητας στα βαθύτερα στρώματα λόγω της εισροής νέων μαζών με προέλευση το Αιγαίο. Η έντονη αύξηση της παροχής του Αξιού κατά τον Δεκέμβριο σε συνδυασμό με πρόσφατη ομογενοποίηση και δημιουργία ψυχρών και πυκνών νερών στον κόλπο της Θεσσαλονίκης έχει σαν αποτέλεσμα όλο το σύστημα να μετατοπίζεται προς μικρότερες αλατότητες. Τον Φεβρουάριο ωστόσο, ενώ η συνολική ποτάμια παροχή συνεχίζεται με τιμές μεγαλύτερες από  $250\text{m}^3/\text{s}$  και τα νερά αυτά ρέουν νότια κοντά στη δυτική ακτή, παρατηρείται νέα είσοδος νερών αυξημένης αλατότητας στα βαθύτερα στρώματα. Οι μεγαλύτερες τιμές αλατότητας εμφανίζονται κάτω από τα 10m στους σταθμούς κοντά στο ακρωτήριο Μεγάλο Έμβολο. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις μέγιστες τιμές αλατότητας κατά την καλοκαιρινή περίοδο όταν υπάρχουν συνθήκες έντονης εξάτμισης και μηδενικές ποτάμιες παροχές. Αύξηση της αλατότητας σε σχέση με το Δεκέμβριο παρατηρείται και στα βαθιά στρώματα του κόλπου της Θεσσαλονίκης. Από τον Φεβρουάριο ως το Μάιο η συνεχιζόμενη μείωση των ποτάμιων παροχών έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της εισόδου μαζών από το Αιγαίο και τη μείωση της αλατότητας στα βαθιά στρώματα.»

Τέλος, η μελέτη των Hyder et al (2003) είναι η πιο πρόσφατη και ολοκληρωμένη προσέγγιση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας του Θερμαϊκού κόλπου. Σε αυτή περιγράφεται η κυκλοφορία και η στρωμάτωση για δύο εποχές, τον χειμώνα και το καλοκαίρι. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα που οι εισροές από τους ποταμούς είναι μεγάλες σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα χαμηλής αλατότητας σε ένα μεγάλο μέρος του κόλπου, υπερκαλύπτοντας τα σχετικά ομογενοποιημένα υψηλής αλατότητας βαθύτερα στρώματα. Την περίοδο μεταξύ Οκτωβρίου και Φεβρουαρίου, δημιουργείται ένα πυκνό επιφανειακό υδάτινο στρώμα, λόγω της επίδρασης των ψυχρών



ανέμων στον κόλπο της Θεσσαλονίκης, το οποίο κινείται νότια κατά μήκος της δυτικής ακτής. Κατά τη θερινή περίοδο, στην οποία οι ποτάμιες εισροές είναι μικρές παρατηρείται πάλι ο σχηματισμός επιφανειακού στρώματος μικρής αλατότητας αλλά σε αρκετά μικρότερη έκταση. Επίσης λαμβάνει χώρα εισροή υδάτινων μαζών από τον Νοτιοδυτικό Θερμαϊκό, οι οποίες ακολουθούν την κυκλωνική πορεία με φορά αντίθετη αυτής των δεικτών του ρολογιού, και διατρέχουν ένα μεγάλο μέρος του κόλπου (Σχήμα 2.1.3).



**Σχήμα 2.1.3 Κυκλοφορία των υδάτινων μαζών κατά την: α) χειμερινή περίοδο και β) θερινή περίοδο (Hyder et al, 2003)**

### 2.1.3 Κυκλοφορία των σωματιδίων

Το σωματιδιακό υλικό το οποίο βρίσκεται σε αιώρηση στην υδάτινη στήλη των θαλασσών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας της τύχης των βαρέων μετάλλων. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να μελετηθεί η συμπεριφορά του στην υδάτινη στήλη.

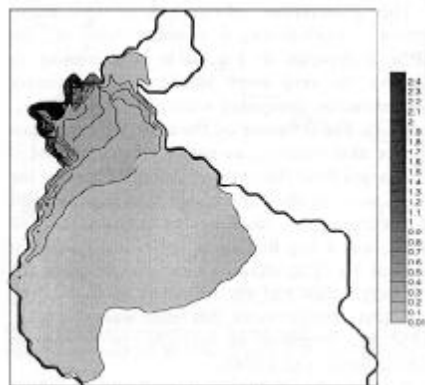
Το αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό είναι είτε λιθογενές, είτε βιογενές και οι πηγές του ποικίλουν. Για την περιοχή της υφαλοκρηπίδας σημαντικότερη πηγή είναι τα ποτάμια και η επιφανειακή απορροή γενικότερα, που μεταφέρουν τα υλικά από την διάβρωση της χέρσου καθώς και ανθρωπογενούς προέλευσης σωματίδια. Στην περιοχή μελέτης η εισροή του σωματιδιακού υλικού γίνεται κυρίως από τον Αξιό και τον Αλιάκμονα, ενώ παρουσιάζει και εποχιακή διακύμανση με τη μέγιστη εισροή να παρατηρείται τον χειμώνα και την ελάχιστη το καλοκαίρι.(Karageorgis,2001). Η εκροή των ποταμών έχει μειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες, κυρίως λόγω ανθρωπίνων παρεμβάσεων, όπως τα φράγματα. Από την χέρσο, σωματίδια μεταφέρονται στη θάλασσα και μέσω των ανέμων. Εκτός όμως από τις εξωτερικές προς το σύστημα πηγές, δημιουργία σωματιδίων πραγματοποιείται και εσωτερικά. Η πρωτογενής παραγωγή και ο σχηματισμός ανόργανων κατακρημνισμάτων είναι οι πιο συχνά εμφανιζόμενες διεργασίες που προσθέτουν στο σύστημα αιωρούμενο υλικό (Αναγνώστου, 1998).

Σύμφωνα με τους Karageorgis et al. (1997) «Το 65-80% του σωματιδιακού υλικού είναι λιθογενές, η σύστασή του είναι ομογενής και περιλαμβάνει: αργιλώδη υλικά (χλωρίτη, ιλίτη και καολινίτη), χαλαζία, πλαγιόκλαστο, ασβεστίτη και ασβεστίτη του μαγνησίου». Επίσης από μελέτες του ΙΓΜΕ έχει προκύψει ότι το σωματιδιακό υλικό που προέρχεται από τους ποταμούς (Αξιός, Αλιάκμονας και Λουδίας) αποτελείται βασικά από πολύ λεπτή ιλύ και άργιλο, το οποίο χαρακτηρίζεται από διάμετρο μικρότερη των 4 $\mu$ m. (Συγκεκριμένα: λεπτή ιλύς  $\approx$  4  $\mu$ m και άργιλος <2  $\mu$ m) (Kourafalou, 2004).

Η κίνηση των σωματιδίων στην υδάτινη στήλη χωρίζεται σε οριζόντια και κατακόρυφη. Η οριζόντια τροχιά που διαγράφουν τα σωματίδια ακολουθεί

κατά κύριο λόγο την κυκλωνική κυκλοφορία του νερού στον κόλπο, με αποτέλεσμα να υπάρχει μία μετακίνηση προς τα νότια κατά μήκος της δυτικής ακτής, εμπλουτίζοντας έτσι το δυτικό τμήμα του κόλπου Karageorgis, (2001).

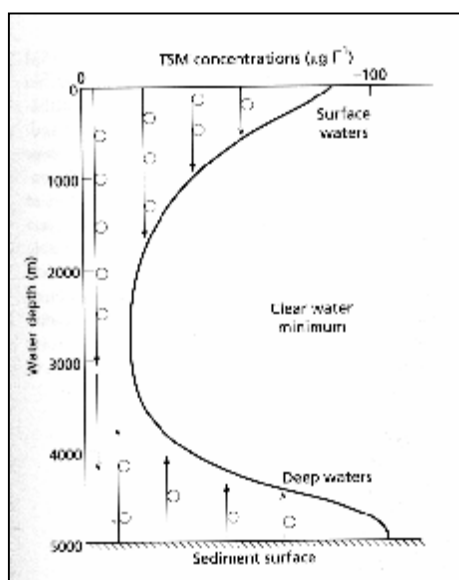
Αυτό φαίνεται και από μετρήσεις που έγιναν στην περιοχή, στις οποίες προέκυψε ότι τα μεγαλύτερα ποσά του αποτιθέμενου υλικού (περίπου 89%) βρίσκονται στην περιοχή των δέλτα των ποταμών, και πιο συγκεκριμένα, κατάντη των εκβολών των ποταμών όπου σχηματίζεται ένας φυσικός συλλέκτης ιζήματος, λόγω της μεγάλης κλίσης της ακτογραμμής (Σχήμα 2.1.4) Επίσης βάση προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκε από τους Kourafalou et al (2004), προέκυψε ότι ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού σωματιδιακού υλικού (περίπου 10%) διαφεύγει προς την λεκάνη των Σποράδων, όπου και καθιζάνει.



**Σχήμα 2.1.4 Ιζηματοποίηση- απόθεση. Η κλίμακα αναφέρεται στο πάχος του στρώματος του σωματιδιακού υλικού που καθιζάνει σε mm μετά από ένα χρόνο προσομοίωσης με διάμετρο σωματιδίων 6μm (Kourafalou, 2004)**

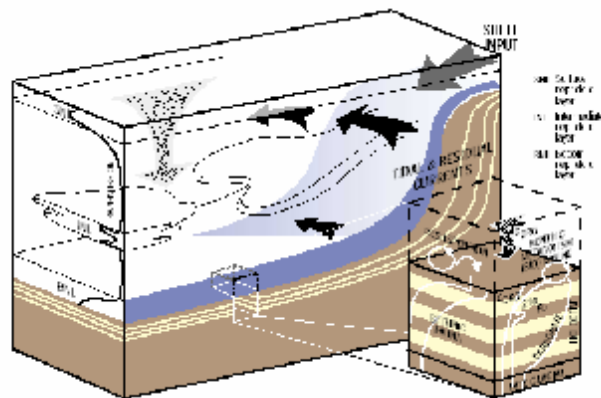
Ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο, ότι τα ιζήματα που προέρχονται από τους ποταμούς της δυτικής ακτής εμφανίζονται σε ένα μικρό ποσοστό και στην ανατολική ακτή, στην οποία δεν εκβάλλει κανένας ποταμός, γεγονός που οφείλεται στο ιδιαίτερο ανάγλυφο του Θερμαϊκού, που τροποποιεί τη δυναμική του πλουμίου των ποταμών. Τέλος, οι τιμές της συγκέντρωσης του ιζήματος που μετρήθηκαν στον κόλπο της Θεσσαλονίκης είναι πολύ μικρές (Kourafalou, 2004).

Το σωματιδιακό υλικό τείνει επίσης να καθιζάνει, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητάς του. Έχει μελετηθεί η διασπορά και η κατακόρυφη κατανομή του. Οι Biscaye & Eittreim (1977) πρώτοι παρουσίασαν το προφίλ της συγκέντρωσης των σωματιδίων σε σχέση με το βάθος (σχήμα 2.1.5) και πρότειναν ένα μοντέλο ιζηματοποίησης. Το μοντέλο αυτό διαχωρίζει την υδάτινη στήλη σε τρία στρώματα. Το επιφανειακό στρώμα παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων, μιας και αποτελεί τον δέκτη του σωματιδιακού υλικού από την χέρσο και αποτελεί την περιοχή στην οποία η πρωτογενής παραγωγή λαμβάνει χώρα. Η συγκέντρωση με το βάθος μειώνεται σημαντικά και δημιουργείται το στρώμα του καθαρού νερού (clear water minimum). Η μείωση αυτή οφείλεται τόσο στην καταστροφή των σωματιδίων κατά την καταβύθισή τους όσο και στην απομάκρυνσή τους από διαδικασίες συμμεταφοράς. Η καταστροφή αφορά τα οργανικά υλικά (οξειδωσή τους) και τα κελύφη (διάλυσή τους). Το τελευταίο στρώμα είναι αυτό των βαθιών νερών, όπου παρατηρείται μια αύξηση του σωματιδιακού υλικού. Η παρουσία ρευμάτων κοντά στην επιφάνεια του πυθμένα καθώς και ο κυματισμός σε ρηχές σχετικά περιοχές οδηγεί στην επαναιώρηση σωματιδίων από τον πυθμένα.



**Σχήμα 2.1.5** Τυπικό προφίλ ολικών αιωρούμενων σωματιδίων στον ωκεανό για υδάτινη στήλη με καλώς ανεπτυγμένο νεφελοειδές στρώμα. (Chester, 1982; after Biscaye & Eittreim, 1977)

Στην διεθνή βιβλιογραφία, οι περιοχές με αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων χαρακτηρίζονται νεφελοειδή στρώματα. Τα βασικότερα όπως παρουσιάστηκε παραπάνω είναι το επιφανειακό (surface nepheloid layer, SNL) και το βενθικό (benthic nepheloid layer, BNL), ενώ σε πελαγικά συστήματα παρουσιάζεται και το ενδιάμεσο νεφελοειδές στρώμα (Σχήμα 2.1.6).

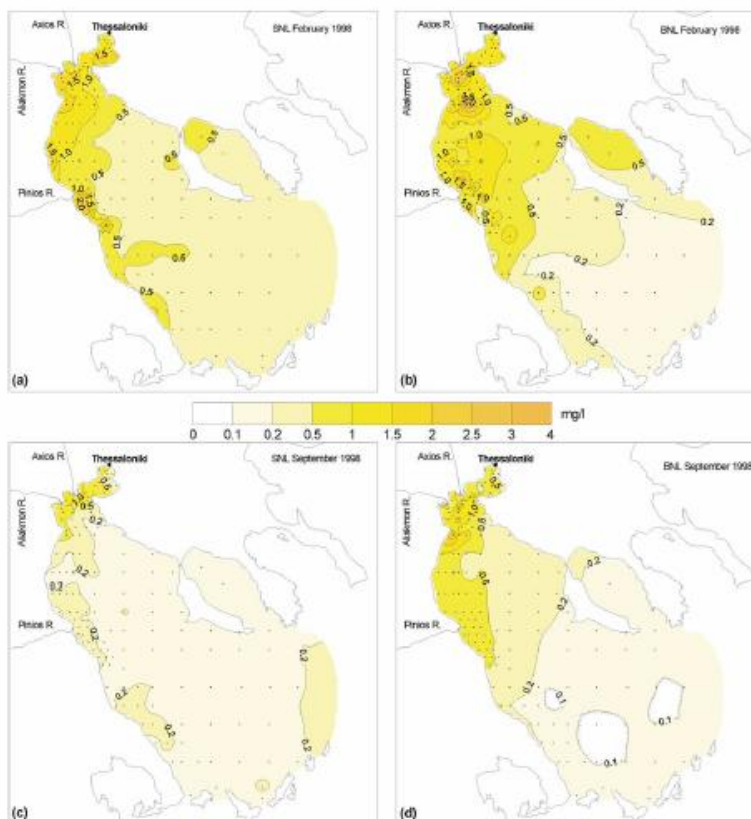


Σχήμα 2.1.6 Τα νεφελοειδή στρώματα (van Weering et al., 1998)

Η περιοχή μελέτης φαίνεται ότι παρουσιάζει την κατακόρυφη κατανομή που παρουσιάστηκε παραπάνω. Αναλυτικότερα έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη τόσο επιφανειακού (SNL) όσο και βενθικού νεφελοειδούς στρώματος (BNL), τα οποία χωρίζονται καθαρά από ένα στρώμα νερού. Εξαίρεση αποτελεί η περίοδος των μεγάλων παροχών των ποταμών, όπου τα δύο στρώματα παρουσιάζεται να ενώνονται στα ρηχά. Το επιφανειακό στρώμα παρατηρείται κυρίως στην περιοχή κοντά στις εκβολές των ποταμών, ενώ το βενθικό σε όλη την υφαλοκρηπίδα, με διαφορετικές εντάσεις. (Poulos 2000, Karageorgis 2001, Karageorgis 2003).

Πιο συγκεκριμένα, οι Anagnostou et al. (1997) αναφέρουν ότι «η βενθική νεφελοειδής στρώση παρατηρήθηκε και στις τέσσερις εποχές στο μέτωπο των εκβολών των ποταμών. Τους θερινούς μήνες μέχρι και τον Δεκέμβρη σχηματίζεται η στρώση αυτή και στα ανοιχτά του Θερμαϊκού καθώς και στον όρμο και τον κόλπο της Θεσσαλονίκης.»

Οι Karageorgis & Anagnostou (2003) παρατήρησαν ότι τις υγρές περιόδους τα σωματίδια συγκεντρώνονται κυρίως στο επιφανειακό στρώμα, το οποίο εκτείνεται σε όλη την υφαλοκρηπίδα, ενώ κατά τις ξηρές περιόδους το στρώμα είναι πολύ ασθενές και παρατηρείται μόνο πολύ κοντά στην δυτική ακτογραμμή και στον εσωτερικό Θερμαϊκό (Σχήμα 2.1.7).



**Σχήμα 2.1.7 Κατανομή επιφανειακού και βενθικού νεφελοειδούς στρώματος στο βορειοδυτικό Αιγαίο κατά την περίοδο Φεβρουάριος 1998 (a, b) και Σεπτέμβριος 1998 (c, d). (Karageorgis 2001)**

Τα νεφελοειδή στρώματα δημιουργούνται στην περιοχή κυρίως λόγω της παρουσίας των ποταμών, οι οποίοι τροφοδοτούν την περιοχή με φερτά υλικά μικρής διαμέτρου και γλυκό νερό. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των στρωμάτων παρατηρούνται τις υγρές περιόδους.

Το επιφανειακό νεφελοειδές στρώμα επηρεάζεται κυρίως από την στρωμάτωση, η οποία παρατηρείται τόσο κατά την περίοδο των υγρών

εποχών, λόγω της αυξημένης εισροής γλυκού νερού στην περιοχή, όσο και τις ξηρές λόγω της δημιουργίας καλώς ανεπτυγμένου θερμοκλινούς. Η πλευρική διάχυση είναι αυτή που ελέγχει την διασπορά του στρώματος αυτού, μιας και το πυκνοκλινές που δημιουργείται δεν επιτρέπει την κατακόρυφη μετακίνηση των λεπτόκοκκων σωματιδίων με μικρή πυκνότητα. Το πάχος του στρώματος αυτού εξαρτάται, τόσο από το πάχος του πυκνοκλινούς, όσο και από την απόσταση από την πηγή.

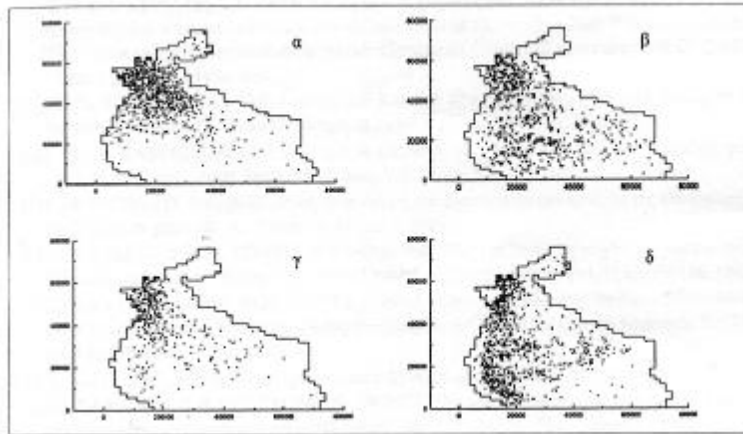
Το βενθικό νεφελοειδές στρώμα δεν επηρεάζεται έντονα από τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, αν και η παρουσία του θερμοκλινούς συχνά επηρεάζει το ανώτερο όριό του. Το στρώμα επηρεάζεται κυρίως από τα φαινόμενα επαναιώρησης που παρατηρούνται. Η ύπαρξη βενθικών ρευμάτων (μέχρι και 20cm/s στον ανοιχτό Θερμαϊκό), σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα ιζήματα αποτελούν πρόσφατες αποθέσεις και είναι λεπτόκοκκα, οδηγεί στην κινητοποίησή τους. Τα ρεύματα θεωρείται ότι είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός επαναιώρησης. Ο έντονος ανεμογενής κυματισμός, αποτελεί άλλο ένα πιθανό αίτιο δημιουργίας του βενθικού στρώματος, αφού προκαλεί ισχυρές τροχιακές ταχύτητες και εντάσεις στο βυθό. (Anagnostou 1997, Karageorgis 2003)

Οι διεργασίες επαναιώρησης που παρατηρούνται στο βενθικό στρώμα είναι πολύ σημαντικές για την τύχη των ρυπαντών στην περιοχή. Τα ιζήματα της περιοχής είναι μολυσμένα και η επαναιώρηση μπορεί να αποτελέσει σημαντικό μηχανισμό επανακινητοποίησης των ρυπαντών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επίσης οι επαναιωρημένοι ρυπαντές μπορούν να μεταφερθούν μακριά από τις αρχικές τους πηγές με την πλευρική μεταφορά με αποτέλεσμα να επηρεάζουν ένα μεγαλύτερο τμήμα της υφαλοκρηπίδας (Karageorgis 2003).

Μοντελοποίηση της κίνησης των ιζημάτων στην περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου έχει πραγματοποιηθεί και στο παρελθόν.

Πρώτοι οι Savvidis et al (2000) μοντελοποίησαν την διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων στον Θερμαϊκό κόλπο. Με προσομοίωση της

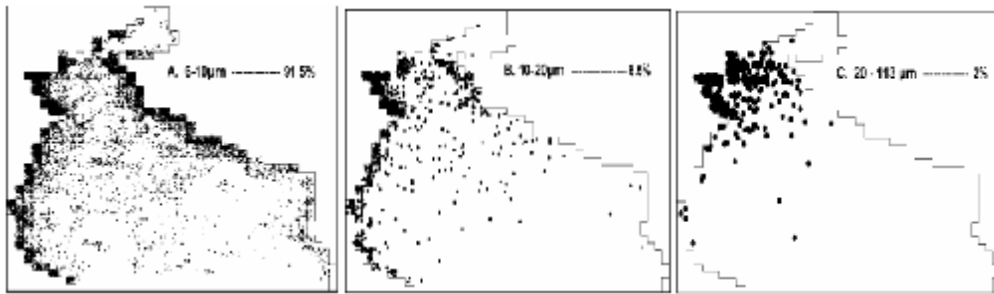
κίνησης των υδάτων μέσω τρισδιάστατου μοντέλου και μετέπειτα εφαρμογή της μεθόδου του τυχαίου βήματος για την στερεομεταφορά, εκτιμήθηκε η κίνηση των σωματιδίων μέσα στον κόλπο για περιόδους 3, 6, 9 και 12 μηνών. Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά ορισμένα από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.



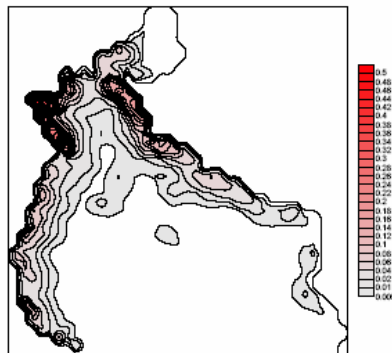
**Σχήμα 2.1.8 Διασπορά- αιώρηση των λεπτόκοκκων φερτών από τα ποτάμια Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα για α) 3 μήνες (τέλος Μαρτίου) β) 6 μήνες (τέλος Ιουνίου) γ) 9 μήνες (τέλος Σεπτεμβρίου) και δ) 12 μήνες (τέλος Δεκεμβρίου) (Savvidis, 2000)**

Οι Kourafalou et al (2004), μελέτησαν τις φυσικές διεργασίες που επηρεάζουν την μεταφορά των σωματιδίων στον Θερμαϊκό κόλπο με την βοήθεια αριθμητικών πειραμάτων. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του μοντέλου που ανέπτυξαν οι Savvidis et al (2000), με ορισμένες βελτιώσεις. Οι παράγοντες που τελικά εκτιμήθηκε ότι επηρεάζουν την κίνηση των σωματιδίων είναι η περίπλοκη τοπογραφία, η εγγύτητα της ανατολικής με την δυτική ακτή και βέβαια οι άνεμοι οι οποίοι επικρατούν. Πρέπει να τονιστεί ότι η μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε δεν λαμβάνει υπόψη της τα φαινόμενα επαναιώρησης που έχουν παρατηρηθεί.

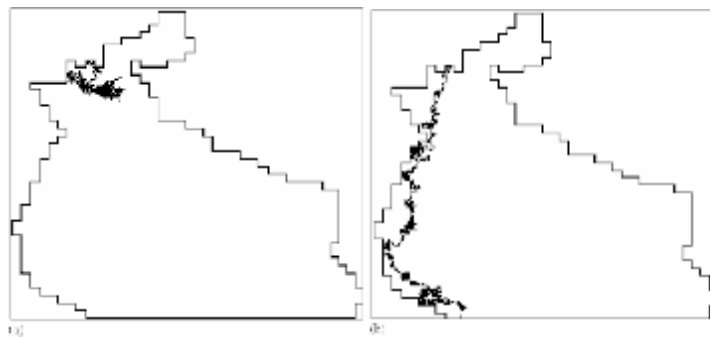




Σχήμα 2.1.9 Διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του πυθμένα σε σχέση με το μέγεθός τους μετά το τέλος της προσομοίωσης για 1 έτος. (Kourafalou, 2004)



Σχήμα 2.1.10 Μέση ετήσια συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (mg/L) μετά την προσομοίωση του 1 έτους. (Kourafalou, 2004)



Σχήμα 2.1.11 Οριζόντια τροχιά α) των σωματιδίων και β) των σωματιδίων «νερού» (όταν λαμβάνει χώρα μόνο μεταφορά, λόγω της κίνησης των υδάτων). (Kourafalou, 2004)

## 2.2 Βαρέα μέταλλα

### 2.2.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα

Βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα στοιχεία των οποίων η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από  $5 \text{ gr/cm}^3$ . Τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλους χρόνους ημιζωής (μέχρι και αιώνες), με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον και στους οργανισμούς που τα καταναλώνουν. Οι επιδράσεις των μετάλλων στους οργανισμούς ποικίλουν ανάλογα με το μέταλλο και την ποσότητα στην οποία θα εκτεθεί κάποιος οργανισμός. Έτσι κάποια μέταλλα σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα για την ομαλή ανάπτυξη των οργανισμών (πχ μαγγάνιο, σίδηρος), κάποια είναι τοξικά σε μεγάλες ποσότητες (πχ χρώμιο, μαγγάνιο) ενώ κάποια άλλα προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες (πχ κάδμιο, ψευδάργυρος, μόλυβδος).

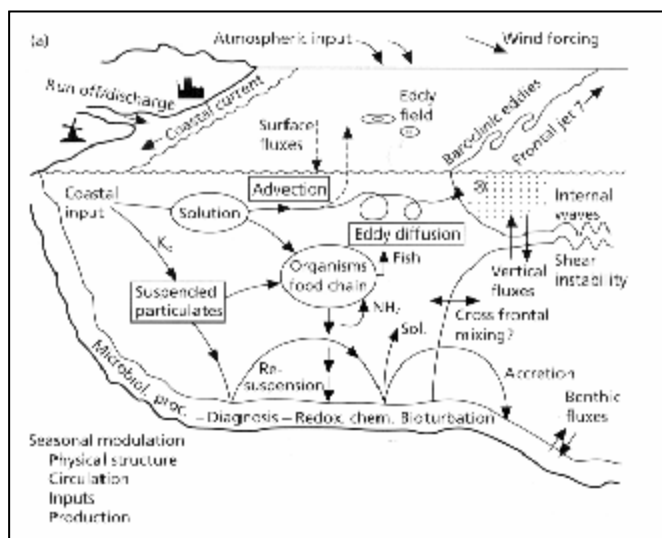
Οι κυριότερες πηγές των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον είναι:

- Ορυχεία και επεξεργασία μετάλλων
- Αγροτικά υλικά
- Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα
- Καύση ορυκτών καυσίμων
- Κατασκευή, χρήση και απόθεση μεταλλικών και ηλεκτρονικών προϊόντων
- Χημικές βιομηχανίες

Οι προαναφερθείσες πηγές έχουν σαν αποτέλεσμα τη ρύπανση με βαρέα μέταλλα του αέρα, του εδάφους αλλά και του νερού. Τα μέταλλα στην ατμόσφαιρα βρίσκονται σε μορφή αεροζόλ και έχουν μέγεθος  $5\text{nm}-20\mu\text{m}$  (B.J. Alloway, 1996). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τον μεγάλο χρόνο ημίσειας ζωής που χαρακτηρίζει τα βαρέα μέταλλα, έχει σαν αποτέλεσμα να μεταφέρονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους και στη συνέχεια να καταλήγουν στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες μέσω υγρής και ξηρής απόθεσης.

Τα μέταλλα που καταλήγουν στο έδαφος είτε δεσμεύονται και συσσωρεύονται από τα φυτά οπότε καταναλώνονται από τους ανθρώπους και τα ζώα, είτε μέσω διήθησης διαπερνούν τα βαθύτερα εδαφικά στρώματα, καταλήγοντας στους υπόγειους υδροφορείς, με τον κίνδυνο να μολύνουν τα ποτάμια και τις λίμνες που αυτοί τροφοδοτούν, και κατά συνέπεια τη θάλασσα. Στους υδάτινους αποδέκτες τα μέταλλα καταναλώνονται από τους ζωικούς οργανισμούς με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, τον άνθρωπο.

Στην παράκτια περιοχή τα βαρέα μέταλλα κατανέμονται μεταξύ της υδάτινης στήλης, του ιζήματος και των έμβιων οργανισμών. Η περιοχή αυτή παρέχει ένα περιβάλλον έντονων εσωτερικών διεργασιών εμπεριέχοντας μια περίπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Ο συνδυασμός αυτών των διεργασιών καθορίζει την τύχη των βαρέων μετάλλων, την μόνιμη ή παροδική διατήρησή τους στο σύστημα ή την μεταφορά τους εκτός αυτού. (Σχήμα 2.2.1)

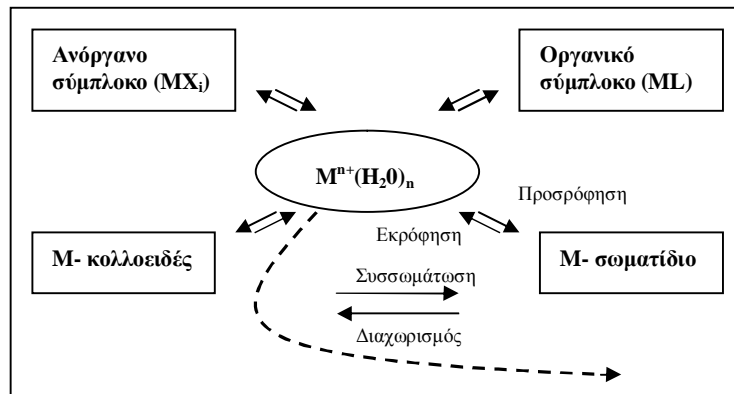


Σχήμα 2.2.1 Κύκλος των βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη (Simpson, 1994)

## 2.2.2 Βασικές διεργασίες των βαρέων μετάλλων

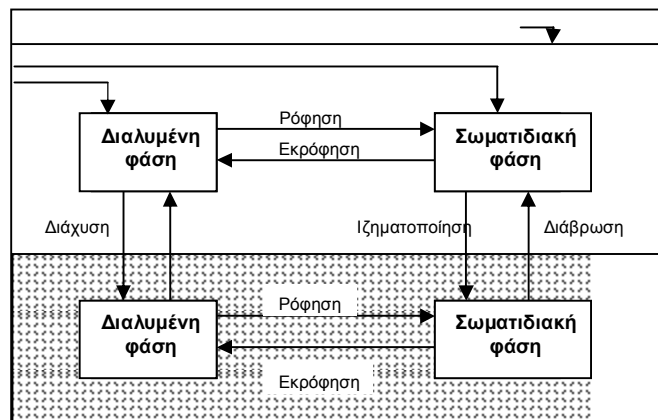
Τα βαρέα μέταλλα είναι μια ιδιαίτερη μορφή ρύπων, λόγω του ότι η μάζα του ολικού μετάλλου διατηρείται στο περιβάλλον, παρόλο που μπορεί να αλλάζει η μορφή του. Δεν υπάρχει η δυνατότητα να αποικοδομηθεί ή να μετατραπεί σε άλλα αβλαβή τελικά προϊόντα, όπως συμβαίνει με τα οργανικά χημικά.

Τα βαρέα μέταλλα στο υδάτινο περιβάλλον παρουσιάζονται σε διάφορες μορφές (Σχήμα 2.2.2). Αυτές είναι τα ανόργανα σύμπλοκα, τα οργανικά σύμπλοκα, οι ένυδρες μορφές των ελεύθερων ιόντων τους, τα ροφημένα σε κολλοειδή και τέλος τα ροφημένα σε σωματίδια μέταλλα. Στην διαλυτή μορφή των μετάλλων θεωρούνται ότι βρίσκονται όσα συστατικά διέρχονται από φίλτρο με διάμετρο 45μm. Έτσι οι τέσσερις πρώτες μορφές που αναφέρθηκαν παραπάνω θεωρούνται διαλυτές.



Σχήμα 2.2.2 Σχηματική αναπαράσταση των μορφών των βαρέων μετάλλων στην υδάτινη στήλη

Ο βασικός κύκλος των βαρέων μετάλλων σε ένα υδάτινο σύστημα παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2.3. Τα μέταλλα μπορεί να είναι προσροφημένα σε σωματίδια ή σε διαλυμένη φάση στην υδάτινη στήλη ή στο ίζημα. Ανταλλαγή μεταξύ των ροφημένων μεταλλικών ιόντων και των υδατικών μεταλλικών ιόντων πραγματοποιείται με μηχανισμούς προσρόφησης/εκρόφησης. Εντός της διαλυμένης φάσης, το μέταλλο μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με έναν αριθμό διαφορετικών υποκαταστατών. Το ίζημα μπορεί να τεθεί σε επαναιώρηση και αντίστοιχα τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να υποστούν καθίζηση. Τα μεταλλικά ιόντα, τέλος, στους πόρους του ιζήματος μπορούν να διαχυθούν στην υπερκείμενη στήλη νερού και αντίστροφα.



Σχήμα 2.2.3 Σχηματικό μοντέλο της μεταφοράς μετάλλου στο υδάτινο περιβάλλον

(Πανεπιστημιακές σημειώσεις «Εισαγωγή σε περιβαλλοντικά μοντέλα», Νικολαΐδης, 2002)

Γενικότερα οι χημικές διεργασίες στις οποίες παίρνουν μέρος τα βαρέα μέταλλα στο υδάτινο περιβάλλον είναι:

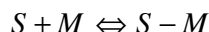
- η προσρόφηση
- η συμπλοκοποίηση – χημική κατακρήμνιση
- η οξειδοαναγωγή και
- η εξάτμιση (ορισμένα μόνο μέταλλα).

Παρακάτω θα παρουσιαστούν περιληπτικά οι βασικότερες διεργασίες στις οποίες λαμβάνουν μέρος τα βαρέα μέταλλα και θα ακολουθήσει μια παρουσίαση αυτών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στην παρούσα εργασία καθώς και οι διεργασίες που τελικά λήφθηκαν υπόψη.

#### - Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο που συσχετίζει την διαλυμένη ουσία με την επιφάνεια των σωματιδίων που βρίσκονται στο υδάτινο περιβάλλον. Οι διαλυμένες ουσίες μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του στερεού είτε ως σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας, είτε ως σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας. Οι κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας στην επιφάνεια των στερεών, ανταλλαγή ιόντων, αλληλεπίδραση ιόντος διπόλου και δεσμοί υδρογόνου.

Εάν θεωρηθεί ότι η διαλυμένη φάση του μετάλλου είναι  $M$  και το στερεό είναι  $S$ , τότε η αντίδραση μπορεί να περιγραφεί ως εξής και θεωρείται ότι φθάνει αστραπιαία σε ισορροπία:

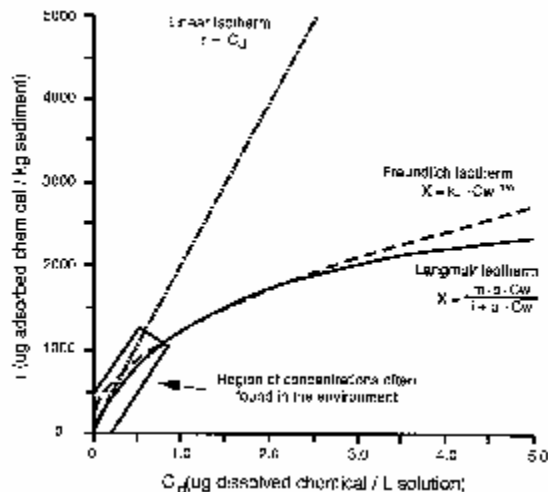


Για να περιγραφεί η κατανομή του μετάλλου μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης σε κατάσταση ισορροπίας, χρησιμοποιούνται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης. Πρόκειται για σχέσεις, που συσχετίζουν την συγκέντρωση της ουσίας στην στερεά και την συγκέντρωση στην διαλυτή φάση. Υπάρχουν διάφορες ισόθερμες από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι η γραμμική, η Freundlich και η Langmuir (σχήμα 2.2.4). Στην περίπτωση φυσικών νερών με μικρές σχετικά συγκεντρώσεις της ουσίας, η γραμμική ισόθερμη είναι αυτή που περιγράφει με τον βέλτιστο τρόπο το φαινόμενο της ρόφησης (Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Γεωχημείας, Νικολαΐδης, 2003).

Η γραμμική ισόθερμη είναι η ακόλουθη:

$$C_{\text{ροφημένο}} \text{ (g/kg)} = K_d \cdot C_{\text{διαλυτό}} \text{ (g/L)} \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

Όπου  $K_d$  είναι ο συντελεστής προσρόφησης (L/kg)



Σχήμα 2.2.4 Ισόθερμες προσρόφησης (EPA, 1999)

Η προσρόφηση εξαρτάται από το είδος τόσο του προσροφητή όσο και του προσροφήματος. Τα βασικά χαρακτηριστικά του προσροφητή που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι το μέγεθος του σωματιδίου, οι θέσεις προσρόφησης που διαθέτει και βέβαια η σύστασή του. Το προσρόφημα με την σειρά του παρουσιάζει «προτιμήσεις» στην προσρόφηση, όπως για παράδειγμα ο χαλκός που τείνει να προσροφάται περισσότερο σε οργανικά σωματίδια.

Πέρα από αυτά υπάρχουν διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την προσρόφηση των μετάλλων στα σωματίδια (Σχήμα 2.2.1).

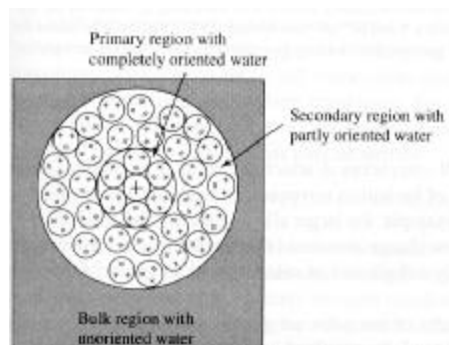
	Πιο σημαντικοί ροφητές				Σημαντικές παράμετροι διαλυτότητας			
	Fe-oxide	Mn-oxide	Clays	Org c	pH	eH	Complexing ions	Competing ions
Cd	×	×	×		×			×
Cu	×	×	×	×	×	×	×	×
Ni	×	×			×		×	×

Πίνακας 2.2.1 Οι κυριότεροι προσροφητές και οι σημαντικότερες παράμετροι διαλυτότητας (EPRI, 1986)

Διαφαίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση σε μια περιοχή, όπου τα σωματίδια είναι ποικίλης προέλευσης, σύστασης και μεγέθους και όπου οι περιβαλλοντικές συνθήκες μεταβάλλονται αισθητά μεταξύ των διαφόρων περιόδων, είναι μια περίπλοκη διαδικασία και δεν μπορεί να περιγραφεί μονοσήμαντα τόσο στον χώρο, όσο και στον χρόνο.

-Συμπλοκοποίηση και χημική κατακρήμνιση

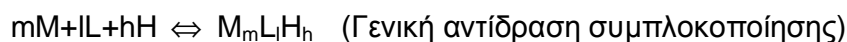
Στη φύση δεν υπάρχουν ελεύθερα μεταλλικά ιόντα, καθώς αυτά είναι πάντοτε ενυδατωμένα, περιβάλλονται δηλαδή από υδατικά μόρια. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά ιόντα περιβάλλονται από τέσσερις έως έξι στιβάδες ενυδάτωσης (Σχήμα 2.2.5).



Σχήμα 2.2.5 Ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν, περιβαλλόμενο από τέσσερις στιβάδες ενυδάτωσης (Bockris & Reddy, 1973)

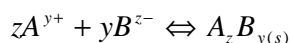
Σύμφωνα με τον D.Langmuir (1997), η συμπλοκοποίηση διακρίνεται σε εξωτερικής στιβάδας και εσωτερικής στιβάδας. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στη σύνδεση ενός ενυδατωμένου κατιόντος με ένα ανιόν. Η συγκεκριμένη σύνδεση είναι εφήμερη και όχι αρκετά ισχυρή ώστε να εμποδίσει το ανιόν να αντικαταστήσει κάποιο από τα μόρια του νερού, και να έρθει σε άμεση επαφή με το κατιόν (συμπλοκοποίηση εσωτερικής στιβάδας). Η δημιουργία συμπλόκων εξαρτάται από το pH καθώς και από το πλήθος των υποκαταστατών που μπορεί να είναι διαθέσιμοι σε ένα σύστημα.

Με βάση τα παραπάνω, οι σύμπλοκες ενώσεις περιέχουν ένα ή περισσότερα κεντρικά ιόντα - τα μέταλλα - και έναν αριθμό μορίων – τους υποκαταστάτες. Στη γενική αντίδραση συμπλοκοποίησης το μέταλλο M αντιδρά με τον υποκαταστάτη L και το υδρογόνο H και τελικά προκύπτει η συμπλοκοποιημένη ένωση  $M_mL_iH_h$ :



Οι σύμπλοκες ενώσεις γίνονται σταθερότερες με την αύξηση του ηλεκτρικού φορτίου των κατιόντων για ένα συγκεκριμένο υποκαταστάτη ή το αντίστροφο. Τα κατιόντα και οι υποκαταστάτες που σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα έχουν την τάση να σχηματίζουν ορυκτές ενώσεις με χαμηλή διαλυτότητα (μικρό γινόμενο διαλυτότητας  $K_{sp}$ ), φαινόμενο το οποίο είναι γνωστό ως χημική κατακρήμνιση.

Η χημική κατακρήμνιση απεικονίζεται στην παρακάτω αντίδραση



Η σειρά σταθερότητας συμπλόκων για κάποια από τα μέταλλα είναι γνωστή ως σειρά Irving-Williams :



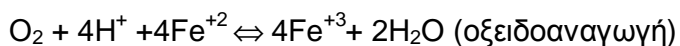
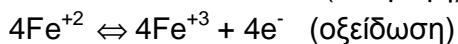
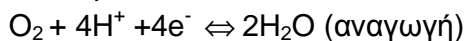
Η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των μετάλλων στα υδάτινα συστήματα εξαρτάται από τη μορφή στην οποία βρίσκονται και όχι από την ολική τους συγκέντρωση. Ειδικότερα, η συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων μειώνει την τοξικότητα τους, καθώς τα συμπλοκοποιημένα ιόντα δεν μπορούν να προσληφθούν από τους οργανισμούς.

-Οξειδοαναγωγή

Πολλά στοιχεία στη φύση εμφανίζονται με περισσότερες από μία οξειδωτικές καταστάσεις. Η οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα μέταλλο, καθορίζει τη χημική αλλά και τη βιολογική του συμπεριφορά, συμπεριλαμβάνοντας την κινητικότητά και την τοξικότητά του (Langmuir, 1997).

Οξείδωση είναι η διεργασία κατά την οποία μία ουσία προσφέρει ηλεκτρόνια, ενώ αναγωγή η διεργασία κατά την οποία μία ουσία προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Έτσι όλες οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν ένα οξειδωτικό μέσο – μια ουσία που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια - και ένα αναγωγικό μέσο – μια ουσία που προσφέρει ηλεκτρόνια.

Ένα παράδειγμα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι η οξείδωση του σιδήρου στο νερό:



Στα υδάτινα συστήματα, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο είναι το βασικό οξειδωτικό μέσο και η οργανική ύλη το αντίστοιχο αναγωγικό μέσο.

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ανάλογες των αντιδράσεων οξέων-βάσεων, με τη διαφορά ότι αλλάζει η μεταβλητή του συστήματος. Έτσι, ενώ στις αντιδράσεις οξέων-βάσεων η μεταβλητή είναι τα πρωτόνια, στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις η μεταβλητή είναι τα ηλεκτρόνια. Επίσης, ενώ στις αντιδράσεις οξέων – βάσεων το pH δηλώνει την τάση του διαλύματος να



μεταφέρει πρωτόνια, στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις το δυναμικό οξειδοαναγωγής  $pE = -\log_{10}\{e^-\}$  δηλώνει την τάση του διαλύματος να μεταφέρει ηλεκτρόνια. Έτσι όταν το  $pE$  είναι υψηλό υπάρχει υψηλή τάση για οξείδωση στο σύστημα, ενώ όταν είναι χαμηλό υπάρχει υψηλή τάση για αναγωγή στο σύστημα (Πανεπιστημιακές σημειώσεις «Περιβαλλοντική Γεωχημεία», Νικολαΐδης, 2003).

Όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα ένας συγκεκριμένος αριθμός αυτών συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Τέτοια παραδείγματα είναι το As και το Cr. Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των μετάλλων, δηλαδή το αν θα οξειδωθούν ή αν θα αναχθούν εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Κάποιοι περιβαλλοντικοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των μετάλλων είναι η περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα ( $SO_4^{2-}$ ), φωσφορικά ιόντα ( $PO_4^{3-}$ ), σίδηρο, οργανική ύλη, διαθεσιμότητα σε οξυγόνο και το pH.

### 2.2.3 Κάδμιο (Cd)

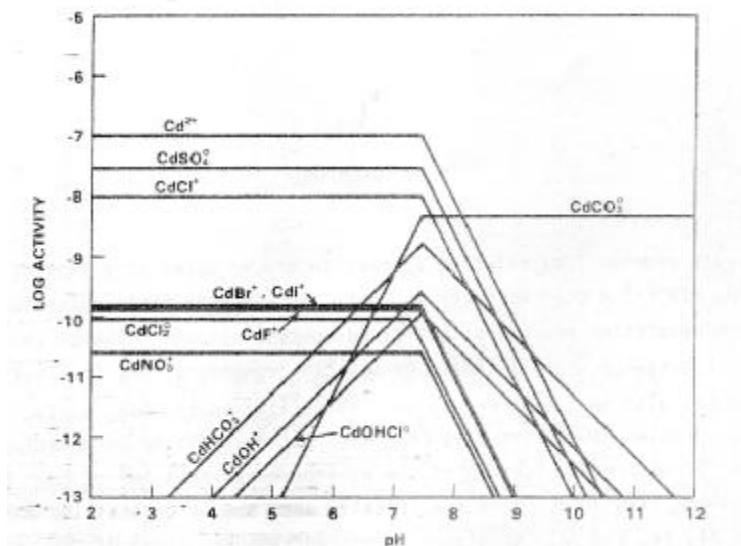
#### - Γενικά χαρακτηριστικά

Το κάδμιο είναι ένα μεταλλικό στοιχείο που ανακαλύφθηκε στη Γερμανία, το 1817 από τον F.Stromeyer. Έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112,4. Είναι εύκαμπτο, μαλακό, έχει γαλαζωπό χρώμα και δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση. Έχει πολλές φυσικές και χημικές ομοιότητες με τον ψευδάργυρο και απαντώνται μαζί σε πολλές φυσικές μορφές (Stokinger 1981, Fringer & Elinder 1983, Sitting 1985). Εμφανίζεται επίσης στο κάρβουνο και στο πετρέλαιο και σχηματίζει κάποια ορυκτά με τον μόλυβδο και το χαλκό.

#### - Συμπεριφορά στο περιβάλλον.

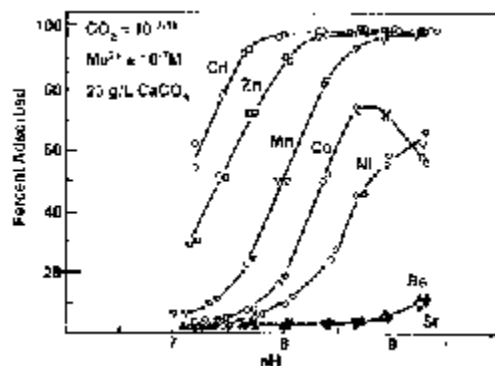
Σε υδατικά διαλύματα, βρίσκεται μόνο στη δισθενή μορφή του. Κάποια από τα άλατα που σχηματίζει είναι ανθρακικό κάδμιο ( $CdCO_3$ ), υδροξείδιο του καδμίου ( $Cd(OH)_2$ ), θειώδες κάδμιο ( $CdSO_3$ ), θειικό κάδμιο ( $CdSO_4$ ), χλωρίδιο του καδμίου ( $CdCl_2$ ). Η τελευταία είναι και η επικρατέστερη μορφή στο θαλάσσιο περιβάλλον (WHO, 1997).

Σύμφωνα με τους Lindsay et al (1979), σε φυσικά νερά με pH μικρότερο του 7,5 οι περισσότερες ενώσεις του καδμίου είναι διαλυτές, ενώ σε αλκαλικά περιβάλλοντα επικρατούν το φωσφορικό ( $Cd_3(PO_4)_2$ ) και ανθρακικό κάδμιο ( $CdCO_3$ ) (Σχήμα 2.2.6).



Σχήμα 2.2.6 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών του καδμίου όταν  $\text{Cd}=10^{-7}\text{M}$  και  $\text{SO}_4^{2-}=\text{Cl}^{-}=10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{NO}_3^{-}=\text{F}^{-}=10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{Br}^{-}=\text{I}^{-}=10^{-5}\text{M}$  και  $\text{CO}_{2(\text{gas})}=10^{-3.5}\text{atm}$  (EPRI, 1986)

Η προσρόφηση του καδμίου συχνά σχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) (John 1971, Levi-Minzi et al 1976, Navrot et al 1978, Petruzelli et al 1978, Sidle & Kardos 1977, Singh 1979, Mc Bride et al 1981). Για παράδειγμα, σε μικρές συγκεντρώσεις διαλυμένου καδμίου, η προσρόφηση σχετίζεται με την ανταλλαγή ασβεστίου, αργιλίου ή ψευδαργύρου (John 1971, John 1972, Mc Bride et al 1981). Επίσης το κάδμιο προσροφάται πολύ έντονα στον ασβεστίτη (Mc Bride, 1980) και αυτό μπορεί να είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός προσρόφησης σε διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις καδμίου. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα για μικρές συγκεντρώσεις καδμίου σε συνθήκες pH μεταξύ 7 και 9, το κάδμιο προσροφάται κατά 58 – 99%.



Σχήμα 2.2.7 Προσρόφηση μικρών συγκεντρώσεων Cd, Zn, Mn, Co, Ni και Ba στον ασβεστίτη (Zachara et al. 1993)

Το κάδμιο είναι ευρέως κατανεμημένο στην επιφάνεια της γης με μία μέση συγκέντρωση 0,1 mg/kg. Η αποσάθρωση και η διάβρωση, που προκαλείται μέσω της έκπλυσης των εδαφών από τους ποταμούς συνεισφέρουν αρκετά μεγάλες ποσότητες του μετάλλου στους ωκεανούς, και αυτό αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του παγκόσμιου κύκλου του. Οι συνολικές εισροές του μετάλλου στους ωκεανούς εκτιμάται ότι είναι περίπου 8000 tn/yr και οφείλονται τόσο σε ανθρωπογενείς όσο και σε φυσικές πηγές (Clark, 1992). Ο κύκλος του καδμίου συμπληρώνεται με τις φυσικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα, οι οποίες απαρτίζονται κυρίως από την ηφαιστειακή δραστηριότητα και την μεταφορά σκόνης μέσω του αέρα (Barrie et al, 1992), αποτελώντας το 10-15% των συνολικών εκπομπών του καδμίου τόσο στην Ευρωπαϊκή Ένωση, όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Τα σωματίδια αυτά στη συνέχεια επιστρέφουν στη γήινη επιφάνεια μέσω υγρής και ξηρής απόθεσης, αφού πρώτα έχουν διανύσει μεγάλες αποστάσεις μέσω του ανέμου (WHO, 1997).

- Χρήσεις του καδμίου

Οι χρήσεις του καδμίου από τον άνθρωπο εμπίπτουν σε πέντε κατηγορίες: γαλβανισμός, σταθεροποιητές για PVC, βαφική ύλη για πλαστικά και γυαλί, υλικό ηλεκτροδίων για μπαταρίες νικελίου – καδμίου και σαν πρόσμιξη για διάφορα κράματα μετάλλων (Wilson, 1988). Ωστόσο οι χρήσεις αυτές έχουν περιοριστεί κάπως στις μέρες μας, και έτσι οι βασικές σήμερα είναι ο γαλβανισμός και η χρήση του σαν υλικό μπαταριών (Clark, 1992).

- Πηγές του καδμίου

Οι σημαντικότερες εισροές του καδμίου στο περιβάλλον (αέρας, νερό, έδαφος) γίνονται μέσω ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Τα ορυχεία εξόρυξης ψευδαργύρου και μολύβδου αποτελούν μία βασική πηγή απελευθέρωσης καδμίου στο υδάτινο περιβάλλον. Η μόλυνση μπορεί να επεκταθεί μέσω των νερών έκπλυσης των ορυχείων. Ωστόσο ακόμα και ορυχεία, τα οποία έχουν πάψει να λειτουργούν είναι δυνατόν να εξακολουθούν να αποτελούν πηγή ρύπανσης (Johnson & Eaton, 1980). Η απόθεση των αποβλήτων και των απορριμμάτων της τσιμεντοβιομηχανίας αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές του καδμίου, καθώς περιέχουν σημαντικές ποσότητες αυτού ή των αλάτων του.

Εξάλλου, το υδάτινο περιβάλλον είναι δυνατό να ρυπανθεί έμμεσα μέσω της χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων, των οποίων η περιεκτικότητα σε κάδμιο ποικίλει ανάλογα με το είδος του λιπάσματος. Το κάδμιο με αυτό τον τρόπο είτε καταλήγει σε γειτονικούς ποταμούς, τα νερά των οποίων χρησιμοποιούνται για άρδευση, είτε καταλήγει στον υπόγειο υδροφόρα μέσω διήθησης του εδάφους.

Όσον αφορά τις εκπομπές του καδμίου στην ατμόσφαιρα, οι σημαντικότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, η καύση οικιακών απορριμμάτων σε αποτεφρωτήρες και τα απαέρια των τσιμεντοβιομηχανιών.(Clark,1992).

#### - Επιπτώσεις στην υγεία

Το κάδμιο είναι μάλλον το πιο βιοτοξικό στοιχείο και θεωρείται πρωτεύων ρυπαντής (Sadiq, 1992). Η απορρόφηση του καδμίου από τους υδρόβιους οργανισμούς και κυρίως από τα ψάρια και από τα ασπόνδυλα, γίνεται άμεσα από το νερό μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Το κάδμιο είναι ανταγωνιστικό με το ασβέστιο και αλληλεπιδρά με το μεταβολισμό του ασβεστίου των ζώων, παρεμποδίζοντας την πρόσληψη του ασβεστίου από το αίμα τους. Ωστόσο έχει αποδειχτεί ότι η τοξικότητα του καδμίου είναι πιο έντονη στους οργανισμούς του γλυκού νερού απ' ότι στους θαλάσσιους. Με βάση αυτό, η συγκέντρωση του καδμίου στο γλυκό νερό δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 1,16-3,841μg/L, ενώ για τους θαλάσσιους οργανισμούς τα όρια που τίθενται είναι πιο περίπλοκα. (Frits van der Leeden, 1990). Η τοξικότητα του καδμίου στους υδρόβιους οργανισμούς επηρεάζεται από κάποιες περιβαλλοντικές παραμέτρους. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλει στην αύξηση της πρόσληψης του καδμίου, συνεπώς και στην αύξηση της τοξικής του επίδρασης, ενώ η αύξηση της αλατότητας του νερού έχει αντίθετα αποτελέσματα. Επίσης η ύπαρξη οργανικής ύλης στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα τη δέσμευση του καδμίου και συνεπώς τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς του στους οργανισμούς (WHO, 1997).

Εκτός των άλλων, η άμεση τοξικότητα του καδμίου ποικίλει ανάμεσα στους υδρόβιους οργανισμούς, ακόμα και μεταξύ συγγενών ειδών, και εξαρτάται από την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων του.

Σε σχέση με τον άνθρωπο, το κάδμιο εισέρχεται στον οργανισμό κυρίως μέσω της τροφής και του καπνού των τσιγάρων, ενώ η κατανάλωση του νερού δε

θεωρείται βασική πορεία πρόσληψης. Η τοξικότητα του καδμίου εξαρτάται από τον χρόνο έκθεσης και από τη συγκέντρωση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σύμφωνα με τον WHO για έναν άνθρωπο που δουλεύει 40 hr/week σε εργασιακό περιβάλλον με σκόνη καδμίου, η επιτρεπτή συγκέντρωση είναι  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Σε περίπτωση οξείας δηλητηρίασης από εισπνοή καδμίου, μπορεί να υπάρξει μία χρονική περίοδος μεταξύ 4 και 12 ωρών από τη στιγμή της έκθεσης μέχρι την εκδήλωση των συμπτωμάτων, κάποια από τα οποία είναι: πυρετός, πονοκέφαλος, αίσθηση αδυναμίας, ξηρότητα της μύτης και του λαιμού, πόνος στο στήθος, δύσπνοια, βρογχίτιδα. Σε περίπτωση χρόνιας δηλητηρίασης τα συμπτώματα μπορούν να κάνουν την εμφάνισή τους μετά από πολλά χρόνια έκθεσης και εκδηλώνονται στα νεφρά, στα οστά, στο αναπνευστικό και στο νευρικό σύστημα (Chang & Cockerham, 1994).

- Νομοθετικά όρια

Το κριτήριο της μέγιστης βραχυχρόνιας συγκέντρωσης είναι μια εκτίμηση της μέγιστης συγκέντρωσης στο επιφανειακό νερό, στο οποίο ένα υδάτινο οικοσύστημα μπορεί να εκτεθεί για σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να υπάρξει ανεπιθύμητη επίπτωση.

Το κριτήριο της μακροχρόνιας συγκέντρωσης είναι μια εκτίμηση της μέγιστης συγκέντρωσης στο επιφανειακό νερό, στο οποίο ένα υδάτινο οικοσύστημα μπορεί να εκτεθεί για αόριστο χρονικό διάστημα χωρίς να υπάρξει ανεπιθύμητη επίπτωση.

Κριτήρια ποιότητας νερού					
Μέταλλο	Θαλάσσιο ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		Πόσιμο		
	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	
Cd	43	9,3	5		WHO
	40	8,8	2	0,25	EPA

**Πίνακας 2.2.2 Κριτήρια ποιότητας νερού του Cd**

- Συγκεντρώσεις καδμίου σε άλλες περιοχές

Περιοχή	Υδατινο σώμα	Ίζημα	Πηγές
	μg/L	μg/g	
Βόρειος Ατλαντικός	0,005-0,025	-	Schmidt & Gerwinski, 1992
Παράλια Γαλλίας	0,01-0,8	-	Fukai & Huynh-Ngoc, 1976
Lagoons στην Ισπανία	0,04-0,09	-	De Leon et al, 1983
Τουρκία	0,01-0,03	-	Gücer & Yaramaz, 1980
Παράλια ΒΔ Ρώμης	-	0,153	Medinets er al, 1994
Δυτικό τμήμα Μαύρης θάλασσας	0,21 – 0,3	-	Medinets er al, 1994
Ανατολικό τμήμα Μαύρης θάλασσας	0,149 - 0,21	-	Medinets er al, 1994

**Πίνακας 2.2.3 Συγκεντρώσεις του Cd στο υδατινο σώμα και στο ίζημα σε παγκόσμια κλίμακα**

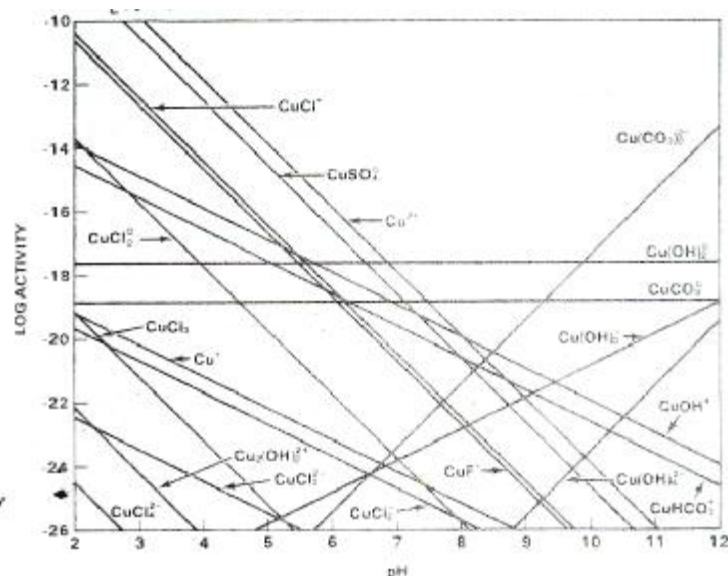
#### 2.2.4 Χαλκός (Cu)

- Γενικά χαρακτηριστικά

Ο χαλκός είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας IB του περιοδικού πίνακα και παρουσιάζεται σε τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις 0, +1, +2, και +3. Μαζί με τον άργυρο και τον χρυσό χαρακτηρίζεται ως ευγενές μέταλλο και μπορεί να βρεθεί στην φύση σε στοιχειακή μορφή. (ATSDR, 2003)

- Συμπεριφορά στο υδατινο περιβάλλον.

Ο χαλκός σε υδατίνα συστήματα παρουσιάζεται στις οξειδωτικές καταστάσεις +1 και +2.



**Σχήμα 2.2.8 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών του χαλκού σε ισορροπία με  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  κάτω από οξειδωτικές συνθήκες με  $\text{SO}_4^{2-} = \text{Cl}^- = 10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{F}^- = 10^{-4}\text{M}$  και  $\text{CO}_{2(\text{gas})} = 10^{-3.5}\text{atm}$  (EPRI, 1986)**

Ο  $\text{Cu}^{+1}$  είναι ένα ασταθές ιόν στην υδάτινη φάση, και τείνει να μετατραπεί σε  $\text{Cu}^{+2}$  και μεταλλικό χαλκό εκτός και εάν υπάρχει ένας σταθεροποιητικός υποκαταστάτης. Οι μόνες σταθερές ενώσεις του  $\text{Cu}^{+1}$  στο νερό είναι οι μη διαλυτές, όπως  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCN}$  και  $\text{CuF}$ . Στην  $\text{Cu}^{+2}$  μορφή του, ο χαλκός δημιουργεί σύμπλοκα με οργανικούς ή ανόργανους υποκαταστάτες. Η αμμωνία και τα χλωριούχα ιόντα είναι παραδείγματα ειδών που αποτελούν σταθερούς υποκαταστάτες του χαλκού (Σχήμα 2.2.8). Ο χαλκός επίσης δημιουργεί σταθερά σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες όπως τα χουμικά οξέα, και δεσμεύεται με  $-\text{NH}_2$  και  $-\text{SH}$  και με λιγότερη ένταση με  $-\text{OH}$ . Στο θαλασσινό νερό τα οργανικά υλικά είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες συμπλοκοποίησης. Η δημιουργία υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει άλλες φυσικοχημικές διεργασίες όπως είναι η προσρόφηση, η καθίζηση και η οξειδοαναγωγή στο νερό. (ATSDR, 2003)

Τα σημαντικότερα είδη διαλυτού χαλκού που παρουσιάζονται στα φυσικά νερά είναι  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$  και  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Σε τιμές του pH και σε συγκεντρώσεις ανθρακικών χαρακτηριστικές για φυσικά νερά η μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{Cu}^{+2}$  υπάρχει ως ανθρακικό σύμπλοκο αντί για ελεύθερο ιόν.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου χαλκού εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του νερού, και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), αλάτων ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), και ανιόντων μη διαλυτών  $\text{Cu}^{+2}$  και οργανικών και ανόργανων παραγόντων συμπλοκοποίησης. Εάν η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου ιόντος είναι υψηλή, αρκετά ώστε να υπερβεί την διαλυτότητα ενός άλατος χαλκού λαμβάνει χώρα καθίζηση του συγκεκριμένου άλατος. Οι συνδυαστικές διεργασίες της συμπλοκοποίησης, της προσρόφησης και της καθίζησης ελέγχουν τα επίπεδα του ελεύθερου  $\text{Cu}^{+2}$ . Οι χημικές συνθήκες στα περισσότερα φυσικά νερά είναι τέτοιες που ακόμα και σε υψηλές

συγκεντρώσεις χαλκού οι διεργασίες αυτές θα μειώσουν την συγκέντρωση του ελεύθερου  $\text{Cu}^{+2}$  σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές. (ATSDR, 2003)

Μεγάλο ποσοστό του χαλκού που απελευθερώνεται στην υδρόσφαιρα βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή και καθιζάνει, αποτίθεται, ή ροφάται σε οργανικά υλικά, ένυδρο σίδηρο και οξείδια μαγνησίου, καθώς επίσης και σε άργιλο στα ιζήματα ή στην υδάτινη στήλη. Ένα μεγάλο ποσοστό προσροφάται μέσα στην πρώτη ώρα, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις ισορροπία επέρχεται μετά από 24 ώρες.

Ο χαλκός δεσμεύεται κυρίως από το οργανικό υλικό στα ιζήματα των εκβολών, εκτός και εάν το ίζημα είναι φτωχό σε οργανικά. Οι ελκτικοί δεσμοί ποικίλουν και ακολουθούν την σειρά: ένυδρο οξείδιο του μαγνησίου > οργανικό υλικό > ένυδρο οξείδιο του σιδήρου > αλουμινοπυρίτιο > άργιλο. Η προσρόφηση του χαλκού εξαρτάται έντονα από το pH (ATSDR, 2003).

Στην περίπτωση παρουσίας μη κρυσταλλικής αλουμίνας (alumina) και βοεμίτη (bohemite) παρατηρήθηκαν μόνο διεργασίες προσρόφησης του  $\text{Cu}^{+2}$ , ενώ στην περίπτωση παρουσίας γυψίτη (gibbsite) παρατηρήθηκε καθίζηση του  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ο χαλκός ροφάται ισχυρά σε στερεά με τρεις μηχανισμούς και πιο συγκεκριμένα με συμπλοκοποίηση με οργανικά στερεά σωματίδια, ειδική προσρόφηση και ιοντοεναλλαγή (EPRI, 1986).

Για να περιγραφεί η ρόφηση του χαλκού σε στερεό χρησιμοποιείται συνήθως η ισόθερμος του Langmuir, αλλά σε μερικές περιπτώσεις η ρόφηση περιγράφεται πιο ικανοποιητικά με την χρήση της ισόθερμης Freundlich, προτείνοντας ότι υπάρχουν ετερογενείς και πολλαπλές θέσεις προσρόφησης (EPRI, 1986).

#### - Χρήσεις του Χαλκού

Ο χαλκός έχει ποικίλες χρήσεις. Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα και αυτό οφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, καθώς είναι εύπλαστος, ελατός και καλός αγωγός της θερμότητας και του ρεύματος. Τα κράματά του χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων, και βιομηχανικού εξοπλισμού. Επιπλέον χαλκός χρησιμοποιείται για την κατασκευή νομισμάτων, οικιακών συσκευών και δομικών υλικών.

Ορισμένες ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, αλγοκτόνα, εντομοκτόνα και επίσης ως θρεπτικά συμπληρώματα σε ζωοτροφές και σε λιπάσματα.

Τέλος, βιομηχανικές εφαρμογές του θειικού χαλκού περιλαμβάνουν την παραγωγή συντηρητών ξύλου, τον γαλβανισμό και την παρασκευή άλλων ενώσεων του χαλκού όπως υδροξύλιο του χαλκού και ανθρακικός χαλκός (ATSDR, 2003).



#### - Πηγές του χαλκού

Ο χαλκός απαντάται φυσικά σε πολλά ορυκτά. Τέτοια είναι ο κυπρίτης ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ο μαλαχίτης ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), ο αζουρίτης ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ), ο χαλκοζίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) και ο βορνίτης ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Επίσης απαντάται ως αδέσμευτο μέταλλο. Η περιεκτικότητα των ορυκτών σε χαλκό κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 5% κατά βάρος.

Ο χαλκός μπορεί να προέλθει τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές.

Με την αποσάθρωση και την διάβρωση της γήινης επιφάνειας απελευθερώνεται και μεταφέρεται ο χαλκός στο θαλάσσιο περιβάλλον, κυρίως μέσω της επιφανειακής απορροής, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης. Έχει εκτιμηθεί ότι το 68% των εισροών προέρχεται από την χέρσο.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η εξόρυξη μεταλλευμάτων, οι βιομηχανικές δραστηριότητες και η χρήση και απόθεση των μετάλλων έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη εισροή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Απορροές από ενεργά ορυχεία είναι μικρές. Οι επιφανειακές όμως απορροές των αγροτικών περιοχών περιέχουν ποσότητες χαλκού, λόγω των λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται.

Βιομηχανίες των οποίων τα ανεπεξέργαστα λύματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μέσες και μέγιστες  $>1\text{ppm}$  και  $>10\text{ppm}$  αντίστοιχα είναι βιομηχανίες κατασκευής ανόργανων χημικών, κατασκευής αλουμινίου, βαφής πορσελάνης, κατασκευής χημικών για ξύλο και κόλλες, κατασκευής μη σιδηρούχων μετάλλων και παρασκευής χρωμάτων και μελανιού (EPA 1981).

Τα αστικά απόβλητα περιέχουν επίσης ποσότητες χαλκού, και αξιόλογη ποσότητα παραμένει στα απόβλητα που αποτίθενται στο περιβάλλον. Πέρα από τα αστικά απόβλητα ποσότητες χαλκού περιέχονται και στις αστικές απορροές. Ο χαλκός προέρχεται από στέγες κτιρίων και επιστρώσεις τοίχων, από ποικίλες εκπομπές οχημάτων και υγρή και ξηρή απόθεση.

Η καύση των φυσικών καυσίμων, η καύση των απορριμάτων και η χύτευση απελευθερώνουν χαλκό στην ατμόσφαιρα, που με διάφορους τρόπους καταλήγει τελικά στην θάλασσα.

#### - Επιπτώσεις στην υγεία

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο το οποίο είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες, επειδή περιέχεται σε μια σειρά μεταλλοενζύμων.

Όταν οι θρεπτικές ανάγκες ικανοποιηθούν, υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί, οι οποίοι εμποδίζουν την υπερφόρτωση του οργανισμού με χαλκό. Παρόλα αυτά εάν η ποσότητα που προσλαμβάνει ο οργανισμός είναι μεγάλη παρουσιάζονται ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία του.

Η λήψη μεγάλης ποσότητας χαλκού οδηγεί σε ερεθισμό και διάβρωση των βλεννωδών μεμβρανών, εκτενή βλάβη των τριχοειδών αγγείων, βλάβη του ήπατος και των νεφρών, ερεθισμό του κεντρικού νευρικού συστήματος και επακόλουθη κατάθλιψη. Εκτενής ερεθισμός του γαστρεντερικού συστήματος και πιθανές νεκρωτικές αλλαγές μπορούν να παρουσιαστούν. Παρόλα αυτά η δηλητηρίαση διαιτητικής προέλευσης είναι σπάνια, λόγω της έντονης εμετικής δράσης του χαλκού σε ανώτερα θηλαστικά και τον άνθρωπο. Τα θαλασσινά είναι μια από τις μεγαλύτερες πηγές λήψης του χαλκού από τον άνθρωπο, αν και τα προϊόντα αυτά κάτω από συνήθεις συνθήκες δεν καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες. Αρκετά είδη όπως τα στρείδια έχουν όρους βιοσυσσώρευσης αρκετών χιλιάδων, ενώ συνήθη φαγώσιμα είδη όπως τα μύδια, οι γαρίδες και τα καβούρια αρκετών εκατοντάδων. Η κατανάλωση θαλασσινών στη Μεσόγειο γενικά δεν παρουσιάζεται να είναι επικίνδυνη (UNEP, 1996).

Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης του χαλκού στα ψάρια υπολογίστηκε σε μελέτες πεδίου να είναι μεταξύ 10-100, αποδεικνύοντας ότι υπάρχει μικρή βιοσυσσώρευση. Ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος στα μαλάκια, ειδικότερα στα στρείδια, στα οποία μπορεί να φτάνει και τις 30000. Παρόλα αυτά υπάρχουν ενδείξεις ότι δεν πραγματοποιείται βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα. (ATSDR, 2003)

- Νομοθετικά όρια

Κριτήρια ποιότητας νερού					
Μέταλλο	Θαλάσσιο (µg/L)		Πόσιμο		
	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	
Cu	2,9	-	18f	12f	WHO
	4,8	3,1	13f	9f	EPA

**Πίνακας 2.2.4 Κριτήρια ποιότητας νερού του Cu**

f: Κριτήριο εξαρτώμενο από την σκληρότητα (χρησιμοποιούμενη τιμή 100mg/L)

Επιτρεπτές συγκεντρώσεις εκροών επεξεργασμένων αποβλήτων στον Θερμαϊκό κόλπο:

Περιοχή	Νόμος	Cu (mg/L)
Θερμαϊκός κόλπος	E2/11300	30

- Συγκεντρώσεις χαλκού σε άλλες περιοχές

α. Συγκεντρώσεις στην υδάτινη στήλη

Περιοχή	Διαλυμένος Cu (μg/L)	Σωματιδιακός Cu (μg/L)	Πηγή
Σαρωνικός Κόλπος 1986-93	1,25	0,27	Scoullou et al. (1994)
Κόλπος Ελευσίνας 1986-93	1,52	0,60	Scoullou et al. (1994)
Μαλιακός Κόλπος 1982-86	0,76	0,30	Scoullou et al. 1986
Σαρωνικός Κόλπος 1999	0,48	0,16	Tsorova 2000 Gouriotti 2000
Εξωτερικός Θερμαϊκός κόλπος 1997	0,18	0,04	Zeri et al. 2000
Βόρειο Αιγαίο πέλαγο 2000	0,19	-	Voutsinou et al. 2000
Νησιά Βορείων Σποράδων	1,03	0,68	Ladakis et al. 2002

Πίνακας 2.2.5 Συγκεντρώσεις του Cu στο υδάτινο σώμα στον ελλαδικό χώρο και σε άλλες περιοχές

β. Συγκεντρώσεις στο ίζημα

Περιοχή	Cu	Πηγή
Μήλος	51	Karageorgis et al. 1998 <5μm
Νότιος Ευβοϊκός κόλπος	17	Karageorgis 1992 <2μm
Πελαγειτικός κόλπος	21	Karageorgis 1992 <2μm
Κόλπος Ελευσίνας	99	Sioulas et al. 1990 <2μm
Κόλπος Γέρας	29	Sioulas & Anagnostou 1989 <2μm
Θερμαϊκός κόλπος	58	Anagnostou et al. 1996 <2μm
Παγασητικός κόλπος	72	Anagnostou et al. 1997 <2μm
Βόρειος Ευβοϊκός κόλπος	34	Anagnostou et al. 1996 <2μm
Αιγαίο πέλαγος	13	Smith & Cronan 1975, bulk
Κόλπος της Σάρου	19 ppm	Sari & Cagatay 2001
Μαύρη Θάλασσα, νότια υφαλοκρηπίδα	49 ppm	Yucesoy, 1991

Πίνακας 2.2.6 Συγκεντρώσεις του Cu στο ίζημα στον ελλαδικό χώρο και σε άλλες περιοχές

2.2.5 Νικέλιο (Ni)

- Γενικά χαρακτηριστικά

Το νικέλιο είναι ένα μεταβατικό μέταλλο της ομάδας VIII του περιοδικού πίνακα και παρουσιάζεται μετά από το σίδηρο και το κοβάλτιο. Αν και το νικέλιο μπορεί να παρουσιάζεται στις οξειδωτικές καταστάσεις -1, 0, +2, +3, και +4, η μόνη σημαντική κάτω από κανονικές περιβαλλοντικές συνθήκες είναι το  $\text{Ni}^{+2}$ .

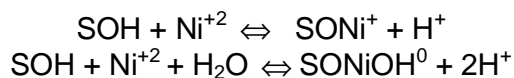
Το νικέλιο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο και έχει εντοπιστεί σε όλα τα τμήματα της βιόσφαιρας. Είναι το 5<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο σε βάρος μετά τον σίδηρο, το οξυγόνο, το μαγνήσιο και το πυρίτιο, ενώ είναι το 24<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης.

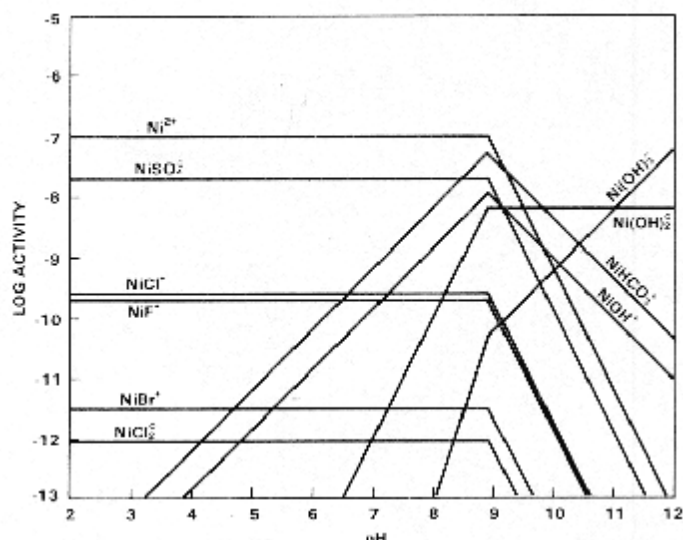
- Συμπεριφορά του νικελίου στο νερό

Η τύχη του νικελίου στο νερό επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες όπως είναι το pH, το pE, η ιοντική ισχύς, ο τύπος και οι συγκεντρώσεις τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υποκαταστατών και η παρουσία επιφανειών στερεών σωμάτων για προσρόφηση.

Στο θαλάσσιο περιβάλλον τα είδη του νικελίου που επικρατούν είναι το δισθενές ιόν  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ), το  $\text{NiCO}_3$  και το  $\text{NiCl}^+$ . Σε pH μεταξύ 5 και 9 το νικέλιο μπορεί να προσροφηθεί σε οξείδια σιδήρου και μαγνησίου ή να δημιουργήσει σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ) και να προσροφηθεί σε οργανικά σωματίδια, όπως είναι τα χουμικά και φουλβικά οξέα και οι πρωτεΐνες, αν και αυτά δεν θεωρούνται σημαντικοί προσροφητές του. Η προσρόφηση στα σωματίδια εξαρτάται από την υδρόλυση και την ιοντική ανταλλαγή. Η ειδική ικανότητα προσρόφησης είναι μικρότερη από αυτήν του Cu, αλλά υπερβαίνει του Cd.

Η προσρόφηση του νικελίου εξαρτάται από το pH (Σχήμα 2.2.9). Σύμφωνα με τους Mattigod et al (1979) και Theis & Richter (1980), το  $\text{Ni}^{+2}$  είναι το κυρίαρχο διαλυτό είδος σε τιμές του pH κάτω του 8, ενώ το  $\text{NiOH}^+$  προσροφάται πιθανώς σχηματίζοντας τα ακόλουθα σύμπλοκα σε pH 9.8.





**Σχήμα 2.2.9 Δραστηριότητα των διαφόρων ειδών  $\text{Ni}^{2+}$  όταν η συγκέντρωση του  $\text{Ni}^{2+}$  είναι  $10^{-7}\text{M}$  ή ελέγχεται από το  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}=\text{Cl}^-=10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{F}^-=10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{Br}^-=10^{-5}\text{M}$  και  $\text{CO}_{2(\text{gas})}=10^{-3.5}\text{atm}$  (EPRI, 1986)**

#### - Χρήσεις του νικελίου

Το νικέλιο χρησιμοποιείται στην μεταλλουργία και κυρίως στην δημιουργία κραμάτων.

Κράματα νικελίου και επιμεταλλώσεις νικελίου χρησιμοποιούνται σε οχήματα, εναλλάκτες θερμότητας, εργαλεία, ηλεκτρικό εξοπλισμό, οικιακές συσκευές, και στην κατασκευή νομισμάτων. Μεγάλες ποσότητες νικελίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κραμάτων χάλυβα, ανοξείδωτου χάλυβα και χυτοσίδηρου.

Ενώσεις νικελίου χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες νικελίου - καδμίου, σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό και στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, ενώ χρησιμοποιούνται ακόμα ως συστατικά χρωστικών και σε βιομηχανίες γυαλιού και κεραμικών.

Άλλες σημαντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν την χρήση θειικού νικελίου και χλωριούχου νικελίου για τον γαλβανισμό και υποκαταστάτες νικελίου ως καταλύτες στην κατασκευή οργανικών χημικών, στη διύλιση πετρελαίου και σε βαφές ναυτιλιακών αντιδιαβρωτικών.

#### - Πηγές του νικελίου

Τα ορυκτά του νικελίου είναι δύο τύπων. Τα μαγματικά σουλφιδικά ορυκτά και τα λατεριτικά. Η περιεκτικότητά τους σε νικέλιο είναι περίπου 1-3 % (WHO, 2002).

Με την αποσάθρωση και την διάβρωση της γήινης επιφάνειας απελευθερώνεται και μεταφέρεται το νικέλιο στο θαλάσσιο περιβάλλον, κυρίως μέσω της επιφανειακής απορροής, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η εξόρυξη μεταλλευμάτων, οι βιομηχανικές δραστηριότητες και η χρήση και απόθεση των μετάλλων έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη εισροή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον (WHO, 2002). Βιομηχανίες των οποίων τα ανεπεξέργαστα λύματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000 µg/L είναι βιομηχανίες κατασκευής ανόργανων χημικών, κατασκευής σιδήρου και χάλυβα, κατασκευής μπαταριών, βαφής πορσελάνης, κατασκευής μη σιδηρούχων μετάλλων και οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας. Από τις παραπάνω βιομηχανίες αρκετές παρουσιάζουν και στα επεξεργασμένα τους απόβλητα συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000 µg/L Ni. Τα αστικά απόβλητα περιέχουν επίσης ποσότητες νικελίου, ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται όταν επεξεργαστούν βιολογικά. Οι εκροές υδάτων από ορυχεία και χυτήρια περιέχουν κυρίως μη διαλυτές ενώσεις, οι οποίες και κατακρημνίζονται γρήγορα. Οι εκροές από κατάλοιπα της εκμετάλλευσης σουλφιδικών ορυκτών μπορεί να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις διαλυτού θειικού νικελίου (ATSDR, 2003). Η καύση των φυσικών καυσίμων, η εξόρυξη νικελίου και η αποτέφρωση αστικών απορριμμάτων απελευθερώνουν νικέλιο στην ατμόσφαιρα, που με διάφορους τρόπους καταλήγει τελικά στην θάλασσα.

- Επιπτώσεις στην υγεία.

Το νικέλιο είναι σημαντικό στοιχείο της διατροφής για αρκετούς μικροοργανισμούς, μια πλειάδα φυτών και για μερικά σπονδυλωτά ζώα. Ο ρόλος που παίζει στις φυσικές διεργασίες των οργανισμών δεν έχει καθοριστεί ακόμα πλήρως. Το πιθανότερο είναι ότι αποτελεί ένα συνένζυμο στα μεταλλοένζυμα ή στις μεταλλοπρωτεΐνες.

Αν και παίζει αυτόν τον ρόλο, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των φυσικών, το νικέλιο και κυρίως οι διαλυτές του ενώσεις είναι επιβλαβείς για τους οργανισμούς.

Η τοξικότητα του νικελίου εξαρτάται από διάφορους αβιοτικούς παράγοντες αλλά και από το είδος του οργανισμού που εκτίθεται. Αβιοτικοί παράγοντες είναι το pH, η σκληρότητα, η θερμοκρασία, η αλατότητα και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων σωματιδίων.

Η σημαντικότερη δίοδος στον οργανισμό αποτελεί το αναπνευστικό σύστημα, ενώ το γαστρεντερικό είναι δευτερεύουσας σημασίας. Η μέσω του στόματος έκθεση του ανθρώπου σε μεγάλα επίπεδα διαλυτών ενώσεων νικελίου μέσω του περιβάλλοντος είναι πολύ ασυνήθιστη. Η πρόσληψη μεγαλύτερων του φυσιολογικού ποσοτήτων νικελίου μέσω της τροφής ή του νερού έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να προκαλέσει ασθένειες που αφορούν τους πνεύμονες και να επηρεάσει το στομάχι, το αίμα, το συκώτι, τα νεφρά και το ανοσοποιητικό σύστημα, αλλά και την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη. (ATSDR, 2003)

Για τα υδάτινα οικοσυστήματα έχει παρατηρηθεί ότι το νικέλιο δεν βιοσυσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα, αντίθετα μειώνεται η συγκέντρωσή του όσο αυξάνει η βαθμίδα της τροφικής αλυσίδας.

- Νομοθετικά όρια

Κριτήρια ποιότητας νερού					
Μέταλλο	Θαλάσσιο (μg/L)		Πόσιμο		
	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	Βραχυχρόνια	Μακροχρόνια	
Ni	75	8,3	1400f	160f	WHO
	74	8,2	470f	52f	EPA

**Πίνακας 2.2.7 Κριτήρια ποιότητας νερού του Ni**

f: Κριτήριο εξαρτώμενο από την σκληρότητα (χρησιμοποιούμενη τιμή 100mg/L)

- Συγκεντρώσεις νικελίου σε διάφορες περιοχές

α. Συγκεντρώσεις στην υδάτινη στήλη

Περιοχή	Διαλυμένο Ni (μg/L)	Σωματιδιακό Ni(μg/L)	Πηγή
Σαρωνικός Κόλπος 1986-93	3,07	0,70	Scoullou et al. (1994)
Κόλπος Ελευσίνας 1986-93	4,75	1,04	Scoullou et al. (1994)
Μαλιακός Κόλπος 1982-86	2,85	1,62	Scoullou et al. 1986
Σαρωνικός Κόλπος 1999	0,45	0,08	Tsorova 2000 Gouriotti 2000
Εξωτερικός Θερμαϊκός κόλπος 1997	0,34	0,06	Zeri et al. 2000
Βόρειο Αιγαίο πέλαγο 2000	0,41	-	Voutsinou et al. 2000
Νησιά Βορείων Σποράδων	3.06	0.26	Ladakis et al. 2002

**Πίνακας 2.2.8 Συγκεντρώσεις του Ni στο υδάτινο σώμα στον ελλαδικό χώρο**

β. Συγκεντρώσεις στο ίζημα

Περιοχή	Ni	Πηγή
Μήλος	61	Karageorgis et al. 1998 <5μm
Νότιος Ευβοϊκός κόλπος	308	Karageorgis 1992 <2μm
Πελαγειακός κόλπος	211	Karageorgis 1992 <2μm
Κόλπος Ελευσίνας	118	Sioulas et al. 1990 <2μm
Κόλπος Γέρας	318	Sioulas & Anagnostou 1989 <2μm
Θερμαϊκός κόλπος	102	Anagnostou et al. 1996 <2μm
Παγασητικός κόλπος	174	Anagnostou et al. 1997 <2μm
Βόρειος Ευβοϊκός κόλπος	1367	Anagnostou et al. 1996 <2μm
Αιγαίο πέλαγος	28	Smith & Cronan 1975, bulk
Κόλπος της Σάρου	60 ppm	Sari & Cagatay 2001
Μαύρη θάλασσα, νότια υφαλοκρηπίδα	80ppm	Yucesoy, 1991

**Πίνακας 2.2.9 Συγκεντρώσεις του Ni στο ίζημα στον ελλαδικό χώρο**



## 2.3 Μοντέλα

Τα μοντέλα είναι εργαλεία, τα οποία κερδίζουν συνεχώς έδαφος την σημερινή εποχή. Η ανάγκη να αναπτύσσονται μοντέλα για τους ρύπους του περιβάλλοντος εστιάζεται από τον Schnoor (1996) σε τρεις λόγους.

- Την καλύτερη κατανόηση της τύχης και της μεταφοράς τους στο περιβάλλον, ποσοτικοποιώντας τις μορφές τους, τις αντιδράσεις και την μεταφορά τους.
- Τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων έκθεσης των έμβιων οργανισμών σε χημικές ενώσεις τόσο στο παρελθόν και το παρόν, όσο και στο μέλλον.
- Τον προσδιορισμό των μελλοντικών συνθηκών που θα επικρατήσουν για διάφορα σενάρια επιβάρυνσης ή εναλλακτικών ενεργειών διαχείρισης.

### 2.3.1 WASP 6.0

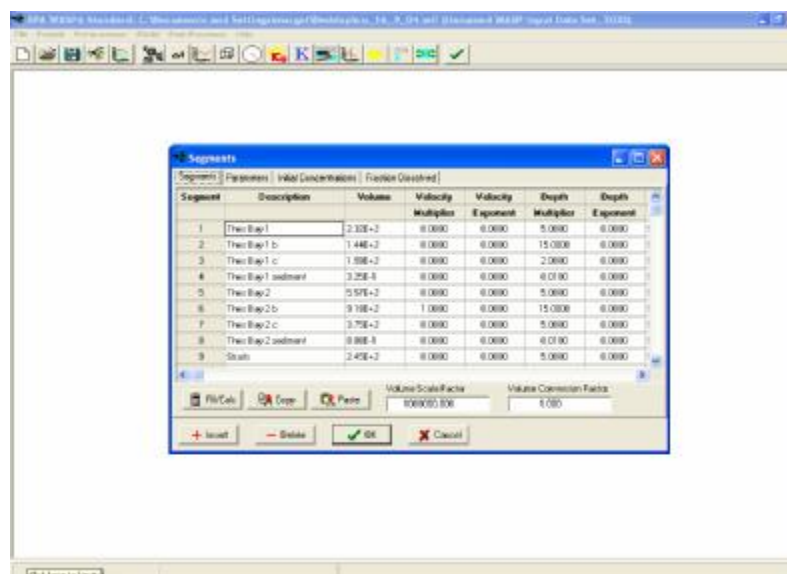
Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της κίνησης των υδάτων, του σωματιδιακού υλικού και των βαρέων μετάλλων στον Θερμαϊκό κόλπο είναι το WASP6.0. Το όνομα του προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων Water Quality Analysis Simulation Program και σημαίνει «Πρόγραμμα προσομοίωσης για την ανάλυση της ποιότητας του νερού». Αναπτύχθηκε για λογαριασμό του Υπουργείου Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών το '83 και η παρούσα έκδοση αποτελεί εξέλιξη του μοντέλου (WASP 6.0, User's manual).



Εικόνα 2.3.1 Εισαγωγική εικόνα του μοντέλου WASP6.0

Μέχρι σήμερα έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την προσομοίωση πολλών υδάτινων συστημάτων, όπως είναι ο κόλπος Tampa, οι Great Lakes, ο ποταμός Deer και εκβολές όπως είναι των ποταμών Potomac, James, Delaware, Deer και αφορούσε την ρύπανση λόγω ευτροφισμού, οργανικών ρυπαντών και βαρέων μετάλλων (WASP 6.0, User's manual).

Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί είναι το φιλικό προς τον χρήστη περιβάλλον, η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί μοντελοποίηση με μειωμένο αριθμό στοιχείων (πράγμα πολύ σημαντικό για περιοχές όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένο πρόγραμμα δειγματοληψιών χωροχρονικά) και μπορεί να δώσει μια πρώτη εκτίμηση της συμπεριφοράς του συστήματος.



Εικόνα 2.3.2 Χαρακτηριστική εικόνα του περιβάλλοντος του WASP6.0

Το σύστημα του WASP6 αποτελείται από δύο προγράμματα τα οποία μπορούν να σταθούν και μόνα τους, τα DYNHYD και WASP, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν παράλληλα ή ξεχωριστά. Το υδροδυναμικό μοντέλο, DYNHYD, προσομοιώνει την κίνηση του νερού, ενώ το πρόγραμμα για τη μελέτη της ποιότητας νερού, WASP, προσομοιώνει τη κίνηση και τις διεργασίες στις οποίες λαμβάνουν μέρος οι ρυπαντές στο νερό. Το WASP με την σειρά του είναι εφοδιασμένο με δύο κινητικά υπομοντέλα για την προσομοίωση δύο εκ των κυριότερων κατηγοριών προβλημάτων της μελέτης της ποιότητας νερού: την συμβατική ρύπανση (που περιλαμβάνει διαλυμένο οξυγόνο, βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, θρεπτικά και ευτροφισμό) και την τοξική ρύπανση (που περιλαμβάνει οργανικά χημικά, βαρέα μέταλλα και ίζημα). Η σύνδεση του κάθε υπομοντέλου με το πρόγραμμα WASP δίνει τα μοντέλα EUTRO και TOXI, αντίστοιχα (WASP 6.0, User's manual).

Η βασική αρχή και των δύο προγραμμάτων – υδροδυναμικού και ποιότητας νερού - είναι η διατήρηση της μάζας. Ο όγκος του νερού και οι συνιστώσες μάζες για την μελέτη της ποιότητας του νερού, τα οποία μελετούνται, εντοπίζονται και υπολογίζονται στο χρόνο και το χώρο χρησιμοποιώντας μια σειρά από εξισώσεις ισοζυγίου μάζας.

Η εξίσωση του ισοζυγίου της μάζας γύρω από έναν απειροελάχιστο όγκο ρευστού είναι:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(U_x C) - \frac{\partial}{\partial y}(U_y C) - \frac{\partial}{\partial z}(U_z C) + \frac{\partial}{\partial x}\left(E_x \frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(E_y \frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(E_z \frac{\partial C}{\partial z}\right) + S_L + S_B + S_K$$

(Εξίσωση 2.2)

Όπου

C	=	η συγκέντρωση της συνιστώσας ποιότητας του νερού (mg/L ή gr/m <sup>3</sup> )
t	=	ο χρόνος (days)
U <sub>x</sub> , U <sub>y</sub> , U <sub>z</sub>	=	η επιμήκης, πλευρική και κάθετη ταχύτητα συµµεταφοράς (m/day)
E <sub>x</sub> , E <sub>y</sub> , E <sub>z</sub>	=	ο επιμήκης, πλευρικός και κάθετος συντελεστής διάχυσης (m <sup>2</sup> /day)
S <sub>L</sub>	=	ο ρυθµός σημειακής και µη σημειακής φόρτισης (gr/m <sup>3</sup> day)
S <sub>B</sub>	=	ο ρυθµός οριακής φόρτισης (συµπεριλαµβανοµένου του προς την κατεύθυνση του ρεύµατος ρυθµού φόρτισης, του αντίθετα της κατεύθυνσης του ρεύµατος, του βενθικού και του ατµοσφαιρικού), (gr/m <sup>3</sup> day)
S <sub>K</sub>	=	ο συνολικός ρυθµός κινητικής µετατροπής (ο θετικός είναι η πηγή και ο αρνητικός είναι η κατανάλωση) (gr/m <sup>3</sup> day)

Επεκτείνοντας τους απειροελάχιστα μικρούς όγκους ελέγχου σε μεγαλύτερα, συνδεδεµένα διαµερίσµατα και καθορίζοντας το κατάλληλο είδος µεταφοράς, φορτίου και παραµέτρων µετατροπής, το WASP εφαρµόζει µια µορφή πεπερασµένων διαφορών της εξίσωσης (WASP 6.0, User's manual).

### 2.3.2 Μοντέλα χηµικής ισορροπίας

Τα µοντέλα χηµικής ισορροπίας αναπτύχθηκαν µε σκοπό τον υπολογισµό της χηµικής σύνθεσης των φυσικών νερών και των αποβλήτων σε κατάσταση ισορροπίας. Οι υποθέσεις που γίνονται είναι ότι οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι επαρκώς γρήγορες. Όταν αυτό ισχύει οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται και µπορούν να χρησιµοποιηθούν οι αρχές της χηµικής ισορροπίας.

Τα μοντέλα αυτά επιτρέπουν τον καθορισμό του είδους των χημικών ουσιών, πράγμα που είναι σημαντικό για τον προσδιορισμό τόσο της τύχης και της μεταφοράς, όσο και της τοξικότητας μιας χημικής ένωσης. (Schnoor, 1996)

Ο χρήστης εισάγει τα είδη τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα, επιλέγει τα συστατικά (ανεξάρτητες μεταβλητές, από τις οποίες μπορούν να προκύψουν στοιχειομετρικά τα διάφορα είδη) και τέλος καταγράφει τις αντιδράσεις σχηματισμού των ειδών του διαλύματος. Οι εξισώσεις των αντιδράσεων σχηματισμού μετατρέπονται σε λογάριθμους και οι συντελεστές τους εισάγονται στον πίνακα του μοντέλου. Τέλος εισάγονται και οι συγκεντρώσεις των συστατικών από τον χρήστη. Εκτός από τις εξισώσεις των αντιδράσεων δημιουργούνται και οι εξισώσεις ισοστάθμισης της μάζας.

Οι εξισώσεις των αντιδράσεων σχηματισμού μπορούν να γραφούν ως ένα σετ γραμμικών εξισώσεων

$$\{C^*\} = [A] \cdot \{X^*\} + \{K^*\} \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

όπου  $\{C^*\}$ : διάνυσμα-στήλη  $\log$  συγκέντρωσης ειδών,  $[A]$ : πίνακας στοιχειομετρικών συντελεστών,  $\{X^*\}$ : διάνυσμα-στήλη  $\log$  συγκέντρωση συστατικών και  $\{K^*\}$ : διάνυσμα-στήλη  $\log$  σταθερά ισορροπίας.

Οι εξισώσεις ισοστάθμισης της μάζας μπορούν να γραφούν και αυτές ως ένα σετ γραμμικών εξισώσεων. Οι εξισώσεις υπολογίζονται σε σχέση με έναν όρο διαφορικού σφάλματος, ο οποίος υπολογίζεται από την αριθμητική (επαναληπτική) τεχνική επίλυσης Newton- Raphson.

$$[A]^T \cdot \{C\} - \{C_{\text{tot}}\} = \{Y\} \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

όπου  $[A]^T$ : ανάστροφος πίνακας στοιχειομετρικών συντελεστών,  $\{C\}$ : διάνυσμα-στήλη συγκέντρωσης των ειδών,  $\{C_{\text{tot}}\}$ : διάνυσμα-στήλη ολικής συγκέντρωσης των συστατικών,  $\{Y\}$ : διάνυσμα-στήλη σφάλματος στην ισοστάθμιση μάζας.

Οι εξισώσεις ακολούθως γράφονται με την παρακάτω μορφή.

$$[Z] \cdot \{\Delta X\} = \{Y\} \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

όπου  $[Z] = \frac{\partial Y}{\partial X}$  ο Jacobian πίνακας,  $\{\Delta X\} = X_{\text{αρχικό}} - X_{\text{βελτιωμένο}}$  και  $\{Y\}$ : το σφάλμα

Λύνοντας την εξίσωση ως προς  $\Delta X$  προκύπτει:

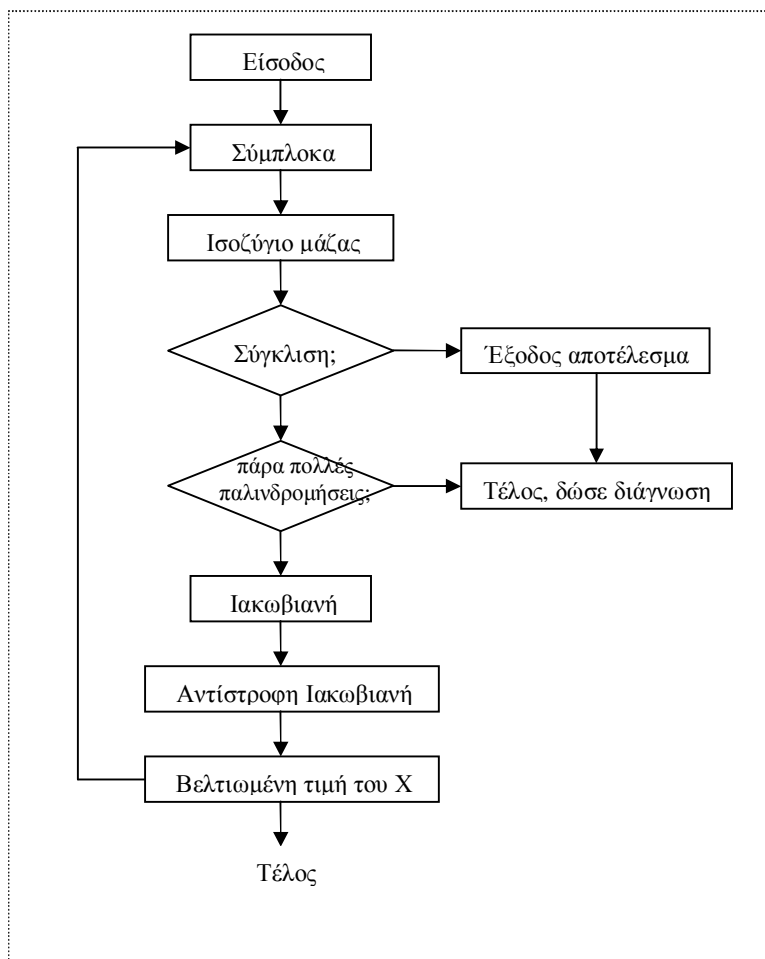
$$\Delta X = [Z]^{-1} \cdot \{Y\} \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

Και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Newton- Raphson προκύπτει:

$$\{X\}_{\text{βελτιωμένο}} = \{X\}_{\text{αρχικό}} - [Z]^{-1} \cdot \{Y\} \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

Η επαναληπτική μέθοδος τερματίζεται όταν ικανοποιηθεί το κριτήριο σύγκλισης που για την προκειμένη περίπτωση συνήθως είναι το ακόλουθο:

$$\frac{|Y_j|}{\max[Y_j]} < e, \text{ για όλα τα συστατικά (Schnoor, 1996) (Σχήμα 2.3.1).}$$



**Σχήμα 2.3.1 Διάγραμμα ροής ενός τυπικού μοντέλου χημικής ισορροπίας, το οποίο χρησιμοποιεί την τεχνική επαναληπτικής επίλυσης Newton- Raphson (Schnoor, 1996)**

#### - MINEQL<sup>+</sup> 4.0

Το MINEQL<sup>+</sup> 4.0. είναι ένα τέτοιο μοντέλο χημικής ισορροπίας, το οποίο αναπτύχθηκε από τους Schecher και McAnoy (1998) ξεκινώντας από το μοντέλο MINEQL των Westall et al. (1976). Το μοντέλο έχει την δυνατότητα υπολογισμού της υδάτινης σύστασης, των καταστάσεων κορεσμού της στερεάς φάσης, της καθίζησης και επαναιώρησης και της προσρόφησης. Μια εκτενής θερμοδυναμική βάση δεδομένων περιέχεται στο μοντέλο αυτό και πιο συγκεκριμένα όλα τα δεδομένα της βάσης δεδομένων του μοντέλου

MINEQA1, του MINEQL και ορισμένων άλλων. (User's manual of Mineql<sup>+</sup> 4.0).

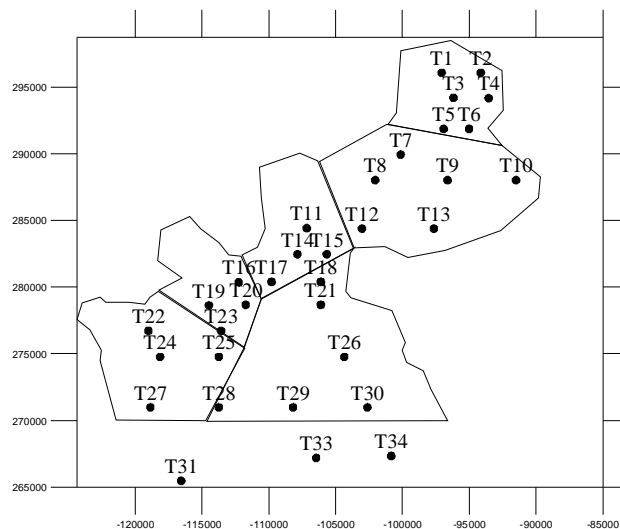


### Κεφάλαιο 3. Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθείται προκειμένου να γίνει η παρούσα προσομοίωση είναι η ακόλουθη:

- Στατιστική ανάλυση των δεδομένων
- Διαμερισματοποίηση
- Ανάλυση διαδικασιών
- Βαθμονόμηση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας
- Βαθμονόμηση της κίνησης των σωματιδίων
- Βαθμονόμηση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων

Τα δεδομένα της αλατότητας και των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία προέρχονται από το ΕΛΚΕΘΕ, σε συνεργασία με τα προγράμματα MetroMed (1997-1998) και Interpol (2000-2001), ενώ οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε σωματιδιακή και διαλυτή μορφή προέρχονται από τα προαναφερθέντα προγράμματα και από τη συνεργασία του ΕΛΚΕΘΕ με την Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Θεσσαλονίκης (ΕΥΑΘ).



Σχήμα 3.1 Δίκτυο μετρήσεων του ΕΛΚΕΘΕ

Η συγκέντρωση των σωματιδίων εκτιμήθηκε με χρήση ενός Sea Tech τρανσμισομέτρου συνδεδεμένου με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το όργανο βυθίστηκε σε διάφορες θέσεις του Θερμαϊκού και η καταγραφή της ένδειξής του έγινε ανά μέτρο. Το τρανσμισόμετρο μετράει την μετάδοση του φωτός επί τοις εκατό, και οι ενδείξεις του είναι γραμμικά ανάλογες με

τη συγκέντρωση του σωματιδιακού υλικού (Karageorgis et al, 2003). Επειδή σύμφωνα με τους Baker και Lavelle (1984), η μετάδοση του φωτός εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τον δείκτη διάθλασης και το σχήμα, είναι απαραίτητο να γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου σε κάθε περίπτωση. Με βάση αυτό λήφθηκαν δείγματα νερού από τρία χαρακτηριστικά βάθη της περιοχής μελέτης, τα οποία διηθήθηκαν σε προζυγισμένα φίλτρα και στη συνέχεια έγινε ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο εργαστήριο. Κατόπιν, τα αποτελέσματα αυτά συσχετίστηκαν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το τρανσμισόμετρο και αφού βρέθηκε ότι οι τιμές παρουσιάζουν καλή συσχέτιση, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το όργανο γίνανε δεκτές (Karageorgis et al, 2003).

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων προσδιορίστηκαν σε δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, με πρώτη το 1997-1998 και δεύτερη το 2000-2001. Ο διαχωρισμός της διαλυτής από τη σωματιδιακή φάση των μετάλλων έγινε αμέσως μετά τη δειγματοληψία πάνω στο σκάφος, ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των δειγμάτων. Ο διαχωρισμός έγινε με διήθηση των δειγμάτων μέσα από φίλτρα 0.45μm. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της διαλυτής και της προσροφημένης φάσης των μετάλλων, έγινε με ειδικές χημικές μεθόδους, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά σε τελική έκθεση του ΕΛΚΕΘΕ (1996).

Στη συνέχεια αφού συγκεντρώθηκαν τα δεδομένα ακολούθησε η επεξεργασία αυτών, έτσι ώστε να βγουν κάποια πρώτα συμπεράσματα για την κατάσταση που επικρατεί στην περιοχή μελέτης. Έτσι, υπολογίζονται οι μέσες τιμές καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις των δεδομένων, για τα διαμερίσματα, στα οποία έχει χωριστεί η περιοχή μελέτης.

Προτού αρχίσει η βαθμονόμηση του μοντέλου, κρίνεται αναγκαίο να εξαχθούν κάποια πρώτα συμπεράσματα όσον αφορά τις διεργασίες, στις οποίες συμμετέχουν τα προς εξέταση βαρέα μέταλλα - κατακρήμνιση και προσρόφηση. Έτσι, χρησιμοποιείται το μοντέλο χημικής ισορροπίας MINEQL4.0 προκειμένου να ελεγχθεί αν οι διεργασίες αυτές συμμετέχουν με την ίδια βαρύτητα στη συγκεκριμένη περίπτωση. Για να βρεθεί εάν κάποια μη διαλυτή χημική ένωση κατακρημνίζεται ή όχι χρησιμοποιείται ο δείκτης κορεσμού στερεών ( SI ).

$$SI = \log \frac{Q}{K_s} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

όπου Q το γινόμενο ενεργοτήτων των ιόντων  
K<sub>s</sub> το γινόμενο διαλυτότητας



Όταν  $SI = 0$  , τότε το νερό βρίσκεται σε ισορροπία με το στερεό  
 $SI < 0$  , τότε το νερό είναι ακόρεστο  
 $SI > 0$  , τότε το νερό θα είναι υπέρκορο και θα λαμβάνει χώρα  
κατακρήμνιση

Η εφαρμογή του μοντέλου επέδειξε ότι η κατακρήμνιση δε λαμβάνει χώρα σε μεγάλη έκταση και ότι η προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία. (Πανεπιστημιακές σημειώσεις «Περιβαλλοντική Γεωχημεία», Νικολαΐδης, 2003).

Κατόπιν γίνεται ο υπολογισμός του συντελεστή κατανομής  $K_d$  (L/kg) μέσω της εξίσωσης 2.1. Μία πρώτη εκτίμηση του συντελεστή  $K_d$  γίνεται με χρήση των μέσων διαλυτών και προσροφημένων συγκεντρώσεων των μετάλλων και στη συνέχεια με χρήση στατιστικών εργαλείων (πρόγραμμα MINITAB), εκτιμάται το εύρος μέσα στο οποίο θα μπορούν να κυμανθούν οι τιμές του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης κατά τη βαθμονόμηση.

Ένα σημαντικό βήμα της διαδικασίας της μοντελοποίησης είναι η διαμερισματοποίηση της περιοχής μελέτης. Η επιλογή των διαμερισμάτων πρέπει να γίνεται έτσι ώστε αυτά να παρουσιάζουν ομοιογένεια όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της ποιότητας του νερού, αλλά και με τέτοιο τρόπο ώστε τα τελικά αποτελέσματα να μπορούν να δώσουν τη σωστή εικόνα της κατάστασης. Η περιοχή χωρίζεται σε εικοσιτέσσερα διαμερίσματα. Τα διαμερίσματα αυτά αποτελούν έξι ενότητες των τεσσάρων – ένα υδάτινο επιφανειακό, δύο υποεπιφανειακά και ένα ιζήματος. Ο υπολογισμός των όγκων και των διεπιφανειών μεταξύ των διαμερισμάτων έγινε με τη χρήση του λογισμικού πακέτου SURFER<sup>TM</sup> της Golden Software.

Το τελευταίο βήμα περιλαμβάνει τη βαθμονόμηση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας, της κίνησης των σωματιδίων και της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων στον Θερμαϊκό κόλπο. Κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης εξετάζεται μία σειρά από στατιστικές παραμέτρους προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η περιοχή μελέτης προσομοιώνεται με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Έτσι γίνεται ο έλεγχος της ελαχιστοποίησης της Ρίζας του Μέσου Τετραγωνικού Σφάλματος (RMSE), η οποία δίνεται από την σχέση:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ob} - x_{pred})^2}{n}} \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

όπου  $x_{ob}$  είναι η τιμή που μετρήθηκε στο πεδίο και  $x_{pred}$  η τιμή που προβλέπει το μοντέλο. Όσο πιο μικρή είναι η τιμή του δείκτη RMSE, τόσο καλύτερη είναι η προσομοίωση. Το δεύτερο κριτήριο που χρησιμοποιείται είναι η γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων τιμών με τις προβλεπόμενες. Κατασκευάζεται η βέλτιστη ευθεία  $y=x$  και ελέγχεται το ποσοστό των τιμών που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης (confidence band) της ευθείας αυτής. Το επίπεδο εμπιστοσύνης που χρησιμοποιείται σε όλα τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης είναι 95 %.

## Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Δεδομένα

Για την πραγματοποίηση της παρούσας προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που μετρήθηκαν από το ΕΛΚΕΘΕ. Στην περίπτωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας και της κίνησης των σωματιδίων υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις, της αλατότητας και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων αντίστοιχα (πίνακες 4.1.1, 4.1.2 και 4.1.3). Στους πίνακες αυτούς παραλείπονται τα διαμερίσματα που αντιστοιχούν στο ίζημα.

Στην περίπτωση της σωματιδιακής κίνησης χρησιμοποιήθηκαν και οι σωματιδιακές εισροές από τα ποτάμια (Αξιός, Αλιάκμονας και Λουδίας), οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.5 μαζί με τις παροχές των ποταμών (πίνακας 4.1.4).

Για την προσομοίωση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που μετρήθηκαν από το ΕΛΚΕΘΕ. Σε αυτή την περίπτωση υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές της διαλυμένης, της προσροφημένης και της ολικής φάσης των μετάλλων. Εδώ δεν υπολογίστηκαν τυπικές αποκλίσεις λόγω του ότι ο αριθμός των μετρήσεων είναι περιορισμένος. Επίσης, δεν υπήρχαν διαθέσιμες τιμές για όλα τα διαμερίσματα και για όλη την περίοδο προσομοίωσης. Στους πίνακες 4.1.5 - 4.1.13 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές. Όπως στην περίπτωση των σωματιδίων, έτσι και εδώ χρειάστηκε να εισαχθούν οι εισροές των βαρέων μετάλλων, με τη μορφή οριακών συγκεντρώσεων, από τα ποτάμια (Αξιός και Αλιάκμονας), οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.14.

	Διαμερίσματα										
	1	2	3	5	6	7	9	10	11		
<b>Μάιος</b>	35.08 ±0.22	36.68 ±0.85	37.56 ±0.07	36.34 ±0.69	37.34 ±0.42	37.63 ±0.12	34.78 ±1.24	37.01 ±0.68	37.58 ±0.15		
<b>Ιούνιος</b>	35.54 ±0.15	36.56 ±0.48		35.91 ±0.38	36.75 ±0.37	37.13	36.23 ±0.58	37.19 ±0.08	37.35 ±0.10		
<b>Ιούλιος</b>	36.18 ±0.29	37.53 ±0.36	38.01 ±0.06	36.08 ±0.12	37.48 ±0.54	38.10 ±0.05	36.20 ±0.22	37.41 ±0.38	37.95 ±0.19		
<b>Αύγουστος</b>	35.98 ±0.11	36.05 ±0.05	36.32 ±0.09	35.93 ±0.09	35.97 ±0.12	36.84 ±0.49	35.60 ±0.21	35.94 ±0.22	36.92 ±0.53		
<b>Σεπτέμβριος</b>	35.55 ±0.20	36.49 ±1.03		35.66 ±0.19	36.41 ±1.09	38.26	35.76 ±0.07	35.98 ±0.26	36.84 ±0.65		
<b>Οκτώβριος</b>	35.83 ±0.08	36.18 ±0.65		36.02 ±0.10	36.02 ±0.10	38.06 ±0.05	36.10 ±0.08	36.93 ±0.78	38.03 ±0.06		
<b>Νοέμβριος</b>	35.97 ±0.26	36.30 ±0.28		35.99 ±0.33	36.31 ±0.35	37.93 ±0.52	36.12 ±0.27	36.88 ±0.60	38.21 ±0.12		
<b>Δεκέμβριος</b>	35.92 ±1.07	36.26 ±0.02	36.25 ±0.01	35.81 ±0.53	36.31 ±0.07	36.27 ±0.01	35.36 ±0.59	36.36 ±0.18	36.26 ±0.02		
<b>Φεβρουάριος</b>	37.14 ±0.04	37.17 ±0.03	37.19 ±0.02	36.68 ±0.46	37.02 ±0.12	37.31 ±0.20	37.08 ±0.15	37.23 ±0.14	37.56 ±0.12		
<b>Μάρτιος</b>	36.48 ±0.30	37.02 ±0.20		36.47 ±0.23	37.11 ±0.28	37.65 ±0.06	37.09 ±0.17	37.36 ±0.13	37.69 ±0.04		
<b>Απρίλιος</b>	37.07 ±0.11			37.01 ±0.22	37.19 ±0.06	37.20 ±0.00	36.77 ±0.62	37.29 ±0.06	37.27 ±0.06		
<b>Μάιος</b>	35.57 ±0.25	36.58 ±0.52		35.65 ±0.24	36.47 ±0.48	37.13 ±0.15	35.35 ±0.59	36.46 ±0.36	37.05 ±0.13		
<b>Σεπτέμβριος</b>	35.53 ±0.09	35.67 ±0.10		35.27 ±0.29	35.65 ±0.16	36.20 ±0.68	34.64 ±0.48	35.77 ±0.21	36.18 ±0.39		
	Διαμερίσματα										
	13	14	15	17	18	19	21	22	23		
<b>Μάιος</b>	33.63 ±1.77	37.58 ±0.48	37.84 ±0.12	35.79 ±1.53	37.75 ±0.17	37.84 ±0.07	37.21 ±0.53	37.77 ±0.10	37.83 ±0.08		
<b>Ιούνιος</b>							37.12 ±0.28	37.20 ±0.11	37.60 ±0.08		
<b>Ιούλιος</b>	35.10 ±0.22	37.34 ±0.71	38.01 ±0.10	35.46 ±0.13	37.14 ±0.83	38.04 ±0.11	35.90 ±0.25	37.12 ±0.81	38.07 ±0.21		
<b>Αύγουστος</b>	35.37 ±0.14	36.01 ±0.31	37.28 ±0.48	35.24 ±0.08	36.00 ±0.42	37.42 ±0.24	35.65 ±0.21	35.99 ±0.37	37.54 ±0.30		
<b>Σεπτέμβριος</b>	35.71 ±0.10	35.79 ±0.10	36.51 ±0.40	35.52 ±0.15	35.71 ±0.04	36.80 ±0.47	35.73 ±0.14	35.98 ±0.19	36.88 ±0.48		
<b>Νοέμβριος</b>	35.14 ±1.12	36.98 ±0.56	38.12 ±0.29				36.40 ±0.47	37.17 ±0.60	38.05 ±0.07		
<b>Δεκέμβριος</b>							35.25 ±0.35	36.53 ±0.13	36.57 ±0.00		
<b>Μάρτιος</b>	35.08 ±1.21	36.93 ±0.48	37.56 ±0.18	33.62 ±2.13	37.12 ±0.42	37.31 ±0.14	36.93 ±0.46	37.18 ±0.28	37.76 ±0.41		
<b>Απρίλιος</b>	36.76 ±1.77	37.25 ±0.48	±0.12	±1.53	±0.17	±0.07	37.17 ±0.03	37.37 ±0.16	37.76 ±0.05		
<b>Μάιος</b>	36.16 ±0.97	37.34 ±0.20	37.48 ±0.20	36.03 ±0.86	37.48 ±0.29	37.76 ±0.07	37.15 ±0.18	37.25 ±0.08	37.53 ±0.17		
<b>Σεπτέμβριος</b>	35.05 ±0.81	36.22 ±0.39	37.11 ±0.17				35.72 ±0.61	36.47 ±0.34	37.10 ±0.19		

Πίνακες 4.1.1 Δεδομένα αλατότητας που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας σε ppt

	Διαμερίσματα									
	1		2		3		13		14	
Μάιος	3.38	±0.42	1.66	±0.62	1.005	±0.0071	4.59	±0.38	1.35	±0.89
Ιούλιος	2.09	±0.057	0.82	±0.40	0.94	±0.10	0.85	±0.013	0.27	±0.065
Σεπτέμβριος 1997							0.74	±0.089	0.45	±0.058
Οκτώβριος							0.38	±0.021	-	0.63
Φεβρουάριος	1.28	±0.034	1.15	±0.047	1.05	±0.014	1.065	±0.03	0.96	±0.094
Σεπτέμβριος 1998	0.33	±0.05	0.33	±0.028			1.06	±0.09	0.38	±0.026

Πίνακας 4.1.2 Δεδομένα σωματιδιακού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της σωματιδιακής κίνησης (διαμερίσματα 1-3 και 13-15)

	Διαμερίσματα									
	17		18		19		21		22	
Μάιος	2.48	±1.47	0.76	±0.46	0.59	±0.24				
Ιούλιος	0.31	±0.040	0.38	±0.16	0.59	±0.55				
Σεπτέμβριος 1997	0.86	±0.17	0.50	±0.20	0.62	±0.39	0.37	±0.21	0.33	±0.17
Οκτώβριος	0.67	±0.21	0.68	±0.21	0.67	±0.36	0.45	±0.13	0.40	±0.13
Φεβρουάριος	1.62	±0.14	0.91	±0.16	1.20	±0.43				
Σεπτέμβριος 1998	0.52	±0.057	0.26	±0.08	0.33	0.22				

Πίνακας 4.1.3 Δεδομένα σωματιδιακού υλικού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της σωματιδιακής κίνησης (διαμερίσματα 17-19 και 21-23)

	Αξιός	Αλιάκμονας	Λουδίας
	Q (m <sup>3</sup> /s)		
<b>1997</b>			
<b>Σεπτέμβριος</b>	38	34	23
<b>Οκτώβριος</b>	108	25	17
<b>Δεκέμβριος</b>	223	33	37
<b>Ιανουάριος</b>	174	79	35
<b>1998</b>			
<b>Φεβρουάριος</b>	150	97	14
<b>Μάρτιος</b>	155	32	12
<b>Απρίλιος</b>	97	11	40
<b>Μάιος</b>	85	37	35
<b>Ιούνιος</b>	11	10	11
<b>Ιούλιος</b>	0,5	10	11
<b>Αύγουστος</b>	1,5	17	16

Πίνακας 4.1.4 Παροχές των ποταμών

	Αξιός	Αλιάκμονας	Λουδίας
	Συγκέντρωση σωματιδίων (mg/L)		
<b>1997</b>			
<b>Σεπτέμβριος</b>	9.80	6.00	7.08
<b>Οκτώβριος</b>	0.28	0.52	0.53
<b>Δεκέμβριος</b>	53.48	19.16	7.67
<b>1998</b>			
<b>Ιανουάριος</b>	38.18	8.02	
<b>Φεβρουάριος</b>	9.28		
<b>Μάρτιος</b>	38.40	12.12	35.67
<b>Απρίλιος</b>	45.42	15.94	22.20
<b>Μάιος</b>	14.14	1.99	2.00
<b>Ιούνιος</b>	98.70	28.62	8.73
<b>Ιούλιος</b>	21.91	18.54	
<b>Αύγουστος</b>	45.62	20.44	22.00

Πίνακας 4.1.5 Συγκέντρωση εισροής σωματιδίων από τους ποταμούς

	Διαμερίσματα											
	1	2	3	5	6	13	14	15	17	18	19	21
<b>Ιούλιος</b>	0.026	0.029		0.026	0.038	0.059	0.026	0.045	0.028		0.018	
<b>Σεπτέμβριος</b>						0.013	0.010	0.011	0.010	0.0073	0.010	
<b>Οκτώβριος</b>						0.011	0.013	0.016	0.014	0.014	0.013	
<b>Δεκέμβριος</b>	0.026			0.024								0.022
<b>Φεβρουάριος</b>	0.013	0.24	0.22	0.16	0.0083	0.037	0.012	0.029	0.031	0.013	0.022	0.052
<b>Μάρτιος</b>	0.02	0.036	0.045		0.01							

Πίνακας 4.1.6 Δεδομένα διαλυτού καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε µg/L

	Διαμερίσματα						
	1	3	13	14	15	17	19
<b>Ιούλιος</b>	0.0015	0.0024	0.0012	0.00071	0.0019	0.00044	0.0015
<b>Φεβρουάριος</b>	0.0018	0.0016			0.0042	0.0074	0.0017

Πίνακας 4.1.7 Δεδομένα προσροφημένου καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε µg/L

	Διαμερίσματα						
	1	3	13	14	15	17	19
<b>Ιούλιος</b>	0.028	0.0024	0.0012	0.00071	0.0019	0.00044	0.0015
<b>Φεβρουάριος</b>	0.0018	0.0016			0.0042	0.0074	0.0017

Πίνακας 4.1.8 Δεδομένα ολικού καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε µg/L

	Διαμερίσματα											
	1	2	3	5	6	7	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.45	0.26		0.74	0.46		0.16	0.22	0.28	0.27		0.28
<b>Σεπτέμβριος</b>							0.15	0.21	0.23	0.16	0.19	0.20
<b>Οκτώβριος</b>							0.23	0.19	0.24	0.16	0.18	0.21
<b>Δεκέμβριος</b>	0.40				0.36							
<b>Φεβρουάριος</b>	0.21	0.22		0.25	0.24		0.42	0.09	0.21	0.20	0.09	0.09
<b>Μάρτιος</b>	0.11	0.79	0.29			0.89	0.16	0.22	0.28	0.27		0.28

Πίνακας 4.1.9 Δεδομένα διαλυτού χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$

	Διαμερίσματα							
	1	3	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.067	0.188	0.060	0.035	0.064	0.048		0.092
<b>Σεπτέμβριος</b>			0.005	0.021	0.040	0.052	0.027	0.047
<b>Οκτώβριος</b>			0.024	0.027	0.028	0.029	0.028	0.020
<b>Φεβρουάριος</b>	0.073	0.069	0.060	0.035	0.064	0.133		0.096

Πίνακας 4.1.10 Δεδομένα προσροφημένου χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$

	Διαμερίσματα						
	1	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.52	0.22	0.26	0.34	0.31		0.37
<b>Σεπτέμβριος</b>		0.15	0.23	0.27	0.21	0.22	0.25
<b>Οκτώβριος</b>		0.25	0.21	0.27	0.19	0.20	0.23
<b>Φεβρουάριος</b>	0.28	0.48	0.13	0.27	0.33		0.19

Πίνακας 4.1.11 Δεδομένα ολικού χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$



	Διαμερίσματα									
	1	2	5	6	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.51	0.53	0.59	0.48	0.56	0.40	0.43	0.47		0.53
<b>Σεπτέμβριος</b>					0.54	0.45	0.47	0.65	0.39	0.54
<b>Οκτώβριος</b>					0.41	0.41	0.42	0.45	0.48	0.42
<b>Δεκέμβριος</b>	0.76									
<b>Φεβρουάριος</b>	0.41	0.43	0.43	0.34	0.45		0.36	0.61		0.33

Πίνακας 4.1.12 Δεδομένα διαλυτού νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$

	Διαμερίσματα						
	1	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.041	0.085	0.031		0.023		0.519
<b>Σεπτέμβριος</b>		0.032		0.135	0.039	0.051	0.223
<b>Οκτώβριος</b>		0.044	0.053	0.083	0.223	0.205	0.139
<b>Φεβρουάριος</b>		0.107		0.102			

Πίνακας 4.1.13 Δεδομένα προσροφημένου νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$

	Διαμερίσματα						
	1	13	14	15	17	18	19
<b>Ιούλιος</b>	0.55	0.65	0.43		0.49		1.04
<b>Σεπτέμβριος</b>		0.57		0.60	0.69	0.44	0.76
<b>Οκτώβριος</b>		0.45	0.46	0.51	0.67	0.68	0.56
<b>Φεβρουάριος</b>	0.52			0.67	0.50		0.43

Πίνακας 4.1.14 Δεδομένα ολικού νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση συμπεριφοράς του στον Θερμαϊκό σε  $\mu\text{g/L}$

	Κάδμιο (mg/L)		Χαλκός (mg/L)		Νικέλιο (mg/L)	
1997	Αξιός	Αλιάκμονας	Αξιός	Αλιάκμονας	Αξιός	Αλιάκμονας
Σεπτέμβριος	0.00043	0.00013	0.010	0.0088	0.0097	0.015
Οκτώβριος	0.0068	0.00044	0.0041	0.0029	0.0052	0.0062
Δεκέμβριος	0.0018	0.00032	0.018	0.0098	0.021	0.023
1998						
Ιανουάριος	0.0010		0.019		0.012	
Φεβρουάριος	0.00046		0.0047		0.0085	
Μάρτιος		0.00011		0.0066		0.014
Απρίλιος	0.00046		0.0081		0.011	
Ιούνιος	0.0012	0.00013	0.013	0.01	0.020	0.0092
Ιούλιος	0.00028	0.00019	0.0087	0.0038	0.011	0.0085
Αύγουστος	0.00032	0.00013	0.0038	0.0048	0.0069	0.010

Πίνακας 4.1.15 Οριακές συγκεντρώσεις των μετάλλων από τους ποταμούς

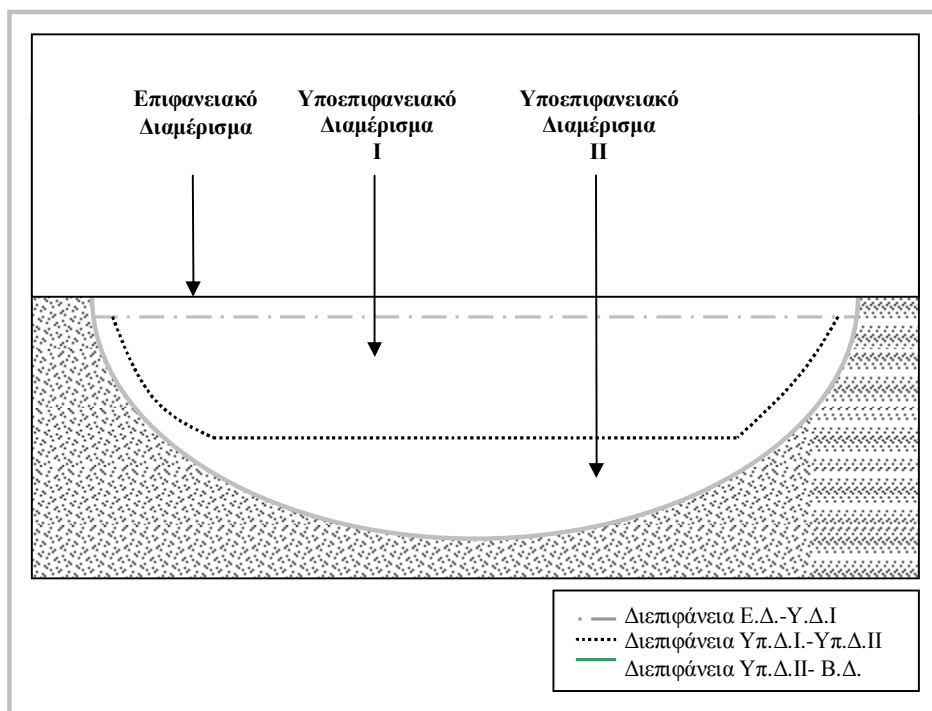
## 4.2 Διαμερισματοποίηση του Θερμαϊκού κόλπου

Η σωστή διαμερισματοποίηση της περιοχής μελέτης είναι ένα από τα βασικά στοιχεία, ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί ικανοποιητική προσομοίωση της κίνησης των υδάτων, των αιωρούμενων σωματιδίων και των βαρέων μετάλλων. Η ομοιογένεια στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των διαμερισμάτων είναι ο βασικός γνώμονας για την επιλογή τους.

### 4.2.1 Καθορισμός Διαμερισμάτων

- Κατακόρυφη διαμερισματοποίηση

Η κατακόρυφη διαμερισματοποίηση ουσιαστικά επιλέχθηκε έτσι ώστε να προσομοιώνεται το θερμοκλινές και επιπρόσθετα η παρουσία των νεφελοειδών στρωμάτων, τόσο του επιφανειακού όσο και του βενθικού. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα θερμοκρασίας κατά την προηγούμενη προσομοίωση του Θερμαϊκού κόλπου και δεδομένα συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στην παρούσα (ΕΛΚΕΘΕ).



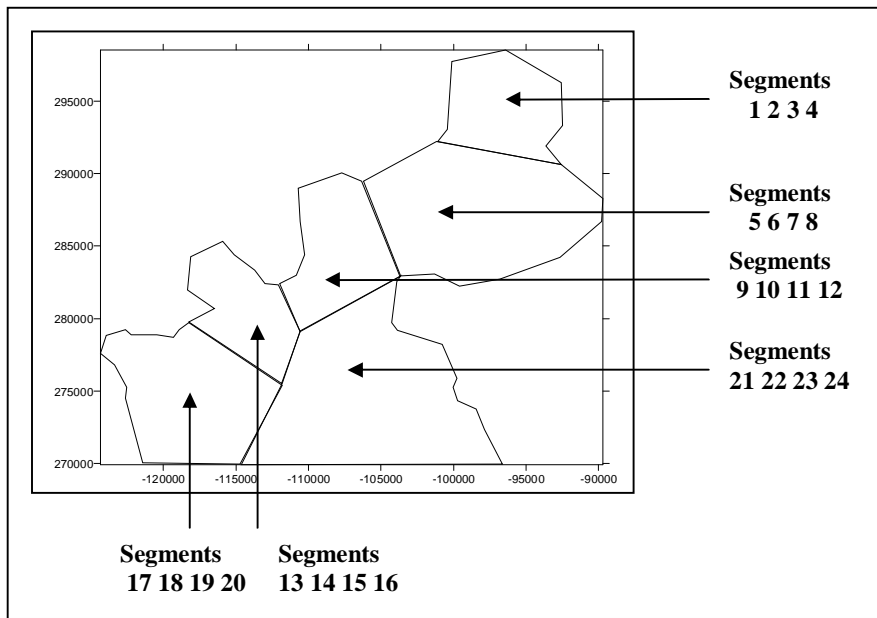
Σχήμα 4.2.1 Κατακόρυφη διαμερισματοποίηση

Τα διαμερίσματα που δημιουργήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| -Το επιφανειακό διαμέρισμα       | Βάθος: 0-5m.<br>Απεικονίζει το επιλίμνιο  |
| -Το υποεπιφανειακό διαμέρισμα I  | Βάθος: 5-20m (σε απόσταση 5m από τα πρανή).   |
| -Το υποεπιφανειακό διαμέρισμα II | Βάθος: 20m- πυθμένας και η περιοχή κοντά στα πρανή, η οποία δεν λήφθηκε υπόψη στο παραπάνω διαμέρισμα.<br>Απεικονίζει το βενθικό νεφελοειδές στρώμα που παρουσιάζεται στην περιοχή. |
| -Το βενθικό διαμέρισμα           | Πάχος: 1 cm.<br>Απεικονίζει την επιφανειακή στρώση του ιζήματος που αλληλεπιδρά με το υπερκείμενο στρώμα νερού.   |

- Οριζόντια διαμερισματοποίηση

Η οριζόντια διαμερισματοποίηση επιλέχθηκε να γίνει έτσι ώστε να παρουσιάζουν σχετική ομοιογένεια τα χαρακτηριστικά του νερού του κάθε διαμερίσματος. Η διαμερισματοποίηση παρέμεινε η ίδια, που είχε πραγματοποιηθεί κατά την προηγούμενη προσομοίωση του Θερμαϊκού κόλπου (Markonis, 2003). Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των διαθέσιμων δεδομένων για την αλατότητα. Τα δεδομένα περιελάμβαναν μετρήσεις 34 σταθμών για τέσσερις διαφορετικές μέρες του χρόνου ανά ένα μέτρο βάθος (κάθε μια αντιπροσωπεύει μια εποχή- ΕΛΚΕΘΕ 1999). Υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων κάθε σταθμού καθώς και η τυπική απόκλιση, η οποία δεν έπρεπε να αποκλίνει περισσότερο από 5% για κάθε διαμέρισμα.



**Σχήμα 4.2.2 Οριζόντια διαμερισματοποίηση**

#### 4.2.2 Υπολογισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των διαμερισμάτων

Για τον υπολογισμό των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των διαμερισμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα στοιχεία της βαθυμετρίας (ΕΛΚΕΘΕ) για τον Θερμαϊκό κόλπο καθώς και η επεξεργασμένη, κατά την προηγούμενη προσομοίωση, μορφή τους. Χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Surfer 8.0 & Matlab 6.0.

##### Surfer 8.0

Το Surfer 8.0 είναι ένα πρόγραμμα γραφικών βασισμένο σε ένα πλέγμα συντεταγμένων.

Το πρόγραμμα παρεμβάλει ακανόνιστα στο χώρο δεδομένα  $x$ ,  $y$ ,  $z$  σε ένα κανονικό χωρικά πλέγμα. Το πλέγμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ώστε να δημιουργηθούν, μέσω του προγράμματος, διάφοροι τύποι χαρτών, τόσο δισδιάστατοι όσο και τρισδιάστατοι. Επιφανειακά εμβαδά, εμβαδά επιφανειών προβαλλόμενων σε επίπεδο και όγκοι μπορούν γρήγορα να υπολογιστούν καθώς επίσης να εξαχθούν και προφίλ διεπιφανειών. (User's Guide of Surfer 8.0).

- Υπολογισμός των όγκων

Οι όγκοι υπολογίζονται με τρεις μεθόδους από το πρόγραμμα: τον κανόνα του τραπεζίου, τον κανόνα Simpson και τον κανόνα Simpson 3/8. Επιλέχθηκε να ληφθεί υπόψη ο όγκος που υπολογίζεται μέσω του κανόνα του τραπεζίου.

Εκτεταμένος κανόνας του τραπεζίου

$$A_i = \frac{\Delta x}{2} [G_{i,1} + 2G_{i,2} + 2G_{i,3} \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}] \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

$$\text{Volume} \approx \frac{\Delta y}{2} [A_1 + 2A_2 + 2A_3 \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

Όπου

$\Delta x$ : το διάστημα (spacing) της στήλης του πλέγματος

$\Delta y$ : το διάστημα της γραμμής του πλέγματος

$G_{i,j}$ : η τιμή του πλέγματος στον κόμβο της  $i$  γραμμής με την  $j$  στήλη. (User's Guide of Surfer 8.0)

Για τον υπολογισμό των όγκων των υποεπιφανειακών διαμερισμάτων I και II, αρχικά, υπολογίστηκε ο όγκος για διαμερίσματα βάθους 5-20m και 20-πυθμένα. Κατόπιν, υπολογίστηκε ο όγκος από τα πρανή μέχρι και 5 μέτρα απόσταση, για 5 - 20 m βάθος. Ο όγκος αυτός αντίστοιχα αφαιρέθηκε ή προστέθηκε στους αρχικά υπολογισμένους όγκους για τα υποεπιφανειακά διαμερίσματα I και II.

Ο όγκος του βενθικού διαμερίσματος υπολογίστηκε με βάση την επιφάνεια του πυθμένα.

- Υπολογισμός επιφανειακών εμβαδών και εμβαδών επιφανειών προβαλλόμενων σε επίπεδο

Το πρόγραμμα μπορεί να υπολογίζει τόσο επιφανειακά εμβαδά, όσο και προβαλλόμενων επιφανειών σε επίπεδο εμβαδά. Η πρώτη εφαρμογή χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση αυτή για να υπολογιστούν οι διεπιφάνειες μεταξύ του υποεπιφανειακού διαμερίσματος II και του βενθικού διαμερίσματος, μιας και απαιτείται η επιφάνεια του πυθμένα. Η δεύτερη εφαρμογή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των διεπιφανειών μεταξύ του επιφανειακού διαμερίσματος και του υποεπιφανειακού διαμερίσματος I καθώς και για τον υπολογισμό της διεπιφάνειας των υποεπιφανειακών διαμερισμάτων I & II, όπου και πραγματοποιήθηκαν κάποιες απαραίτητες τροποποιήσεις.

- Υπολογισμός κατακόρυφων διεπιφανειακών εμβαδών

Για τον υπολογισμό των εμβαδών αυτών δεν ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθεί το παραπάνω πρόγραμμα, μιας και δεν έχει αντίστοιχη εφαρμογή.

Για τον λόγο αυτό, μέσω του Surfer 8.0, υπολογίστηκαν και εξάχθηκαν τα προφίλ των κατακόρυφων διεπιφανειών και με χρήση του προγράμματος Matlab 6.0 υπολογίστηκαν τα εμβαδά των προφίλ αυτών.

Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε με την χρήση της συνάρτησης *trapz*, η οποία αντιστοιχεί στον κανόνα του τραπεζίου. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια προσέγγιση του εμβαδού με αριθμητική ολοκλήρωση, όπως και στην περίπτωση του υπολογισμού των όγκων. (Matlab 5 για μηχανικούς, 1999).

### 4.3. Υδροδυναμική κυκλοφορία

Στόχος της παρούσας ενότητας είναι η προσπάθεια προσομοίωσης της υδροδυναμικής κυκλοφορίας στον Θερμαϊκό κόλπο. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η προσομοίωση απαραίτητη είναι η παρουσία ενός ιχνηθέτη, ο οποίος δεν λαμβάνει μέρος σε χημικές αντιδράσεις και η μόνη παράμετρος που τον επηρεάζει είναι η φυσική μεταφορά του με την διασπορά και την συμμεταφορά. Η αλατότητα είναι ένας τέτοιος ιχνηθέτης, οι μεταβολές του οποίου, στην περιοχή μελέτης, λόγω της εισροής γλυκών νερών από τα ποτάμια και τις απορροές είναι τέτοιες ώστε να αποτελεί μια πολύ καλή επιλογή.

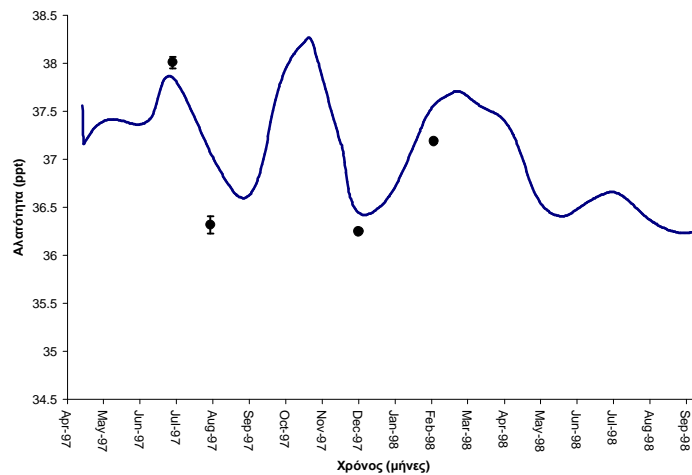
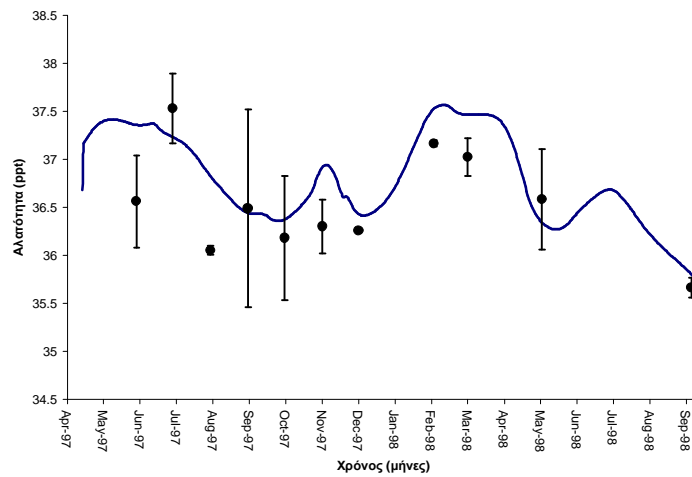
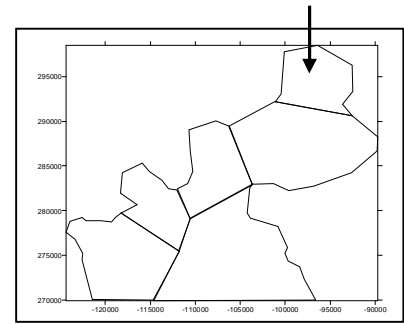
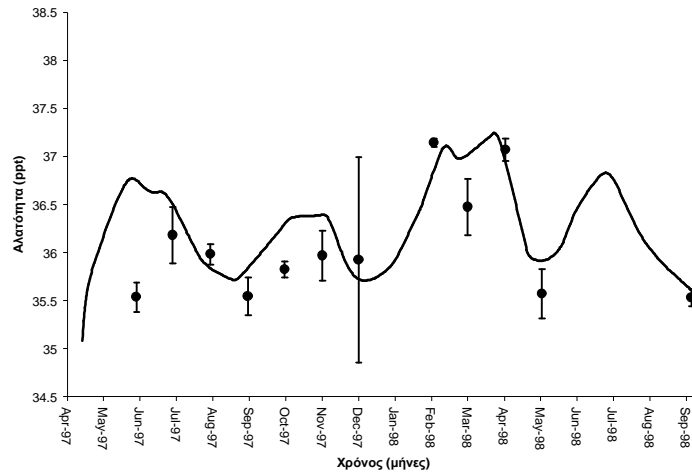
Η υδροδυναμική κυκλοφορία προσομοιώνεται με την χρήση του υπομοντέλου ΤΟΧΙ, όπου η αλατότητα εισάγεται ως ένα χημικό το οποίο δεν παίρνει μέρος σε καμία αντίδραση και απλά μεταφέρεται μέσω της διασποράς και της συμμεταφοράς στον κόλπο. Βασίστηκε στην προηγούμενη μοντελοποίηση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας στον Θερμαϊκό κόλπο, που πραγματοποιήθηκε από τον Markonis (2003) και που με την σειρά της βασίστηκε στην υπάρχουσα βιβλιογραφία.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν αυτή της «δοκιμής- λάθους», με σκοπό την ελαχιστοποίηση της απόκλισης των προβλεπόμενων τιμών από τις τιμές του πεδίου. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα, όπου παρουσιάζονται οι τιμές του πεδίου μαζί με τις τυπικές τους αποκλίσεις και οι προβλεπόμενες τιμές σε μορφή γραμμής.

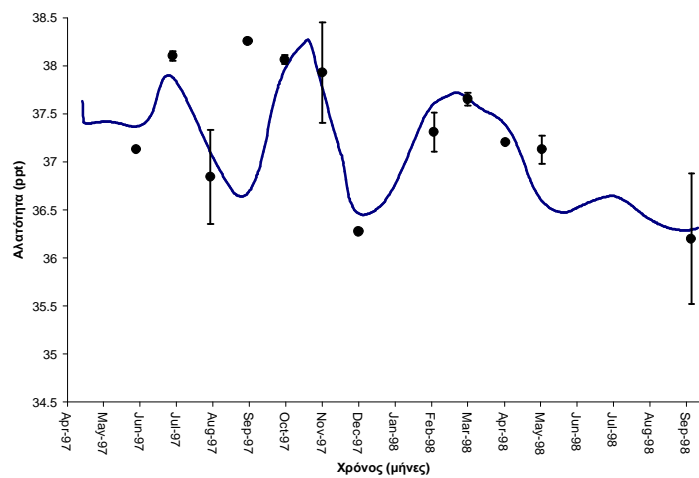
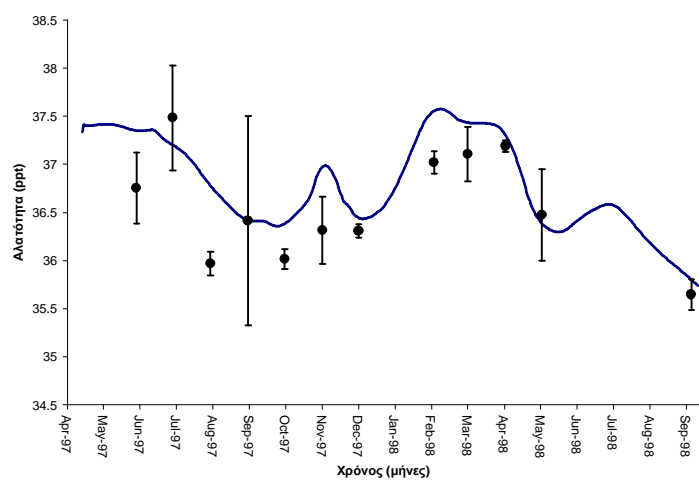
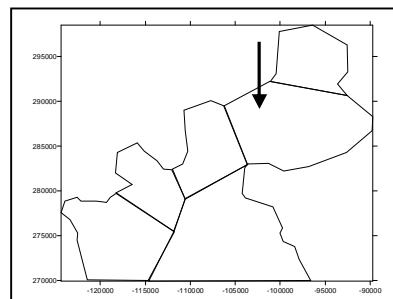
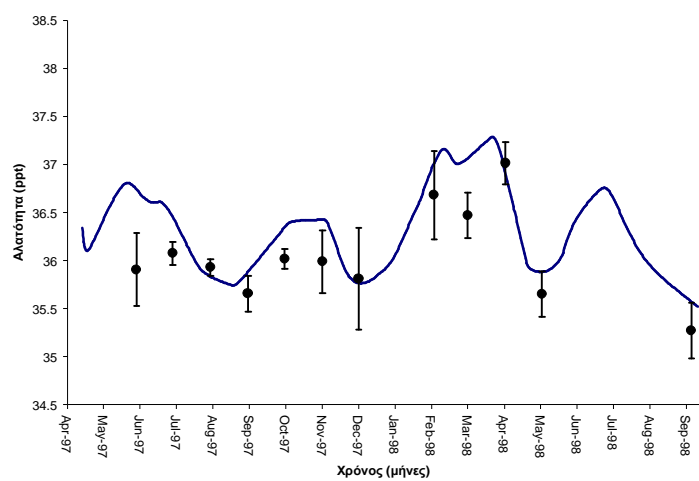


## Αλατότητα

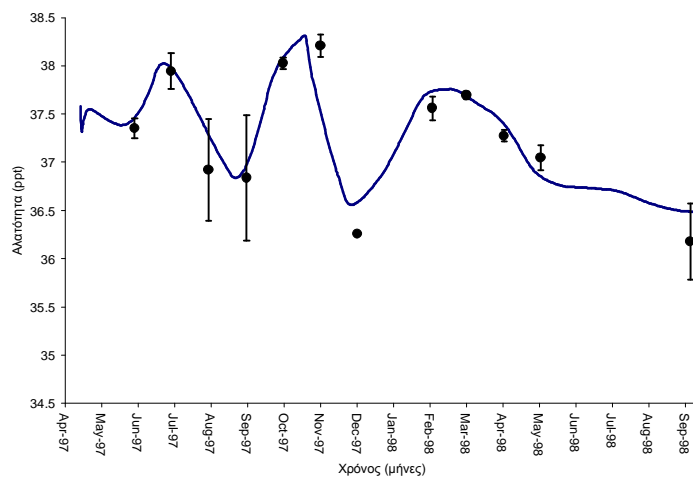
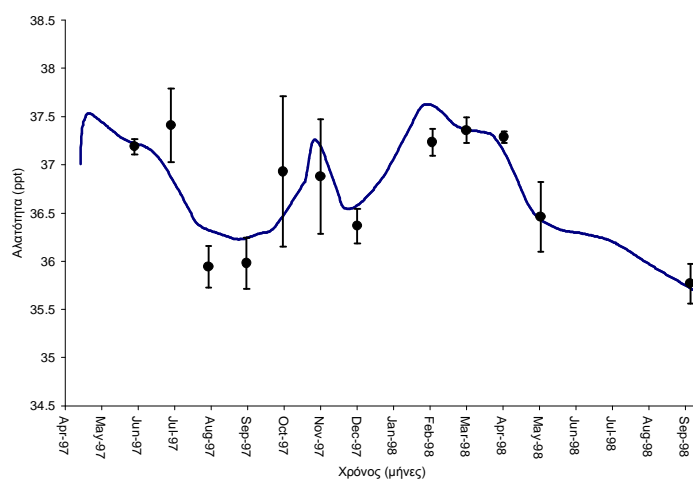
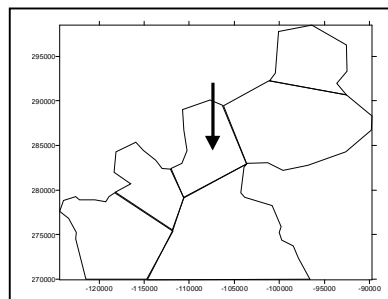
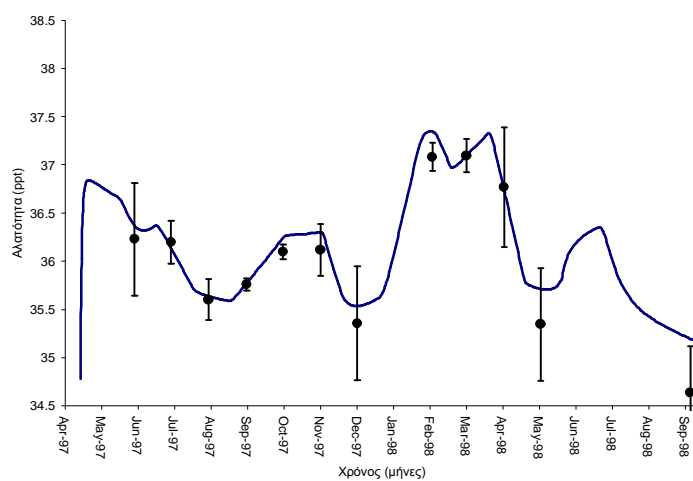
Διαμερίσματα 1 2 3.



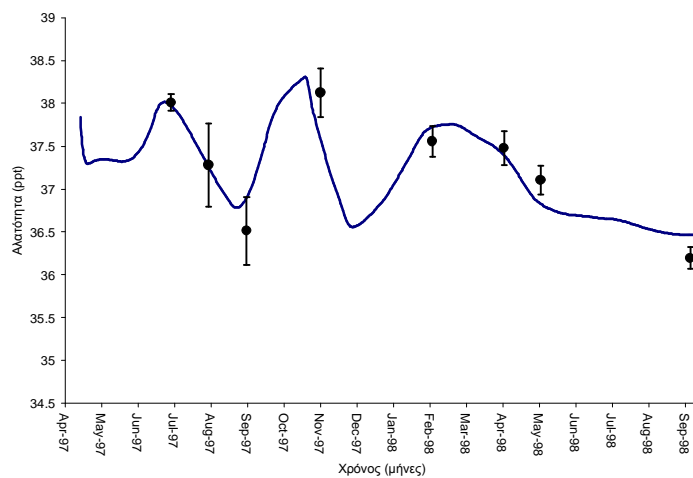
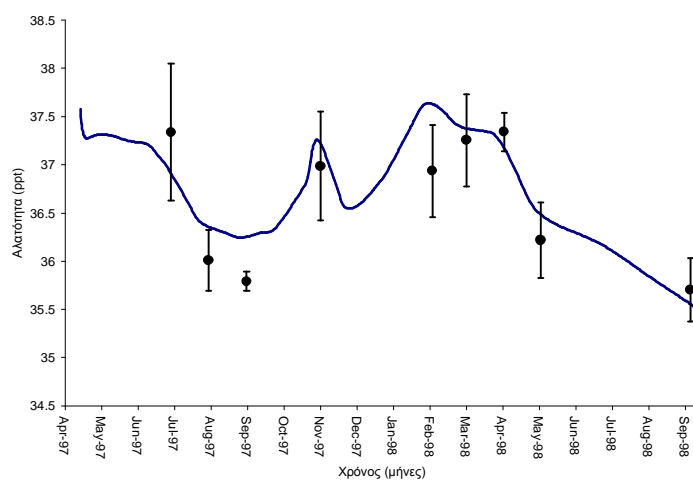
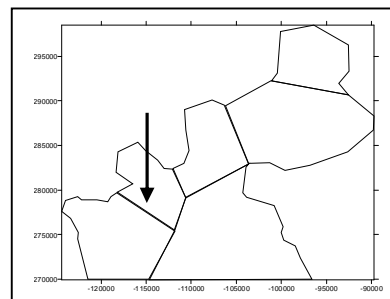
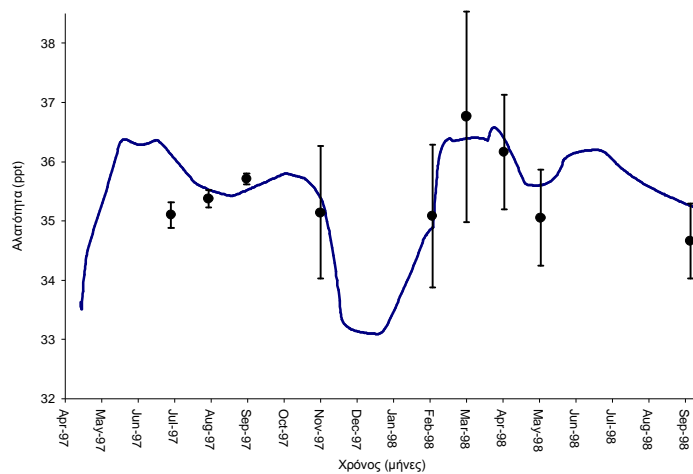
## Διαμερίσματα 5 6 7



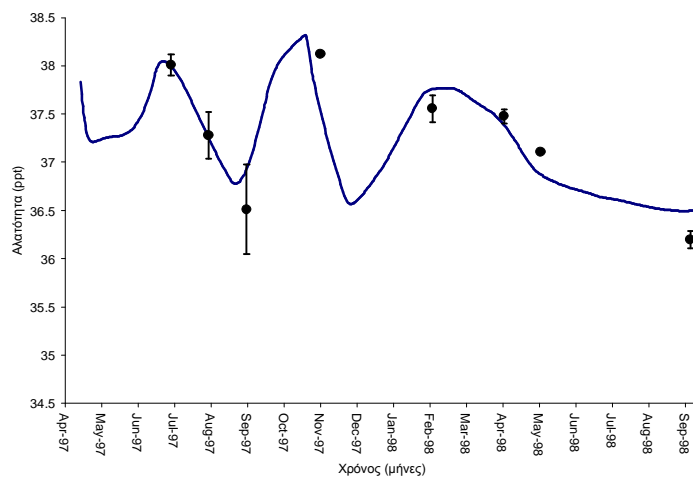
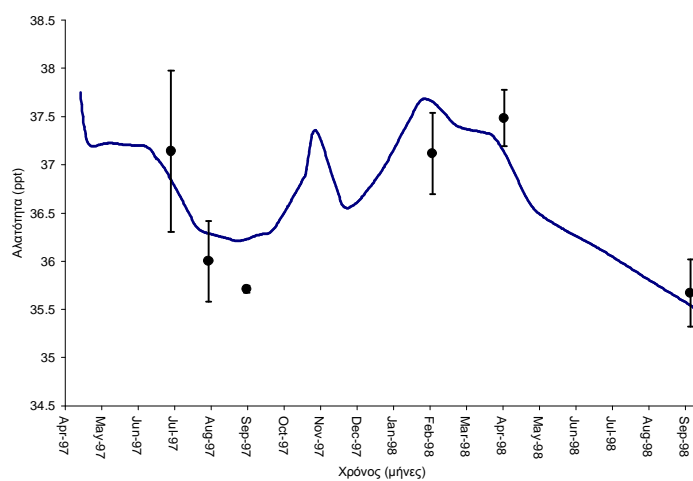
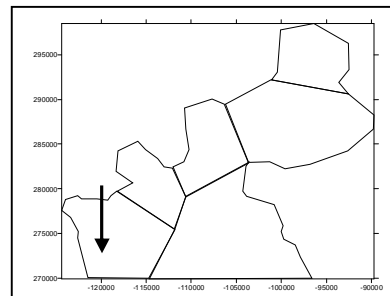
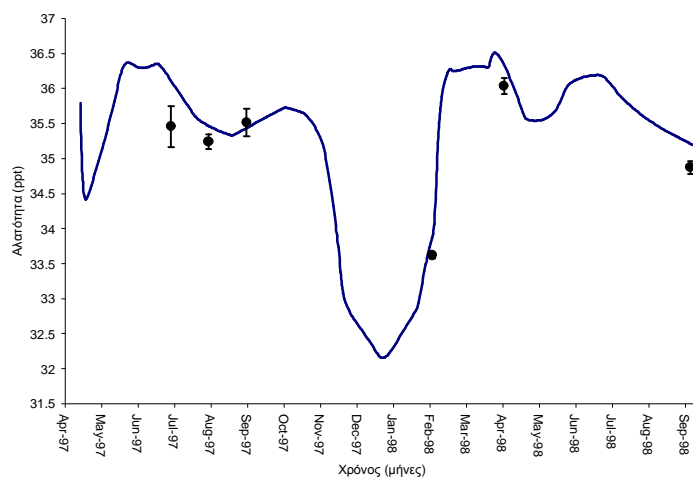
## Διαμερίσματα 9 10 11



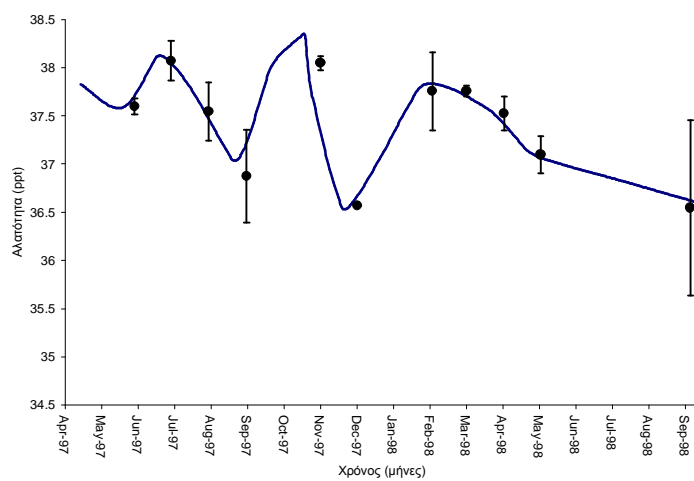
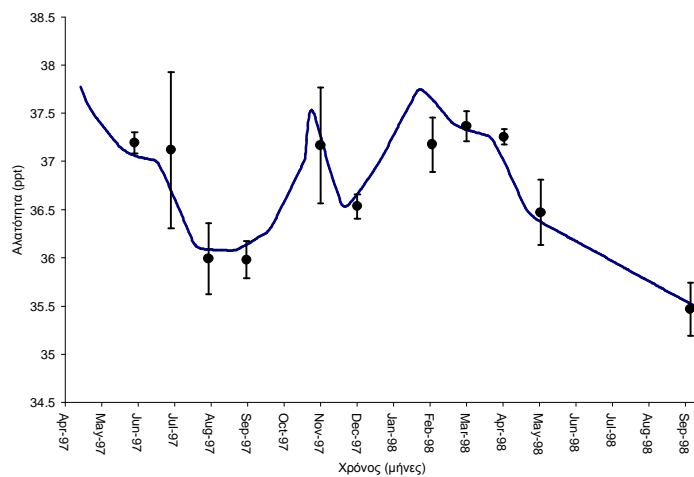
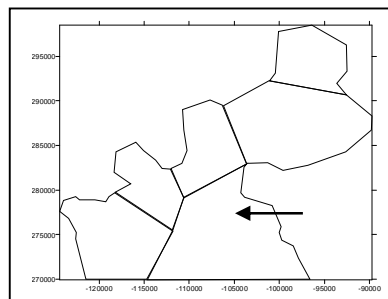
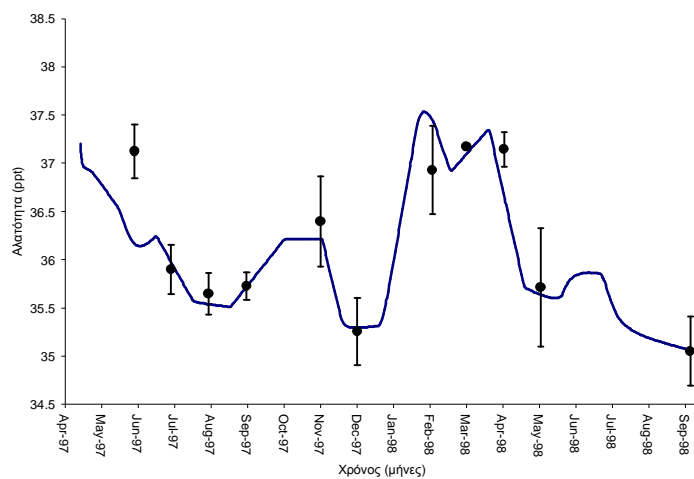
## Διαμερίσματα 13 14 15



## Διαμερίσματα 17 18 19

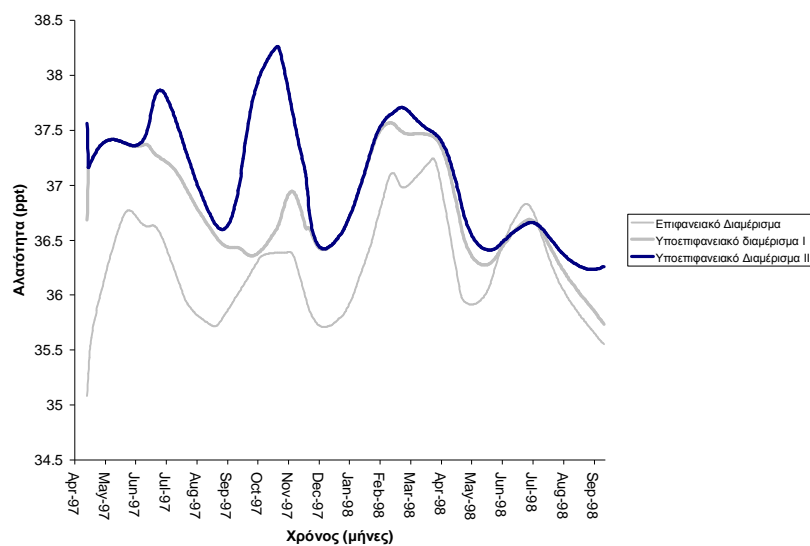


## Διαμερίσματα 21 22 23

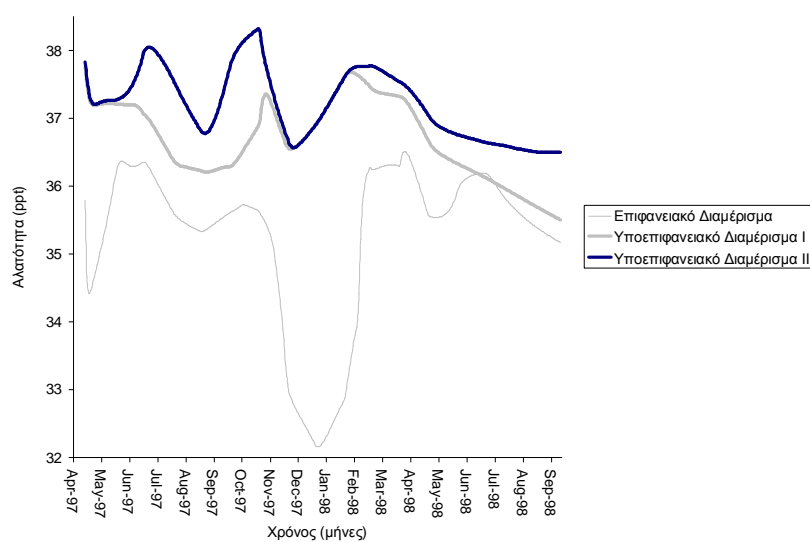


Διάγραμμα 4.3.1 Διαγράμματα μεταβολής της αλατότητας για όλα τα διαμερίσματα με τον χρόνο

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα δύο χαρακτηριστικών περιοχών του Θερμαϊκού και οι διακυμάνσεις της αλατότητας.



**Διάγραμμα 4.3.2 Αλατότητα σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον κόλπο της Θεσσαλονίκης**



**Διάγραμμα 4.3.3 Αλατότητα σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Αλιάκμονα**

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν δύο κριτήρια για την εκτίμηση της ακρίβειας που επιτεύχθηκε.

Το πρώτο κριτήριο είναι αυτό της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE).

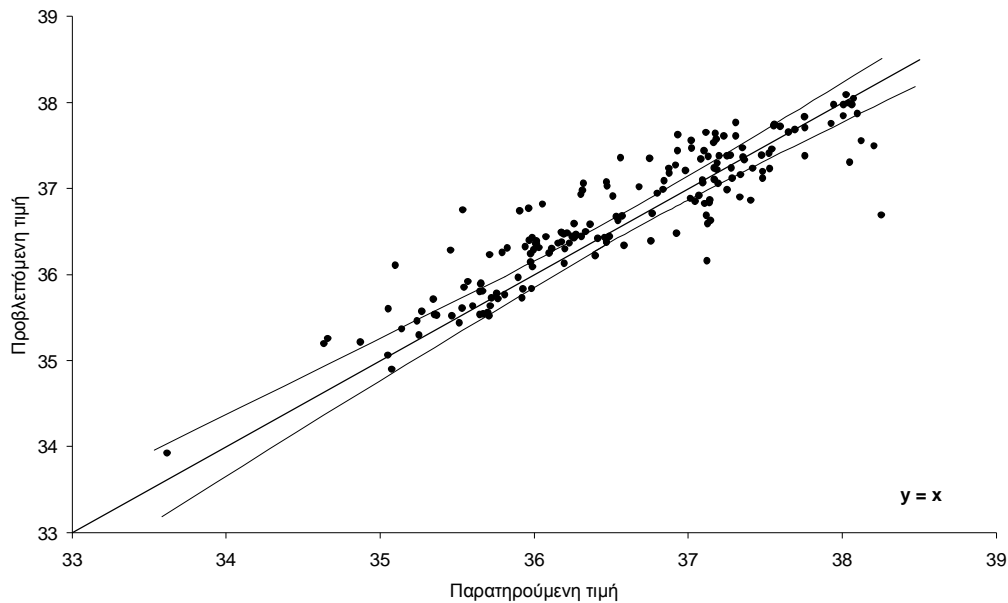
Ημερομηνία	RMSE	Διαμέρισμα	RMSE
1997		1	0.47
Ιούνιος	0.62	2	0.44
Ιούλιος	0.41	3	0.43
Αύγουστος	0.37	5	0.39
Σεπτέμβριος	0.46	6	0.42
Οκτώβριος	0.31	7	0.51
Νοέμβριος	0.45	9	0.23
Δεκέμβριος	0.18	10	0.29
1998		11	0.47
Φεβρουάριος	0.40	13	0.36
Μάρτιος	0.29	14	0.29
Απρίλιος	0.24	15	0.41
Μάιος	0.29	17	0.38
Σεπτέμβριος	0.26	18	0.27
		19	0.37
		21	0.23
		22	0.26
		23	0.47

**Πίνακας 4.3.1 Τιμές του RMSE για την αλατότητα**

Στον πρώτο πίνακα παρουσιάζονται τα RMSE σε σχέση με τον χρόνο, λαμβάνοντας υπόψη όλη την περιοχή μελέτης, ενώ στον δεύτερο σε σχέση με τον χώρο, λαμβάνοντας υπόψη όλη την περίοδο προσομοίωσης. Όπως παρατηρείται, οι τιμές είναι αρκετά ικανοποιητικές (μεταξύ 0.18 και 0.51), με εξαίρεση ίσως τον Ιούνιο, όπου η τιμή φτάνει το 0.62.



Το δεύτερο κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι της γραμμικής συσχέτισης των τιμών του πεδίου και των προβλεπόμενων.



**Διάγραμμα 4.3.4 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές**

Η γραμμή  $y=x$  κατασκευάστηκε, έτσι ώστε να βρεθεί κατά πόσο οι παρατηρούμενες τιμές προσεγγίζουν αυτές του μοντέλου. Βρέθηκε ότι το 48.3% των τιμών βρίσκεται εντός της 95% ζώνης εμπιστοσύνης της ευθείας αυτής.

**Συμπεράσματα:**

- Από τα διαγράμματα 4.3.1 φαίνεται ότι οι μεταβολές της αλατότητας συμφωνούν με τις υπάρχουσες μελέτες. Τον Νοέμβριο στα βαθύτερα στρώματα παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της αλατότητας. Τον Δεκέμβριο η αλατότητα μειώνεται αισθητά σε όλο το σύστημα, ενώ ακολούθως τον Φεβρουάριο αυξάνεται. Τέλος από τα μέσα Φεβρουαρίου μέχρι και τον Μάιο παρατηρείται μείωση της αλατότητας στα βαθιά στρώματα.
- Τα στρώματα επηρεάζονται το ένα από το άλλο και ακολουθούν μια παρόμοια πορεία αυξομείωσης, αλλά οι τιμές της αλατότητας στα βαθύτερα διαμερίσματα είναι αισθητά μεγαλύτερες από αυτές στα επιφανειακά (Διαγράμματα 4.3.2 & 4.3.3)
- Η καλύτερη προσομοίωση έχει πραγματοποιηθεί, όπως φαίνεται από τις τιμές RMSE στον πίνακα 4.3.1., για τα υποεπιφανειακά διαμερίσματα I, ενώ για τα υποεπιφανειακά διαμερίσματα II δεν είναι τόσο ικανοποιητική. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν

υπάρχουν αρκετά στοιχεία στην βιβλιογραφία, σχετικά με την κίνηση των υδάτων κοντά στον πυθμένα και οι διεργασίες συμμεταφοράς που θεωρήθηκαν, μπορεί να μην είναι οι πραγματικές.

- Με βάση τα αποτελέσματα θεωρείται ότι η προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας είναι ικανοποιητική.

#### 4.4. Σωματιδιακό Υλικό

Στόχος στην παρούσα ενότητα είναι να προσομοιωθεί η κίνηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου. Η κίνηση των σωματιδίων καθορίζεται τόσο από την υδροδυναμική κυκλοφορία της περιοχής, όσο και από τις ιδιότητες των σωματιδίων, όπως η πυκνότητα και το μέγεθος, οι οποίες καθορίζουν την κατακόρυφη κίνησή τους.

Σχετικά με τα σωματίδια, το μοντέλο WASP6.0 εφαρμόζει ένα απλό ισοζύγιο μάζας για κάθε είδος σωματιδίου σε κάθε διαμέρισμα, βασιζόμενο στους καθορισμένους ρυθμούς συµμεταφοράς και διασποράς (συµπεριφέρεται ως ιχνηθέτης) σε συνδυασμό με τους ρυθμούς καθίζησης, απόθεσης, επαναιώρησης και «θαψίματος».

Ο χρήστης μπορεί να καθορίσει όλους τους ρυθμούς μεταφοράς των ιζημάτων σε χώρο και χρόνο. Παρόλα αυτά όμως δεν υπάρχουν συγκεκριμένες περιγραφές διεργασιών για την μεταφορά των σωματιδίων. Για παράδειγμα, οι ρυθμοί επαναιώρησης δεν προγραμματίζονται σαν συνάρτηση των δυνάμεων συνάφειας στο ίζημα και στην στήλη του νερού. Σαν συνέπεια το μοντέλο θα έπρεπε να θεωρηθεί περιγραφικό και να βαθμονομηθεί με δεδομένα της περιοχής μελέτης.

Έτσι η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε με την χρήση του υπομοντέλου TOXI του WASP6.0, στο οποίο τα ολικά σωματίδια θεωρούνται ένα στερεό, το οποίο έχει πυκνότητα  $2.6\text{gr/cm}^3$  και διάμετρο 0.002 - 0.005 mm. (Kourafalou, 2004)

Οι κατακόρυφες κινήσεις των σωματιδίων είναι τρεις, η καθίζηση, η απόθεση και η επαναιώρηση και στο μοντέλο εισάγονται και οι τρεις αποκλειστικά από τον χρήστη.

- Η ταχύτητα της καθίζησης καθορίζεται από τον νόμο του Stokes:

$$v_s = \frac{8.64g}{18m} (r_p - r_w) d_p^2 \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

- Η ταχύτητα απόθεσης είναι ένα ποσοστό της ταχύτητας καθίζησης και σχετίζεται με την πιθανότητα που υπάρχει να καθιζάνει το σωματίδιο στον πυθμένα. Θεωρήθηκε ότι αυτή η πιθανότητα είναι ένα, μιας και δεν υπήρχαν σχετικά δεδομένα και από την βαθμονόμηση της ταχύτητας επαναιώρησης μπόρεσε να ισοσκελιστεί το λάθος σε σχέση με την θεώρηση αυτή.

- Η ταχύτητα επαναιώρησης επηρεάζεται από πολλούς φυσικούς παράγοντες και είναι κάτι που δεν μετράται στο πεδίο. Οι Di Toro et al (1982), βασισμένοι σε μελέτες με μοντέλα βαθμονόμησης, έχουν υποδείξει μια ταχύτητα

επαναιώρησης περίπου 1-30 mm/yr. Έτσι οι ταχύτητες επαναιώρησης προέκυψαν ύστερα από βαθμονόμηση, όπου η αρχική εκτίμηση ήταν αυτή των Di Toro et al (1982).

Τα σωματίδια θεωρήθηκε ότι είναι αποκλειστικά χερσογενή. Την θεώρηση αυτή κάνουν κατά την προσομοίωσή τους και οι Savvidis et al (2000) και Kourafalou et al (2004). Όπως αναφέρθηκε όμως και στην βιβλιογραφία, μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων στη θάλασσα είναι βιογενές. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η τροποποίηση των δεδομένων του πεδίου, ώστε να αντιπροσωπεύουν οι τιμές όσο το δυνατόν το χερσογενές υλικό. Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό των πληροφοριών από τους Karageorgis et al (2003) και του Lelekis (2001). Από την μελέτη των Karageorgis et al (2003), διαφαίνεται ότι τις ξηρές εποχές, αν και ικανοποιητική η συσχέτιση των τιμών του τρανσμισόμετρου και των μετρούμενων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, παρουσιάζει μια απόκλιση, πράγμα που οφείλεται στην αυξημένη βιογενή παραγωγή.

Επιπρόσθετα από την εργασία του Lelekis (2001), που πραγματοποίησε μετρήσεις σωματιδιακών ροών στον Θερμαϊκό κόλπο με χρήση ιζηματοπαγίδων, προκύπτει ότι το 10% περίπου είναι ροή βιογενών υλικών. Έτσι για τους μήνες Ιούλιο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο, θεωρήθηκε ότι το 10% των τιμών που μετρήθηκαν οφειλόταν σε βιογενή υλικά, το οποίο ποσοστό και αφαιρέθηκε.

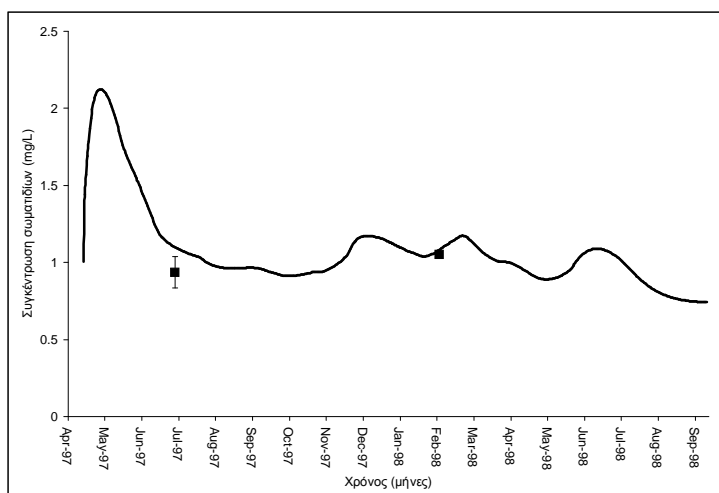
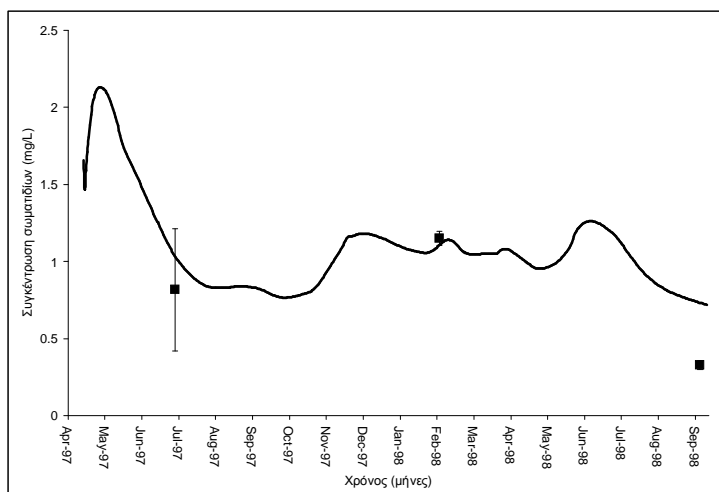
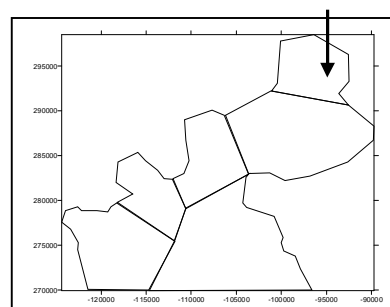
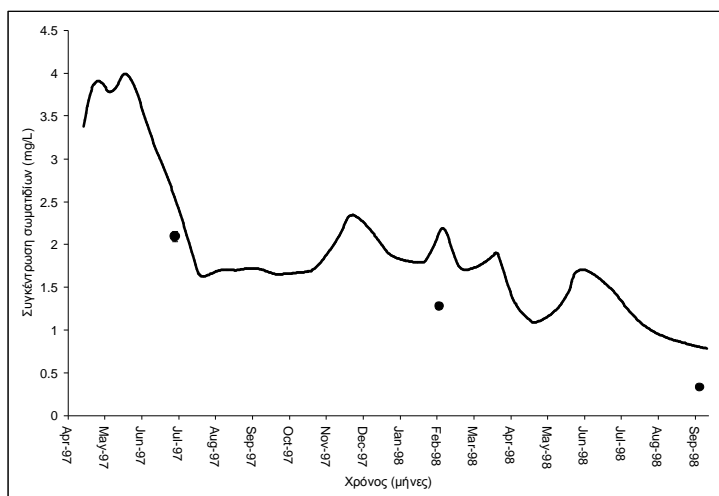
Μια επιπλέον παραδοχή που έγινε είναι ότι μέρος του σωματιδιακού υλικού παγιδεύεται λίγο πριν από και στις εκβολές των ποταμών, με αποτέλεσμα να μένει εκτός του μελετούμενου συστήματος. Επειδή οι εκβολές των ποταμών είναι ένα πολύ περίπλοκο σύστημα και η συμπεριφορά του ποικίλει ανάλογα με τον ποταμό, θεωρήθηκε ένα μέσο ποσοστό κατακράτησης, γύρω στο 20%.

Τα σωματίδια που καταλήγουν στον κόλπο της Θεσσαλονίκης και οφείλονται στην παρουσία της πόλης υπολογίστηκαν με βάση την σύσταση των ανεπεξέργαστων λυμάτων που μετρήθηκε από τους Karvelas et al (2003) για την πόλη της Θεσσαλονίκης και για την βιομηχανική περιοχή με βάση τα δεδομένα που δίνουν οι Lekkas et al. (1981). Σύμφωνα με αυτούς στον κόλπο εισέρχονται 21 tn σωματιδιακού υλικού, από την βιομηχανική περιοχή, ενώ με τα αστικά απόβλητα εισέρχονται 103.5 tn.

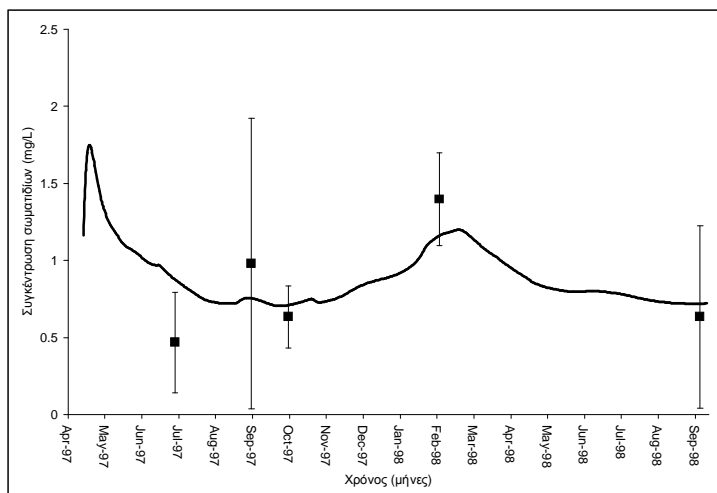
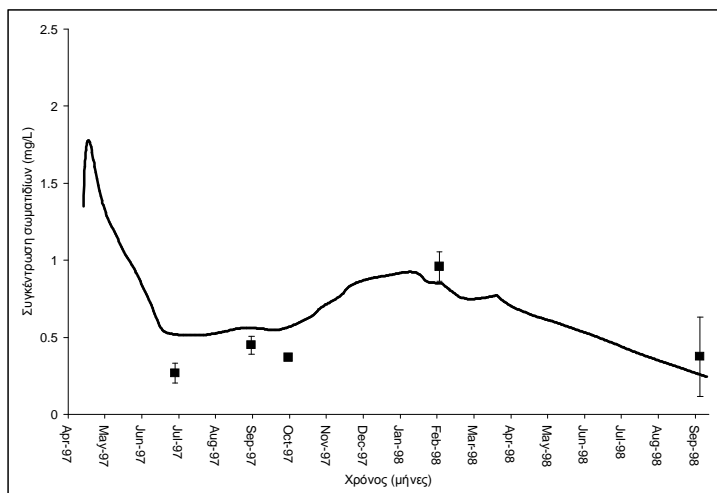
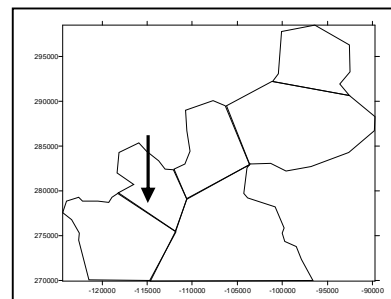
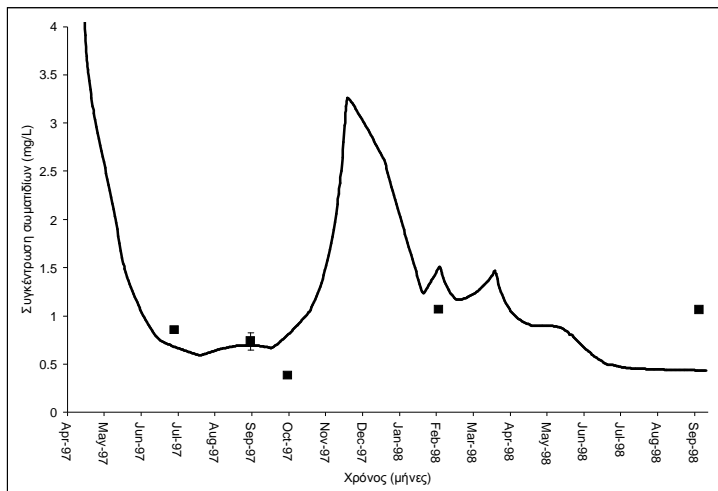
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο μοντέλο ήταν πάλι αυτή της «δοκιμής-λάθους». Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα, όπου παρουσιάζονται οι τιμές του πεδίου μαζί με τις τυπικές τους αποκλίσεις και οι προβλεπόμενες τιμές σε μορφή γραμμής.

## Σωματιδιακό Υλικό

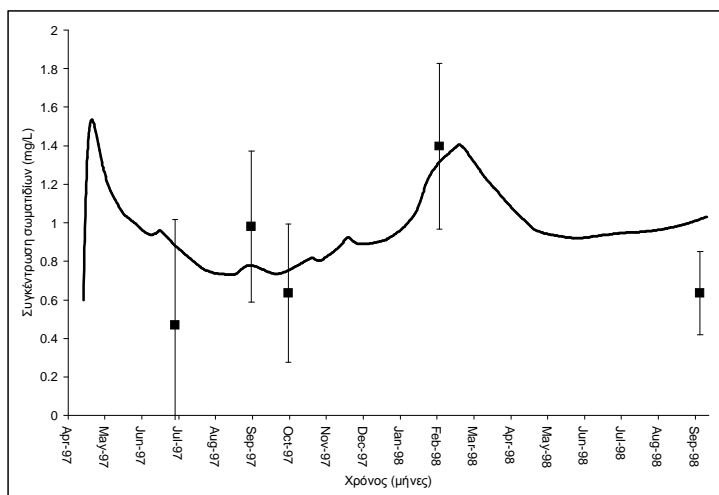
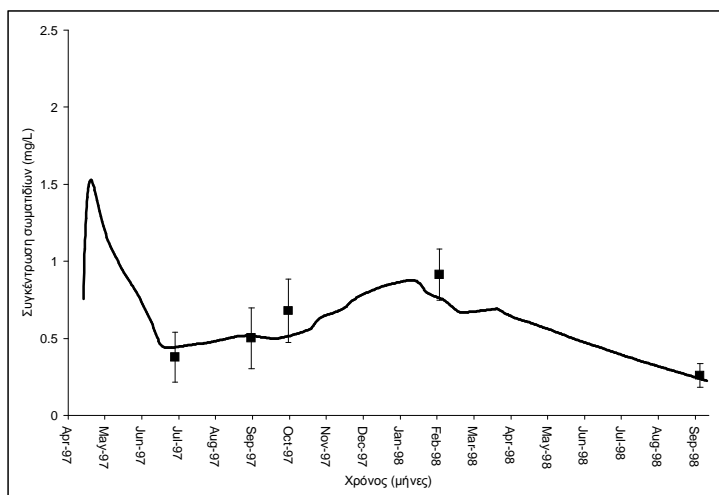
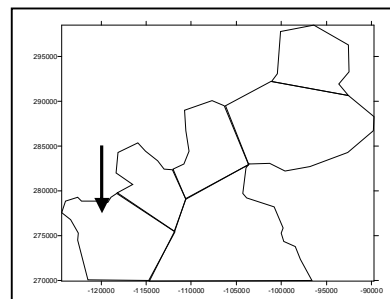
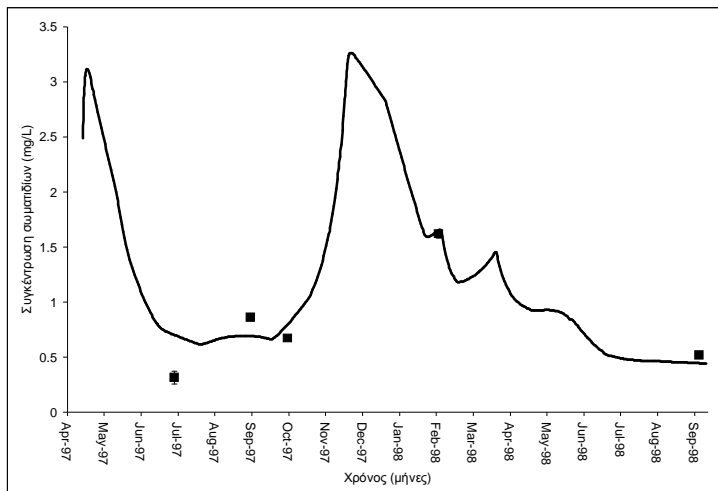
### Διαμερίσματα 1 2 3



## Διαμερίσματα 13 14 15

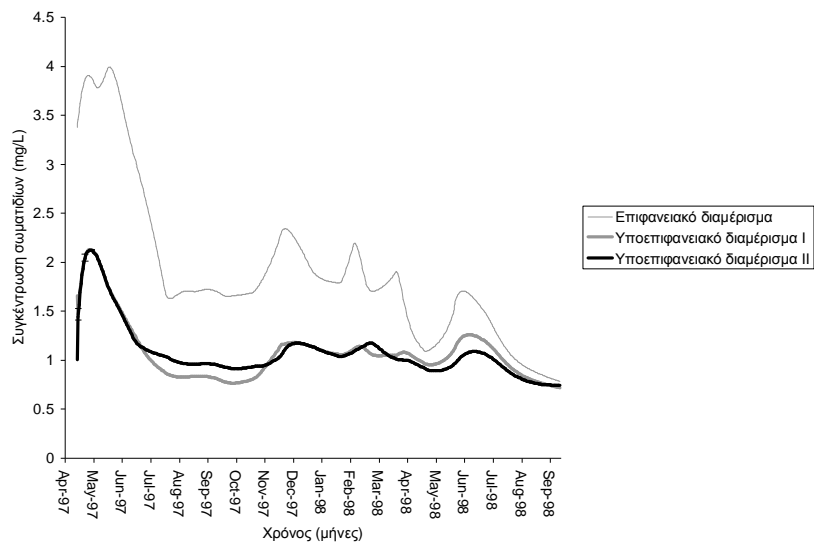


## Διαμερίσματα 17 18 19

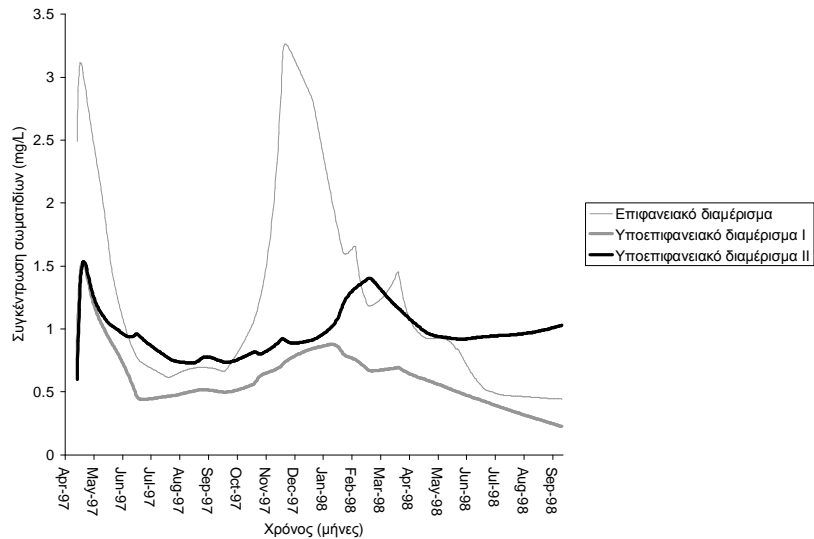


Διάγραμμα 4.4.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων για ορισμένα διαμερίσματα με τον χρόνο (mg/L)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα δύο χαρακτηριστικών περιοχών του Θερμαϊκού και οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των σωματιδίων σε αυτές.



**Διάγραμμα 4.4.2 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Κόλπο της Θεσσαλονίκης**



**Διάγραμμα 4.4.3 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με το βάθος και τον χρόνο στον Αλιάκμονα.**



Ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν δύο κριτήρια για την εκτίμηση της ακρίβειας που επιτεύχθηκε.

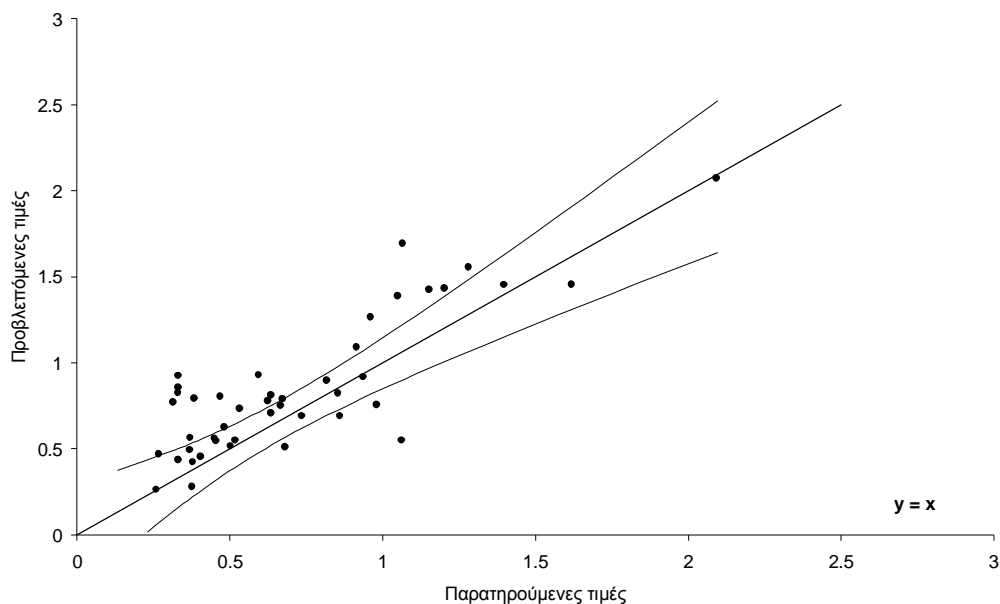
Το πρώτο κριτήριο είναι αυτό της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE).

Ημερομηνία	RMSE
1997	
Ιούλιος	0.23
Σεπτέμβριος	0.14
Οκτώβριος	0.18
1998	
Φεβρουάριος	0.31
Σεπτέμβριος	0.38

**Πίνακας 4.4.1 Τιμές RMSE με τον χρόνο**

Όπως φαίνεται η ακρίβεια δεν είναι μεγάλη, ενώ η μεγαλύτερη ακρίβεια επιτεύχθηκε τον μήνα Σεπτέμβριο του 1997.

Το δεύτερο κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι της γραμμικής συσχέτισης των τιμών του πεδίου και των προβλεπόμενων.



**Διάγραμμα 4.4.4 Γραμμική συσχέτιση των προβλεπόμενων με τις παρατηρούμενες τιμές**

Η γραμμή  $y=x$  κατασκευάστηκε, έτσι ώστε να βρεθεί κατά πόσο οι παρατηρούμενες τιμές προσεγγίζουν αυτές του μοντέλου. Βρέθηκε ότι το 59% των τιμών βρίσκεται εντός της 95% ζώνης εμπιστοσύνης της ευθείας αυτής.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την διαδικασία της βαθμονόμησης και βέβαια από τα ίδια τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω και χωρίζονται σε 3 βασικές κατηγορίες: το μοντέλο, ως εργαλείο για την προσομοίωση των σωματιδίων, οι διεργασίες στις εκβολές, ως βασικές πηγές αβεβαιότητας, και τέλος η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με την βιβλιογραφία.

#### A. Μοντέλο

- Αν και το μοντέλο είναι περιγραφικό και η προσομοίωση που πραγματοποιείται δεν είναι μαθηματική, αυτό δίνει την δυνατότητα στον χρήστη, με λίγα σχετικά δεδομένα, να πραγματοποιήσει μια αρχική εκτίμηση των διεργασιών στην περιοχή. Η επαναιώρηση, για παράδειγμα, είναι ένα φαινόμενο περίπλοκο και μπορεί να οφείλεται τόσο σε ρεύματα κοντά στον πυθμένα, όσο και στον επιφανειακό κυματισμό. Οι Kourafalou et al (2004), δεν κατάφεραν να προσομοιώσουν την επαναιώρηση, γιατί τα ρεύματα στην επιφάνεια του πυθμένα δεν ήταν αρκετά ισχυρά, ώστε να προκαλέσουν επαναιώρηση, σύμφωνα με την μαθηματική σχέση που συσχετίζει την διατμητική τάση με την επαναιώρηση. Η σχέση δεν λαμβάνει υπόψη της τον κυματισμό, ο οποίος παίζει σημαντικότερο ρόλο από όσο έχει θεωρηθεί μέχρι σήμερα. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο είναι ένα καλό εργαλείο ώστε να εισαχθούν διεργασίες, που αν και είναι γνωστό ότι λαμβάνουν χώρα είναι δύσκολο να περιγραφούν μαθηματικά.
- Πρέπει να τονιστεί ότι η κίνηση των σωματιδίων πραγματοποιείται εν μέρει βάση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπεισέρχεται στην προσομοίωση των αιωρούμενων σωματιδίων και το σφάλμα της προσομοίωσης της υδροδυναμικής κυκλοφορίας.

#### B. Πηγές αβεβαιότητας

- Οι εκβολές των ποταμών είναι συστήματα, που δεν έχουν πλήρως περιγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία. Υπάρχουν ακόμα πολλά κενά στην κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα αυτά. Μέρος του σωματιδιακού υλικού καθιζάνει στα πρώτα μέτρα των εκβολών και μάλιστα σε ορισμένα ποτάμια έχει αναφερθεί ότι μέχρι και το 90% των σωματιδίων του ποταμού καθιζάνουν εκεί (Chester, 2000). Στην περιοχή μελέτης το ποσοστό του σωματιδιακού υλικού που καθιζάνει στην περιοχή των εκβολών δεν είναι γνωστό. Αυτό εισάγει ένα παράγοντα σφάλματος, όσον αφορά τα εισερχόμενα στο σύστημα φορτία σωματιδιακού υλικού. Προκειμένου να μην θεωρηθεί ότι όλο το

σωματιδιακό φορτίο των ποταμών εισέρχεται στο σύστημα, έγινε η παραδοχή ότι ένα 20% του φορτίου καθιζάνει εκτός του συστήματος.

Γ. Συσχέτιση με υπάρχουσες μελέτες για την περιοχή αυτή.

- Τα αποτελέσματα του μοντέλου παρατηρείται ότι συμφωνούν με τις μελέτες που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφική ανασκόπηση. Η βενθική νεφελειδή στρώση παρατηρείται και στις τέσσερις εποχές στο μέτωπο των εκβολών των ποταμών, ενώ τους θερινούς μήνες μέχρι και τον Δεκέμβρη σχηματίζεται αυτή η στρώση στον κόλπο της Θεσσαλονίκης. Το επιφανειακό στρώμα εκτείνεται σε όλη την υφαλοκρηπίδα, ενώ τις ξηρές περιόδους παρατηρείται στον εσωτερικό Θερμαϊκό. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τις υγρές περιόδους.
- Από τα διαγράμματα 4.3.2 & 4.3.3 φαίνεται ότι τα στρώματα δεν επηρεάζονται άμεσα το ένα από το άλλο. Τα νεφελειδή στρώματα είναι εμφανή, περισσότερο στο διαμέρισμα μπροστά από τον ποταμό Αλιάκμονα. Το εντονότερο νεφέλωμα είναι το επιφανειακό με τιμές που φτάνουν τα 4mg/L.

## 4.5 Βαρέα μέταλλα

### 4.5.1 Εκτίμηση διεργασιών που επικρατούν

Στην ενότητα αυτή γίνεται μια προσπάθεια εκτίμησης του κατά πόσο λαμβάνουν χώρα διεργασίες κατακρήμνισης και προσρόφησης στην περιοχή μελέτης και αν οι διεργασίες αυτές επηρεάζουν τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται διαλυμένα στην υδάτινη στήλη. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το MINEQL4.0 για τον υπολογισμό του S.I. και υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής.

#### - Κατακρήμνιση

Στην διαδικασία που ακολουθήθηκε, αρχικά επιλέχθηκαν τα είδη που παρουσιάζονται στο θαλασσινό νερό, μεταξύ των 145 διαθέσιμων συστατικών. Οι συγκεντρώσεις των ειδών που λήφθηκαν αντιπροσωπεύουν την τυπική σύσταση του θαλάσσιου νερού στην βιβλιογραφία. Το pH και η θερμοκρασία λήφθηκαν από στοιχεία για την συγκεκριμένη περιοχή, ενώ το  $\log P_{CO_2}$  (υποτέθηκε σύστημα ανοιχτό στην ατμόσφαιρα) βρέθηκε στην βιβλιογραφία. Οι τιμές των βαρέων μετάλλων αποτελούν τις μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων, οι οποίες μετρήθηκαν σε διαλυτή μορφή στον Θερμαϊκό. Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε και για την περίπτωση των μέγιστων συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στην περιοχή, αλλά τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια. Επιλέχθηκε για τον Cu το σθένος +2, γιατί βρέθηκε ότι επικρατεί στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Σύσταση Θερμαϊκού			
Ca <sup>+2</sup>	0.01		
Cl <sup>-</sup>	0.55	Cu <sup>+2</sup>	$4.9 \cdot 10^{-9}$
Mg <sup>+2</sup>	0.053	Ni <sup>+2</sup>	$9.7 \cdot 10^{-9}$
Na <sup>+</sup>	0.47	Cd <sup>+2</sup>	$2.5 \cdot 10^{-10}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$4.3 \cdot 10^{-7}$		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.3 \cdot 10^{-6}$		
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.027	pH	8.3
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$3.83 \cdot 10^{-8}$	Temperature	25
F <sup>-</sup>	$6.8 \cdot 10^{-5}$	LogP <sub>co2</sub>	-3.5
Br <sup>-</sup>	$8.1 \cdot 10^{-4}$		

Πίνακας 4.5.1 Χημική σύσταση του Θερμαϊκού, όπως αυτή εισάχθηκε στο μοντέλο

(Frits van der Leeden, 1990)

Μετά από σάρωση της θερμοδυναμικής βάσης δεδομένων το μοντέλο σχηματίζει τον πίνακα tableau, ο οποίος είναι ένας πίνακας στοιχειομετρικών συντελεστών. Κάθε στήλη απεικονίζει ένα ανεξάρτητο συστατικό και κάθε γραμμή απεικονίζει ένα ξεχωριστό είδος. Η περιγραφή των ειδών του διαλύματος γίνεται από τα συστατικά τους. Αυτόματα από την βάση δεδομένων επιλέγονται και τα  $\log K$ , ενώ έγινε εισαγωγή των συγκεντρώσεων των ειδών που επικρατούν στο θαλασσινό νερό.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες με τις αντίστοιχες τιμές logK:

Διαλυτές χημικές ενώσεις

Αντίδραση	logK	Αντίδραση	logK
$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	-13.997	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	21.721
$\text{CaOH}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2}$	-12.697	$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	1.990
$\text{Cd}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{Cd}^{+2}$	-32.505	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + \text{Ca}^{+2}$	3.200
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{-2} \leftrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{Cd}^{+2}$	-47.288	$\text{CaNO}_3^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{NO}_3^-$	0.500
$\text{Cd}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Cd}^{+2}$	-10.097	$\text{CaPO}_4^- \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	6.460
$\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{Cd}^{+2}$	-20.094	$\text{CaSO}_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	2.360
$\text{Cd}_2\text{OH}^{+3} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + 2\text{Cd}^{+2}$	-9.397	$\text{CdCl}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{Cl}^-$	1.980
$\text{CdOHCl}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Cd}^{+2} + \text{Cl}^-$	-7.404	$\text{CdCl}_3^- \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 3\text{Cl}^-$	2.400
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + 2\text{Cu}^{+2}$	-26.879	$\text{CdCl}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	2.600
$\text{Cu}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{Cu}^{+2}$	-39.980	$\text{CdCO}_3(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	4.358
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2} \leftrightarrow 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{Cu}^{+2}$	-7.497	$\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{-2} \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{CO}_3^{-2}$	7.228
$\text{CuOH}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Cu}^{+2}$	-16.194	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{NO}_3^-$	0.200
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{Cu}^{+2}$	-11.397	$\text{CdNO}_3^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{NO}_3^-$	0.500
$\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Mg}^{+2}$	-9.897	$\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{-2} \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2}$	3.500
$\text{NiOH}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + \text{Ni}^{+2}$	-18.994	$\text{CdSO}_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	2.370
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{Ni}^{+2}$	-29.991	$\text{CuCl}_3^- \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 3\text{Cl}^-$	-2.290
$\text{Ni}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+ + \text{Ni}^{+2}$	11.599	$\text{CuCl}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	-0.260
$\text{CaHCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-18.788	$\text{CuCl}_4^{-2} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 4\text{Cl}^-$	-4.590
$\text{Ca}(\text{NH}_3)_2^{+2} \leftrightarrow -2 \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} + 2\text{NH}_4^+$	-9.144	$\text{CuCl}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Cl}^-$	0.200
$\text{CaNH}_3^{+2} \leftrightarrow -\text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} + \text{NH}_4^+$	20.923	$\text{NiCl}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + \text{Cl}^-$	0.408
$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	15.035	$\text{NiCl}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	-1.890
$\text{CaHPO}_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	10.686	$\text{CuCO}_3 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	6.770
$\text{CdHCO}_3^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	16.681	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{CO}_3^{-2}$	10.200
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	10.329	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	2.920
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	12.129	$\text{NaCO}_3 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{-2}$	1.270
$\text{Cu HCO}_3^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cu}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	11.339	$\text{NiCO}_3 \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	4.572
$\text{Mg HCO}_3^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	10.079	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{NO}_3^-$	-0.400
$\text{NaHCO}_3(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2} + \text{Na}^+$	12.420	$\text{CuNO}_3^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{NO}_3^-$	0.500
$\text{Ni HCO}_3^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ni}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-5.234	$\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	2.360
$\text{CuNH}_3^{+2} \leftrightarrow -\text{H}^+ + \text{Cu}^{+2} + \text{NH}_4^+$	21.256	$\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	4.654
$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Mg}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	15.175	$\text{MgSO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	2.260
$\text{MgHPO}_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Mg}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	13.445	$\text{NaSO}_4^- \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	0.730
$\text{NaHPO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3} + \text{Na}^+$	-9.244	$\text{NH}_4\text{SO}_4^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{-2}$	1.030
$\text{NH}_3(\text{aq}) \leftrightarrow -\text{H}^+ + \text{NH}_4^+$	-13.598	$\text{NiNO}_3^+ \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{Ni}^{+2}$	0.400
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{+2} \leftrightarrow -\text{H}^+ + \text{Ni}^{+2} + \text{NH}_4^+$	-6.514	$\text{NiSO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{Ni}^{+2}$	2.300
$\text{NiNH}_3^{+2} \leftrightarrow -\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Ni}^{+2}$	19.573	$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{-2} \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{-2} + \text{Ni}^{+2}$	0.820
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$	12.375		
$\text{HPO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{-3}$			

### Κατακρημνιζόμενες χημικές ενώσεις

Αντίδραση	logK
LIME $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Ca <sup>+2</sup>	-32.699
PORTLAND $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Ca <sup>+2</sup>	-22.804
Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :3H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O+ H <sup>+</sup> + Ca <sup>+2</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	47.080
CaHPO <sub>4</sub> :2H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 2 H <sub>2</sub> O+ H <sup>+</sup> + Ca <sup>+2</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	18.995
HYDROXYLAPATITE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- H <sup>+</sup> +5 Ca <sup>+2</sup> + 3PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	44.333
Cd(OH) <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Cd <sup>+2</sup>	-13.644
MONTEPONITE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Cd <sup>+2</sup>	-15.103
Cd(OH) <sub>2</sub> (am) $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Cd <sup>+2</sup>	-13.730
CdOHCl $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- H <sup>+</sup> + Cd <sup>+2</sup> + Cl <sup>-</sup>	-3.537
Cd <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ 6H <sub>2</sub> O- 6H <sup>+</sup> + 4Cd <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-28.400
Cd <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + 3Cd <sup>+2</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-6.710
Cd <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ 4H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> + 3Cd <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-22.560
ATACAMITE $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O - 3H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> + 2 Cu <sup>+2</sup>	-7.391
AZURITE $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> + 2 CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 3 Cu <sup>+2</sup>	16.906
MALACHITE $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 2Cu <sup>+2</sup>	5.306
ARTINITE $\leftrightarrow$ 5 H <sub>2</sub> O-2 H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 2Mg <sup>+2</sup>	-9.600
HYDROMAGNESITE $\leftrightarrow$ 6H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> +4 CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 5 Mg <sup>+2</sup>	8.766
TENORITE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Cu <sup>+2</sup>	-7.644
Cu(OH) <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Cu <sup>+2</sup>	-8.674
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O- 3H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2 Cu <sup>+2</sup>	-9.251
ANTLERITE $\leftrightarrow$ 4H <sub>2</sub> O- 4H <sup>+</sup> +3 Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-8.788
CuOCuSO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> +2 Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-10.303
BROCHANTITE $\leftrightarrow$ 6H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> + 4 Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-15.222
LANGITE $\leftrightarrow$ 7H <sub>2</sub> O- 6H <sup>+</sup> + 4 Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-17.489
PERICLASE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> + Mg <sup>+2</sup>	-21.584
BRUCITE $\leftrightarrow$ 2 H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> + Mg <sup>+2</sup>	-16.844
Mg(OH) <sub>2</sub> (active) $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> + Mg <sup>+2</sup>	-18.794
MgHPO <sub>4</sub> :3H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup> + Mg <sup>+2</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	18.175
BUNSENITE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> + Ni <sup>+2</sup>	-12.446
Ni(OH) <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O- 2H <sup>+</sup> + Ni <sup>+2</sup>	-12.794
Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ 6H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> + 4Ni <sup>+2</sup>	-32.000
GYPSUM $\leftrightarrow$ 2H <sub>2</sub> O + Ca <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4.610
CdCl <sub>2</sub> :1H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O+ Cd <sup>+2</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	1.693
CdCl <sub>2</sub> :2.5H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 2.5H <sub>2</sub> O + Cd <sup>+2</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	1.913
CdSO <sub>4</sub> :1H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O + Cd <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.726
CdSO <sub>4</sub> :2.67H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 2.67H <sub>2</sub> O + Cd <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.873
NESQUEHONITE $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	4.670
THERMONATRITE $\leftrightarrow$ H <sub>2</sub> O+ CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 2 Na <sup>+</sup>	-0.637
NATRON $\leftrightarrow$ 10 H <sub>2</sub> O+ CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 2 Na <sup>+</sup>	1.311
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O $\leftrightarrow$ 3H <sub>2</sub> O +3 Cu <sup>+2</sup> + 2 PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	35.120
CHALCANTHITE $\leftrightarrow$ 5 H <sub>2</sub> O + Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.640
EPSOMITE $\leftrightarrow$ 7H <sub>2</sub> O+ Mg <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.127
MIRABILITE $\leftrightarrow$ 10 H <sub>2</sub> O + 2 Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.114
RETGERSITE $\leftrightarrow$ 6 H <sub>2</sub> O+ Ni <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.040
MORENOSITE $\leftrightarrow$ 7 H <sub>2</sub> O+ Ni <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.145
CaHPO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + Ca <sup>+2</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	19.275
ARAGONITE $\leftrightarrow$ Ca <sup>+2</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	8.300
CALCITE $\leftrightarrow$ Ca <sup>+2</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	8.480
HUNTITE $\leftrightarrow$ Ca <sup>+2</sup> + 4CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + 3 Mg <sup>+2</sup>	29.968
DOLOMITE $\leftrightarrow$ Ca <sup>+2</sup> + 2CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	17.090
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (beta) $\leftrightarrow$ 3 Ca <sup>+2</sup> + 2 PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	28.920
ANHYDRITE $\leftrightarrow$ Ca <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4.360

Αντίδραση	logK
$\text{CdCl}_2 \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	0.659
$\text{OTAVITE} \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	12.000
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Cd}^{+2} + 2\text{PO}_4^{-3}$	32.600
$\text{CdSO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_4^{-2} + \text{Cd}^{+2}$	0.172
$\text{MELANOTHALLITE} \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Cu}^{+2}$	-6.257
$\text{HALITE} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$	-1.603
$\text{CuCO}_3 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	0
$\text{MAGNESITE} \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + \text{Mg}^{+2}$	7.460
$\text{RHODOCHROSITE} \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + \text{Mn}^{+2}$	10.580
$\text{NiCO}_3 \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	6.870
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Cu}^{+2} + 2\text{PO}_4^{-3}$	36.850
$\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	-2.939
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Mg}^{+2} + 2\text{PO}_4^{-3}$	23.280
$\text{THENARDITE} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	-0.322
<b><math>\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ni}^{+2} + 2\text{PO}_4^{-3}</math></b>	<b>31.300</b>

Από τον υπολογισμό των τιμών των δεικτών SI για τις μη διαλυτές χημικές ενώσεις οι οποίες δημιουργούνται, προέκυψε ότι κατακρημνίζονται οι παρακάτω ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές δεν περιέχουν κάποιο από τα προς μελέτη μέταλλα και οπότε μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι τα μέταλλα δεν κατακρημνίζονται.

Ονομασία	Χημικός Τύπος- Προσμίξεις	S.I.
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0.998
Aragonite	$\text{CaCO}_3$	0.585
Calcite	$\text{CaCO}_3$ Mn; Fe; Zn; Co; Ba; Sr; Pb; Mg; Cu; Al; Ni; V; Cr; Mo	0.765
Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	1.326
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2.399
Magnesite	$\text{MgCO}_3$ Fe; Mn; Ca; Co; Ni; ORG;	0.484

**Πίνακας 4.5.2 Κατακρημνιζόμενες ενώσεις στον Θερμαϊκό κόλπο**



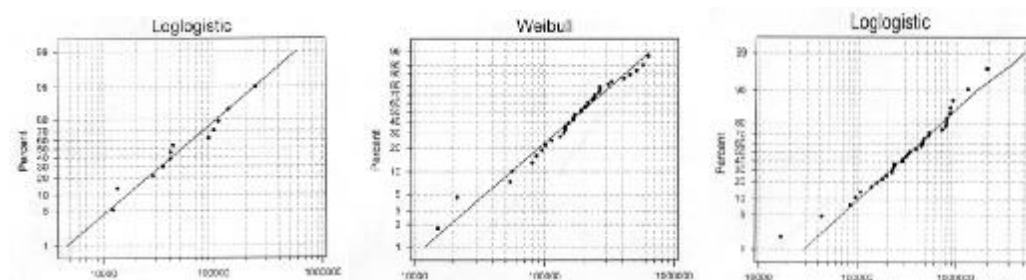
## - Προσρόφηση

Ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  είναι η σταθερά που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση του μοντέλου, ώστε να κατανεμηθεί το ολικό μέταλλο μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης.

Μια πρώτη εκτίμηση πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του συντελεστή αυτού για τα διαθέσιμα για την περιοχή δεδομένα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω:

	$\log[K_d \text{ (L/kg)}]$	
Cd	4.88	$\pm 4.84$
Cu	5.34	$\pm 5.16$
Ni	4.67	$\pm 4.61$

Ακολούθησε περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων και με χρήση του στατιστικού προγράμματος MINITAB, βρέθηκαν οι βέλτιστες αθροιστικές κατανομές, από τις οποίες βρέθηκαν οι τιμές μεταξύ 10 - 90% αθροιστικής πιθανότητας, καθώς και η τιμή για 50%.

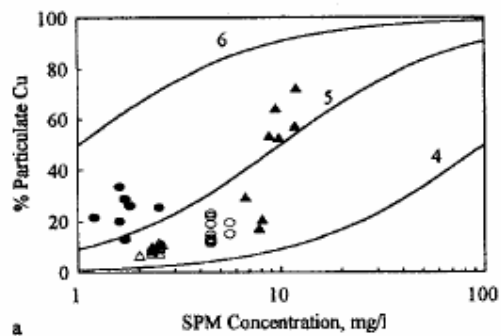


**Διάγραμμα 4.5.1 Διάγραμμα βέλτιστης αθροιστικής κατανομής για a) Cd b) Cu και c) Ni**

	$\log[K_d \text{ (L/kg)}]$	
	10-90%	50%
Cd	4.23 - 5.18	4.70
Cu	4.74 - 5.68	5.30
Ni	5.08 - 6	5.54

Μια βιβλιογραφική ανασκόπηση πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση άλλων συντελεστών κατανομής που έχουν παρατηρηθεί σε παράκτιες περιοχές, με σκοπό να αποτελέσουν μαζί με τα παραπάνω μια βάση στην οποία θα στηριχθεί η βαθμονόμηση του συντελεστή κατανομής στην παρούσα εργασία.

Σχετικά με τον χαλκό από μελέτη που πραγματοποίησαν οι Millward et al. (1998), προέκυψε ότι για την Βόρεια Θάλασσα το 50% του χαλκού ήταν προσροφημένο και ότι το  $\log(K_d)$  κυμαινόταν μεταξύ 4-6 (Σχήμα 4.5.1).



**Σχήμα 4.5.1 Ποσοστό σωματιδιακού χαλκού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και τον συντελεστή κατανομής  $K_d$ . Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν τον  $\log(K_d)$  (Millward et al, 1998)**

Οι Wen et al (1999) στην μελέτη που πραγματοποίησαν για τον Κόλπο Galveston κατέληξαν στις παρακάτω τιμές για το  $\log(K_d)$ .

	$\log(K_d)$
Cd	$4.41 \pm 0.32$
Cu	$4.11 \pm 0.13$
Ni	$4.23 \pm 0.11$

#### 4.5.2 Βαθμονόμηση των βαρέων μετάλλων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η προσπάθεια προσομοίωσης της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων στον Θερμαϊκό κόλπο. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το υπομοντέλο ΤΟΧΙ, στο οποίο το κάθε μέταλλο εισάγεται σαν ένα χημικό, που επηρεάζεται μόνο από διεργασίες προσρόφησης.

Για την βαθμονόμηση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που παρουσιάζονται στην ενότητα 4.1.

Στην περίπτωση των μετάλλων χρειάστηκε να γίνει κάποια εκτίμηση για τα φορτία που εισέρχονται στον Θερμαϊκό από την πόλη της Θεσσαλονίκης και από τις βιομηχανίες, των οποίων τα λύματα καταλήγουν έμμεσα ή άμεσα στον κόλπο. Η εκτίμηση των φορτίων αυτών έγινε με τη βοήθεια της μελέτης των Karvelas et al (2003), η οποία αναφέρεται στον βιολογικό καθαρισμό της Θεσσαλονίκης, όπου με βάση την παροχή εισροής του βιολογικού, τη σύσταση των ανεπεξέργαστων λυμάτων σε μέταλλα και τα ποσοστά διαλυμένων και προσροφημένων μετάλλων στάθηκε δυνατό να γίνει μία αρκετά ακριβής εκτίμηση για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, που καταλήγουν στον κόλπο από αυτή την πηγή. Οι εισροές στον κόλπο από τις βιομηχανίες εκτιμήθηκαν με χρήση συντελεστών εκπομπής (Σ.Ε.) (emission factors) για διάφορα είδη βιομηχανιών από την μελέτη των Nriagu και Pacqua (1988) σε συνδυασμό με τις παροχές εκροής από τη μελέτη των Lekkas et al (1981), η οποία αναφέρεται σε διάφορες βιομηχανίες της περιοχής.

Βιομηχανίες	Q (m <sup>3</sup> /d)	Σ. Ε. (mg/L)		
		Cd	Cu	Ni
Χαρτιού, επίπλων και ξυλείας	2809	-	0.01-0.13	0.02-0.04
Πλαστικά, πετροχημικά και χημικά προϊόντα	24461	0.02-0.05	0.2-3.6	0.2-1.2
Μεταλλικά προϊόντα	10704	0.02-0.07	0.4-1.5	0.008-0.3

**Πίνακας 4.5.3 Παροχές βιομηχανιών και συντελεστές εκπομπής (Lekkas et al, 1981, Nriagu και Pacqua, 1988)**

	Cd	Cu	Ni
Ανεπεξέργαστα λύματα (μg/L)	3.3 ± 1.1	79 ± 35	770 ± 200
Διαλυτή φάση	14 %	11 %	80%
Προσροφημένη φάση	86 %	89 %	20 %

**Πίνακας 4.5.4 Περιεκτικότητα των ανεπεξέργαστων λυμάτων σε βαρέα μέταλλα (Karvelas et al, 2003)**

Η βαθμονόμηση έγινε με τη διαδικασία «δοκιμής – λάθους», με σκοπό την ελαχιστοποίηση του δείκτη RMSE, μεταβάλλοντας κάθε φορά το συντελεστή κατανομής  $K_d$ . Αφού επιλέχθηκε η βέλτιστη τιμή του  $K_d$  κατασκευάστηκαν διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης των τιμών του πεδίου με του μοντέλου, στα οποία εξετάζεται το ποσοστό των τιμών που βρίσκονται εντός της 95 % ζώνης εμπιστοσύνης.

Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται αρχικά οι πίνακες συσχέτισης του  $K_d$  με τον δείκτη RMSE. Σε αυτούς τους πίνακες φαίνεται πως μεταβάλλεται η τιμή του RMSE όταν αλλάζει ο συντελεστής  $k_d$  και τελικά επιλέγεται η τιμή που αντιστοιχεί στο βέλτιστο συνδυασμό για τις τρεις φάσεις των μετάλλων (διαλυτή, προσροφημένη και ολική).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης των τιμών πεδίου – μοντέλου για την κάθε φάση των μετάλλων σε  $\mu\text{g/L}$ . Εδώ παρουσιάζονται επίσης οι ζώνες εμπιστοσύνης αλλά και η ευθεία  $y=x$ , έτσι ώστε να φαίνεται κατά πόσο οι τιμές του μοντέλου προσεγγίζουν τις παρατηρούμενες τιμές.

Τέλος, παρατίθενται πίνακες με τα ποσοστά των τιμών που βρίσκονται εντός της 95 % ζώνης εμπιστοσύνης για το κάθε μέταλλο. Τα αποτελέσματα σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται συνολικά για όλη την περιοχή μελέτης και όχι για κάθε διαμέρισμα, όπως έγινε στην περίπτωση της αλατότητας και των σωματιδίων, που εξετάστηκαν νωρίτερα, γιατί το δίκτυο των μετρήσεων σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά μικρότερο και δεν καλύπτει όλη την περιοχή.

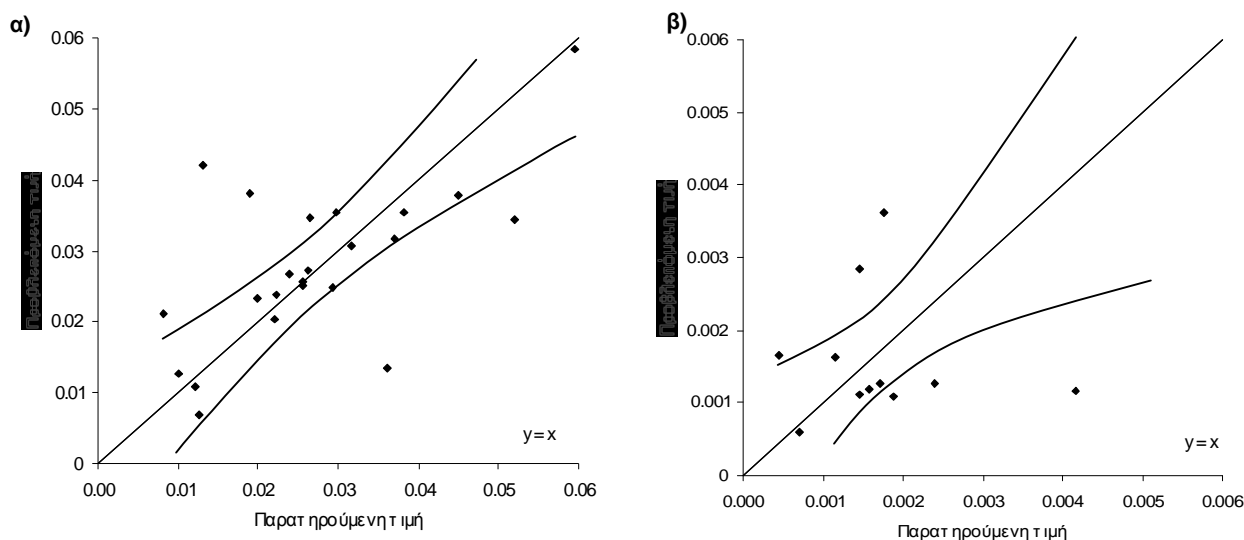
#### 4.5.3 Κάδμιο

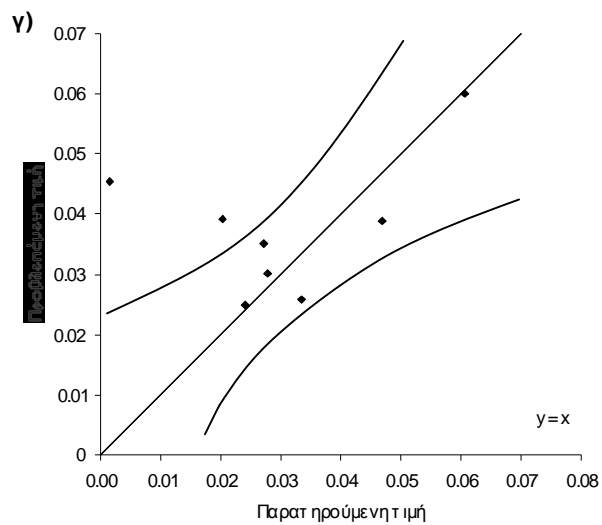
Αρχικά παρουσιάζεται ο πίνακας μεταβολών του RMSE, που οδηγεί στην επιλογή του συντελεστή  $K_d$ . Η τιμή του συντελεστή  $K_d$  που επιλέχτηκε τελικά για το κάδμιο είναι  $4,1 \cdot 10^4$  (L/Kg). Από τον πίνακα 4.5... φαίνεται ότι η τιμή του RMSE για το προσροφημένο παρουσιάζει ελάχιστο για  $K_d = 3.5 \cdot 10^4$ , αλλά επειδή για το διαλυτό κάδμιο υπάρχουν μετρήσεις σε περισσότερα διαμερίσματα και για περισσότερους μήνες κρίθηκε σκόπιμο να επιλεγεί μία τιμή που να αντιστοιχεί σε αρκετά μικρό RMSE για το διαλυτό, αλλά να μην αυξάνει παραπέρα το RMSE του προσροφημένου. Η τιμή του  $K_d$  που επιλέχτηκε προσεγγίζει ικανοποιητικά τις τιμές που έχουν βρεθεί από τη βιβλιογραφία. Η στήλη με *italics* γραμματοσειρά, αντιστοιχεί στην τιμή που υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα (ενότητα 4.5.1).

Συντελεστής κατανομής $K_d$ (L/kg)		Μεταβολή του δείκτη RMSE				
		$3 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^4$	<b><math>4,1 \cdot 10^4</math></b>	$5 \cdot 10^4$	<i><math>7.55 \cdot 10^4</math></i>
Φάση του καδμίου	Διαλυτό	0.014642	0.014598	<b>0.01455</b>	0.01448	<i>0.01436</i>
	Προσροφημένο	0.002202	0.002198	<b>0.002212</b>	0.002266	<i>0.002584</i>
	Ολικό	0.019274	0.019242	<b>0,019205</b>	0.019151	<i>0.01901</i>

Πίνακας 4.5.5 Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του καδμίου και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή  $K_d$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης των τιμών που μετρήθηκαν στο πεδίο και των τιμών που προβλέπει το μοντέλο.





**Διαγράμματα 4.5.2 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για το κάδμιο α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε  $\mu\text{g/L}$ )**

Κατάσταση του μετάλλου	Ποσοστό
Διαλυτό	69,56 %
Προσροφημένο	83,34 %
Ολικό	75 %

**Πίνακας 4.5.6 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης 95%**

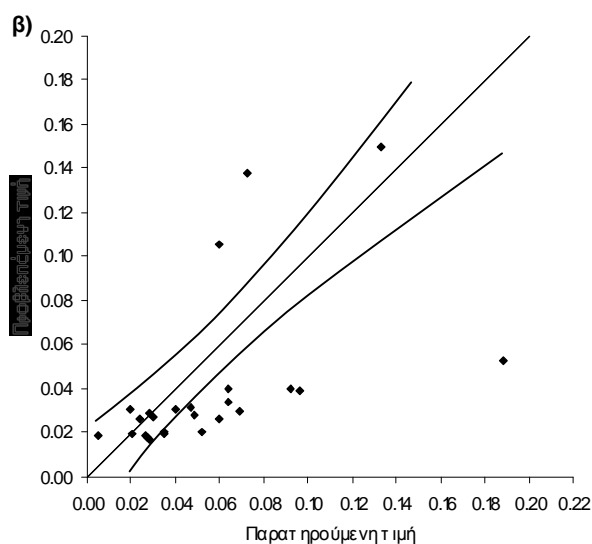
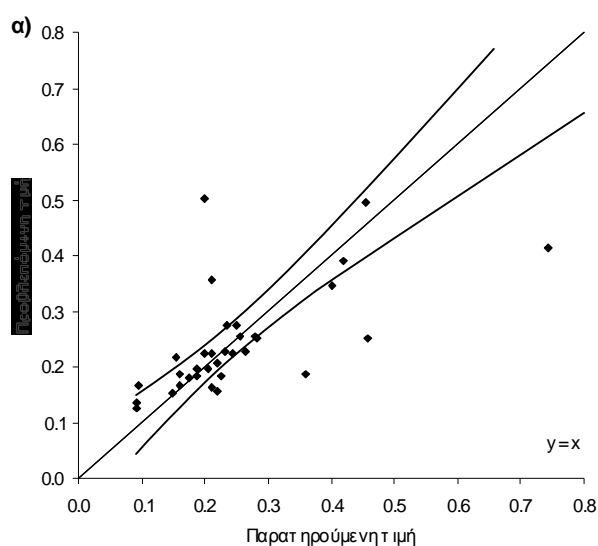
#### 4.5.4 Χαλκός

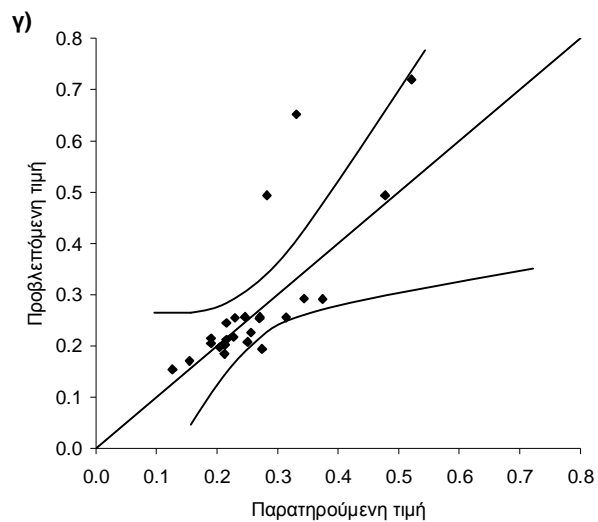
Αρχικά παρουσιάζεται ο πίνακας μεταβολών του RMSE, που οδηγεί στην επιλογή του συντελεστή  $K_d$ . Η διαδικασία της βαθμονόμησης του  $K_d$  λαμβάνει υπόψη της την περιοχή στην οποία παρουσιάζει ελάχιστο το διαλυτό και η τιμή του προσροφημένου δεν έχει αυξηθεί υπερβολικά. Με βάση αυτά η τιμή που επιλέχτηκε είναι  $1.8 \cdot 10^5$  και παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την τιμή που υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα (ενότητα 4.5.1).

		Μεταβολή του δείκτη RMSE				
Συντελεστής κατανομής $K_d$ (L/kg)		$1.25 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	<b><math>1.8 \cdot 10^5</math></b>	$2.17 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$
Φάση του χαλκού	Διαλυτό	0.103661	0.101278	<b>0.099737</b>	0.099403	0.100206
	Προσροφημένο	0.046365	0.047031	<b>0.049028</b>	0.052628	0.056413
	Ολικό	0.098072	0.09548	<b>0.094176</b>	0.09275	0.091619

**Πίνακας 4.5.7** Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του χαλκού και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή  $K_d$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης των τιμών που μετρήθηκαν στο πεδίο και των τιμών που προβλέπει το μοντέλο.





**Διαγράμματα 4.53 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για τον χαλκό α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε  $\mu\text{g/L}$ )**

Κατάσταση του μετάλλου	Ποσοστό
Διαλυτό	69,69 %
Προσροφημένο	53,85 %
Ολικό	88 %

**Πίνακας 4.5.8 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης**



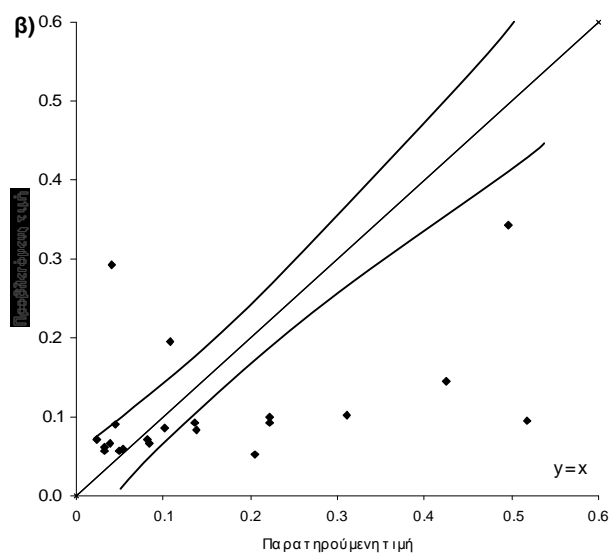
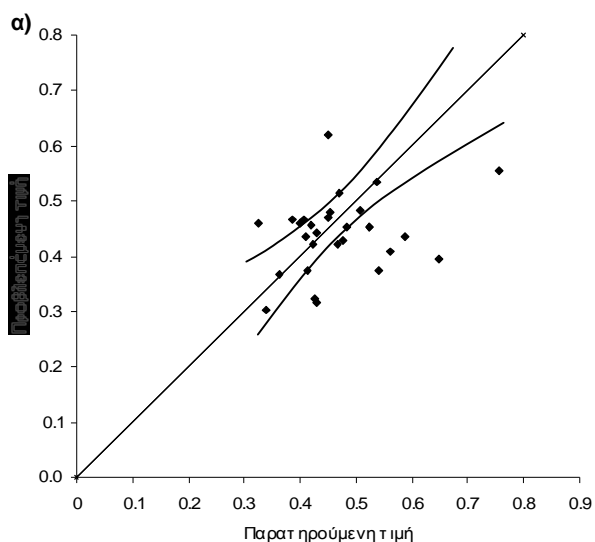
#### 4.5.5 Νικέλιο

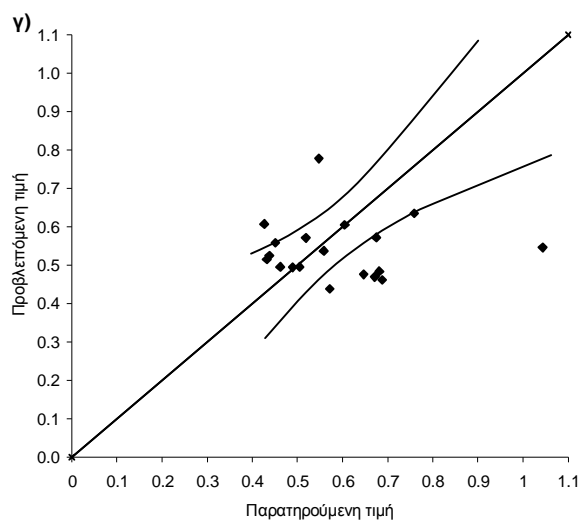
Αρχικά παρουσιάζεται ο πίνακας μεταβολών του RMSE, που οδηγεί στην επιλογή του συντελεστή  $K_d$ . Η διαδικασία της βαθμονόμησης του  $K_d$  λαμβάνει υπόψη της την περιοχή, στην οποία παρουσιάζει ελάχιστο το διαλυτό και οι τιμές του προσροφημένου και του ολικού σταθεροποιούνται στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο. Με βάση αυτά η τιμή που επιλέχτηκε είναι  $2.4 \cdot 10^5$  και παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την τιμή που υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα (ενότητα 4.5.1).

		Μεταβολή του δείκτη RMSE				
Συντελεστής κατανομής $K_d$ (L/kg)		$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	<b><math>2.4 \cdot 10^5</math></b>	$3 \cdot 10^5$	$4.63 \cdot 10^5$
Φάση του νικελίου	Διαλυτό	0.13	0.10922	<b>0.10775</b>	0.1113	0.13605
	Προσροφημένο	0.18	0.16080	<b>0.14314</b>	0.14314	0.14116
	Ολικό	0.23061	0.22690	<b>0.22575</b>	0.22427	0.22130

Πίνακας 4.5.9 Μεταβολή του δείκτη RMSE για την κάθε κατάσταση του νικελίου και επιλογή του βέλτιστου συντελεστή  $K_d$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης των τιμών που μετρήθηκαν στο πεδίο και των τιμών που προβλέπει το μοντέλο. Έντονες αποκλίσεις από την ευθεία  $y=x$  παρουσιάζει το νικέλιο στην προσροφημένη του κατάσταση.





**Διαγράμματα 4.5.4 Γραμμική συσχέτιση των παρατηρούμενων με τις προβλεπόμενες τιμές για το νικέλιο α) διαλυτό β) προσροφημένο γ) ολικό (Οι συγκεντρώσεις στους άξονες είναι σε mg/L)**

Κατάσταση του μετάλλου	Ποσοστό
Διαλυτό	50 %
Προσροφημένο	47,62 %
Ολικό	55 %

**Πίνακας 4.5.10 Ποσοστά των σημείων που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης**

#### Συμπεράσματα:

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία της βαθμονόμησης και από τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω και χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Το μοντέλο ως εργαλείο για προσομοίωση των βαρέων μετάλλων και οι βασικές πηγές αβεβαιότητας.

#### A. Μοντέλο

- Οι αποκλίσεις ειδικότερα για τις σωματιδιακές φάσεις των μετάλλων μπορούν να εξηγηθούν μέσω των συντελεστών κατανομής που χρησιμοποιήθηκαν. Οι συντελεστές αυτοί επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες και συγκεκριμένα από α) την φύση και την σύσταση των σωματιδίων, β) από το μέγεθος τους εφόσον σχετίζεται με τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης και γ) από τις συνθήκες του

περιβάλλοντος, οι οποίες μεταβάλλονται χωροχρονικά. Στο μοντέλο μπορεί να εισαχθεί μόνο μία τιμή του συντελεστή  $K_d$  για όλο το χώρο και για όλη την περίοδο προσομοίωσης. Αυτό σε συνδυασμό με τα παραπάνω εισάγει αυτομάτως ένα μεγάλο σφάλμα στην παρούσα προσομοίωση.

- Τα σφάλματα στην προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας και της σωματιδιακής κίνησης εισάγουν ένα επιπλέον σφάλμα και στην παρούσα προσομοίωση.

## Β. Πηγές αβεβαιότητας

- Σε σχέση με τις εκτιμήσεις που έχουν γίνει για τις εισροές στον κόλπο, κυρίως από τις βιομηχανίες, η αβεβαιότητα είναι μεγάλη, επειδή λόγω έλλειψης στοιχείων τα φορτία υπολογίστηκαν από στοιχεία διαθέσιμα για το 1988.
- Όσον αφορά τις τιμές των φορτίων από τους ποταμούς, πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχει ένα ενδεχόμενο να μην αντιπροσωπεύουν επακριβώς την πραγματικότητα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός, ότι στις εκβολές των ποταμών έχει παρατηρηθεί σε παγκόσμια κλίμακα, έντονη μεταβολή των επικρατουσών φυσικοχημικών συνθηκών, οι οποίες επηρεάζουν την φάση των μετάλλων, και μπορεί να απομακρύνουν τα μέταλλα από την διαλυτή φάση. Τα μέταλλα δεν συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις εκβολές, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει μια ακριβής εκτίμηση για την συμπεριφορά των μετάλλων στις εκβολές της συγκεκριμένης περιοχής.
- Πρέπει να σημειωθεί ότι το δίκτυο δειγματοληψίας για τα βαρέα μέταλλα δεν καλύπτει όλη την περιοχή μελέτης σε χωροχρονική κλίμακα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετά διαμερίσματα για τα οποία δεν υπάρχουν διαθέσιμες τιμές.

## Γ. Αποτελέσματα

- Στα διαγράμματα της γραμμικής συσχέτισης των παρατηρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών, κάποιες τιμές παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από την βέλτιστη ευθεία  $y=x$ .
- Τα ποσοστά που βρίσκονται εντός της ζώνης εμπιστοσύνης είναι αρκετά μεγάλα, με εξαίρεση ίσως την περίπτωση του νικελίου όπου τα ποσοστά είναι λίγο μικρότερα. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη τον μικρό αριθμό δειγμάτων, τα οποία δεν καλύπτουν όλη την περιοχή μελέτης σε χωροχρονική κλίμακα, ίσως τελικά αυτά τα ποσοστά επιτυχίας να μην είναι αληθοφανή.

- Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των μετάλλων τουλάχιστον για το κάδμιο και τον χαλκό είναι πολύ μικρές, ειδικά στην προσροφημένη φάση. Το νικέλιο όπως λέχθηκε και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις, και στην προσροφημένη κατάσταση, οι οποίες οφείλονται κυρίως στο φυσικό υπόβαθρο και όχι τόσο σε ανθρωπογενείς πηγές.

## Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και προτάσεις

Μετά από την διαδικασία βαθμονόμησης, που περιγράφηκε αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

### Υδροδυναμική κυκλοφορία

- Η υδροδυναμική κυκλοφορία χωρίζεται σε χειμερινή και θερινή, με τις μάζες των επιφανειακών υδάτων να κινούνται προς τα νότια το χειμώνα, και να ακολουθούν κυκλωνική πορεία, με φορά αντίθετη στους δείκτες του ρολογιού, κατά τους θερινούς μήνες.
- Η αλατότητα είναι ένας αξιόπιστος δείκτης για την προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας σε παράκτια συστήματα, όπως φάνηκε από την χρήση της στην παρούσα εργασία.
- Η προσομοίωση της κίνησης των υδάτων, που πραγματοποιήθηκε, θεωρείται ικανοποιητική, κάτι που διαφαίνεται από τις τιμές του δείκτη RMSE και από τα διαγράμματα μεταβολής της αλατότητας με τον χρόνο.

### Κίνηση σωματιδιακού υλικού

- Η κύρια πηγή των αιωρούμενων σωματιδίων στον Θερμαϊκό κόλπο είναι τα ποτάμια. Στον κόλπο δημιουργούνται τόσο επιφανειακά όσο και βενθικά νεφελοειδή στρώματα, τα οποία και επιτεύχθηκε να προσομοιωθούν. Τα νεφελοειδή στρώματα είναι εμφανή, περισσότερο στα διαμερίσματα μπροστά από τους ποταμούς.
- Αν και το μοντέλο είναι περιγραφικό, όσον αφορά το σωματιδιακό υλικό, είναι ένα καλό εργαλείο ώστε να εισαχθούν διεργασίες, όπως η επαναιώρηση, που αν και είναι γνωστό ότι λαμβάνουν χώρα είναι δύσκολο να περιγραφούν μαθηματικά.
- Η κίνηση των σωματιδίων πραγματοποιείται εν μέρει βάση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας, με αποτέλεσμα να υπεισέρχεται στην προσομοίωση των αιωρούμενων σωματιδίων και το σφάλμα της προσομοίωσης της υδροδυναμικής κυκλοφορίας.
- Σημαντική αβεβαιότητα στην προσομοίωση των σωματιδίων μπορεί να οφείλεται στην υποεκτίμηση ή υπερεκτίμηση των εισαγόμενων από τους ποταμούς φορτίων, λόγω των πολλών κενών στην κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα των εκβολών.
- Η προσομοίωση της κίνησης των αιωρούμενων σωματιδίων θεωρείται αρκετά ικανοποιητική, όπως φαίνεται στα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης με τον χρόνο, με δεδομένο το γεγονός ότι σε πολλά διαμερίσματα δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.

#### Συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων

- Η κύρια πηγή των βαρέων μετάλλων στον κόλπο είναι τα ποτάμια, η πόλη της Θεσσαλονίκης και η βιομηχανική περιοχή.
- Η μοντελοποίηση των βαρέων μετάλλων σε παγκόσμια κλίμακα είναι στα πρώτα της βήματα. Οι βασικές πηγές αβεβαιότητας είναι ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  και η εκτίμηση των εισερχόμενων στο σύστημα φορτίων (James, 2001). Το μοντέλο WASP6.0 δεν αποτελεί εξαίρεση. Έτσι μπορεί να εισαχθεί μόνο μία τιμή του συντελεστή  $K_d$  για όλο το χώρο και για όλη την περίοδο προσομοίωσης, κάτι που δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα. Σχετικά με την εκτίμηση των φορτίων, για την βιομηχανική περιοχή τα διαθέσιμα στοιχεία είναι περιορισμένα, ενώ για τους ποταμούς τα φορτία μπορεί να μην είναι ρεαλιστικά, λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων των εκβολών.
- Τα σφάλματα στην προσομοίωση της υδροδυναμικής κυκλοφορίας και της σωματιδιακής κίνησης εισάγουν ένα επιπλέον σφάλμα και στην παρούσα προσομοίωση.
- Το δίκτυο δειγματοληψίας για τα βαρέα μέταλλα δεν καλύπτει όλη την περιοχή μελέτης σε χωροχρονική κλίμακα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετά διαμερίσματα, για τα οποία δεν υπάρχουν διαθέσιμες τιμές.
- Η προσομοίωση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων θεωρείται αρκετά ικανοποιητική, με δεδομένο το γεγονός ότι σε πολλά διαμερίσματα δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα.

Τελικά, το μοντέλο WASP6.0 είναι ένα καλό εργαλείο για την αρχική εκτίμηση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων σε παράκτια συστήματα, αλλά θεωρείται απαραίτητο να γίνει μια βελτίωση σε σχέση με τον συντελεστή κατανομής, για τον οποίο θα έπρεπε να υπάρχει η δυνατότητα μεταβολής.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την συγκεκριμένη εργασία σε συνδυασμό με τα προβλήματα που προέκυψαν, είναι, ότι στην περίπτωση της μοντελοποίησης των βαρέων μετάλλων, πρέπει πρώτα από όλα να γίνεται η διαμερισματοποίηση της περιοχής. Ακολουθώντας να καθορίζεται το δίκτυο δειγματοληψίας, ώστε να περιγράφονται ικανοποιητικά όλα τα διαμερίσματα και να υπάρχουν τιμές για όλες τις εποχές του έτους, σε συνδυασμό με το οικονομικό κόστος.

## Κεφάλαιο 6. Βιβλιογραφία

1. Αναγνώστου Χ., Χρόνης Γ.Θ., Σιούλας Α.Ι., 1998. Δυναμική, λειτουργία και διαχείριση του θαλάσσιου συστήματος. Μαθήματα στο πανεπιστήμιο Αιγαίου. Τμήμα Περιβάλλοντος, Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών. Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, Αθήνα.
2. Λελέκης Γ., 2001. Διπλωματική εργασία "Εκτίμηση της ροής σωματιδιακής ύλης σε ένα ημίκλειστο παράκτιο θαλάσσιο σύστημα. Μηχανισμοί και διεργασίες ελέγχου της ροής ύλης και ανθρωπογενών συστατικών"
3. Μαρκόνης Γ., 2003. Διπλωματική εργασία "Μελέτη της υδροδυναμικής συμπεριφοράς και της τροφικής κατάστασης του Θερμαϊκού κόλπου με την χρήση του μοντέλου WASP"
4. Νικολαΐδης Ν.Π., 2002. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις "Εισαγωγή σε περιβαλλοντικά μοντέλα", Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
5. Νικολαΐδης Ν.Π., 2003. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις "Περιβαλλοντική Γεωχημεία", Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
6. Alloway B.J., 1996. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional
7. Anagnostou, Kontogiannis, Papadopoulos, 1997. Formation of the benthic nepheloid layer in the inner Thermaikos Gulf (Greece), 5ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας 51 – 54.
8. ATSDR, 2002. Draft Toxicological Profile for Copper, U.S. Department of Health and Human Services.
9. ATSDR, 2003. Draft Toxicological Profile for Nickel, U.S. Department of Health and Human Services
10. Biran A. & Breiner M., 1999. Matlab5 για μηχανικούς, 2<sup>η</sup> έκδοση, Τζιόλας, Θεσσαλονίκη.
11. EPRI, 1986. Chemical Attenuation Rates, Coefficients, and Constants in Leachate Migration. Volume I: A Critical Review, EA-3356, Research Project 2198-1
12. Chester R., 2000. Marine Geochemistry, Blackwell Science Ltd, chapter 10-11
13. Hygen P., Simpson J.H., Christopoulos S., Krestenitis Y., 2002. The seasonal cycles of stratification and circulation in the Thermaikos Gulf Region Of Freshwater Influence (ROFI), north-west Aegean. Continental Shelf Research 22, 2573-2597
14. James I.D., 2002. Modeling pollution dispersion, the ecosystem and water quality in coastal waters: a review. Environmental Modelling & Software 17, 363 - 385
15. Kaberi H., Anagnostou C., Karageorgis A., 1997. The trend of the heavy metal distribution in the recent sediments of the bay and of the gulf of Thessaloniki. 5ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας, 79-82
16. Karageorgis A.P., Anagnostou C.L. 2001. Particulate matter spatial – temporal distribution and associated surface sediment properties: Thermaikos Gulf and Sporades Basin, NW Aegean Sea, Continental Shelf Research 21, 2141 –2153

17. Karageorgis A.P., Anagnostou C.L., 2003. Seasonal variation in the distribution of suspended particulate matter in the northwest Aegean sea. *Journal of Geophysical Research* V.108 No. C8 3274
18. Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere* 53, 1201 –1210
19. Kontoyiannis H, Karamanos H., 2000. North Thermaikos Gulf: The role of the rivers in the inflow of Aegean water. 6ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας. 48 – 53.
20. Kourafalou V.H., Savvidis Y.G., Krestenitis Y.N., Koutitas C.G., 2004. Modelling studies on the processes that influence matter transfer on the Gulf of Thermaikos (NW Aegean Sea) *Continental Shelf Research* 24 203-222
21. Kremer H.H., Salomons W. and Crossland C.J., 2002. Human dimensions of land-based fluxes to the coastal zone: LOICZ-Basins approach
22. Ladakis M., Skoullos M. & Dassenakis M., 2003. Water quality in the Mediterranean marine protected area (North Sporades islands, Greece), *Chemistry and Ecology* 19(1), 47–57
23. Langmuir D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall Inc. chapter 2 & 11
24. Lekkas T.D., Paraskeuopoulos A., Scoullos M., Koutsopoulos N., Veinoglou F., 1981. Industrial pollution in the greater Thessaloniki area. *International Conference on Environmental Pollution*, 365-374
25. Millward G.E., Morris A.w., Tappin A.D., 1998. Trace metals at two sites in the southern North Sea: Results from a sediment resuspension study, *Continental Shelf Research* 18, 1381-1400
26. Nriagu J.O., Pacyua J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139
27. Poulos S.E., Chronis G.Th., Collins M.B., Lykousis V., 2000. Thermaikos Gulf Coastal System, NW Aegean Sea: an overview of water r sediment fluxes in relation to air–land–ocean interactions and human activities , *Journal of Marine Systems* 25, 47–76
28. Sari E., Cagatay M.N., 2001. Distributions of heavy metals in the surface sediments of the Gulf of Saros, NE Aegean Sea, *Environment International* 26, 169-173
29. Savvidis Y.G., Koutitas C.G., Krestenitis Y.N., 2000. Dispersion of suspended particulate matter in Thermaikos Gulf. Development and application of a mathematical model. 6ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας. 54 - 59
30. Schecher W.D., McAvoy D.C.. *MINEQL+ A Chemical Equilibrium Modeling System Version 4.0 for Windows, User's Manual*, Environmental Research Software
31. Schnoor, 1996. *Environmental Modeling, Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil*, John Wiley & Sons
32. Surfer 8 Contouring and 3D surface mapping for scientists and engineers User's Guide, 2002 Golden Software Inc.



33. UNEP, 1996. Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Zinc, Copper and their Compounds, MAP Technical Reports Series No. 105
34. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, 1999. National Recommended Water Quality Criteria– Correction, United States 4304 EPA 822-Z-99-001 April
35. U.S. Environmental Protection Agency Office of Air and Radiation, 1999. Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values. Volume II: Review of geochemistry and available  $K_d$  values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium and uranium.
36. van der Leeden F., 1990. The water encyclopedia, Lewis Publishers Inc.
37. Wang Y., XU H., 2001. Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: A linear free energy correlation approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1529–1543
38. Wen L-S., Satschi P., Gill G., Paternostro C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185- 212
39. WHO, 1992. International Program on chemical safety, Geneva
40. Wool T.A., Ambrose R.B., Martin J.L. & Comer E.A.. WASP Version 6.0 User's Manual, US Environmental Protection Agency, Athens, GA
41. Zeri C., Garbe- Schonberg D., Krasakopoulou E., Kaberi E., Anagnostou C., 2000. Study of trace metal behaviour in the Thermaikos Gulf. , 6ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας, 65-69
42. Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T., Metal cation / anion adsorption on calcium carbonate: implication to metal ion concentrations in ground water.