



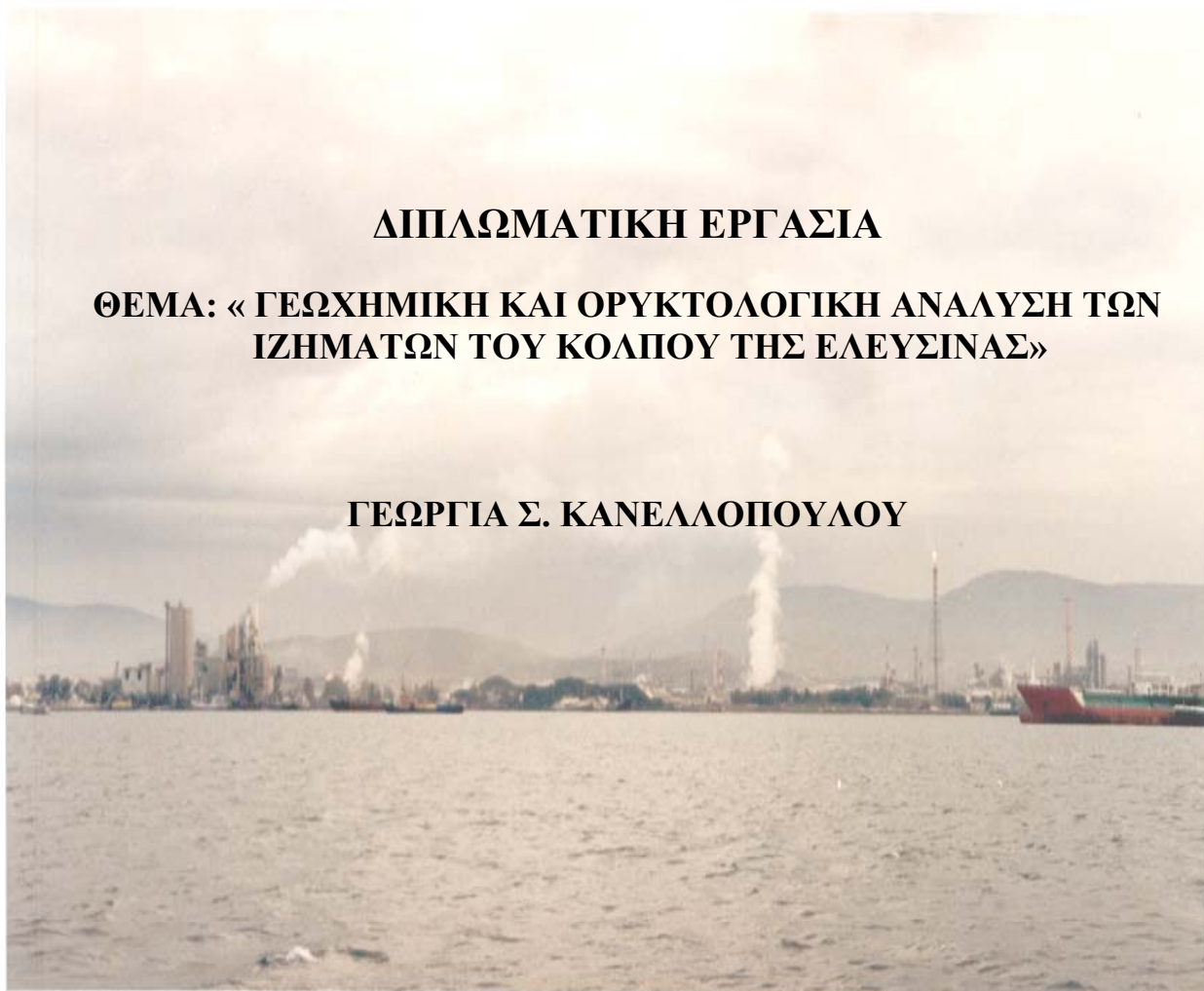
# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ: « ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ  
ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ»**

**ΓΕΩΡΓΙΑ Σ. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΥ**



### **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΦΩΣΚΟΛΟΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΠΕΡΙΚΑΤΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΧΑΝΙΑ  
ΙΟΥΝΙΟΣ 2003**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ-ΠΡΟΛΟΓΟΣ

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

|   |       |
|---|-------|
| 1.1 Περιβάλλον .....                                    | σελ.1 |
| 1.2 Εφαρμοσμένη γεωχημεία-Περιβαλλοντική γεωχημεία..... | 1     |

### 2. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ

|   |   |
|---|---|
| 2.1 Γενικές έννοιες για την ρύπανση των θαλασσών.....                 | 3 |
| 2.2 Πηγές της θαλάσσιας ρύπανσης.....                                 | 5 |
| 2.2.1 Αστικά λύματα και βιμηχανικά απόβλητα.....                      | 5 |
| 2.2.2 Γεωργία.....  | 6 |
| 2.2.3 Ραδιενεργά.....   | 7 |
| 2.2.4 Πετρελαιοκηλίδες.....   | 7 |
| 2.2.5 Φυσικές διεργασίες και λοιπές ανθρωπογενείς δραστηριότητες..... | 8 |

### 3. ΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Κατηγορίες θαλάσσιων ιζημάτων.....                 | 10 |
| 3.2 Διεργασίες σχηματισμού των θαλάσσιων ιζημάτων..... | 12 |
| 3.2.1 Αποσάθρωση-Διάβρωση.....                         | 12 |
| 3.2.2 Μεταφορά.....                                    | 15 |
| 3.2.3 Απόθεση-Ιζηματογένεση.....                       | 17 |
| 3.2.4 Διαγένεση.....                                   | 17 |
| 3.3 Τα συστατικά των θαλάσσιων ιζημάτων.....           | 17 |
| 3.4 Τα θαλάσσια συστήματα ως πηγή πρώτων υλών.....     | 21 |

### 4. ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

|  |    |
|--|----|
| 4.1 Εισαγωγή.....  | 23 |
| 4.2 Φυσιογραφία του κόλπου- Περιγραφή του Θριάσιου Πεδίου..... | 24 |
| 4.3 Υδρολογία του κόλπου.....                                  | 26 |
| 4.3.1 Κλιματολογία του κόλπου.....                             | 28 |
| 4.4 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του κόλπου.....           | 29 |
| 4.5 Βιολογικά χαρακτηριστικά.....                              | 32 |
| 4.5.1 Πλαγκτονικές βιοκοινωνίες.....                           | 32 |

|  |    |
|--|----|
| 4.5.2 Βενθικές βιοκοινωνίες.....   | 34 |
| 4.6 Η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων του βυθού.....  | 35 |
| 4.7 Συνοπτική περιγραφή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και των<br>μονάδων που επηρεάζουν άμεσα το θαλάσσιο οικοσύστημα του<br>κόλπου της Ελευσίνας..... | 36 |

## **5. ΥΛΙΚΑ**

|  |    |
|--|----|
| 5.1 Δειγματοληψία.....                                     | 46 |
| 5.2 Μακροσκοπική περιγραφή των δειγμάτων.....              | 49 |
| 5.3 Ομαδοποίηση των δειγμάτων.....                         | 51 |
| 5.3.1 Ξέπλυμα των δειγμάτων από τα άλατα.....              | 51 |
| 5.3.2 Η έννοια του pH.....                                 | 51 |
| 5.3.3 Μέτρηση του pH.....                                  | 53 |
| 5.3.4 Τιμές pH.....  | 54 |
| 5.3.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Laser..... | 56 |
| 5.3.6 Τιμές κοκκομετρίας με περίθλαση ακτίνων Laser.....   | 57 |
| 5.3.7 Ομαδοποιημένα δείγματα.....                          | 59 |

## **6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

|  |    |
|--|----|
| 6.1 Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης (Θερμοβαρική ανάλυση).....                            | 60 |
| 6.2 Κοκκομετρία με την τεχνική καθίζησης Atterberg.....                                  | 61 |
| 6.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.....  | 63 |
| 6.3.1 Προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με κορεσμό<br>με οξικό αμμώνιο..... | 64 |
| 6.4 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα (TOC).....   | 66 |
| 6.5 Ορυκτολογική ανάλυση-Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....                            | 69 |
| 6.6 Φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού (XRF).....   | 70 |
| 6.7 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑ.Α.Α).....                                     | 73 |

## **7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ**

|  |    |
|--|----|
| 7.1 Μετρήσεις απώλειας πύρωσης.....                      | 79 |
| 7.2 Χημικές αναλύσεις XRF.....                           | 80 |
| 7.3 Μετρήσεις ιοντοεναλλακτικής ικανότητας.....          | 82 |
| 7.4 Μετρήσεις κοκκομετρίας με την τεχνική Atterberg..... | 82 |

|  |    |
|--|----|
| 7.5 Μετρήσεις οργανικού άνθρακα (TOC).....                               | 86 |
| 7.6 Γεωλογική περιγραφή της περιοχής γύρω από τον κόλπο της Ελευσίνας... | 87 |
| 7.7 Ορυκτολογική ανάλυση.....  | 87 |
| 7.8 Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ΦΑ.Α.Α.....                       | 88 |

## **8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

|   |     |
|---|-----|
| 8.1 Η μέτρηση της συγκέντρωσης του φυσικού ισοτόπου $^{210}\text{Pb}$ σε πρόσφατα<br>ιζήματα και η χρήση των δεδομένων για τον υπολογισμό του<br>ρυθμού ιζηματογένεσης και χρονολόγησής τους..... | 93  |
| 8.2 Κέντρο επεξεργασίας λυμάτων Ψυττάλεια.....  | 96  |
| 8.2.1 Διερεύνηση του τρόπου διάχυσης του πεδίου λυμάτων.....  | 96  |
| 8.2.2 Επιπτώσεις της επεξεργασίας των λυμάτων στο φυτοβένθος.....   | 96  |
| 8.2.3 Παρακολούθηση της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού<br>του Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής<br>των λυμάτων.....  | 97  |
| 8.2.4 Αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό.....   | 97  |
| 8.3 Οργανικοί ρυπαντές.....   | 97  |
| 8.3.1 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες.....  | 98  |
| 8.3.2 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.....  | 100 |
| 8.3.3 Φυτοφάρμακα.....  | 100 |
| 8.3.4 Παρασιτοκτόνα και PCBs.....   | 101 |
| 8.4 Γεωχημικές και ορυκτολογικές συσχετίσεις.....   | 102 |
| 8.5 Συζήτηση-Προτάσεις.....   | 104 |

## **Βιβλιογραφία**

## **Παραρτήματα Α, Β, Γ και Δ**

## Περίληψη

Η ανάλυση ιζημάτων είναι χρήσιμη στην ανίχνευση πηγών ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Κατακόρυφες τομές ιζήματος διατηρούν την ιστορική σειρά των εντάσεων μόλυνσης και των διακυμάνσεων εισαγωγής ενός ρυπαντή σε μεγάλη χρονική περίοδο. Τα ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας αποτέλεσαν το θέμα αυτής της εργασίας.

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας ξεκινώντας από ανατολικά και καταλήγοντας δυτικά χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο αντίστοιχα. Το κύριο ωστόσο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η εξάπλωση ενός μαύρου στρώματος ίλος πλούσιας σε οργανικό υλικό με πάχος μέχρι και 12 cm, το οποίο είναι άμεσα συσχετιζόμενο με την διαρκή εναλλαγή οξειδωτικών-ανοξικών συνθηκών στην επιφάνεια του ιζήματος. Κατά την θερινή περίοδο οι επικρατούσες ανοξικές συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση αυξημένου οργανικού υλικού στο βυθό που προσδίδουν σε όλη την έκταση της επιφάνειας του βυθού μαύρο χρώμα. Την χειμερινή περίοδο η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου προσδίδουν στην επιφάνεια των ιζημάτων ένα καφέ (οξειδωτικό) στρώμα του οποίου το πάχος δεν υπερβαίνει τα 0,5mm

Το pH των ιζημάτων κυμαίνεται από την τιμή 7.9 έως την τιμή 8.5 και αυξάνεται με το βάθος. Οι μετρήσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δείχνουν τα αυξημένα ποσοστά λεπτόκοκκου υλικού στην δυτική πλευρά του κόλπου. Επίσης η ποσότητα οργανικού άνθρακα εμφανίζεται υψηλότερη στο ανατολικό τμήμα με μέση τιμή 4% και μειώνεται προς τα δυτικά με μέση τιμή 2,5%. Η ύπαρξη του στο στρώμα μύρνης ίλος δηλαδή στα πρώτα 10-12 cm, κομμάτι που δημιουργήθηκε τα τελευταία 50 έτη, επιβεβαιώνει την ανθρωπογενή δραστηριότητα. με έμφαση στους ορίζοντες όπου υπάρχουν κελύφη με εγκλωβισμό του σε αυτά Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, δολομιτικός ασβεστόλιθος, δολομίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, αλβίτης και αλουνίτης. Χαρακτηριστικές είναι οι διαχρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των στοιχείων : Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg, Cd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία καθορίζουν και την περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου.

## Πρόλογος

Σε μια εποχή που το περιβάλλον επιβαρύνεται συνεχώς μολυσματικά κρίνεται απαραίτητη η συμβολή στην μελέτη του βαθμού ρύπανσης του.

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια παλαιότερων μελετών που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου με έμφαση σε αυτά του κόλπου της Ελευσίνας. Το θαλάσσιο αυτό σύστημα θεωρείται σήμερα σαν μία από τις πλέον επιβαρυνμένες περιοχές μια και συγκεντρώνει την μεγαλύτερη βιομηχανική δραστηριότητα στη μεταπολεμική περίοδο.

Απώτερος στόχος είναι η χωροχρονική αξιολόγηση του διαφορετικού βαθμού επιβάρυνσης του κόλπου από τις αντίστοιχες διακριτές πηγές ρύπανσης σε συνδυασμό με τους γεωλογικούς παράγοντες, τα ορυκτολογικά και βιολογικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν τους ρυθμούς ιζηματογένεσης και την ικανότητα του ίδιου του συστήματος να αποδομεί τους συγκεκριμένους ρυπαντές. Επίσης η μελέτη της επίδρασης των υδρογραφικών και κλιματολογικών χαρακτηριστικών της περιοχής στον μηχανισμό μεταφοράς της ρύπανσης αλλά και η γενικότερη σημερινή κατάσταση του κόλπου από περιβαλλοντικής σκοπιάς.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Αντώνιο Φώσκολο για την συνεχή βοήθεια που μου παρείχε, τον καθηγητή Θεόδωρο Μαρκόπουλο (επιβλέπων) και τον αναπληρωτή καθηγητή Βασίλειο Περδικάτση για την συμβολή τους στην διεξαγωγή των συμπερασμάτων. Θερμές ευχαριστίες απευθύνω στον διευθυντή ερευνών του ΕΚΘΕ και επισκέπτη καθηγητή του πανεπιστημίου Αιγαίου Χρήστο Αναγνώστου για την καθοριστική βοήθεια του κατά την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Επίσης ευχαριστώ τους συνεργάτες του για την βοήθεια τους κατά την δειγματοληψία και την Νικολέτα Ρόρη για την συνεργασία της καθόλη την διάρκεια αυτής της εργασίας. Κατόπιν ευχαριστώ την Δέσποινα Πεντάρη και τον Ιωάννη Τύπου για την συμβολή τους στην εξοκίωση μου με το εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας όπου και έγινε το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας αυτής. Επίσης το προσωπικό των εργαστηρίων: Εμπλουτισμού, Ορυκτολογίας και Περιβαλλοντικής Χημείας τόσο για την παραχώρηση του εξοπλισμού αλλά και για βοήθεια τους στην διεξαγωγή των μετρήσεων.

Τέλος ευχαριστώ τους φίλους μου που μαζί τους οι ώρες εκτός δουλειάς αποτελούσαν πηγή δημιουργικότητας και ζωντάνιας.

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Περιβάλλον

Για να καταλάβουμε το περιβάλλον, πρέπει πρώτα να συνειδητοποιήσουμε ότι ουδέποτε αυτό είναι στατικό. Φυσικές δυνάμεις συνεχώς μεταβάλλουν την επιφάνεια της γης δια μέσου του καιρού, των ενεργειών των κυμάτων και των φυσικών φαινομένων. Την ίδια στιγμή εισάγουν αέρια, ατμούς και σκόνη στην ατμόσφαιρα. Αυτα μπορεί να επιστρέφουν στην ξηρά ή την θάλασσα σε μεγάλη απόσταση από την πηγή τους. Χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα παράγουν όζον, το οποίο μας προστατεύει από την βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία του ηλίου. Οι ζωντανοί οργανισμοί παίζουν επίσης έναν δυναμικό ρόλο δια μέσου της αναπνοής, της έκκρισης και τελικά του θανάτου και αποσύνθεσης τους, ανακυκλώνοντας τα συστατικά τους διαμέσου του περιβάλλοντος. Αυτό επεξηγείται από τον γνωστό κύκλο του αζώτου και όμοιους κύκλους για όλα τα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται από όλους τους ζωντανούς οργανισμούς.

Το σύγχρονο ενδιαφέρον για το περιβάλλον οφείλεται στο ότι οι φυσικές διεργασίες διαταράσσονται από τον άνθρωπο σε τέτοιο βαθμό ώστε η ποιότητα ζωής και η ίδια η ζωή να απειλούνται.

## 1.2 Εφαρμοσμένη γεωχημεία-Περιβαλλοντική γεωχημεία

Η εξέλιξη των γεωργικών, βιομηχανικών και αστικών δραστηριοτήτων του ανθρώπου προκάλεσε την εμφάνιση πολλών περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Οι μελέτες των φυσικών περιβαλλοντικών διεργασιών μπορεί να παρέχουν τα βασικά δεδομένα για την εκτίμηση της επίδρασης των ρυπαντών, που μερικές φορές είναι χημικές και άλλοτε φυσικές ενώσεις με αυξημένες συγκεντρώσεις.

Παρά την εξέλιξη των σύγχρονων αναλυτικών μεθόδων και την αύξηση του αριθμού των περιβαλλοντικών μελετών, εντούτοις δεν έχει γίνει αρκετά κατανοητή η συμπεριφορά των φυσικών και χημικών ενώσεων στο περιβάλλον. Προκειμένου να κατανοηθεί η



συμπεριφορά των χημικών ενώσεων πρέπει να βρεθεί τρόπος εφαρμογής της χημείας στις διεργασίες που συμβαίνουν στη φύση. Συχνά είναι επίσης αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε και γνώσεις από άλλες επιστήμες, όπως γεωλογία, βιολογία και φυσική.

Η ανόργανη γεωχημεία μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην προσπάθεια καθορισμού των φυσικών συγκεντρώσεων των στοιχείων, στην κατανόηση των χημικών αντιδράσεων των ρυπαντών με φυσικά διαλυμένα συστατικά και ορυκτά, στον υπολογισμό των χρόνων παραμονής και ιδιαίτερα στον υπολογισμό της χρονικής έκτασης που οι γεωχημικές διεργασίες θα απομάκρυναν τους ρυπαντές από το περιβάλλον.

Η περιβαλλοντική γεωχημεία, ένας κλάδος της εφαρμοσμένης γεωχημείας, ασχολείται με την ρύπανση του επιφανειακού περιβάλλοντος από βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα.

## **2. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ**

### **2.1 Γενικές έννοιες για την ρύπανση των θαλασσών**

Η ρύπανση των θαλασσών αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του αιώνα. Οι επιπτώσεις της τόσο σε κοινωνικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο είναι ιδιάζουσας σημασίας με αποτέλεσμα την επικέντρωση του επιστημονικού ενδιαφέροντος τόσο στην αξιολόγηση της υπάρχουσας κατάστασης όσο και στην εύρεση τρόπων περιορισμού και αντιμετώπισης της.

Ο ορισμός της δεν έχει αποδοθεί με ακρίβεια. Από την UNESCO έχει διατυπωθεί ως εξής : «Ως θαλάσσια ρύπανση ορίζεται η άμεση ή έμμεση, ανθρωπογενούς προέλευσης, εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο χώρο (συμπεριλαμβανομένων και των ποταμών) και η οποία έχει βλαβερές επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή αποτελεί παρεμποδιστικό παράγοντα για οποιαδήποτε είδους χρησιμοποίηση της θάλασσας (συμπεριλαμβανομένης και της αλιείας) ή προκαλεί αλλοίωση της ποιότητας του θαλασσινού νερού και υποβιβάζει τις δυνατότητες χρησιμοποίησης του για ψυχαγωγικούς σκοπούς».

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος είναι :

- Θαλάσσιες μεταφορές
- Βιομηχανικά στερεά απόβλητα
- Γεωργικές καλλιέργειες (εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα)
- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (θερμική αλλοίωση)
- Αστικά λύματα
- Άλλες πηγές από ανθρωπογενείς και μη δραστηριότητες (παροπλισμένα πλοία, ατμοσφαιρικοί ρύποι, ραδιενεργά απόβλητα)

Ο τρόπος διάθεσης τους στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι είτε άμεσος είτε έμμεσος. Μερικές από τις διαδικασίες διάθεσης είναι οι παρακάτω :

- με την απευθείας δια των αγωγών έκχυση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων σε παράκτιες περιοχές
- με τις θαλάσσιες μεταφορές μέσω της απόθεσης τους από τα κινούμενα πλοία ή της διάλυσης τους από τα παροπλισμένα πλοία
- μέσω της μεταφοράς τους από τους ποταμούς και της τελικής τους διάθεσης από τις εκβολές τους στο θαλάσσιο περιβάλλον και
- μέσω της μεταφοράς τους από την ατμόσφαιρα και της τελικής τους απόθεσης στο θαλάσσιο περιβάλλον (Ρόρη 2002).

Η πλήρης εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης συνίσταται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ρυπαντικών φορτίων και τοξικών ουσιών τόσο στο θαλασσινό νερό, όσο και στα ιζήματα και στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ανεύρεση της συγκέντρωσης ενός ρύπου στο θαλασσινό νερό αποτελεί μια ένδειξη της παρουσίας της συγκεκριμένης ουσίας σε αυτό την συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Επομένως παρέχει ελάχιστες πληροφορίες όσον αφορά την χωρική και χρονική κατανομή της και των μεταβολών που υφίσταται αυτή στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η παραπάνω πληροφορία καθίσταται εφικτή μέσω της ανάλυσης των ιζημάτων και του βιολογικού ελέγχου (United Nations environment program 1992).

Η ανάλυση ιζημάτων είναι χρήσιμη στην ανίχνευση πηγών ρύπανσης. Κατακόρυφες τομές ιζήματος διατηρούν την ιστορική σειρά των εντάσεων μόλυνσης και την ίδια στιγμή επιτρέπουν να γίνει ένας λογικός υπολογισμός των κανονικών περιεκτικοτήτων και των διακυμάνσεων εισαγωγής ενός ρυπαντή σε μεγάλη χρονική περίοδο (Κελεπερτζής 2000).

Σύμφωνα με την οδηγία 78/319/ΕΟΚ ως τοξικό και επικίνδυνο χαρακτηρίζεται κάθε απόβλητο που περιέχει ουσίες του πίνακα 2.1, που παρουσιάζεται παρακάτω, σε περιεκτικότητες τέτοιες που αποτελούν κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον (Κουιμτζής, Σαμαρά-Κωνσταντίνου 1994).

**Πίνακας 2.1 Επικίνδυνες και τοξικές ουσίες (78/319/ΕΟΚ)**

|    |                    |     |   |
|----|--------------------|-----|---|
| 1. | Ενώσεις αρσενικού  | 11. | Χλωριούχοι διαλύτες, ισοκυανικά άλατα         |
| 2. | Ενώσεις υδραργύρου | 12. | Οργανικοί διαλύτες, οργανοαλογονούχες ενώσεις |
| 3. | Ενώσεις καδμίου    | 12. | Βιοκτόνα και φυτοφαρμακευτικές ουσίες         |
| 4. | Ενώσεις θαλλίου    | 14. | Προϊόντα ορυκτής πίσσας                       |

|     |                                 |     |   |
|-----|---------------------------------|-----|---|
| 5.  | Ενώσεις βηριλλίου               | 15. | Φαρμακευτικές συνθέσεις                             |
| 6.  | Ενώσεις εξασθενούς χρωμίου      | 16. | Υπεροξειδία, χλωρικά, υπερχλωριούχα, αζωτούχα άλατα |
| 7.  | Ενώσεις μολύβδου                | 17. | Αιθέρες, Αμίαντος, Σελήνιο, Τελλούριο               |
| 8.  | Ενώσεις αντιμονίου              | 18. | Πολυκυκλικές αρωματικές συνθέσεις                   |
| 9.  | Φαινολικές ενώσεις              | 19. | Συνθέσεις διαλυτού χαλκού                           |
| 10. | Κυανιούχα οργανικά και ανόργανα | 20. | Όξινες ή βασικές ουσίες επεξεργασίας μετάλλων       |

## 2.2 Πηγές της θαλάσσιας ρύπανσης

### 2.2.1 Αστικά λύματα και βιομηχανικά απόβλητα

Η ρύπανση της θάλασσας αποτέλεσε άμεση συνέπεια της εκμετάλλευσης της από τον άνθρωπο αλλά πραγματοποιείται και έμμεσα από την ανθρωπογενή δράση. Καταλυτική όμως ήταν η χρήση της ως αποδέκτης αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων που στηρίχτηκε στην ικανότητα χωρητικότητας του θαλάσσιου συστήματος, αποδόμησης και διαλυτοποίησης των ρύπων. Ωστόσο παρ' όλο που αυτό συμβαίνει εμφανίζεται πολύ έντονο πρόβλημα εξαιτίας της συσσώρευσης τοξικών ουσιών στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα και στην γενικότερη επιβάρυνση των θαλάσσιων συστημάτων με μη βιοαποικοδομήσιμη οργανική ύλη.

Η διάθεση των αστικών λυμάτων έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων της οργανικής ύλης και ιδιαίτερα των θρεπτικών ενώσεων του φωσφόρου και του αζώτου. Η ταυτόχρονη αύξηση της βακτηριακής οξείδωσης στο θαλάσσιο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου με αποτέλεσμα την αδυναμία διατήρησης της υδρόβιας ζωής. Σε ακραίες περιπτώσεις πολύ έντονων ανοξικών συνθηκών σχηματίζεται το υδρόθειο που είναι τοξικό. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των θρεπτικών επιβαρύνονται από την επιπλέον προσθήκη φωσφορικών από τα απορρυπαντικά που περιέχονται στα αστικά λύματα με αποτέλεσμα την εμφάνιση πολύ έντονων προβλημάτων ευτροφισμού και αφρού. Η συνεπαγόμενη υπερβολική ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού εις βάρος των ανώτερων μελών της τροφικής αλυσίδας σε συνδυασμό με τις

έντονες διεργασίες σήψης έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του οξυγόνου σε επικίνδυνα επίπεδα (Seibold and Berger).

Τα παραπάνω περιορίζονται σε ικανοποιητικό βαθμό με την ελεγχόμενη διάθεση στο θαλάσσιο περιβάλλον επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (πρωτογενής και δευτερογενής επεξεργασία). Ωστόσο, ακόμα και σε αυτήν την περίπτωση, είναι αναπόφευκτη η πλήρης απομάκρυνση των φωσφορικών και η γενικότερη επιβάρυνση του θαλάσσιου συστήματος με θρεπτικά, με αποτέλεσμα την αδυναμία ολοκληρωμένης αντιμετώπισης και εξάλειψης του προβλήματος (United Nations environment program 1992).

### **2.2.2 Γεωργία**

Μεγάλες ποσότητες τοξικών ενώσεων εισέρχονται στο θαλάσσιο σύστημα και από την γεωργία. Πολλές από αυτές έχουν τοξική επίδραση στην υδρόβια ζωή ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 0-2ppm. Πολύ πιο επικίνδυνη είναι η εισχώρηση τέτοιου είδους ενώσεων στην τροφική αλυσίδα με αποτέλεσμα την επικινδυνότητα της χρήσης των υδρόβιων οργανισμών ως τροφή από τον άνθρωπο. Χαρακτηριστική είναι η μακροχρόνια συσσώρευση του DDT από τα εντομοκτόνα το οποίο εντοπίστηκε σε ψάρια σε συγκεντρώσεις της τάξης των 15 ppm και σε λίπη από φώκιες σε συγκεντρώσεις της τάξης των 800 ppm.

Τα λιπάσματα περιέχουν χημικά στοιχεία (άζωτο, φώσφορο, κάλιο) απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών και την αύξηση της στρεμματικής απόδοσης. Η αλόγιστη χρήση τους έχει ως συνέπεια την μόλυνση των υδάτων με την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού.

Τα γεωργικά φάρμακα είναι οργανοχλωριωμένες, οργανοφωσφορικές και καρβαμιδικές ενώσεις πολύ τοξικές, που η αλόγιστη χρήση τους δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον (United Nations environment program 1992).

### 2.2.3 Ραδιενεργά

Το θαλάσσιο περιβάλλον έχει επιβαρυνθεί επίσης από τεχνητά κυρίως ραδιενεργά τα οποία εισχωρούν από την πολεμική βιομηχανία (ατομικές, πυρηνικές βόμβες και βόμβες υδρογόνου), από την παραγωγή ατομικής ενέργειας, την θεραπευτική καθώς και από λοιπές επιστημονικές και βιομηχανικές δραστηριότητες.

Παρ' όλο που οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ισοτόπων είναι πάρα πολύ χαμηλές παρουσιάζουν τόσο μεγάλη τάση συσσώρευσης στους ζωικούς και φυτικούς θαλάσσιους οργανισμούς. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα του ρουθίνιου-106 το οποίο αποτελεί ένα από τα βασικότερα και συνήθη νουκλίδια που απελευθερώνονται από σταθμούς πυρηνικής και ατομικής ενέργειας και για τα οποία ο συντελεστής συσσώρευσης τους σε οστρακοειδή υπολογίστηκε ότι είναι της τάξης των  $10^7$  ή και παραπάνω (United Nations environment program 1992).

### 2.2.4 Πετρελαιοκηλίδες

Χαρακτηριστικότερη ίσως περίπτωση καταστροφής του θαλάσσιου περιβάλλοντος αποτελεί η ανεξέλεγκτη διάθεση πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Οι πετρελαιοκηλίδες παρ' όλο που δρουν τοπικά και σε περιορισμένα χρονικά πλαίσια επιδρούν καταλυτικά στο θαλάσσιο οικοσύστημα καθώς δεν αποδομούνται. Οι σημαντικότερες επιπτώσεις της απόχυσης πετρελαίου στο υδάτινο περιβάλλον είναι οι τοξικές επιδράσεις του στους διάφορους υδρόβιους οργανισμούς.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου επηρεάζουν τη δράση διαφόρων ενζυμικών συστημάτων καθώς προκαλούν αλλοιώσεις στη δομή των ιστών των ψαριών. Ελαττώνουν τη γονιμότητα τους ενώ μπορεί να προκαλέσουν αναισθησία, νάρκωση ακόμα και βλάβες στα κύτταρα τους. Επιφέρουν επίσης σημαντική φθορά στα αυγά των ψαριών (United Nations environment program 1992).

Ένα επίσης έντονο πρόβλημα το οποίο δεν έχει πάρει την πρέπουσα σημασία είναι η χρόνια διάθεση υδρογονανθράκων από την ναυσιπλοΐα και την βιομηχανία. Μόνο το 1985 η ετήσια διάθεση τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα υπολογίστηκε ίση με 3 εκατ. τόννους

από τους οποίους ένα ποσοστό 12,5% προέρχεται από ατυχήματα, ειδικότερα σε σημεία εξόρυξης πετρελαίου (Preston).

### **2.2.5 Φυσικές διεργασίες και λοιπές ανθρωπογενείς δραστηριότητες**

Η ανθρωπογενής επίδραση στο θαλάσσιο περιβάλλον σχετίζεται άμεσα και με ένα μεγάλο πλήθος φυσικών διεργασιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταφορά ιζημάτων στις εκβολές των ποταμών και στα λιμάνια που προκαλείται από την διάβρωση του εδάφους, τις επιχωματώσεις και την καταστροφή των δασικών εκτάσεων. Αντιστρόφως, η κατασκευή φραγμάτων στις όχθες των ποταμών είχε ως αποτέλεσμα την καταστροφή ιζηματογενών σχηματισμών και πολλών ακτών. Στις ακτές των παράκτιων περιοχών ακόμα και των πυκνοκατοικημένων υπάρχει έντονη φυτική βλάστηση (φύκη).

Σε περιοχές όπου υπάρχει μεγάλη ανάπτυξη στον τουρισμό αποτελεί πρόβλημα η διάθεση του επικίνδυνου βακτηριακού υλικού καθώς και οι αυξημένες ποσότητες σωματιδιακού υλικού το οποίο με την βροχή και τα ρεύματα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία έντονης θολερότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περιοχή της Μεσογείου όπου πάνω από το 25% των ακτών της θεωρήθηκαν ακατάλληλες για κολύμπι (Preston).

Με βάση τα παραπάνω είναι αναμφισβήτητο γεγονός ότι η ρύπανση των θαλάσσιων συστημάτων από την ανθρωπογενή δράση έχει τόσο άμεσα όσο και έμμεσα αποτελέσματα. Στις περιπτώσεις κλειστών θαλάσσιων συστημάτων και λιμανιών είναι ήδη πολύ έντονα αλλά εξαιτίας της συνεχιζόμενης ρύπανσης μελλοντικά το φαινόμενο θα αποτελέσει βασικό πρόβλημα και σε μεγαλύτερες παράκτιες περιοχές.

**Η μελέτη ενός τέτοιου κλειστού θαλάσσιου συστήματος, του κόλπου της Ελευσίνας, αποτελεί την παρακάτω θεματολογία. Η επιλογή του συγκεκριμένου κόλπου ήταν αναπόφευκτη μια και αποτελεί πλέον ένα από τα πιο μολυσμένα θαλάσσια συστήματα.**

### **3. ΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ**

#### **3.1 Κατηγορίες θαλάσσιων ιζημάτων**

Τα θαλάσσια ιζήματα ανάλογα με την περιοχή σχηματισμού τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

1. ιζήματα των παράκτιων περιοχών
2. ιζήματα που βρίσκονται στους ωκεανούς και σε μεγάλα βάθη

Τα ιζήματα της δεύτερης κατηγορίας διακρίνονται σε :

- πελαγικά και
- μη πελαγικά ιζήματα

ανάλογα με την απόσταση τους από την χέρσο και τα βάθη τους.

Μια άλλη κατηγορία ιζηματογενών σχηματισμών είναι τα ημιπελαγικά που δεν είναι εύκολο να ταξινομηθούν σε κάποια από τις δύο κατηγορίες.

Η διάκριση τους βασίζεται :

- στους διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού τους (συνθήκες ιζηματογένεσης)
- στους ρυθμούς καθίζησης
- στην επίδραση της ξηράς
- στις τοπικές βιολογικές συνθήκες
- στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού και
- στην αλληλεπίδραση μεταξύ ξηράς και θάλασσας

Η οξειδωτική κατάσταση ενός ιζήματος σχετίζεται άμεσα με το χρώμα του δηλαδή από την οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του σιδήρου και από το είδος και την μορφή των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων. Ένας καφεκόκκινος χρωματισμός αποτελεί ένδειξη της παρουσίας υδροξειδίου του σιδήρου, ένα κυανόφαιον χρώμα επιβεβαιώνει την παρουσία θειούχου σιδήρου και σε λεπτό διαμερισμό οργανική ύλη, ένα σκούρο φαιό ή μαύρο χρώμα εμφανίζεται σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό. Η ταξινόμηση των



ιζηματογενών σχηματισμών με βάση το χρωματισμό τους δεν συνίσταται. Ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μακροσκοπικό χαρακτηριστικό. Όλες οι ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις εμφανίζονται ανάλογα με τους ρυθμούς ιζηματογένεσης. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής στην υδάτινη στήλη και την συνεπαγόμενη μείωση της ταχύτητας καθίζησης, μειώνεται το οξειδωτικό δυναμικό του ιζηματογενούς σχηματισμού (Yen 1977).

Η χρονολόγηση και ο υπολογισμός των ρυθμών ιζηματογένεσης των θαλάσσιων ιζημάτων βασίζεται συνήθως στον ποσοτικό προσδιορισμό του ρυθμού διάσπασης ραδιενεργών νουκλιδίων όπως του άνθρακα, του ουρανίου, του θορίου και του μολύβδου. Οι ρυθμοί ιζηματογένεσης κατά την διάρκεια των γεολογικών ετών για τις ίδιες γεωγραφικές περιοχές παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους (Riley and Chester 1971).

Με βάση την προέλευση των βασικών συστατικών τους τα ιζήματα ταξινομούνται στα :

- χερσογενή που προέρχονται από την αποσάθρωση γήινων πετρωμάτων
- αυθιγενή που προέρχονται από χημικές διεργασίες και καθίζηση στο θαλάσσιο πυθμένα
- βιογενή που προέρχονται από βιολογικό σκελετικό υλικό ( $\text{SiO}_2$  και  $\text{CaCO}_3$ )
- οργανικά που προέρχονται από φυτικό και ζωικό υλικό
- ηφαστειακά που προέρχονται από ηφαστειότητα στο θαλάσσιο πυθμένα
- κοσμογενή που προέρχονται από υλικό έξω από την ατμόσφαιρα της γης

Η απόθεση των ιζημάτων συμβαίνει όταν η ενέργεια πέσει κάτω από το επίπεδο το αναγκαίο για την εν αιωρήσει κίνηση (Κελεπερτζής 2000).

## 3.2 Διεργασίες σχηματισμού των θαλάσσιων ιζημάτων

Κάθε στερεό υλικό κοκκώδους μορφής που καταλήγει ή αναπτύσσεται στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί συστατικό των θαλασσίων ιζημάτων καθότι ως βαρύτερο από το θαλάσσιο νερό καταλήγει σε απόθεση μέσω της διεργασίας της ιζηματογένεσης. Ο ευρύτερος κύκλος της ιζηματογένεσης περιλαμβάνει τον εξωγενή γεωλογικό κύκλο, την αποσάθρωση και διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων, τη μεταφορά των προϊόντων διάβρωσης, την απόθεση και διαγένεσή τους (Αναγνώστου, Χρόνης, Σιούλας 1999).

### 3.2.1 Αποσάθρωση - Διάβρωση

Η αποσάθρωση ορίζεται σαν η διάσπαση και η εξαλλοίωση των υλικών κοντά στην επιφάνεια της γης, με τον σχηματισμό προϊόντων που είναι σχεδόν σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και την βιόσφαιρα.

Η διεργασία της αποσάθρωσης διακρίνεται σε τρία είδη:

- στην μηχανική (φυσική), περιλαμβάνει τον τεμαχισμό των ορυκτών και πετρωμάτων σε μικρότερα κομμάτια χωρίς την μεταβολή της αρχικής χημικής τους σύσταση
- στην χημική, όπου το αρχικό υλικό υφίσταται χημική μεταβολή και
- στη βιολογική, όπου προκαλείται από ζωϊκούς και φυτικούς οργανισμούς (μηχανική και χημική)

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η μηχανική αποσάθρωση είναι :

- οι απότομες θερμοκρασιακές μεταβολές
- οι έντονες καιρικές συνθήκες (πάγος, έκθεση στον ήλιο)
- η δράση των μικροοργανισμών
- η δράση του νερού (τόσο η υδραυλική με τα θαλάσσια ρεύματα όσο και η δράση του ως διαλυτικό μέσο καθώς και η επίδραση του αιωρούμενου υλικού) και
- η προϋπάρχουσα συνοχή του πετρώματος

Τα διάφορα είδη αποσάθρωσης δεν δρουν μεμονωμένα αλλά συνυπάρχουν λειτουργώντας άλλοτε συνεργιστικά και άλλοτε ανταγωνιστικά το ένα ως προς το άλλο. Για παράδειγμα η μηχανική μπορεί να οδηγήσει στον λεπτομερή διαμερισμό των πετρωμάτων με αποτέλεσμα αυτά να μεταφέρονται προτού προκληθεί κάποιου είδους χημικής αποσάθρωσης (Αναγνώστου, Χρόνης, Σιούλας 1999).

Όσο περισσότερα είναι τα ορυκτά συστατικά του πετρώματος τόσο εντονότερος είναι ο θρυμματισμός του. Ο γρανίτης για παράδειγμα αποτελείται από διάφορα είδη ορυκτών με διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής και γι' αυτό καταστρέφεται ευκολότερα από ένα μονόμικτο πέτρωμα όπως ο ασβεστόλιθος (Κελεπερτζής 2000).

Οι παράγοντες που προκαλούν την χημική αποσάθρωση είναι το νερό με τα διαλυμένα σε αυτό συστατικά και οι ατμίδες των ηφαιστειογενών περιοχών. Ακόμη οι υψηλές θερμοκρασίες και η άφθονη υγρασία ευνοούν τη χημική αποσάθρωση.

Κάθε ιζηματογενής σχηματισμός δεν υπόκειται σε ίδιου είδους ή με τον ίδιο βαθμό χημική αποσάθρωση. Οι πιο σημαντικές διεργασίες είναι :

1. η ενυδάτωση
2. η διάλυση
3. η υδρόλυση
4. η οξείδωση
5. η αναγωγή

Ο βαθμός της επίδρασής τους εξαρτάται από το νερό με το διαλυμένο σε αυτό διοξείδιο του άνθρακα, το ποσοστό του περιεχομένου οξυγόνου, τη διαφορετική διαλυτότητα των συστατικών των πετρωμάτων, τα βακτήρια, τις ρίζες των φυτών, κτλ.

Τα ιόντα που απελευθερώνονται κατά την αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο νερό, θα καταλήξουν σε πλήρη διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος ή σε ιοντική αντικατάσταση. Οι παράγοντες που επιδρούν στη μετακίνηση των ιόντων είναι οι εξής:

- το δυναμικό ιόντος του χημικού στοιχείου

- το pH του διαλύματος
- το δυναμικό οξειδοαναγωγής του περιβάλλοντος Eh
- η προσφορά του ύδατος

Τα σταθερότερα ιόντα που παραμένουν σε διαλύματα είναι των αλκαλιμετάλλων και ακολουθούν τα ιόντα των αλκαλικών γαιών. Από την αποσάθρωση του αρχικού πυριγενούς πετρώματος καταστρέφονται τελείως οι ολιβίνες, οι πυρόξενοι, οι αμφίβολοι, οι βιοτίτες και οι αλκαλιούχοι άστριοι εκτός από τον αλβίτη που είναι ανθεκτικότερος (Θεοδωρίκας 1997).

Κατά την αποσάθρωση μεγάλες ποσότητες ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  και  $\text{Si}^{+4}$  διοχετεύονται στη θάλασσα. Αυτά ακολουθούνται από το  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  και  $\text{Al}^{+3}$ . Για την απομάκρυνση των ιχνοστοιχείων είναι δύσκολο να καθοριστεί μία συγκεκριμένη σειρά. Αυτά είναι δυνατό:

- να ενσωματώνονται στο πλέγμα των δευτερογενών ορυκτών της αποσάθρωσης
- να προσροφούνται στα αργιλικά ορυκτά, στο οργανικό υλικό, στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου
- να δεσμεύονται από φυτά ή άλλους οργανισμούς
- να απομακρύνονται με τη μορφή απλών ή συμπλόκων ιόντων ή προσροφημένα σε κolloειδή σωματίδια διαλυμάτων.

(Κελεπερτζής 2000).

Διάβρωση καλείται το φαινόμενο της μεταφοράς των υλικών της αποσαθρώσεως στις χαμηλότερες περιοχές του αναγλύφου με τη βοήθεια της βαρύτητας. Παράγοντες που συμβάλλουν στην διάβρωση είναι το νερό, ο άνεμος και ο πάγος (Θεοδωρίκας Σ. 1997).

### **3.2.2 Μεταφορά**

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τόσο την μεταφορά υλικού από την ξηρά στο θαλάσσιο σύστημα όσο και την ανακατανομή και διασπορά του υλικού μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Το πρώτο καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη δράση των ποταμών, του ανέμου, του νερού, των πάγων και των οργανισμών. Στο δεύτερο καθοριστική είναι η δράση των θαλάσσιων ρευμάτων, του πάγου, της τοπογραφικής διαμόρφωσης του θαλάσσιου πυθμένα και των υδρόβιων οργανισμών.

Ένα μεγάλο μέρος της λιθόσφαιρας μεταφέρεται στις θάλασσες μέσω των ποταμών και των χειμάρων. Έχει εκτιμηθεί ότι η συνεισφορά των ποταμών στην διεργασία ιζηματογένεσης στις παράκτιες περιοχές είναι η δεκαπλάσια της αντίστοιχης συνεισφοράς του ανέμου και των τοπικών φαινομένων αποσάθρωσης της ξηράς. Η συνολική ετήσια ποσότητα αυτού του υλικού ισούται με  $3.6 \cdot 10^{15}$  g αλλά μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό του φτάνει σε μεγαλύτερα βάθη (με μέγεθος μεγαλύτερο από 4  $\mu\text{m}$ ).

Τα σωματίδια που μεταφέρονται από τα ρέοντα ύδατα μηχανικώς καλούνται κλαστικά υλικά και κατά τη μεταφορά τους γίνεται κατακόρυφη και οριζόντια ταξινόμηση. Τα αδρομερέστερα τοποθετούνται χαμηλότερα και φτάνουν νωρίτερα στον πυθμένα ενώ τα λεπτομερέστερα καταλαμβάνουν τα υψηλότερα σημεία και παράλληλα μεταφέρονται σε μεγαλύτερη απόσταση.

Τα σωματίδια που μεταφέρονται με τον άνεμο προέρχονται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους από τα βουνά, τις ερήμους, τη διάβρωση των βράχων και τα ηφαίστεια. Τα σωματίδια αυτά μεταφέρονται μέσα στην τροπόσφαιρα με την επίδραση των αέριων μαζών αλλά δεν αποκλείεται να προέρχονται και από σωματίδια που φτάνουν στην στρατόσφαιρα από τις εκρήξεις των ηφαιστείων τα οποία τελικά καταλήγουν στην τροπόσφαιρα. Προφανώς τόσο η μεταφορά τους μέσα στην ατμόσφαιρα όσο και η εισχώρησή τους στο θαλάσσιο σύστημα και η τελική κατακάθισή τους στους ιζηματογενείς σχηματισμούς καθορίζεται από τις εποχές, τις κλιματολογικές συνθήκες και γενικά τα τοπικά καιρικά φαινόμενα. Όσο αφορά το μέγεθος τους ενδεικτικά αναφέρεται ότι σωματίδια μεγέθους της τάξης των 5  $\mu\text{m}$  είναι δυνατόν πριν την κατακάθισή τους στο θαλάσσιο σύστημα να έχουν κάνει μία φορά το γύρο της γης ενώ σωματίδια μεγέθους της τάξης του 0.1  $\mu\text{m}$  υπολογίζεται ότι έχουν κάνει την τριπλάσια διαδρομή.

Το σωματιδιακό υλικό των θαλάσσιων ιζημάτων που αποδίδεται στην αιολική μεταφορά ταξινομείται με βάση την πρωτογενή προέλευσή του σε τρεις βασικές κατηγορίες :

1. σε εξωγενές χερσαίο υλικό
2. σε βιολογικό υλικό και
3. σε ανόργανα στερεά χερσαίας προέλευσης (σε αυτά πρέπει να προστεθεί και το σωματιδιακό υλικό ανθρωπογενούς προέλευσης)

Το τελευταίο περιλαμβάνει στερεούς ρύπους της ατμόσφαιρας που προέρχονται από βιομηχανικές διεργασίες και ατυχήματα, από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων και των λοιπών μεταφορικών μέσων, από διάφορα χημικά αεροζόλ αγροτικής και αστικής εφαρμογής (παρασιτοκτόνα, φυτοφάρμακα), από διεργασίες καύσης βιομηχανικής και αστικής εφαρμογής (αέρια παραγόμενα από την καύση του πετρελαίου και άλλων καυσίμων) καθώς και από την πολεμική δραστηριότητα (εκρήξεις βομβών και χρήση πυρηνικών όπλων).

Η ακριβής εκτίμηση της συνεισφοράς των ζωντανών οργανισμών δεν είναι εφικτή. Τα θαλάσσια θηλαστικά, τα πουλιά και τα ψάρια μεταφέρουν σωματιδιακό υλικό στο στομάχι τους αλλά η συνολικότερη συνεισφορά αυτού του είδους μεταφοράς είναι αμελητέα συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες. Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους οι υδρόβιοι οργανισμοί επηρεάζουν τους ρυθμούς και μηχανισμούς ιζηματογένεσης μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Με βιοαναμόχλευση και με συσσώρευση και τελικά καταβύθιση των αιωρούμενων σωματιδίων που εκκρίνουν κατά μήκος όλης της υδάτινης στήλης.

Ο πάγος σε ένα θαλάσσιο σύστημα είτε είναι χερσαίας προέλευσης είτε σχηματίζεται με την ψύξη του θαλασσινού νερού. Επιδρά με τον μηχανισμό διάβρωσης και μεταφοράς εγκλωβίζοντας υλικό και μεταφέροντας το σε μεγάλες αποστάσεις προκαλώντας παράλληλα τον τεμαχισμό του. Προφανώς στις πολικές περιοχές ο ρόλος του στο φαινόμενο της ιζηματογένεσης είναι καθοριστικός (Yen 1977).

### **3.2.3 Απόθεση – Ιζηματογένεση**

Περιλαμβάνει την διαδικασία με την οποία οδηγούνται τα μεταφερόμενα από ένα ρευστό, στην συγκεκριμένη περίπτωση το θαλασσινό νερό, προϊόντα της αποσάθρωσης και διάβρωσης σε ακινησία. Με την διαρκή απόθεση κόκκων επιτυγχάνεται η δημιουργία των

ιζηματολογικών σχηματισμών. Ανάλογα με τις συνθήκες ιζηματοπόθεσης προκύπτουν και οι διάφοροι ιζηματολογικοί σχηματισμοί (Αναγνώστου, Χρόνης, Σιούλας 1999).

### **3.2.4 Διαγένεση**

Η διαγένεση συνίσταται στην διαδικασία μεταβολής ενός ψαθυρού πετρώματος σε συμπαγές. Οι χαλαροί κόκκοι που έχουν ήδη αποτεθεί διαμορφώνουν μια συμπαγή μάζα με αποτέλεσμα την μετατροπή των ιζημάτων σε ιζηματογενή πετρώματα. (Θεοδωρίκας 1997).

## **3.3 Τα συστατικά των θαλασσίων ιζημάτων**

Τα στοιχεία που εισέρχονται σε ένα θαλάσσιο σύστημα είτε βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή, είτε σε στερεή, είτε σε μορφή κolloειδούς υλικού. Τα στερεά σωματίδια είτε τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις στα κρυσταλλικά πλέγματα των ορυκτών, είτε ενσωματώνονται στην επιφάνειά τους με μηχανισμούς προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Στην πρώτη περίπτωση τα στοιχεία αυτά είναι χερσογενούς προέλευσης ενώ στην δεύτερη μπορεί να είναι είτε χερσογενούς είτε θαλάσσιας. Μερικά στοιχεία εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μαζί με αιωρούμενο οργανικό υλικό.

Τα σωματίδια χερσογενούς προέλευσης ταξινομούνται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, το μέγεθος τους και την καθιζησιμότητά τους.

Η κατανομή του σωματιδιακού υλικού στην υδάτινη στήλη χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο κλασμάτων: ένα με σωματίδια μεγέθους  $>0.5 \mu\text{m}$  και ένα με πολύ λεπτού διαμερισμού σωματιδιακό υλικό μεγέθους από  $0.01$  ως  $0.5 \mu\text{m}$ .

Ο μηχανισμός και το ιστορικό καθίζησης των αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτάται από πάρα πολλούς παράγοντες που αφορούν τόσο τις βαρυτικές αλληλεπιδράσεις όσο και τα φυσικά χαρακτηριστικά του υδάτινου περιβάλλοντος όπως είναι η αλατότητα, η θερμοκρασία και η τύρβη. Καθοριστικές είναι επίσης οι φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων όπως τα σφαιρικού σχήματος σωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερες ταχύτητες καθίζησης καθώς και η επίδραση βιολογικών παραγόντων όπως η συσσώρευση τους σε διάφορους μικροοργανισμούς.

Οι πολύ μικρότερες πειραματικές τιμές για τις ταχύτητες καθίζησης των συσσωματωμάτων οφείλονται στην ύπαρξη του διαλυτού κολλοειδούς οργανικού υλικού που χαρακτηρίζεται από μικρούς ρυθμούς κροκίδωσης και καθίζησης (της τάξης των μερικών mm σε εκατομμύρια χρόνια) και από μεγάλες τιμές διάχυσης (μέγεθος σωματιδίων  $<2\mu\text{m}$ ). Στις παράκτιες ωστόσο περιοχές το κολλοειδές αυτό υλικό διασπείρεται σε μικρότερο όγκο νερού με αποτέλεσμα λόγω συσσωμάτωσης να αυξάνεται η ταχύτητα ιζηματογένεσης (100 mm σε εκατομμύρια χρόνια) (Yen 1977).

Τα χερσογενή προέρχονται από την διάβρωση της επιφάνειας της γης και είναι ορυκτά όπως ο χαλαζίας, ο γλωρίτης, ο ιλλίτης, ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης, οι άστριοι, ο αιματίτης, ο πυροφυλίτης, ο δολομίτης, ο απατίτης, ο χρωμίτης, τα οξείδια του σιδήρου και του μαγνησίου, το υδροξείδιο του αργιλίου καθώς και διάφορες προσμίξεις τους.

Τα υδρογενή σχηματίζονται στο θαλασσινό νερό μέσω ανόργανων αντιδράσεων. Αυτά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

- στο πρωταρχικό υλικό που σχηματίζεται άμεσα στην υδάτινη στήλη και ελέγχεται από τους μηχανισμούς καθίζησης στο υδάτινο μέσο και
- στο δευτερογενές υλικό το οποίο προέρχεται από την υποθαλάσσια διάβρωση των αρχικών ορυκτών

Χαρακτηριστικά παραδείγματα για την πρώτη κατηγορία είναι τα ανθρακικά, τα φωσφορικά, τα πυριτικά, τα θειικά άλατα καθώς και διάφορα οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, ενώ για την δεύτερη ο ζεολίτης και ο μοντμοριλλονίτης καθώς και προσμίξεις αυτών.

Τα βιογενή που είναι βιολογικής προέλευσης, σχηματίζονται από οργανισμούς και διαχωρίζονται σε ανόργανο υλικό (κελύφη) και οργανικό (κυτταρικό). Τέτοια είναι τα ανθρακικά, πυριτικά, φωσφορικά και θειικά άλατα. Το οργανικό υλικό αποτελείται από



οργανικές ενώσεις του άνθρακα και του αζώτου χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτά περιλαμβάνονται τα χουμικά οξέα, τα αμινοξέα, η άσφαλτος, οι υδρογονάνθρακες, τα λιπίδια, οι πορφυρίνες και η λιγνίνη.

Στις παράκτιες περιοχές το ποσοστό του περιεχόμενου οργανικού υλικού των ιζημάτων είναι αυξημένο σε αντίθεση με τα ιζήματα σε μεγαλύτερα βάθη όπου υπόκειται σε οξειδωτικές διεργασίες προτού ολοκληρωθεί η καταβύθιση του. Σε κάθε περίπτωση όμως, παίζει καθοριστικό ρόλο στις διεργασίες διαγένεσης. Επομένως, είναι απαραίτητη η κατανόηση της σχέσης και αλληλεπίδρασης που υπάρχει μεταξύ της οργανικής ύλης των θαλάσσιων ιζημάτων και των χαρακτηριστικών του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης. Το συνολικό περιεχόμενο σε οργανική ύλη των ιζημάτων ελαττώνεται καθώς από τις παράκτιες περιοχές μεταφερόμαστε σε κλειστά θαλάσσια συστήματα και στους βαθύτερους ωκεανούς. Ο βαθμός με τον οποίο η οργανική ύλη διατηρείται αναλλοίωτη σε έναν ιζηματογενή σχηματισμό εξαρτάται από τον ρυθμό ιζηματογένεσης. Στα παράκτια ιζήματα, το χουμικό υλικό αντιστοιχεί σε ποσοστό  $> 50\%$  του συνολικού οργανικού σε αντίθεση με τα πελαγικά ιζήματα όπου το αντίστοιχο ποσοστό είναι της τάξης του  $< 5\%$ . Στην περίπτωση αυτή, το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ύλης ( $>70\%$ ) προέρχεται από οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που σχηματίζονται από αντιδράσεις πολυμερισμού.

Τα κοσμογενή περιλαμβάνουν εξωγενές στερεό υλικό που εισέρχεται σε σωματιδιακή μορφή στα θαλάσσια συστήματα. Μπορεί να είναι και οργανικής προέλευσης αλλά ως επί το πλείστον πρόκειται για ανόργανο υλικό. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλά πετρώματα και ορυκτά καθώς και διάφορες προσμίξεις τους (Αναγνώστου, Χρόνης, Σιούλας 1999).

Όλα τα στοιχεία που περιέχονται στα πετρώματα του γήινου φλοιού περιέχονται και στα θαλάσσια ιζήματα. Με εξαίρεση το μαγνήσιο και το σίδηρο, το μεγαλύτερο ποσοστό των στοιχείων περιέχονται τόσο στους θαλάσσιους ιζηματογενείς σχηματισμούς όσο και στους χερσαίους στα ίδια επίπεδα συγκεντρώσεων (Seibold, Berger ).

Η χημική σύσταση των θαλασσίων ιζημάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως:

- τη σχετική αναλογία κάποιων ορυκτών στα θαλάσσια ιζήματα

- τους μηχανισμούς με τους οποίους τα στοιχεία αυτά εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον και στους ιζηματογενείς σχηματισμούς και
- τον συνολικό μηχανισμό ιζηματογένεσης σε μια συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή (Yen 1977).

Επίσης εξαρτάται από την απόσταση τους από την ξηρά και από την περιεκτικότητα τους σε αργιλικά ορυκτά. Γενικά υπάρχει μια τάση μείωσης του  $\text{SiO}_2$  όσο απομακρυνόμαστε από την ξηρά επειδή υπάρχει μια αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης του χαλαζία στα ιζήματα. Η φύση των αργιλικών ορυκτών εξαρτάται από τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στον τόπο της αποσάθρωσης και της τροφοδοσίας. Γι' αυτό οποιοδήποτε μείγμα καολινίτη, μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη και χλωρίτη είναι δυνατό να βρεθεί στα ιζήματα (Κελεπερτζής 2000).

### **3.4 Τα θαλάσσια συστήματα ως πηγή πρώτων υλών**

Η συνεχής βελτίωση του βιοτικού επιπέδου σε συνδυασμό με την αύξηση του πληθυσμού οδήγησε στην απαίτηση εύρεσης νέων πηγών πρώτων υλών και τροφής. Η θάλασσα αποτέλεσε και συνεχίζει να αποτελεί βασική πηγή ικανοποίησης των ανθρώπινων αναγκών.

Στα ανεπτυγμένα κράτη η υπέρμετρη εκμετάλλευση των θαλάσσιων συστημάτων όσο αφορά τις πρώτες ύλες και την αλιεία προκάλεσε σοβαρές διαταραχές στα θαλάσσια οικοσυστήματα ειδικά στο Βόρειο ημισφαίριο. Η στροφή προς τις ιχθυοκαλλιέργειες αποτέλεσε βασική τομή αλλά η εφαρμογή της περιορίζεται ακόμα και στην σημερινή εποχή σε συγκεκριμένου είδους ψάρια όπως και στην περίπτωση των οστρακοειδών και περαιτέρω εξάπλωση της εφαρμογής της απαιτεί την υπερπήδηση των τεχνικών και οικονομικών προβλημάτων. Τα φύκη και το θαλάσσιο βένθος που ευδοκimei στις παράκτιες περιοχές αποτέλεσε βασική πρώτη ύλη οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην φαρμακευτική βιομηχανία και στην βιομηχανία τροφίμων (εκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιούνται ετησίως για την παραγωγή του λαμιναρινού οξέος του αλγινικού οξέος κ.α.) (Riley and Chester 1971).

Τα τελευταία χρόνια οι απαιτήσεις νερού ξεπέρασαν σε μεγάλο βαθμό τις ετήσιες ποσότητες από τις βροχοπτώσεις και το πρόβλημα αυτό οξύνεται πολύ περισσότερο στην περίπτωση αγροτικών περιοχών και σε περιόδους ή περιοχές ξηρασίας. Σε πολλές περιπτώσεις η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού αποτελεί ζωτικής σημασίας διεργασία για την παραγωγή πόσιμου νερού που σε αρκετές περιοχές ξεπερνά τους 200.000 τόννους την ημέρα. Εξαιτίας όμως της κατανάλωσης ενέργειας το αφαλατωμένο νερό είναι και πιο ακριβό. Η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας (ηλιακή) αναμένεται να μειώσει το κόστος του.

Η θάλασσα αποτελεί πηγή βασικών στοιχείων και ενώσεων όπως το χλωριούχο νάτριο που παράγεται στις αλυκές με πολύ χαμηλό κόστος λόγω της χρησιμοποίησης της ηλιακής ενέργειας, το μαγνήσιο (το ποσοστό ανάκτησης του από το θαλασσινό νερό είναι της τάξης του 85-90 %) και το κάλιο. Η θάλασσα αποτελεί παγκοσμίως την βασική πηγή ανάκτησης βρωμίου (ξεπερνά το 20.000 τόνους ετησίως). Η ανάπτυξη των ιοντοεναλλακτικών ρητινών αποτελεί βασική τομή στην ανάκτηση από την θάλασσα πολύτιμων μετάλλων όπως χρυσός και άργυρος.

Ο πυθμένας των θαλασσών αποτελεί πολύτιμη πηγή ορυκτών. Η εκμετάλλευσή τους περιορίζεται μέχρι σήμερα ως τα 200 μέτρα βάθος και κοντά σε ξηρά. Τέτοια είναι οι φωσφορίτες, τα κοιτάσματα πετρελαίου, κάρβουνου και φυσικού αερίου, θείου καθώς επίσης και σπάνια μέταλλα όπως χρυσό, κασσίτερο, χαλκό, νικέλιο, ψευδάργυρο (Seibold and Berger).

## **4.1 ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ**

### **4.1 Εισαγωγή**

Ο κόλπος της Ελευσίνας προσέλκυσε το ερευνητικό ενδιαφέρον ενός μεγάλου αριθμού επιστημόνων, τόσο από ωκεανογραφικής σκοπιάς όσο και από περιβαλλοντικής.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κρίνεται απαραίτητη η συνοπτική παρουσίαση των βασικών μορφολογικών, υδρογραφικών, φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου κόλπου. Απώτερος σκοπός είναι η ανάδειξη της ιδιόμορφης δυναμικής του συγκεκριμένου οικοσυστήματος αλλά και η διαταραχή που αυτό έχει υποστεί εξαιτίας της χρόνιας επιβάρυνσης του. Αποτελεί τον αποδέκτη μεγάλου όγκου αποβλήτων του λεκανοπεδίου Αθήνας –Πειραιά καθώς επίσης αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων του Θριασίου πεδίου.

Η πλειονηφία των δεδομένων που εκτίθενται αποτελούν αποτελέσματα μετρήσεων ωκεανογραφικών μελετών καθώς και εργασιών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια προγραμμάτων για την παρακολούθηση των περιβαλλοντικών παραμέτρων και του υφιστάμενου βαθμού επιβάρυνσης του κόλπου με ρυπαντικό φορτίο.

Η πρώτη ωκεανογραφική μελέτη στο Σαρωνικό κόλπο πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από την εταιρία Watchon σε συνεργασία με το ΙΩΚΑΕ (προηγούμενη ονομασία του ΕΚΘΕ) και περιλάμβανε και τη μελέτη του κόλπου της Ελευσίνας. Την ίδια περίοδο άρχισαν και οι μελέτες από το ΕΚΕΦΕ ‘ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ’ και από το Πανεπιστήμιο Αθηνών. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 μέχρι σήμερα πραγματοποιήθηκαν τα προγράμματα: ‘Παρακολούθηση ρύπανσης στο Σαρωνικό κόλπο’ (MED-POL) το οποίο περιλαμβάνει τρεις σταθμούς στον κόλπο της Ελευσίνας (Catsiki et al., 1991, 1996, Catsiki and Bei, 1996), για την διερεύνηση της επίδρασης της ρύπανσης στο πλαγκτόν πραγματοποιήθηκε μια μελέτη σε πυκνό πλέγμα σταθμών του κόλπου της Ελευσίνας και της περιοχής γύρω από την Ψυττάλεια κατά το 1989-91 (Pagou et al., 1995),

επίσης για τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο νερό, στο ίζημα και στους οργανισμούς (Grimanis et al. 1988, Ochsenkuhn and Grimanis 1992, Oldfield and Scoulos 1984, Scoulos 1980, 1981, 1982, 1986, Voutsinou et al. 1989, Κατσίκη 1995, Σιούλας, Αναγνώστου & Kersten 1990, Kersten, Garbe-Schoenberg, Thomsen, Anagnostou & Sioulas 1997, Kersten, Garbe-Schoenberg, Thomsen, Anagnostou & Sioulas 1994).

Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τη διετία 1984-1985, στο σταθμό ελέγχου ρύπανσης (ΣΕΛΕΡ) του Δήμου Ελευσίνας υπό την εποπτεία του καθηγητή κ.Γ.Βαλκανά, (ανάλυση θαλασσίων δειγμάτων, ιζημάτων και βιομηχανικών αποβλήτων) κατέστη δυνατή η εκτίμηση της ποιότητας της θάλασσας στις ακτές, στα σημεία δηλαδή διοχέτευσης των βιομηχανικών αποβλήτων.

Τέλος, καθοριστικά ήταν και τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν από το ΕΚΘΕ κατά την διάρκεια 12 μηνιαίων πλόων από 04/89 έως 03/90 σε ένα σταθμό στο κεντροδυτικό, περίπου, τμήμα του κόλπου και τεσσάρων εποχικών πλόων σε τρεις σταθμούς από το δυτικό έως το ανατολικό άκρο του κόλπου κατά το 1994 και το 1995.

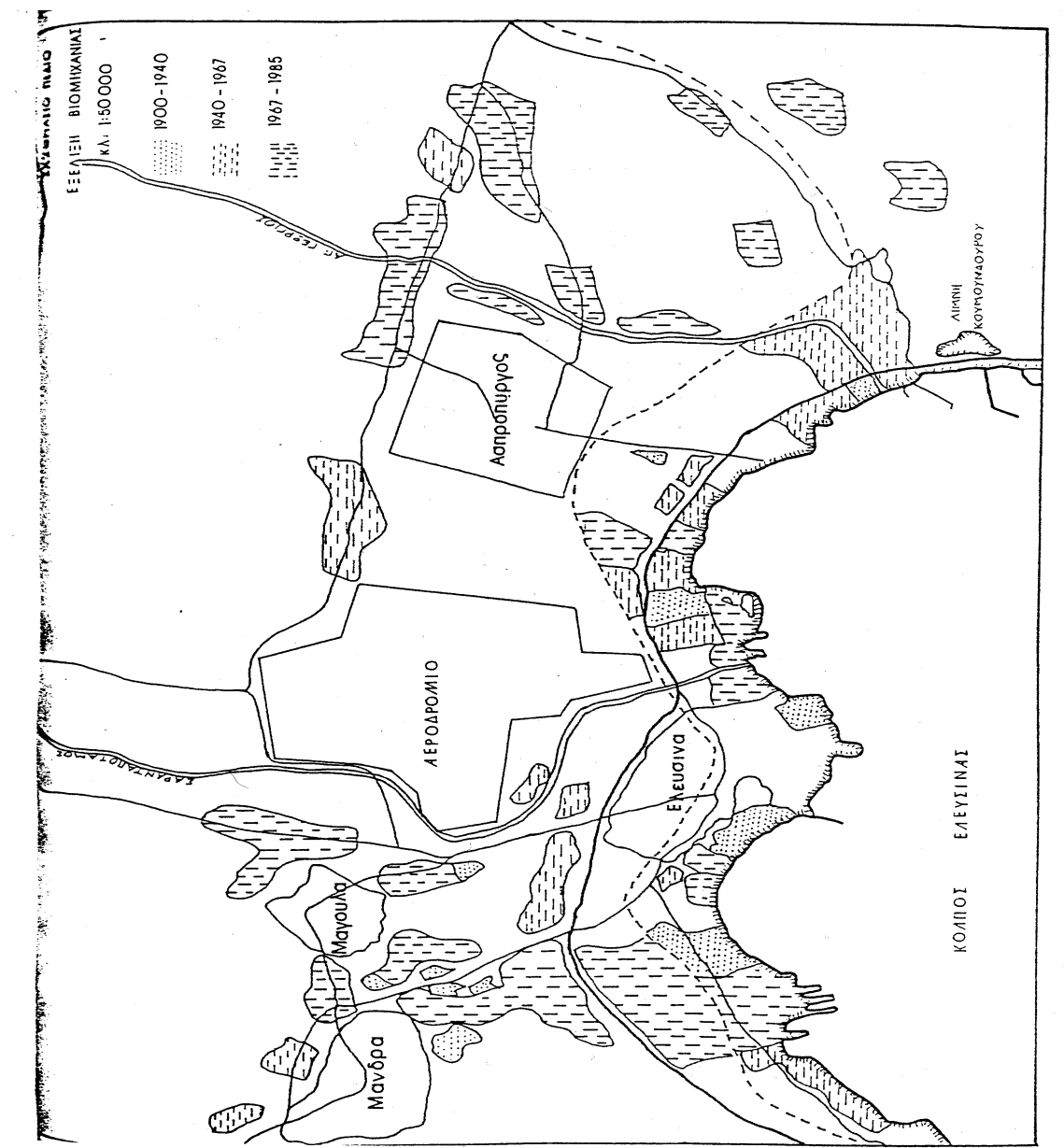
## **4.2 Φυσιογραφία του κόλπου της Ελευσίνας- Περιγραφή του**

### **Θριάσιου πεδίου**

Το Θριάσιο πεδίο βρίσκεται σε απόσταση 20 Km από το κέντρο της Αθήνας και αποτελείται από τρεις δήμους: της Ελευσίνας, της Μάνδρας και του Ασπροπύργου και μια κοινότητα: της Μαγούλας.

Στην πεδινή έκταση των 100.000 στρεμ. που διασχίζεται από δύο χειμάρρους (Σαρανταπόταμος και Αγ. Γεώργιος), έχουν αναπτυχθεί: οι οικισμοί, οι γεωργικές καλλιέργειες, το στρατιωτικό αεροδρόμιο, τα ναυπηγεία Ελευσίνας και Σκαρामαγκά και οι βιομηχανικές μονάδες (670 περίπου που λειτουργούσαν μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80 χωρίς περιβαλλοντικούς περιορισμούς). Αξίζει να σημειωθεί ότι το 99% αυτών των μονάδων δημιουργήθηκε την μεταπολεμική περίοδο ενώ τη δεκαετία από το 1967 έως το

1980 η συνολική έκταση που κάλυπταν οι ήδη υπάρχουσες βιομηχανίες τριπλασιάζεται καθώς οι παραλιακές μονάδες αύξησαν τις εκτάσεις τους με επιχωματώσεις (μέχρι σήμερα έχουν επιχωματωθεί 1000 στρεμ. θάλασσας, με αποτέλεσμα να αλλάξει η μορφολογία των ακτών).



**Εικόνα 1 :** Η βιομηχανική ανάπτυξη στο Θριάσιο πεδίο από τις αρχές του 1900 έως τα τέλη του 1985.

Η θαλάσσια περιοχή που διαβρέχει τις ακτές του Θριάσιου πεδίου ονομάζεται κόλπος της Ελευσίνας από το όνομα της μεγαλύτερης και αρχαιότερης πόλης της περιοχής. Πριν από

8-10 χιλιάδες χρόνια που η στάθμη της θάλασσας ήταν πολύ χαμηλότερη από τη σημερινή. Ο κόλπος αποτελούσε κατά πάσα πιθανότητα μια μικρή λίμνη και θαλάσσευσε με την σταδιακή άνοδο της στάθμης της θάλασσας στο σημερινό επίπεδο. Αποτελεί ένα τεκτονικό βύθισμα με μορφή επιμήκη λοβοειδή. Είναι ένας σχετικά αβαθής κόλπος (με μέσο βάθος περίπου 18m) όπου το βαθύτερο του σημείο μόλις ξεπερνάει τα 35m βάθος ( βυθομετρικός χάρτης εικόνες 1,2 στο παράρτημα Α).

Ο κόλπος περιλαμβάνει δύο στόμια επικοινωνίας με τον Σαρωνικό: τον Ανατολικό διάυλο του Κερατσινίου (με βάθος 10m, πλάτος επιφανείας 1200m και πλάτος βυθού 250m) και τον Δυτικό διάυλο των Μεγάρων (με βάθος που μόλις υπερβαίνει τα 7m, πλάτος επιφανείας 600m και πλάτος βυθού 170m). Η λεκάνη απορροής έχει σχήμα τραπεζοειδούς, εκτείνεται στα Βόρεια του κόλπου και αποτελεί την κύρια πηγή τροφοδοσίας του με υφάλμυρο νερό, φερτές ύλες και ρύπους (η μορφολογία της λεκάνης απορροής φαίνεται στην εικόνα 2 του παραρτήματος Α).

Όσον αφορά τη μορφολογία του πυθμένα του κόλπου, στο δυτικό του τμήμα διακρίνεται ένα βύθισμα με απότομα πρηνή ενώ το ανατολικό του χαρακτηρίζεται από ένα ομαλό και ρηχότερο ανάγλυφο. Οι Βόρειες ακτές του ταξινομούνται σε απόκρημνες βραχώδεις αλλά και προσχωσιγενείς. Στο δυτικό τμήμα χαρακτηρίζονται ως διαβρωσιγενείς με αμμοκροκαλώδεις αποθέσεις μικρής έκτασης ενώ οι νότιες ακτές του είναι απόκρημνες βραχώδεις (Αμπατζόγλου 1988).

### **4.3 Υδρολογία του κόλπου**

Βάσει των φυσικοχημικών δεδομένων και της υδρολογίας του κόλπου παρατηρούνται τα παρακάτω:

Το καλοκαίρι εμφανίζεται μια έντονη θερμική στρωμάτωση με ισχυρό θερμοκλινές. Η δημιουργία του ξεκινά από το Μάρτιο και αναπτύσσεται πλήρως τον Αύγουστο οπότε και η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της επιφάνειας και του βυθού που αποτελεί τη βασικότερη αιτία δημιουργίας του λαμβάνει τις μέγιστες της τιμές. Όσο πλησιάζει το καλοκαίρι τα επιφανειακά νερά θερμαίνονται ταχύτερα, η ένταση των ανοιξιάτικων

ανέμων μειώνεται με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ελαφρότερου επιφανειακού στρώματος. Τους καλοκαιρινούς πλέον μήνες η αντίσταση στην ανάμειξη των δύο στρωμάτων (της επιφάνειας και του βυθού) γίνεται μεγαλύτερη και τελικά αποκαθίσταται η θερμική στρωμάτωση. Το θερμότερο επιφανειακό στρώμα (σε επίπεδο λιμνών η αντίστοιχη ορολογία είναι επιλίμνιο) αναδεύεται συνεχώς από τον άνεμο και τα τοπικά ρεύματα πυκνότητας, με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη των φυκών. Το ψυχρότερο στρώμα του πυθμένα που (σε επίπεδο λιμνών η αντίστοιχη ορολογία είναι υπολίμνιο) παραμένει στάσιμο και σκοτεινό, αφού το φυτοπλαγκτό του ανώτερου στρώματος σκεδάζει και απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Η λεπτή ζώνη διαχωρισμού μεταξύ αυτών των δύο στρωμάτων στην οποία παρατηρείται η απότομη πτώση της θερμοκρασίας καλείται θερμοκλινές. Τους φθινοπωρινούς μήνες, που η διάρκεια της ημέρας μειώνεται και εμφανίζεται πτώση της θερμοκρασίας η επιφάνεια παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό απώλειας θερμότητας παρά απορρόφησης. Καθώς η μείωση της θερμοκρασίας των επιφανειακών νερών οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητάς τους σε σχέση με τα νερά των κατώτερων στρωμάτων, δημιουργούνται κατακόρυφα ρεύματα ανάμειξης που ενισχύονται από τον προοδευτικά ισχυρότερο άνεμο. Πρόκειται για το φαινόμενο της φθινοπωρινής αναστροφής. Η αναστροφή αυτή διαρκεί όλη τη χειμερινή περίοδο και συνοδεύεται από συνεχή κατακόρυφη κυκλοφορία και ανάμειξη των νερών.

Ο κόλπος της Ελευσίνας παρουσιάζει θερμόαλο κυκλοφορία (εξαιτίας των εποχιακών διαφοροποιήσεων στις τιμές αλατότητας και της θερμοκρασίας σε σχέση με τον Σαρωνικό), η οποία δρα ως ρυθμιστικός παράγοντας στο πρότυπο κυκλοφορίας των υδάτινων μαζών. Από τους υπολογισμούς των τιμών των ρευμάτων προκύπτει πως κατά τη θερινή περίοδο εμφανίζεται ασθενής είσοδος νερών προς τον κόλπο της Ελευσίνας με ταχύτητες που εξασθενούν γρήγορα με το βάθος ενώ κατά τη χειμερινή περίοδο υπάρχει έντονη έξοδος των πυκνών νερών της Ελευσίνας προς τον Σαρωνικό. Εξαιτίας της εντονότερης ψύξης του κόλπου το χειμώνα, σχηματίζεται ένα στρώμα ψυχρού και πυκνότερου νερού, το οποίο εκρέει προς τον κυρίως Σαρωνικό. Οι παροχές που προκύπτουν κατά το καλοκαίρι και το χειμώνα είναι αντίστοιχα  $320\text{m}^3/\text{s}$  και  $2570\text{m}^3/\text{s}$ . Το χειμώνα, εξαιτίας των εντονότερων κλιματολογικών συνθηκών, είναι εμφανής η εντονότερη κινητικότητα των υδάτινων μαζών στον ανατολικό δίαυλο του Κερατσινίου και στο εσωτερικό του κόλπου (με ταχύτητες της τάξης των  $10\text{-}15\text{m/s}$  και  $5\text{m/s}$  αντιστοίχως). Ο χρόνος ανανέωσης των νερών είναι 7 ημέρες. Αντιθέτως τους καλοκαιρινούς μήνες εμφανίζεται μειωμένη κινητικότητα των υδάτινων μαζών στο εσωτερικό του κόλπου με



ταχύτητες της τάξης των 2-3m/s (αγνοώντας την παλιρροιακή συνιστώσα) και με εξασθένηση της εισόδου νερού από τον διάυλο του Κερατσινίου (οι ταχύτητες είναι μικρότερες από 5m/s). Η χρονική περίοδος ανανέωσης των νερών είναι 50 ημέρες. Η κατεύθυνση δηλαδή της κυκλοφορίας μεταβάλλεται εποχιακά και επηρεάζεται από τους πνέοντες ανέμους. Η επίδραση του Βόρειου ανέμου είναι πολύ μικρή καθορίζοντας την κίνηση των νερών μόνο κοντά στις ανατολικές ακτές. Η επίδραση του νότιου ανέμου είναι σημαντικότερη συμβάλλοντας στην αντιστροφή της ροής των νερών που εξέρχονται από το δυτικό διάυλο.

Η εποχιακή μεταβολή στις τιμές της αλατότητας συντελείται σχεδόν παράλληλα με τη μεταβολή των κλιματολογικών συνθηκών. Η υδρολογία του κόλπου και το πρότυπο κυκλοφορίας των νερών επίσης παρουσιάζει άμεση ανταπόκριση στις θερμοκρασιακές αλλαγές της ατμόσφαιρας και στις εντάσεις-κατευθύνσεις των επικρατούντων ανέμων εξαιτίας του μικρού του βάθους και της ασθενούς επίδρασης από τα νερά του Σαρωνικού. Η γνώση επομένως των κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής καθίσταται απαραίτητη.

#### **4.3.1 Κλιματολογία της περιοχής**

Με βάση τα δεδομένα από το μετεωρολογικό σταθμό του αεροδρομίου της Ελευσίνας (αντιστοιχούν σε χρονική περίοδο της τάξεως των 30 ετών από το 1951-1980) η περιοχή χαρακτηρίζεται από μέτρια διακύμανση θερμοκρασιών. Η μέση ημερήσια θερμοκρασία κυμαίνεται από 9,3°C (Ιανουάριος) έως 28,6°C (Ιούλιος-Αύγουστος), ενώ αντίστοιχα η μέση μέγιστη είναι 32,9°C και η μέση ελάχιστη 5,5°C.

Σε όλη την διάρκεια του έτους επικρατούντες άνεμοι είναι οι Βόρειοι με μέσες ταχύτητες 1,5-2,6 Beaufort ενώ παρατηρούνται Β, ΒΔ, ΒΑ και Ν, ΝΔ, ΝΑ που κυμαίνεται από 40% και 18% αντιστοίχως. Η περίοδος νηνεμίας ανέρχεται σε ποσοστό 34% με ταχύτητες ανέμων μικρότερες του 1 Beaufort.

Η συνολική ετήσια βροχόπτωση ανέρχεται σε 410 χλ. (η μέση μηνιαία για τους χειμερινούς μήνες είναι 65χλ. ενώ οι θερινοί μήνες χαρακτηρίζονται από ανομβρία). Ο

συνολικός αριθμός ημερών βροχής ανέρχεται σε 85 ημέρες το χρόνο (οι μισές από αυτές αφορούν την περίοδο από τον Νοέμβριο ως τον Φεβρουάριο). Η ετήσια μέση σχετική υγρασία είναι 64% τον μήνα Ιούλιο και φτάνει το 77% τους μήνες Δεκέμβριο και Ιανουάριο. Η μέση εξάτμιση είναι 1630 χλ. ετησίως (οι μηνιαίες τιμές της για την θερινή περίοδο είναι 150χλ. ενώ για την χειμερινή είναι 65χλ.). Οι ώρες της ηλιοφάνειας κυμαίνονται από 130 μηνιαία το χειμώνα και 350 το καλοκαίρι ενώ συνθήκες νέφωσης επικρατούν 60 περίπου ημέρες το χρόνο.

#### **4.4 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των υδάτινων μαζών του**

##### **κόλπου**

Το χειμώνα ο κόλπος ψύχεται έντονα και παρουσιάζει κατά 2-3°C χαμηλότερη θερμοκρασία από τον υπόλοιπο Σαρωνικό. Το καλοκαίρι δημιουργείται έντονη θερμική στρωμάτωση η οποία αρχίζει το Μάρτιο οπότε η επιφάνεια είναι περίπου κατά 0,3°C θερμότερη του βυθού και αναπτύσσεται πλήρως τον Αύγουστο οπότε η θερμοκρασία ανέρχεται στους 24-25°C στην επιφάνεια και στους 15°C στον πυθμένα. Το pH διατηρείται σχετικά σταθερό στην περιοχή από 7,8-8,5.

Ο κύκλος της εποχιακής μεταβλητότητας στην αλατότητα είναι σαφής αν και παρουσιάζεται λιγότερο έντονος από ότι στη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού η αλατότητα αυξάνεται στο επιφανειακό στρώμα εξαιτίας της αντίστοιχης αύξησης στην εξάτμιση, ενώ τη χειμερινή περίοδο παρουσιάζει μικρότερες τιμές εξαιτίας των αυξημένων βροχοπτώσεων. Ωστόσο, την περίοδο από τον Ιούνιο ως τον Οκτώβριο η αλατότητα διατηρεί χαμηλότερες τιμές στα βαθύτερα στρώματα από ότι στην επιφάνεια.

Η μέση αλατότητα κατά το 1989 κυμαίνθηκε γύρω στο 38,5 psu και παρουσιάζει αισθητά χαμηλότερες τιμές από το 1995 όπου ήταν 39 psu. Τέλος, οι θερμοκρασίες και οι αλατότητες στο κέντρο του είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές τους στις ακτές του κόλπου.

Η διαφάνεια στο κέντρο του κόλπου κυμαίνεται από 2 έως 9m. Η ελάχιστη τιμή παρουσιάζεται το καλοκαίρι ενώ οι μέγιστες τιμές εντοπίστηκαν στο ανατολικό τμήμα του κόλπου την περίοδο της μετάβασης από τη στρωμάτωση στην αναστροφή των νερών (Οκτώβριος-Νοέμβριος). Γενικά, οι τιμές της διαφάνειας είναι οι χαμηλότερες που έχουν μετρηθεί στο Σαρωνικό κόλπο (5-26m). Παρόμοιες τιμές έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές ρυπασμένες και εύτροφες.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του D.O. (dissolved oxygen) κυμαίνονται ανάλογα με την εποχή από 0 ως 6,9ml/l και αφορούν την κατακόρυφη κατανομή του οξυγόνου στην υδάτινη στήλη. Με το σχηματισμό του θερμοκλινούς τον Απρίλιο, αρχίζει η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου κάτω από τα 10m και το Μάιο που το φαινόμενο έχει γίνει εντονότερο, η συγκέντρωση του κάτω από τα 20m μηδενίζεται, περίοδος ανοξικών συνθηκών (Αμπατζόγλου 1988).

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών αλάτων κυμαίνονται από 0,10-0,50μg/l ενώ κάτω από τα 20m είναι 3μg/l. Οι αντίστοιχες τιμές για τα πυριτικά είναι 1-10μg/l και σε μεγαλύτερα βάθη παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις τους παρατηρούνται το φθινόπωρο και το χειμώνα. Γενικά οι συγκεντρώσεις τους χαρακτηρίζονται υψηλές ενώ ο πενταπλασιασμός των τιμών τους από το 1972 έως το 1985 επιβεβαιώνει την έντονη και ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής την εν λόγω περίοδο. Επιπλέον η επιβάρυνση του κόλπου με οργανοφωσφορικές ενώσεις επιβεβαιώνεται από τις αυξημένες τιμές στη συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου καθώς και από τις σχετικά υψηλές τιμές του δείκτη  $P_{total}/P-PO_4$ .

Οι διακυμάνσεις των τιμών στις συγκεντρώσεις των νιτρικών και νιτρωδών είναι αντιστοίχως 0,5-2,5μg/l και 0,1-0,5μg/l, με τα μέγιστα των τιμών τους να εμφανίζονται τη χειμερινή περίοδο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων της αμμωνίας κυμαίνονται από 1-5μg/l, με συνεχή αύξηση συναρτήσει του βάθους που φτάνει τα 10μg/l κάτω από τα 20m. Οι υψηλές τιμές του λόγου  $N_{total}/N-NH_3$  (1,20-22,64 στο κέντρο και 1,0-4,9 στις ακτές) επιβεβαιώνει την επιβάρυνση του κόλπου με οργανικό άζωτο. Όσο αφορά την κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων του ολικού αζώτου, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις

εμφανίζονται στο βυθό εκτός από την περιοχή μπροστά από τον δίαυλο του Κερατσινίου όπου η κατακόρυφη κατανομή αντιστρέφεται (Αμπατζόγλου 1988).

Βασιζόμενοι στις εποχιακές διακυμάνσεις και την κατακόρυφη κατανομή των αζωτούχων αλάτων, είναι εφικτή η προσαρμογή του κλασσικού προτύπου του κύκλου του αζώτου στις επικρατούσες συνθήκες στον κόλπο της Ελευσίνας. Οι κυριότερες διεργασίες που πραγματοποιούνται είναι: η αφομοίωση της αμμωνίας, η αφομοίωση των νιτρικών, η αμμωνιοποίηση, η νιτροποίηση, η απονιτροποίηση και η αποδέσμευση του αζώτου (εικόνα 3, παράρτημα Α).

Η έναρξη της αμμωνιοποίησης των οργανικών ενώσεων παρατηρείται την περίοδο της άνοιξης με την αύξηση της θερμοκρασίας και παρά το γεγονός ότι δεν γίνεται αισθητή λόγω της αυξημένης ταχύτητας της νιτροποίησης, συνεχίζεται σχεδόν μέχρι το τέλος του έτους. Την καλοκαιρινή περίοδο η εμφάνιση του θερμοκλινούς και η συνεπαγόμενη απότομη πτώση στις τιμές του διαλυμένου οξυγόνου, δρουν ως ανασχετικοί παράγοντες της αντίδρασης νιτροποίησης οπότε και δικαιολογείται η αύξηση των συγκεντρώσεων της αμμωνίας. Η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, οδηγεί στην απευθείας μετατροπή των νιτρικών σε άζωτο.

Οι τιμές των θειωδών κυμαίνονται από 1-5,2mg/l με τα μέγιστα των τιμών να εμφανίζονται τη θερινή περίοδο και κοντά στις ακτές ενώ οι συγκεντρώσεις τους τη χειμερινή περίοδο και σε δείγματα του κέντρου είναι εμφανώς μικρότερες.

Μετρήσιμες συγκεντρώσεις φαινολών και λαδιών εμφανίζονται μόνο στις ακτές μπροστά από τα δύο διυλιστήρια με διακυμάνσεις από 2-39μg/l και 1-220mg/l αντιστοίχως. Χαμηλές χαρακτηρίζονται οι συγκεντρώσεις των απορρυπαντικών (έως τα 500μg/l) με πιθανότερη προέλευση τους από τα λύματα του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού (Αμπατζόγλου 1988).

Χαρακτηριστικές είναι και οι διαχρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων: το μαγγάνιο παρουσιάζει μια τάση αύξησης από το 1985 έως το 1993, το

νικέλιο αντίστοιχα από το 1986 έως το 1991 οπότε αρχίζει και ακολουθεί φθίνουσα πορεία. Το κάδμιο παρουσίασε μία πτωτική τάση την χρονική περίοδο από το 1988-1993. Μικρή τάση για μείωση παρουσίασε και ο χαλκός ενώ ο μόλυβδος εμφανίζει διαχρονικές διακυμάνσεις στις τιμές του χωρίς όμως να διαφαίνεται μία σαφή τάση πτώσης ή ανόδου. Οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων τους σχετίζεται άμεσα με τις βιομηχανικές δραστηριότητες της εποχής και την κυκλοφορία των νερών του κόλπου. Όλα τα μέταλλα εκτός από το νικέλιο παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων τους τη χειμερινή περίοδο (Αμπατζόγλου 1988).

## **4.5 Βιολογικά χαρακτηριστικά του θαλάσσιου οικοσυστήματος του κόλπου**

### **4.5.1 Πλαγκτονικές βιοκοινωνίες :**

#### **α) Φυτοπλαγκτόν**

Η εκτίμηση της βιομάζας του φυτοπλαγκτού το οποίο αποτελεί το πρώτο επίπεδο της θαλάσσιας τροφικής αλυσίδας, πραγματοποιείται μέσω των τιμών των συγκεντρώσεων της χλωροφύλλης. Οι τελευταίες παρουσιάζουν ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών από 0,17 έως 12μg/l συγκριτικά με τον εσωτερικό και oligότροφο εξωτερικό Σαρωνικό με τιμές 0,12-4μg/l και 0,04-0,58μg/l αντιστοίχως. Μετά τη λειτουργία του νέου αγωγού στην Ψυττάλεια το εύρος των τιμών παρουσίασε εντυπωσιακή μείωση (0,12-9,5μg/l). Οι εποχιακές διακυμάνσεις των τιμών δεν ακολουθούν ένα συγκεκριμένο πρότυπο, σε αντίθεση με τον Σαρωνικό και τις μεσογειακές παράκτιες περιοχές. Όσο αφορά την κατακόρυφη κατανομή της χλωροφύλλης είναι αξιοσημείωτο ότι οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν κυρίως στο στρώμα των πρώτων 10 μέτρων από την επιφάνεια σε αντίθεση με το Σαρωνικό, γεγονός που σχετίζεται με τη μικρότερη διαφάνεια των νερών του κόλπου της Ελευσίνας.

Χαρακτηριστικό της περιοχής είναι οι ανθήσεις (blooms) του φυτοπλαγκτού με αποτέλεσμα τη δημιουργία των ερυθρών παλλιροιών (red tides). Ενδεικτικές είναι οι περιπτώσεις του Νοεμβρίου το 1977 και του Μαΐου το 1987 με αντίστοιχες τιμές φυτοπλαγκτονικών κυττάρων της τάξεως των  $1,010^7$  και  $2,910^7$  κυττ./l που οδήγησαν ακόμα και σε θάνατο ψαριών.

## β) Ζωοπλαγκτόν

Αυτό αποτελεί το δεύτερο (φυτοφάγα είδη) ή τρίτο (σαρκοφάγα είδη) επίπεδο της θαλάσσιας τροφικής αλυσίδας. Οι μεγάλες διακυμάνσεις της βιομάζας και της αφθονίας του σχετίζονται άμεσα με το μεγάλο εύρος τιμών που παρουσιάζει και το φυτοπλαγκτόν

Ο ετήσιος κύκλος του ζωοπλαγκτού διαφέρει από αυτόν του εσωτερικού Σαρωνικού και άλλων μεσογειακών περιοχών (οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται τους μήνες Φεβρουάριο – Μάρτιο). Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι την περίοδο από τον Ιανουάριο του 1984 έως τον Δεκέμβριο του 1985 οι διακυμάνσεις των τιμών της βιομάζας (ξηρό βάρος) και της αφθονίας ήταν της τάξεως των  $1,5-471 \text{ mg/m}^3$  και  $49-19090 \text{ άτομα/m}^3$  αντιστοίχως.

Η ζωοπλαγκτονική βιοκοινωνία του κόλπου της Ελευσίνας διαφοροποιείται από αυτήν του Σαρωνικού τόσο από ποιοτική όσο και από ποσοτική άποψη. Χαρακτηρίζεται από μικρό αριθμό ειδών (59) τα οποία παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην ρύπανση.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η σταθερή παρουσία ενός πληθυσμού της σκυφομέδουσας *Aurelia aurita*, που ανήκει στην κατηγορία του μεγαπλαγκτόν. Πρόκειται για πληθυσμό με μεγάλους ρυθμούς ανάπτυξης κατά τους θερινούς μήνες που λόγω του μεγέθους των ατόμων (20cm) αποτελεί τον αποκλειστικό σχεδόν καταβροχθιστή του ζωοπλαγκτού (Χρήστου, Μήτας, Σιώκου & Φράγκου 1997).

### 4.5.2 Βενθικές βιοκοινωνίες

Οι βενθικοί οργανισμοί είναι πιο ευπρόσβλητοι από τις διαταραχές του περιβάλλοντος αντανακλώντας τη γενική εικόνα ενός οικοσυστήματος. Οι πρωτογενείς παραγωγοί αποτελούν το φυτοβένθος, ενώ οι δευτερογενείς και τριτογενείς αποτελούν το ζωοβένθος.

#### α) Φυτοβένθος

Η ανάπτυξη του φυτοβένθους περιορίζεται στα πρώτα 3-5 μέτρα βάθους, εξαιτίας της

μειωμένης διαφάνειας των νερών.

#### β) Μακροζωοβένθος

Η πρώτη μελέτη πραγματοποιήθηκε το 1977, τα αποτελέσματα της οποίας επιβεβαιώνουν την πλήρη εξαφάνιση των βενθικών οργανισμών (αζωική κατάσταση) κατά την θερινή περίοδο και στα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης. Την χειμερινή περίοδο λόγω της ανάμειξης της υδάτινης στήλης τα βαθύτερα στρώματα εμπλουτίζονται σε οξυγόνο με αποτέλεσμα τον επανεποικισμό των ιζημάτων από τις προνύμφες των βενθικών οργανισμών και τον επανασχηματισμό των βιοκοινωνιών. Ο αριθμός των ειδών είναι πολύ μικρός (55 είδη) και χαρακτηριστική είναι όπως προαναφέρθηκε η έντονη ελάττωση τους συναρτήσει του βάθους.

Η εικόνα του μακροζωοβένθους εμφανίζεται αισθητά βελτιωμένη από το 1993, καθώς παρουσίασε μία αύξηση στον αριθμό των ειδών (98 είδη) πολλά από τα οποία εντοπίστηκαν σε μεγαλύτερα βάθη. Συγκριτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το 1989 με το Σαρωνικό έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα : Στο βαθύτερο σταθμό του κόλπου εντοπίστηκαν 18 μόνο είδη και η συνολική αφθονία κυμαίνονταν από 0-2000 άτομα/m<sup>2</sup>. Οι αντίστοιχες τιμές για το εσωτερικό του Σαρωνικού ήταν 191 είδη και 1500-5000 άτομα/m<sup>2</sup> (Ζενέτου, Σύμπουρα, Pancucci & Σκληβάνου2000).

### 4.6 Η ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων του βυθού του κόλπου

Γενικά η ποιότητα των ιζημάτων του βυθού του κόλπου της Ελευσίνας χαρακτηρίζεται ως αμμώδης ιλύς με έντονη την παρουσία ενός μαύρου στρώματος ιλύος μέσου πάχους 10-20 mm πλούσιας σε οργανικό υλικό που καλύπτει σχεδόν όλο τον κόλπο της Ελευσίνας, ιδιαίτερα κατά τη θερινή περίοδο. Κατά την χειμερινή περίοδο η επιφάνεια του ιζήματος παρουσιάζει ένα καφέ (οξειδωτικό) στρώμα το πάχος του οποίου δεν υπερβαίνει τα 0,5mm. Από την κοκκομετρική σύσταση των επιφανειακών ιζημάτων είναι εμφανής η επικράτηση του ιζηματολογικού τύπου της αμμώδους ιλύος στο ανατολικό, στο κεντρικό και στο νότιο τμήμα του κόλπου. Στο βορειοδυτικό τμήμα του κόλπου επικρατεί η ιλύς ενώ οι ιζηματολογικοί τύποι της ιλυαργίλλου και της ιλυώδους άμμου εμφανίζονται σε

πολύ μικρά ποσοστά (εικόνες 4,5 παράρτημα Α), (Αναγνώστου, Mann & Mueller 1993).

Από την ορυκτολογική ανάλυση των επιφανειακών ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας προκύπτει ότι στα ορυκτά χερσογενούς προέλευσης περιλαμβάνονται ο ιλλίτης, χλωρίτης, χαλαζίας και πλαγιόκλαστα σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα. Στα αυτόχθονα ορυκτά περιλαμβάνονται τα ανθρακικά ορυκτά (το ποσοστό τους κυμαίνεται από 30-54% στο εσωτερικό του κόλπου και 78% έξω από τον κόλπο της Ελευσίνας), ο ασβεστίτης, ο μαγνησιούχος ασβεστίτης, ο αραγωνίτης τα οποία αποτελούν συστατικά των κελυφών των βενθικών οργανισμών (βιογενή προέλευση). Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα παρουσιάζουν αυξημένες τιμές στο εσωτερικό του κόλπου (1,64-3,50%) ενώ εκτός αυτού οι τιμές είναι 7 φορές μικρότερες (0,52%) (Μαρουλάκου, Σακελλαριάδου & Τσελέντης 1997).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων στο ανατολικό τμήμα του κόλπου, σχετίζεται άμεσα με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες της περιοχής (παροπλισμένα πλοία, ναυπηγεία και διυλιστήρια αντιστοίχως). Από τη μελέτη της εποχιακής τους διακύμανσης, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης τους τη χειμερινή περίοδο που σχετίζεται με το πρότυπο κυκλοφορίας των νερών (η συνεχής ανάμειξη των νερών ευνοεί τη διάλυσή τους από τα αιωρούμενα σωματίδια και τα ιζήματα). Τα τοπικά μέγιστα στις συγκεντρώσεις του Νί που εμφανίζονται τη θερινή περίοδο, σχετίζονται με την εισροή νερών από το δίαυλο του Κερατσινίου που πρέπει να αποτελεί την κύρια πηγή τροφοδοσίας του κόλπου με αυτό.

Από τις διαχρονικές διακυμάνσεις των τιμών τους (τη χρονική περίοδο από 1972-1988) παρατηρείται: μία αύξηση μέχρι 10 φορές για τα διαλυμένα Cu, Cd και 5 φορές για τα Pd και Zn των οποίων κύρια πηγή προέλευσης τους θεωρούνται τα παροπλισμένα πλοία και οι συναφείς με αυτά δραστηριότητες συντήρησής τους και διάλυσής τους. Μία πενταπλάσια αύξηση των συγκεντρώσεων του Νί με πιθανή προέλευση όπως προαναφέρθηκε τα λύματα του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού. Μία αύξηση μέχρι 3 φορές του Fe στα ιζήματα, προφανώς λόγω των μεταλλουργικών διεργασιών των δύο ναυπηγείων και της διάβρωσης των παλαιών και μη συντηρημένων πλοίων. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των υπολοίπων μετάλλων για την εν λόγω δεκαπενταετία παρέμειναν στα ίδια επίπεδα. Τέλος,



συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τα θεσπιζόμενα όρια επικινδυνότητας εξάγεται το συμπέρασμά ότι τα διαλυμένα μέταλλα Cu, Cd, Hg και Zn ευρίσκονται σε συγκεντρώσεις που συνιστούν σοβαρό κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ οι αντίστοιχες των διαλυμένων μετάλλων Cr, Fe Pb, Mn, Ni είναι ακίνδυνες (εικόνα 5 παράρτημα Α), (Αμπατζόγλου 1988).

#### **4.7 Συνοπτική περιγραφή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και των μονάδων που επηρεάζουν άμεσα το θαλάσσιο οικοσύστημα του κόλπου της Ελευσίνας**

Στις βόρειες ακτές του κόλπου έχουν αναπτυχθεί το κεντρικό λιμάνι και τουλάχιστον 10 προβλήτες για την εξυπηρέτηση των διαφόρων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Κάθε χρόνο σε αυτούς τους χώρους διακινούνται  $22,5 \cdot 10^6$  τόνοι εμπορεύματα από 5000 πλοία (μόλις το ένα τρίτο της διακινούμενης ποσότητας στον ΟΛΠ, τα στοιχεία αυτά αφορούν το έτος 1980).

Ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (ΚΑΑ), που καταλήγει στον κόλπο του Κερατσινίου αποτέλεσε τη σοβαρότερη πηγή ρύπανσης του ανατολικού Σαρωνικού, καθώς για πολλά χρόνια υπήρξε η πηγή διοχέτευσης των αστικών λυμάτων των 3 περίπου εκατομμυρίων κατοίκων της πρωτεύουσας και των αποβλήτων από τις 470 περίπου βιομηχανικές μονάδες του Θριασίου πεδίου. Η επεξεργασία αυτών των αποβλήτων ήταν υποτυπώδης καθώς περιελάμβανε μόνο ένα στοιχειώδη εσχарισμό και εξάμμωση.

Στον κόλπο του Κερατσινίου εκτός από τον Κεντρικό Αποχετευτικό Αγωγό αποχετεύουν και ο ατμοηλεκτρικός σταθμός του Κερατσινίου (από το 1981 λειτουργεί περιοδικά) που αντλεί  $10^6 \text{ m}^3/\text{d}$  θαλασσινό νερό για λόγους ψύξης και το επιστρέφει με  $10^\circ\text{C}$  υψηλότερη θερμοκρασία προκαλώντας μόνο θερμική ρύπανση.

Στην ίδια περιοχή βρίσκεται και η εταιρεία λιπασμάτων ΕΕΛΧΠ με απόβλητα  $126.000 \text{ m}^3/\text{d}$  και σύσταση: αιωρούμενα  $692.000 \text{ Kg/d}$  (τα  $540.000 \text{ Kg/d}$  είναι γύψος), άζωτο  $900$

Kg/d, φώσφορος 2.700 Kg/d και BOD<sub>5</sub> 10.000 Kg/d.

Οι σημαντικότερες βιομηχανικές μονάδες είναι (Αμπατζόγλου 1988) :

#### **Χαλυβουργική Α.Ε. :**

Πρόκειται για μια ολοκληρωμένη μονάδα παραγωγής προϊόντων σιδήρου και χάλυβα με ετήσια δυναμικότητα που ανέρχεται σε 750.000 τόνους. Την χρονική περίοδο από το 1960-1981 η παραγωγή σιδήρου βασίστηκε στην αναγωγή του μεταλλεύματος (οξειδία του σιδήρου) από άνθρακα εντός της υψικαμίνου. Από τα μέσα του 1981 και μετά, οι υψικάμινοι αντικαταστήθηκαν από ηλεκτρικούς κλιβάνους για την ανάτηξη του scrap (παλαιός σίδηρος) χωρίς μείωση της δυναμικότητας.

Την περίοδο της πλήρους λειτουργίας των υψικαμίνων η άντληση του θαλασσινού νερού ανέρχεται στα  $16 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$ , από τα οποία τα  $9.8 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  χρησιμοποιούνται για την έκπλυση των αερίων της υψικαμίνου και του χαλυβουργείου, παρασύροντας κυρίως αιωρούμενα σωματίδια. Τα  $6 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  χρησιμοποιούνται για την ψύξη της υψικαμίνου και της σκουριάς της, για ψύξη στη συνεχή χύτευση και την έλαση, παρασύροντας αιωρούμενα λάδια και οξέα (το νερό της υψικαμίνου χλωριώνεται για να μην δημιουργηθούν αποθέσεις από τους θαλάσσιους οργανισμούς). Τα υπόλοιπα  $0,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  θαλασσινού νερού, χρησιμοποιούνται για την έκπλυση του κωκαερίου (παραπροϊόν). Πρόσθετα αντλούνται  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  αρτεσιανά νερά για την συμπλήρωση λόγω εξατμίσεων του κλειστού κυκλώματος ψύξης του διάπυρου κωκ.

Το καθαρό κωκαέριο (με θερμογόνο δύναμη της τάξεως των  $5.000 \text{ Kcal/m}^3$ ), χρησιμοποιείται σαν καύσιμο στους κλιβάνους. Κατά την έκπλυση κατακρημνίζεται η λιθανθρακόπισσα η οποία χρησιμοποιείται ως καύσιμο (με θερμογόνο δύναμη της τάξεως των  $8.500 \text{ Kcal/Kg}$ ). Το νερό μετά την έκπλυση περιέχει σημαντικές ποσότητες αμμωνίας, φαινολών, κυανίου και καλείται αμμωνιακό υγρό. Όλες οι κατηγορίες των νερών ψύξης και των υγρών αποβλήτων οδηγούνται σε μια δεξαμενή καθίζησης και στη συνέχεια διοχετεύονται στη θάλασσα χωρίς άλλη επεξεργασία. Μετά το 1980 εφαρμόστηκε η διεργασία της μερικής ανακύκλωσης του αμμωνιακού υγρού και των λοιπών αποβλήτων με αποτέλεσμα την μείωση της αποχυνόμενης στη θάλασσα παροχή τους (το 1982 έφτασε

τα 84.000 m<sup>3</sup>/d) μέχρι την πλήρη ανακύκλωση τους το 1983.

### **Ελληνικά διύλιστήρια Ασπροπύργου (ΕΛΛΑ):**

Αυτό το βιομηχανικό συγκρότημα ιδρύθηκε το 1958 και ολοκληρώθηκε το 1972. Η ετήσια δυναμικότητα του ανέρχεται σε 5,1\*10<sup>6</sup> τόνους προϊόντων πετρελαίου (4 κατηγορίες βενζινών σε συνολικό ποσοστό 13,6%, ντήζελ σε ποσοστό 28%, μαζούτ σε ποσοστό 49%, υγραέρια και άσφαλτος σε ποσοστό 9,4%).

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων ανέρχεται σε 3-10 m<sup>3</sup>/Barrel. Τα απόβλητα αυτά προέρχονται κυρίως από:

- α) την ψύξη των εγκαταστάσεων και τα συμπυκνώματα (το θαλασσινό νερό που χρησιμοποιείται για αυτόν τον σκοπό ανέρχεται σε 144.000 m<sup>3</sup>/d και επιστρέφει στη θάλασσα δια μέσου μιας μεγάλης δεξαμενής που επιτρέπει απλώς την επίπλευση κάποιων ποσοτήτων λαδιών και τη συλλογή αυτών από στοιχειώδη ελαιοπαγίδα)
- β) τις εξυδατώσεις των αφαλατωτών (20 m<sup>3</sup>/h)
- γ) τα ελαιώδη απόβλητα των διαφόρων παραγωγικών διαδικασιών

Στην περίπτωση των δύο τελευταίων αποβλήτων συνολικής παροχής 6.000 m<sup>3</sup>/d, χρησιμοποιούνται τρεις ελαιοδιαχωριστές τύπου A.P.I. με βελτιώσεις λόγω της προσθήκης φίλτρων αχύρου και πυριτικής άμμου για τη συμπληρωματική δέσμευση λαδιού και αιωρουμένων. Από το 1982 τα υγρά απόβλητα υφίστανται και βιολογική επεξεργασία πριν οδηγηθούν στη θάλασσα.

Αξιοσημείωτη είναι η παραγωγή στερεών αποβλήτων τα οποία προέρχονται από:

- α) τους ελαιοδιαχωριστές με περιεχόμενα λάδια 4% (480-600 τόνοι ετησίως)
- β) την αποθήκευση του αργού και των βαρέων κλασμάτων με περιεχόμενα λάδια 5-10% (1.800 τόνοι ετησίως)
- γ) τη τοξική λάσπη από την παραγωγή αντικροτικής βενζίνης που περιέχει οργανικό μόλυβδο (20 τόνοι ετησίως)

Τα στοιχεία που αφορούν τον τρόπο διάθεσης τους ήταν αντικρουόμενα μεταξύ τους καθώς δεν είναι επίσημα ξεκαθαρισμένο αν η απόθεση τους γινόταν στη χωματερή των Λιοσίων ή αν αναμειγνύονταν και θάβονταν σε ειδικό χώρο εντός του εργοστασίου.

### **Πετρόλα :**

Η μονάδα αυτή με ετήσια δυναμικότητα  $5 \cdot 10^6$  τόνοι δεν είχε τη δυνατότητα παραγωγής όλων των εμπορεύσιμων προϊόντων καθώς περιλάμβανε μόνο μια μονάδα απόσταξης αργού πετρελαίου, με αποτέλεσμα η δραστηριότητα του να περιορίζεται στον πρωτογενή διαχωρισμό των κλασμάτων του αργού και στην αποθήκευση των εισαγόμενων και εξαγόμενων πετρελαιοειδών.

Οι ανάγκες του σε νερό ψύξης είναι μικρές καθώς είναι αερόψυκτο. Ο όγκος των αποβλήτων και των νερών ψύξης που παράγονται ανέρχεται στα  $10.800 \text{ m}^3/\text{d}$  και  $2.400 \text{ m}^3/\text{d}$  αντιστοίχως. Ο διαχωρισμός των παραγόμενων αποβλήτων από τα νερά ψύξης δεν ήταν εφικτός. Για την επεξεργασία των αποβλήτων της διαθέτει έναν ελαιοδιαχωριστήρα τύπου A.P.I. και 3 αχυρόφιλτρα. Το έρμα των πλοίων το παραλαμβάνει σε ειδική δεξαμενή από την οποία διαβιβάζεται στο κύκλωμα των αποβλήτων της. Από την αποθήκευση του αργού και τον ελαιοδιαχωριστήρα παράγονται 1.400 τόνοι ετησίως ελαιώδης λάσπης που θάβεται στη χωματερή των Λιοσίων.

### **Οινοπνευματοποιεία:**

Από την προπολεμική περίοδο μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '80 λειτούργησαν δύο οινοπνευματοποιεία, το Βότρυς (λειτούργησε μέχρι το 1981) και ο Κρόνος (η λειτουργία του διακόπηκε τον Απρίλιο του 1985).

Πρόκειται για κλασσικά οινοπνευματοποιεία με δυναμικότητα της τάξεως των  $5.000 \text{ Kg/d}$ . Η πρώτη ύλη τους ήταν πλούσια σε σάκχαρα (περιεκτικότητα 40-60 % κ.β.) και αποτελείτο από τη μελάσσα των ζαχαρότευτλων (παραπροϊόν ζαχαουργείων) σε ποσοστό 80-85 % και από σύκα και σταφίδα σε ποσοστό 15-20 %.

Η παραγωγική τους διαδικασία περιελάμβανε: βρασμό για την παραλαβή του σακχαρούχου διαλύματος, αραίωση του μέχρι πυκνότητας 13-14 Be, εμπλουτισμό του με αζωτούχα και φωσφορικά άλατα, ρύθμιση του Ph με θειικό οξύ μεταξύ 4,5-5,5, ζύμωση για την μετατροπή της μελάσσας σε αλκοόλη (οινόπνευμα) και απόσταξη με κύριο προϊόν την αλκοόλη και παραπροϊόν τη βυνάσσα.

Τα παραγόμενα απόβλητα από μία τέτοια μονάδα δυναμικότητας 500 l/h είναι της τάξεως των 350-400 m<sup>3</sup>/d βυνάσσα και 400-450 m<sup>3</sup>/d νερά ψύξης. Τα στερεά υπολείμματα που παράγονται από τον βρασμό μεταφέρονταν στη χωματερή.

Το 1978 επιβλήθηκε και στις δύο μονάδες η εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τους, ενώ το 1980 προτάθηκε ως επίσημη λύση η διεργασία της συμύκνωσης (το παραγόμενο συμύκνωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ζωοτροφές) με εξατμιστήρες πολλαπλών βαθμίδων με προϋπόθεση την κρατική επιδότηση για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων (απαιτούνται 0,25 Kg ατμού/ Kg βυνάσσας). Εξαιτίας της ανόδου στην τιμή του πετρελαίου τελικά δεν εφαρμόστηκε καμία μέθοδο επεξεργασίας των αποβλήτων τους.

### **Βυρσοδεψεία :**

Το 1976 λειτουργούσαν 3 βυρσοδεψεία στην περιοχή. Το 1980 ο αριθμός τους διπλασιάστηκε. Οι παροχές των αποβλήτων των 6 μονάδων που λειτουργούν κυμαίνονται από 2,5-15,0 m<sup>3</sup>/d.

Η επεξεργασία των αποβλήτων τους ήταν ανεπαρκής καθώς αυτά υπόκειντο σε μία στοιχειώδη καθίζηση χωρίς κροκίδωση. Η παραγόμενη λάσπη ανέρχεται σε 150 τόνους ετησίως ανά μονάδα και η διάθεση της πραγματοποιείται στη χωματερή Λιοσίων.

### **Βιασφάλτ :**

Πρόκειται για μια μονάδα παραγωγής ασφαλικών προϊόντων (350 τόνοι μηνιαίως) καθώς και προϊόντων αναγέννησης ορυκτελαίων (250 τόνοι μηνιαίως). Πρακτικά, η παραγωγή

ασφαλικών προϊόντων έχει διακοπεί από το 1982.

Τα βασικά στάδια της παραγωγικής της διαδικασίας συνίστανται από: την αφυδάτωση στους 110°C, την απόσταξη υπό κενό μέχρι τους 350°C, την διεργασία εξευγενισμού μεθειικό οξύ και τον αποχρωματισμό-εξουδετέρωση. Η διάθεση των αποβλήτων πραγματοποιούνταν χωρίς καμία επεξεργασία στο ρέμα του Αγ. Γεωργίου.

### **Μανουσαρίδης:**

Πρόκειται για βαφείο επίπλων το οποίο ιδρύθηκε το 1980. Η παροχή των παραγόμενων αποβλήτων ανέρχεται στα 100 m<sup>3</sup>/d και η διάθεση τους γινόταν στο χείμαρρο χωρίς σχετική άδεια από την Νομαρχία.

### **Βιοχαρτική:**

Χαρακτηριστικό των αποβλήτων είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις σε αιωρούμενα στερεά κολλοειδών διαστάσεων τα οποία συνέβαλαν σε μεγάλο βαθμό στην παρατηρούμενη δυσοσμία στο ρέμα του Αγ. Γεωργίου.

### **Ναυπηγεία :**

Εγκατεστημένα στα δύο άκρα του εσωτερικού κόλπου της Ελευσίνας βρίσκονται τα Ελληνικά ναυπηγεία καθώς και τα Ναυπηγεία Ελευσίνας. Οι παραγωγικές τους διαδικασίες δεν οδηγούν στην δημιουργία υγρών αποβλήτων, ωστόσο, προκαλούν ρύπανση στο θαλάσσιο σύστημα κατά απροσδιόριστο τρόπο, από τις διάφορες επισκευές στα πλοία, από τα υφαλοχρώματα και τις αμμοβολές. Οι ποσότητες της λάσπης που παράγονται από τις διάφορες μεταλλουργικές διεργασίες και το ελαιώδες έρμα των πλοίων ανέρχονται σε 600-700 τόνοι/έτος για κάθε ναυπηγείο τα οποία απορρίπτονται στη χωματερή των Άνω Λιοσίων.

### **Παροπλισμένα πλοία :**

Τέλος, αξιοσημείωτος είναι ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων. Η Ελευσίνα συγκεντρώνει το 70% του συνόλου των παροπλισμένων πλοίων που υπάρχουν στα αγκυροβόλια της Ελλάδας. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 ο αριθμός τους είχε

διπλασιασθεί (από 280 ανήλθε σε 435 πλοία) ξεπερνώντας κατά το διπλάσιο τις προδιαγραφές για την ασφαλή χωρητικότητα του κόλπου.

Όμως, το θαλάσσιο σύστημα του κόλπου της Ελευσίνας δεν αποτελεί το μόνο διαταραγμένο οικοσύστημα της περιοχής. Αξίζει στο σημείο αυτό να γίνει μια αναφορά στη λίμνη Κουμουνδούρου και στο ρέμα του Αγίου Γεωργίου που οι επιπτώσεις από τη χρόνια χρήση τους ως αποδέκτες των προαναφερθέντων βιομηχανικών αποβλήτων και των αστικών λυμάτων του ΚΑΑ έπαιξαν καταλυτικό ρόλο και οδήγησαν στην σημερινή εικόνα της πλήρους καταστροφής των οικοσυστημάτων τους.

### **Ο χείμαρρος του Αγίου Γεωργίου :**

Ο χείμαρρος του Αγίου Γεωργίου διαμορφώνεται στις παρυφές της Πάρνηθας, διασχίζει όλη την πεδιάδα του Ασπροπύργου και εκβάλλει στη θάλασσα δια μέσου των ΕΛΔΑ και της Πετρογκάζ. Από το 1976 έχει χαρακτηριστεί ως αποδέκτης βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς διοχετεύονται σε αυτόν τα απόβλητα των βυρσοδεψείων, των βαφείων, της Βιοχαρτικής και της Βιασφάλτ (οι αναγκαίες ποσότητες νερού αντλούνται από γεωτρήσεις). Η διάθεση των παραπάνω αποβλήτων γίνεται χωρίς να προηγηθεί έστω και κάποια υποτυπώδης επεξεργασία τους, παρά την ύπαρξη των σχετικών προδιαγραφών. Η επιβάρυνση του αποδέκτη είναι κυρίως με ρυπαντικό φορτίο οργανικής κυρίως σύνθεσης, από την αποσύνθεση του οποίου αναδύεται έντονη δυσοσμία σε μήκος 5 χλμ. από τη θάλασσα.

### **Η λίμνη Κουμουνδούρου :**

Η λίμνη Κουμουνδούρου αποτελεί τραγικό δείγμα καταστροφής της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Οι δύο λίμνες των Ρειτών αποτελούσαν το χώρο εξαγνισμού των αρχαίων Ελλήνων πριν πάρουν μέρος στα Ελευσίνια μυστήρια. Οι δύο λίμνες τροφοδοτούνται με υφάλμυρο νερό από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ενώ η υπερχειλίση τους οδεύει στη θάλασσα. Σήμερα η μία λίμνη έχει καλυφθεί από τις επιχωματώσεις στο χώρο των ΕΛΔΑ. Το νερό όμως που συνεχίζει να αναβλύζει δημιουργεί το ρυάκι στο οποίο ξεπλένονται τα βυτιοφόρα πετρελαίου και είναι πλήρες λαδιών. Η λίμνη που απέμεινε παρουσιάζει εμφανή ρύπανση από λάδια, τόσο στα υπερχειλίζοντα νερά που αποχετεύονται στη θάλασσα με

ειδικό αγωγό κάτω από την Εθνική οδό Αθηνών –Κορίνθου, όσο και στις όχθες που είναι πλέον μαύρες από τις ελαιώδεις αποθέσεις.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης της λίμνης είναι δύο: η παρακείμενη στρατιωτική μονάδα, στην οποία συλλέγονται λιπαντικά λάδια από διάφορες στρατιωτικές χρήσεις (η μονάδα διαθέτει αντλιοστάσιο στην όχθη της λίμνης με κύκλωμα αναρρόφησης και επιστροφής του νερού) και ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας που τροφοδοτεί τη λίμνη με το ρυπασμένο με λάδια νερό από το χώρο των ΕΛΔΑ. Παρά τις επαναλαμβανόμενες συστάσεις προς τη στρατιωτική μονάδα η λίμνη παραμένει ρυπασμένη (Αμπατζόγλου 1988).

Συνοψίζοντας οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας είναι : τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών (διυλιστήρια, διεργασίες μετάλλων) που έχουν αναπτυχθεί κυρίως στο Βόρειο τμήμα του κόλπου, τα λύματα του Κεντρικού Αποχετευτικού Αγωγού (Κ.Α.Α) της Αθήνας στο Ανατολικό του τμήμα που μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1990 (πριν τη λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού της Ψυττάλειας ) διοχετεύονταν στη θαλάσσια περιοχή του Κερατσινίου χωρίς καμία ουσιαστική επεξεργασία και τέλος τα διακινούμενα και παροπλισμένα πλοία της περιοχής καθώς και οι συναφείς με αυτά δραστηριότητες κατασκευής και συντήρησης τους στα ναυπηγεία και η διάλυση τους. Σοβαρή είναι η ρύπανση από τα μέταλλα που περιέχουν τα ισχυρά αντιδιαβρωτικά χρώματα των πλοίων καθώς απελευθερώνουν Cu και οργανικές ενώσεις Sn για να εμποδίσουν την απόθεση των οστρακοδέρμων. Παράλληλα οι διεργασίες συντήρησης στα Ναυπηγεία και μετατροπής των παροπλισμένων σε scraps στα διαλυτήρια συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στη ρύπανση της θάλασσας με βαρέα και τοξικά μέταλλα.

Πρόσθετη πηγή ρύπανσης θεωρείται το υπερχειλίζων νερό της λίμνης Κουμουνδούρου που καταλήγει στη θάλασσα καθώς και η έκπλυση από τις βροχές των γεωργικών λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές καλλιέργειες.

Τέλος ρύπανση βιομηχανικής προέλευσης θεωρούνται και οι επιχρωματώσεις στη θάλασσα με τις σκουριές τους που έχουν γίνει από τη Χαλυβουργική και την Ελληνική Χαλυβουργία, καθώς παρά τη συμβατική τους υποχρέωση δεν έχουν μέχρι σήμερα

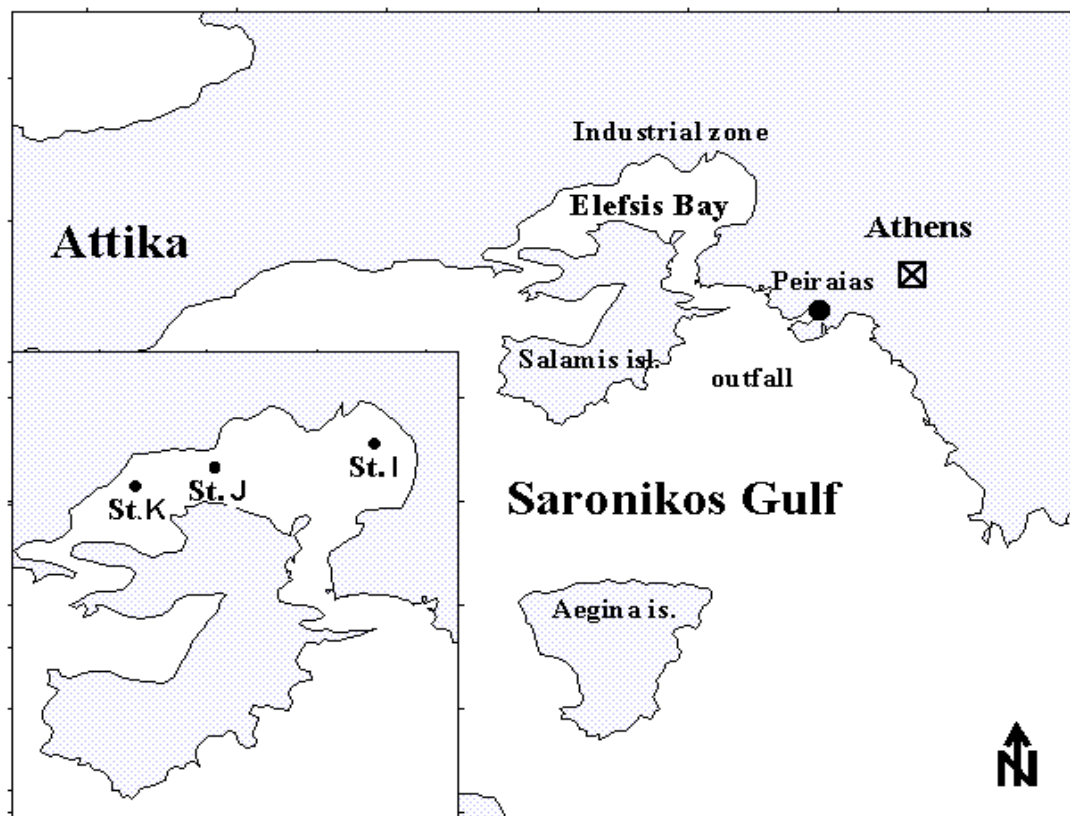


κατασκευάσει το διαχωριστικό κρηπιδότοιχο ανάμεσα στη θάλασσα και τις σκουριές των επιχωματώσεων. Η άμεση επαφή της θάλασσας με τις σκουριές έχει σαν αποτέλεσμα την αργή αλλά βέβαιη διάλυση των περιεχόμενων μετάλλων. Επιπλέον, η σκόνη που εκπέμπεται από την βιομηχανική δραστηριότητα μεταφέρεται μέσω της ατμόσφαιρας και αποτίθεται στην επιφάνεια της θάλασσας με τελική κατάληξη την κατακάθιση της στα ιζήματα του πυθμένα.

## 5. ΥΛΙΚΑ

### 5.1 Δειγματοληψία

Η συλλογή των επιφανειακών ιζημάτων (βάθους έως και 40cm) πραγματοποιήθηκε με χρήση δειγματολήπτη (box corer) κατασκευής του ΕΚΘΕ σε τρεις σταθμούς: στον ανατολικό (σταθμός Ι), στον δυτικό (σταθμός Κ) και στον κεντρικό (σταθμός J), με το ωκεανογραφικό σκάφος του ΕΚΘΕ «ΑΙΓΑΙΟ», τον Δεκέμβριο του 2001. Οι σταθμοί δειγματοληψίας παρουσιάζονται στην εικόνα 5.1



**Εικόνα 5.1** Οι τρεις σταθμοί δειγματοληψίας στον κόλπο της Ελευσίνας

Στις εικόνες 5.2 και 5.3 της επόμενης σελίδας φαίνονται ο δειγματολήπτης και η διαδικασία δειγματοληψίας από τον κόλπο της Ελευσίνας.



**Εικόνα 5.2 Δειγματολήπτης (box corer)**



**Εικόνα 5.3 Δειγματοληψία από τον κόλπο της Ελευσίνας**

Όταν ο δειγματολήπτης φτάνει στην επιφάνεια, με πλαστικούς κυλινδρικούς σωλήνες που βυθίζονται μέσα στο ίζημα συλλέγεται το δείγμα από το οποίο θα γίνει τελικά η δειγματοληψία. Ο κυλινδρικός σωλήνας μεταφέρεται στο εργαστήριο και ανοίγεται στην μέση. Στην εικόνα 5.4 φαίνεται μια τέτοια διαδικασία. Στην συνέχεια ύστερα από μια μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα πραγματοποιείται η δειγματοληψία ανά ποσότητα εκατοστών ανάλογη της εναλλαγής των στρωμάτων ή των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρατηρούνται.



**Εικόνα 5.4 Κυλινδρικός σωλήνας από τον οποίο θα γίνει η τελική δειγματοληψία**

## 5.2. Μακροσκοπική περιγραφή των πυρήνων-Δειγματοληψία

Πίνακας 5.1 Μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα από τον σταθμό Κ

| <b>ΣΤΑΘΜΟΣ Κ - ΠΥΡΗΝΑΣ 3 (ΔΥΤΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ)</b>          |   |
|---|---|
| <b>Συνολικό μήκος πυρήνα : 40cm ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ 14/12/01</b> |   |
| 0 – 3 mm  | Ιλύς χρώματος ανοιχτού καφέ                       |
| 0,3 – 10 cm   | Ιλύς χρώματος μαύρου, (6-9cm ορίζοντας με κελύφη) |
| 10 – 15 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζόμαυρου                        |
| 15 – 40 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου                      |

Πίνακας 5.2 Μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα από τον σταθμό Ι

| <b>ΣΤΑΘΜΟΣ Ι - ΠΥΡΗΝΑΣ 5 Ε (ΑΝΑΤΟΛΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ)</b>     |   |
|---|---|
| <b>Συνολικό μήκος πυρήνα : 40cm ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ 14/12/01</b> |   |
| 0 – 3 mm  | Ιλύς χρώματος ανοιχτόχρωμου καφέ                              |
| 3 – 5 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζόμαυρου                                    |
| 5 – 11 cm   | Ιλύς χρώματος σκούρου γκριζου                                 |
| 11 – 13 cm  | Ιλύς χρώματος μαύρου  |
| 13 – 20 cm  | Ιλύς με εναλλαγές χρώματος μαύρου και γκριζου                 |
| 20 – 25 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου                                  |
| 25 – 28 cm  | Ιλύς χρώματος σκούρου   |
| 28 – 34 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου                                  |
| 34 – 35 cm  | Ιλύς χρώματος σκούρου   |
| 34 – 40 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου με σκούρους ορίζοντες και φακούς |

**Πίνακας 5.3 Μακροσκοπική περιγραφή του πυρήνα από τον σταθμό J**

| <b>ΣΤΑΘΜΟΣ J - ΠΥΡΗΝΑΣ 1 (ΚΕΝΤΡΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ)</b>        |  |
|---|--|
| <b>Συνολικό μήκος πυρήνα : 36cm ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ 14/12/01</b> |  |
| 0 – 3 mm  | Ιλύς χρώματος καφέ                                       |
| 0,3 – 26 cm   | Ιλύς χρώματος γκριζόμαυρου με φακούς και οργανικά κελύφη |
| 26 – 33 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου                             |
| 33 – 36 cm  | Ιλύς χρώματος γκριζοπράσινου                             |

Ύστερα από την μακροσκοπική περιγραφή ακολούθησε η παρακάτω δειγματοληψία με βάση την εναλλαγή των στρωμάτων.

**Πίνακας 5.4 Δειγματοληψία**

| <b>Σταθμός</b> | <b>Μήκος δειγματοληψίας</b> | <b>Δειγματοληψία</b>                                 |
|----------------|-----------------------------|--|
| <b>K</b>       | 40 cm                       | 1-10cm ανά 1cm<br>10-20cm ανά 2cm<br>20-40cm ανά 2cm |
| <b>J</b>       | 36 cm                       | 0-20cm ανά 1cm<br>20-36cm ανά 2cm                    |
| <b>I</b>       | 40 cm                       | 1-26cm ανά 1cm<br>26-40cm ανά 2cm                    |

### 5.3 Ομαδοποίηση των δειγμάτων

Το πλήθος των δειγμάτων που συλλέχθηκαν ήταν συνολικά 75. Επειδή κρίθηκε ότι η έκταση των μετρήσεων για το σύνολο των δειγμάτων θα ήταν πολύ μεγάλη πραγματοποιήθηκε ομαδοποίησή τους.

Η ομαδοποίηση έγινε ακολουθώντας τις παρακάτω διαδικασίες :

1. ξέπλυμα των δειγμάτων από τα άλατα
2. μετρήσεις pH σε όλα τα δείγματα
3. μετρήσεις κοκκομετρίας με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Laser επίσης σε όλα τα δείγματα

#### 5.3.1 Ξέπλυμα των δειγμάτων από τα άλατα

Το ξέπλυμα των αλάτων έγινε με φυγοκέντρωση. Αραιώθηκαν 5 gr δείγματος σε 25 gr  $H_2O$  και φυγοκεντρήθηκαν στις 9000 στροφές για 20 λεπτά. Για να γίνει έλεγχος ύπαρξης αλάτων στο διάλυμα έγινε προσθήκη 1-2 σταγονών  $AgNO_3$  ώστε αν παρατηρηθεί καταβύθιση λευκού ιζήματος  $AgCl$  να συνεχιστεί η φυγοκέντρωση. Στο τέλος κάθε φυγοκέντρωσης πραγματοποιούνταν ο παραπάνω έλεγχος και έτσι προέκυψε ο ικανοποιητικός αριθμός φυγοκεντρώσεων. Ο ικανοποιητικός αριθμός επαναλήψεων φυγοκέντρωσης ήταν 5 φορές κατά μέσο όρο.

#### 5.3.2 Η έννοια του pH

Οι αριθμοί που αναφέρονται στην συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου είναι εκθετικοί και χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό του διαλύματος σε όξινο ή αλκαλικό. Για να απλουστευτούν αυτοί οι αριθμοί εισηγήθηκε η έννοια του pH στα διαλύματα.

Το pH ενός διαλύματος είναι το αντίθετο του δεκαδικού λογάριθμου της συγκεντρώσεως των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα :

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

Με ανάλογο τρόπο ορίζεται το pOH ως εξής :

$$\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-)$$

Το καθαρό νερό είναι ελάχιστα ιονισμένο και στους 25 °C η συγκέντρωση υδρογονιόντων και υδροξυλίων σε mol/l διέπεται από τη σχέση :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Επομένως :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{στους } 25^\circ\text{C})$$

δηλαδή αν η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου σε ένα διάλυμα είναι  $10^{-5}$  mol/l, τότε το pOH θα είναι 5 και το pH του διαλύματος θα είναι 9.

Για pH = 7 το διάλυμα είναι ουδέτερο, διότι  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$  mol/l και  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  mol/l. Για pH < 7 το διάλυμα είναι όξινο, ενώ για pH > 7 είναι αλκαλικό.

Στα φυσικά ύδατα η τιμή του pH κυμαίνεται από 4 μέχρι 9. Υπάρχουν τοπικές συνθήκες που η τιμή του pH βρίσκεται εκτός των παραπάνω ορίων π.χ. στην αποσάθρωση αλκαλικών πετρωμάτων με απουσία διοξειδίου του άνθρακα το pH είναι από 10 έως 11, ενώ σε έντονη βλάστηση, τα χουμικά οξέα και η υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα δίνουν pH κάτω από 4. Το pH της θάλασσας είναι περίπου 8. Γενικά είναι παραδεκτό ότι τα ψάρια δεν επιβιώνουν σε pH κάτω από 4 ή πάνω από 9,5.

Τα θαλασσινά νερά παρουσιάζουν αντίσταση στην αλλαγή του pH τους και έτσι μπορούν να δεχτούν μεγαλύτερες δόσεις οξέων ή αλκάλων για δεδομένη αλλαγή στο pH. Η ιδιότητα αυτή των νερών να αντιστέκονται στην αλλαγή του pH εκφράζεται ως οξύτητα και αλκαλικότητα (Θεοδωρίκας 1997).



### 5.3.3 Μέτρηση του pH

Το pH μετριέται με ακρίβεια με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Τα σχετικά όργανα έχουν ένα ηλεκτροχημικό αισθητήρα που περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης με μεμβράνη υάλου και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα σύγχρονα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται ώστε η τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων να είναι 0 mV όταν το pH είναι 7. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του pH από 7 τόσο μεγαλύτερη γίνεται και η διαφορά τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το πεχάμετρο χρησιμοποιεί αυτό το σήμα για να υπολογίσει το pH. Πριν από κάθε μέτρηση γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου και τα ηλεκτρόδια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και σκουπίζονται μαλακά με απορροφητικό χαρτί.

Για μέτρηση δείγματος αραιώθηκαν 5gr δείγματος σε 5gr H<sub>2</sub>O και ύστερα από ένα χρονικό διάστημα 5 λεπτών γινόταν η μέτρηση. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντα χώρου κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων κυμαίνονταν από 21-22 °C.

Μετά το πέρας των μετρήσεων το ηλεκτρόδιο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και βυθίζεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7 ή σε απιονισμένο νερό. Οι μετρήσεις έγιναν με το πεχάμετρο Inolab, WTW, Level L.

### 5.3.4 Τιμές του pH

Στους πίνακες 5.5 και 5.6 των επόμενων σελίδων παρουσιάζονται οι τιμές του pH για τα κλάσματα των τριών σταθμών δειγματοληψίας I, J, K.

**Πίνακας 5.5 Τιμές pH για τον σταθμό δειγματοληψίας K**

| <b>Σταθμός K</b> | <b>pH</b> |
|------------------|-----------|
| 0-1 cm           | 7.61      |
| 1-2 cm           | 7.80      |
| 2-3 cm           | 7.66      |
| 3-4 cm           | 7.79      |
| 4-5 cm           | 7.93      |
| 5-6 cm           | 7.96      |
| 6-7 cm           | 7.74      |
| 7-8 cm           | 7.60      |
| 8-9 cm           | 7.33      |
| 9-10 cm          | 7.90      |
| 10-12 cm         | 7.90      |
| 12-14 cm         | 7.99      |
| 14-16 cm         | 8.02      |
| 16-18 cm         | 8.03      |
| 18-20 cm         | 8.12      |
| 20-40 cm         | 8.21      |

**Πίνακας 5.6 Τιμές pH για τους σταθμούς δειγματοληψίας I, J**

| <b>Σταθμός I</b> | <b>pH</b> | <b>Σταθμός J</b> | <b>pH</b> |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| 0-1 cm           | 8.14      | 0-1 cm           | 8.22      |
| 1-2 cm           | 8.12      | 1-2 cm           | 7.95      |
| 2-3 cm           | 8.03      | 2-3 cm           | 7.93      |
| 3-4 cm           | 8.11      | 3-4 cm           | 8.02      |
| 4-5 cm           | 8.10      | 4-5 cm           | 8.11      |
| 5-6 cm           | 8.15      | 5-6 cm           | 8.12      |
| 6-7 cm           | 8.06      | 6-7 cm           | 8.16      |
| 7-8 cm           | 8.10      | 7-8 cm           | 8.20      |
| 8-9 cm           | 8.13      | 8-9 cm           | 8.09      |
| 9-10 cm          | 8.05      | 9-10 cm          | 8.07      |
| 10-11 cm         | 8.11      | 10-11 cm         | 8.08      |
| 11-12 cm         | 8.08      | 11-12 cm         | 8.12      |
| 12-13 cm         | 8.13      | 12-13 cm         | 8.10      |
| 13-14 cm         | 8.11      | 13-14 cm         | 8.11      |
| 14-15 cm         | 8.17      | 14-15 cm         | 8.16      |
| 15-16 cm         | 8.11      | 15-16 cm         | 8.18      |
| 16-17 cm         | 8.17      | 16-17 cm         | 8.13      |
| 17-18 cm         | 8.16      | 17-18 cm         | 8.20      |
| 18-19 cm         | 8.15      | 18-19 cm         | 8.15      |
| 19-20 cm         | 8.23      | 19-20 cm         | 8.26      |
| 20-21 cm         | 8.21      | 20-22 cm         | 8.28      |
| 21-22 cm         | 8.17      | 22-24 cm         | 8.29      |
| 22-23 cm         | 8.20      | 24-26 cm         | 8.28      |
| 23-24 cm         | 8.19      | 26-28 cm         | 8.30      |
| 24-25 cm         | 8.24      | 28-30 cm         | 8.41      |
| 25-26 cm         | 8.22      | 30-32 cm         | 8.31      |
| 26-28 cm         | 8.32      | 32-34 cm         | 8.37      |
| 28-30 cm         | 8.40      | 34-36 cm         | 8.37      |
| 30-32 cm         | 8.41      |                  |           |
| 32-34 cm         | 8.49      |                  |           |
| 34-36cm          | 8.45      |                  |           |
| 36-38 cm         | 8.45      |                  |           |
| 38-40 cm         | 8.41      |                  |           |

### 5.3.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Laser

Μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτίνων Laser, η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου (dv).

Αντίθετα στην κλασική κοσκίνηση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος των μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 63-0,1  $\mu\text{m}$  και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα στην κοσκίνηση το εύρος κυμαίνεται μεταξύ 500.000 και 63  $\mu\text{m}$  (Σταμπολιάδης 1994).

Η μέθοδος στηρίζεται στην διάχυση και διάθλαση των ακτίνων Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά λοιπόν, καθώς η ακτίνα Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται από την πυκνότητα τους.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες :

1. Πηγή Laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το Laser είναι τύπου He-Ne ( $\lambda=0,63\mu\text{m}$ ) και ιδιαίτερα διαδεδομένο, καθώς προσφέρει ακρίβεια και μικρό σήμα θορύβου από ότι τα Laser μεγαλύτερου μήκους κύματος.
2. Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Χρησιμοποιείται ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι ο μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση (Μακρή 2001).

### 5.3.6 Τιμές κοκκομετρίας με περίθλαση ακτίνων Lazer

Οι μετρήσεις έγιναν με τη συσκευή Mastersizer S της Malvern Instruments. Στους πίνακες 5.7 και 5.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με την τεχνική Lazer. Επιλεγμένες μετρήσεις παρουσιάζονται στο παράρτημα Β.

**Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα των μετρήσεων Lazer για τον σταθμό Κ.**

| Σταθμός Κ | Προϊόν Lazer method (%) |         |        |
|-----------|-------------------------|---------|--------|
|           | <2 μm                   | 2-63 μm | >63 μm |
| 0-1 cm    | 21                      | 55      | 24     |
| 1-2 cm    | 20                      | 56      | 24     |
| 2-3 cm    | 19                      | 55      | 26     |
| 3-4 cm    | 20                      | 57      | 23     |
| 4-5 cm    | 15                      | 62      | 23     |
| 5-6 cm    | 15                      | 61      | 24     |
| 6-7 cm    | 18                      | 59      | 23     |
| 7-8 cm    | 17                      | 56      | 27     |
| 8-9 cm    | 16                      | 58      | 26     |
| 9-10 cm   | 21                      | 57      | 22     |
| 10-12 cm  | 22                      | 55      | 23     |
| 12-14 cm  | 23                      | 54      | 23     |
| 14-16 cm  | 24                      | 50      | 26     |
| 16-18 cm  | 34                      | 45      | 21     |
| 18-20 cm  | 36                      | 42      | 22     |
| 20-40 cm  | 32                      | 44      | 24     |

**Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα των μετρήσεων με Lazer για τους σταθμούς Ι και J.**

| Σταθμός Ι | Προϊόν Lazer method (%) |         |        |
|-----------|-------------------------|---------|--------|
|           | <2 μm                   | 2-63 μm | >63 μm |
| 0-1 cm    | 22                      | 50      | 28     |
| 1-2 cm    | 20                      | 50      | 30     |
| 2-3 cm    | 21                      | 55      | 24     |
| 3-4 cm    | 18                      | 52      | 30     |
| 4-5 cm    | 23                      | 64      | 13     |
| 5-6 cm    | 19                      | 57      | 24     |
| 6-7 cm    | 20                      | 56      | 24     |
| 7-8 cm    | 19                      | 56      | 23     |
| 8-9 cm    | 20                      | 56      | 24     |
| 9-10 cm   | 19                      | 50      | 21     |
| 10-11 cm  | 20                      | 54      | 26     |
| 11-12 cm  | 21                      | 57      | 22     |
| 12-13 cm  | 18                      | 41      | 41     |
| 13-14 cm  | 22                      | 56      | 22     |
| 14-15 cm  | 21                      | 54      | 25     |
| 15-16 cm  | 15                      | 40      | 45     |
| 16-17 cm  | 20                      | 54      | 26     |
| 17-18 cm  | 22                      | 55      | 23     |
| 18-19 cm  | 20                      | 51      | 29     |
| 19-20 cm  | 23                      | 57      | 20     |
| 20-21 cm  | 20                      | 55      | 25     |
| 21-22 cm  | 16                      | 51      | 33     |
| 22-23 cm  | 16                      | 50      | 34     |
| 23-24 cm  | 22                      | 52      | 26     |
| 24-25 cm  | 23                      | 57      | 20     |
| 25-26 cm  | 26                      | 54      | 20     |
| 26-28 cm  | 28                      | 52      | 20     |
| 28-30 cm  | 24                      | 42      | 34     |
| 30-32 cm  | 27                      | 45      | 28     |
| 32-34 cm  | 26                      | 53      | 22     |
| 34-36 cm  | 25                      | 50      | 25     |
| 36-38 cm  | 32                      | 48      | 20     |
| 38-40 cm  | 24                      | 45      | 31     |

| Σταθμός J | Προϊόν Lazer method (%) |         |        |
|-----------|-------------------------|---------|--------|
|           | <2 μm                   | 2-63 μm | >63 μm |
| 0-1 cm    | 25                      | 54      | 21     |
| 1-2 cm    | 22                      | 57      | 21     |
| 2-3 cm    | 23                      | 55      | 22     |
| 3-4 cm    | 26                      | 52      | 22     |
| 4-5 cm    | 27                      | 52      | 21     |
| 5-6 cm    | 28                      | 50      | 22     |
| 6-7 cm    | 27                      | 52      | 21     |
| 7-8 cm    | 28                      | 51      | 21     |
| 8-9 cm    | 30                      | 49      | 21     |
| 9-10 cm   | 31                      | 48      | 21     |
| 10-11 cm  | 30                      | 49      | 21     |
| 11-12 cm  | 29                      | 49      | 22     |
| 12-13 cm  | 26                      | 52      | 22     |
| 13-14 cm  | 13                      | 42      | 45     |
| 14-15 cm  | 24                      | 55      | 21     |
| 15-16 cm  | 25                      | 54      | 21     |
| 16-17 cm  | 22                      | 57      | 21     |
| 17-18 cm  | 26                      | 51      | 23     |
| 18-19 cm  | 28                      | 51      | 21     |
| 19-20 cm  | 29                      | 50      | 21     |
| 20-22 cm  | 24                      | 55      | 29     |
| 22-24 cm  | 23                      | 56      | 21     |
| 24-26 cm  | 29                      | 50      | 21     |
| 26-28 cm  | 28                      | 51      | 21     |
| 28-30 cm  | 24                      | 55      | 21     |
| 30-32 cm  | 29                      | 48      | 23     |
| 32-34 cm  | 31                      | 48      | 21     |
| 34-36 cm  | 25                      | 54      | 21     |

### 5.3.7 Ομαδοποιημένα δείγματα

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις και λαμβάνοντας υπόψη την μακροσκοπική περιγραφή των διάφορων στρωμάτων τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν σε συνολικό αριθμό 15, στα οποία πραγματοποιήθηκαν όλες οι περεταίρω μετρήσεις. Τα ομαδοποιημένα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 5.9 παρακάτω.

**Πίνακας 5.9 Ομαδοποιημένα δείγματα**

| Σταθμός K | Σταθμός I | Σταθμός J |
|-----------|-----------|-----------|
| 0-3 cm    | 0-3 cm    | 0-4 cm    |
| 3-9 cm    | 3-12 cm   | 4-8 cm    |
| 9-16 cm   | 12-19 cm  | 8-13 cm   |
| 16-40 cm  | 19-28 cm  | 13-18 cm  |
|           | 28-40 cm  | 18-26 cm  |
|           |           | 26-36 cm  |

**Παρατήρηση:** Η ομαδοποίηση των δειγμάτων μετά το πέρας των μετρήσεων αποδείχτηκε ότι δεν ήταν η ευνοϊκότερη για τον σκοπό της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα τα δείγματα των 10 πρώτων εκατοστών για κάθε πυρήνα ήταν αυτά που έκρυβαν τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες των τελευταίων χρόνων. Η μη ομαδοποίησή τους θα έδινε άλλα συμπεράσματα όσον αφορά τα φορτία τους σε ρυπαντές και την χρονική εναπόθεσή τους.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 6.1 Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης (Θερμοβαρική ανάλυση)

Κατά την απώλεια πύρωσης διαφεύγουν το διοξείδιο του άνθρακα, τα κρυσταλλικά νερά, τα υδροξύλια των ενώσεων και οι οργανικές ουσίες.

Ζυγίζεται 1 gr ουσίας σε χωνευτήριο και καίγεται διαδοχικά για 6 h στις θερμοκρασίες 105 °C, 550°C και 1050°C. Το χωνευτήριο ζυγίζεται ξανά και η απώλεια βάρους ανάγεται σε ποσοστό του αρχικού βάρους.

Οι απώλειες των πτητικών συστατικών λαμβάνουν χώρα στις παρακάτω θερμοκρασίες :

- 50 -120 °C: Απώλεια της υγρασίας
- 130 -150 °C: Ολοκλήρωση της αφυδάτωσης της γύψου
- 200-500 °C: Αφυδάτωση των αργιλοπυριτικών ενώσεων
- 300-400 °C: Καύση των οργανικών ενώσεων
- 450 °C: Αφυδάτωση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 500-550 °C: Αποσύνθεση του  $\text{MgCO}_3$
- 600-800 °C: Αποσύνθεση του  $\text{CaCO}_3$

Να σημειωθεί πως η αφυδάτωση και η αφυδροξυλίωση των αργιλοπυριτικών ενώσεων συνεχίζεται σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι τους 1000°C, αλλά το μεγαλύτερο μέρος της διεργασίας συμβαίνει στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες.

(Φώσκολος 1994).



## 6.2 Κοκκομετρία με την τεχνική καθίζησης ATTERBERG

Για σωματίδια κάτω των 63  $\mu\text{m}$ , που είναι το όριο της συνήθους κοσκίνησης, χρησιμοποιούμε τις διάφορες τεχνικές καθίζησης σαν μέθοδο προσδιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων. Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο του Stokes που ορίζει τη δύναμη της αντίστασης στην κίνηση ενός σωματιδίου μέσα σε ένα υγρό :

$$F=3*\pi*d*n*u$$

όπου F η δύναμη αντίστασης στην κίνηση του σώματος, d η διάμετρος του, n το ιξώδες του υγρού και u η ταχύτητα κίνησης.

Η μεγαλύτερη ταχύτητα που μπορεί να αποκτήσει το σωματίδιο είναι αυτή που η δύναμη αντίστασης εξισορροπείται με το φαινόμενο βάρος :

$$(\rho_{\sigma}-\rho_{\nu})*g*\pi*d^3/6=3*\pi*d*n*u$$

απ' όπου υπολογίζουμε την τερματική ταχύτητα :

$$u=(\rho_{\sigma}-\rho_{\nu})*g*d^2/18*n$$

όπου  $\rho_{\sigma}$  και  $\rho_{\nu}$  οι πυκνότητες του σωματιδίου και του υγρού αντίστοιχα σε  $\text{kg/m}^3$ , g η επιτάχυνση της βαρύτητας  $9,81 \text{ m/sec}^2$ , n το ιξώδες του υγρού και για το νερό  $0,001 \text{ N*sec*m}^{-2}$  και d η ισοδύναμη διάμετρος του τεμαχιδίου σε m. Εξ αυτών υπολογίζεται η ταχύτητα u σε m/sec.

Σε ένα δεδομένο σύστημα οι παράμετροι  $\rho_{\sigma}$ ,  $\rho_{\nu}$ , g και n είναι σταθερές άρα υπολογίζουμε τη διάμετρο d ενός σωματιδίου συναρτήσει της ταχύτητας καθίζησης u ή του χρόνου t που απαιτείται για να καθιζήσει από ένα ορισμένο ύψος h :

$$d=\sqrt{\frac{18*n*u}{(\rho_{\sigma}-\rho_{\nu})*g}}=\sqrt{\frac{18*n*h}{(\rho_{\sigma}-\rho_{\nu})*g*t}}=C*\sqrt{\frac{h}{t}} \quad (1)$$

$$\text{όπου } C = \sqrt{\frac{18 * n}{(\rho_{\sigma} - \rho_{\nu}) * g}}$$

(Σταμπολιάδης 2000).

Μια από τις τεχνικές της μεθόδου είναι και η Atterberg. Διαδικασία:

Σε μια κυλινδρική στήλη μεταφέρεται αιώρημα του δείγματος σε νερό όπου τα σωματίδια μετά από μια αρχική ανάδευση καθιζάνουν ελεύθερα. Σε βάθος  $h$  από την επιφάνεια υπάρχει μια εξωτερική βαλβίδα από την οποία μπορούμε να αναρροφήσουμε όλο το υπερκείμενο υγρό μετά από προκαθορισμένο χρόνο από την αρχή της καθίζησης. Στο χρόνο αυτό  $t$  όλοι οι κόκκοι με διάμετρο  $d$  που υπολογίσαμε από την εξίσωση (1) έχουν περάσει κάτω από το βάθος  $h$  και δεν υπάρχουν στο υπερκείμενο αιώρημα, το οποίο αποτελείται από κόκκους μικρότερους του  $d$  και το συλλέγουμε.

Επειδή όμως αρκετοί από τους κόκκους με διάμετρο μικρότερη του  $d$  έχουν καθιζήσει κάτω του βάθους  $h$  πρέπει να επαναλάβουμε την διαδικασία αρκετές φορές, ώστε να συλλέξουμε τους περισσότερους κόκκους με διάμετρο μικρότερη του  $d$ . Είναι αδύνατο να τους συλλέξουμε όλους, διότι θα έπρεπε να επαναλάβουμε άπειρες φορές. Στην πράξη γύρω στις 12 φορές είναι αρκετές.

Ο μεγάλος αριθμός επαναλήψεων χρειάζεται για να συλλέξουμε τους κόκκους με διάμετρο πλησίον στην διάμετρο διαχωρισμού, ενώ οι μικρότεροι κόκκοι συλλέγονται κατά μεγαλύτερο ποσοστό στις πρώτες επαναλήψεις. Εάν στη συνέχεια επαναλάβουμε την καθίζηση για διαφορετικό χρόνο, μικρότερο του προηγούμενου, τότε παίρνουμε ένα κλάσμα με χονδρότερους κόκκους κ.ο.κ. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνουμε πραγματικά κλάσματα του υλικού που μπορούμε αφού τα ξηράνουμε να τα ζυγίσουμε και να τα χρησιμοποιήσουμε για περαιτέρω μελέτη.

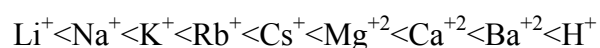
Τα κλάσματα που συλλέχθηκαν ήταν  $<2 \mu\text{m}$  μετά από 23 h και 17 min,  $2-6 \mu\text{m}$  μετά από 2 h και 35 min,  $6-20 \mu\text{m}$  μετά από 14 min και το υπόλοιπο ήταν το  $20-63 \mu\text{m}$ .

### 6.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Τα κατιόντα που είναι προσροφημένα στα αργιλικά ορυκτά όταν εκτεθούν στην επίδραση διαλύματος, το οποίο έχει ηλεκτρολύτες, προτρέπουν στην διαδικασία της ιοντοεναλλαγής.

Αν πάρουμε ένα δείγμα μιας σχιστολιθικής αργίλου και το εκχυλίσουμε με  $\text{NH}_4\text{Cl}$  τότε όλα τα προσροφημένα κατιόντα θα απελευθερωθούν στο εκχύλισμα αφού αντικατασταθούν από άλλα προσροφημένα κατιόντα τα οποία μπορεί να είναι  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  κ.ά. Για κάθε ισοδύναμο κατιόν που αντικαθίσταται από την επιφάνεια της αργίλου ένα ισοδύναμο κατιόν προσροφάται στην επιφάνεια του αργιλικού συμπλόκου ώστε να υπάρχει διατήρηση του ηλεκτροστατικού φορτίου. Στην παραπάνω περίπτωση αν 10 χιλιοστοισοδύναμα  $\text{Ca}^{+2}$  απομακρυνθούν από την επιφάνεια της αργίλου τότε 10 χιλιοστοισοδύναμα  $\text{NH}_4^+$  πρέπει να απορροφηθούν από την επιφάνεια της αργίλου. Αν συνεχίσουμε την εκχύλιση τότε όλα τα εναλλακτικά κατιόντα του  $\text{Ca}^{+2}$  θα εκδιωχθούν και τη θέση τους θα καταλάβουν τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$ . Στην περίπτωση αυτή η άργιλος είναι κεκορεσμένη με ιόντα  $\text{NH}_4^+$ . Επειδή υπάρχει ανώτατο όριο κορεσμού οδηγούμαστε στην έννοια της μέγιστης εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων η οποία εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα ανά μονάδα βάρους (Φώσκολος 1998).

Η εναλλακτική ικανότητα κυμαίνεται ανάλογα με τα ορυκτά της αργίλου. Το είδος και η τιμή της εναλλακτικής ικανότητας των κατιόντων που είναι προσροφημένα στα ορυκτά της αργίλου προσδιορίζονται με διάφορες μεθόδους που βασίζονται στην εκχύλιση με ηλεκτρολύτες διαφορετικής πυκνότητας. Ο μοντμοριλλονίτης και ο βερμικουλίτης έχουν τις μεγαλύτερες ικανότητες ανταλλαγής από τα άλλα αργιλικά ορυκτά. Μια συνήθης παρατηρούμενη σειρά αυξανόμενης δύναμης αντικατάστασης απλών ιόντων σε αργίλους είναι :



Μερικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αργιλικών ορυκτών φαίνονται στον πίνακα 6.2 (Κελεπερτζής 1993).

**Πίνακας 6.1 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ορισμένων αργιλικών ορυκτών**

| Ορυκτά          | Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (meq/100g) |
|-----------------|---------------------------------------|
| Καολινίτης      | 3-15                                  |
| Αλλοϋσίτης      | 5-50                                  |
| Μοντοριλλονίτης | 80-150                                |
| Ιλλίτης         | 10-40                                 |
| Χλωρίτης        | 10-40                                 |
| Βερμικουλίτης   | 100-150                               |

Η μελέτη της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των αργιλικών ορυκτών έχει μεγάλη σημασία διότι επηρεάζει την φυσικοχημική συμπεριφορά τους.

### **6.3.1 Προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με κορεσμό με οξικό αμμώνιο**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι τα παρακάτω :

1. Οξικό αμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ): 1N
2. Καυστικό νάτριο ( $\text{NaOH}$ ): 5N
3. Βορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ): 1N
4. Θειϊκό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): N/20 (0.05N)
5. Ισοπροπυλική ή αιθυλική ή μεθυλική αλκοόλη
6. Δείκτης ερυθρό του μεθυλίου
7. Δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης

Η διαδικασία του πειράματος ήταν η εξής :

- 0,5 γρ. δείγματος (ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων), που έχουν ξηρανθεί στους  $110^\circ\text{C}$  για 2 ώρες, τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται στη συνέχεια 10 ml οξικού αμμώνιου ( $\text{pH}=7$ ) και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί

φυγοκέντριση και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 10 ml οξικού αμμωνίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια το υλικό παραμένει σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 ώρες (συνήθως όλη τη νύχτα).

- Το αιώρημα μεταφέρεται με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και στη συνέχεια πλένεται 5 φορές με 10 ml ισοπροπυλικής ή αιθυλικής ή μεθυλικής αλκοόλης, για ν' απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε έκπλυση ακολουθείται από φυγοκέντριση. Το ίζημα μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα ή μικρό ποτήρι ζέσεως όπου και φυλάσσεται.
- Το υλικό μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl. Ακολουθεί θέρμανση του αιωρήματος και πρόσθεση περισσειας NaOH 5N (συνήθως 30-35 ml είναι αρκετά).
- Το προϊόν της απόσταξης (δηλαδή αμμωνία) μεταφέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα 25 ml βορικού οξέος, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι βυσσινί. Η πρόσθεση της αμμωνίας μεταβάλλει αμέσως το χρώμα του διαλύματος σε κυανούν-πράσινο.
- Η αντίδραση συνεχίζεται για 20 λεπτά μετά την αλλαγή χρώματος, έτσι ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Στη συνέχεια το διάλυμα τιτλοδοτείται με θειικό οξύ 0,05N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται από την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Καταγράφεται ο όγκος σε ml του χρησιμοποιημένου θειικού οξέος.
- Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC=(A \times V)/W$$

όπου:

CEC= ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A= ισχύς του θειικού οξέος =0,05

V= όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W= βάρος ξηρού δείγματος

Το ποσό του  $\text{NH}_4^+$  εξεφρασμένο σε χιλιοστοισοδύναμα ισοδυναμεί με το άθροισμα των  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  κ.ά σε χιλιοστοισοδύναμα που έχει προσδιοριστεί στο διάλυμα και υποδηλώνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Αποκλίσεις από αυτήν την ισότητα οφείλονται σε διάφορους λόγους όπως υψηλό ή χαμηλό pH (Πεντάρη 1998).

## 6.4 Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα

### A. Αρχή της μεθόδου

Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιείται ο φούρνος της Leco συνδεδεμένος με αναλυτή άνθρακα. Το δείγμα τοποθετείται σε χωνευτήριο καύσης και καίγεται με ρεύμα οξυγόνου. Στα δείγματα προστίθεται σαν επιταχυντής καύσης 1 g περίπου σιδήρου που παρέχει αγωγή και επιταχύνει την καύση και 1 g περίπου κασσιτέρου που λειτουργεί σαν συλλίπασμα. Στις υψηλές θερμοκρασίες που φτάνει το δείγμα, ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο ή μονοξείδιο του άνθρακα, το θείο σε διοξείδιο του θείου, ενώ το σίδηρο και τα κραματικά του στοιχεία μετατρέπονται σε στερεά οξείδια. Τα περισσότερα κραματικά οξείδια παραμένουν στο χωνευτήριο, αλλά μερικά οξείδια του σιδήρου και του κασσιτέρου, που σχηματίζονται με την μορφή μικρών σωματιδίων, παρασύρονται από το ρεύμα οξυγόνου. Αυτά κατακρατούνται σε μια παγίδα σωματιδίων και έτσι απαλλάσσεται το ρεύμα οξυγόνου από αυτά. Στη συνέχεια το διοξείδιο του θείου απορροφάται σε μια ειδική παγίδα και τέλος τα αέρια της καύσης περνούν από ένα καταλυτικό φούρνο όπου το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα.

Έτσι τα μόνα αέρια που φτάνουν στην προχοΐδα είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο, όπου εκτοπίζουν ένα ειδικό κόκκινο διάλυμα (θειικό οξύ πορτοκαλί του μεθυλίου). Το διάλυμα αυτό είναι ισχυρά όξινο και δεν απορροφά ούτε το διοξείδιο του άνθρακα ούτε το οξυγόνο. Σε αυτό το στάδιο τα αέρια βρίσκονται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Στη συνέχεια οδηγούνται σε ένα δοχείο που περιέχει KOH. Εκεί απορροφάται όλο

το διοξείδιο του άνθρακα και έτσι από το αέριο μείγμα παραμένει μόνο το οξυγόνο το οποίο μεταφέρεται στην προχοΐδα. Το κόκκινο υγρό ρυθμίζεται ώστε να έχουμε ξανά ατμοσφαιρική πίεση στην προχοΐδα (ίδια στάθμη υγρού στην προχοΐδα και τον παράπλετρο σωλήνα). Το ύψος της στήλης του υγρού πάνω από το μηδέν, είναι ισοδύναμο με τον όγκο του προσροφηθέντος διοξειδίου του άνθρακα.

Η περιεκτικότητα % σε άνθρακα βρίσκεται κατεύθειαν από την ένδειξη της προχοΐδας που είναι βαθμονομημένη. Επειδή τα αέρια αλλάζουν όγκο με την θερμοκρασία και την πίεση η ένδειξη της προχοΐδας πολλαπλασιάζεται κάθε φορά με ένα συντελεστή που εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση.

## **B. Αντιδραστήρια και όργανα**

- α) κόκκινο διάλυμα (θειικό οξύ πορτοκαλί του μεθυλίου)
- β) διάλυμα KOH 50%
- γ) διάλυμα HCl 25%
- δ) φούρνος Leco
- ε) αναλυτής άνθρακα
- ζ) βαρόμετρο

## **Γ. Προετοιμασία του δείγματος**

Είναι χρήσιμο να έχουμε μια γνώση από πριν για την σύσταση του δείγματος. Γνωρίζοντας κατά προσέγγιση την περιεκτικότητα του δείγματος σε άνθρακα, μπορούμε να ζυγίσουμε την κατάλληλη ποσότητα δείγματος.

Ενδεικτικά αναφέρονται στον πίνακα 6.2 παρακάτω οι ποσότητες δείγματος που πρέπει να ζυγίζονται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα.

**Πίνακας 6.2 Ποσότητες δείγματος που πρέπει να ζυγίζονται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα**

| Περιεκτικότητα % σε άνθρακα | Μάζα δείγματος σε g που πρέπει να ζυγίζεται |
|-----------------------------|---|
| 0,00-1,5                    | 1,000                                       |
| 0,00-6,00                   | 0,250                                       |

|            |       |
|------------|-------|
| 0,00-12,00 | 0,125 |
| 0,00-24,00 | 0,062 |

Με βάση τον περαπάνω πίνακα ζυγίστηκε ποσότητα δείγματος ίση με 0,250 g και τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο. Προστέθηκε διάλυμα HCl 25% και το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα (η πλάκα πρέπει να είναι καλυμμένη με αλουμινόχαρτο για να προστατεύεται από τους ατμούς του οξέος). Η προσθήκη του διαλύματος συνεχίστηκε μέχρι να πάψει η έκλυση CO<sub>2</sub> από το δείγμα. Το CO<sub>2</sub> που εκλύεται είναι από τον ασβετίτη και τον δολομίτη που περιέχεται στο ίζημα. Το δείγμα και το χωνευτήριο ξεπλύθηκαν πολλές φορές με απιονισμένο νερό μέχρι να έχουμε μια ένδειξη pH περίπου 6-7 (χρήση πεχαμετρικού χαρτιού). Όταν ήταν εντελώς στεγνά προστέθηκε μια μεζούρα κασσιτέρου και μια σιδήρου (Πεντάρη 1998).

## 6.5 Ορυκτολογική ανάλυση-Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction analysis) προσδιορίζονται οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων -X πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων των διαφόρων ορυκτών. Τα αποτελέσματα της περιθλάσης των ακτίνων -X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών (Κωστάκης 1992).

Βασικές μονάδες περιθλασιμέτρου ακτίνων :

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.
- Λυχνία ακτίνων -X.
- Γωνιόμετρο
- Απαριθμητής ακτίνων -X
- Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
- Μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης των δεδομένων.



Οι προσπίπτουσες ακτίνες- X διαπερνούν έναν μεγάλο αριθμό πλεγματοειδών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης  $d$  μεταξύ των πλεγματοειδών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας πρόσπτωσης  $\theta$ . Αν  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- $X$  και  $n$  η τάξη της ανάκλασης, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η σχέση του Bragg, όπου

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτίνων για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών.

Προκειμένου να ανιχνευθεί ένα ορυκτό από το XRD πρέπει να περιέχεται στο δείγμα σε ποσοστό 2% ή και μεγαλύτερο. Πρέπει να τονιστεί ότι σε περίπτωση που έχουμε αργίλικα ορυκτά στο δείγμα, αυτά δεν ανιχνεύονται εύκολα με το περιθλασίμετρο, καθώς είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό και παρουσιάζονται στα φασματογραφήματα σαν θόρυβος. Η ανίχνευση αυτών των ορυκτών γίνεται με κλάσματα του ορυκτού (μεταξύ 2μ και 63μ) και περιθλασιμετρία μόνο σε αυτά τα κλάσματα. Αυτό μπορεί να γίνει με τη μέθοδο καθίζησης Atterberg (Κωστάκης 1992).

## **6.6 Φασματοσκοπία ακτίνων - X φθορισμού (XRF)**

### **A. Εισαγωγή**

Το χαρακτηριστικό φάσμα που εκπέμπουν τα στοιχεία όταν τους προσδώσουμε ενέργεια, έχει χρησιμοποιηθεί πριν από πολλά χρόνια για την αναγνώριση τους.

Οι μέθοδοι μελέτης του εκπεμπόμενου φάσματος έχουν προοδεύσει σημαντικά σήμερα, αντικαθιστώντας με επιτυχία την κλασσική υγροχημική ανάλυση σε πάρα πολλές εφαρμογές. Η μέθοδος φασματοσκοπίας με ακτίνες X φθορισμού (X-Ray-Fluorescence XRF) ανήκει στις μεθόδους αυτές.

Τα άτομα των στοιχείων διεγείρονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας και εκπέμπουν δευτερογενή ακτινοβολία (φθορισμός) ακτίνων X, το φάσμα της οποίας αναλύεται και μελετάται. Τα στοιχεία τα οποία μπορούν να μετρηθούν με την μέθοδο XRF ευρίσκονται μεταξύ του Βορίου (B) με μήκος κύματος  $\lambda_{\text{Ka1}} = 6,2\text{nm}$  και του Ουρανίου (U) με μήκος κύματος  $\lambda_{\text{La1}} = 0,091\text{ nm}$ .

Η μέθοδος φασματοσκοπίας με ακτίνες X φθορισμού χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως σε ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Παρακάτω δίνονται με τη συχνότητα χρησιμοποίησης, οι διάφοροι τομείς:

1. Μέταλλα και κράματα
2. Μεταλλεύματα, βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα
3. Κεραμικά και γυαλιά
4. Πετρελαιοειδή
5. Χρωστικές ύλες
6. Πλαστικά
7. Βιολογικά και λεπτά υμένια

Η σειρά σύμφωνα με την φυσική κατάσταση του δείγματος, τη συγκέντρωση των αναλυόμενων στοιχείων και του ατομικού τους αριθμού, δίνονται παρακάτω:

| Φυσική κατάσταση<br>δείγματος | Περιοχή συγκέντρωσης | Ατομικός αριθμός<br>αναλυμένων στοιχείων |
|-------------------------------|----------------------|--|
| Στερεά                        | 1-100%               | 22-92                                    |
| Σκόνες                        | 0.01-1 %             | 12-22                                    |
| Υγρά-διαλύματα                | 1-100ppm             | 5-12                                     |

## **B. Αρχή της μεθόδου**

Όταν ένα στοιχειώδες σωματίδιο που κατέχει υψηλή ενέργεια (ηλεκτρόνιο, ή φωτόνιο ακτίνων X) προσκρούσει σε ένα ηλεκτρόνιο μίας εσωτερικής στοιβάδας του ατόμου, τότε ένα μέρος της ενέργειας του αρχικού στοιχειώδους σωματιδίου προσλαμβάνεται από το ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα τον εξοστρακισμό του.

Στη θέση αυτή το άτομο παραμένει για πολύ μικρό χρονικό διάστημα της τάξεως  $10^{-12} - 10^{-15} \text{sec}$  (ασταθής κατάσταση) και μεταπίπτει σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη με πλήρωση της κενής θέσεως με άλλο ηλεκτρόνιο κ.ο.κ. έως ότου επιστρέψει στη θεμελιώδη του κατάσταση.

Η δυνατότητα πλήρωσης της δημιουργούμενης κάθε φορά ελεύθερης θέσης παρέχεται σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής, σε ηλεκτρόνια που ο δεύτερος κβαντικός τους αριθμός (ο αριθμός I), διαφέρει κατά του μετατοπισθέντος.

Η διαφορά ενεργειών κατά την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από μία ενεργειακή στάθμη  $E_1$  σε μία  $E_2$  εκπέμπεται υπό μορφή φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας σύμφωνα με τη σχέση:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

όπου  $\nu$  συχνότητα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και  $h$  η σταθερά του Planck.

Επειδή όπως αναφέρθηκε τα ηλεκτρόνια που μπορούν να καταλάβουν τη θέση μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου είναι περισσότερα του ενός, είναι φανερό ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα αποτελείται από αρκετές γραμμές τις λεγόμενες χαρακτηριστικές, και την συνεχή που οφείλεται στην πέδηση του εισερχόμενου σωματιδίου στον ηλεκτρονικό φλοιό του προς διέγερση ατόμου.

Η σχέση η οποία συνδέει το μήκος κύματος της χαρακτηριστικής γραμμής ενός στοιχείου με τον ατομικό αριθμό είναι γνωστή σαν νόμος του Moseley και είναι :

$$\frac{1}{\lambda} = K (Z - \sigma)$$

όπου  $K$  είναι μία σταθερά γνωστή για κάθε δεδομένη σειρά φασματικών γραμμών το  $\sigma$  είναι επίσης σταθερά και το  $Z$  είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου.

## **Γ. Περιγραφή της πειραματικής διάταξης**

Το σύστημα αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Τη λυχνία παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας X
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή
- Τον αναλυτή κρύσταλλο
- Τον ανιχνευτή
- Το ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης και καταγραφής

Η πρωτογενής ακτινοβολία X προσπίπτει στο δείγμα το οποίο στη συνέχεια λόγω διέγερσης εκπέμπει την ακτινοβολία φθορισμού X. Η δέσμη των ακτίνων X φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλόμενη ακτινοβολία μετριέται από τον ανιχνευτή που είναι τοποθετημένος σε κατάλληλη γωνία  $2\theta^\circ$  και καταγράφει την ένταση της συγκεκριμένης ακτινοβολίας ( Γαλετάκης 1991).

## **6.7 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑ.Α.Α)**

### **A. Αρχή της μεθόδου**

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης. Η ιδιότητα που μετράται είναι η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα ελεύθερα και στη θεμελιώδη κατάσταση ευρισκόμενα άτομα του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Η μέθοδος θεμελιώθηκε το 1955 και χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοϊόντων.

Κατά τον προσδιορισμό με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης πραγματοποιούνται δυο διαδικασίες. Αρχικά ατομοποιείται το υπό εξέταση στοιχείο και ακολουθεί διέγερση των παραγόμενων ατόμων. Η διέγερση επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Όταν

ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοϊόντος, μέρος της απορροφάται, ενώ τα άτομα διεγείρονται.

Η παρατηρούμενη απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος και ακολουθεί τον νόμο των Lambert-Beer :

$$A = \log P_0/P = -\log T = \epsilon bc$$

όπου:

A= απορρόφηση

P<sub>0</sub>= ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P= ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T= διαπερατότητα

b= απόσταση μέσα στο διάλυμα που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

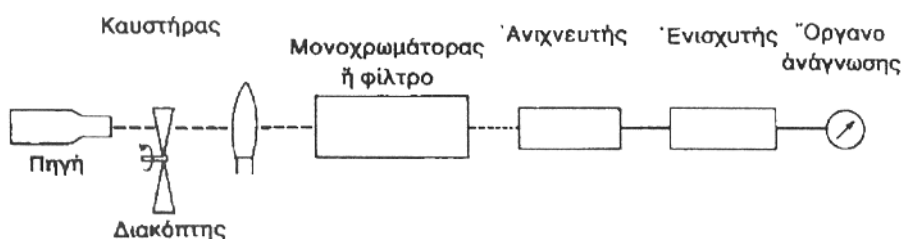
ε= μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

c= συγκέντρωση

Το στάδιο της ατομοποίησης είναι το σημαντικότερο και η διαδικασία που ακολουθείται έχει δραστικές επιδράσεις στην ακρίβεια και την ευαισθησία της μεθόδου. Ανάλογα με το μέσο ατομοποίησης, η μέθοδος διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες :

1. Την Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (ΦΑ.Α.Α.Φ) κατά την οποία η ατομοποίηση γίνεται με φλόγα
2. την Ηλεκτροθερμική Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Η.ΦΑ.Α.Α) στην οποία χρησιμοποιείται ειδικός κλίβανος από γραφίτη που θερμαίνεται ηλεκτρικά
3. την Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Υδριδίων (ΦΑ.Α.Α.Υ) στην οποία αρχικά τα ιόντα του μετάλλου ανάγονται προς πτητικά υδρίδια, τα οποία μεταφέρονται στο χώρο θέρμανσης διασπώνται και μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση και
4. την τεχνική της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρών Ατμών (ΦΑ.Α.ΑΨ.Α), που εφαρμόζεται στον προσδιορισμό του Hg και στηρίζεται στην

αναγωγή των ιόντων προς το μέταλλο, που στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πτητικό και μεταφέρεται στο χώρο, όπου μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση.



**Σχήμα 6.1** Σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματομετρίας ατομικής απορροφησης.

Οι δυο τελευταίες τεχνικές παρέχουν την δυνατότητα προσδιορισμού Hg και στοιχείων, που σχηματίζουν υδρίδια με πολύ καλή ευαισθησία, οι δυο πρώτες όμως είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η ΦΑ.Α.Α.Φ χρησιμοποιήθηκε πάρα πολύ στις δεκαετίες του 60 και 70 και παρά το ότι σήμερα έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που παρέχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για πολλά στοιχεία, χρησιμοποιείται ευρύτατα για προσδιορισμούς ρουτίνας. Η Η.ΦΑ.Α.Α χρησιμοποιείται επίσης ευρύτατα και παρέχει τα χαμηλότερα γνωστά όρια ανίχνευσης για ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων (Πεντάρη 1998).

## **Β. Χημικές αναλύσεις (ΦΑ.Α.Α)**

Χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων : Ni, Cu, Zn, Pb, Cr, Mn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hg, και Cd.

Των χημικών αναλύσεων προηγήθηκε διλυτοποίηση του ξηρού δείγματος.

### **B.1 Διαλυτοποίηση με επίδραση HF-HNO<sub>3</sub>**

Ποσότητα 250 mg λειοτριβιμένου δείγματος μεταφέρονται σε ποτήρι από τεφλόν, χωρητικότητας 200 ml. Προστίθενται 20 ml πυκνού HNO<sub>3</sub> οξέος και 60 ml πυκνού HF οξέος. Το ποτήρι μεταφέρεται σε υδατόλουτρο και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στο υπόλειμμα προστίθενται 5 ml πυκνού HCl οξέος και 5 ml πυκνού HNO<sub>3</sub> οξέος και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 5 ml HCl οξέος και 5 ml HNO<sub>3</sub> οξέος και ακολουθεί αραίωση μέχρι περίπου 50 ml. Το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι να φτάσει τα 35 ml περίπου, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml αραιώνεται μέχρι τη χαραγή και μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη, όπου και φυλάσσεται για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων.

### **B.2 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων**

- Προσδιορισμός Ni : Για τον προσδιορισμό του Ni παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα. Το πρώτο είχε συγκέντρωση 0,3 ppm, το δεύτερο 0,5 ppm και το τρίτο 1 ppm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Zn : Για τον προσδιορισμό του Zn παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,5 ppm, 2 ppm και 4 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Cr : Για τον προσδιορισμό του Cr παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,5 ppm, 0,8 ppm και 1 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Mn : Για τον προσδιορισμό του Mn παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,5 ppm, 1 ppm και 1,5 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Cu : Για τον προσδιορισμό του Cu παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,2 ppm, 0,3 ppm και 0,6 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.

- Προσδιορισμός Pb : Για τον προσδιορισμό του Pb παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 1 ppm, 1,5 ppm και 3 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Fe : Για τον προσδιορισμό του Fe παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 5 ppm, 10 ppm και 20 ppm αντίστοιχα. Στα δείγματα έγινε αραιώση στα 10 ml και προσθήκη 1 ml 0,2 %  $\text{CaCl}_2$ . Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.
- Προσδιορισμός Al : Για τον προσδιορισμό του Al παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 50 ppm, 150 ppm και 350 ppm αντίστοιχα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φλόγας.

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν στο διαλυτοποιημένο δείγμα οπότε ακολούθησε αναγωγή τους στο ξηρό. Επιπλέον για τα Fe και Al ακολούθησε αναγωγή στα αντίστοιχα οξείδια τους ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και σε συγκεντρώσεις %.

- Προσδιορισμός Cd. : Για τον προσδιορισμό του Cd παρασκευάστηκε αρχικό πρότυπο διάλυμα 10 ppb. Οι αραιώσεις προτύπου διαλύματος ήταν 1 ppb, 2 ppb και 4 ppb. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη. Τα χαρακτηριστικά της ανάλυσης ήταν τα ακόλουθα :

*MΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ* : 228,8

*SLIT WIDTH* : 0.5 nm

*LAMP CURRENT* : 4 Ma

*INSTRUMENT MODE* : Peak Area

*ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ* : Ash T : 750 °C

Atomization T : 1800 °C

Modifier :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Clean T : 2700 °C

- Προσδιορισμός Hg : Για τον προσδιορισμό του Hg παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα (standards) διαλύματα με συγκεντρώσεις 1 ppb, 3 ppb και 5 ppb αντίστοιχα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{HNO}_3$  1.5 % και το αναγωγικό



διάλυμα περιείχε  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  και  $\text{NaBH}_4$ . Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ατομική απορρόφηση ψυχρών ατμών.

Επίσης ακολούθησε αναγωγή των συγκεντρώσεων στο ξηρό δείγμα.

## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

### 7.1 Μετρήσεις απώλειας πύρωσης

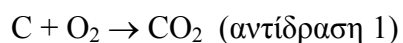
Οι τιμές των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1 παρακάτω.

**Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα μετρήσεων απώλειας πύρωσης**

| <b>Απώλεια πύρωσης</b> |        |        |         |
|------------------------|--------|--------|---------|
| θερμοκρασία            | 105 °C | 550 °C | 1050 °C |
| % απώλεια βάρους       |        |        |         |
| <b>Σταθμός Ι</b>       |        |        |         |
| 0-3cm                  | 1.14   | 9.09   | 26.3    |
| 3-12cm                 | 1.23   | 9.3    | 26.3    |
| 12-19cm                | 0.99   | 8.1    | 27.5    |
| 19-28cm                | 0.53   | 8.56   | 26.2    |
| 28-40cm                | 0.9    | 6.6    | 27.3    |
| <b>Σταθμός J</b>       |        |        |         |
| 0-4cm                  | 1.86   | 13.26  | 23.8    |
| 4-8cm                  | 0.74   | 8.86   | 22.5    |
| 8-13cm                 | 1.75   | 11.17  | 22.8    |
| 13-18cm                | 1.12   | 11.53  | 22.5    |
| 18-26cm                | 1.03   | 9.88   | 21.9    |
| 26-36cm                | 0.94   | 9.05   | 21.2    |
| <b>Σταθμός K</b>       |        |        |         |
| 0-3cm                  | 1.6    | 15.57  | 29.4    |
| 3-9cm                  | 0.9    | 17.42  | 32      |
| 9-16cm                 | 0.8    | 13.51  | 27      |
| 16-40cm                | 1.93   | 10.63  | 32      |

## 7.2 Χημικές αναλύσεις XRF

Οι τιμές που πάρθηκαν από το μηχάνημα επεξεργάστηκαν και διορθώθηκαν με την βοήθεια των τιμών του οργανικού άνθρακα και της απώλειας πύρωσης. Το ποσοστό του CaO διορθώθηκε γιατί ήταν υπερεκτιμημένο, λόγω παρουσίας οργανικών, υπολογίζοντας το ποσοστό του CO<sub>2</sub> που προέρχεται από αυτά (αντίδραση 1) και αφαιρώντας το από αυτό που προέρχεται από τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (αντίδραση 2) :



Τα ποσοστά των επιμέρους συστατικών διορθώθηκαν όπου ήταν αναγκαίο με την εκατοστιαία τους σύσταση συνεκτιμώντας και το ποσοστό των οργανικών από την απώλεια πύρωσης. Το ποσοστό του P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ήταν πρακτικά αμελητέο και για τον λόγο αυτό δεν αναγράφεται. Οι μετρήσεις έγιναν με τη συσκευή της Siemens μοντέλο SRS 303. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2 .

**Πίνακας 7.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με XRF**

|                  | % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % MnO | % T iO <sub>2</sub> | % CaO | % K <sub>2</sub> O | % SiO <sub>2</sub> | % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % MgO | % Na <sub>2</sub> O |
|------------------|----------------------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|--------------------|----------------------------------|-------|---------------------|
| <b>Σταθμός Ι</b> |                                  |       |                     |       |                    |                    |                                  |       |                     |
| 0-3cm            | 4.8                              | 0.06  | 0.41                | 27.9  | 1.6                | 27.4               | 10.6                             | 2.3   | 0.28                |
| 3-12cm           | 4.8                              | 0.06  | 0.42                | 27.1  | 1.6                | 27.9               | 10.6                             | 2.2   | 0.24                |
| 12-19cm          | 4.5                              | 0.06  | 0.40                | 27.7  | 1.5                | 27.0               | 10.4                             | 2.2   | 0.26                |
| 19-28cm          | 4.6                              | 0.06  | 0.41                | 27.6  | 1.6                | 27.8               | 10.9                             | 2.3   | 0.26                |
| 28-40cm          | 3.8                              | 0.05  | 0.40                | 27.3  | 1.4                | 29.3               | 10.4                             | 2.0   | 0.28                |
| <b>Σταθμός J</b> |                                  |       |                     |       |                    |                    |                                  |       |                     |
| 0-4cm            | 5.6                              | 0.07  | 0.50                | 22.4  | 2.1                | 31.1               | 11.9                             | 2.7   | 0.28                |
| 4-8cm            | 4.9                              | 0.06  | 0.47                | 23.6  | 1.9                | 33.2               | 11.6                             | 2.5   | 0.25                |
| 8-13cm           | 5.2                              | 0.06  | 0.52                | 21.1  | 2.1                | 34.4               | 12.1                             | 2.7   | 0.31                |
| 13-18cm          | 5.6                              | 0.06  | 0.51                | 22.5  | 2.1                | 32.3               | 12.1                             | 2.6   | 0.27                |
| 18-26cm          | 5.2                              | 0.06  | 0.52                | 22.1  | 2.1                | 33.7               | 12.2                             | 2.6   | 0.29                |
| 26-39cm          | 5.0                              | 0.06  | 0.52                | 21.1  | 2.2                | 35.3               | 12.5                             | 2.8   | 0.34                |
| <b>Σταθμός K</b> |                                  |       |                     |       |                    |                    |                                  |       |                     |
| 0-3cm            | 5.3                              | 0.05  | 0.47                | 27.4  | 1.8                | 21.9               | 11.4                             | 2.4   | 0.10                |
| 3-9cm            | 5.2                              | 0.05  | 0.3                 | 34.0  | 1.4                | 15.5               | 9.6                              | 2.3   | 0.21                |
| 9-16cm           | 5.0                              | 0.05  | 0.4                 | 26.9  | 1.8                | 25.5               | 11.3                             | 2.8   | 0.16                |
| 16-40cm          | 4.2                              | 0.05  | 0.4                 | 24.8  | 1.5                | 27.6               | 9.8                              | 2.6   | 0.25                |

### 7.3 Μετρήσεις ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των διάφορων κλασμάτων των τριών σταθμών I, J και K, όπου CEC= ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

**Πίνακας 7.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα για τον I-station**

| Σταθμός I | CEC<br>meq/100g | Σταθμός J | CEC<br>meq/100g | Σταθμός K | CEC<br>meq/100g |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| 0-3 cm    | 3.2             | 0-4 cm    | 5.4             | 0-3 cm    | 8.0             |
| 3-12 cm   | 2.15            | 4-8 cm    | 3.9             | 3-9cm     | 5.5             |
| 12-19 cm  | 2.4             | 8-13 cm   | 4.75            | 9-16 cm   | 9.5             |
| 19-28 cm  | 3.25            | 13-18 cm  | 4.9             | 16-40 cm  | 7.1             |
| 28-40 cm  | 1.72            | 18-26 cm  | 4.45            |           |                 |
|           |                 | 26-36 cm  | 4.8             |           |                 |

### 7.4 Τιμές κοκκομετρίας με την τεχνική καθίζησης Atterberg

Ο Atterberg (1912) προσπάθησε να ορίσει τα διάφορα όρια μεγέθους με επιστημονική βάση. Έτσι την οριακή κατάσταση κατά την οποία το νερό συγκρατείται στους πόρους μεταξύ των κόκκων την αντιστοιχεί σε ομάδα μεγέθους 20-2 mm (χαλίκι). Στη συνέχεια όταν το νερό συγκρατείται στους πόρους με τροχοειδή φαινόμενα το μέγεθος των κόκκων είναι 2-0.2 mm (χοντρόκοκκη άμμος) και το όριο μεταξύ ξηρής και υγρής άμμου χαρακτηρίζεται από το κλάσμα 0.2-0.02 mm (λεπτόκοκκη άμμος). Το κλάσμα 0.02-0.002 mm (ιλύς) χαρακτηρίζεται από ασθενή τριχοειδή φαινόμενα κίνησης νερού μεταξύ των κόκκων και τέλος για μέγεθος >0.002 mm (άργιλος) παρατηρούνται πλέον τα φαινόμενα αιώρησης. Η παραπάνω περιγραφή αποτελεί το σύστημα Atterberg.

Τα αποτελέσματα των τεχνικών κοκκομετρίας για τα διάφορα κλάσματα των τριών σταθμών δειγματοληψίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

**Πίνακας 7.4 Ποσοστά κοκκομετρικών κλασμάτων με την τεχνική Atterberg**

|            | Προϊόν υγρής κοσκίνησης (%) |                      | Προϊόν Atterberg (%) |                    |                   |                  |
|------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|------------------|
|            | >212 $\mu\text{m}$          | 212-63 $\mu\text{m}$ | 63-20 $\mu\text{m}$  | 20-6 $\mu\text{m}$ | 6-2 $\mu\text{m}$ | <2 $\mu\text{m}$ |
| K 0-3 cm   | 16                          | 48.8                 | 8.8                  | 20.8               | 2.8               | 2.8              |
| K 3-9 cm   | 14.7                        | 54.7                 | 11.9                 | 16                 | 0.9               | 1.8              |
| K 9-16 cm  | 5                           | 41.6                 | 11.1                 | 34.3               | 0.6               | 7.4              |
| K 16-40 cm | 15.5                        | 50.3                 | 11.2                 | 18.8               | 2.2               | 2                |
| J 0-4 cm   | 25.7                        | 41.9                 | 10.2                 | 18.5               | 1.5               | 2.1              |
| J 4-8 cm   | 37.9                        | 32.6                 | 8.3                  | 18.3               | 1.1               | 1.7              |
| J 8-13 cm  | 30.2                        | 28                   | 10.6                 | 24.1               | 1.1               | 5.9              |
| J 13-18 cm | 32                          | 35.1                 | 9.3                  | 20.7               | 1.2               | 1.6              |
| J 18-26 cm | 35.3                        | 29.7                 | 10.1                 | 17.6               | 1.8               | 1.5              |
| J 26-36 cm | 31.2                        | 28.7                 | 12.4                 | 23.1               | 3.1               | 1.5              |
| I 0-3 cm   | 32.6                        | 34.7                 | 14.8                 | 13.6               | 1.7               | 2.6              |
| I 3-12cm   | 31.8                        | 35.3                 | 14.3                 | 11.8               | 4                 | 2.8              |
| I 12-19 cm | 33.2                        | 35                   | 10.8                 | 12.8               | 6.4               | 1.7              |
| I 19-28 cm | 32.2                        | 34.4                 | 16                   | 14.1               | 0.45              | 2.7              |
| I 28-40 cm | 33.8                        | 35.3                 | 11.3                 | 15.6               | 0.52              | 3.5              |

Ο χαρακτηρισμός των κλασμάτων αυτών έχει ως εξής :

**Πίνακας 7.5 Χαρακτηρισμός κλασμάτων με το σύστημα Atterberg**

| Κοκκομετρικό κλάσμα ( $\mu\text{m}$ ) | Χαρακτηρισμός κλάσματος |
|---------------------------------------|-------------------------|
| 63-20 $\mu\text{m}$                   | λεπτομερής άμμος        |
| 20-6 $\mu\text{m}$                    | ίλύς                    |
| 6-2 $\mu\text{m}$                     | ίλύς                    |
| <2 $\mu\text{m}$                      | άργιλος                 |

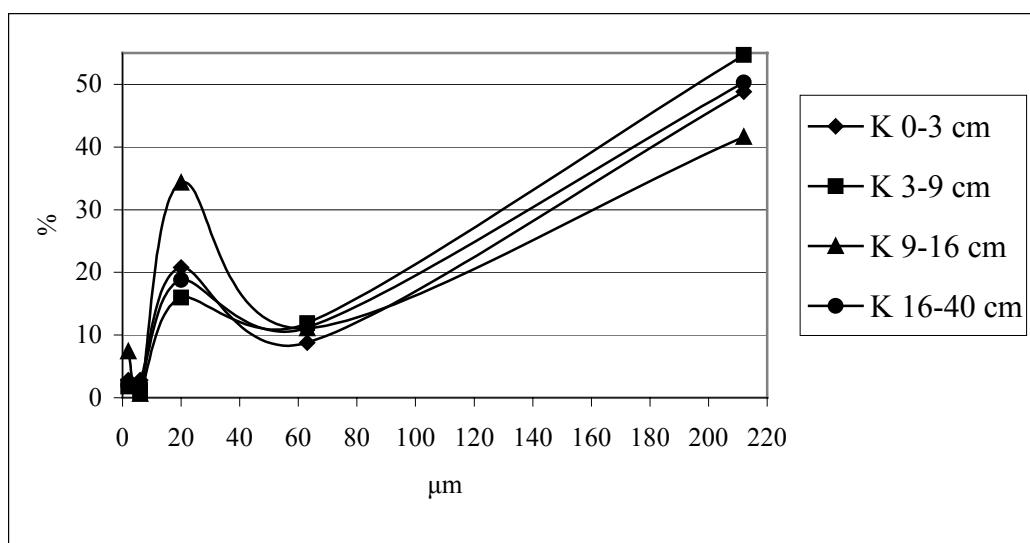
**Πίνακας 7.6 Χαρακτηρισμός κλασμάτων της υγρής κοσκίνησης**

| Κοκκομετρικό κλάσμα (μm) | Χαρακτηρισμός κλάσματος |
|--------------------------|-------------------------|
| 212-63 μm                | χοντρόκοκκη άμμος       |
| >212 μm                  | χαλίκι                  |

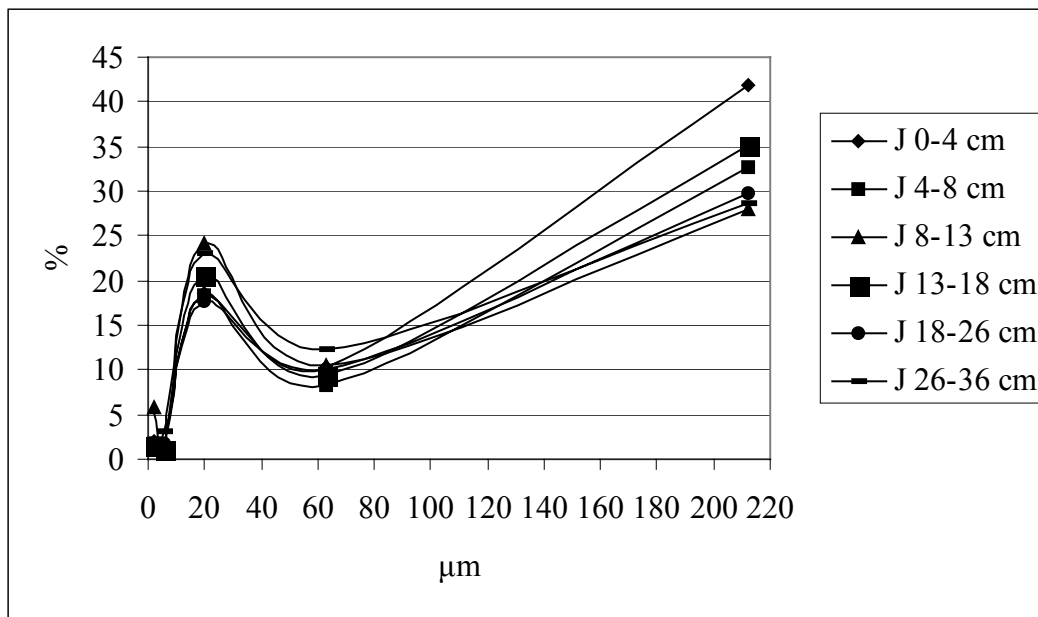
Σύμφωνα με τους πίνακες 7.5 και 7.6 ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων για τους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας είναι ο ακόλουθος :

- Σταθμός K : ιλυοαμμώδες ίζημα
- Σταθμός J : ιλυοαμμώδες με χοντρόκοκκη άμμο ίζημα
- Σταθμός I : ιλυοαμμώδες με χοντρόκοκκη άμμο ίζημα

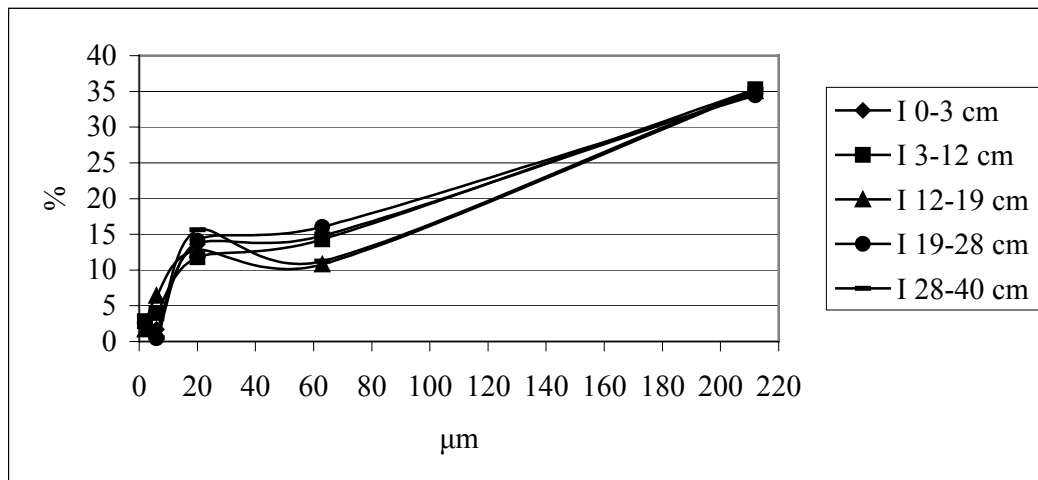
Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα των παρακάτω σελίδων 7.1, 7.2 και 7.3.



**Διάγραμμα 7.1 Κοκκομετρική κατανομή για τον σταθμό K**



**Διάγραμμα 7.2 Κοκκομετρική κατανομή για τον σταθμό J**



**Διάγραμμα 7.3 Κοκκομετρική κατανομή για τον σταθμό I**



**Παρατήρηση:** με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Laser υπάρχει η τάση ανίχνευσης λεπτότερου υλικού σε σχέση με αυτή της Atterberg. Στην πρώτη το κλάσμα <2 μm κυμαίνεται στο 20-30 % και στην δεύτερη στο 3-5 %. Επίσης το κλάσμα 2-63 μm στην Laser κυμαίνεται γύρω από το 60% ενώ ίδιο ποσοστό παρουσιάζει το κλάσμα >63 μm στην Atterberg. Παρότι έγινε χρήση αντικροκιδωτικού για ένα τέταρτο κατά την εκτέλεση της μεθόδου Atterberg ανιχνεύτηκαν χονδρότεροι κόκκοι. Επομένως προτείνεται χρήση αντικροκιδωτικού για περισσότερο χρόνο κατά την εκτέλεση της μεθόδου Atterberg και χρήση της μεθόδου Laser για λεπτόκκοκο υλικό που έχει να κάνει με συγκεκριμένες εφαρμογές π.χ κεραμικά.

## 7.5 Μετρήσεις οργανικού άνθρακα TOC (Total Organic Carbon)

Οι μετρήσεις έγιναν με τον φούρνο της Leco. Στον πίνακα 7.7 παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα.

**Πίνακας 7.7 Αποτελέσματα TOC % για τους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας**

| Σταθμός I | TOC % | Σταθμός J | TOC % | Σταθμός K | TOC % |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| 0-3cm     | 4.2   | 0-4cm     | 3.6   | 0-3cm     | 2.8   |
| 3-12cm    | 4.7   | 4-8cm     | 2.7   | 3-9cm     | 3.4   |
| 12-19cm   | 1.7   | 8-13cm    | 2.1   | 9-16cm    | 2.7   |
| 19-28cm   | 1.1   | 13-18cm   | 1.5   | 16-40cm   | 1.6   |
| 28-40cm   | 1.1   | 18-26cm   | 1.7   |           |       |
|           |       | 26-36cm   | 1.3   |           |       |

**Παρατήρηση:** το ποσοστό του οργανικού άνθρακα είναι υψηλό, με υψηλότερο αυτό του ανατολικού σταθμού K. Από το προφίλ της κατανομής του οργανικού άνθρακα με το βάθος είναι εμφανής η εξάρτηση του με το μαύρο στρώμα ιλύος (μέχρι τα 12 cm), όπου αντιστοιχεί στα τελευταία 50 έτη μια περίοδο με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Επίσης η ύπαρξη άνθρακα εξαρτάται από την εμφάνιση του ορίζοντα με τα κελύφη με πιθανό εγκλωβισμό του σε αυτά.

## **7.6 Γεωλογική περιγραφή της περιοχής γύρω από τον κόλπο της Ελευσίνας**

Ξεκινώντας από την περιοχή γύρω από τον ανατολικό σταθμό Ι στην παραλία Ασπροπύργου συναντούνται αλλουβιακές προσχώσεις πεδινών περιοχών ανοικτών προς τη θάλασσα και αργιλοαμμώδη υλικά. Γύρω από την λίμνη Κούνδουρου ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες όπου τοπικά περιέχουν λεπτά στρώματα αργιλικού σχιστόλιθου. Στην περιοχή Σκαραμαγκά συναντούνται ριπίδια χειμάρρων, κώνοι κορημάτων, πλευρικά κορήματα και προσχωσιγενή υλικά κοιλάδων, αρκόζες, γραουβάκες και αργιλικό σχιστόλιθοι.

Συνεχίζοντας στην περιοχή γύρω από τον κεντρικό σταθμό J, δηλαδή στην περιοχή Ελευσίνας, συναντάται η ίδια γεωλογία με την παραλία Ασπροπύργου. Δυτικότερα στην περιοχή Μάνδρας ίδια με αυτήν της περιοχής Σκαραμαγκά με επιπλέον εμφάνιση ασβεστολίθων οι οποίοι καλύπτουν κατά θέσεις με συμφωνία στρώσεως σιδηρονικελιούχα και βωξιτικά κοιτάσματα.

Τέλος στην περιοχή γύρω από τον δυτικό σταθμό K και συγκεκριμένα στον Λουτρόπυργο εμφανίζονται επίσης ασβεστόλιθοι. Δυτικότερα στις περιοχές Μεγάλο Πεύκο και Νέα Πέραμος χειμαρρώδεις αποθέσεις και αλλουβιακά ριπίδια, συγκεντρώσεις βωξιτικών λατυπών και αποθέσεις κλειστών λεκανών (Κουλουριώτικο ρέμα). Ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής βρίσκεται στο παράρτημα Γ.

## **7.7 Ορυκτολογική ανάλυση**

Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε στο ΕΚΘΕ με τη συσκευή Rigaku, D-max B. Η ποσοτική ανάλυση προέκυψε από την επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων του Παραρτήματος Γ και παρουσιάζεται στον πίνακα 7.8.

**Πίνακας 7.8 Ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων για τους σταθμούς K, I και J**

|            | %<br>Αλίτης | %<br>Χαλαζίας | %<br>Ασβεστίτης | %<br>Αραγωνίτης | %<br>Δολομίτης | %<br>Χλωρίτης | %<br>Ιλλίτης | %<br>Αλουνίτης | %<br>Αλβίτης |
|------------|-------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| K 0-3 cm   | 7           | 21            | 51              | 10              | 4              | 2             | 4            | -              | -            |
| K 3-9 cm   | 7           | 21            | 51              | 10              | 4              | 2             | 4            | -              | -            |
| K 9-16 cm  | 7           | 21            | 51              | 10              | 4              | 2             | 4            | -              | -            |
| K16-40cm   | 9           | 23            | 32              | 12              | 5              | 3             | 9            | 7              | -            |
| I 0-3 cm   | 3           | 35            | 28              | 10              | 3              | 5             | 8            | 8              | -            |
| I 3-12 cm  | 2           | 23            | 19              | 33              | 2              | 4             | 7            | 5              | 6            |
| I 12-19 cm | 2           | 22            | 18              | 34              | 2              | 2             | 6            | 5              | 8            |
| I 19-28 cm | 2           | 22            | 18              | 34              | 2              | 2             | 6            | 5              | 8            |
| I 28-40 cm | 2           | 58            | 26              | -               | -              | 5             | 7            | -              | 2            |
| J 0-4 cm   | 13          | 47            | 22              | 7               | 3              | 3             | 5            | -              | -            |
| J 4-8 cm   | 13          | 47            | 22              | 7               | 3              | 3             | 5            | -              | -            |
| J 8-13 cm  | 17          | 43            | 20              | 7               | 3              | 3             | 7            | -              | -            |
| J13-18 cm  | 5           | 52            | 25              | 8               | 2              | 3             | 4            | -              | -            |
| J18-26 cm  | 3           | 52            | 25              | 8               | 2              | 2             | 7            | -              | -            |

## **7.8 Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων**

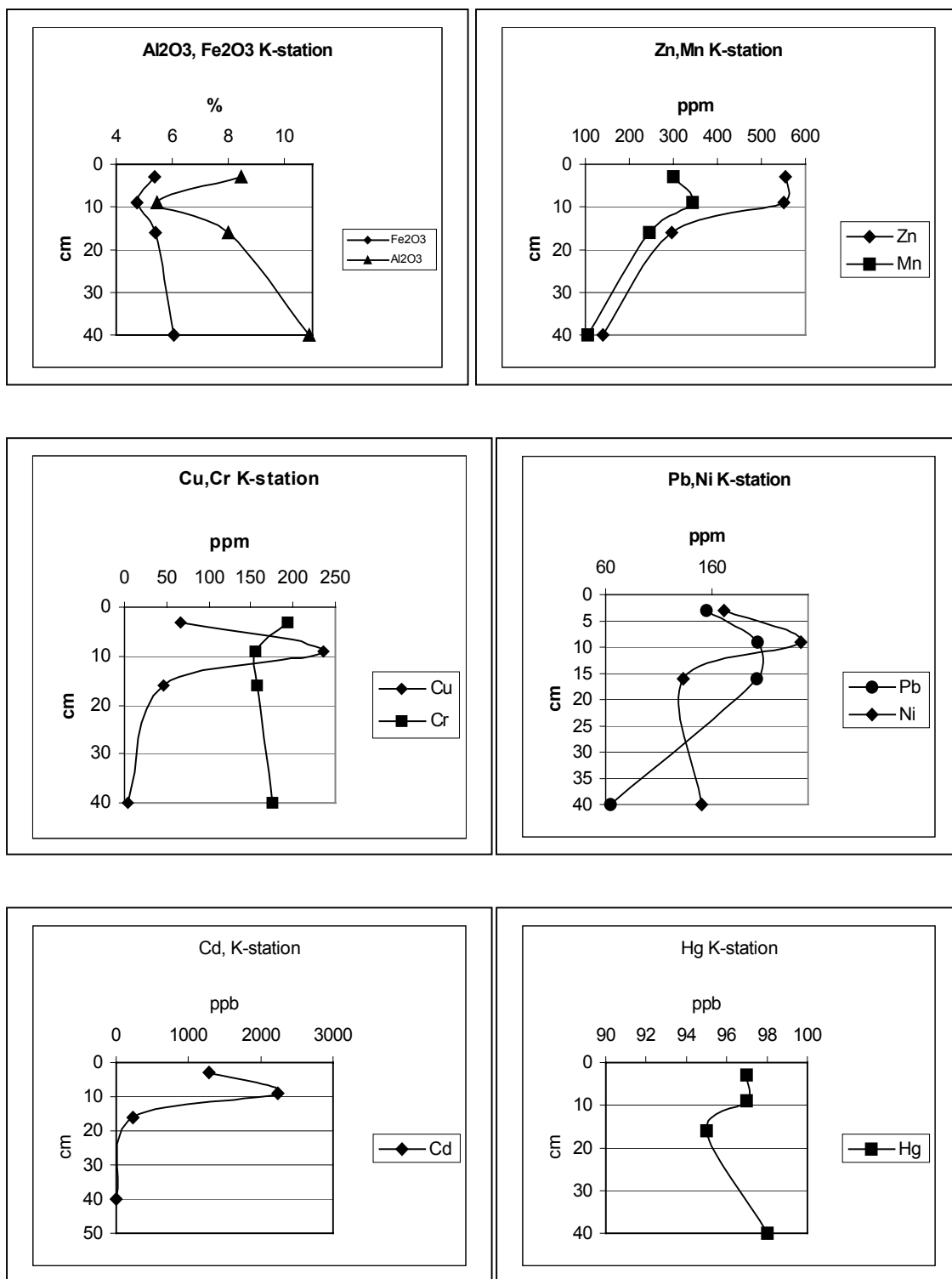
Οι μετρήσεις έγιναν με την συσκευή Analyst 100, Perkin Elmer και για την μέτρηση του Hg συνδέθηκε επιπλέον γεννήτρια υδριδίων MHS-10. Η μέτρηση Cd έγινε με φούρνο γραφίτη.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.9 της επόμενης σελίδας. Ακολουθούν τα διαγράμματα 7.4, 7.5, και 7.6 της κατακόρυφης κατανομής των συγκεντρώσεων των διαφορων ιχνοστοιχείων στα ιζήματα

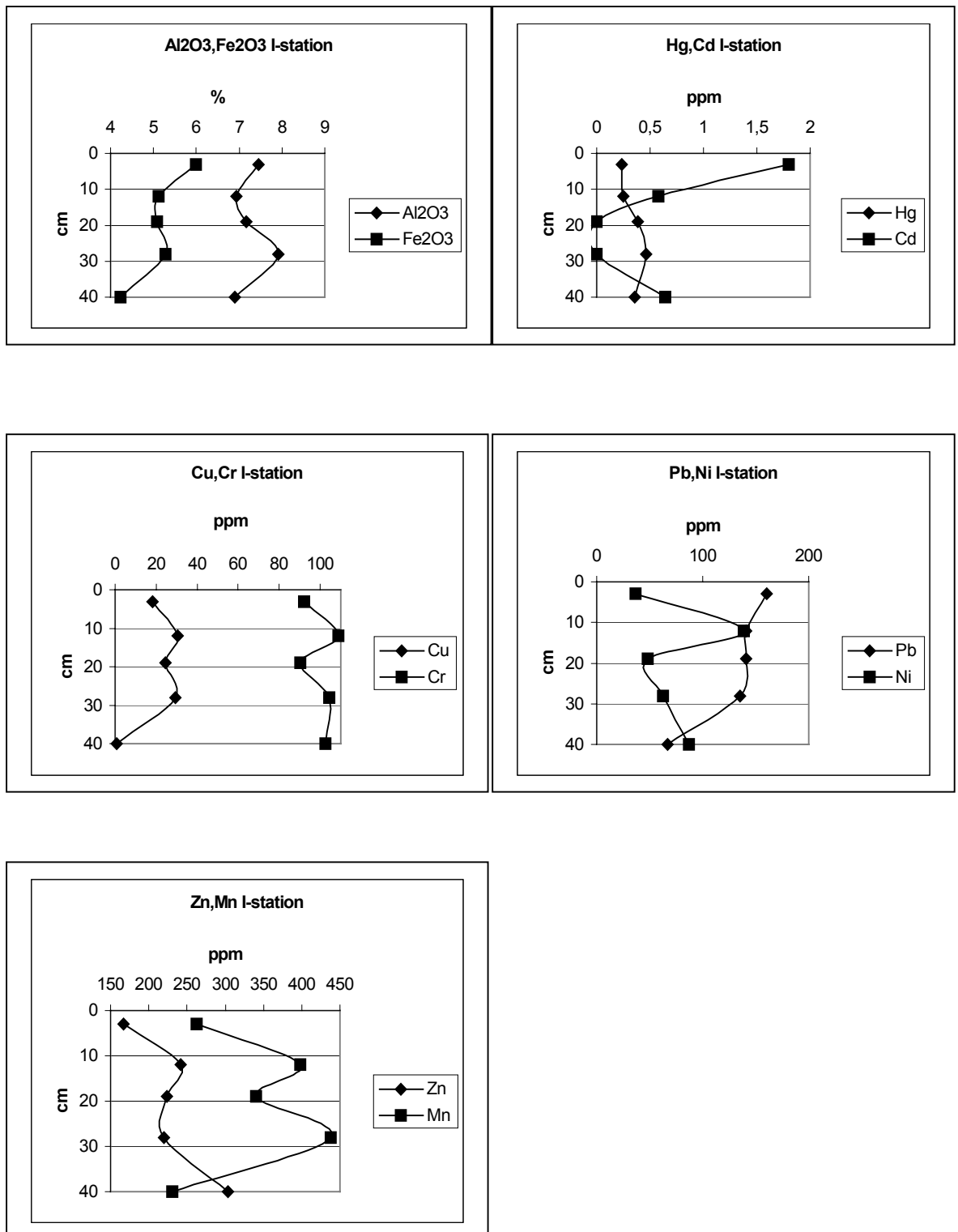
**Πίνακας 7.9 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης (ΦΑ.Α.Α)**

|            | Pb (ppm) | Ni (ppm) | Zn (ppm) | Cu (ppm) | Mn(ppm) | Cr (ppm) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % |
|------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| K 0-3 cm   | 155      | 171      | 555      | 66       | 299     | 193      | 5.4                              | 8.5                              |
| K 3-9 cm   | 203      | 243      | 551      | 237      | 344     | 155      | 4.7                              | 5.5                              |
| K 9-16 cm  | 202      | 133      | 296      | 47       | 245     | 157      | 5.4                              | 8                                |
| K 16-40 cm | 64       | 150      | 141      | μη ανιχ. | 105     | 176      | 6                                | 10.8                             |
| J 0-4 cm   | 178      | 157      | 560      | 81       | 462     | 169      | 5.7                              | 9.2                              |
| J 4-8 cm   | 132      | 85       | 221      | 11       | 164     | 122      | 5.8                              | 10.8                             |
| J 8-13 cm  | 115      | 143      | 431      | 11       | 128     | 192      | 5.5                              | 10.5                             |
| J 13-18 cm | 185      | 137      | 522      | 29       | 194     | 184      | 5.9                              | 9.5                              |
| J 18-26 cm | 119      | 107      | 279      | 6        | 59      | 162      | 5.7                              | 10.5                             |
| J 26-36 cm | 73       | 155      | 237      | 8        | 219     | 257      | 5                                | 10.7                             |
| I 0-3 cm   | 161      | 37       | 167      | 18       | 262     | 92       | 6                                | 7.5                              |
| I 3-12cm   | 141      | 139      | 242      | 30       | 398     | 109      | 5.1                              | 6.9                              |
| I 12-19 cm | 141      | 48       | 224      | 24       | 340     | 90       | 5.1                              | 7.2                              |
| I 19-28 cm | 135      | 63       | 220      | 29       | 438     | 104      | 5.3                              | 7.9                              |
| I 28-40 cm | 67       | 87       | 304      | 0.6      | 231     | 102      | 4.2                              | 6.9                              |

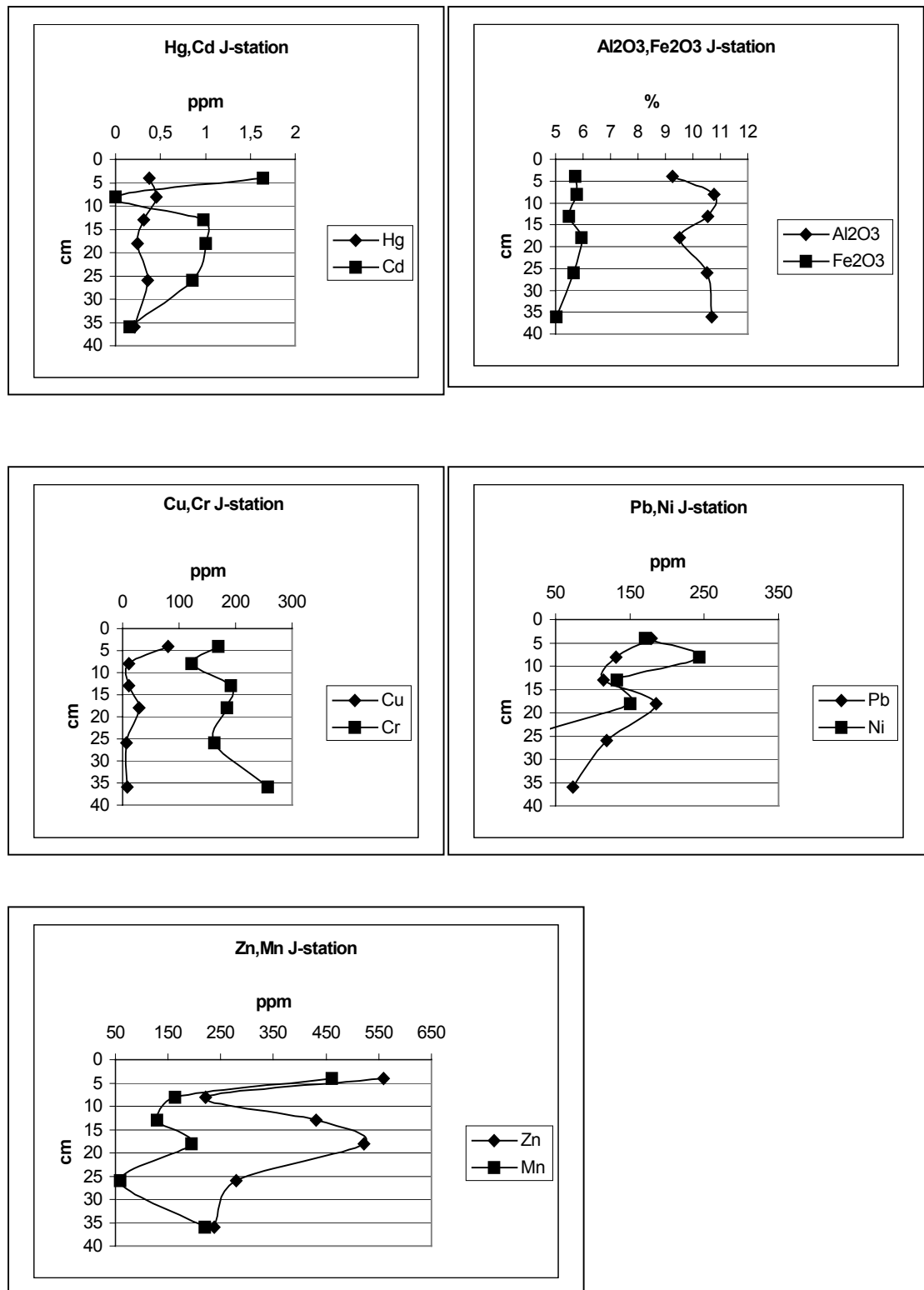
| <b>Σταθμός Κ</b> | Hg (ppb) | Cd (ppb) | <b>Σταθμός J</b> | Hg (ppb) | Cd (ppb) | <b>Σταθμός Ι</b> | Hg (ppb) | Cd (ppb) |
|------------------|----------|----------|------------------|----------|----------|------------------|----------|----------|
| 0-3 cm           | 98       | 1289     | 0-4 cm           | 380      | 1639     | 0-3 cm           | 238      | 6463     |
| 3-9 cm           | 97       | 2236     | 4-8 cm           | 457      | μη ανιχ. | 3-12cm           | 247      | 581      |
| 9-16 cm          | 95       | 227      | 8-13 cm          | 312      | 975      | 12-19 cm         | 388      | μη ανιχ. |
| 16-40 cm         | 97       | μη ανιχ. | 13-18 cm         | 247      | 1003     | 19-28 cm         | 466      | μη ανιχ. |
|                  |          |          | 18-26 cm         | 362      | 860      | 28-40 cm         | 360      | 645      |
|                  |          |          | 26-36 cm         | 211      | 153      |                  |          |          |



**Διάγραμμα 7.4 Κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων στα ιζήματα του σταθμού Κ**



**Διάγραμμα 7.5 Κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων στα ιζήματα του σταθμού Ι**



**Διάγραμμα 7.6 Κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων στα ιζήματα του σταθμού J**

## 8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 8.1 Η μέτρηση της συγκέντρωσης του φυσικού ισοτόπου $^{210}\text{Pb}$ σε πρόσφατα ιζήματα και η χρήση των δεδομένων για τον υπολογισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης και χρονολόγησής τους

Ο  $^{210}\text{Pb}$  ανήκει στα φυσικά ισότοπα και προέρχεται από την διάσπαση των προϊόντων του  $^{238}\text{U}$ . Έχει χρόνο ημιζωής ίσο με 22,26 έτη. Όσα άτομα  $^{210}\text{Pb}$  καταλήγουν με υγρή ή ξηρή κατακρήμνυση στους υδάτινους αποδέκτες προσροφούνται στα αιωρούμενα σωματίδια της υδάτινης στήλης και μεταφέρονται τελικά στο ίζημα όπου αποτίθενται και συνεχίζουν να διασπώνται.

Σε κάθε περίπτωση, υπό την προϋπόθεση ότι η τροφοδοσία διατηρείται σταθερή, θεωρείται ότι μέσα σε χρονικό διάστημα 100 περίπου ετών έχει ολοκληρωθεί η διάσπασή των ισοτόπων του  $^{210}\text{Pb}$ , παραμένοντας ωστόσο η συγκέντρωση υποβάθρου. Η θεωρητική κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης του  $^{210}\text{Pb}$  σε έναν ιζηματογενή σχηματισμό μειώνεται εκθετικά συναρτήσει του βάθους μέχρι την τιμή υποβάθρου όπου και παραμένει σταθερή. Με χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων υπολογίζεται ο ρυθμός ιζηματογένεσης λαμβάνοντας υπόψη το στρώμα εκείνο που οι συγκεντρώσεις του  $^{210}\text{Pb}$  είναι μεγαλύτερες από την τιμή υποβάθρου. Με βάση τα παραπάνω και με δεδομένο το χρόνο ημιζωής του ισοτόπου του  $^{210}\text{Pb}$ , υπολογίζεται το πάχος του στρώματος από την επιφάνεια του ιζήματος με ηλικία μέχρι 100 περίπου έτη (Καμπέρη , Αναγνώστου).

Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το CRS (Constant Rate of Supply) υπό την προϋπόθεση ότι επικρατούν συνθήκες σταθερού ρυθμού τροφοδοσίας. Από την κατακόρυφη κατανομή της ολικής ενεργότητας του ισοτόπου  $^{210}\text{Pb}$  το πάχος των 30 cm φαίνεται να αντιστοιχεί σε ηλικία 100 ετών.

Με χρήση του προαναφερθέντος μοντέλου για το δυτικό τμήμα του κόλπου ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι ίσος με 0,29 cm/έτος και ο επιφανειακός ρυθμός συσσώρευσης μάζας (η συσσώρευση μάζας στη μονάδα του χρόνου ανά επιφάνεια ιζήματος) ίσος με 0,18 g/cm<sup>2</sup>yr.



Λαμβάνοντας υπόψη ανάλογες τιμές, όπως για την λεκάνη του Β. Αιγαίου (0,21 cm/έτος και 0,12 g/cm<sup>2</sup>yr) είναι αναμφισβήτητη η έντονη χερσογενής επίδραση στην περιοχή. Επίσης σε συνδιασμό με την ατμοσφαιρική κατακάθιση σωματιδιακού υλικού και την βιογενή παραγωγή ο κόλπος της Ελευσίνας καθίσταται περιοχή με αξιοσημείωτη ιζηματογένεση (Ρόρη 2002).

Με πολλαπλασιασμό του επιφανειακού ρυθμού συσσώρευσης μάζας και τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών μετάλλων για το ανάλογο χρονικό διάστημα υπολογίζεται ο ρυθμός ροής των ρυπαντών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 8.1

**Πίνακας 8.1 Οι επιφανειακοί ρυθμοί ροής ρυπαντών μετάλλων για τον σταθμό Κ**

| <b>Σταθμός Κ</b> | Ηλικίες στρωμάτων | Pb (μg/cm <sup>2</sup> ) | Ni (μg/cm <sup>2</sup> ) | Zn (μg/cm <sup>2</sup> ) | Cu (μg/cm <sup>2</sup> ) |
|------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0-3 cm           | 2001-1992         | 251                      | 277                      | 899                      | 107                      |
| 3-9 cm           | 1992-1974         | 658                      | 787                      | 1785                     | 768                      |
| 9-16 cm          | 1974-1953         | 764                      | 503                      | 1119                     | 178                      |
| 16-30 cm         | 1953-1911         | 484                      | 1134                     | 1066                     | 0                        |

| <b>Σταθμός Κ</b> | Ηλικίες στρωμάτων | Mn (μg/cm <sup>2</sup> ) | Hg (ng/cm <sup>2</sup> ) | Cd (ng/cm <sup>2</sup> ) | Cr (μg/cm <sup>2</sup> ) |
|------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0-3 cm           | 2001-1992         | 484                      | 157                      | 2087                     | 313                      |
| 3-9 cm           | 1992-1974         | 1115                     | 314                      | 7245                     | 502                      |
| 9-16 cm          | 1974-1953         | 930                      | 355                      | 858                      | 593                      |
| 16-30 cm         | 1953-1911         | 794                      | 733                      | 1,9                      | 1331                     |

| <b>Σταθμός Κ</b> | Ηλικίες στρωμάτων | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 <sup>-2</sup> g/cm <sup>2</sup> ) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 <sup>-2</sup> g/cm <sup>2</sup> ) |
|------------------|-------------------|--|--|
| 0-3 cm           | 2001-1992         | 9  | 14   |
| 3-9 cm           | 1992-1974         | 15   | 18   |
| 9-16 cm          | 1974-1953         | 20   | 30   |
| 16-30 cm         | 1953-1911         | 46   | 82   |

**Παρατήρηση :** στους υπολογισμούς δεν λήφθησαν υπόψη οι ποσότητες που δεν κατακάθισαν ποτέ λόγω μεταφοράς τους από τις υδάτινες μάζες, οι μηχανισμοί ανάμειξης

π.χ βιοαναμόχλευση, αλλαγές του ρυθμού ιζηματογένεσης λόγω μηχανικών αιτιών π.χ κατολισθήσεις, επιχωματώσεις, φυσικά χαρακτηριστικά του κόλπου που αλλάζουν με τις εποχές κ.τ.λ.

**Από την μελέτη του παραπάνω πίνακα και σε συνδιασμό με το ιστορικό της ρύπανσης των ιζημάτων του κόλπου συμπεραίνουμε :**

- Κατά την περίοδο 1950-1974 το Θριάσιο πεδίο αποτελεί πόλο συγκέντρωσης βιομηχανικής δραστηριότητας με λειτουργία μονάδων χωρίς περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Οι συγκεντρώσεις Cd, Mn, Pb, Zn και Cu αυξάνονται στο τέλος της παραπάνω χρονικής περιόδου.
- Κατά την περίοδο 1975-1980 οι παραλιακές μονάδες αυξάνουν τις εκτάσεις τους με επιχωματώσεις. Μέχρι το 1988 επιχωματώθηκαν 1000 στρέμματα θάλασσας με αποτέλεσμα να αλλάξει η μορφολογία των ακτών. Αποτέλεσαν έτσι επιπρόσθετη πηγή ρύπανσης αφού οι βιομηχανικές μονάδες δεν κατασκεύασαν το διαχωριστικό κρηπιδότοιχο ανάμεσα στη θάλασσα και τις επιχωματώσεις. Την περίοδο αυτή αυξάνονται οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων που μετρήθηκαν καθόν και ο ρυθμός ροής τους.
- Κατά την περίοδο 1970-1980 αυξάνεται επίσης η λιμενική δραστηριότητα στο λιμάνι του κόλπου και η διακίνηση πετρελαιοειδών. Επίσης την διετία 1980-82 ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων αυξάνεται από 280 σε 435, αριθμός διπλάσιος της ασφαλούς χωρητικότητας του κόλπου. Οι παραπάνω δραστηριότητες δικαιολογούν το προφίλ των συγκεντρώσεων.

## **8.2 Κέντρο επεξεργασίας λυμάτων Ψυττάλεια**

### **8.2.1 Διερεύνηση του τρόπου διάχυσης του πεδίου των λυμάτων**

Τα λύματα της Αθήνας (περίπου 800.000 m<sup>3</sup>/ημέρα), μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία στην οποία υποβάλλονται στο Κέντρο της Ψυττάλειας, κατά την οποία απομακρύνεται περίπου το 40% του οργανικού φορτίου, εκβάλλονται νότια από αυτήν σε βάθος 63 m. Τα λύματα, λόγω των προσμίξεων με γλυκό νερό που περιέχουν, είναι ελαφρύτερα από το

θαλασσινό νερό στο αντίστοιχο βάθος και κινούνται προς την επιφάνεια. Ωστόσο, κατά την περίοδο που επικρατεί το εποχικό θερμοκλινές, εγκλωβίζονται στα κατώτερα από αυτό στρώματα και ακολουθούν την κίνηση των ρευμάτων στο αντίστοιχο βάθος.

Οι μετρήσεις που έγιναν γύρω από τον αγωγό έδειξαν ότι τα λύματα διαχέονται κυρίως νότια και νοτιοδυτικά επηρεάζοντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εσωτερικού Σαρωνικού με μείωση της αλατότητας και του οξυγόνου και αύξηση των θρεπτικών και της θολερότητας (Παυλίδου, Ψυλλίδου-Γκιουράνοβιτς, Κοντογιάννης και Σιώκου-Φράγκου 2000).

### **8.2.2 Επιπτώσεις της επεξεργασίας των λυμάτων στο φυτοβένθος**

Από την μελέτη του φυτοβένθους φαίνεται ότι νιτρόφιλα είδη, που θεωρούνται δείκτες ρύπανσης, παρουσιάζουν σημαντική αφθονία στο εσωτερικό του Σαρωνικού. Η δομή της θαλάσσιας βλάστησης δείχνει ότι το φυτοβένθος βρίσκεται σε στάδιο μετάβασης και είναι πιθανό να εξελιχθεί τα επόμενα χρόνια με την προϋπόθεση της αύξησης της διάλυσης των νερών και της μείωσης της οργανικής ρύπανσης (Παναγιωτίδης, Μεντελιόγλου και Βαρκιτζή 2000).

### **8.2.3 Παρακολούθηση της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού του Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής των λυμάτων**

Η απόρριψη μη επεξεργασμένων λυμάτων στα υδάτινα οικοσυστήματα τα εμπλουτίζει με όλων των ειδών παθογόνους μικροοργανισμούς και κυρίως με κοπρανώδη βακτήρια. Στόχος της μελέτης παράκτιων περιοχών είναι η αξιολόγησή τους για κολύμβηση. Πολλά παράκτια δείγματα ξεπέρασαν το όριο ασφαλείας που θέτουν οι επιδημιολόγοι. Σύμφωνα με την ισχύουσα Ευρωπαϊκή νομοθεσία απαγορεύεται η αποβολή λυμάτων πόλεων με πληθυσμό μεγαλύτερο από 10.000 κατοίκους χωρίς να υπάρχει δευτερογενής επεξεργασία. Οι τιμές που μετρήθηκαν κοντά στους διαχυτήρες είναι αυξημένες και δεν είναι ικανοποιητικές ούτε για την ισορροπία του οικοσυστήματος ούτε για την υγεία των ανθρώπων (Μαυρίδου, Σκοτεινιώτης και Κουρέα-Κρεμαστινού 2000).

#### **8.2.4 Αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό**

Το αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό εισέρχεται στο θαλάσσιο χώρο κυρίως κατά τους υγρούς μήνες από τη χέρσο, μέσω του γενικά φτωχού υδρογραφικού δικτύου. Σε όλη τη διάρκεια του χρόνου ο αγωγός του βιολογικού καθαρισμού τροφοδοτεί την περιοχή με σωματιδιακό υλικό (Καραγεώργης και Αναγνώστου 2000).

### **8.3 Οργανικοί ρυπαντές**

Με δεδομένο τις υψηλές συγκεντρώσεις των συνολικών υδρογονανθράκων (αλειφατικά και πολυκυκλικά αρωματικά), το θαλάσσιο σύστημα του κόλπου της Ελευσίνας χαρακτηρίζεται ως μία από τις πλέον επιβαρυνμένες περιοχές. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρ' όλο που οι μέσες τιμές σε ολόκληρο το μήκος της κατακόρυφης στήλης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, εμφανίζεται σημαντική διαφοροποίηση στην κατανομή τους συναρτήσει του βάθους.

Η διαφορά αυτή είναι δυνατό να αποδοθεί στους διακριτούς μηχανισμούς διάχυσης και μεταφοράς του οργανικού υλικού στα μεγαλύτερα βάθη, εξαιτίας των διαφορετικών ορυκτολογικών χαρακτηριστικών και την διαφορετική ηλικία των στρώματων τους. Ο ρόλος του χαρακτηριστικού στρώματος της μαύρης ιλύος είναι καθοριστικός, καθώς αντιστοιχεί στα περισσότερα επιβαρυνμένα στρώματα. Συνεπώς, η παρατηρούμενη μικρότερη επιβάρυνση του πυρήνα της δυτικής λεκάνης του κόλπου στα κατώτερα στρώματα σχετίζεται άμεσα με το αντίστοιχα μικρότερο πάχος του στρώματος της μαύρης ιλύος σε αυτόν.

Μεγάλη σπουδαιότητα ωστόσο, πρέπει να αποδοθεί και στην παρουσία σπασμένων κελυφών στο εσωτερικό του στρώματος της μαύρης ιλύος, τα οποία στην περίπτωση του πυρήνα της ανατολικής λεκάνης υπάρχουν διάσπαρτα σε ολόκληρο το στρώμα της μαύρης ιλύος όπου παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των οργανικών, ενώ στην περίπτωση του πυρήνα της δυτικής λεκάνης περιορίζονται σε έναν ορίζοντα που αντιστοιχεί σε βάθος από 6 έως 9cm όπου και εμφανίζεται η αντίστοιχη μέγιστη τιμή (σε

βάθος 7-8cm που χρονολογείται το 1974-1978, εποχή με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα στην περιοχή).

Οι επικρατούσες στον κόλπο της Ελευσίνας ανοξικές συνθήκες έχουν δώσει στα ιζήματα του βυθού αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανικά υλικά, γεγονός που επιβεβαιώνει την συσώρευση σημαντικών ποσοτήτων οργανικής ύλης στην θαλάσσια λεκάνη ανθρωπογενούς προέλευσης (Ρόρη 2002).

### **8.3.1 Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες**

Οι συγκεντρώσεις των συνολικών αλειφατικών υδρογονανθράκων είναι μέσης τιμής 355,9  $\mu\text{g/g}$  για τον Κ πυρήνα που βρίσκεται στη δυτική λεκάνη και 389,2  $\mu\text{g/g}$  για τον Ι πυρήνα που βρίσκεται στην ανατολική λεκάνη του κόλπου της Ελευσίνας. Τα μη ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα περιέχουν λιγότερο από 10  $\mu\text{g/g}$  σε ξηρή βάση υδρογονάνθρακες βιογενούς προέλευσης. Περιοχές με μέτρια ρύπανση όπως η Βαλτική και η Βόρεια θάλασσα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις όσο αφορά τους συνολικούς υδρογονάνθρακες που κυμαίνονται από 30-432  $\mu\text{g/g}$ .

Η παρουσία του UCM (unresolved complex mixture) σε μεγάλα ποσοστά σε ένα θαλάσσιο σύστημα οφείλεται στην παρουσία υπολειμμάτων πετρελαιοειδών ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις αποτελεί ένδειξη εισροών υδρογονανθράκων προερχομένων από την αποσάθρωση πετρωμάτων. Οι ενώσεις αυτές συνίστανται κυρίως από κυκλικές και με διακλαδώσεις υδρογονάνθρακες και αποδίδονται σε υπολείμματα διαβρωμένων πετρελαιοειδών. Από τις τιμές του UCM που αντιστοιχούν σε ποσοστό 80-98% και 83-97% των αλειφατικών υδρογονανθράκων για τα δείγματα του δυτικού και ανατολικού αντίστοιχα τμήματος του κόλπου, είναι εμφανές ότι συνιστούν εκείνο το συστατικό που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, παρουσιάζοντας μια ομοιόμορφη υπεροχή κατά μήκος της κατακόρυφης στήλης και των δύο πυρήνων. Οι υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων τους κυμαίνονται από 3,6 ως 981,8  $\mu\text{g/g}$  ξηρού βάρους (με μέση τιμή 342,25  $\mu\text{g/g}$ ) για το δυτικό τμήμα και από 74,7 ως 522,3  $\mu\text{g/g}$  ξηρού βάρους (με μέση τιμή 369,71  $\mu\text{g/g}$ ) για το ανατολικό αντίστοιχα τμήμα του κόλπου, αποδεικνύουν την επιβάρυνση του κόλπου από πετρελαιοειδή.

Από τον προσδιορισμό των κανονικών αλκανίων καθίσταται εφικτός ο διαχωρισμός των υδρογονανθράκων βιογενούς προέλευσης από εκείνων της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Ο δείκτης CPI (carbon preference index) ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των κανονικών αλκανίων με περιττό προς εκείνων με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Στα προϊόντα πετρελαίου η τιμή του δείκτη πλησιάζει την μονάδα ενώ τιμές του μεγαλύτερες από 4-5 αποδίδονται σε υπεροχή της χερσογενούς επίδρασης. Στην περίπτωση του κόλπου της Ελευσίνας οι τιμές του λόγου κυμαίνονται από 1,59 ως 4,52 και από 1,30-2,42 για το δυτικό και ανατολικό αντίστοιχα τμήμα του κόλπου. Προφανώς, στην πλειοψηφία τους και ιδιαίτερα για τον πυρήνα Ι είναι μικρότερες από αυτές που αντιστοιχούν σε φυτική ύλη (>4-5), γεγονός που αποδεικνύει την μεγαλύτερη επιβάρυνση του ανατολικού τμήματος από ρυπαντές ανθρωπογενούς προέλευσης ή την πιθανή μεταφορά της ρύπανσης προς τα ανατολικά.

### **8.3.2 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται κυρίως από την ατελή καύση υλικών πλούσιων σε άνθρακα και θεωρούνται επίσης βασικά συστατικά των πετρελαιοειδών. Οι συγκεντρώσεις του πυρηλένιου αντιπροσωπεύουν το βιογενές μέρος των PAH.

Οι συγκεντρώσεις των συνολικών πολυκυκλικών αρωματικών στον κόλπο της Ελευσίνας κυμαίνονται από 732,3-7709,3 και 317,4-2730,7ng/g σε ξηρή βάση (με μέση τιμή 2731 και 2036,5ng/g) για το δυτικό και ανατολικό αντίστοιχα τμήμα του κόλπου. Είναι υψηλές γεγονός που επιβεβαιώνει την σε μεγάλο βαθμό επιβάρυνση των ιζημάτων του κόλπου συγκρινόμενα με άλλα θαλάσσια συστήματα. Από την κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων τους είναι εμφανής η ομοιόμορφα αυξημένη επιβάρυνση και στους δύο πυρήνες. Για τον δυτικό μέχρι και τα 12cm (δηλαδή από το 1961 που σχετίζεται άμεσα με την αλματώδη αύξηση του πληθυσμού και την αναπτυσσόμενη βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή) ενώ για τον ανατολικό μέχρι και τα 25cm γεγονός που αποδίδεται στην χρόνια επιβάρυνση του ανατολικού τμήματος από τα αστικά λύματα του Κεντρικού Αποχετευτικού Αγωγού και τις έντονες βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής.

### 8.3.3 Φυτοφάρμακα

Τα φυτοφάρμακα και ιδιαίτερα αυτά με ενώσεις της τριαζίνης είναι τα πιο πολυχρησιμοποιημένα παρασιτοκτόνα στην Ελλάδα. Στα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα έχει απαγορευτεί η χρήση τους από το 1972, αλλά καθώς είναι μη βιοαποδομήσιμα συναντώνται ακόμα και σήμερα στα θαλάσσια περιβάλλοντα.

Οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων (Nonachlor), κυμαίνονται από 0.04 ως 0.25 ng/g σε ξηρή βάση (Κ-πυρήνας) και από 0-0.08 ng/g σε ξηρή βάση (Ι-πυρήνας) με τον σταθμό δειγματοληψίας που βρίσκεται στο δυτικό τμήμα του κόλπου να παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τον άλλον πυρήνα εξαιτίας της αυξημένης επίδρασης των αγροτικών δραστηριοτήτων στην περιοχή. Οι τιμές τους γενικά θεωρούνται χαμηλές και είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με άλλες μη επιβαρυνμένες περιοχές. Το συστατικό των φυτοφαρμάκων που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό είναι η ατραζίνη.

### 8.3.4 Παρασιτοκτόνα και PCBs

Η σύσταση των χλωριωμένων οργανικών των παρασιτοκτόνων στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου χαρακτηρίζεται από την εμφανή υπεροχή του DDT και των μεταβολιτών του DDE και DDD. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προφανώς που εντοπίζονται και στους δύο πυρήνες βρέθηκε ότι ο βασικός μεταβολίτης του DDT είναι το DDE (με εξαίρεση τα στρώματα 0-2cm και 9-10cm του Ι-πυρήνα όπου προφανώς εμφανίζονται τοπικά αναγωγικές συνθήκες), ενώ οι τιμές του λόγου DDE/DDT ήταν μεγαλύτερες της μονάδας σε όλα τα στρώματα του Κ-πυρήνα, γεγονός που εκτός από την διαρκή εναλλαγή οξειδωτικού-αναγωγικού περιβάλλοντος αποδεικνύει είτε την απουσία πρόσφατης επιβάρυνσης της περιοχής όσο αφορά τις συγκεκριμένες ενώσεις, είτε την πιθανή αυξημένη κατακάθιση του DDE από την ατμόσφαιρα.

Τα PCBs είναι συνθετικές οργανικές ενώσεις που εμφανίζουν μεγάλη αντοχή σε πολύ υψηλές πιέσεις με μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία ηλεκτρισμού, στους πυκνωτές και μετασχηματιστές καθώς επίσης και στα λιπαντικά λάδια και τη θερμική μόνωση. Στον πυρήνα του ανατολικού ωστόσο τμήματος το άθροισμα των συγκεντρώσεων των PCBs κυμαίνεται από 1 – 161 ng/g (Κ-πυρήνας) και από 3-82 ng/g (Ι-πυρήνας) σε ξηρή βάση.

Οι συγκεντρώσεις ωστόσο των συνολικών PCBs στους σταθμούς δειγματοληψίας ήταν υψηλότερες από τις συνολικές συγκεντρώσεις των DDT, γεγονός που αποδεικνύει την επικράτηση στην περιοχή της επιβάρυνσης με βιομηχανικούς ρύπους, ειδικά όσο αφορά τα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων, αλλά οφείλεται και στους διακριτούς μηχανισμούς μεταφοράς των δύο συγκεκριμένων ρυπαντών. Πιο συγκεκριμένα, ο βασικός μηχανισμός εισαγωγής των PCBs σε ιζήματα απομακρυσμένα από τις ακτές είναι η κατακάθιση τους από την ατμόσφαιρα σε αντίθεση με τα DDT (με εξαίρεση κάποιο ποσοστό του DDE που εισέρχεται μέσω της ατμόσφαιρας) τα οποία παρουσιάζουν τάση συσσώρευσης σε παράκτια σημεία μέσω της κροκίδωσης/κατακάθισης του αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού. Αυτό αποδίδεται στις χαρακτηριστικές μικρές τάσεις ατμών που εμφανίζουν τα PCBs, τις πολύ μικρές διαλυτότητες τους στο νερό εξαιτίας του υδρόφοβου χαρακτήρα τους και της μη βιοαποδομησιμότητας τους. Συνήθως, στα θαλάσσια συστήματα συναντώνται σε σωματιδιακή μορφή με αποτέλεσμα την άμεση κατακάθιση τους στον πυθμένα μέσω του μηχανισμού ιζηματογένεσης σε αντίθεση με τα DDT που περιέχονται στην υδάτινη φάση και καθιζάνουν μέσω του μηχανισμού της κροκίδωσης (Ρόρη 2002).

#### **8.4 Γεωχημικές και ορυκτολογικές συσχετίσεις**

Ύστερα από την μελέτη των διαγραμμάτων του παραρτήματος Δ προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ο οργανικός άνθρακας σχετίζεται με όλα τα στοιχεία που μετρήθηκαν με την ΦΑ.Α.Α εκτός του Cr
- Υπάρχει σταθερή συσχέτιση  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και Mn
- Υπάρχει πρόσθετη πηγή Fe και ανεξάρτητη από αυτή του Ni και Mn
- Η πηγή Ni και Cr είναι η ίδια
- Υπάρχει πρόσθετη πηγή Zn



- Η μειωμένη συγκέντρωση Cr στον Ι σταθμό οφείλεται στην ύπαρξη χαλαζία στην περιοχή αυτή
- Το Cr συνδέεται με τα φυλλοπυριτικά ορυκτά (χλωρίτη, ιλλίτη)
- Η εναλλακτική ικανότητα είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του χαλαζία (αύξηση CEC όπου υπάρχει λιγότερος χαλαζίας)
- Η ύπαρξη αλουνίτη στον Ι σταθμό δεν δικαιολογείται γεωλογικά αλλά αποτελεί προϊόν δευτερογενούς προέλευσης πιθανότατα από τος βιομηχανικές δραστηριότητες
- Η ύπαρξη Zn πιθανότατα οφείλεται μόνο σε βιομηχανικές δραστηριότητες
- Η ύπαρξη Cr οφείλεται κατά ένα ποσοστό στα χρωμονικελιούχα μεταλλεύματα μέσα στους λατερίτες της περιοχής Αιγαλέου αλλά και στην βιομηχανική δραστηριότητα

Επίσης από την γεωλογία της περιοχής και τις φυσιολογικές τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στα διάφορα πετρώματα προκύπτει ότι:

- Το Ni βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια
- Ο Cu είναι αυξημένος στο κλάσμα 3-9 cm στον σταθμό K
- Ο Zn βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια
- Ο Pb βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια
- Το Cr βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια
- Ο Hg βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια
- Το Cd βρίσκεται πάνω από τα φυσιολογικά όρια

Οι πηγές των στοιχείων που ρυπαίνουν τα ιζήματα του κόλπου είναι:

- Pb, πρόσθετο βενζίνης, κράματα μετάλλων, σωληνώσεις, χρώματα, λιπάσματα, καυσάερια, χυτήρια, λυματολάσπες και χωματερές, παροπλισμένα πλοία

- Cd, αερολύματα των μεταλλουργιών, καύση απορριμάτων, απόβλητα εργοστασίων, βιομηχανίες παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα, λάστιχα αυτοκινήτων, χωματερές, παροπλισμένα πλοία
- Cu, χρώματα για καρίνες πλοίων, κράματα, αστικά λύματα, παροπλισμένα πλοία
- Cr, βυρσοδεψία, καύση ορυκτών καυσίμων, μεταλλουργικές βιομηχανίες
- Hg, χυτήρια
- Zn, παροπλισμένα πλοία
- Ni, λύματα του αγωγού
- Fe, μεταλλουργικές διαδικασίες, ναυπηγεία

## 8.4 Συζήτηση-Προτάσεις

Με βάση τα παραπάνω ο κόλπος χαρακτηρίζεται ως εύτροφη περιοχή με μέτρια έως πολύ διαταραγμένες βιοκοινωνίες. Αποτελεί ίσως την πιο υποβαθμισμένη θαλάσσια περιοχή της Ελλάδας. Η επιδείνωση της περιβαλλοντικής του κατάστασης υποβοηθάται από:

- την φυσιογραφία του (αβαθής ημίκλειστος κόλπος με ασθενή επίδραση από τα νερά του Σαρωνικού) και
- τη δυσμενή μορφολογία του, που ευνοεί την αθροιστική συγκέντρωση των ρυπαντών σε σωματιδιακή μορφή καθώς αυτοί εγκλωβίζονται και καθιζάνουν στα ιζήματα του πυθμένα με τη συνδυασμένη ανακύκλωση μεγάλων ποσοτήτων θρεπτικών κυρίως στη βαθιά λεκάνη του δυτικού τμήματος.

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας ξεκινώντας από ανατολικά και καταλήγοντας δυτικά χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο αντίστοιχα. Το κύριο ωστόσο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η εξάπλωση ενός μαύρου στρώματος ίλος πλούσιες σε οργανικό υλικό που καλύπτει σχεδόν ολόκληρο τον πυθμένα του κόλπου το οποίο είναι άμεσα συσχετιζόμενο με την διαρκή εναλλαγή οξειδωτικών-ανοξικών συνθηκών στην επιφάνεια του ιζήματος. Κατά την θερινή περίοδο οι επικρατούσες ανοξικές συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση αυξημένου οργανικού υλικού στο βυθό που προσδίδουν σε όλη την έκταση της επιφάνειας του βυθού

μαύρο χρώμα. Την χειμερινή περίοδο η μικρή σχετικά βελτίωση όσο αφορά τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου προσδίδουν στην επιφάνεια των ιζημάτων ένα καφέ (οξειδωτικό) στρώμα του οποίου το πάχος δεν υπερβαίνει τα 0,5mm (πρόκειται ουσιαστικά για ήπιες συνθήκες οξείδωσης μικρής διάρκειας).

Οι μετρήσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δείχνουν τα αυξημένα ποσοστά λεπτόκοκκου υλικού στην δυτική πλευρά του κόλπου. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από την κοκκομετρία του κόλπου. Επίσης η ποσότητα οργανικού άνθρακα εμφανίζεται μεγαλύτερη στο ανατολικό τμήμα με μέση τιμή 4% και μειώνεται προς το δυτικό με μέση τιμή 2,5%. Η ύπαρξη του στο στρώμα μάρης ιλύος, δηλαδή στα πρώτα 10-12 cm το οποίο είναι το κομμάτι που δημιουργήθηκε τα τελευταία 50 έτη, επιβεβαιώνει την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Επιπλέον η εμφάνισή του στους ορίζοντες όπου υπάρχουν κελύφη δείχνει εγκλωβισμό του σε αυτά.. Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, δολομιτικός ασβεστόλιθος, δολομίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, αλβίτης και αλουνίτης. Το pH των ιζημάτων κυμαίνεται από την τιμή 7.9 έως την τιμή 8.5 και αυξάνεται με το βάθος.

Με το πέρας των συμπερασμάτων οδηγούμαστε σε ορισμένες προτάσεις όπως:

- Την μέτρηση ιχνοστοιχείων στο κλάσμα <2  $\mu\text{m}$ , διότι τα ιχνοστοιχεία εμφανίζονται σε αργιλικά ορυκτά και είναι το πιο χημικά εμεργό κλάσμα
- Την ορυκτολογική ανάλυση στο κλάσμα <2  $\mu\text{m}$
- Την περιοδική μελέτη της ρύπανσης και την εκτίμηση του χρόνου για να επαναφερθεί στα φυσικά πλαίσια το μεγαλύτερο μέρος του κόλπου
- Την θέσπιση ορίων επικινδυνότητας συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και τοξικών αποβλήτων στα θαλάσσια ιζήματα στο ελληνικό κράτος

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ξένη:**

[1] M.R.Preston, «Marine pollution».

[2] United Nations environment program, “Determination of petroleum hydrocarbons in sediments”, Reference methods for marine pollution studies no.20, November 1992.

[3] J.P.Riley and Chester, “Introduction to marine chemistry”, Department of Oceanography. The university of Liverpool, England, Academic press London and New York, 1971.

[4] T.F Yen, “Chemistry of Marine sediments”, University of Southern California, Los Angeles, 1977.

[5] E. Seibold, W.H. Berger, “The sea floor”, an introduction to marine geology, third edition, Springer.

### **Ελληνική:**

[6] ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, «Ωκεανογραφικές μετρήσεις στον κόλπο της Ελευσίνας», Τεχνική μελέτη, Μάϊος 1997.

[7] Αμπατζόγλου Γεώργιος, Χημικός Μηχανικός, διδακτορική διατριβή, «Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και του βαθμού ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας», Αθήνα 1988.

[8] Ι.Σιώκου-Φράγκου, Γ.Ασημακοπούλου, Ε.Γεωργακοπούλου-Γρηγοριάδου, Α.Ζενέτου, Χ.Ζέρη, Σ.Ζερβουδάκη, Α.Καραγεώργης, Χ.Κοντογιάννης, Ε.Κρασακοπούλου, Κ.Πάγκου, Π.Παναγιωτίδης, Σ.Παναγούλη, Μ.Α.Παπαδοπούλου, Β.Παπαδόπουλος, Α.Παυλίδου, Ε.Σκληβιάγκου, Ν.Σύμπουρα, Ι.Χατζηανέστης, Ρ.Ψυλλίδου, Εθνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών «Μεταβολές στο οικοσύστημα του Σαρωνικού κόλπου ύστερα από τη λειτουργία

του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας», Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 2-6, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[9] Καραγεώργης Α.Π. και Αναγνώστου Χ.Λ. «Εποχιακή διακύμανση αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού στον Σαρωνικό κόλπο», Εθνικό κέντρο θαλασσίων ερευνών, Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 13-18, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[10] Μαυράκης Α., Θεοχαράτος Γ., Χρηστίδης Α. «Μελέτη παραμέτρων θαλάσσιας ρύπανσης στον κόλπο της Ελευσίνας», Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 19-24, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[11] Α.Μαυρίδου, Σκοτεινιώτης Ε. και Κουρέα-Κρεμαστινού Τ. «Παρακολούθηση της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού του Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής λυμάτων του αγωγού της Ψυττάλειας», Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 25-29, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[12] Παναγιωτίδης Π., Μεντελιόγλου Δ και Βαρκιτζή Ι., «Επιπτώσεις της επεξεργασίας των αστικών λυμάτων στο φυτοβένθος της ανώτερης υποπαράλιας ζώνης του Σαρωνικού», ΕΚΘΕ, Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 30-35, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[13] Αρβανιτάκης Γ., Pancucci M.A., Σύμπουρα Ν., Στρεφτάρης Ν. και Ζενέτου Α. «Ο όρμος της Ελευσίνας στα πρόθυρα του 2000», ΕΚΘΕ, Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 42-46, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[14] Μπαρμπετσέας Σ., Παπαγεωργίου Ε., «Εποχιακές μεταβολές των φυσικών χαρακτηριστικών του Σαρωνικού κόλπου κατά το 1995», ΕΚΘΕ, Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Καβάλα 15-18 Απριλίου 1997, σελ. 15-17, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[15] Καμπέρη Ε., Αναγνώστου Χ., ΕΚΘΕ, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, «Η μέτρηση της συγκέντρωσης του φυσικού ισοτόπου  $^{210}\text{Pb}$  σε πρόσφατα ιζήματα και η χρήση των δεδομένων αυτών για τον υπολογισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης».

[16] Ζενέτου Α., Σύμπουρα Ν., Pancucci M.A., Σκληβάγκου Ε. και Αρβανιτάκης Γ. «Δομή των βενθικών βιοκοινωνιών του Σαρωνικού κόλπου και εξέλιξη από το 1985 μέχρι σήμερα», ΕΚΘΕ, Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Χίος 23-26 Μαΐου 2000, σελ. 36-41, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[17] Ε.Δ Χρήστου, Γ. Μητάς, Ι. Σιώκου- Φράγκου, «Διήμερες μεταβολές του μεσοζωοπλαγτού στο Ν. Ευβοϊκό και ΝΑ Σαρωνικό (Μάρτιος 1996), ΕΚΘΕ, σήμερα», Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Καβάλα 15-18 Απριλίου 1997, σελ. 27-30, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[18] Αναγνώστου Χ, Mann U., Mueller D., «Το οργανικό υλικό των σύγχρονων ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας. Κατανομή –Ανθρωπογενής επίδραση», ΕΚΘΕ, σήμερα», 3<sup>ο</sup> Συνέδριο Περιβαλλοντικής και τεχνολογίας, Μόλυβος Λέσβου, Σεπτέμβριος 1993, σελ.643-652.

[19] Χαλκιοπούλος Γ., Παναγιωτίδης Π., Μοντετσάντου Β., Νικολαΐδου Α., «Εποίκιση των φύλλων του θαλάσσιου αγγειόσπερμου *Posidonia Oceanica* σε συνάρτηση με τον βαθμό ευτροφισμού, στο Σαρωνικό κόλπο», Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Καβάλα 15-18 Απριλίου 1997, σελ. 31-34, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[20] Μ.Μαρουλάκου, Φ.Σακελλαριάδου, Β.Σ.Τσελέντης, «Προκαταρκτικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε επιφανειακά ιζήματα από μαρίνες του Σαρωνικού κόλπου», Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Καβάλα 15-18 Απριλίου 1997, σελ. 35-38, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι.

[21] Δρ.Χ. Λ. Αναγνώστου, Γ. Θ. Χρόνη, Α. Ι. Σιούλας, «Δυναμική, λειτουργία και διαχείριση του θαλάσσιου συστήματος», ΕΚΘΕ, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, μαθήματα στους φοιτητές του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος, «Ναυτική και θαλάσσια

τεχνολογία και επιστήμη», ΕΜΠ, τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα, Ιούνιος 1999.

[22] Παυλίδου Α., Ρ. Ψυλλίδου-Γκουράνοβιτς & Σιώκου-Φράγκου, «Διερεύνηση του τρόπου διάχυσης των λυμάτων από τον αγωγό της Ψυττάλειας», ΕΚΘΕ, Πρακτικά 6<sup>ου</sup> πανελλήνιου συμποσίου ωκεανογραφίας και αλιείας, Χίος 23-26 Μάη, τόμος Ι.

[23] Ρόρη Ν., Χημικός Μηχανικός, μεταπτυχική διατριβή «Οργανική γεωχημεία των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας», Αθήνα 2002.

[24] Γαλετάκης Μ , «Βασικές αρχές φασματοσκοπίας ακτίνων –Χ φθορισμού και πρακτική των μετρήσεων», Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 1991.

[25] Φώσκολος Α. , «Εισαγωγή στη γεωχημεία». Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 1998 και 1994.

[26] Σταμπολιάδης Η. , «Μηχανική των Τεμαχιδίων». Παναπιστημιακές σημειώσεις, Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2000.

[27] Μακρή Π. «Προσδιορισμός πάχους βιομηχανικών αργίλων με περιθλασιμετρία ακτίνων –Χ». Διπλωματική εργασία Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2001.

[28] Πεντάρη Δ. , «Σημειώσεις των εργαστηρίων γεωχημείας». Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 1998.

[29] Κωστάκης Γ. , «Γενική ορυκτολογία». Παναπιστημιακές σημειώσεις, Μηχανικοί Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 1992.

[30] Θεοδωρίκας Σ. , «Γεωχημεία». Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1997.

[31] Κελεπερτζής Α. , «Εφαρμοσμένη Γεωχημεία», Αθήνα 1993.

[32] Κουιμτζής Θ., Σ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, «Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος», 1994.

