



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Επίπεδα και Γεωχημική Κατανομή Μετάλλων
σε επιφανειακά ιζήματα και πυρήνες
του κόλπου της Ελευσίνας**

**ΡΕΠΑΝΗ ΣΤΥΛΙΑΝΗ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2017

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Επίπεδα και Γεωχημική Κατανομή Μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα και
πυρήνες του κόλπου της Ελευσίνας

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ : Ρεπάνη Στυλιανή

A.M.: 91402

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ε. Δασενάκης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ε. Δασενάκης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

Σ.Πούλος, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας, ΕΚΠΑ

Ε.Καμπέρη, Ερευνήτρια Β', ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 17/03/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα θαλάσσια ιζήματα αποτελούν «παγίδες» μετάλλων και λειτουργούν ως δευτερογενής πηγή διάχυτης ρύπανσης στο υδάτινο περιβάλλον. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετηθούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα στον κόλπο της Ελευσίνας, ο οποίος έχει χαρακτηριστεί ως μια από τις πιο έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές στην Ελλάδα. Έτσι, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των Al, Fe, Mn, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, ο οργανικός και ανόργανος άνθρακας, καθώς και οι μαγνητικές παράμετροι σε επιφανειακά ιζήματα και σε πυρήνα. Οι σταθμοί που γειτνιάζουν με τη βιομηχανία χάλυβα σημειώνουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδηριμαγνητικών ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα συγκρίθηκαν με τους οικοτοξικολογικούς δείκτες ERL και ERM. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στους βενθικούς οργανισμούς της περιοχής είναι ο Zn και ο Hg. Η εκτίμηση της επιβάρυνσης των υπό μελέτη ιζημάτων σε μέταλλα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων έγινε μέσω του συντελεστή εμπλουτισμού (EF). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στα επιφανειακά ιζήματα, η μεγαλύτερη επιβάρυνση παρατηρείται στα μέταλλα Pb, Cu, Zn και Hg. Από τις εκχυλίσσεις με αραιό οξύ (0,5 M HCl) στα επιφανειακά ιζήματα προέκυψαν υψηλά ποσοστά εκχύλισης και υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων Pb, Zn και Cu, υποδεικνύοντας ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι εν δυνάμει ευκίνητα και βιοδιαθέσιμα. Μια μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε επιφανειακά ιζήματα και πυρήνα του κόλπου της Ελευσίνας, ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης (%DOP) και η ενσωμάτωση των μετάλλων (%DTMP) στο σιδηροπυρίτη. Ο σιδηροπυρίτης είναι, θερμοδυναμικά, το πιο σταθερό σουλφίδιο, κι έτσι η σύνδεση του Fe και των μετάλλων σ' αυτόν θα μπορούσε να μειώσει την κινητικότητά τους. Στα επιφανειακά ιζήματα, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του DOP στο δυτικό τμήμα του κόλπου, όπου τα νερά είναι περιοδικώς ανοξικά. Η ενσωμάτωση των μετάλλων στο σιδηροπυρίτη είναι χαμηλή (με εξαίρεση τον Hg). Στον πυρήνα, τα μέταλλα Mn, Cu, Pb και Zn επικρατούν στο ευκίνητο κλάσμα (χαμηλά %DTMP). Ο Fe και το Ni επικρατούν στο κλάσμα των αργιλικών ορυκτών. Αντίθετα, ο Hg παρουσιάζει υψηλά ποσοστά DTMP. Επειδή, όμως, τα σουλφίδια του υδράργυρου δεν ανακτώνται πλήρως στο ευκίνητο κλάσμα, τα υψηλά ποσοστά δεν υποδηλώνουν απαραίτητα την ενσωμάτωσή του στο σιδηροπυρίτη, αλλά μια τάση σχηματισμού θειούχων ορυκτών του μετάλλου. Τέλος, η διαδικασία διαδοχικών εκχυλίσεων BCR εφαρμόστηκε σε πυρήνα σε κοντινή απόσταση από βιομηχανία χάλυβα, με σκοπό τη διερεύνηση των μορφών των μετάλλων στα ιζήματα. Τα αποτελέσματα σχολιάστηκαν με βάση την παραγωγική δραστηριότητα της βιομηχανίας και την υιοθέτηση της βέλτιστης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κόλπος της Ελευσίνας

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: βαρέα μέταλλα, ιζήματα, θαλάσσια ρύπανση, διαδοχικές εκχυλίσσεις, σιδηροπυρίτης

ABSTRACT

Marine sediments are considered as “traps” for major elements and trace metals and at the same time may act as a secondary source of diffuse pollution. The aim of this work is to assess the levels and distribution of metals in surface and short cored sediments of the Elefsis Gulf, which has been characterised as one of the most heavily industrialized areas in Greece. With this aim, the concentrations of Al, Fe, Mn, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, organic and inorganic carbon contents, as well as magnetic parameters, were determined in surface and cored sediments. The highest concentrations of ferrimagnetic minerals were determined at the stations, situated near the steelworks. The concentrations of metals in surface sediments were compared with ecotoxicological ERL and ERM values. The results showed that the metals, which are likely to cause adverse effects on benthic biota, are zinc (Zn) and mercury (Hg). Furthermore, the assessment of potential sediments contamination by anthropogenic activities, was accomplished by the use of enrichment factors (EF). The results showed that in surface sediments, the highest contamination was caused by Pb, Cu, Zn and Hg. Extraction by cold, dilute acid (0,5 M HCl) in the surface sediments showed high concentrations of labile fraction and high extractability of metals Pb, Zn and Cu, implying that these metals are potentially mobile and more bioavailable. A method of sequential extractions was first applied in the sediments of Elefsis Gulf, in order to establish the degree of pyritization (%DOP) and the degree of trace metal pyritization (%DTMP). Pyrite is, thermodynamically, the most stable form of sulfides, thus, the association of Fe and trace metals with this phase, could greatly reduce their mobility. In the surface sediments, the highest DOP values were determined in the western part of the gulf, where seasonal anoxia of bottom water is encountered. The incorporation of trace metals into pyrite (%DTMP) is low (with the exception of Hg). In cored sediments, Mn, Cu, Pb and Zn prevail in the «reactive», labile fraction (low DTMP values). Iron and Ni prevail in the fraction of clay minerals. On the other hand, Hg shows high 'preference' to the fraction of pyrite (high DTMP values). However, this may indicate a more general degree of mercury sulphide mineral associations and not incorporation of mercury into pyrite, since Hg sulphides are not completely extracted by the “reactive” fraction. Finally, the process of sequential extractions BCR was applied in cored sediments collected from the close vicinity of steelworks, in order to investigate the forms of metals in the sediments. The results were commented according to the plant production activity and the adoption of best available techniques.

SUBJECT AREA: Elefsis Gulf

KEYWORDS: trace metals, sediments, marine pollution, sequential extractions, pyrite

Η δουλειά αυτή είναι αφιερωμένη στους γονείς και τον αδερφό μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	21
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	22
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	24
2.1. Θαλάσσια ιζήματα	24
2.2. Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα	26
2.2.1. Εισαγωγή	26
2.2.2. Πηγές μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον	27
2.2.3. Μεταφορά των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα	28
2.2.4. Σωματιδιακές φάσεις των μετάλλων στο ίζημα	29
2.3. Πρώιμη διαγένεση	30
2.3.1. Θερμοδυναμική διαγενετική ακολουθία	30
2.3.2. Κινητικότητα κι ανακατανομή των μετάλλων κατά την πρώιμη διαγένεση	34
2.4. Περιβαλλοντικός Μαγνητισμός	37
2.4.1 Μαγνητικές παράμετροι	37
2.4.1.1. Μαγνητική επιδεκτικότητα (χ).....	37
2.4.1.2. Εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi_{fd\%}$).....	37
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	39
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του κόλπου της Ελευσίνας	39
3.2 Γεωγραφία	39
3.3 Υδρολογία	40
3.4 Κυκλοφορία	41
3.5 Γεωλογία	43
3.6 Ιστορική επισκόπηση της ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας	46

3.6.1	Πηγές ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής	46
3.6.2	Εξέλιξη της ρύπανσης από βιομηχανικά απόβλητα	47
3.6.3	Εξέλιξη της ρύπανσης από αστικά λύματα	48
3.6.4	Εξέλιξη των βιομηχανιών στον κόλπο της Ελευσίνας από το 1875 έως σήμερα	48
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	51
4.1	Εισαγωγή	51
4.2	Δειγματοληψία Υπαίθρου-Εργασίες Πεδίου	52
4.3	Προκατεργασία των δειγμάτων-Κοκκομετρικός διαχωρισμός.....	55
4.3.1	Πυρήνας Χ2-2	56
4.3.2	Πυρήνες Χ3,Χ4	57
4.4	Εργαστηριακές αναλύσεις	57
4.4.1	Μαγνητικές μετρήσεις	57
4.4.2	Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα σε θαλάσσια ιζήματα.....	58
4.4.3	Προσδιορισμός ανόργανου άνθρακα	58
4.4.4	Προσδιορισμός ολικού περιεχόμενου μετάλλων	58
4.4.5	Υπολογισμός της συγκέντρωσης του υδράργυρου (Hg)	59
4.4.6	Εκχυλιζόμενο με 0,5 N HCl περιεχόμενο μετάλλων- Εκχύλιση ενός σταδίου	59
4.4.7	Εκλεκτικές ή Διαδοχικές εκχυλίσσεις	59
4.4.7.1	Γενικά	59
4.4.7.2	Διαδοχικές εκχυλίσσεις σύμφωνα με το πρωτόκολλο BCR.....	60
4.4.8	Διαδοχικές εκχυλίσσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων DOP και DTMP	62

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	67
5.1 Βασικές γεωχημικές παράμετροι στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα	67
5.2 Ολικό περιεχόμενο μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα	70
5.3 Πυρήνας X2-2	81
5.3.1 Βασικές γεωχημικές παράμετροι	81
5.3.2 Ολικό περιεχόμενο μετάλλων	85
5.4 Συντελεστές εμπλουτισμού	95
5.4.1 Διερεύνηση των επιπέδων υποβάθρου	95
5.4.2 Εκτίμηση της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα	97
5.4.3 Εκτίμηση της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στα ιζήματα του πυρήνα X2-2	100
5.5 Αξιολόγηση περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων	101
5.5.1 Κριτήρια ποιότητας ιζήματος ERL/ERM	101
5.5.2 Κριτήρια USEPA για την κατάσταση ρύπανσης των ιζημάτων.....	104
5.6 Εκχυλιζόμενο με αραιό HCl περιεχόμενο των μετάλλων.....	107
5.6.1. Επιφανειακά-Υπο-επιφανειακά ιζήματα	108
5.6.2. Πυρήνες X3,X4	114
α) Πυρήνας X3	114
β) Πυρήνας X4	121
5.7. Διαδοχικές εκχυλίσσεις	128
5.7.1 Διαδοχικές εκχυλίσσεις σύμφωνα με το πρωτόκολλο BCR στον πυρήνα X3	128
5.7.2 Προσδιορισμός DOP και DTMP	144
5.7.2.1 Επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα	145
5.7.2.2 Πυρήνας X2-2	147

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	163
7. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	169
8. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	170
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	171
10. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	175

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.3.2.1: Συνοπτική περιγραφή της διαγενετικής συμπεριφοράς του Mn στα ιζήματα: (Α) Εσωτερικός κύκλος: Το παραγόμενο κατά την αναγωγή των οξειδίων του Mn διαλυτό Mn^{2+} επαναοξειδώνεται κοντά στη διεπιφάνεια νερού – ιζήματος. (Β) Εξωτερικός κύκλος: Η οξείδωση του Mn^{2+} λαμβάνει χώρα έξω από την ιζηματολογική ενότητα, ενώ η αναγωγή των οξειδίων του Mn εξαρτάται από τις εισροές των οξειδίων από την υπερκείμενη στήλη. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να λάβει χώρα καταβύθιση του Mn^{2+} ως ανηγμένα αυθιγενή ορυκτά ($MnCO_3$).....36

Σχήμα 5.1.1: Χωρική διακύμανση i) του pH, ii) της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), iii) της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi_{fd\%}$), iv) του οργανικού άνθρακα (OC) και v) των ανθρακικών αλάτων (IC) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.....68

Σχήμα 5.2.1: Χωρική διακύμανση των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας73

Σχήμα 5.2.2: Χωρική διακύμανση των κανονικοποιημένων προς αργίλιο συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.....75

Σχήμα 5.2.3. Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του χαλκού (Cu) α) στα ιζήματα του σταθμού S1 και β) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του ίδιου σταθμού.....79

Σχήμα 5.2.4 Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) α) στα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 για τα έτη 1977, 2004 και 2015 και β) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού S2.....80

Σχήμα 5.2.5 Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου (Zn) α) στα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 για τα έτη 1977, 2004 και 2015, β) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 και γ) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού S1.....80

Σχήμα 5.3.1.1: Κάθετες κατανομές των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα ιζήματα του πυρήνα X2-2.....83

Σχήμα 5.3.2.1 Κάθετες κατανομές ολικών μετάλλων (οι συγκεντρώσεις σε % για Al και Fe, σε mg/kg για Mn, Cu, Ni, Pb και Zn, ενώ για τον Hg σε $\mu\text{g/kg}$) και των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων προς το Al στον πυρήνα X2-2.....90

Σχήμα 5.4.2.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (EF) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (βάθους 10 cm) του κόλπου της Ελευσίνας.....	99
Σχήμα 5.6.1.1: Χωρική διακύμανση των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας	111
Σχήμα 5.6.2.1: Χωρικές κατανομές των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στον πυρήνα X3	116
Σχήμα 5.6.2.2: Χωρικές κατανομές των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στον πυρήνα X4	123
Σχήμα 5.7.1.1: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Fe σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	132
Σχήμα 5.7.1.2: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Mn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	134
Σχήμα 5.7.1.3: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Cu σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	136
Σχήμα 5.7.1.4: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Ni σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	138
Σχήμα 5.7.1.5: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Pb σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	140
Σχήμα 5.7.1.6: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Zn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).....	142
Σχήμα 5.7.2.2.1: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Fe σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....	149

Σχήμα 5.7.2.2.2: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Mn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....151

Σχήμα 5.7.2.2.3: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Cu σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....153

Σχήμα 5.7.2.2.4: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Hg σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....155

Σχήμα 5.7.2.2.5: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Ni σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....157

Σχήμα 5.7.2.2.6: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Pb σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....159

Σχήμα 5.7.2.2.7: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Zn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).....161

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1. Ο Σαρωνικός Κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία.....	40
Εικόνα 4.1.1 Μεθοδολογία εργασιών πεδίου και εργαστηριακών αναλύσεων για τη μελέτη των βιογεωχημικών κύκλων των μετάλλων στον κόλπο της Ελευσίνας.....	51
Εικόνα 4.2.1: Φορητό όργανο για τις insitu μετρήσεις : θερμοκρασίας, pH και αλατότητας (YSI 63).....	52
Εικόνα 4.2.2 a) Δειγματολήπτης τύπου Birge-Eckman για τη συλλογή επιφανειακών ιζημάτων, και b) Δειγματολήπτης τύπου Mackereth για τη συλλογή πυρήνων ιζημάτων.....	53
Εικόνα 4.2.3 Σταθμοί δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων και πυρήνων ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας.....	53
Εικόνα 4.3.1.1: Plexiglass σωλήνας και γαστερόποδο με πυργοειδές σχήμα που παρατηρείται στα ιζήματα του πυρήνα X2-2.....	56
Εικόνα 4.4.8.1: Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογίας.....	66

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.3.1.1: Αντιδράσεις οξείδωσης της οργανικής ύλης των θαλάσσιων ιζημάτων	33
Πίνακας 4.2.1: Σταθμοί Δειγματοληψίας Ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας...54	
Πίνακας 4.4.7.2.1: Ποιοτικός έλεγχος της διαδικασίας BCR, με τη χρήση του πιστοποιημένου ιζήματος αναφοράς BCR 701. Οι τιμές είναι σε mg/kg (ΠΤ: Πιστοποιημένη τιμή, ΜΤ: Μετρηθείσα τιμή).....	62
Πίνακας 5.1.1: Στατιστικές παράμετροι του pH, της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd\%}$), του οργανικού άνθρακα (OC) και των ανθρακικών αλάτων (IC).....	67
Πίνακας 5.2.1: Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα.....	71
Πίνακας 5.2.2: Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα υπο-επιφανειακά ιζήματα.....	72
Πίνακας 5.3.1.1: Στατιστικές παράμετροι του pH, της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd\%}$), του οργανικού άνθρακα (OC) και των ανθρακικών αλάτων (IC) των δειγμάτων του πυρήνα Χ2-2.....	81
Πίνακας 5.3.2.1: Στατιστικές παράμετροι του ολικού περιεχομένου των μετάλλων του πυρήνα Χ2-2 (σε ποσοστά για το Al και Fe, σε mg/kg για τα Mn, Cu, Ni, Pb και Zn και σε μg/kg για τον Hg).....	85
Πίνακας 5.3.2.2: Συσχετίσεις του ολικού περιεχομένου των μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και με τις βασικές γεωχημικές παραμέτρους στον πυρήνα Χ2-2.....	94
Πίνακας 5.4.1.1: Στατιστικά στοιχεία των συγκεντρώσεων των μετάλλων (σε mg/kg για τα μέταλλα Cu, Mn, Ni, Pb και Zn και σε μg/kg για τον Hg) στο υπόβαθρο του πυρήνα Χ3	97
Πίνακας 5.4.2.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (EF) των μελετούμενων μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.....	98
Πίνακας 5.4.3.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (EF) στα ιζήματα του πυρήνα Χ2-2	100
Πίνακας 5.5.1.1: Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL και ERM (σε mg/kg) και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων	102
Πίνακας 5.5.1.2 Εύρος των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.....	102

Πίνακας 5.5.2.1: Τιμές ERM-Q για κάθε μέταλλο στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.....	104
Πίνακας 5.5.2.2: Τιμές mERM-Q και οικοτοξικότητα	105
Πίνακας 5.5.2.3: Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση σε μέταλλα σύμφωνα με την προσέγγιση της USEPA	106
Πίνακας 5.6.1.1: Περιεκτικότητες των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων (βάθους 10 cm) σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl και 1 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης του μετάλλου επί του ολικού περιεχομένου.....	109
Πίνακας 5.6.1.2: Στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 0,5 M HCl επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2).....	110
Πίνακας 5.6.1.3: Στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 1 M HCl επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2)	110
Πίνακας 5.6.2.1: Χρονοσειρά του πυρήνα X3	114
Πίνακας 5.6.2.2: Περιεκτικότητες των ιζημάτων του πυρήνα X3 σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων επί του ολικού περιεχομένου.....	115
Πίνακας 5.6.2.3: Χρονοσειρά του πυρήνα X4	121
Πίνακας 5.6.2.4: Περιεκτικότητες των ιζημάτων του πυρήνα X4 σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων επί του ολικού περιεχομένου	122
Πίνακας 5.7.1.1: Στατιστικές παράμετροι της ποσοστιαίας κατανομής των Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn κατά μήκος του πυρήνα X3 ως προς το ολικό περιεχόμενο και ως προς το σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος (f1: διαλυτό στο οξύ κλάσμα, f2: αναγώγιμο κλάσμα, f3: οξειδώσιμο κλάσμα και f4: υπολειμματικό κλάσμα)	129
Πίνακας 5.7.2.1.1: Ποσοστά DOP και DTMP των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων.....	145
Πίνακας 5.7.2.2.1: Στατιστικές παράμετροι DOP (%)-DTMP(%) για κάθε μέταλλο.....	147
Πίνακας 5.7.2.2.2: Εύρη των ποσοστών DOP και DTMP στα διαστήματα του πυρήνα X2-2.....	147

Πίνακας 5.7.2.2.3: Ποσοστιαίες τιμές (εύρη σε %) των επιμέρους κλασμάτων των μετάλλων στα διαστήματα του πυρήνα X2-2	148
--	-----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία σχεδιάστηκε και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών, στο πλαίσιο της πράξης ΑΡΙΣΤΕΙΑ Ι, 640 «Ολοκληρωμένη Έρευνα της Βιογεωχημικής συμπεριφοράς των Βαρέων Μετάλλων στο Παράκτιο Θαλάσσιο Περιβάλλον», συγχρηματοδοτούμενη από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και εθνικούς πόρους (Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας), και εντάσσεται στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση».

Με μεγάλη χαρά εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά και με διάφορους τρόπους στη δημιουργία αυτής της εργασίας.

Έτσι, εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες προς:

Τον κ. Εμμανουήλ Δασενάκη, Καθηγητή Χημείας Περιβάλλοντος και Χημικής Ωκεανογραφίας για την ανάθεση του θέματος.

Τη Φωτεινή Μπότσου, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού στο Εργαστήριο Χημείας, Περιβάλλοντος, για την υποστήριξη, την ουσιαστική βοήθειά της και το συντονισμό, τόσο στις εργαστηριακές αναλύσεις που χρειάστηκαν να γίνουν, όσο και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Τις Β. Παρασκευοπούλου και Ε. Λουροπούλου για τις υποδείξεις και τη βοήθειά τους στα πλαίσια των διεξαγόμενων πειραμάτων στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

Τους φίλους και συμφοιτητές μου για τις συμβουλές, την ψυχική συμπαράσταση κι ενθάρρυνση.

Την οικογένειά μου, που με στηρίζει σε όλες μου τις αποφάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομηχανική ανάπτυξη έδρασε για πολλά χρόνια (και σε πολλές περιπτώσεις συνεχίζει να δρα) ανταγωνιστικά με το περιβάλλον, διαταράσσοντας τις φυσικές και πολιτιστικές ισορροπίες [1]. Η αύξηση της βιομηχανικής δραστηριότητας συνοδεύτηκε από αυξημένη ρύπανση σε όλα τα στοιχεία του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) [2]. Σημαντικές ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων διοχετεύονταν στη θάλασσα απευθείας ή μέσω ποταμών, καθώς αυτή θεωρούταν ανέκαθεν ως ένας κατάλληλος αποδέκτης αποβλήτων, προκαλώντας σημαντικές αλλαγές στα θαλάσσια οικοσυστήματα [3].

Η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα είναι μια βιομηχανία εντάσεως υλικού και ενέργειας. Πάνω από το μισό της μάζας των εισερχόμενων υλικών τροφοδοσίας εξέρχεται υπό τη μορφή απαιριών, στερεών αποβλήτων και παραπροϊόντων [4]. Οι κυριότερες εκπομπές στον αέρα εκλύονται από τις καμινάδες καθώς και τις διάχυτες εκπομπές. Διαφυγές μπορεί επίσης να υπάρξουν από βαλβίδες, αντλίες, καπάκια, φλάντζες, αεραγωγούς και ανοικτά μέρη, πύργους ψύξης, ατυχήματα, κτλ. [4]. Η ρύπανση του νερού μπορεί να προκύψει από απορρίψεις (επεξεργασμένων ή μη) υγρών αποβλήτων της παραγωγικής διαδικασίας στους υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, θάλασσα). Η ρύπανση του εδάφους μπορεί να προκύψει από ουσίες που εισέρχονται στο έδαφος από τη διαχείριση των: εισερχόμενων πρώτων υλών, των διάφορων προσθέτων, των στερεών και υγρών αποβλήτων, των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της παραγωγικής διαδικασίας [5].

Η προσέγγιση εκτίμησης της διαχρονικής θαλάσσιας ρύπανσης που προκαλείται από χαλυβουργίες μπορεί να επιτευχθεί μέσα από τον ποσοτικό προσδιορισμό των ρυπαντικών φορτίων, καθώς και των ρύπων σε θαλάσσια ιζήματα. Οι αποθέσεις στον πυθμένα των θαλασσών προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες για τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στις διάφορες περιοχές καθώς και την ανθρωπογενή επίδραση σ' αυτές τις περιοχές. Κατακόρυφες τομές ιζημάτων (πυρήνες ιζημάτων) διατηρούν την ένταση εισροής ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον και ως εκ τούτου η ανάλυση των ιζημάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδίως όταν η ρύπανση, είτε είναι βραχυπρόθεσμη, είτε έχει συμβεί στο παρελθόν και άρα δεν μπορεί να ανιχνευτεί από την ανάλυση του νερού [4]. Η μελέτη των πυρήνων ιζημάτων γίνεται για δύο λόγους: α) για τη διερεύνηση των διαγενετικών διεργασιών στις οποίες υποβάλλονται τα μέταλλα στη σωματιδιακή ύλη μετά την απόθεσή τους και β) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων υποβάθρου από τα βαθύτερα στρώματα των πυρήνων με σκοπό τη διερεύνηση για ύπαρξη ή όχι ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στα ανώτερα στρώματα [6].

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετηθούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα στον κόλπο της Ελευσίνας, ο οποίος έχει χαρακτηριστεί ως μια από τις πιο έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές στην Ελλάδα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ευρύτερη περιοχή (Σαρωνικός Κόλπος) αποτελεί μια από τις περισσότερο ρυπασμένες περιοχές καθώς γύρω από τις ακτές της έχει

συγκεντρωθεί μεγάλο φορτίο ρύπων [4]. Η επιδείνωση της επικρατούσας επιβαρημένης περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου υποβοηθάται από τη δυσμενή μορφολογία του (αβαθής, ημίκλειστος κόλπος, με ασθενή επίδραση από τα νερά του υπόλοιπου Σαρωνικού), ευνοώντας την αθροιστική συγκέντρωση των ρύπων [7].

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων των επιφανειακών ιζημάτων συγκρίθηκαν με τα Πρότυπα Ποιότητας των Ιζημάτων SQG's (Sediment Quality Guidelines) και τους οικοτοξικολογικούς δείκτες ERL (Effects Range Low) και ERM (Effects Range Medium), ώστε να αξιολογηθεί η οικοτοξικότητα των ιζημάτων. Επίσης, εκτιμήθηκε η διαχρονική εξέλιξη της ρύπανσης, μελετώντας πυρήνες ιζημάτων, αλλά και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μας με παλαιότερα δεδομένα από τους ίδιους ακριβώς σταθμούς.

Εκχυλίσεις ενός σταδίου πραγματοποιήθηκαν στα επιφανειακά/υπο-επιφανειακά ιζήματα για την παραλαβή των πιο ευκίνητων μορφών των μετάλλων και την εκτίμηση της δυνητικής κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Διαδοχικές εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιφανειακά ιζήματα και σε πυρήνα στα βορειοανατολικά του κόλπου, με στόχο τη διερεύνηση των μορφών των μετάλλων που απαντώνται στα ιζήματα του κόλπου, δηλαδή αν απαντώνται σε ευκίνητες μορφές ή αν έχουν ενσωματωθεί στο σιδηροπυρίτη (FeS_2). Ο σιδηροπυρίτης είναι το πλέον σταθερό θειούχο ορυκτό που σχηματίζεται σε υποξικά ή ανοξικά περιβάλλοντα κι έτσι η σύνδεση του Fe και των μετάλλων σ' αυτόν θα μπορούσε να μειώσει την κινητικότητά τους.

Τέλος, αξιολογήθηκε η επίδραση της Χαλυβουργικής στις συγκεντρώσεις των μετάλλων του κόλπου. Συγκεκριμένα, εκχυλίσεις ενός σταδίου και διαδοχικές εκχυλίσσεις (πρωτόκολλο BCR) εφαρμόστηκαν σε πυρήνες που λήφθηκαν σε κοντινή απόσταση από τη βιομηχανία, με σκοπό τη διερεύνηση των μορφών των μετάλλων στα ιζήματα αυτών. Η Χαλυβουργική από την έναρξη της λειτουργίας της μέχρι και σήμερα έχει αλλάξει τη μέθοδο παραγωγής και έχει εκσυγχρονίσει όλες τις τεχνολογικές της εγκαταστάσεις. Επιπλέον, από το 2003 έχει υιοθετήσει τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνολογίες αντιρρύπανσης (Best Available Techniques-BATs) σε όλες τις λειτουργίες της. Τέλος, η βιομηχανία διαχειρίζεται το σύνολο των παραπροϊόντων και στερεών αποβλήτων της, εσωτερικά ή εξωτερικά, και είναι υποχρεωμένη να τηρεί πολλές και αυστηρές νομοθετικές απαιτήσεις καθώς και εθελοντικές δεσμεύσεις [8].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Θαλάσσια ιζήματα

Με τον όρο ιζήματα (sediment, από το λατινικό sedimentum που σημαίνει καθίζηση) περιγράφονται μίγματα κόκκων διαφορετικής προέλευσης, χημικής σύστασης ή μεγέθους, τα οποία καλύπτουν το σκληρό υπόστρωμα του υποθαλάσσιου πυθμένα και σχηματίζονται κατά την καθίζηση των κόκκων διαμέσου της υδάτινης στήλης και την απόθεσή τους στον πυθμένα. Ο όρος περιλαμβάνει τόσο τον ένα και μοναδικό κόκκο που βρίσκεται σε μεταφορά και καθίζηση στην υδάτινη στήλη, όσο και την απόθεση που σχηματίζεται από τη συσσώρευση πολλών κόκκων και η οποία συμπεριφέρεται τελικά ως ενιαία μάζα [11]. Η μελέτη των ιζημάτων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις βιογεωχημικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην περιοχή απόθεσης και τις ανθρωπογενείς επιδράσεις τις οποίες δέχεται το υπό μελέτη σύστημα [12].

Σημαντικά χαρακτηριστικά των θαλάσσιων ιζημάτων είναι το πάχος, το χρώμα και το ευρύ φάσμα μεγεθών κόκκων. Το πάχος ποικίλλει από μερικά cm ή mm έως 15-20 km και εξαρτάται από το ρυθμό ιζηματογένεσης, το βαθμό διατήρησης της σωματιδιακής ύλης μετά την απόθεσή της στον πυθμένα και την ηλικία του υποκείμενου φλοιού. Το χρώμα ποικίλλει ανάλογα με το περιβάλλον ιζηματογένεσης και είναι ενδεικτικό της σύστασης του ιζήματος, έτσι ώστε ανοικτόχρωμα ιζήματα αντιστοιχούν σε χαλαζιακές άμμους και βιογενείς ιλύες, σκουρόχρωμα ιζήματα σε ιλύες πλούσιες σε οργανικό υλικό και σουλφίδια και καστανέρυθρα ιζήματα σε ιλύες πλούσιες σε οξείδια σιδήρου [11,13].

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων είναι συνήθως ετερογενής και διαμορφώνεται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μιας ποικιλίας φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων [13,14]. Κατακόρυφες διακυμάνσεις της σύστασης των ιζημάτων αντανακλούν αλλαγές στη ροή της σωματιδιακής ύλης σε σχέση με το χρόνο, την επίδραση της διαγένεσης και διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ιζηματογένεση, ενώ οριζόντιες διακυμάνσεις αντανακλούν τη συνδυασμένη επίδραση φαινομένων που καθορίζουν την παραγωγή σωματιδίων, τη μεταφορά τους στον πυθμένα και τη διατήρησή τους στο ίζημα [13]. Η αφθονία των χημικών στοιχείων στα ιζήματα εξαρτάται από τη συμμετοχή των σωματιδιακών φάσεων με τις οποίες αυτά συσχετίζονται κι από τις οποίες τα ιζήματα συντίθενται [14]. Η μελέτη της σύστασης του ιζήματος παρέχει πληροφορίες για την παρούσα κατάσταση ποιότητας του ιζήματος και την ιστορική εξέλιξη των υδρολογικών και χημικών του παραμέτρων [15].

Με βάση την κοκκομετρική τους σύσταση, τα ιζήματα μπορούν να ταξινομηθούν σε επτά επιμέρους κοκκομετρικές τάξεις, οι οποίες σύμφωνα με τον Folk περιλαμβάνουν τους ογκόλιθους (256-1024 mm), τις κροκάλες (64-256mm), τα βότσαλα (4-64mm), τους χάλικες (2-4mm), την άμμο (62,5-2000μm), τις ιλύες (4-62,5μm) και τις αργίλους (<4μm). Οι πέντε πρώτες κοκκομετρικές τάξεις

συνιστούν το χονδρόκοκκο κλάσμα του ιζήματος, ενώ οι δύο τελευταίες το λεπτόκοκκο, γεγονός που καθιστά το μέγεθος των 62,5μm όριο διαχωρισμού μεταξύ των δύο κλασμάτων [16]. Συνήθως τα ιζήματα συντίθενται από ένα ευρύ φάσμα μεγεθών κόκκων, με το ποσοστό του χονδρόκοκκου κλάσματος να αυξάνει αυξανόμενου του βάθους της στήλης ιζήματος [17]. Η κοκκομετρική σύσταση επηρεάζει την περιεκτικότητα του ιζήματος σε μέταλλα, η οποία συνήθως αυξάνει από τα χονδρόκοκκα προς τα λεπτόκοκκα ιζήματα [18].

Με βάση το κυρίαρχο υλικό της σύστασής τους ή την κύρια πηγή προέλευσής τους, τα θαλάσσια ιζήματα μπορούν να ταξινομηθούν σε λιθογενή (ή χερσογενή), βιογενή, υδρογενή (ή αυθιγενή) και κοσμογενή [17,19]. Λιθογενή ονομάζονται τα ιζήματα στα οποία τα κυρίαρχα συστατικά προέρχονται από την αποσάθρωση χερσαίων και υποθαλάσσιων πετρωμάτων και τη δραστηριότητα σε χερσαία και υποθαλάσσια ηφαιστειακά κέντρα [20]. Τα σημαντικότερα λιθογενή συστατικά των ιζημάτων περιλαμβάνουν το χαλαζία (SiO_2), τα αργιλοπυριτικά ορυκτά (κυρίως ιλλίτη, καολινίτη, χλωρίτη και μοντμοριλλονίτη), τους άστριους και διάφορα σωματίδια ηφαιστειακής προέλευσης [13]. Βιογενή ονομάζονται τα ιζήματα στα οποία τα κυρίαρχα συστατικά προέρχονται από τη θαλάσσια βιόσφαιρα [20]. Ο όρος περιγράφει τόσο το οργανικό σωματιδιακό υλικό που παράγεται κατά τη μεταβολική δράση και το θάνατο των θαλάσσιων οργανισμών (ιστοί, εκκρίσεις, περιττώματα), όσο και το ανόργανο σωματιδιακό υλικό αποτελούμενο από σκελετικά τμήματα (κελύφη, όστρακα, ενδοσκελετοί, εξωσκελετοί) πελαγικών και βενθικών οργανισμών [13]. Οι σημαντικότεροι τύποι βιογενών ιζημάτων περιλαμβάνουν τα ασβεστολιθικά και τα πυριτικά ιζήματα [14,19]. Υδρογενή ονομάζονται τα ιζήματα στα οποία κυρίαρχα συστατικά είναι προϊόντα χημικών αντιδράσεων [19] μεταξύ διαλυτών συστατικών του θαλάσσιου διαλύματος (πρωτογενή) ή μεταξύ διαλυτών συστατικών και ορυκτών ή σωματιδίων του θαλάσσιου περιβάλλοντος (δευτερογενή). Τα πρωτογενή συστατικά ή κατακρημνίσματα περιλαμβάνουν οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, σιδηρομαγνησιούχους κονδύλους και φλοιούς, αργιλοπυριτικά ορυκτά, ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, φωσφορίτες και εβαπορίτες, ενώ τα δευτερογενή συστατικά ή κατακρημνίσματα περιλαμβάνουν ζεόλιθους και αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο γλαυκονίτης και ο σμεκτίτης [11,13,14]. Κοσμογενή ονομάζονται τα ιζήματα στα οποία κυρίαρχα συστατικά είναι εξωγενή σωματίδια τα οποία σχηματίζονται κατά την είσοδο μετεωριτών στη γήινη ατμόσφαιρα και την επακόλουθη ανάφλεξή τους εξαιτίας της αναπτυσσόμενης τριβής με την ατμόσφαιρα [11].

2.2 Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα

2.2.1 Εισαγωγή

Ο όρος “βαρέα μέταλλα” είναι γενικός και χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας ομάδας μετάλλων και μεταλλοειδών στοιχείων με πυκνότητα 6 g/cm^3 , τα οποία σχετίζονται με προβλήματα ρύπανσης και τοξικότητας (π.χ. Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb). Εξαιτίας των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων (της τάξης των ppm) με τις οποίες απαντώνται υπό φυσιολογικές συνθήκες στα θαλάσσια ιζήματα, τα βαρέα μέταλλα αναφέρονται συχνά και ως ιχνημέταλλα [21].

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα εξαρτάται από την εγγύτητα των περιοχών απόθεσης με φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές [18], τις γεωχημικές ιδιότητες των μετάλλων και κατ' επέκταση τον τρόπο με τον οποίο αυτά συνδέονται στα συστατικά του ιζήματος [12], τις βιοχημικές ιδιότητες των μετάλλων και τη συμμετοχή τους στους θαλάσσιους βιογεωχημικούς κύκλους [15] και τα ορυκτολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ιζήματος (π.χ. μέγεθος κόκκων [12], οργανικό φορτίο [22], οξειδοαναγωγικό δυναμικό [23,24]. Υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων παρατηρούνται συνήθως λίγα cm κάτω από τη διεπιφάνεια νερού ιζήματος, εξαιτίας της καταβύθισης και της προσρόφησης των διαγενετικής προέλευσης μετάλλων τα οποία διαχέονται από βαθύτερα στρώματα της στήλης ιζήματος [25]. Κοντά στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος, υψηλές είναι επίσης οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο νερό των πόρων [26-29].

Τα βαρέα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ομαλή και υγιή ανάπτυξη των περισσότερων βιολογικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων και των θαλάσσιων οργανισμών. Η σημασία τους έγκειται στο γεγονός ότι περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις σε εξειδικευμένα ένζυμα και άλλες μεταλλοπρωτεΐνες, μέσω των οποίων συμμετέχουν σε σημαντικές μεταβολικές λειτουργίες και καταλύουν σημαντικές βιολογικές αντιδράσεις. Βαρέα μέταλλα με τις παραπάνω ιδιότητες, η έλλειψη των οποίων μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολικές δυσλειτουργίες και να προκαλέσει ασθένειες στους οργανισμούς ονομάζονται μικροθρεπτικά ή απαραίτητα στοιχεία και σε αυτά περιλαμβάνονται ο Cu, το Mn, ο Fe, ο Zn, το Co και το Mo. Εντούτοις, υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις απαραίτητων ιχνημετάλλων μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς. Στοιχεία χωρίς καμιά γνωστή βιογεωχημική λειτουργία χαρακτηρίζονται ως μη απαραίτητα και σ' αυτά περιλαμβάνονται το As, το Cd, ο Hg, ο Pb, το Pu, το Sb, το Tl και το U [30].

2.2.2 . Πηγές μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορούν να προέλθουν τόσο από φυσικές όσο κι από ανθρωπογενείς πηγές [19,31,32].

Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν πρωτίστως τη γεωλογική αποσάθρωση [31,32], ενώ μικρότερη σημασία έχουν η ηφαιστειακή δραστηριότητα και οι δασικές πυρκαγιές [12]. Η γεωλογική αποσάθρωση ορίζεται ως το σύνολο των φυσικών και χημικών διεργασιών τροποποίησης των πετρωμάτων της χέρσου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη φθορά και την αποικοδόμησή τους [32]. Η περιεκτικότητα του ιζήματος σε βαρέα μέταλλα εξαιτίας της γεωλογικής αποσάθρωσης και απουσία ανθρωπογενών επιδράσεων εμφανίζει μια ομοιόμορφη κατανομή στη στήλη του ιζήματος [18].

Οι ανθρωπογενείς πηγές εμφανίζουν μεγαλύτερη ποικιλοότητα σε σχέση με τις φυσικές και σε αυτές περιλαμβάνονται:

- Η εξόρυξη και η κατεργασία των ορυκτών προς παραλαβή των περιεχόμενων μετάλλων. Τόσο η απόθεση των αποβλήτων που σχηματίζονται κατά τη λειτουργία των ορυχείων όσο και η συνεχιζόμενη αποσάθρωση ορυκτών σε εγκαταλελειμμένα ορυχεία αποτελούν σημαντικές πηγές μετάλλων στο περιβάλλον, οι οποίες ξεπερνούν σε ορισμένες περιπτώσεις τις γεωλογικές προσθήκες μέσω των ποταμών [21,30,33].
- Η βιομηχανική επεξεργασία και μορφοποίηση των μετάλλων. Μεγάλος αριθμός μετάλλων χρησιμοποιείται στις μεταλλουργικές βιομηχανίες για την κατασκευή κραμάτων και χαλύβων. Η βιομηχανική παραγωγή, η απόρριψη και η ανακύκλωση των υλικών αυτών οδηγεί στην απελευθέρωση μετάλλων στο περιβάλλον [18,21,30].
- Η καύση ορυκτών καυσίμων, κατά την οποία βαρέα μέταλλα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα υπό σωματιδιακή μορφή ή συσσωρεύονται στην παραγόμενη τέφρα, απ' όπου μπορούν στη συνέχεια να εκπλυθούν ή να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα [21,30].
- Οι γεωργοκτηνοτροφικές δραστηριότητες και η εφαρμογή αγροχημικών προϊόντων. Βαρέα μέταλλα περιέχονται ως προσμίξεις στα λιπάσματα (π.χ. Cd στα φωσφορικά λιπάσματα), ως βασικά συστατικά φυτοφαρμάκων (π.χ. Cu, Zn, Mn σε μυκητοκτόνα), σε αποξηραντικές ουσίες (π.χ. As για το βαμβάκι), σε συντηρητικά ξύλου (As, Cu, Cr), σε απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn), σε κομποστοποιημένα υλικά και κοπριάς (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As) και σε ιλύες καθαρισμού λυμάτων (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn) [21,30].
- Οι διεργασίες άντλησης και επεξεργασίας πετρελαίου, αλλά και ατυχήματα που σχετίζονται με πετρελαιοειδή. Διάφορα μέταλλα (π.χ. V, Mn, Co, Ni, Cd) περιέχονται στο αργό πετρέλαιο υπό μορφή μη πτητικών συμπλόκων κυρίως με πορφυρίνες [33].

- Η κατασκευή ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών εξαρτημάτων, όπως ημιαγωγών [21,30].
- Η παραγωγή διαφόρων υλικών όπως μπαταριών, χρωστικών ουσιών και βαφών, καταλυτών, σταθεροποιητικών πολυμερών, οδοντιατρικών κραμάτων, φαρμάκων και φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, καυσίμων και λιπαντικών ουσιών και υφαλοχρωμάτων [21,30].
- Η έκπλυση χώρων υγειονομικής ταφής [18] και η διαδικασία αποτέφρωσης βιομηχανικών αποβλήτων [30].

Για να αποδοθεί ο εμπλουτισμός των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα σε ανθρωπογενείς πηγές είναι απαραίτητο να εξεταστεί ένα σύνολο γεωλογικών, ορυκτολογικών, υδρολογικών και βιολογικών παραμέτρων σχετικών με το ευρύτερο περιβάλλον της περιοχής απόθεσης [18] και να διερευνηθεί η σχέση των μετρούμενων συγκεντρώσεων με τις συγκεντρώσεις υποβάθρου [30].

2.2.3 Μεταφορά των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα

Η είσοδος των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διάφορων διεργασιών, όπως η ατμοσφαιρική απόθεση ευδιάλυτων ή δυσδιάλυτων σωματιδίων, η διάβρωση της Γης και ιδιαίτερα της ακτής με τη μηχανική και φυσικοχημική δράση των κυμάτων, παλιρροιών και ρευμάτων, η ποτάμια μεταφορά και γενικότερα οι επιφανειακές απορροές και η βιολογική δραστηριότητα των θαλάσσιων οργανισμών [31]. Μετά την είσοδό τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να αντιδράσουν με τα συστατικά του θαλάσσιου διαλύματος προς σχηματισμό ευδιάλυτων συμπλόκων ή δυσδιάλυτων ενώσεων, να καταβυθιστούν ή να παραμείνουν αμετάβλητα [30].

Ιδιαίτερα σημαντική ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την υδάτινη στήλη, τη μεταφορά τους στον υποθαλάσσιο πυθμένα και την ενσωμάτωσή τους στα θαλάσσια ιζήματα είναι η διαδικασία της προσρόφησης [20, 34, 35], κατά την οποία στοιχεία ή συστατικά του θαλάσσιου διαλύματος δεσμεύονται σε ηλεκτρικά φορτισμένες επιφάνειες αιωρούμενων σωματιδίων [36]. Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να διεξαχθεί μέσω φυσικών διεργασιών, οι οποίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία ασθενών μη εκλεκτικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της διαλυτής και της σωματιδιακής φάσης, μέσω της χημιορρόφησης κατά την οποία αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί (π.χ. δεσμοί υδρογόνου ή δυνάμεις Van Der Waals) μεταξύ των αντιδρώντων φάσεων και μέσω του μηχανισμού της ιονανταλλαγής, κατά τον οποίο η επιφανειακή προσρόφηση διαλυτών ιόντων εξισορροπείται από την ισοδύναμη ταυτόχρονη απελευθέρωση ιόντων δεσμευμένων στην επιφάνεια των σωματιδίων [15,18]. Εάν τα επιφανειακά προσροφημένα ιόντα ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα των σωματιδιακών ενώσεων, τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συγκαταβύθισης [37,38].

Τα βαρέα μέταλλα προσροφούνται κυρίως σε βιογενείς και υδρογενείς σωματιδιακές φάσεις του θαλάσσιου περιβάλλοντος και σε μικρότερο βαθμό σε

κλαστικά σωματίδια χερσογενούς προέλευσης. Η καταβύθιση των βιογενών σωματιδίων οργανικής ή ανόργανης φύσης αποτελεί ένα σημαντικό μηχανισμό μεταφοράς διαλυτών ιχνοστοιχείων στην περιοχή της βαθιάς θάλασσας και των ιζημάτων. Η ικανότητα των σωματιδίων του θαλάσσιου περιβάλλοντος να προσροφούν βαρέα μέταλλα αυξάνει γενικά σύμφωνα με τη σειρά: αργιλοπηριτικά ορυκτά, ένυδρα οξείδια σιδήρου, οργανική ύλη (κυρίως χουμικά συστατικά), οξείδια μαγγανίου [18, 21].

Φυσικοχημικοί παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν την προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων στην επιφάνεια σωματιδίων είναι το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) και η ιονική ισχύς του θαλάσσιου ύδατος, το σθένος, η ακτίνα, ο βαθμός ενυδάτωσης και η συγκέντρωση των προσροφούμενων μετάλλων, η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων ή μορίων και διαλυτών υποκαταστατών οι οποίοι συμπλέκουν ισχυρά τα μέταλλα [30]. Η προσρόφηση ενισχύεται αυξανόμενου του σθένους και μειωμένης της ακτίνας των προσροφούμενων μεταλλικών κατιόντων [21], ενώ εξασθενεί μειωμένων των τιμών pH και Eh, αυξανόμενης της ιονικής ισχύος και της συγκέντρωσης του προσροφούμενου μετάλλου στη διαλυτή φάση και παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ή μορίων και υποκαταστατών που συμπλέκουν τα μέταλλα [21, 39]. Μείωση της τιμής του pH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων τα οποία ανταγωνίζονται ισχυρά τα μεταλλικά κατιόντα για τις θέσεις προσρόφησης και ιονανταλλαγής, προκαλώντας την εκρόφηση και την απελευθέρωση των τελευταίων στην υδατινή φάση [39, 40].

2.2.4 Σωματιδιακές φάσεις των μετάλλων στο ίζημα

Τα μέταλλα στα σωματίδια και τα ιζήματα, που αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των σωματιδίων, βρίσκονται δεσμευμένα με τις εξής φάσεις ή γεωχημικά υποστρώματα:

- Προσροφημένα στις επιφάνειες των σωματιδίων (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 2.2.3).
- Ενωμένα με ανθρακικά. Τα κύρια ανθρακικά άλατα είναι ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης και ο δολομίτης. Στην περίπτωση που το θαλάσσιο διάλυμα γίνεται υπέρκορο ως προς τα ενυδατωμένα ιόντα, τα οποία σχηματίζουν σύμπλοκα στην επιφάνεια των ανθρακικών ορυκτών, τα προσροφημένα μεταλλικά κατιόντα συγκαταβυθίζονται με τα ανθρακικά ορυκτά [41]. Σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις δεν είναι αρκετά υψηλές, ώστε να ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας των ανθρακικών αλάτων, μέταλλα, όπως τα Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} [41] υποκαθιστούν το ασβέστιο ή το μαγνήσιο στο κρυσταλλικό πλέγμα των ανθρακικών ορυκτών [41,42].
- Ενωμένα με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Τα οξείδια του Fe και Mn βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στη φύση σε άμορφες ή κρυσταλλικές μορφές και σε λεπτές επιστρώσεις (coatings) πάνω σε αργίλους ή άλλα μεγαλύτερα ορυκτά, π.χ. ανθρακικά, άστριοι [43,44], σε πλαγκτονικά κύτταρα ή βακτήρια [39], ενώ τα ίδια τα οξυ-υδροξείδια μπορούν να καταβυθίζονται πάνω σε

επιφάνειες άλλων οξειδίων (π.χ. οξείδια του Mn καταβυθίζονται πάνω σε οξείδια του Fe) ή να επικαλύπτονται από οργανική ύλη [39]. Η σύνδεση των μετάλλων γίνεται με προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων στις υδροξυλομάδες ή την συγκαταβύθισή τους με τα οξείδια Fe/Mn και εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας και το βαθμό γήρανσης, την παρουσία άλλων στοιχείων, την επικάλυψη των επιφανειών τους από οργανική ύλη και το μέγεθός τους [44]. Τα οξείδια του Mn έχουν μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης σε σχέση με εκείνα του Fe, ενώ αμφότερα έχουν μεγαλύτερη ικανότητα ρόφησης σε σχέση με τα αργιλοπυριτικά ορυκτά [39,44].

- Ενωμένα με οργανική ύλη. Η οργανική ύλη αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα ενώσεων, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, με κυριότερους εκπροσώπους τα χουμικά και φουλβικά οξέα (Μπότσου Φ., 2007). Η ικανότητά της να προσροφά μέταλλα οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια, στην υψηλή κατιοντοανταλλακτική της ικανότητα (Horowitz, 1991), στο ισχυρά αρνητικό της φορτίο, την ποικιλία των λειτουργικών της ομάδων, όπως καρβοξυλομάδων, οξυγόνου, φαινολικών ομάδων κτλ. [18, 45-47] και τη μεγάλη ενεργότητα σε χαμηλότερο pH σε σχέση με άλλα υποστρώματα [39].
- Σουλφίδια. Βρίσκονται στα ιζήματα ως υπολειμματικά σωματίδια και ως προϊόντα διαγένεσης. Και στις δύο περιπτώσεις, ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) είναι η πιο άφθονη μορφή [42].
- Συνδεδεμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών. Η σύνδεση αυτή συνίσταται στην υποκατάσταση των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών από κάποιο μέταλλο. Η υποκατάσταση καθορίζεται από την ιοντική ακτίνα και το φορτίο των μετάλλων [43]. Τα μέταλλα στη μορφή αυτή είναι τα πλέον σταθερά και τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα στο περιβάλλον [48].

2.3 Πρώιμη διαγένεση

2.3.1 Θερμοδυναμική διαγενετική ακολουθία

Ως διαγενετικές ορίζονται οι διαδικασίες εκείνες που επιφέρουν αλλαγές στη σωματιδιακή ύλη αμέσως μετά την μεταφορά του από τη στήλη του νερού στον πυθμένα [19,49-51 και περιλαμβανόμενες αναφορές] και μπορεί να είναι φυσικές (π.χ. απομάκρυνση του νερού λόγω συμπίεσης των αργιλικών ορυκτών), βιογεωχημικές (π.χ. βακτηριακή αποδόμηση της οργανικής ύλης) ή βιολογικές (π.χ. απορρόφηση σωματιδιακού υλικού από βενθικούς οργανισμούς) [49,51 και περιλαμβανόμενες αναφορές]. Η διαγένεση μεταβάλλει τα κορεσμένα με νερό και πορώδη συσσωματώματα κόκκων σε συμπαγή συσσωματώματα των πιο σταθερών κόκκων, που ενώνονται από νεο-σχηματιζόμενα διαγενετικά ορυκτά. Έτσι, το χαλαρό ίζημα μετατρέπεται σε συνεκτικό πέτρωμα. Οι διαγενετικοί δρόμοι είναι πολλοί κι εξαρτώνται από την αρχική σύσταση του ιζήματος, το μέγεθος των κόκκων, το περιβάλλον απόθεσης, τη θερμοκρασία και την πίεση κατά την προοδευτική κάλυψη και το βάθος βύθισης [50].

Ως πρώιμη ή οργανική διαγένεση ορίζεται το σύνολο των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα ανώτερα στρώματα μερικών εκατοντάδων μέτρων της στήλης ιζήματος κι έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της ποσότητας και της ποιότητας της περιεχόμενης οργανικής ύλης [49,50,52,53]. Η πρώιμη διαγένεση περιλαμβάνει κυρίως την οξειδωση της οργανικής ύλης από διάφορους οξειδωτικούς παράγοντες, η σειρά κατανάλωσης των οποίων συμπίπτει με τη σειρά μειωμένης της απόδοσής τους σε ελεύθερη ενέργεια ανά mol οξειδωσιμου οργανικού άνθρακα [50,54,55]. Όταν η κατανάλωση ενός οξειδωτικού παράγοντα οδηγήσει σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσής του, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες ευνοούν τη δράση του επόμενου αποδοτικότερου οξειδωτικού παράγοντα. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου καταναλωθούν οι διαθέσιμοι οξειδωτικοί παράγοντες ή αποικοδομηθεί πλήρως η διαθέσιμη οργανική ύλη [55]. Με τον τρόπο αυτό διαμορφώνεται μια θερμοδυναμική διαγενετική ακολουθία, η οποία βασίζεται στην οξειδωτική ικανότητα των διαθέσιμων οξειδωτικών μέσων. Οι διαγενετικές αντιδράσεις αποικοδόμησης της οργανικής ύλης δεν είναι απόλυτα διαδοχικές και μπορούν να διεξάγονται ταυτόχρονα στην ίδια περιοχή του ιζήματος [53].

Η αερόβια αποικοδόμηση είναι υπεύθυνη για την αποικοδόμηση του 90% της σωματιδιακής οργανικής ύλης που καθιζάνει στην επιφάνεια του πυθμένα [50,56] και αποτελεί μια σημαντική διαδικασία σε όλα τα θαλάσσια ιζήματα εκτός από την περίπτωση ιζημάτων υποκείμενων ανοξικών υδάτων [52].

Όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειωθεί περίπου στο 5% της συγκέντρωσης των πλήρως οξυγονωμένων υδάτων, η οργανική διαγένεση συνεχίζει μέσω αναερόβιων διαδικασιών [49]. Οι αποικοδομητικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τότε εναλλακτικά ή δευτερογενή οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση της οργανικής ύλης, τα οποία μειωμένης της ελεύθερης ενέργειας της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν, κατατάσσονται ως εξής: οξείδια του μαγγανίου (MnO_2), νιτρικά ιόντα (NO_3^-), οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3 ή $FeOOH$), θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) [55] (Πίνακας 2.3.1.1). Οι αναερόβιες διαδικασίες είναι υπεύθυνες για το 10% της συνολικής αποικοδόμησης της οργανικής ύλης στα παράκτια ιζήματα και στα ιζήματα της βαθιάς θάλασσας [57] και θεωρούνται λιγότερο αποτελεσματικές και περισσότερο ευνοϊκές ως προς τον ενταφιασμό και τη διατήρηση της οργανικής ύλης στο ίζημα σε σχέση με τις αερόβιες [58].

Κατά την αερόβια αποικοδόμηση της οργανικής ύλης, το απελευθερούμενο CO_2 μπορεί να προκαλέσει διάλυση των ανθρακικών [50] και η απελευθερούμενη αμμωνία οξειδώνεται άμεσα σε νιτρικά ιόντα με αποτέλεσμα το νερό των πόρων της οξικής ζώνης να εμπλουτίζεται σε NO_3^- σε σχέση με τα υποκείμενα στρώματα ιζήματος και να διαμορφώνεται μια βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία υποκινεί την καθοδική διάχυση σε ζώνες όπου τα νιτρικά ιόντα ανάγονται στα πλαίσια της αναερόβιας αποικοδόμησης της οργανικής ύλης [55]. Κατά την αναγωγή των νιτρικών ιόντων (απονιτροποίηση) είναι πιθανή η παραγωγή μοριακού αζώτου ως του μοναδικού αζωτούχου προϊόντος ή η ταυτόχρονη παραγωγή μοριακού αζώτου και αμμωνίας [55]. Στην πρώτη περίπτωση, οι ελεύθερες ενέργειες των

αντιδράσεων αναγωγής των MnO_2 και NO_3^- είναι παρόμοιες με πιθανότητα ταυτόχρονης διεξαγωγής τους, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η ελεύθερη ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την αναγωγή του MnO_2 είναι μεγαλύτερη και προηγείται της αναγωγής των νιτρικών ιόντων [55].

Η αναγωγή των θειικών ιόντων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαγένεση της οργανικής ύλης στα ρηχά παράκτια περιβάλλοντα ιζηματογένεσης, εξαιτίας της υψηλότερης συγκέντρωσης των SO_4^{2-} σε σχέση με τα ισχυρότερα δευτερογενή οξειδωτικά μέσα MnO_2 , NO_3^- και Fe_2O_3 ή FeOOH . Στην περίπτωση ιζημάτων που αποτίθενται παρουσία ανοξικών συνθηκών ή ιζημάτων που δέχονται υψηλό οργανικό φορτίο είναι πιθανή η διαδικασία της μεθανογένεσης [55] κατά την οποία ένα μέρος του περιεχόμενου στην αποικοδομήσιμη οργανική ύλη άνθρακα οξειδώνεται σε CO_2 και ένα δεύτερο ισοδύναμο μέρος ανάγεται ταυτόχρονα σε CH_4 [13].

Στα ιζήματα ή στη ζώνη της στήλης ιζήματος όπου το κύριο οξειδωτικό μέσο είναι το οξυγόνο, η οργανική διαγένεση χαρακτηρίζεται ως οξική, όταν η οξειδωτική δράση προέρχεται από τα MnO_2 , NO_3^- , Fe_2O_3 ή FeOOH ως υποξική ή μετα-οξική και όταν προέρχεται από το SO_4^{2-} ή λαμβάνει χώρα η διαδικασία της μεθανογένεσης ως ανοξική [55]. Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο ανοξική διαγένεση για την περιγραφή της προερχόμενης από το σύνολο των δευτερογενών παραγόντων οξειδωτική δράση [59].

Η θερμοδυναμική ακολουθία των αντιδράσεων αποικοδόμησης της οργανικής ύλης οδηγεί στη διαμόρφωση διαγενετικών ζωνών κατά μήκος της στήλης ιζήματος [14,53]. Καθεμιά από τις διαγενετικές ή οξειδοαναγωγικές ζώνες είναι εμπλουτισμένη σε ένα συγκεκριμένο οξειδωτικό παράγοντα ο οποίος καθορίζει την κύρια διαδικασία αποικοδόμησης της οργανικής ύλης [60]. Το πάχος κάθε ζώνης εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα και το ρυθμό κατανάλωσης του εκάστοτε οξειδωτικού παράγοντα και το ρυθμό μεταφοράς της αποικοδομήσιμης οργανικής ύλης κατά μήκος της στήλης ιζήματος [53].

Πίνακας 2.3.1.1: Αντιδράσεις οξειδωσης της οργανικής ύλης των θαλάσσιων ιζημάτων (πηγή: Froelich et al., 1979).

1. Οξειδωτικός παράγοντας: Οξυγόνο (αερόβια αποικοδόμηση) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0_w = -3190 \text{ kJ/mol}$
2. Οξειδωτικός παράγοντας: Οξειδία του μαγγανίου (MnO_2) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236\text{MnO}_2 + 472\text{H}^+ \rightarrow 236\text{Mn}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 8\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0_w = -3090 \text{ kJ/mol (Birnessite), -3050 kJ/mol (Nsutite), -2920 kJ/mol (Pyrolusite)}$
3. Οξειδωτικός παράγοντας: Νιτρικά ιόντα (απονιτροποίηση) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 94,4 \text{ HNO}_3 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 55,2\text{N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0_w = -3030 \text{ kJ/mol}$ $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 84,8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 42,4\text{N}_2 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148,4\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0_w = -2750 \text{ kJ/mol}$
4. Οξειδωτικός παράγοντας: Οξειδία/Υδροξειδία σιδήρου (Fe_2O_3 / FeOOH) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 212 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (ή } 424\text{FeOOH)} + 848\text{H}^+ \rightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530\text{H}_2\text{O (ή } 742 \text{ H}_2\text{O)}$ $\Delta G^0_w = -1410 \text{ kJ/mol (Hematite, Fe}_2\text{O}_3), 1330 \text{ kJ/mol (Limonitic goethite, FeOOH)}$
5. Οξειδωτικός παράγοντας: Θειικά ιόντα (αναγωγή SO_4^{2-}) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 53 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + 53\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106\text{H}_2\text{O}$ $\Delta G^0_w = -380 \text{ kJ/mol}$
6. Παραγωγή CH_4 (μεθανογένεση) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) \rightarrow 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $\Delta G^0_w = -350 \text{ kJ/mol}$ Ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας (ΔG^0_w) κάθε αντίδρασης έγινε θεωρώντας ότι η οργανική ύλη είναι δομικά ισοδύναμη με τη γλυκόζη ως προς τον C, με μια πρωτοταγή αμίνη ως προς το N και με μια φωσφορική γλυκόζη ως προς τον P. Με πολλαπλασιασμό των παραπάνω τιμών επί 17,67, λαμβάνεται η ελεύθερη ενέργεια σε kJ/ μόριο στοιχειομετρικής σύνθεσης Redfield ($(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$).

2.3.2 Κινητικότητα κι ανακατανομή των μετάλλων κατά την πρώιμη διαγένεση

Η οξική, υποοξική και ανοξική διαγένεση της οργανικής ύλης οδηγεί στην απελευθέρωση μετάλλων στο νερό των πόρων, τα οποία αρχικά βρίσκονταν δεσμευμένα στην οργανική ύλη ή/και στα καταναλισκόμενα οξειδωτικά μέσα. Μετά την απελευθέρωσή τους, τα μέταλλα μπορούν να ακολουθήσουν διάφορες πορείες, όπως η ανοδική ή καθοδική διάχυση στη στήλη ιζήματος, η επανακατακρήμνιση μέσω διάφορων μηχανισμών στο βάθος όπου απελευθερώνονται, σε υπερκείμενα ή υποκείμενα στρώματα ιζήματος και η μετακίνηση προς την υπερκείμενη υδάτινη στήλη [14].

Κατά την οξική διαγένεση, τα μέταλλα που απελευθερώνονται προέρχονται αποκλειστικά από την οργανική ύλη και μπορούν είτε να ενσωματωθούν στις σωματιδιακές φάσεις του οξικού στρώματος, είτε να διαχυθούν προς το υπερκείμενο νερό ή προς υποκείμενα στρώματα ιζήματος όπου επανακατακρημνίζονται με διάφορες μορφές [14]. Μέταλλα τα οποία εμφανίζουν υψηλή συγγένεια με την οργανική ύλη, όπως για παράδειγμα ο Cu [61,62], το Ni, το Cd [62,63,65,66] και ο Pb [64] είναι συνήθως εμπλουτισμένα στο νερό των πόρων των επιφανειακών ιζημάτων σε σχέση με το υπερκείμενο θαλάσσιο νερό, γεγονός που οδηγεί στην ανοδική τους διάχυση.

Κατά την υποοξική διαγένεση, τα απελευθερούμενα μέταλλα προέρχονται είτε από την αποικοδομήσιμη οργανική ύλη είτε από τα καταναλισκόμενα οξειδία ή υδροοξειδία Mn και Fe και διαχέονται συνήθως προς την ανώτερη οξική ζώνη, όπου οι συγκεντρώσεις τους στο νερό των πόρων είναι μικρότερες σε σχέση με την υποοξική ζώνη. Στην οξική ζώνη τα μέταλλα οξειδώνονται κυρίως από το οξυγόνο και κατακρημνίζονται υπό μορφή οξειδίων. Εναλλακτικά και όταν η οξική ζώνη διαθέτει μικρό πάχος, τα απελευθερούμενα μέταλλα ρέουν διαμέσου της διεπιφάνειας νερού-ιζήματος προς την υπερκείμενη υδάτινη στήλη [14].

Κατά την ανοξική διαγένεση, τα απελευθερούμενα μέταλλα προέρχονται αποκλειστικά από την αποικοδομήσιμη οργανική ύλη και κατακρημνίζονται συνήθως υπό μορφή σουλφιδίων. Σε περίπτωση που ο σχηματισμός σουλφιδίων λάβει χώρα σε τέτοιο βάθος της στήλης ιζήματος όπου είναι αδύνατη η διεξόδυση οξυγόνου, τότε τα σουλφίδια δεν μπορούν να διαλυτοποιηθούν και αποτίθενται στο ίζημα [40]. Στην ανοξική ζώνη, η άμεση κατακρήμνιση των απελευθερούμενων μετάλλων υπό μορφή δυσδιάλυτων σουλφιδίων παρεμποδίζει την ανοδική ή καθοδική διάχυσή τους στη στήλη ιζήματος [67,68].

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο ως προς την ανακυκλοφορία και την ανακατανομή των μετάλλων στο σύστημα νερό πόρων-ίζημα-θαλάσσιο νερό διαδραματίζουν τα οξειδία μαγγανίου, τα οποία καταναλώνονται στα πλαίσια της υποοξικής διαγένεσης της οργανικής ύλης. Αφού τα οξειδία αποτεθούν ή σχηματιστούν στην επιφάνεια του υποθαλάσσιου πυθμένα, ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ιζηματογένεσης, ενταφιάζονται και διέρχονται στο αναγωγικό περιβάλλον του ιζήματος. Στην περιοχή αυτή και παρουσία αποικοδομήσιμης οργανικής ύλης, τα αναερόβια βακτήρια χρησιμοποιούν τα οξειδία Mn ως

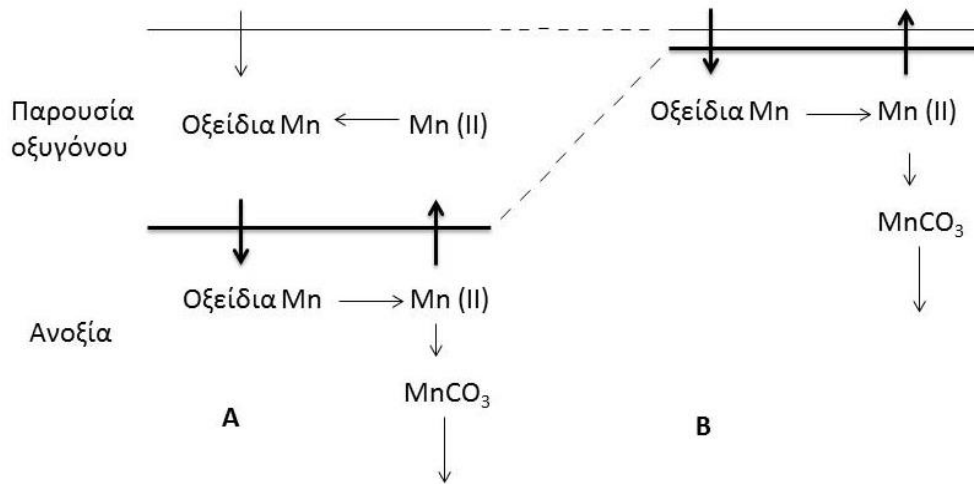
οξειδωτικά μέσα, γεγονός που οδηγεί στην αναγωγική διαλυτοποίησή τους και στην απελευθέρωση διαλυτού μαγγανίου (Mn^{2+}) στο νερό των πόρων (ζώνη αναγωγής Mn). Η αυξημένη συγκέντρωση Mn^{2+} στα υποξικά σε σχέση με τα οξικά στρώματα ιζήματος οδηγεί στη διαμόρφωση μιας βαθμίδας συγκέντρωσης, η οποία ωθεί την ανοδική διάχυση του διαλυτού μαγγανίου. Στην οξική ζώνη, το δισθενές μαγγάνιο αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο και κατακρημνίζεται υπό μορφή οξειδίων ($MnOx$) [55]. Καθώς προχωρά η διαδικασία της ιζηματογένεσης, τα σχηματιζόμενα (δευτερογενή) οξείδια Mn μεταφέρονται στην υποξική ζώνη, οπότε εισέρχονται σε ένα δεύτερο κύκλο διαγένεσης και ανακύκλωσης [14]. Μέταλλα τα οποία συγκαταβυθίζονται ή προσροφούνται σε οξείδια Mn (π.χ. Cu, Co, Ni, Zn, Pb) ακολουθούν συνήθως τη διαγενετική συμπεριφορά και τη μορφή κατανομής του Mn στο ίζημα [66,69].

Η κυκλική διαδικασία αναγωγικής διαλυτοποίησης και οξειδωτικής κατακρήμνισης των οξειδίων μαγγανίου οδηγεί στο σχηματισμό μιας στενής ζώνης εμπλουτισμένης σε $MnOx$ (Mn-rich bands ή sedimentary manganese trap). Το βάθος εμφάνισης της ζώνης αυτής αντιστοιχεί στο βάθος αποκατάστασης της ισορροπίας μεταξύ της καθοδικής διάχυσης οξυγόνου και της ανοδικής διάχυσης Mn^{2+} και συνήθως συμπίπτει με το οξειδοαναγωγικό όριο του ιζήματος [55,69].

Εκτός από τα οξείδια μαγγανίου, σημαντικό ρόλο ως προς την ανακυκλοφορία των μετάλλων στο σύστημα νερό πόρων-ίζημα-θαλάσσιο νερό διαδραματίζουν τα οξείδια και υδροξείδια σιδήρου (Fe_2O_3 , $FeOOH$). Η ανακύκλωση του σιδήρου στα πλαίσια της υποξικής διαγένεσης της οργανικής ύλης είναι παρόμοια με την αντίστοιχη διαδικασία για το μαγγάνιο [55]. Εντούτοις, σε αντίθεση με το Mn, ολόκληρη η ποσότητα του οποίου είναι διαθέσιμη κατά την υποξική διαγένεση, ένα μικρό μόνο κλάσμα του περιεχόμενου στο ίζημα Fe υπό μορφή επικαλύψεων σωματιδιακών ενώσεων είναι αρκετά ευκίνητο, ώστε να συμμετέχει σε διαγενετικές αντιδράσεις [55, 70]. Επιπλέον, τα κύρια οξειδωτικά μέσα του ανοδικά διαχεόμενου Fe^{2+} είναι τα οξείδια μαγγανίου και τα νιτρικά ιόντα [55] και όχι το οξυγόνο [71,72], ενώ το βάθος του πλούσιου σε σωματιδιακό σίδηρο διαγενετικής προέλευσης ορίζοντα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο βάθος για το μαγγάνιο [13].

Οι Slomp et al., (1997) [73] περιέγραψαν τους ιζηματολογικούς κύκλους του Fe/Mn εισάγοντας τους όρους εσωτερικός κι εξωτερικός κύκλος των στοιχείων (Σχήμα 2.3.2.1).

Στήλη του νερού



Σχήμα 2.3.2.1: Συνοπτική περιγραφή της διαγενετικής συμπεριφοράς του Mn στα ιζήματα: (A) Εσωτερικός κύκλος: Το παραγόμενο κατά την αναγωγή των οξειδίων του Mn διαλυτό Mn^{2+} επαναοξειδώνεται κοντά στη διεπιφάνεια νερού – ιζήματος. (B) Εξωτερικός κύκλος: Η οξείδωση του Mn^{2+} λαμβάνει χώρα έξω από την ιζηματολογική ενότητα, ενώ η αναγωγή των οξειδίων του Mn εξαρτάται από τις εισροές των οξειδίων από την υπερκείμενη στήλη. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να λάβει χώρα καταβύθιση του Mn^{2+} ως ανηγμένα αυθιγενή ορυκτά ($MnCO_3$) (πηγή: Μπότσου, 2007).

Την ίδια εικόνα παρουσιάζει και ο κύκλος του Fe με τη διαφορά ότι η ζώνη εμπλουτισμού εμφανίζεται κάτω από την αντίστοιχη ζώνη του Mn. Η διαφοροποίηση μεταξύ του Fe και του Mn αιτιολογείται θερμοδυναμικά και κινητικά: α) η αναγωγή των οξειδίων του Fe συμβαίνει μετά την κατανάλωση των NO_3^- και των οξειδίων του Mn, και β) ο διαλυτός Fe^{2+} οξειδώνεται πιο γρήγορα σε σχέση με το Mn^{2+} (αναφορές στους Slomp et al., 1997 [73]). Ως οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση του Fe μπορούν να δράσουν το O_2 που έχει διαφύγει από τη ζώνη αναγωγής των οξειδίων του Mn και πιθανότερα τα NO_3^- [55]. Τα οξείδια του Mn επίσης μπορούν να αποτελέσουν το οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του Fe^{2+} , με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα “φράγμα” (εξαιτίας της παρουσίας του O_2 , NO_3^- , και των οξειδίων του Mn) για το διαλυτό Fe^{2+} . Έτσι, ο Fe εμφανίζεται να έχει κυρίως εσωτερικό κύκλο και ελάχιστες ποσότητες να διαφεύγουν στη στήλη του νερού [73]. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ελευθέρωση Fe ακολουθούμενη από σχεδόν άμεση καταβύθιση σουλφιδίων σε περιπτώσεις παροδικώς ανοξικών υδάτων [74] και ιδιαίτερα σε ιζήματα πλούσια σε φωσφορικά [75].

2.4 Περιβαλλοντικός Μαγνητισμός

Ο περιβαλλοντικός μαγνητισμός στηρίζεται στη χρησιμοποίηση των ιδιοτήτων των μαγνητικών ορυκτών ως αντιπροσωπευτικών παραμέτρων των περιβαλλοντικών διεργασιών [76,77]. Η μεγάλη ευαισθησία των μαγνητικών μετρήσεων επιτρέπει την ανίχνευση ελάχιστων ποσοτήτων μαγνητικών σωματιδίων [78], η δε ευκολία τους επιτρέπει το χειρισμό μεγάλου αριθμού δειγμάτων με μικρό κόστος [79,80]. Πεδία εφαρμογής του είναι οι παλαιοκλιματικές αναλύσεις [81], οι παλαιοωκεανογραφικές [82,83] και παλαιολιμνολογικές μελέτες [84], οι μελέτες προέλευσης των ιζημάτων [85-87], οι μελέτες εκτίμησης της ρύπανσης [88-90] και η αρχαιολογία [91,92].

2.4.1 Μαγνητικές παράμετροι

2.4.1.1 Μαγνητική επιδεκτικότητα (χ)

Η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) εκφράζει το βαθμό ικανότητας του υλικού να μαγνητισθεί (ευκολία ή δυσκολία με την οποία μαγνητίζεται το υλικό) και σε μεγάλο βαθμό προσδιορίζει τη συγκέντρωση των σιδηριμαγνητικών ορυκτών [79,93]. Η επιδεκτικότητα ενός πετρώματος είναι γενικά ισοδύναμη με την επιδεκτικότητα του μαγνητικού υλικού (ή μαγνητικών ορυκτών) που υπάρχει στο πέτρωμα. Η ποσότητα του σιδήρου σε ένα ορυκτό, ιδιαίτερα υπό τη μορφή του ορυκτού μαγνητίτη (Fe_3O_4) επιδρά έντονα στη μαγνητική επιδεκτικότητα. Υπερβασικά και βασικά πετρώματα (περιδοίτης, γάββρος και βασάλτης), τα οποία είναι πλούσια σε μαγνητίτη έχουν υψηλές μαγνητικές επιδεκτικότητες σε σχέση με αστριούχα και ανθρακικά πετρώματα (διορίτης, γρανίτης, ψαμμίτης, ασβεστίτης, δολομίτης) [95].

Στο σύστημα SI οι μονάδες της χ πρέπει να εκφράζονται σε κλίμακες που αντιστοιχούν σε τάξεις της χιλιάδας (π.χ. 10^{-3} , 10^{-6} ή 10^{-9}) αν και συνηθίζεται να χρησιμοποιείται μονάδες της τάξης του $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ [94].

2.4.1.2 Εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi_{fd\%}$)

Οι μετρήσεις της συχνότητας μαγνητικής επιδεκτικότητας απαιτούν δύο μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) σε δύο διαφορετικές συχνότητες (465 και 4650 Hz) [94]. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται για να ανιχνευτούν πολύ λεπτά ($<0,03\mu\text{m}$) υπερπαραμαγνητικά σιδηρομαγνητικά ορυκτά που προκύπτουν σαν κόκκοι και παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από τις βιοχημικές διαδικασίες του εδάφους [94]. Τα δείγματα στα οποία υπάρχουν πολύ λεπτά ορυκτά αναμένεται να έχουν ελαφρώς μικρότερες τιμές όταν μετρηθούν σε υψηλή συχνότητα ενώ τα δείγματα χωρίς αυτά τα ορυκτά θα δώσουν παρόμοιες τιμές και στις δύο συχνότητες [94]. Η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζεται ως ποσοστό της μαγνητικής επιδεκτικότητας που υπολογίστηκε σε χαμηλή συχνότητα. Προκύπτει από τη σχέση [94]:

$$\chi_{fd\%} = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100 ,$$

όπου χ_{lf} (χ – low frequency), η μαγνητική επιδεκτικότητα που μετρήθηκε σε χαμηλή συχνότητα (465 Hz) στο χρησιμοποιούμενο όργανο της εταιρείας Bartington και χ_{hf} (χ – high frequency), η μαγνητική επιδεκτικότητα που μετρήθηκε σε υψηλή συχνότητα (4650 Hz) (εκφρασμένες σε $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ [94].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του κόλπου της Ελευσίνας:

Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι μια κλειστή θάλασσα περιοχή στο βόρειο άκρο του Σαρωνικού κόλπου (εικόνα 3.1). Ο Σαρωνικός Κόλπος εκτείνεται μεταξύ των 38°03' και 37°27' βόρειο πλάτος και 23°00' και 24°02' ανατολικό μήκος και έχει έκταση περίπου 2.866 km². Το μήκος της ακτογραμμής είναι περίπου 270 km και το μέσο βάθος είναι περίπου 100 m [96]. Αποτελεί εγκόλπωση του Αιγαίου που ορίζεται βόρεια και ανατολικά από τις ακτές της Αττικής, βορειοδυτικά και δυτικά από τις ακτές της Μεγαρίδας, του νομού Κορινθίας και νοτιοδυτικά από τις ακτές του νομού Αργολίδας [21]. Οι άκρες του οριοθετούνται από τη νοητή γραμμή των ακρωτηρίων Σουνίου (βόρεια) και Σκύλλαιο της Τροιζηνίας (νότια). Το νοτιοανατολικό του άκρο επικοινωνεί με το Αιγαίο πέλαγος, μέσω ενός ανοίγματος 45 km μεταξύ των ακρωτηρίων του Σουνίου (ΝΑ) και του Σκυλλαίου Τροιζηνίας (ΝΔ), ενώ το βορειοδυτικό του άκρο επικοινωνεί με τον Κορινθιακό κόλπο, μέσω του Ισθμού της Κορίνθου, ο οποίος, λόγω της μικρής του διατομής, δεν επηρεάζει την κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο [97].

3.2 Γεωγραφία

Η πολύπλοκη μορφολογία των ακτών, οι θαλάσσιες μάζες, η κυκλοφορία των νερών και η παρουσία σημαντικών νησιών διαιρούν το Σαρωνικό σε τέσσερις επιμέρους υποπεριοχές (Εικόνα 3.1) :

1. Στο Νότιο (εξωτερικό) Σαρωνικό, που στα δυτικά του οριοθετείται από τη νοητή γραμμή Αίγινα-Μέθανα, και στα βόρεια από τη νοητή γραμμή Αίγινα-Βουλιαγμένη. Εμφανίζει χαρακτηριστικά ανάλογα με εκείνα των μαζών του Ν. Αιγαίου πελάγους, λόγω της άμεσης επικοινωνίας με αυτό. Τα βάθη στην περιοχή αυτή φτάνουν τα 200 μέτρα [96,98].
2. Στο Δυτικό (κεντρικό) Σαρωνικό, ο οποίος νοτιοανατολικά του οριοθετείται από τη γραμμή Αίγινα-Μέθανα και ανατολικά από τη γραμμή Αίγινα-Σαλαμίνα. Αποτελεί τη βαθύτερη υποπεριοχή του κόλπου με μέγιστο βάθος ~230 m στο βόρειο και ~450 m στο νότιο τμήμα του [96,99].
3. Στον Ανατολικό (εσωτερικό) Σαρωνικό, που στα νότια οριοθετείται από τη γραμμή Αίγινα-Βουλιαγμένη και στα δυτικά από τη γραμμή Σαλαμίνα-Αίγινα. Ορίζεται δηλαδή από τις νότιες ακτές τις Σαλαμίνας, τις βόρειες ακτές της Αίγινας και τις δυτικές ακτές της Αττικής. Τα βάθη στην περιοχή είναι σχετικά μικρά, γύρω στα 70-90 μέτρα. Στο τμήμα αυτό βρίσκεται και το νησάκι της Ψυτάλλειας, όπου λειτουργεί το ομώνυμο κέντρο επεξεργασίας λυμάτων της Αθήνας (ΚΕΛΨ) σε βάθος ~65 m στο βορειοανατολικό τμήμα του Σαρωνικού κόλπου [96,99].

4. Στον κόλπο της Ελευσίνας, ο οποίος βρίσκεται στο βόρειο άκρο του Σαρωνικού κόλπου κι έχει μέγιστο βάθος τα 34 μέτρα. Επειδή επικοινωνεί με τον υπόλοιπο Σαρωνικό, μέσω δύο στενών διαύλων, θεωρείται σαν ένας ξεχωριστός, μεμονωμένος κόλπος. Στα ΒΔ της Σαλαμίνας, η επικοινωνία γίνεται από τον δίαυλο των Μεγάρων με βάθος 8 μέτρα και πλάτος στην επιφάνεια 600 μέτρα και στον πυθμένα 170 μέτρα, ενώ στα ΒΑ της Σαλαμίνας από τον δίαυλο του Κερατσινίου με βάθος 25 μέτρα και πλάτος στην επιφάνεια 1200 μέτρα και στον πυθμένα 250 μέτρα [100]. Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι, λοιπόν, μια μικρή (68 τετραγωνικά χιλιόμετρα) αβαθής (μέσο βάθος 18 μέτρα) λεκάνη [99,101].



Εικόνα 3.1. Ο Σαρωνικός Κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία.

3.3 Υδρολογία

Η θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων στο Σαρωνικό κόλπο εμφανίζει εποχικές διακυμάνσεις, εξαιτίας του μεγάλου ατμοσφαιρικού θερμοκρασιακού εύρους (0-40° C) που επικρατεί κατά τη διάρκεια του χρόνου [96,99]. Το καλοκαίρι επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες έως και 30°C στα επιφανειακά στρώματα, ενώ το χειμώνα χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 11-12°C [102]. Ως αποτέλεσμα, την περίοδο Μαΐου - Νοεμβρίου διαμορφώνεται ένα εποχικό θερμοκλινές σε βάθος μεταξύ ~40 και ~70 m, το οποίο είναι πλήρως ανεπτυγμένο την περίοδο τέλη Αυγούστου - αρχές Σεπτεμβρίου [96,99]. Αντίθετα, το χειμώνα και στην αρχή της άνοιξης (Δεκέμβριος-Απρίλιος), παρατηρείται ότι τα ανώτερα 80-100 m της υδάτινης στήλης είναι σχεδόν ή πλήρως ομογενοποιημένα [99] και δε σημειώνονται σημαντικές μεταβολές της κυκλοφορίας με το βάθος. Αυτή η

κατακόρυφη ανάμιξη κι ομογενοποίηση απουσιάζει στα βαθύτερα στρώματα (>120 m) της δυτικής υπολεκάνης. Ειδικά από το 1992 μέχρι σήμερα παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου (<1 ml/L) στα βαθύτερα στρώματα της δυτικής υπολεκάνης, γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη υποξικών έως ανοξικών συνθηκών [96,99,103]. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου στα συγκεκριμένα στρώματα άρχισαν να διαμορφώνονται μετά την έναρξη της λειτουργίας του Κέντρου Επεξεργασίας των Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) [103].

Στον κόλπο της Ελευσίνας, εξαιτίας του μικρότερου βάθους της υδάτινης στήλης, το εποχικό θερμοκλινές εμφανίζεται σε βάθος 15 m [102,104]. Χαρακτηριστικό είναι το ισχυρό θερμοκλινές που σχηματίζεται στα βαθύτερα μέρη του κόλπου της Ελευσίνας (20-30 m) κατά τους θερινούς μήνες που σε συνδυασμό με την περιορισμένη κυκλοφορία των υδάτων συμβάλλουν στη δημιουργία υποξικών συνθηκών [96]. Τα υδρογραφικά χαρακτηριστικά του κόλπου της Ελευσίνας συμβάλλουν στην αργή αποδόμηση των ρύπων και ευνοούν την παραμονή τους στο νερό σε διαλυμένη μορφή. Ο μέσος χρόνος ανανέωσης των νερών είναι 2-3 μήνες [100,105].

Στον κόλπο της Ελευσίνας, η υψηλή εξάτμιση, αποτέλεσμα των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών, των σχετικά ισχυρών ανέμων και της αργής ανανέωσης του νερού, έχει ως επακόλουθο η αλατότητα στην επιφάνεια να κυμαίνεται μεταξύ 38.0 και 38.9 ‰ (υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με τον υπόλοιπο Σαρωνικό) [106]. Επιφανειακά μέγιστα αλατότητας παρατηρούνται κυρίως στο νοτιοανατολικό τμήμα του Σαρωνικού, ως αποτέλεσμα της εισροής υδάτων μεγαλύτερης αλατότητας από την περιοχή του Αιγαίου [107]. Στη δυτική υπολεκάνη έχει βρεθεί ότι η θερμοκρασία και η αλατότητα των στρωμάτων κάτω από τα 150 m παραμένουν αναλλοίωτες, κάτι που αποδίδεται εν μέρει στην απουσία σημαντικών ποτάμιων απορροών στα στρώματα αυτά [107].

3.4 Κυκλοφορία

Η θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και εξαρτάται σημαντικά από τη κατεύθυνση και την ένταση των τοπικών ανέμων. Βόρειοι άνεμοι πνέουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, ενώ κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου, του χειμώνα και της άνοιξης πνέουν, επίσης, δυτικοί και νότιοι άνεμοι [99], με αποτέλεσμα τα επικρατούντα ρεύματα να έχουν κατεύθυνση από τα βορειοανατολικά προς τα νοτιοδυτικά, διαμορφώνοντας μια γενική κυκλοφορία αντικυκλωνικής (δεξιόστροφης) ροής. Η μεταβολή της επιφανειακής θερμοκρασίας και η αλληλεπίδραση των υδάτων του κόλπου με τα εισρέοντα ύδατα μεγαλύτερης πυκνότητας από την περιοχή του Αιγαίου δύνανται να οδηγήσουν σε έντονες εποχικές διακυμάνσεις στην κυκλοφορία, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της από κυκλωνική σε αντικυκλωνική και αντίστροφα [99].

Το καλοκαίρι (Αύγουστος), η γενική κυκλοφορία στο επιφανειακό στρώμα 20 m (πάνω από το εποχικό θερμοκλινές) έχει αντικυκλωνική ροή, με κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά, ενώ στο βαθύτερο στρώμα 60 m (στο κατώτερο τμήμα ή εκατέρωθεν του εποχικού θερμοκλινούς) έχει κυκλωνική ροή, με κατεύθυνση από τα ανατολικά προς τα δυτικά. Κάτω από την επίδραση βόρειων – βορειοδυτικών ανέμων, διαμορφώνεται μια αντικυκλωνική ροή στη δυτική υπολεκάνη μέχρι βάθους ~100 m, η οποία εξαπλώνεται και στο ανατολικό τμήμα του κόλπου. Στο τέλος της άνοιξης (Μάιος) και στις αρχές του καλοκαιριού η γενική κυκλοφορία εμφανίζεται ασυνεχής στις δύο υπολεκάνες. Στην ανατολική λεκάνη, στα ανώτερα στρώματα βάθους ~0-40 m, επικρατεί κυκλωνική ροή κυκλοφορίας, ενώ στα βαθύτερα στρώματα βάθους ~60-100 m η ροή αντιστρέφεται [99].

Η θαλάσσια κυκλοφορία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διασπορά των ρύπων που συγκεντρώνονται σε μια περιοχή, μέσω της ανταλλαγής των υδάτινων μαζών και της ανανέωσης των υδάτων. Στο Σαρωνικό κόλπο και δεδομένης της επικρατούσας αντικυκλωνικής κυκλοφορίας στα επιφανειακά στρώματα, ρύποι σε διαλυτή ή αιωρούμενη σωματιδιακή μορφή (θρεπτικά συστατικά, οργανικός άνθρακας) είναι δυνατό να μεταφερθούν από τη δυτική υπολεκάνη στις βορειοανατολικές ακτές [108]. Εναλλακτικά, ρύποι προερχόμενοι από τις εκροές του Κέντρου Επεξεργασίας των Λυμάτων της Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ), οι οποίες διατίθενται σε βάθος ~65 m στο βορειοανατολικό τμήμα του Σαρωνικού κόλπου, είναι δυνατό μέσω της επικρατούσας στα βαθύτερα στρώματα κυκλωνικής κυκλοφορίας να μεταφερθούν στη δυτική υπολεκάνη [105,108]. Η επιρροή των επεξεργασμένων λυμάτων του ΚΕΛΨ εντοπίζεται κυρίως νοτιοδυτικά της Ψυττάλειας [109].

Στην ανατολική υπολεκάνη του Σαρωνικού κόλπου λαμβάνει χώρα επαρκής ανανέωση των υδάτινων μαζών, η οποία λειτουργεί ευνοϊκά ως προς τη διασπορά της ρύπανσης της συγκεκριμένης περιοχής [98]. Αντίθετα, στη δυτική υπολεκάνη η ανανέωση των υδάτων διεξάγεται με πολύ αργούς ρυθμούς γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη υποξικών έως ανοξικών συνθηκών σε βάθος μεγαλύτερο των 150 m [102,110].

Η κυκλοφορία του νερού στον κόλπο της Ελευσίνας οφείλεται στη δράση του ανέμου και στις βαθμίδες αλατότητας. Τα επιφανειακά ύδατα εισέρχονται στον κόλπο μέσω των δύο διαύλων από τον υπόλοιπο Σαρωνικό, αναμειγνύονται με λιγότερο αλμυρά νερά και «φεύγουν» πάλι μέσω των διαύλων. Το μεγαλύτερο μέρος της ανταλλαγής των υπο-επιφανειακών υδάτων γίνεται μέσω του ανατολικού διαύλου της Ελευσίνας, ο οποίος είναι πολύ βαθύτερος (25 m) από ότι ο δυτικός (10 m) [100]. Λόγω της ειδικής μορφολογίας και κυκλοφορίας του νερού του κόλπου, τα βαθύτερα στρώματα (μεγαλύτερα από 15 μέτρα) απομονώνονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταδιακά υποξικές και ανοξικές συνθήκες, κατά τη διάρκεια της έντονης στρωμάτωσης τους θερινούς μήνες [101,111]. Οι εισροές γλυκού νερού είναι ελάχιστες ιδίως την ξηρή περίοδο, ενώ την ίδια περίοδο έχει καταγραφεί διείδυση αλμυρού νερού στα υπόγεια ύδατα [112,113]. Αντίθετα, την υγρή περίοδο (φθινόπωρο και χειμώνας)

παρατηρούνται μειωμένες τιμές αλατότητας τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υποεπιφανειακά ύδατα. Επεισοδικές νεροποντές συνεισφέρουν επιφανειακά σε γλυκό νερό από παροδικούς χείμαρρους και τη λίμνη Κουμουνδούρου (μέσω στενού διαύλου) και είναι επίσης γνωστό ότι υπάρχουν υποθαλάσσιες αναβλύσεις γλυκού νερού στον κόλπο [96,113].

3.5 Γεωλογία

Οι αλπικοί σχηματισμοί ανήκουν στις γεωτεκτονικές ενότητες της Ανατολικής Ελλάδας, για το τμήμα από το Κενομάνιο έως το Ηώκαινο, και της «Υποπελαγονικής» για το τμήμα από το Πέρμιο – Τριαδικό έως το Κατώτερο Κρητιδικό [158,188]:

ΑΛΠΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

ΠΑΛΑΙΟΚΑΙΝΟ

- Φλύσχης (**fg**): εναλλαγές αργιλικών σχιστόλιθων και ψαμμιτών με ενστρώσεις ψαμμιτικών ασβεστόλιθων, μικρού πάχους. Στην περιοχή της Μονής Κλειστών μέσα στο φλύσχη απαντούν ολισθόλιθοι μεγάλων διαστάσεων μέχρι και 50 m³ από ποικίλα πετρώματα, όπως ασβεστόλιθους, κερατόλιθους κι εκρηξιγενή (**ol**). Μέγιστο πάχος: 150μ. περίπου.

ΜΑΙΣΤΡΙΧΤΙΟ

- Σχιστόλιθοι Αθηνών (**K₉.sch**): φλυσχοειδή ιζήματα που αποτελούνται από τεφρούς, γαλανότεφρους ή υποπράσινους αργιλικούς, ψαμμιτικούς σχιστόλιθους, ασβεστιτικούς ψαμμίτες και γραουβάκες με ενστρώσεις ασβεστολίθων και σχιστωδών μαργών (**K₉.mk**) και με μικρά σώματα εκρηξιγενών πετρωμάτων, κυρίως σπιλιτών. Προς τα ανατολικά μεταπίπτουν σε σερικιτιωμένους ψαμμίτες και ψαμμιτικούς ασβεστόλιθους (κρυστάλλικούς ή ημικρυσταλλικούς) με λεπτές διαστρώσεις πυριτόλιθων που αντιστοιχούν σε ιζήματα φλύσχη.

ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ

- Ασβεστόλιθοι επικλισιγενείς (**K₆₋₈.k**): στη βάση τους είναι λεπτοστρωματώδεις, τοπικά μαργαϊκοί, χρώματος κιτρινόλευκου και καλύπτουν κατα θέσεις με συμφωνία στρώσεις σιδηρονικελιούχα και βωξίτικα κοιτάσματα. Στρωματογραφικά ψηλότερα γίνονται μεσοστρωματώδεις-παχυστρωματώδεις χρώματος τεφρού και εγκλείουν απολιθώματα του Κενομάνιου-Τουρώνιου, όπως Ρουδιστές (Rudistae). Στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού, οι ασβεστόλιθοι είναι λεπτο – μέχρι μεσοστρωματώδεις, μαργαϊκοί χρώματος τεφρόφαιου μέχρι τεφρού και

μερικές φορές υποπράσινου ή κοκκινωπού με βολβούς πυριτόλιθων και κατά θέσεις με παρεμβολές ασβεστολιθικών λατυποπαγών. Υπέρκεινται τοπικά ασύμφωνα των κενομάνιων-τουρώνιων ασβεστόλιθων ή και παλαιότερων, προανωκρητιδικών σχηματισμών. Η ηλικία τους είναι σενώνια.

- Σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα (**K₆₋₈.k, T_m-J_{i.k}**): φακοειδούς-στρωματοειδούς μορφής που υπέρκεινται ασύμφωνα των προανωκρητιδικών ασβεστόλιθων και υπόκεινται σύμφωνα των ανωκρητιδικών ασβεστόλιθων. Το μέταλλευμα είναι πισσολικών ή συμπαγές με μεγάλο ποσοστό αιματίτη-λειμωνίτη και κατά κανόνα με πολλές πυριτικές λατύπες. Η περιεκτικότητά τους σε νικέλιο είναι σχετικά χαμηλή.
- Βωξίτικα κοιτάσματα (**K₆₋₈.k, T_{m.s}k.d**): απαντούν στη βάση των Κενομάνιων ασβεστόλιθων με φακοειδή-στρωματοειδή μορφή και βρίσκονται ασύμφωνα πάνω σε προανωκρητιδικά ανθρακικά πετρώματα. Ο βωξίτης είναι καστανοκόκκινος, πισσολιθικής υφής, κυρίως βαιμικού τύπου. Σπάνια απαντούν βωξίτικές παρεμβολές μικρών διαστάσεων μέσα στους ασβεστόλιθους της οροφής των κοιτασμάτων.

ΥΠΟΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ

ΑΝΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ-ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ(;) (ηλικία τεκτονικής τοποθέτησης).

- Οφιολιθικά πετρώματα (**o**): κυρίως περιδοτίτες, επωθημένοι πάνω στους μεσοτριάδικους - κατωιουρασικούς ασβεστόλιθους - δολομίτες της περιοχής του φύλλου. Η ηλικία της τεκτονικής τοποθέτησής τους είναι τέλος Ανωιουρασικού – αρχές Κατώτερου Κρητιδικού, όπως αυτό έχει διαπιστωθεί στην περιοχή. Εμφανίζουν διαφορετικό βαθμό σερπεντινίωσης και αποσάθρωσης από θέση σε θέση και συνοδεύονται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας και από ασβεστόλιθους της πελαγονικής σειράς (**k**) που παρασύρθηκαν κατά την επώθηση των οφιολιθικών πετρωμάτων.

ΑΝΩΤΕΡΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ-ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ (;

- Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (**T_s-J_{i.k}**): τεφροί μέχρι μελανότεφροι, λεπτο-μεσοστρωματώδεις, στολιδωμένοι, περικλείουν, ενστρώσεις και κονδύλους πυριτόλιθων. Τοπικά περιέχουν λεπτά στρώματα αργιλικού σχιστόλιθου.

ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ-ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ

- Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (**T_m-J_{i.k}**): ανοικτότεφροι και μερικές φορές σκοτεινότεφροι, μεσο- μέχρι παχυστρωματώδεις και κατα θέσεις άστρωτοι, έντονα κερματισμένοι,

μικροκρυσταλλικοί και κατά θέσεις πολύ κρυσταλλικοί. Στη βάση τους είναι τοπικά λεπτοστρωματώδεις και έχουν χρώμα τεφρόμαυρο ή κόκκινο.

ΜΕΣΟ-ΑΝΩΤΕΡΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ

- Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (**T_{m-s.k.d}**): λευκοί μέχρι λευκότεφροι, κατά τόπους ροδίζοντες, άστρωτοι μέχρι παχυστρωματώδεις, τοπικά κρυσταλλικοί, έντονα κερματισμένοι. Γενικά στο κατώτερο τμήμα επικρατούν δολομίτες.

ΚΑΤΩΤΕΡΟ-ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ

- Φυλλίτες και ψαμμίτες (**T_{i-m.ph}**): με παρεμβολές κροκαλολατυτοπαγών ποικίλου χρώματος. Φέρουν ενστρώσεις ασβεστόλιθων και δολομιτών (**T_{i-m.k}**), μεσο-λεπτο-στρωματωδών, στιφρών, χρώματος ερυθρού ή ιώδους ή τεφρόμαυρου (φάση Hallstatt) Επίσης, φέρουν σώματα εκρηξιγενών πετρωμάτων, κυρίως κερατοφυρών, που συνοδεύονται από τοφφίτες που κατά θέσεις έχουν διαχωριστεί (**T_{i-m.tf}**).

ΝΕΟΠΑΛΑΙΟΖΩΙΚΟ-ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ

- Αρκόζες, γραουβάκες και αργιλικόι σχιστόλιθοι (**P**): σε εναλλαγές με φυλλίτες και χαλαζιακά κροκαλοπαγή κατά θέσεις. Μέσα σ'αυτούς απαντούν φακοειδείς ενστρώσεις απολιθωματοφόρων ασβεστόλιθων (**P.k**), κυρίως χρώματος τεφρού μέχρι μελανότεφρου. Πάνω σ'αυτούς απαντούν σχηματισμοί του Κατωτ. –Μέσου Τριαδικού (**T_{i-m}**), όπως αυτοί περιγράφηκαν νωρίτερα, χωρίς να διαχωριστούν.

ΑΝΩΤΕΡΟ ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΟΦΟΡΟ-ΠΕΡΜΙΟ

- Αργιλικόι σχιστόλιθοι και ψαμμίτες (**C-P**): που εναλλάσσονται με γραουβάκες και κροκαλοπαγή με φακοειδείς ενστρώσεις ασβεστόλιθων κατά θέσεις (**C-P_k**). Τοπικά παρουσιάζουν ασθενή μεταμόρφωση (φυλλίτες-χαλαζίτες).

ΕΠΩΘΗΜΕΝΗ ΣΕΙΡΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ

ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ

- Ασβεστόλιθοι, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι (**K_{6-8.k1}**): αρχίζουν από κάτω προς τα πάνω με κιτρινόλευκος, λεπτοπλακώδεις ασβεστόλιθους τοπικά μαργαϊκούς, που εξελίσσονται σε λευκότεφρους, παχυστρωματώδεις, συμπαγείς και μεταπίπτουν προς τα πάνω σε λεπτοπλακώδεις μέχρι φυλλώδεις ασβεστόλιθους.

- Σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα (**K_{6-8.k1, o1}**): πισσολιθικός χρωμονικελιούχος λειμωνίτης. Προέρχεται από λατεριτική αποσάθρωση σερπεντινιτών. Πρόκειται για μικρά κοιτάσματα, που καλύπτονται από κενομάνιους επικλυσιογενείς ασβεστόλιθους.

ΑΝΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ-ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ (ηλικία τεκτονικής τοποθέτησης).

- Οφιόλιθοι (σερπεντινιωμένοι περιδοίτες) (**o1**): πράσινοι-μηλοπράσινοι-γαλαζοπράσινοι με ισχυρή σχιστοποίηση και έντονη λατεριτική αποσάθρωση. Οι οφιόλιθοι με τους υπερκείμενους κενομάνιους-τουρώνιους ασβεστόλιθους και τα μεταξύ τους περικλειόμενα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα επικάθονται τεκτονικά (με επώθηση) σε ανωκρητιδικούς σχηματισμούς (K_{6-8.k}) της αυτόχθονης σειράς.

3.6 Ιστορική επισκόπηση της ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας

3.6.1 Πηγές ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής

Ο Σαρωνικός κόλπος αποτελεί μια ιδιαίτερως ενδιαφέρουσα από περιβαλλοντική άποψη θαλάσσια περιοχή, η οποία εδώ και 40 περίπου χρόνια παρέχει μοναδικές ευκαιρίες μελέτης και έρευνας στη θαλάσσια επιστημονική κοινότητα. Τα έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα από το 1960 μέχρι σήμερα, ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης βιομηχανοποίησης και αστικοποίησης των ακτών του, έχουν οδηγήσει στο συστηματικό έλεγχο και συνεχή παρακολούθηση των φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών και των βιολογικών του παραμέτρων [8].

Ο Σαρωνικός Κόλπος κι ο κόλπος της Ελευσίνας, ως υποπεριοχή του, είναι από τις ελάχιστες περιοχές στην Ελλάδα, στην οποία παρακολουθείται συστηματικά η ποιότητά της από το 1985 και μετά, στο πλαίσιο εθνικών και περιφερειακών προγραμμάτων. Συγκεκριμένα, από το 1985 ως το 2004 (με μια διακοπή την περίοδο 2000 - 2003) στα πλαίσια του εθνικού προγράμματος παρακολούθησης των επιπτώσεων της θαλάσσιας ρύπανσης στη Μεσόγειο MEDPOL (Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme), υπό την αιγίδα του προγράμματος των Ηνωμένων Εθνών για την προστασία του περιβάλλοντος (UNEP-MAP, United Nation Environmental Programme – Mediterranean Action Plan) [102,114], αλλά και από το 2004 μέχρι το 2014 από το πρόγραμμα «Παρακολούθηση οικοσυστήματος Σαρωνικού υπό την επίδραση του αγωγού εκροής λυμάτων της Ψυττάλειας» που χρηματοδοτεί η ΕΥΔΑΠ. Παράλληλα με το MEDPOL αλλά και μετά την ολοκλήρωσή του, αρκετά προγράμματα χρηματοδοτούμενα είτε από το ελληνικό δημόσιο είτε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και διεξαγόμενα από διάφορα εκπαιδευτικά και ερευνητικά ιδρύματα της χώρας (π.χ. ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος – ΕΚΠΑ), παρακολουθούσαν και εξακολουθούν να παρακολουθούν το Σαρωνικό

κόλπο, προκειμένου να αποτυπώσουν την περιβαλλοντική του κατάσταση και να διασφαλίσουν την οικολογική του ισορροπία [21]. Παράλληλα, από το 2011 ο Σαρωνικός εντάχθηκε στο Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της ποιότητας και ποσότητας των υδάτων (ΦΕΚ 2017/2011), ενώ οι συστηματικές δειγματοληψίες ξεκίνησαν το 2012.

Ο Σαρωνικός Κόλπος δεχόταν και συνεχίζει να δέχεται πολύ σημαντικό ρυπαντικό φορτίο και ήταν η πρώτη θαλάσσια περιοχή που εμφάνισε έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής και οικιστικής ανάπτυξης στην Αθήνα, τον Πειραιά και την Αττική γενικότερα. Αξίζει να σημειωθεί ότι γύρω από τις ακτές του Σαρωνικού έχει συγκεντρωθεί περίπου το 40% του ελληνικού πληθυσμού καθώς και μεγάλος αριθμός βιομηχανικών και λιμενικών δραστηριοτήτων. Στις ακτές του Σαρωνικού, βρίσκονται συγκεντρωμένες οι περισσότερες και μεγαλύτερες βιομηχανίες της Αττικής, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται διυλιστήρια πετρελαίου, ναυπηγεία, χυτήρια, βιομηχανίες τσιμέντου, χημικές βιομηχανίες, μικρά βυρσοδεψεία, μονάδες γαλακτοκομικών προϊόντων, νηματοουργεία, μονάδες εμφιάλωσης αναψυκτικών, οινοπνευματοποιεία, μονάδες επεξεργασίας τροφίμων και ποτών κ.α.. [21,96,98]. Επίσης υπάρχουν οι σημαντικότερες λιμενικές, ναυτικές και ναυπηγοεπισκευαστικές εγκαταστάσεις της Ελλάδας. Το λιμάνι του Πειραιά είναι ένα από τα σημαντικότερα της Μεσογείου, με περίπου 5000 πλοία το χρόνο να αγκυροβολούν εκεί [96]. Τέλος, οι τουριστικές δραστηριότητες που είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένες τόσο στις ακτές της Αττικής, όσο και στις ακτές της Πελοποννήσου συνεισφέρουν κι αυτές στη ρύπανση του Σαρωνικού. Στις παραπάνω πηγές ρύπανσης πρέπει να προσθέσουμε τις παραλιακές λεωφόρους με την μεγάλη κίνηση των αυτοκινήτων, την εθνική οδό Αθηνών-Κορίνθου, καθώς και τα αεροδρόμια της Αττικής [107].

3.6.2 Εξέλιξη της ρύπανσης από βιομηχανικά απόβλητα

Ειδικότερα στον κόλπο Ελευσίνας οι πηγές ρύπανσης μπορούν να εστιαστούν σε ποικίλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες γύρω από τη βιομηχανική ζώνη της περιοχής. Η νομοθετημένη έκταση της βιομηχανικής περιοχής του Θριάσιου Πεδίου που γειτνιάζει με τη θάλασσα είναι 2500 στρέμματα. Από τα 15 χιλιόμετρα ακτών τα 12 χιλιόμετρα έχουν καταληφθεί από τις λιμενικές δραστηριότητες των βιομηχανιών-βιοτεχνιών. Ενδεικτικά έχουν αναπτυχθεί κατά διαστήματα 1623 βιομηχανικές μονάδες. Οι κυριότερες από αυτές είναι [8]:

- 1) Διυλιστήρια (ΕΛ.ΠΕ. Ασπροπύργου και Ελευσίνας)
- 2) Χαλυβουργεία (ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ στην Ελευσίνα, ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑ ΕΛΛΑΔΑΣ στον Ασπρόπυργο)
- 3) Εργοστάσια Τσιμέντου (TITAN, ΧΑΛΥΨ)
- 4) Ναυπηγεία (Ελληνικά Ναυπηγεία, Ναυπηγεία Ελευσίνας)
- 5) Διακίνησης και αποθήκευσης πετρελαιοειδών (ΠΕΤΡΟΓΚΑΖ, ΕΚΟ, ΕΚΟΛΙΝΑ, BP HELLAS, SHELLGAS, ΕΤΕΚΑΑ.Ε., ΒΡHELLASA.Ε., CYCLONA.Ε. (πρώην TOTHELLAS), ELPETROLA.Ε.)

- 6) Τυποποίησης & αποθήκευσης φυτοφαρμάκων (LAPAFARM, ΕΛΛΑΓΡΕΤ)
- 7) Ελληνικά Αμυντικά Συστήματα Α.Β.Ε.Ε. (ΕΒΟ ΠΥΡΚΑΛ).

Στην ευρύτερη περιοχή του Θριασίου Πεδίου λειτουργούν εκτός από τις παραπάνω και πολλές άλλες μικρότερες βιομηχανίες διακίνησης πετρελαίου, πλαστικών, χημικές, χαρτοβιομηχανία, λατομεία, μονάδες αναγέννησης ορυκτελαίων κλπ..Οι περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις που σχετίζονται με τις παραπάνω δραστηριότητες μπορούν να εστιάστούν στις εξής [8]:

- Σε βιομηχανικά απόβλητα, προερχόμενα είτε από χειρσαίες διαρροές είτε από ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, όπως είναι τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια (κυρίως TSP) και η φωτοχημική ρύπανση (οξείδια αζώτου, όζοντος και ολικών υδρογονανθράκων).
- Στη διακίνηση, επισκευή και ναυπήγηση πλοίων, παροπλισμένα - αγκυροβολημένα πλοία, διαλυτήρια πλοίων, πετρελαιοκηλίδες από ατυχήματα και καταβύθιση με χρήση ειδικών απορρυπαντικών ουσιών.
- Σε εργασίες επιχωμάτωσης με μεταλλουργικές σκουριές και αδρανή υλικά από διάφορες βιομηχανίες (1000 στρέμματα θάλασσας, περίπου).
- Σε εστιακά σημεία (όπως είναι το ρέμα του Αγ. Γεωργίου, που μετέφεραν τα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψείων, της Βιοχαρτικής, της Βιασφάλτ, καθώς και τα στραγγίσματα του Χώρου Ταφής Απορριμμάτων των Άνω Λιοσίων).

3.6.3 Εξέλιξη της ρύπανσης από αστικά λύματα

Μέχρι το 1994 τα ανεπεξέργαστα λύματα της Αθήνας διοχετεύονταν στο Κερατσίνι και απευθείας στο Σαρωνικό Κόλπο από τον Κεντρικό Αποχετευτικό Αγωγό (Κ.Α.Α) [115]. Μια ποσότητα από αυτά τα λύματα μέσω της θαλάσσιας κυκλοφορίας εισερχόταν από τον ανατολικό δίαυλο της Ελευσίνας μέσα στον κόλπο (20% περίπου) [8,17,102]. Από το 1994 και μετά ξεκίνησε η λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας στο νησάκι Ψυτάλεια (πρωτοβάθμια ως το 2004 και από εκεί μια μετά δευτεροβάθμια). Τα επεξεργασμένα λύματα διοχετεύονται πλέον στον Ανατολικό Σαρωνικό Κόλπο και σε βάθος 65 μέτρων περίπου [8, 17,102].

Πρόσφατα (2012) μπήκε σε λειτουργία η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Θριασίου που θα εξυπηρετεί τα οικιστικά κέντρα και τις βιομηχανικές και βιοτεχνικές περιοχές των δήμων Ασπροπύργου, Ελευσίνας και Μάνδρας-Ειδυλλίας της Δυτικής Αττικής [8].

3.6.4 Εξέλιξη των βιομηχανιών στον κόλπο της Ελευσίνας από το 1875 έως σήμερα

Από το 1875 άρχισε η βιομηχανική ανάπτυξη της περιοχής με την ίδρυση των πρώτων βιοτεχνιών. Χαρακτηριστικές μονάδες ήταν τα Σαπωνοποιεία (Χαριλάου 1875, 1892-1922, Χατζημελέτη – Χατζηηλία), τα Οινοποιεία – Οινόπνευμα ("Οινοποιητική - Οινοπνευματική Εταιρεία Χαρίλαος και Σία"

αργότερα ΒΟΤΡΥΣ 1906-1986, ΚΡΟΝΟΣ 1922-1986), τα Τσιμέντα (1902: «Εταιρεία Χατζηκυριάκου - Ζαχαρίου και Σία» το πρώτο ελληνικό εργοστάσιο τσιμέντου, με ετήσια παραγωγή 18.000 τόνους, αργότερα μετονομάζεται σε «Ο ΤΙΤΑΝ», την δεκαετία του 1960 σε ΧΑΛΥΨ, ενώ σήμερα είναι ο ΧΑΛΥΨ Δομικά Υλικά Α.Ε.), τα Βερνικοχρώματα (1925-1970 Χημικό Εργοστάσιο Χρωμάτων και Βερνικιών "ΙΡΙΣ" Ε. Ε. - Μενέλαος Σακελαρίου και Σία), τα Κεραμοποιεία (Πατάλα, Παπαγεωργίου 1930-1950, Θανασουλόπουλου ως το 1935), η Πυρκάλ το 1937, τα Χαλυβουργεία (1925-1953 "Ελληνικά Συρματοουργεία Θ. Αγγελόπουλος και Υιοί", 1953 –σήμερα "Χαλυβουργική Α. Ε.", "Χαλυβουργία Ελλάδας 1951-σήμερα στον Ασπρόπυργο), η Ελαιουργική το 1955, τα Διυλιστήρια-Υγραέριο (ΕΛΠΕ Ασπροπύργου: τη δεκαετία 1960, Πετρόλα: σημερινά ΕΛΠΕ Ελευσίνας 1973, ΠΕΤΡΟΓΚΑΖ: 1960 έως σήμερα), τα Ναυπηγεία (Δεκαετία 1960-1970 Ναυπηγεία Ελευσίνας--1969, Σάββα 1960, Σκαραμαγκά και πολλά μικρά διαλυτήρια) [8].

Η ίδρυση νέων μονάδων περιορίστηκε από το 1975 και έως το 1980, ενώ οι παραλιακές μονάδες αύξησαν τις εκτάσεις τους με επιχωματώσεις. Στη δεκαετία του 1980 και του 1990, πολλές από τις υπάρχουσες βιομηχανίες έκλεισαν και άνοιξαν άλλες πιο μικρές. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αργή αλλά σταθερή βελτίωση της περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου Ελευσίνας, η οποία οφείλεται κυρίως στους εξής παράγοντες:

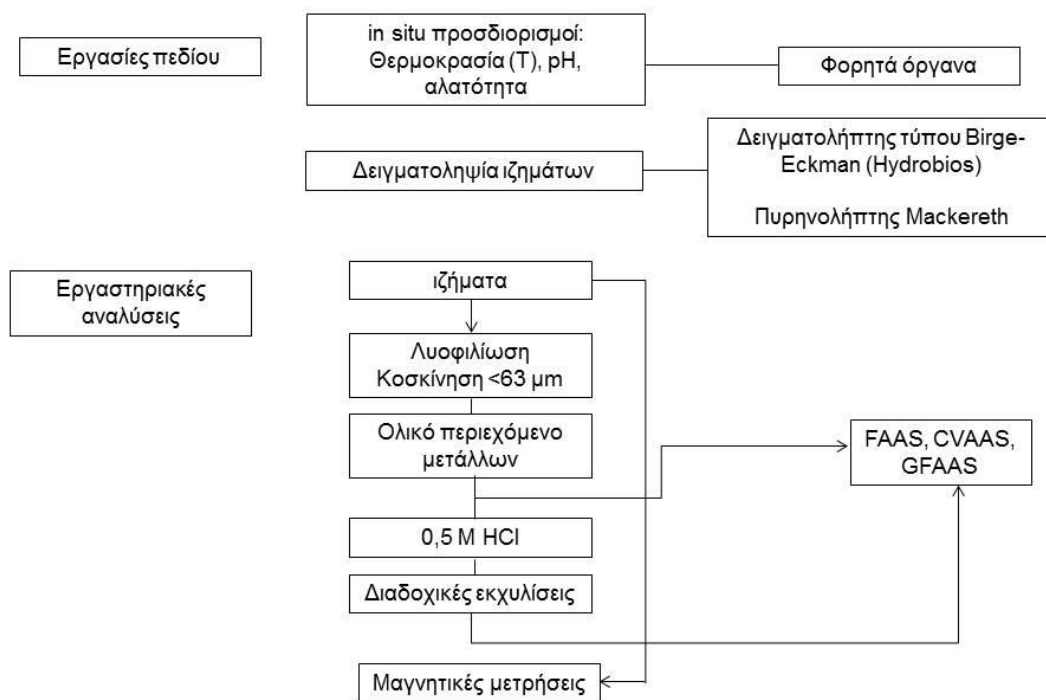
- Μειώθηκε από το 1980 και μετά ο όγκος των βιομηχανικών αποβλήτων (έκλεισαν ιδιαίτερα ρυπογόνες βιομηχανίες, όπως Βότρυς και Κρόνος) και η Χαλυβουργική άλλαξε μέθοδο παραγωγής σιδήρου– 1980: 460.000 m³ ανεπεξέργαστα απόβλητα ημερησίως (παραγωγή σιδήρου και χάλυβα από ορυκτά του σιδήρου π.χ αιματίτη) – 2000: 25.000 m³ επεξεργασμένα απόβλητα (παραγωγή χάλυβα με τη μέθοδο του ηλεκτρικού κλιβάνου, όπου πρώτη ύλη αποτελεί ο παλαιοσίδηρος) [5,116]. Επίσης, από το 2003 η Χαλυβουργική έχει υιοθετήσει τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνολογίες αντιρρύπανσης (BATs) σε όλες τις λειτουργίες της [8].
- Αρκετές βιομηχανίες, κυρίως οι μεγάλες, συμμορφούμενες προς τη σύγχρονη νομοθεσία, εγκατέστησαν συστήματα καθαρισμού των αποβλήτων τους (π.χ. Ελληνικά Διυλιστήρια Ασπρόπυργου - ΕΛ.Δ.Α., ΠΕΤΡΟΛΑ, ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ, ΒΙΟΧΑΡΤΙΚΗ) [8]. Είναι γνωστό ότι στον κόλπο Ελευσίνας προκλήθηκε τεράστια ζημιά την 20ετία 1960-1980 με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων αποβλήτων της Χαλυβουργικής, των δύο οινοπνευματοποιείων (Κρόνος, Βότρυς) και των δύο Διυλιστηρίων [117].
- Μειώθηκε σημαντικά ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων (από 435 που ήταν το 1982, σε μόλις 63 το 2001) [8].
- Τέλος και ίσως το σημαντικότερο είναι ότι ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός από το Νοέμβριο του 1994 δεν εκβάλλει στο Κερατσίνι αλλά με άλλο αγωγό τα υγρά στέλνονται στην Ψυττάλεια για πρωτοβάθμιο καθαρισμό (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 35%) και από το 2004 και για δευτεροβάθμιο καθαρισμό (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 93%). Είχε υπολογιστεί ότι το 20% των λυμάτων και αποβλήτων της Αθήνας

έφταναν στον κόλπο της Ελευσίνας [8,17,102]. Αν το έργο αυτό είχε γίνει τουλάχιστον μια δεκαετία νωρίτερα, η κατάσταση του κόλπου της Ελευσίνας σήμερα θα ήταν πολύ καλύτερη [117].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Στην Εικόνα 4.1.1 παρουσιάζεται συνοπτικά η μεθοδολογία που ακολούθησε το Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος για την έρευνα των βιογεωχημικών κύκλων των βαρέων μετάλλων στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον του κόλπου της Ελευσίνας. Η μεθοδολογία αφορά τόσο στις εργασίες που έγιναν στο πεδίο, όσο και στις εφαρμοζόμενες αναλυτικές τεχνικές που έγιναν στο εργαστήριο.



Εικόνα 4.1.1 Μεθοδολογία εργασιών πεδίου και εργαστηριακών αναλύσεων για τη μελέτη των βιογεωχημικών κύκλων των μετάλλων στον κόλπο της Ελευσίνας (πηγή: Scoullas et al., 2014).

4.2 Δειγματοληψία Υπαίθρου-Εργασίες Πεδίου

Πραγματοποιήθηκαν 2 δειγματοληψίες σε κεντρικά σημεία του κόλπου Ελευσίνας που παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.2.1. Η επιλογή των σταθμών δειγματοληψίας έγινε με βάση τις σημειακές πηγές ρύπανσης αλλά και τη θέση των σταθμών των παλιότερων ερευνών του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος, έτσι ώστε να αποτυπωθεί η τρέχουσα περιβαλλοντική κατάσταση και να διερευνηθούν οι χρονικές τάσεις εξέλιξης των προσδιοριζόμενων παραμέτρων. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν με ενοικιαζόμενα σκάφη. Οι φυσικοχημικές παράμετροι θερμοκρασία T, pH, αλατότητα Sal (psu) μετρήθηκαν *insitu*, με το φορητό πολύμετρο YSI 63 (Εικόνα 4.2.1).



Εικόνα 4.2.1: Φορητό όργανο για τις *insitu* μετρήσεις : θερμοκρασίας, pH και αλατότητας (YSI 63).

Τα επιφανειακά ιζήματα συλλέχθηκαν με δειγματολήπτη τύπου Birge-Eckman της εταιρείας Hydrobios (Εικόνα 4.2.2a). Ο δειγματολήπτης επιτρέπει τη συλλογή του επιφανειακού στρώματος του ιζήματος και είναι κατάλληλος για μικρά βάθη και μαλακά (ιλυοαργιλώδη) υποστρώματα. Τα δείγματα, που λαμβάνονται από το κέντρο της δράγας, ώστε να αποφευχθούν οι επιμολύνσεις από τις μεταλλικές επιφάνειες, τοποθετούνται σε πλαστικά δοχεία και φυλάσσονται για τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Οι πυρηνοληψίες πραγματοποιήθηκαν με δειγματολήπτη τύπου Mackereth (1963) με προσαρμοσμένους Plexiglass σωλήνες μήκους 1 m και διαμέτρου 5,5 cm (Εικόνα 4.2.2b) [118,119]. Στον Πίνακα 4.2.1 δίνονται τα στοιχεία των σταθμών δειγματοληψίας των ιζημάτων και στην Εικόνα 4.2.3 απεικονίζονται οι θέσεις τους.

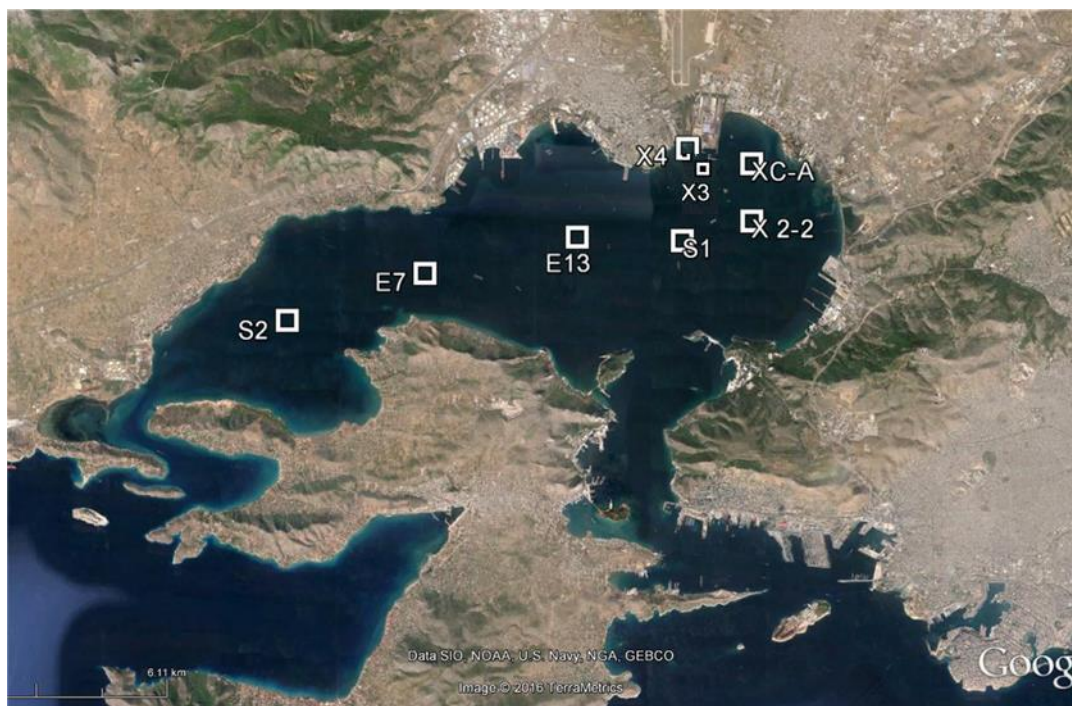
a



b



Εικόνα 4.2.2 α) Δειγματολήπτης τύπου Birge-Eckman για τη συλλογή επιφανειακών ιζημάτων, και β) Δειγματολήπτης τύπου Mackereth για τη συλλογή πυρήνων ιζημάτων.



Εικόνα 4.2.3 Σταθμοί δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων και πυρήνων ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας.

Πίνακας 4.2.1 : Σταθμοί Δειγματοληψίας Ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας.

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Κωδικός δείγματος	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος	Βάθος υδ. στήλης	Περιγραφή δείγματος
30.7.2013	X3	38°02'11''N	23°33'42''E	11,1 m	Πυρήνας μήκους 65 cm
	X4	38°02'15''N	23°33'27''E	8,5m	Πυρήνας μήκους 55 cm
	XC-A	38°02'07''N	23°34'29''E	11,3 m	Επιφανειακό ίζημα
31.3.2015	X 2-2	38°01'13''N	23°34'40''E	18m	Πυρήνας μήκους 60 cm
	S1	38°01'8''N	23°34'36''E	20 m	Επιφανειακό και υπο- επιφανειακό ίζημα βάθους 15 cm
	E13	38°01'11''N	23°31'44''E	25 m	Επιφανειακό και υπο- επιφανειακό ίζημα βάθους 15 cm
	E7	38°00'43''N	23°29'20''E	30m	Επιφανειακό και υπο- επιφανειακό ίζημα βάθους 15 cm
	S2	38°00'7''N	23°27'10''E	30m	Επιφανειακό και υπο- επιφανειακό ίζημα βάθους 15 cm

4.3 Προκατεργασία των δειγμάτων-Κοκκομετρικός διαχωρισμός

Τα επιφανειακά ιζήματα καθώς και ο πυρήνας ιζημάτων ύστερα από τη δειγματοληψία, μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου έγινε η προκατεργασία τους. Ο πυρήνας ιζήματος εξάχθηκε από τον plexiglass σωλήνα, τεμαχίστηκε σε υποδείγματα ανά 1 cm ή 2 cm, τα οποία τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένα αριθμημένα τρυβλία (δοχεία Petri). Όλα τα δείγματα επιφανειακών ιζημάτων και πυρήνων ιζημάτων συντηρήθηκαν στην κατάψυξη.

Στη συνέχεια, τα δείγματα ιζημάτων υποβλήθηκαν σε λυοφιλίωση (ξήρανση υπό κενό - σε συσκευή λυοφίλισης LabCongo) για περίπου 48 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία του ιζήματος και να γίνουν οι απαραίτητες περαιτέρω αναλύσεις.

Ένα κλάσμα του κάθε ιζήματος αποθηκεύτηκε σε αεροστεγώς κλεισμένα πλαστικά δοχεία για τις ορυκτολογικές και κοκκομετρικές αναλύσεις.

Ένα δεύτερο κλάσμα που προοριζόταν για τις αναλύσεις των μετάλλων, υποβλήθηκε σε ξηρή κοσκίνηση διαδοχικά από κόσκινο διαμέτρου 1 mm και $63\text{ }\mu\text{m}$ ώστε να διαχωρισθούν τα κλάσματα της άμμου ($63\text{ }\mu\text{m} < f < 1\text{ mm}$) και της ιλυαργίλου ($f < 63\text{ }\mu\text{m}$).

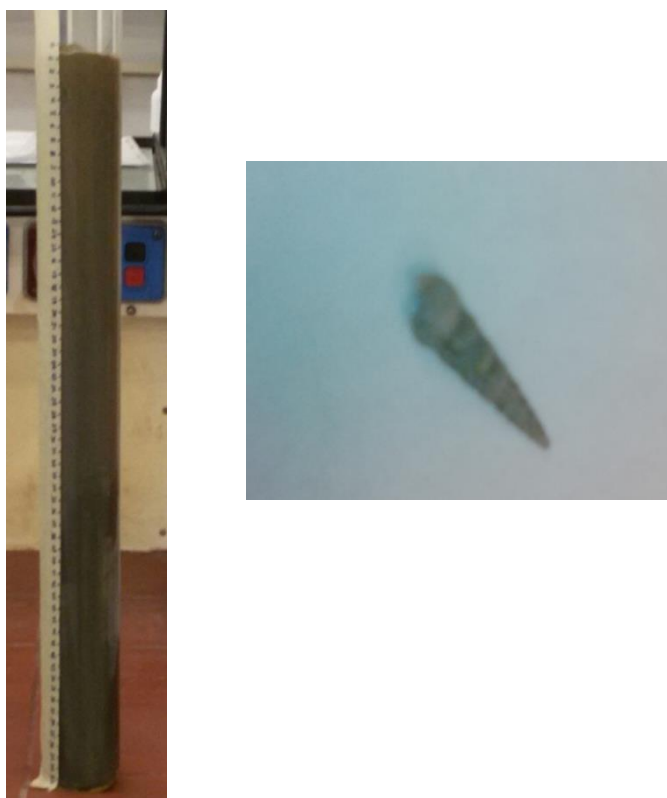
Ο μηχανικός διαχωρισμός της κλάσης της ιλυαργίλου και ο προσδιορισμός του περιεχομένου των μετάλλων σε αυτό το κλάσμα του ιζήματος αποσκοπεί στην μείωση της φυσικής διακύμανσης των μετάλλων, εξαιτίας του μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογίας [15,120-123] δεδομένου ότι:

- τα σωματίδια της ιλύος και της αργίλου εμφανίζονται εμπλουτισμένα σε μέταλλα εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των ισχυρών προσροφητικών ιδιοτήτων των αργιλικών ορυκτών,
- σχετικά αδρανή σωματίδια (ανθρακικά, άστριοι) περιέχονται κυρίως στα αδρομερή συστατικά του ιζήματος.

Προκειμένου να διευκολυνθούν οι συγκρίσεις όλων των γεωχημικών παραμέτρων, οι μετρήσεις των μαγνητικών παραμέτρων, του περιεχομένου σε οργανικό άνθρακα κι ανθρακικά έγιναν επίσης στο κλάσμα της ιλυαργίλου ($< 63\text{ }\mu\text{m}$).

4.3.1 Πυρήνας X2-2

Ο πυρήνας X2-2 έχει μήκος 60 cm (Εικόνα 4.3.1.1). Ο πυρήνας εξάχθηκε από τον plexiglass σωλήνα και τεμαχίστηκε σε υποδείγματα πάχους 1 έως 4 cm – από την επιφάνεια έως το βάθος των 10 cm ανά 1 cm, από τα 10 έως τα 52 cm ανά 2 cm και στα 52-55 cm , 55-56 cm και 56-60 cm. Από την επιφάνεια έως και τα 8 cm, τα ιζήματα έχουν σκούρο χρώμα και παρατηρούνται δίθυρα και γαστερόποδα με πυργοειδές σχήμα, οι οριζόντες 8-10 cm χαρακτηρίζονται από τη διχρωμία ανοιχτού-σκούρου γκρι χρώματος και τη συνέχιση της παρουσίας γαστερόποδων με πυργοειδές σχήμα, από τα 10 έως τα 22 cm υπάρχουν εναλλαγές ανοιχτόχρωμων-σκουρόχρωμων γκρι ιζημάτων και από τα 22 cm έως το τέλος του πυρήνα τα ιζήματα αποκτούν σκουρόχρωμη απόχρωση και ειδικά από τα 32 cm επικρατεί το μαύρο χρώμα.



Εικόνα 4.3.1.1: Plexiglass σωλήνας και γαστερόποδο με πυργοειδές σχήμα που παρατηρείται στα ιζήματα του πυρήνα X2-2.

4.3.2 Πυρήνες X3, X4

Για την εκτίμηση της ρύπανσης από μια αντιπροσωπευτική βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα και συγκεκριμένα τη Χαλυβουργική της Ελευσίνας, η οποία έχει μεταβάλει τη μέθοδο παραγωγής αλλά και υιοθετήσει και εφαρμόσει βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές σε όλες τις λειτουργίες της, συλλέχθηκαν πυρήνες ιζημάτων (X3, X4) από τον τελικό αποδέκτη αποβλήτων της βιομηχανίας. Η εξέλιξη της ρύπανσης στον τελικό αποδέκτη εκτιμήθηκε με τη χρήση παραγόντων εμπλουτισμού καθώς και με τις κατευθυντήριες γραμμές για την ποιότητα των ιζημάτων ως προς την πιθανότητα εμφάνισης οικοτοξικότητας [4]. Οι πυρήνες X3 και X4 ραδιοχρονολογήθηκαν με τη μέθοδο ^{210}Pb από τους Panagiotoulas et al., 2015 [4] και οι ρυθμοί ιζηματογένεσης εκτιμήθηκαν 0,4 cm/y και 1 cm/y αντίστοιχα.

4.4 Εργαστηριακές Αναλύσεις

Στο εργαστήριο οι ογκομετρικές φιάλες και τα πλαστικά φιαλίδια αποθήκευσης των δειγμάτων που προορίζονται για την ανάλυση των μετάλλων «παλαιώνονται» με 2N HNO_3 για τουλάχιστον 24-48 ώρες και εκπλένονται με απεσταγμένο νερό, πριν τη χρήση.

Οι αναλυτικοί προσδιορισμοί των διαλυμάτων που προέκυψαν από τις χωνεύσεις και τις εκχυλίσσεις των δειγμάτων ιζήματος (μέταλλα Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn) έγιναν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας (Flame Atomic Absorption Spectrometry-FAAS, όργανο Varian SpectrAA-200), ή Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Φούρνου Γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, όργανο Varian SpectrAA-640 Zeeman), ανάλογα με τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των μετάλλων, ενώ ο προσδιορισμός του Hg έγινε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry-CVAAS).

4.4.1 Μαγνητικές Μετρήσεις

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ:

Το δείγμα εισάγεται σε περιοχή μαγνητικού πεδίου χαμηλής έντασης (<1 mT) και καταγράφεται η αλλαγή της συχνότητας του πεδίου. Η πληροφορία για τη συχνότητα επιστρέφει σαν παλμός ο οποίος μετατρέπεται σε τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας.

ΠΟΡΕΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

2 g ξηρού ιζήματος (μεγέθους <63μm) τυλίγονται σε μεμβράνη κυτταρίνης και τοποθετούνται σε πλαστικές κυλινδρικές κυψελίδες όγκου 10 cm³, έτσι ώστε να αποφεύγεται οποιαδήποτε κίνηση του ιζήματος. Το δείγμα εισάγεται στο

μαγνητόμετρο σε χαμηλή συχνότητα στα 0,465 kHz και καταγράφεται η μαγνητική επιδεκτικότητα χαμηλής συχνότητας (χ). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε συχνότητα πεδίου 4,65 kHz και προσδιορίζεται η μαγνητική επιδεκτικότητα υψηλής συχνότητας (χ_{hf} – χ high frequency) [48].

4.4.2 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα σε θαλάσσια ιζήματα

Ο προσδιορισμός του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon - TOC) πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα της ιλυαργίλου με την οξειδωτική μέθοδο Walkley – Black, η οποία στηρίζεται στην οξείδωση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα στο δείγμα, με επίδραση διχρωμικού καλίου - $K_2Cr_2O_7$ και πυκνού θειικού οξέος - H_2SO_4 και στην οπισθογομέτρηση της περίσσειας του οξειδωτικού αντιδραστήριου με πρότυπο διάλυμα εναμμώνιου δισθενούς σιδήρου - $FeSO_4$ [124], με χρησιμοποίηση δείκτη φερροΐνης για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου.

Στη διαδικασία προσδιορισμού TOC υποβλήθηκαν τα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα και τα ιζήματα του πυρήνα X2-2, μετά τη λυοφιλίωση και κοσκίνισή τους. Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από το πρότυπο υλικό αναφοράς ISE 962 και οι ανακτήσεις ($n=18$) κυμαίνονται από 81 έως 90%.

4.4.3 Προσδιορισμός ανόργανου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (Inorganic Carbon), δηλαδή της περιεκτικότητας ενός δείγματος σε ανθρακικά άλατα έγινε με τροποποίηση της μεθόδου των Loring και Rantala (1992) [120]. Βασίζεται στην διαλυτοποίηση των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών αλάτων υπό την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (6 M) και στον προσδιορισμό της απώλειας μάζας. Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από δείγμα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) και οι ανακτήσεις ($n=5$) κυμαίνονται από 105 έως 135%.

4.4.4 Προσδιορισμός ολικού περιεχόμενου μετάλλων

Η μέθοδος παραλαβής των ολικών μετάλλων περιλαμβάνει την πλήρη διαλυτοποίηση του ιζήματος, με μίγμα ισχυρών οξέων υπό θέρμανση [12]. Για την παραλαβή των σωματιδιακών μετάλλων πραγματοποιήθηκε χώνευση σε δοχεία από Teflon με μίγμα ισχυρών οξέων ($HNO_3:H_2O_2:HClO_4$) για ~24 ώρες και στη συνέχεια παραλαβή του υγρού χώνευσης με αραιό διάλυμα HNO_3 σε τελικό όγκο 50 mL. Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς PACS-3 (National Research Council Canada-Certificate of Analysis) και οι ανακτήσεις ($n=5$) βρέθηκαν για το Al (96-101%), για το Fe (91-95%), για το Mn (96-106%), για το Cu (93-102%), για το Pb (104-113%) και για το Zn (90-98%).

4.4.5 Υπολογισμός της συγκέντρωσης του υδράργυρου (Hg)

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Ποσότητα 0,4 - 0,6 g κοσκινισμένου δείγματος τοποθετείται σε φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 10 ml HNO_3 50% και ακολουθεί ανακίνηση σε μηχανικό αναδευτήρα για 21 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί φυγοκέντριση για την παραλαβή του διαυγούς εκχυλίσματος. Το διαυγές εκχύλισμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Στη συνέχεια προστίθεται στη φιάλη 1 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5%, και, τέλος, το διάλυμα αραιώνεται με υπερκάθαρο νερό (MilliQ) μέχρι τη χαραγή της φιάλης και μεταφέρεται σε πλαστικά φιαλίδια για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του υδράργυρου στη CVAAS.

4.4.6 Εκχυλιζόμενο με 0,5 N HCl περιεχόμενο μετάλλων – Εκχύλιση ενός σταδίου

Τα μέταλλα που βρίσκονται εκτός του κρυσταλλικού πλέγματος στα ιζήματα έχουν μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, λόγω της μεγαλύτερης ευκινησίας τους, και κατά συνέπεια της βιοδιαθεσιμότητάς τους. Η μέθοδος παραλαβής των εκτός πλέγματος μετάλλων στηρίζεται στην μέθοδο των Agemian and Chau (1976) [177].

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Ποσότητα 0,5 g ιζήματος τοποθετείται σε προ-επεξεργασμένα με οξύ πλαστικά φιαλίδια και ανακίνηση με 25 ml 0,5 N HCl σε μηχανικό αναδευτήρα για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί φυγοκέντριση και παραλαβή του διαυγούς εκχυλίσματος [98,125,126].

4.4.7 Εκλεκτικές ή διαδοχικές εκχυλίσεις

4.4.7.1 Γενικά

Οι διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων (Sequential Extraction Procedures, Sequential Chemical Extraction, Sequential Extraction Schemes) είναι πειραματικές διαδικασίες κατά τη διεξαγωγή των οποίων ένα σύνολο αντιδραστηρίων εφαρμόζεται στο ίδιο στερεό υλικό με αυστηρά καθορισμένη σειρά, με σκοπό τη βαθμιαία αποσύνθεση των συστατικών του [127] και το διαχωρισμό των περιεχόμενων χημικών στοιχείων σε επιμέρους ομάδες [9]. Στην περίπτωση που οι διαδοχικές εκχυλίσεις εφαρμόζονται σε δείγματα ιζημάτων, οι επιμέρους ομάδες αντιστοιχούν στα ορυκτολογικά ή γεωχημικά εκείνα κλάσματα του ιζήματος, τα οποία θεωρούνται σημαντικά ως προς τη δέσμευση των μετάλλων [10]. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων είναι το πρωτόκολλο BCR.

Η ευρεία εφαρμογή των διαδικασιών διαδοχικών εκχυλίσεων στη μελέτη των θαλάσσιων ιζημάτων οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα που παρέχουν ως προς την εκτίμηση της γεωχημικής συμπεριφοράς των περιεχόμενων μετάλλων [128]. Με τη διαδοχική εφαρμογή επιλεγμένων αντιδραστηρίων σε ένα δείγμα ιζήματος αναπαράγονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες ή οι πιθανές μεταβολές τους, υποκινούμενες από φυσικούς ή ανθρωπογενείς παράγοντες [129], οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν την κινητικότητα, τη δραστικότητα και την τοξικότητα των μετάλλων στο μελετούμενο σύστημα [9].

Η επιλογή των αντιδραστηρίων στηρίζεται πρωτίστως στην ικανότητά τους να διαλυτοποιούν συγκεκριμένα συστατικά του ιζήματος και να απελευθερώνουν από αυτά τα συσχετιζόμενα μέταλλα [9], αλλά και στον τύπο του ιζήματος, στο είδος των διερευνώμενων μετάλλων και στις διαθέσιμες αναλυτικές τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους [130,131]. Αντιδραστήρια ήπιας δραστικότητας εφαρμόζονται γενικά στα αρχικά εκχυλιστικά στάδια, έτσι ώστε οι διαδικασίες διαδοχικών εκχυλίσεων να χαρακτηρίζονται από σταδιακή αύξηση της δραστικότητας των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων [9].

4.4.7.2 Διαδοχικές εκχυλίσεις σύμφωνα με το πρωτόκολλο BCR

Οι εκλεκτικές εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα του πυρήνα Χ3 (σε επιλεγμένους ορίζοντες) στο κλάσμα των ιζημάτων <63 μm , σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο BCR [132]. Έγιναν κάποιες τροποποιήσεις κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της μεθόδου:

- Χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα ιζήματος (0,5 g αντί για 1 g), αλλά οι αναλογίες ιζήματος-αντιδραστηρίων εκχύλισης διατηρήθηκαν οι ίδιες με τις συνιστώμενες.
- Το κλάσμα των μετάλλων που βρίσκεται εγκλεισμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών (υπολειμματικό κλάσμα f4) για κάθε μέταλλο υπολογίστηκε με αφαίρεση του αθροίσματος των τριών κλασμάτων (f1+f2+f3) της BCR από το ολικό περιεχόμενο των μετάλλων που έχει υπολογιστεί από τους Panagiotoulas et al., (2015) [4].

Στο πρώτο στάδιο BCR, παραλαμβάνονται το ανταλλάξιμο και το διαλυτό σε όξινο περιβάλλον κλάσμα (f1: ανθρακικά ορυκτά) με επίδραση διαλύματος οξικού οξέος (CH_3COOH) 0.11mol/L. Πιο συγκεκριμένα, το κλάσμα συνίσταται από ασθενώς προσροφημένα μέταλλα και κυρίως αυτά που συγκρατούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων του ιζήματος με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να ελευθερωθούν με διεργασίες ιοντοανταλλαγής. Επίσης, παραλαμβάνει τα μέταλλα που συγκρατούνται με τα ανθρακικά ορυκτά [10]. Αλλαγές στην ιοντική ισχύ της υδάτινης στήλης είναι δυνατόν να επηρεάσουν τις διεργασίες ρόφησης – αποπροσρόφησης με ιοντοανταλλαγές. Επίσης, το κλάσμα των μετάλλων που συνδέεται με τα ανθρακικά είναι επιρρεπές σε αλλαγές του pH [133].

Στο δεύτερο στάδιο BCR, παραλαμβάνεται το αναγώγιμο κλάσμα (f2: οξείδια-υδροξείδια του Fe/Mn) με επίδραση διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.5 mol/L, κατάλληλα ρυθμισμένου ως προς το pH με διάλυμα HNO_3 2 mol/L [134,135]. Τα οξείδια του Mn και Fe είναι άριστοι συγκαταβυθιστές των μετάλλων και θερμοδυναμικά ασταθή κάτω από ανοξικές συνθήκες [133]. Έτσι, η φάση αυτή αποτελείται από μέταλλα του Fe και Mn και τα οποία μπορούν να ελευθερωθούν, αν οι συνθήκες στα ιζήματα μετατραπούν από οξυγονωμένες σε ανοξικές, μετατροπή που μπορεί να συμβεί π.χ με τη δράση των μικροοργανισμών [136].

Στο τρίτο στάδιο BCR, παραλαμβάνεται το οξειδώσιμο κλάσμα (f3: οργανική ύλη και σουλφίδια) με επίδραση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 8.8 mol/L προς διαλυτοποίηση των φάσεων-στόχων και διαλύματος οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1.0 mol/L προς συμπλοκοποίηση των απελευθερούμενων μετάλλων και αποφυγή της επαναπροσρόφησής τους στο στερεό υπόλειμμα του ιζήματος [134]. Τα μέταλλα μπορεί να συνδέονται με διάφορες μορφές οργανικής ύλης συμπεριλαμβανομένων των μικροοργανισμών, τις επιστρώσεις της οργανικής ύλης σε ανόργανα σωμάτια και τα οργανικά θρύμματα (detritus). Στα ιζήματα, η οργανική ύλη αποτελείται κυρίως από χουμικές ενώσεις και σε μικρότερο βαθμό από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, λίπη κλπ. [137]. Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, η οργανική ύλη διασπάται και ελευθερώνει τα συνδεόμενα με αυτή μέταλλα [133]. Τέτοιες συνθήκες μπορεί να επικρατήσουν κατά την επαναιώρηση των ιζημάτων (λόγω εκβαθύνσεων, ρευμάτων, πλημμυρικών φαινομένων, κυματισμού κλπ) κατά την οποία τα σωματίδια του ιζήματος έρχονται σε επαφή με υδατινές μάζες πλούσιες σε οξυγόνο [136].

Τα μέταλλα που απελευθερώνονται στα τρία εκχυλιστικά στάδια συναποτελούν το ευκίνητο κλάσμα μετάλλων, δηλαδή το κλάσμα των μετάλλων που βρίσκεται εκτός κρυσταλλικού πλέγματος [12] και το οποίο εμφανίζει μεγάλη πιθανότητα βιοχημικών αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον του [9]. Οι ευκίνητες μορφές των μετάλλων είναι ιδιαίτερα βιοδιαθέσιμες και υψηλές συγκεντρώσεις αυτών αποτελούν ένδειξη ρύπανσης του ιζήματος ανθρωπογενούς προέλευσης [129]. Αντίθετα, το υπολειμματικό κλάσμα περιλαμβάνει τα μέταλλα που βρίσκονται εγκλεισμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών. Τα μέταλλα αυτά δεν αναμένεται να ελευθερωθούν στην υδάτινη στήλη κάτω από τις συνθήκες που φυσιολογικά απαντώνται στη φύση [133].

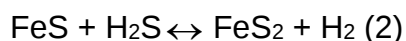
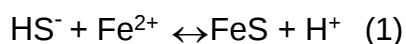
Η εγγυρότητα της μεθόδου εκτίμηθηκε από την ανάλυση του πιστοποιημένου ιζήματος αναφοράς BCR 701 (Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.7.2.1.

Πίνακας 4.4.7.2.1: Ποιοτικός έλεγχος της διαδικασίας BCR, με τη χρήση του πιστοποιημένου ιζήματος αναφοράς BCR 701. Οι τιμές είναι σε mg/kg (ΠΤ: Πιστοποιημένη τιμή, ΜΤ: Μετρηθείσα τιμή).

Κλάσμα	Cu		Ni		Pb		Zn	
	ΠΤ	ΜΤ	ΠΤ	ΜΤ	ΠΤ	ΜΤ	ΠΤ	ΜΤ
f1	49,3 $\pm$ 1,7	35,74	15,4 $\pm$ 0,9	14,33	3,18 $\pm$ 0,21	2,9	205 $\pm$ 6	164
f2	124 $\pm$ 3	119,46	26,6 $\pm$ 1,3	28,2	126 $\pm$ 3	122	114 $\pm$ 5	127
f3	55,2 $\pm$ 4	64,56	15,3 $\pm$ 0,9	20,76	9,3 $\pm$ 2,0	6,12	46 $\pm$ 4	59,2

4.4.8 Διαδοχικές εκχυλίσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων DOP και DTMP

Τα θειούχα ορυκτά του σιδήρου θεωρούνται αξιοσημείωτης προσοχής και μελέτης, καθώς όχι μόνο αποτελούν «παγίδες» για το Fe, το S και τα βαρέα μέταλλα, αλλά αποτελούν και δευτερογενείς πηγές ρύπανσης, όταν τα αναγωγικά ιζήματα οξειδωθούν. Στα ανοξικά ιζήματα, ο σίδηρος ανάγεται και καθιζάνει μέσω του διαλυμένου υδρόθειου (H₂S) και άλλων θειούχων ενώσεων (π.χ. HS⁻ και πολυσουλφιδίων: S_x²⁻ με x>2), οι οποίες αποτελούν προϊόντα της βακτηριακής αναγωγής των θειικών ανιόντων (SO₄²⁻) [138,139]. Το αρχικό προϊόν αυτής της αντίδρασης δεν είναι ο σιδηροπυρίτης, αλλά τα ασταθή σιδηρούχα μονοσουλφίδια (FeS), τα οποία αντιδρούν με το υδρόθειο και τελικά μετατρέπονται σε σιδηροπυρίτη (αντιδράσεις 1 και 2) [141,144,183]. Ο σιδηροπυρίτης είναι θερμοδυναμικά το πιο σταθερό ορυκτό [139,141,142].



Ο σχηματισμός του σιδηροπυρίτη και άλλων θειούχων ορυκτών του σιδήρου, όπως ο άμορφος FeS, ο μακιναβίτης (FeS) και ο γκρεϊγκίτης (Fe²⁺Fe³⁺₂S₄) ελέγχει σημαντικά τη συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων [139]. Σε ανοξικά ιζήματα ή σε ανοξικές ζώνες της στήλης ιζήματος, τα κύρια και τα βαρέα μέταλλα μπορούν: α) να αντιδράσουν με τα σουλφίδια και να καταβυθιστούν, σχηματίζοντας διακριτά θειούχα ορυκτά μετάλλων, β) να συγκαταβυθιστούν ή να προσροφηθούν στα σουλφίδια του σιδήρου και τελικά να ενσωματωθούν στο σιδηροπυρίτη [139,143].

Τα θειούχα ορυκτά των μετάλλων και ο σιδηροπυρίτης θεωρούνται σταθερές δομές με χαμηλή διαλυτότητα [145] και γι' αυτό μπορεί να μειώσουν την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων που απαντώνται σ'αυτές [143]. Η διαθεσιμότητα και η ενσωμάτωση των βαρέων μετάλλων στο σιδηροπυρίτη εξαρτάται από τα κλάσματα με τα οποία είναι συνδεδεμένα (ανθρακικά ορυκτά, οργανική ύλη, σουλφίδια, αργιλοπυριτικά ορυκτά, οξυ-υδροξείδια του Fe και Mn) [142,148] τα οποία μπορούν να δρουν ως προσροφητικές επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την ποσότητα των μετάλλων που βρίσκονται εκτός του πλέγματος του σιδηροπυρίτη, ακόμα και υπό συνθήκες που θα ευνοούσαν τη σιδηροπυριτίωσή τους (ενσωμάτωσή τους στο σιδηροπυρίτη) [148].

Ο Morse (1991) [147], απέδειξε ότι όλα τα ασταθή θειούχα ορυκτά του σιδήρου, αλλά και μεγάλο μέρος (περίπου το 20%) του κλάσματος του σιδηροπυρίτη μπορούν να οξειδωθούν, όταν τα ανοξικά ιζήματα εκτεθούν σε οξυγονωμένα θαλάσσια ύδατα. Έτσι, υπονοείται ότι πιθανή εκβάθυνση ιζημάτων ή αλλαγή του οξειδοαναγωγικού ορίου του ιζήματος μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση των θειούχων ορυκτών του σιδήρου με αποτέλεσμα την επανακινητοποίηση κι απελευθέρωση τοξικών μετάλλων από πηγές που δεν είχαν, προηγουμένως, αναγνωριστεί κι αξιολογηθεί [142,143].

Κατά τη διάρκεια της πρώιμης διαγένεσης στα ανοξικά θαλάσσια περιβάλλοντα, ο σχηματισμός του σιδηροπυρίτη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2), αλλά και η ενσωμάτωση των βαρέων μετάλλων στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, ελέγχεται από κάποιους παράγοντες, όπως: τη συγκέντρωση και τη διάχυση του υδρόθειου (SH_2S), την ποσότητα και δραστηριότητα της οργανικής ύλης και του σιδήρου (του ενεργού κλάσματος που ανακτάται από το HCl 1M), τη διαθεσιμότητα των θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}) και τέλος, το ρυθμό ιζηματογένεσης [29,140,144]. Έτσι, σε κανονικά θαλάσσια ιζήματα, ο σχηματισμός των σουλφιδίων σταματάει στα μεγαλύτερα βάθη, λόγω της έλλειψης των θειικών ανιόντων, της οργανικής ύλης ή του ενεργού-βιοδιαθέσιμου σιδήρου [140].

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις αποτελούν βασικό εργαλείο για την αξιολόγηση της κινητικότητας, της τοξικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας ενός συγκεκριμένου μετάλλου [138,142]. Η κινητικότητα και η πορεία διαγένεσης των μετάλλων στα ανοξικά περιβάλλοντα γίνεται κατανοητή μέσω του ποσοτικού προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων στο σιδηροπυρίτη [138]. Η μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων που, αρχικά, αναπτύχθηκε από τον Lord (1982) [149] και τροποποιήθηκε από τους Huerta-Díaz and Morse (1990)[138], εφαρμόζεται στα ιζήματα, ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός ενσωμάτωσης των μετάλλων στο σιδηροπυρίτη, ο οποίος είναι θερμοδυναμικά το πιο σταθερό ορυκτό [139,141,142]. Παρά τη σημασία της παρακάτω μεθόδου, είναι η πρώτη φορά που εφαρμόζεται στα ιζήματα της Ελευσίνας.

Η μέθοδος περιλαμβάνει τη διαδοχική έκπλυση των ιζημάτων χρησιμοποιώντας 1 M HCl (reactive fraction-ενεργό κλάσμα), 10 M HF (silicate fraction-πυριτικό κλάσμα) και πυκνό HNO_3 (pyrite fraction -κλάσμα σιδηροπυρίτη) [138].

Η μέθοδος προορίζεται για τη διαδοχική εκχύλιση των παρακάτω τριών κλασμάτων [138] (Εικόνα 4.4.8.1):

➤ **Reactive fraction** - Ενεργό κλάσμα (f_1): Ανακτάται μετά από την προσθήκη 1 M HCl στο ίζημα και ανακίνηση για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το κλάσμα αποτελείται από σιδηρούχα μονοσουλφίδια, άμορφα και κρυσταλλικά οξυ-υδροξείδια του Fe και του Mn, τα ανθρακικά ορυκτά και ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά και παραλαμβάνει τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τις παραπάνω φάσεις ή προσροφημένα στις επιφάνειες των ορυκτών και της οργανικής ύλης.

➤ **Silicate fraction** - Πυριτικό κλάσμα (f_2): Ανακτάται μετά από 2 διαδοχικές εκπλύσεις του στερεού υπολείμματος με 10 M HF και ανακίνηση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα και 8 ώρες αντίστοιχα και στη συνέχεια προσθήκη βορικού οξέος (H_3BO_3). Το κλάσμα αυτό αποτελείται από αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, ιλλίτης...) και τεκτοπυριτικά πετρογενετικά ορυκτά (χαλαζίας και άστριοι)

➤ **Pyrite fraction** - Κλάσμα σιδηροπυρίτη (f_3): Παραλαμβάνεται μετά από την προσθήκη πυκνού HNO_3 στο στερεό υπόλειμμα και ανακίνηση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το κλάσμα αυτό αποτελείται από το σιδηροπυρίτη και τα ενσωματωμένα σ' αυτόν μέταλλα.

Σημείωση:

Σε περίπτωση που σε κάποιο ίζημα παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση οργανικού άνθρακα ($TOC > 3\%$), παρεμβάλλεται ένα επιπλέον κλάσμα μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου κλάσματος. Το συγκεκριμένο κλάσμα ονομάζεται οργανικό κλάσμα (organic fraction) και εφαρμόζεται, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα της οργανικής ύλης. Παραλαμβάνεται μετά από την έκπλυση του στερεού υπολείμματος του πυριτικού κλάσματος (f_2) με πυκνό H_2SO_4 και ανακίνηση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου [138].

Τροποποιήσεις στην εκτέλεση της μεθόδου:

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας, καθώς και στα ιζήματα του πυρήνα X2-2, αφού πρώτα υποβήθηκαν σε λυοφιλίωση και κοσκίνηση (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 4.3 Προκατεργασία των δειγμάτων-Κοκκομετρικός διαχωρισμός). Στην πορεία της πειραματικής διαδικασίας έγιναν κάποιες τροποποιήσεις, συγκριτικά μ' αυτά που προτείνει η μέθοδος των Huerta-Díaz and Morse (1990) [138]. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκε μικρότερη ποσότητα ιζήματος (0,5 g αντί για 2,5 g που προτείνει η μέθοδος). Επίσης, κατά την πρώτη έκπλυση του δεύτερου σταδίου (f_2), χρησιμοποιήθηκαν 10 ml HF 10 M, αντί για 30 ml.

Δύο παράμετροι (DOP% και DTMP%) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης DOP% (degree of pyritization) εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος του σιδήρου (Fe_{reactive}) που έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) και η παράμετρος DTMP(%) εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος κάθε μετάλλου ($Metal_{\text{reactive}}$) που έχει ενσωματωθεί στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη [29,138].

Το ενεργό κλάσμα (Fe_{reactive}) ορίζεται ως το κλάσμα του σιδήρου που αντιδρά άμεσα με το υδρόθειο (H_2S) προς σχηματισμό, αρχικά, σιδηρούχων μονοσουλφιδίων (FeS) και τελικά σιδηροπυρίτη (FeS_2) [138,140, 146].

Οι παράμετροι DOP(%) και DTMP(%) υπολογίζονται με βάση τους παρακάτω τύπους, σύμφωνα με τον Berner (1970) [183] και Huerta-Díaz & Morse (1990) [138] αντίστοιχα:

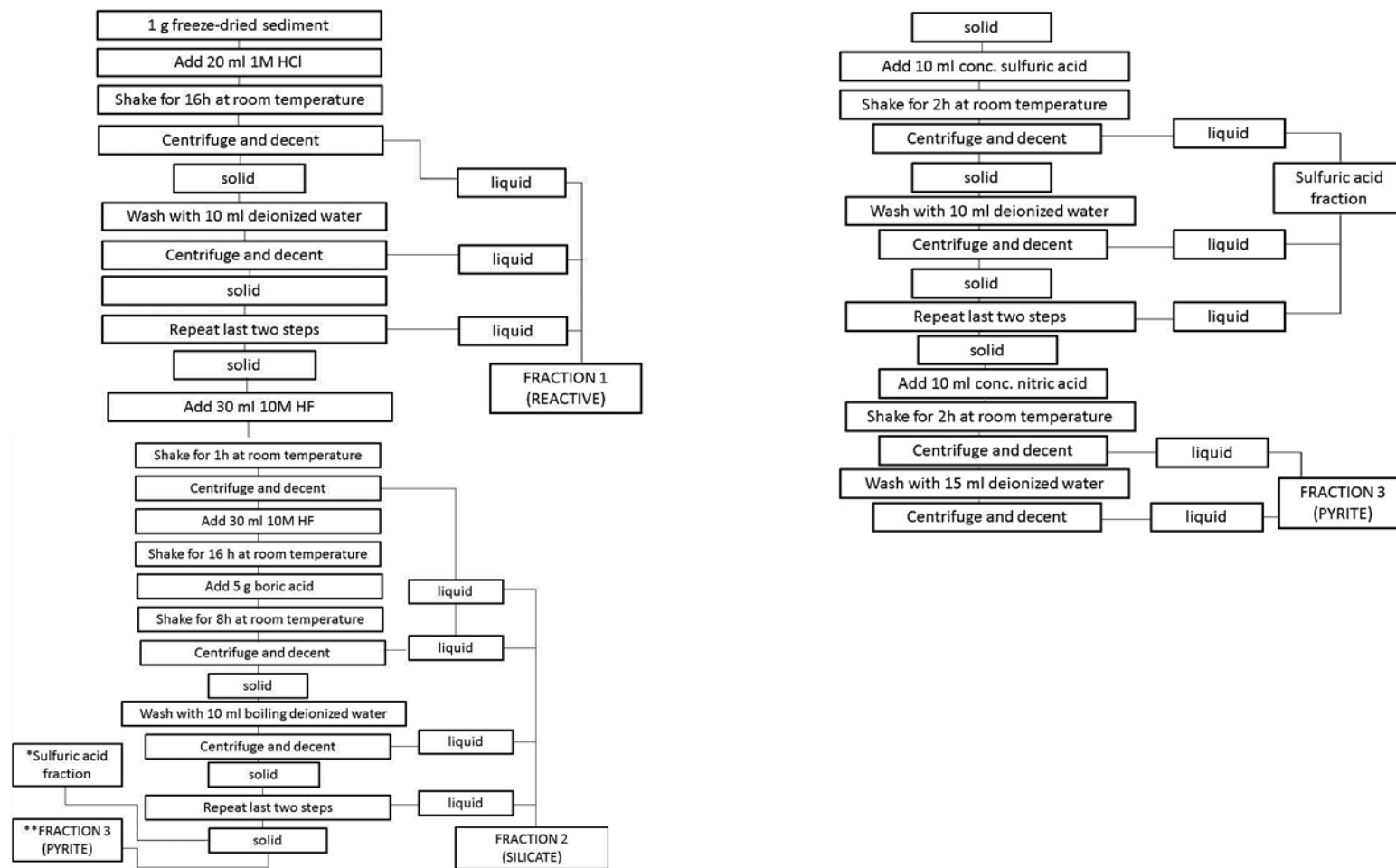
$$DOP(\%) = \frac{Fe_{\text{pyrite}}}{Fe_{\text{reactive}} + Fe_{\text{pyrite}}} \times 100 \quad , \text{ Berner, 1970}$$

$$DTMP(\%) = \frac{Metal_{\text{pyrite}}}{Metal_{\text{reactive}} + Metal_{\text{pyrite}}} \times 100 \quad , \text{ Huerta-Díaz \& Morse, 1990,}$$

όπου Fe_{reactive} και Fe_{pyrite} είναι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο ενεργό κλάσμα και στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη αντίστοιχα και $Metal_{\text{reactive}}$ και $Metal_{\text{pyrite}}$ είναι οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο ενεργό κλάσμα και στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, αντίστοιχα.

Όσο πιο χαμηλό είναι το ποσοστό του DTMP, το μέταλλο επικρατεί στο ενεργό κλάσμα. Αντίθετα, υψηλό ποσοστό του DTMP δείχνει ότι το μέταλλο έχει ενσωματωθεί σε μεγάλο βαθμό στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη .

Για να διαπιστωθεί η σχέση μεταξύ της μεταφοράς του Fe και των βαρέων μετάλλων στη φάση του σιδηροπυρίτη, ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης (%DOP) συγκρίνεται με το %DTMP [138].



Εικόνα 4.4.8.1: Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογίας (πηγή: Huerta-Diaz and Morse, 1990).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Βασικές γεωχημικές παράμετροι στα επιφανειακά/υπο-επιφανειακά ιζήματα

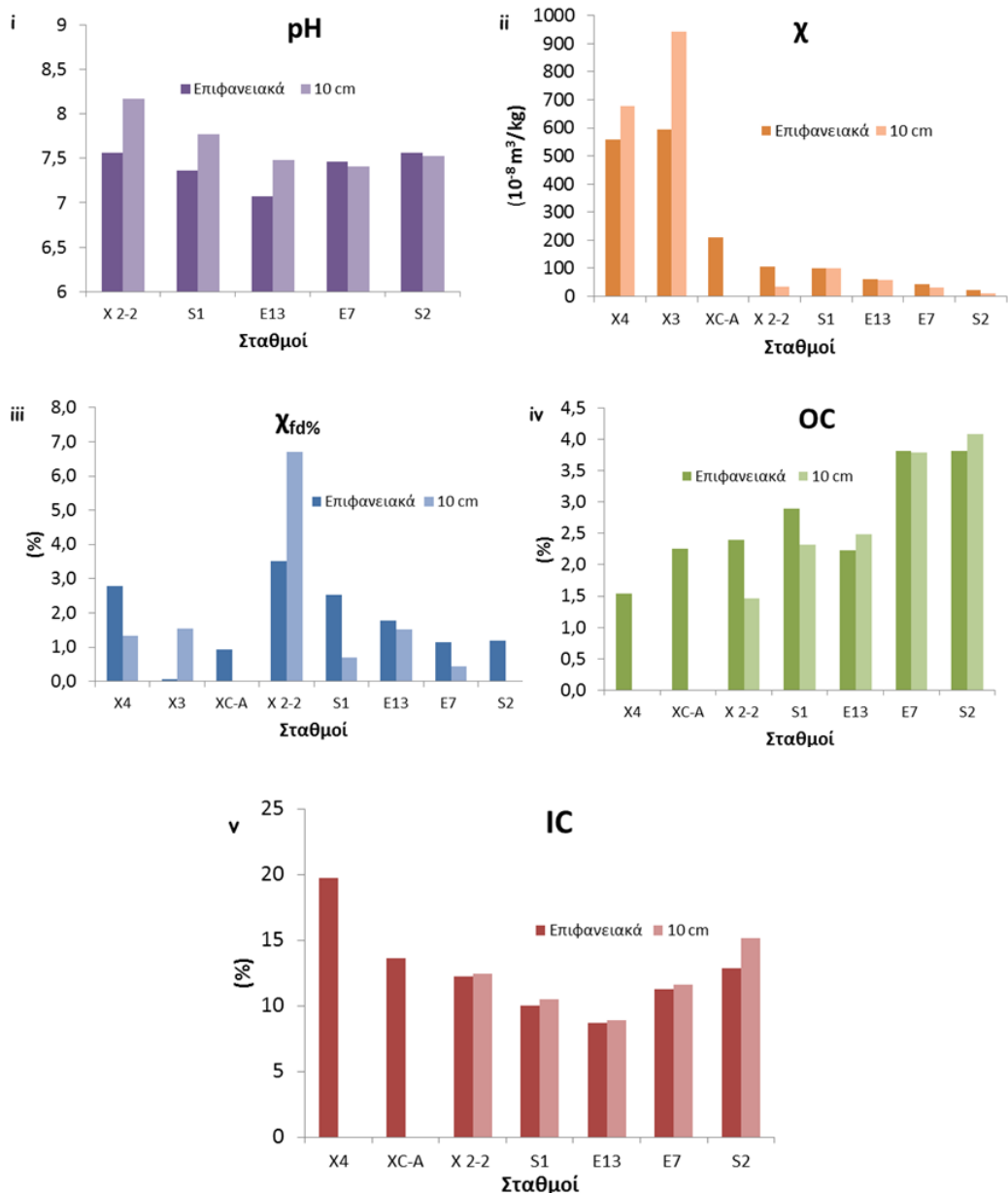
Στον Πίνακα 5.1.1 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (βάθους 10 cm) του κόλπου της Ελευσίνας. Οι βασικές γεωχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν το pH, τις μαγνητικές παραμέτρους, δηλαδή την μαγνητική επιδεκτικότητα και την εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα, τον οργανικό άνθρακα και τα ανθρακικά άλατα. Στο Σχήμα 5.1.1 απεικονίζονται οι χωρικές διακυμάνσεις των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα επιφανειακά και υποεπιφανειακά ιζήματα βάθους 10 cm.

Πίνακας 5.1.1: Στατιστικές παράμετροι του pH, της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd\%}$), του οργανικού άνθρακα (OC) και των ανθρακικών αλάτων (IC).

Είδος ιζημάτων	Στατιστική παράμετρος	pH	χ $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$\chi_{fd\%}$	OC %	IC %
Επιφανειακά ιζήματα	Ελάχιστη τιμή	7,07	23,9	0,05	1,54	8,72
	Μέγιστη τιμή	7,56	593,3	3,51	3,82	19,76
	Μέση τιμή	7,40	211,8	1,74	2,71	12,65
	Διάμεση τιμή	7,46	103,0	1,49	2,40	12,26
	Τυπική απόκλιση	0,20	231,5	1,14	0,86	3,56
Υπο-επιφανειακά ιζήματα βάθους 10 cm	Ελάχιστη τιμή	7,41	11,4	0	1,46	8,92
	Μέγιστη τιμή	8,17	941,8	6,72	4,09	15,2
	Μέση τιμή	7,67	265,4	1,74	2,83	11,72
	Διάμεση τιμή	7,52	57,2	1,33	2,49	11,60
	Τυπική απόκλιση	0,31	381,0	2,27	1,09	2,33

Παρατηρήσεις:

- Στους σταθμούς X4, X3 και XC-A δε μετρήθηκε το pH και στο σταθμό X3 δε μετρήθηκαν ο οργανικός άνθρακας και τα ανθρακικά άλατα.
- Στους σταθμούς X4 και XC-A δε λήφθηκε υπο-επιφανειακό δείγμα.
- Στα διαγράμματα των μαγνητικών παραμέτρων ως υπο-επιφανειακό δείγμα στους X3 και X4 λήφθηκαν υπόψη οι υπολογισμοί του Panagiotoulas et al, 2015 για τον ορίζοντα 9-10 cm των αντίστοιχων πυρήνων.



Σχήμα 5.1.1: Χωρική διακύμανση i) του pH, ii) της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), iii) της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_{fd}%), iv) του οργανικού άνθρακα (OC) και v) των ανθρακικών αλάτων (IC) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.

Παρατηρήσεις:

- Στους σταθμούς X4 και XC-A δε λήφθηκε υπο-επιφανειακό δείγμα.
- Στο σταθμό X2-2, ως υπο-επιφανειακό δείγμα, λήφθηκε υπόψη ο ορίζοντας 9-10 cm του πυρήνα X2-2.
- Στα διαγράμματα των μαγνητικών παραμέτρων ως υπο-επιφανειακό δείγμα στους σταθμούς X3 και X4 λήφθηκαν υπόψη οι υπολογισμοί του Panagiotoulas et al., 2015 για τον ορίζοντα 9-10 cm των αντίστοιχων πυρήνων.

Το pH των επιφανειακών ιζημάτων κυμαίνεται μεταξύ 7,07-7,56, με τη χαμηλότερη τιμή να εμφανίζεται στο σταθμό E13, και τη μέγιστη στο σταθμό S2. Το pH των υπο-επιφανειακών ιζημάτων κυμαίνεται από 7,41 (σταθμός E7) έως 8,17 (Δείγμα X2-2 (9-10 cm)).

Η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση των σιδηριμαγνητικών ορυκτών που απαντώνται στο δείγμα [79, 93,150,151]. Όσον αφορά στα επιφανειακά ιζήματα, η μαγνητική επιδεκτικότητα χ παρουσιάζει σημαντική (χωρική) διακύμανση μεταξύ των σταθμών με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται στο δείγμα X3 και την ελάχιστη στο σταθμό S2 (εύρος: 23,9 – 593,3 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), δηλαδή μειώνεται από το ανατολικό τμήμα του κόλπου προς το δυτικό. Οι τιμές δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις μαγνητικών ορυκτών και είναι μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν από την Μπότσου (2007) [48] στα επιφανειακά ιζήματα του συστήματος του Ασωπού ποταμού (εύρος: 32,1 - 89,4 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Αντίστοιχη τάση μείωσης της μαγνητικής επιδεκτικότητας από τα ανατολικά προς τα δυτικά παρατηρείται και στα υπο-επιφανειακά ιζήματα με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται στο σταθμό X3 (9-10 cm) ($941,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) και την ελάχιστη στο σταθμό S2 ($11,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Στην παρούσα εργασία, οι τιμές της είναι, γενικά, υψηλές και υποδηλώνουν την παρουσία μαγνητικών κόκκων που προέρχονται από διεργασίες καύσης ή/και πρωτογενή ορυκτά [151-153]. Οι υψηλές τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας στους σταθμούς X3 και X4 δείχνουν την εισροή μαγνητικών σωματιδίων από τη βιομηχανική δραστηριότητα της Χαλυβουργικής (π.χ καύσεις), η οποία βρίσκεται σε μικρή απόσταση από τους σταθμούς αυτούς.

Αντίθετα, η εξαρτώμενη από την συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα χ_{fd} ως ποσοστό της χ , $\chi_{fd}\%$ κυμαίνεται από 0,05 έως 3,51% στα επιφανειακά ιζήματα και από 0 έως 6,72% στα υπο-επιφανειακά ιζήματα. Η $\chi_{fd}\%$ χρησιμοποιείται ευρύτατα για την αναγνώριση της παρουσίας των υπερ-παραμαγνητικών ορυκτών SP (superparamagnetics) [88,147,148]. Τέτοια λεπτόκοκκα μαγνητικά ορυκτά (όπως ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης) σπάνια απαντώνται στα συνήθη γεωλογικά μητρικά πετρώματα και σπάνια προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ καύση ορυκτών καυσίμων) κι άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες [88,152]. Αντίθετα, υψηλές τιμές της $\chi_{fd}\%$ συνδέονται με διεργασίες πεδογένεσης [151,153]. Στην παρούσα εργασία, τα χαμηλά ποσοστά που επικρατούν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών X3 και X4 δείχνουν την προέλευση των μαγνητικών κόκκων από τη βιομηχανική δραστηριότητα της Χαλυβουργικής [153]. Τα υψηλότερα ποσοστά που παρατηρούνται στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οφείλονται στις διεργασίες διαγένεσης, οι οποίες προκαλούν λέπτυνση των κόκκων. Το ίδιο συμπέρασμα έχει εξαχθεί από την Μπότσου (2007) [48].

Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανικό άνθρακα (OC) στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 1,54 έως 3,82%. Ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές προσδιορίζονται στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (εύρος: 1,46–4,09%). Οι μεγαλύτερες

τιμές προσδιορίζονται στο δυτικό τμήμα του κόλπου, όπου επικρατούν τα μεγαλύτερα βάθη και ανοξικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, στον κόλπο της Ελευσίνας, το μεγαλύτερο μέρος της ανταλλαγής των υπο-επιφανειακών υδάτων γίνεται μέσω του ανατολικού διαύλου της Ελευσίνας, ο οποίος είναι πολύ βαθύτερος (25 m) από ότι ο δυτικός (10 m) [100]. Λόγω της ειδικής μορφολογίας και κυκλοφορίας του νερού του κόλπου, τα βαθύτερα στρώματα (μεγαλύτερα από 15 μέτρα) απομονώνονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταδιακά υποξικές και ανοξικές συνθήκες, κατά τη διάρκεια της έντονης στρωμάτωσης τους θερινούς μήνες [101,11]. Γενικά, οι ανοξικές συνθήκες χαρακτηρίζονται από απουσία οξυγόνου, απουσία νιτρωδών και νιτρικών ιόντων, βακτηριακή αναγωγή θειικών ιόντων και παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, αμμωνίας και υδρόθειου και τέλος μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής με ταυτόχρονη επικράτηση των οργανικών ουσιών [31].

Ο ανόργανος άνθρακας (IC) δεν παρουσιάζει σημαντική διακύμανση τόσο στα επιφανειακά (μέση τιμή $\pm$ τυπική απόκλιση (τ.α): $12,65 \pm 3,56\%$), όσο και στα υπο-επιφανειακά ιζήματα ($11,72 \pm 2,33\%$). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσδιορίζονται ανατολικά, στον σταθμό Χ4 (19,76%) στα επιφανειακά ιζήματα και στον S2 (15,16%), στο δυτικό τμήμα του κόλπου, στα υπο-επιφανειακά ιζήματα. Η περιοχή μας ανήκει γεωλογικά στην ενότητα της «Υποπελαγονικής», η οποία αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθους, δολομιτικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 3.5: Γεωλογία). Επομένως, το περιεχόμενο των ιζημάτων σε ανθρακικά θα έπρεπε να είναι υψηλό. Οι σχετικά μικρές τιμές οφείλονται στον προσδιορισμό τους στο κλάσμα της ιλυαργίλου και στην «απομάκρυνση» μ'αυτόν τον τρόπο ενός σημαντικού κλάσματος του ανθρακικού περιεχομένου [154].

5.2 Ολικό περιεχόμενο μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα

Στον Πίνακα 5.2.1 και στον Πίνακα 5.2.2 δίνονται αντίστοιχα οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας. Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.2.1 απεικονίζονται γραφικά οι χωρικές τους διακυμάνσεις.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος [15]. Προκειμένου να διερευνηθεί η χωρική διακύμανση στο Σχήμα 5.2.2 δίνονται και οι κανονικοποιημένοι λόγοι των συγκεντρώσεων των μετάλλων προς τη συγκέντρωση του αργιλίου. Η κανονικοποίηση προς Al είναι μια μέθοδος φυσικής και γεωχημικής «διόρθωσης» των περιεκτικοτήτων των ιζημάτων σε μέταλλα ως προς την επίδραση της φυσικής διακύμανσης στη σύσταση των ιζημάτων [121], λόγω της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογίας [15].

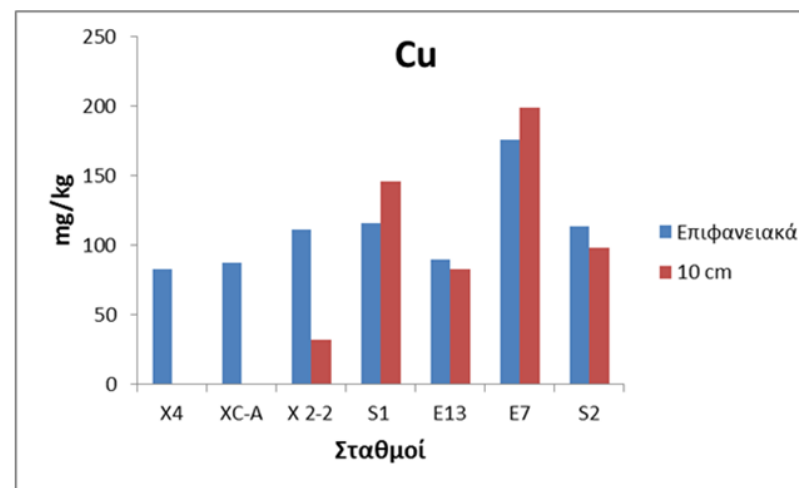
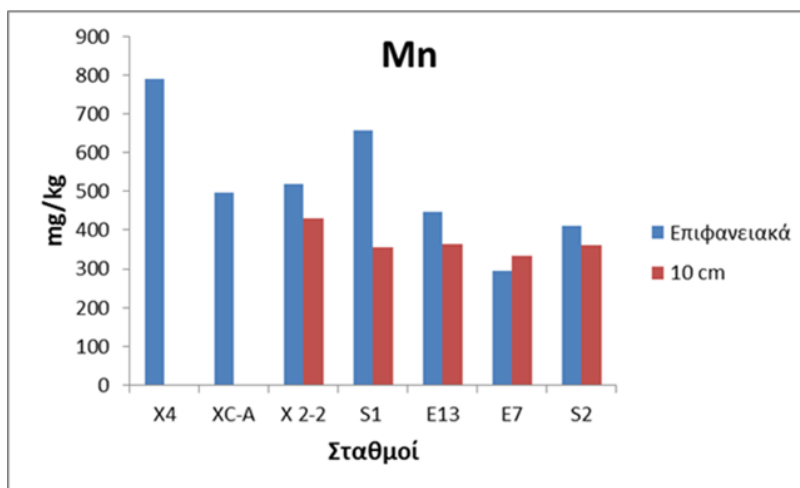
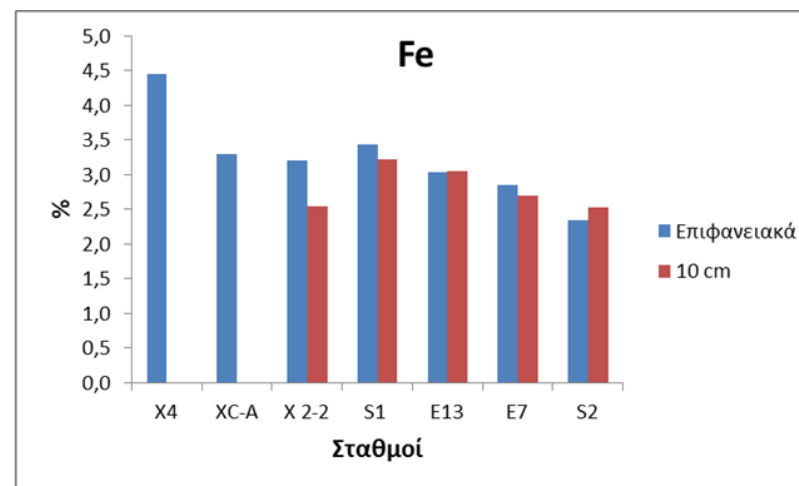
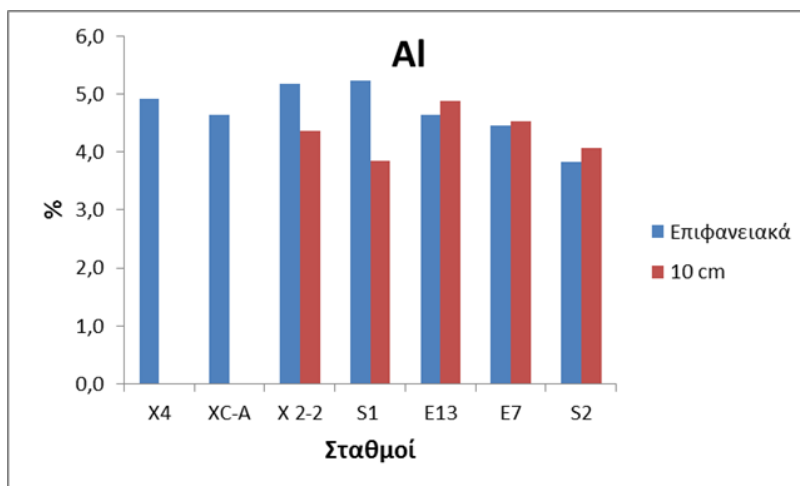
Πίνακας 5.2.1: Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα

Επιφανειακά ιζήματα	Al	Fe	Mn	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	%	%	mg/kg	mg/kg	μg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Χ4*	4,91	4,45	791	83	693	170	234	511
ΧC-A*	4,63	3,29	497	88	1223	129	165	313
Χ 2-2 (0-1 cm)	5,17	3,20	520	111	1674	102	211	467
S1/επ.	5,23	3,44	656	116	1728	111	191	333
E13/επ.	4,64	3,04	446	89	712	110	99	306
E7/επ.	4,46	2,85	296	175	1054	162	134	537
S2/επ.	3,84	2,35	412	114	538	192	91	344
Ελάχιστη τιμή	3,84	2,35	296	83	538	102	91	306
Μέγιστη τιμή	5,23	4,45	791	175	1728	192	234	537
Μέση τιμή	4,70	3,23	517	111	1089	139	160	401
Διάμεση τιμή	4,64	3,20	497	111	1054	129	165	344
Τυπική απόκλιση	0,48	0,64	163	32	478	35	55	100

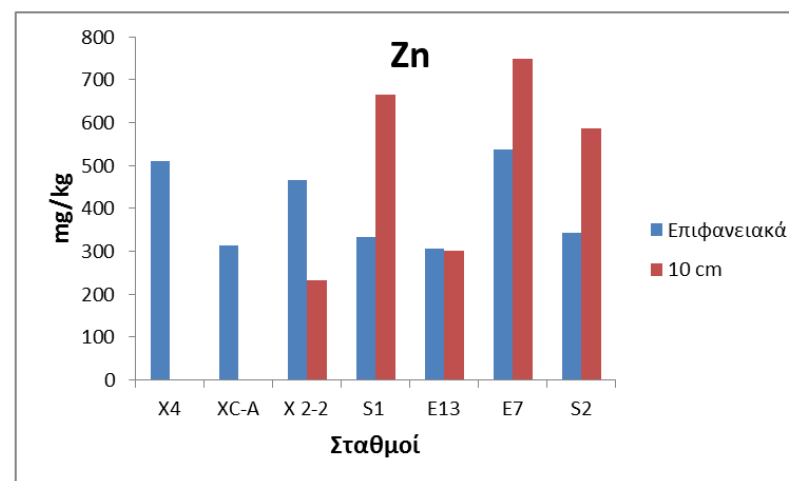
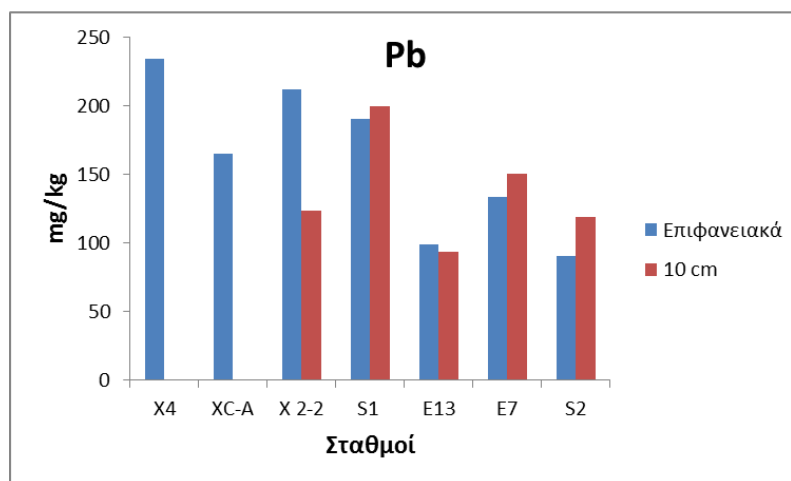
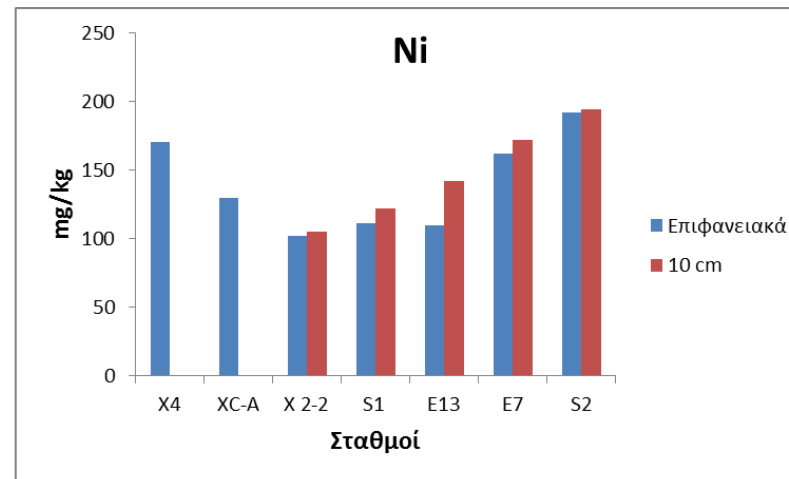
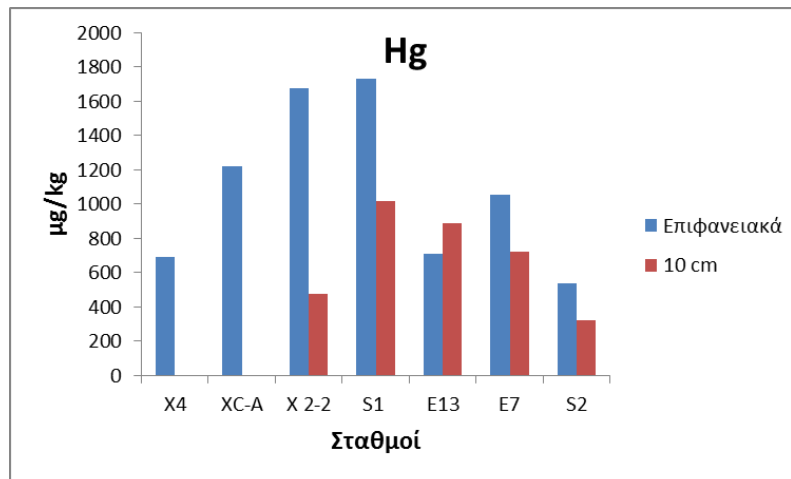
(*) Στους σταθμούς Χ4 και ΧC-A δε λήφθηκε υπο-επιφανειακό δείγμα

Πίνακας 5.2.2: Ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα υπο-επιφανειακά ιζήματα

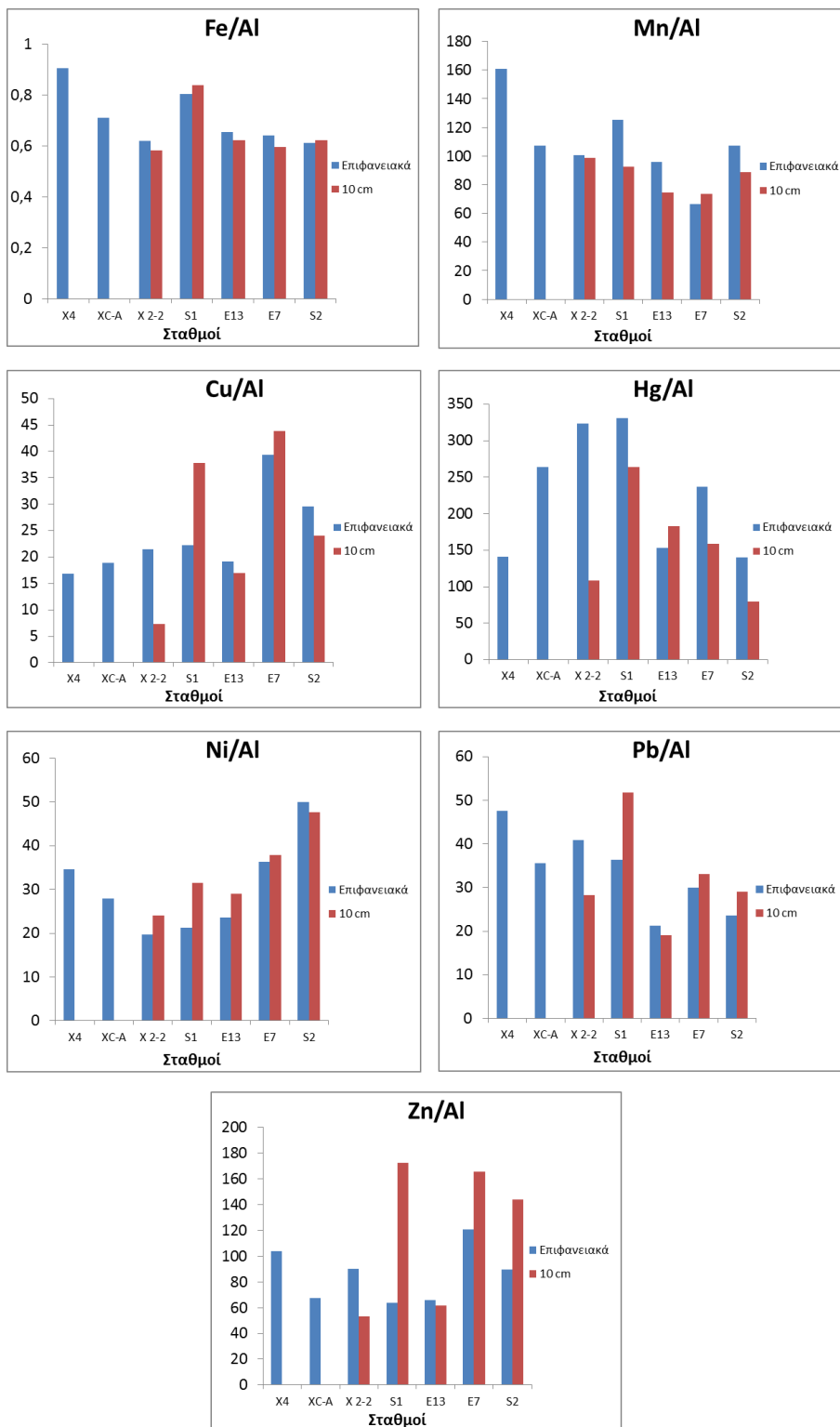
Υποεπιφανειακά ιζήματα	Al	Fe	Mn	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	%	%	mg/kg	mg/kg	μg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
X 2-2 (9-10 cm)	4,36	2,54	431	32	474	105	123	233
S1/ υποεπ.	3,85	3,23	357	146	1018	122	200	665
E13 /υποεπ.	4,88	3,04	364	83	891	142	93	302
E7/ υποεπ.	4,53	2,70	332	199	720	172	150	750
S2/ υποεπ.	4,07	2,53	361	98	323	194	118	586
Ελάχιστη τιμή	3,85	2,53	332	32	323	102	91	306
Μέγιστη τιμή	4,88	3,23	431	199	1018	192	234	537
Μέση τιμή	4,34	2,81	369	111	685	147	137	507
Διάμεση τιμή	4,36	2,70	361	98	720	141	123	586
Τυπική απόκλιση	0,40	0,31	37	64	287	36	40	228



Σχήμα 5.2.1: Χωρική διακύμανση των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας (Στους σταθμούς X4 και XC-A δε λήφθηκε υπο-επιφανειακό δείγμα).



Σχήμα 5.2.1: (συνέχεια)



Σχήμα 5.2.2: Χωρική διακύμανση των κανονικοποιημένων προς αργίλιο συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.

Το αργίλιο (Al) κυμαίνεται από 3,84 έως 5,23% (w/w) στα επιφανειακά ιζήματα και από 3,85 έως 4,88% στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 5.2.3). Σε όλους τους σταθμούς δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων επιφάνειας και βάθους. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, στα επιφανειακά ιζήματα παρατηρούνται στο σταθμό S1 (ανατολικά), ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα προσδιορίζονται στον σταθμό E13, ενώ οι μικρότερες στο σταθμό S2 (δυτικά) στα επιφανειακά ιζήματα και στον σταθμό S1 στα υπο-επιφανειακά ιζήματα. Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας χαρακτηρίζονται από ανατολικά προς τα δυτικά ως ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο αντίστοιχα [155]. Αυτός ο χαρακτηρισμός επιβεβαιώνεται και στην παρούσα εργασία, καθώς το υψηλότερο ποσοστό του αργιλίου στα επιφανειακά ιζήματα παρατηρείται στο σταθμό S1, κάτι που δείχνει την επικράτηση ορυκτών της αργίλου στα ανατολικά του κόλπου.

Ο σίδηρος (Fe) κυμαίνεται από 2,35 έως 4,45% (w/w) στα επιφανειακά ιζήματα και από 2,53 έως 3,23% στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 5.2.3). Στο σταθμό S2 οι συγκεντρώσεις του Fe είναι μικρότερες στα επιφανειακά ιζήματα σε σχέση με τα ιζήματα βάθους 10 cm, ενώ στους σταθμούς E7 και S2 παρατηρείται το αντίθετο (Σχήμα 5.2.1). Ως προς τη χωρική διακύμανση και λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των μεγέθους κόκκων, από το Σχήμα 5.2.2 προκύπτει ότι οι λόγοι Fe/Al, παρουσιάζουν μία τάση μείωσης από τον σταθμό S1, στα ανατολικά του κόλπου, προς τον σταθμό S2 που βρίσκεται στο δυτικό τμήμα του κόλπου της Ελευσίνας.

Ο Fe παρουσιάζει στατιστικά σημαντική θετική συσχέτιση με τη μαγνητική επιδεκτικότητα, τόσο στα επιφανειακά, όσο και στα υπο-επιφανειακά ιζήματα ($r=0.949$, $p<0.0005$). Ήδη, στις πρώτες εργασίες στον κόλπο της Ελευσίνας [7,79] επισημάνθηκε η χρησιμότητα των μαγνητικών μετρήσεων στη γεωχημική μελέτη των μετάλλων και διαλευκάνθηκε η πηγή προέλευσης του Fe στην περιοχή μελέτης. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι τα μαγνητικά σωματίδια, πλούσια σε οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, που προέρχονται από τη βιομηχανική δραστηριότητα της Χαλυβουργικής, που βρίσκεται εγκατεστημένη στις βορειοανατολικές ακτές του κόλπου, αποτελούσαν ένα σημαντικό και σταθερό κλάσμα του σωματιδιακού σιδήρου (και επομένως και των ιζημάτων) στον κόλπο. Αντίθετα, οι αυθιγενείς, καθώς επίσης και χερσογενείς εισροές σωματιδιακού σιδήρου, παρουσίασαν έντονη εποχιακή διακύμανση, που σχετίζεται με την ανάπτυξη ανοξικών συνθηκών κατά τη διάρκεια του θέρους στο δυτικό τμήμα του κόλπου, αλλά και την απόπλυση των εδαφών κατά τη διάρκεια του χειμώνα με τις υψηλές βροχοπτώσεις, αντίστοιχα [96,100,153]. Στην παρούσα εργασία, οι υψηλές τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας στους σταθμούς X3 και X4 δείχνουν την εισροή μαγνητικών σωματιδίων από τη δραστηριότητα της Χαλυβουργικής (π.χ καύσεις), η οποία βρίσκεται σε μικρή απόσταση από τους σταθμούς αυτούς. Άρα τα μαγνητικά σωματίδια, πλούσια σε οξυ-υδροξείδια του

σιδήρου, εξακολουθούν να αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα του σωματιδιακού σιδήρου.

Το μαγγάνιο (Mn) κυμαίνεται από 296 έως 791 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα και από 332 έως 431 mg/kg στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 5.2.3). Στα επιφανειακά ιζήματα παρατηρούνται μεγαλύτερες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων, συγκριτικά με τα υποεπιφανειακά ιζήματα. Στα ιζήματα του σταθμού E7 παρατηρείται μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του Mn στην επιφάνεια σε σχέση με το βάθος. Αντίθετα, στους υπόλοιπους σταθμούς, οι συγκεντρώσεις του Mn στα επιφανειακά ιζήματα είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα υπο-επιφανειακά (Σχήμα 5.2.1). Η διακύμανση των τιμών του λόγου Mn /Al (Σχήμα 5.2.2) υποδεικνύει τον εμπλουτισμό των ιζημάτων σε Mn στους σταθμούς S1 και στον S2, ιδίως στα επιφανειακά ιζήματα. Χαμηλότερες τιμές προσδιορίζονται στους σταθμούς E7 και E13.

Ο χαλκός (Cu) κυμαίνεται από 83 έως 175 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οι τιμές του κυμαίνονται από 32 έως 199 mg/kg (Πίνακας 5.2.3). Στους σταθμούς S1 και E7 παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης από το βάθος στην επιφάνεια, ενώ στους σταθμούς E13 και S2 παρατηρείται η αντίστροφη τάση (Σχήμα 5.2.1). Ο λόγος Cu/Al στα επιφανειακά ιζήματα παρουσιάζει σημαντική διακύμανση μεταξύ των σταθμών S1 και S2. Οι μεγαλύτερες τιμές στους σταθμούς E7 και S2 σε σχέση με τους σταθμούς E13 και S1, στα επιφανειακά ιζήματα, υποδεικνύουν ότι τα ιζήματα στο δυτικό τμήμα του κόλπου είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε Cu σε σχέση με το κεντρικό και ανατολικό τμήμα (Σχήμα 5.2.2).

Ο υδράργυρος (Hg) κυμαίνεται από 538 έως 1728 µg/kg στα επιφανειακά ιζήματα και από 323 έως 1018 µg/kg στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 5.2.3). Στα επιφανειακά ιζήματα παρατηρούνται μεγαλύτερες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων, συγκριτικά με τα υποεπιφανειακά ιζήματα. Στα ιζήματα του σταθμού E13 παρατηρείται μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του Hg στην επιφάνεια σε σχέση με το βάθος. Αντίθετα, στους υπόλοιπους σταθμούς, οι συγκεντρώσεις του Hg στα επιφανειακά ιζήματα είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα υπο-επιφανειακά (Σχήματα 5.2.1 και 5.2.2), κάτι που υποδεικνύει τη σημαντική αύξηση των εισροών Hg στον κόλπο της Ελευσίνας σε σχέση με το παρελθόν. Η μέγιστη συγκέντρωση του Hg παρατηρείται στο σταθμό S1 και η ελάχιστη στο σταθμό S2, τόσο στα επιφανειακά, όσο και στα υπο-επιφανειακά ιζήματα.

Το νικέλιο (Ni) κυμαίνεται από 102 έως 192 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οι τιμές του κυμαίνονται από 105 έως 194 mg/kg (Πίνακας 5.2.3). Σε όλους τους σταθμούς παρατηρείται μια μείωση από το βάθος στην επιφάνεια. Στο σταθμό S2 αυτή η μείωση είναι αμελητέα (Σχήμα 5.2.1). Ο λόγος Ni/Al στα επιφανειακά ιζήματα παρουσιάζει σημαντική διακύμανση μεταξύ των σταθμών S1 και S2. Οι μεγαλύτερες τιμές στους σταθμούς E7 και S2 σε σχέση με

τους σταθμούς E13 και S1, στα επιφανειακά ιζήματα, υποδεικνύουν ότι τα ιζήματα στο δυτικό τμήμα του κόλπου είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε Ni σε σχέση με το κεντρικό και ανατολικό τμήμα (Σχήμα 5.2.2).

Ο μόλυβδος (Pb) κυμαίνεται από 91 έως 234 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 93 έως 200 mg/kg (Πίνακας 5.2.3). Στους σταθμούς S1, E7 και S2 οι συγκεντρώσεις του Pb στα επιφανειακά ιζήματα είναι μικρότερες από τα υπο-επιφανειακά ιζήματα. Στον σταθμό E13, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις του Pb μεταξύ των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων (Σχήμα 5.2.1). Οι μεγαλύτερες τιμές του λόγου Pb/Al στον σταθμό S1 τόσο στα επιφανειακά, όσο και στα ιζήματα βάθους, υποδεικνύει τον σχετικό εμπλουτισμό των ιζημάτων στο ανατολικό τμήμα του κόλπου (Σχήμα 5.2.2). Οι κύριες πηγές του μολύβδου στον κόλπο της Ελευσίνας είναι τα χαλυβουργεία, τα ναυπηγεία, τα διυλιστήρια και τα εργοστάσια τσιμέντου [101]. Επομένως, ο εμπλουτισμός στο σταθμό S1 είναι πιθανό να οφείλεται στη γειννίαση του σταθμού S1 με τη Χαλυβουργική στην Ελευσίνα, καθώς και τα ναυπηγεία και διυλιστήρια στο Σκαρμαγκά.

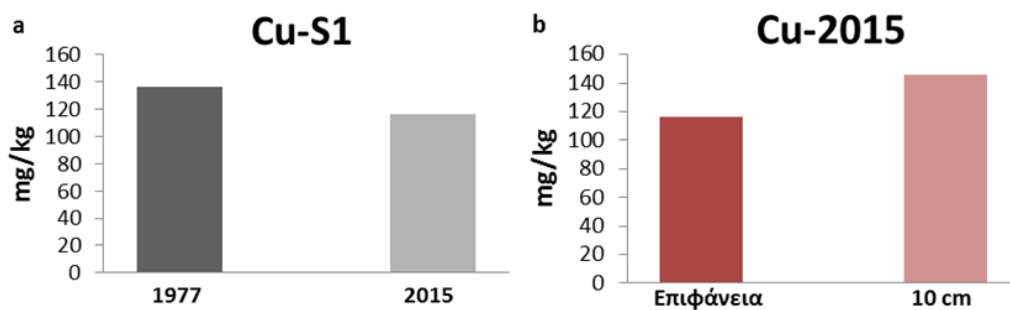
Τέλος, ο ψευδάργυρος (Zn) κυμαίνεται από 306 έως 537 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται από 233 έως 750 mg/kg προσδιορίζονται στα ιζήματα βάθους 10 cm (Πίνακας 5.2.3). Με εξαίρεση τον σταθμό E13 (παρουσιάζει ασήμαντη αύξηση της περιεκτικότητας), σε όλους τους σταθμούς οι συγκεντρώσεις του Zn στα επιφανειακά ιζήματα είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τα υποεπιφανειακά ιζήματα (Σχήμα 5.2.1), κάτι που υποδεικνύει τη σημαντική μείωση των εισροών Zn στον κόλπο της Ελευσίνας σε σχέση με το παρελθόν. Όσον αφορά στη διακύμανση του Zn, πιο εμπλουτισμένα είναι πλέον τα ιζήματα του δυτικού τμήματος του κόλπου (σταθμός E7). Αντίθετα, στις παλαιότερες αποθέσεις (των υπο-επιφανειακών ιζημάτων), η μεγαλύτερη τιμή του λόγου Zn /Al προσδιορίζεται στα ιζήματα του σταθμού S1 (Σχήμα 5.2.2).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου στα επιφανειακά ιζήματα κι ακολουθούν ο χαλκός και ο μόλυβδος, οι οποίοι μειώνονται περιστασιακά. Οι μικρότερες τιμές στα υπο-επιφανειακά ιζήματα μπορεί να οφείλονται εν μέρει και στη διαγένεση. Αντίθετα, παρατηρείται σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων του υδράργυρου, γεγονός το οποίο είναι ανησυχητικό, λόγω της υψηλής τοξικότητας του μετάλλου. Ο υδράργυρος χαρακτηρίζεται ως μέταλλο υψηλού κινδύνου, καθώς λόγω των υψηλών του συγκεντρώσεων, είναι πολύ πιθανό να προσβληθούν οι βενθικοί οργανισμοί της περιοχής. Οι αυξημένες τιμές του Ni πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα [158].

Η εκτίμηση της διαχρονικής εξέλιξης από βαρέα μέταλλα στα ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας γίνεται μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων που

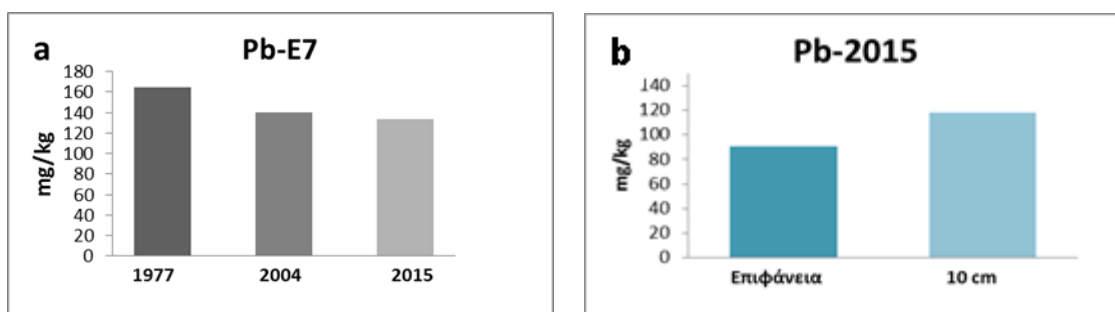
παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας με παλαιότερα δεδομένα του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος.

Τα παλαιότερα δεδομένα του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέλιξη της ρύπανσης προέρχονται από τα δεδομένα του Καθηγητή κ. Σκούλλου [7,101,118] στους ίδιους σταθμούς δειγματοληψίας και με τις ίδιες μεθόδους κατεργασίας και ανάλυσης των ιζημάτων. Επιπλέον, σύγκριση γίνεται και με τα διαθέσιμα δεδομένα του προγράμματος παρακολούθησης των Ελληνικών Θαλασσών MEDPOL, τα οποία αφορούν στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής μελέτης για το έτος 2004.



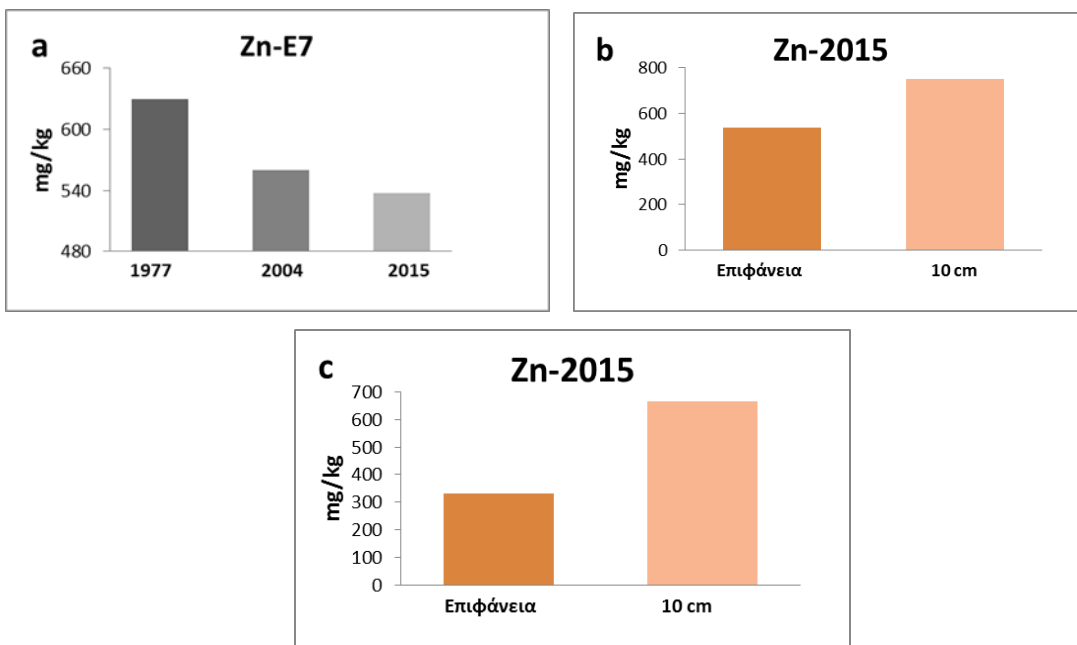
Σχήμα 5.2.3. Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του χαλκού (Cu) α) στα ιζήματα του σταθμού S1 (Scoullou 1979; 1981) και 2015 (Μπότσου κ.ά, 2015)), και b) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του ίδιου σταθμού.

Στο Σχήμα 5.2.3 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού S1 για τα έτη 1977 [7] και 2015 [8]. Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι τα τελευταία 40 χρόνια η συγκέντρωση του χαλκού μειώθηκε κατά 15%. Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων του χαλκού στον επιφανειακό ορίζοντα και στον ορίζοντα των 10 cm του σταθμού S1 προκύπτει ότι η μείωση ανέρχεται σε 21%.



Σχήμα 5.2.4 Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) α) στα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 για τα έτη 1977 (Scoullou 1979; 1981), 2004 (MEDPOL) και 2015 (Μπότσου κ.ά, 2015), και b) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού S2.

Μείωση παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις του Pb, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 5.2.4 για τα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 από το κεντρικό τμήμα του κόλπου για την περίοδο 1977–2015, αλλά και στους σταθμούς S1 και S2 (Σχήμα 5.2.1 και 5.2.2). Στο σταθμό S2, η μείωση των συγκεντρώσεων του μολύβδου (Pb) από το βάθος των 10 cm στον επιφανειακό ορίζοντα ανέρχεται σε 24%.



Σχήμα 5.2.5 Διαχρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου (Zn) α) στα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 για τα έτη 1977 (Scoulllos 1979; 1981), 2004 (MEDPOL) και 2015 (Μπότσου κ.ά., 2015), β) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 και γ) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του σταθμού S1.

Μείωση παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις του Zn, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 5.2.5a για τα επιφανειακά ιζήματα του σταθμού E7 από το κεντρικό τμήμα του κόλπου για την περίοδο 1977–2015, αλλά και στους σταθμούς S1 (Σχήμα 5.2.1) και S2 (Σχήμα 5.8.3 c). Στο σταθμό E7 (Σχήμα 5.2.5b), η μείωση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου (Zn) από το βάθος των 10 cm στον επιφανειακό ορίζοντα ανέρχεται σε 28%. Τέλος, στο σταθμό S1 (Σχήμα 5.2.5c) παρατηρείται η πιο αξιόλογη μείωση των συγκεντρώσεων του ψευδάργυρου που ανέρχεται στο 50%.

5.3 Πυρήνας X2-2

5.3.1 Βασικές γεωχημικές παράμετροι

Στον Πίνακα 5.3.1.1 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα ιζήματα του πυρήνα X2-2. Οι βασικές γεωχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν το pH, τις μαγνητικές παραμέτρους, δηλαδή την μαγνητική επιδεκτικότητα και την εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα, τον οργανικό άνθρακα και τα ανθρακικά άλατα. Στο Σχήμα 5.3.1.1 απεικονίζονται οι κάθετες κατανομές των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα ιζήματα του πυρήνα X2-2.

Πίνακας 5.3.1.1: Στατιστικές παράμετροι του pH, της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ), της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd\%}$), του οργανικού άνθρακα (OC) και των ανθρακικών αλάτων (IC) των δειγμάτων του πυρήνα X2-2.

Στατιστική παράμετρος	pH	χ ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$\chi_{fd\%}$	OC (%)	IC (%)
Ελάχιστη τιμή	7,56	35,8	0,14	0,80	10,51
Μέγιστη τιμή	8,22	277,2	7,30	2,60	14,08
Μέση τιμή	7,95	97,2	2,98	1,76	11,57
Διάμεση τιμή	7,95	82,0	2,39	1,77	11,49
Τυπική απόκλιση	0,15	52,6	1,97	0,52	0,81

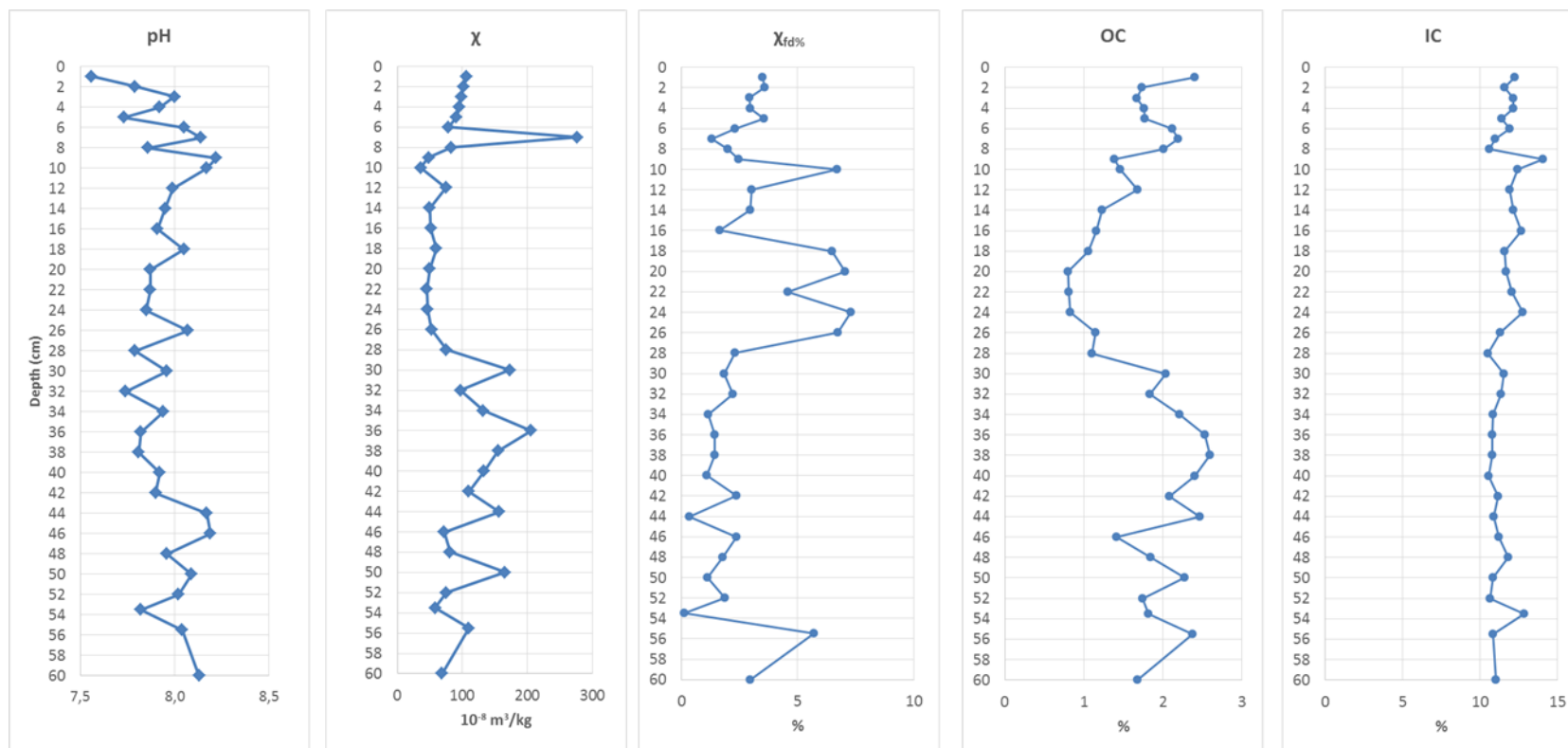
Το pH στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 7,56 έως 8,22 (Πίνακας 5.3.1.1). Ο ορίζοντας 0-1 cm παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή, ενώ ο ορίζοντας 8-9 cm την υψηλότερη τιμή του pH. Γενικά, η κατακόρυφη κατανομή του pH (Σχήμα 5.3.1.1) παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις, κυρίως από την επιφάνεια έως τα 10 cm, ωστόσο, οι τιμές σ'όλο το μήκος του πυρήνα διατηρούνται ουδέτερες έως ελαφρώς αλκαλικές. Η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα αυξάνεται με ελάττωση του pH [19]. Οι υψηλές τιμές του pH (αλκαλικό περιβάλλον) στον πυρήνα δεν υποβοηθούν την κινητοποίηση των υπαρχόντων βαρέων μετάλλων, καθιστώντας τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα [152].

Ο οργανικός άνθρακας (%OC) κατά μήκος του πυρήνα κυμαίνεται από 0,80 έως 2,60% και η μέση τιμή είναι 1,76%. Η επιβάρυνση της περιοχής με οργανική ύλη έχει δειχθεί στο παρελθόν από τους Κανελλοπούλου κ.ά, 2004 [155], οι οποίοι μελετώντας πυρήνες ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας, σε σταθμούς που γειτνιάζουν με τους αντίστοιχους S1, E7 και S2, βρήκαν περιεκτικότητες οργανικού

άνθρακα που κυμαίνονται από 2,5 έως 4% στα πρώτα 12 cm των πυρήνων, ενώ στα βαθύτερα στρώματα των πυρήνων ήταν~ 1%.

Στην παρούσα εργασία, η κάθετη κατανομή του οργανικού άνθρακα δείχνει κάποιες διακυμάνσεις ανάλογα με το βάθος. Στην επιφάνεια παρατηρείται αυξημένη τιμή, πιθανόν, επειδή η προερχόμενη από πρόσφατες εισροές οργανική ύλη δεν έχει προλάβει να οξειδωθεί. Στη συνέχεια και έως τα 6 cm παρατηρείται μια τάση μείωσης του ποσοστού του οργανικού άνθρακα, ενώ στον ορίζοντα 6-7 cm αυξάνεται η τιμή του. Αντίθετα, από τα 9-28 cm, η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανικό άνθρακα είναι χαμηλή (επικρατούν τα χαμηλότερα ποσοστά σ' όλη την κατανομή), και δείχνει την έντονη διαγένεση που επικρατεί, η οποία οδηγεί στην οξείδωση και καταστροφή της οργανικής ύλης. Από τα 28 cm έως το τέλος του πυρήνα, παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές του οργανικού άνθρακα και η κατανομή παρουσιάζει τις πιο έντονες διακυμάνσεις.

Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε ανθρακικά (% CaCO_3) κατά μήκος του πυρήνα κυμαίνεται από 10,51%-14,08% και η μέση τιμή είναι 11,57.



Σχήμα 5.3.1.1: Κάθετες κατανομές των βασικών γεωχημικών παραμέτρων στα ιζήματα του πυρήνα Χ2-2.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) παρουσιάζει σημαντική διακύμανση κατά μήκος του πυρήνα με την ελάχιστη τιμή της να παρατηρείται στον ορίζοντα 9-10 cm ($35,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) και τη μέγιστη στον ορίζοντα 6-7 cm ($277,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Η αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (δηλ. των σιδηριμαγνητικών ορυκτών) σε ορισμένους ορίζοντες μπορεί να οφείλεται σε γεωλογικά αίτια (πρωτογενή ορυκτά) [151,152] και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καύση ορυκτών καυσίμων, ρύποι από μεταλλουργικές βιομηχανίες κ.ά) [151-153]. Στην επιφάνεια, οι τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι υψηλές και αρχίζουν να παρουσιάζουν μια τάση μείωσης έως τα 6 cm. Η απότομη αύξησή της στον ορίζοντα 6-7 cm, η οποία συνοδεύεται από την ταυτόχρονη μείωση της $\chi_{fd}\%$, είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην έξαρση της βιομηχανικής δραστηριότητας της Χαλυβουργικής (δεκαετία του 1970), η οποία έχει αποτυπωθεί και σε άλλους πυρήνες από τον κόλπο της Ελευσίνας [153]. Από τα 9 έως 28 cm, παρατηρείται μείωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας, άρα και μείωση της υπάρξης σιδηριμαγνητικών ορυκτών. Η μαγνητική επιδεκτικότητα αρχίζει να παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές και πιο έντονες διακυμάνσεις στα μεγαλύτερα βάθη και συγκεκριμένα από τα 30 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα (Σχήμα 5.3.1.1).

Η εξαρτώμενη από την συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα χ_{fd} ως ποσοστό της χ , $\chi_{fd}\%$ κυμαίνεται από 0,14 έως 7,30%. Από την επιφάνεια έως τα 6 cm παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις, αλλά χαμηλά ποσοστά $\chi_{fd}\%$. Παρατηρείται, επίσης, μείωση του ποσοστού της εξαρτώμενης από τη συχνότητας μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd}\%$), η οποία συνοδεύεται από την απότομη αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) στον ορίζοντα 6-7 cm, που δείχνει την έξαρση της βιομηχανικής δραστηριότητας [153]. Από τα 9 έως τα 28 cm, το ποσοστό της $\chi_{fd}\%$ παρουσιάζει αυξημένες τιμές (ποσοστό $\chi_{fd}\%$ έως και 7,30%). Επίσης, σ' αυτό το διάστημα επικρατούν και οι χαμηλότερες τιμές του οργανικού άνθρακα, οι οποίες δείχνουν την οξείδωση της οργανικής ύλης, λόγω της διαγένεσης. Παρόλο που, γενικά, οι υψηλές τιμές της $\chi_{fd}\%$ δείχνουν την επικράτηση υπερ-παραμαγνητικών ορυκτών (SP) που προέρχονται από διεργασίες πεδογένεσης [151,153], η διαγένεση που επικρατεί σ' αυτό το διάστημα προκαλεί λέπτυνση των κόκκων. Το ίδιο συμπέρασμα έχει εξαχθεί από την Μπότσου (2007) [48]. Από τα 28 cm έως το τέλος του πυρήνα, οι τιμές της είναι, γενικά, χαμηλές με μόνη εξαίρεση στα 55,5 cm (5,69%).

5.3.2 Ολικό περιεχόμενο μετάλλων

Στον Πίνακα 5.3.2.1 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του ολικού περιεχόμενου των μετάλλων στα ιζήματα του πυρήνα Χ2-2. Στο Σχήμα 5.3.2.1 απεικονίζονται οι κάθετες κατανομές τους. Στον Πίνακα 5.3.2.2 δίνονται οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των ολικών μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και με τις βασικές γεωχημικές παραμέτρους, με βάση το μη-παραμετρικό συντελεστή Spearman.

Πίνακας 5.3.2.1: Στατιστικές παράμετροι του ολικού περιεχόμενου των μετάλλων του πυρήνα Χ2-2 (σε ποσοστά για το Al και Fe, σε mg/kg για τα Mn, Cu, Ni, Pb και Zn και σε µg/kg για τον Hg).

Μέταλλο	Ιζήματα του πυρήνα Χ2-2	
	Εύρος	Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση
Al (%)	4,4 - 5,7	5,2 ± 0,3
Fe (%)	2,5 – 4,3	3,2 ± 0,4
Mn (mg/kg)	402 - 594	480 ± 58
Cu (mg/kg)	21 - 111	55 ± 24
Hg (µg/kg)	226 - 1674	557 ± 262
Ni (mg/kg)	102 - 133	114 ± 9
Pb (mg/kg)	75 - 376	191 ± 80
Zn (mg/kg)	152 - 1140	514 ± 283

Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα του πυρήνα είναι: Al: 4,4 - 5,7%, Fe: 2,5 - 4,3%, Mn: 402-594 mg/kg, Cu: 21-111mg/kg, Hg: 226-1674 µg/kg, Ni: 102-133 mg/kg, Pb: 75-376 mg/kg και Zn: 152-1140 mg/kg.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος [15]. Για να απαληφθεί η επίδραση της κοκκομετρίας, στο Σχήμα 5.3.2.1 δίνονται κι οι κανονικοποιημένοι λόγοι των συγκεντρώσεων των μετάλλων προς τη συγκέντρωση του αργιλίου. Οι κάθετες κατανομές του ολικού περιεχομένου συγκρίνονται με τις κατανομές των λόγων των μετάλλων προς ένα συντηρητικό στοιχείο (σύμφωνα με τους Aundry et al. (2004) [156]), προκειμένου να αξιολογηθεί η προέλευσή τους. Παρόμοιες κατανομές υποδεικνύουν την επικράτηση

ανθρωπογενών ή σημειακών πηγών ρύπανσης, ενώ μονοτονικές κατανομές των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων προς Al υποδεικνύουν την επικράτηση λιθογενών ή διάχυτων πηγών [18,157]. Παρατηρώντας το Σχήμα 5.3.2.1, προκύπτει ότι οι κάθετες κατανομές των κανονικοποιημένων προς Al συγκεντρώσεων διατηρούν την ίδια μορφή με αυτές των ολικών συγκεντρώσεων για τα μέταλλα Cu, Hg, Pb, Zn που σημαίνει ότι ο πυρήνας επηρεάζεται από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης στον κόλπο, όσον αφορά τα συγκεκριμένα μέταλλα.

Η κατανομή του αργιλίου (Al) είναι γενικά ομοιόμορφη και παρουσιάζει κάποιες διακυμάνσεις μέχρι τα 16 cm, που, όμως, δε θεωρούνται σημαντικές. Από τα 16 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα, η κατανομή του αργιλίου σταθεροποιείται.

Η κάθετη κατανομή του Fe είναι ομαλή σε γενικές γραμμές. Παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις έως τα 9 cm τις οποίες διαδέχεται το υποεπιφανειακό ελάχιστο στον ορίζοντα 9-10 cm. Στη συνέχεια, οι συγκεντρώσεις σταθεροποιούνται έως τα 28 cm, ενώ μέχρι το τέλος του πυρήνα παρουσιάζουν, γενικά, μια τάση αύξησης με κάποιες διακυμάνσεις μικρού εύρους.

Η κάθετη κατανομή του Mn είναι ομαλή σε γενικές γραμμές. Παρατηρείται αυξημένη τιμή στον επιφανειακό ορίζοντα (0-1cm) και γενικά έως τα 20cm είναι ομαλή η κατανομή. Στους ορίζοντες 36-38 cm παρατηρούνται οι μέγιστες συγκεντρώσεις του μαγγανίου, ενώ έως το τέλος του πυρήνα η κατανομή είναι ομαλή με, γενικά, υψηλές συγκεντρώσεις.

Σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα που εμφανίζουν το μέγιστό τους σε μεγαλύτερα βάθη, ο Cu εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση στο επιφανειακό ίζημα (0-1 cm). Στο διάστημα 9-28 cm παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές του και από τα 28 cm έως το τέλος του πυρήνα, αρχίζουν να αυξάνονται οι συγκεντρώσεις του και παρατηρούνται οι μεγαλύτερες διακυμάνσεις. Η κάθετη κατανομή του χαλκού θα μπορούσε να μας οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι ο Cu εξακολουθεί να απορρίπτεται με αμείωτους (ή αυξανόμενους) ρυθμούς στην περιοχή.

Η κάθετη κατανομή του Hg είναι γενικά ομαλή με υψηλές συγκεντρώσεις. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στους επιφανειακούς ορίζοντες 0-1 cm και 1-2 cm, ενώ στο διάστημα 12-26 cm παρατηρείται μια μικρή μείωση των συγκεντρώσεων, οι οποίες έως το τέλος του πυρήνα αυξάνονται εκ νέου. Οι μεγαλύτερες ποσότητες του Hg στο έδαφος, τα ιζήματα και τα επιφανειακά ύδατα προέρχονται από την καύση των ορυκτών καυσίμων (κάρβουνο, πετρέλαιο και φυσικό αέριο [12]. Η εγγύτητα του πυρήνα X 2-2 με τα διυλιστήρια της Ελευσίνας, με χαλυβουργία και διυλιστήρια πετρελαίου δικαιολογεί τις υψηλές συγκεντρώσεις του Hg στην επιφάνεια.

Η κατανομή του Ni είναι γενικά ομαλή με πολύ μικρές διακυμάνσεις έως και τα 14 cm. Οι αυξημένες τιμές του Ni πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής, εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα [158].

Ο μόλυβδος (Pb) παρουσιάζει σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις μέχρι τα 9 cm. Στο διάστημα 9-28 cm παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις και από τα 28 cm έως το τέλος του πυρήνα παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις με έντονες διακυμάνσεις.

Ο ψευδάργυρος (Zn) εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις στα πρώτα 8 cm του πυρήνα. Από τα 12 έως τα 26 cm παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου και από τα 26 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα παρατηρούνται διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του ψευδάργυρου, οι οποίες παραμένουν, γενικά, υψηλές.

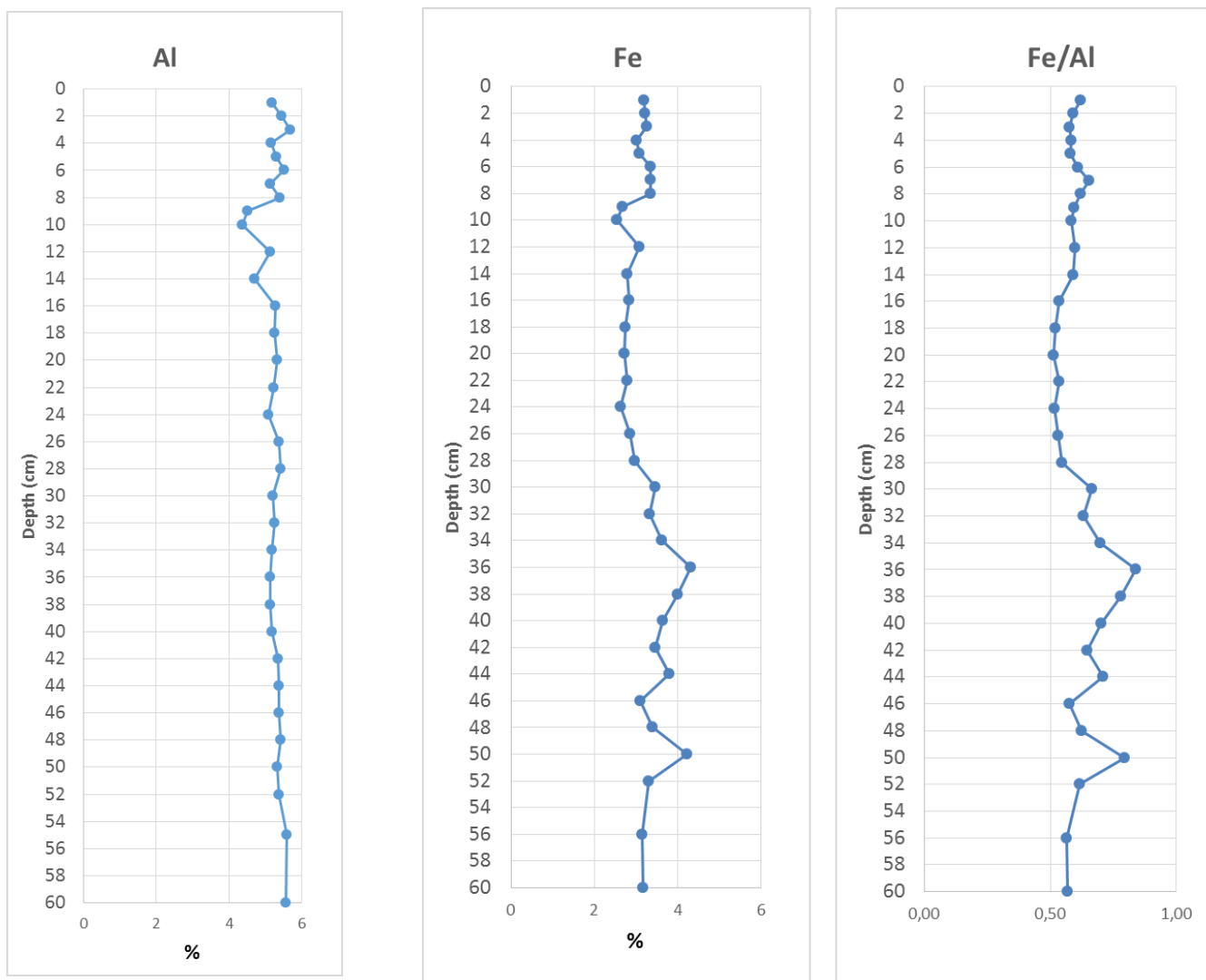
Παρατηρώντας πρώτα τις κατανομές των μαγνητικών παραμέτρων (χ και $\chi_{fd}\%$) και του οργανικού άνθρακα (OC %) και στη συνέχεια τις κατανομές των ολικών μετάλλων, βλέπουμε ότι ο πυρήνας μπορεί να χωριστεί σε 3 διαστήματα: Το πρώτο διάστημα περιλαμβάνει τους ορίζοντες 28-60 cm, το δεύτερο τα 9-28 cm και το τρίτο τα 0-9 cm. Πιο συγκεκριμένα:

- Στο πρώτο, βαθύτερο, διάστημα (28-60 cm), η μαγνητική επιδεκτικότητα και ο οργανικός άνθρακας παρουσιάζουν αυξημένες τιμές, ενώ η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσιάζει χαμηλές τιμές. Τα περισσότερα μέταλλα (Cu, Pb και Zn) παρουσιάζουν υψηλές τιμές και έντονες διακυμάνσεις σ' αυτό το διάστημα. Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν σημαντική επιβάρυνση σε οργανική ύλη, μέταλλα και υψηλές τιμές σιδηριμαγνητικών ορυκτών ανθρωπογενούς (από διεργασίες καύσης) ή γεωλογικής προέλευσης (πρωτογενή ορυκτά). Έτσι, οι ορίζοντες αυτοί δεν μπορούν να θεωρηθούν ως υπόβαθρο, παρόλο που αποτελούν το βαθύτερο τμήμα του πυρήνα.
- Στο δεύτερο διάστημα (9-28 cm) παρατηρούνται πολύ χαμηλές τιμές στο ποσοστό του οργανικού άνθρακα (εύρος τιμών: 0,80-1,68%), οι οποίες δείχνουν την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι σ' αυτό το διάστημα παρατηρείται έντονη διαγένεση. Επίσης, παρατηρείται, μείωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) (άρα και μείωση της υπάρξης σιδηριμαγνητικών ορυκτών) και αύξηση της $\chi_{fd}\%$ (λέπτυνση των κόκκων), οι τιμές των οποίων επηρεάζονται από τις διεργασίες διαγένεσης. Παράλληλα, μειώνονται και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu, Hg, Ni, Pb και Zn. Η παρόμοια συμπεριφορά των παραπάνω μετάλλων με τον οργανικό άνθρακα επιβεβαιώνεται και από την υψηλή συσχέτιση που παρουσιάζουν $Pb > Fe > Zn > Cu > Hg > Mn > Ni$ (Πίνακας 5.3.2.2). Η αποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να οδηγήσει στην ελευθέρωση των μετάλλων που συνδέονται άμεσα με αυτή, ή μπορεί να οδηγήσει σε ελευθέρωση των μετάλλων που συνδέονται με τα οξυ-υδροξείδια του Fe και Mn [48].
- Τέλος, στο τρίτο διάστημα (0-9 cm) σημειώνεται απότομη αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) στον ορίζοντα 6-7 cm, η οποία συνοδεύεται από την

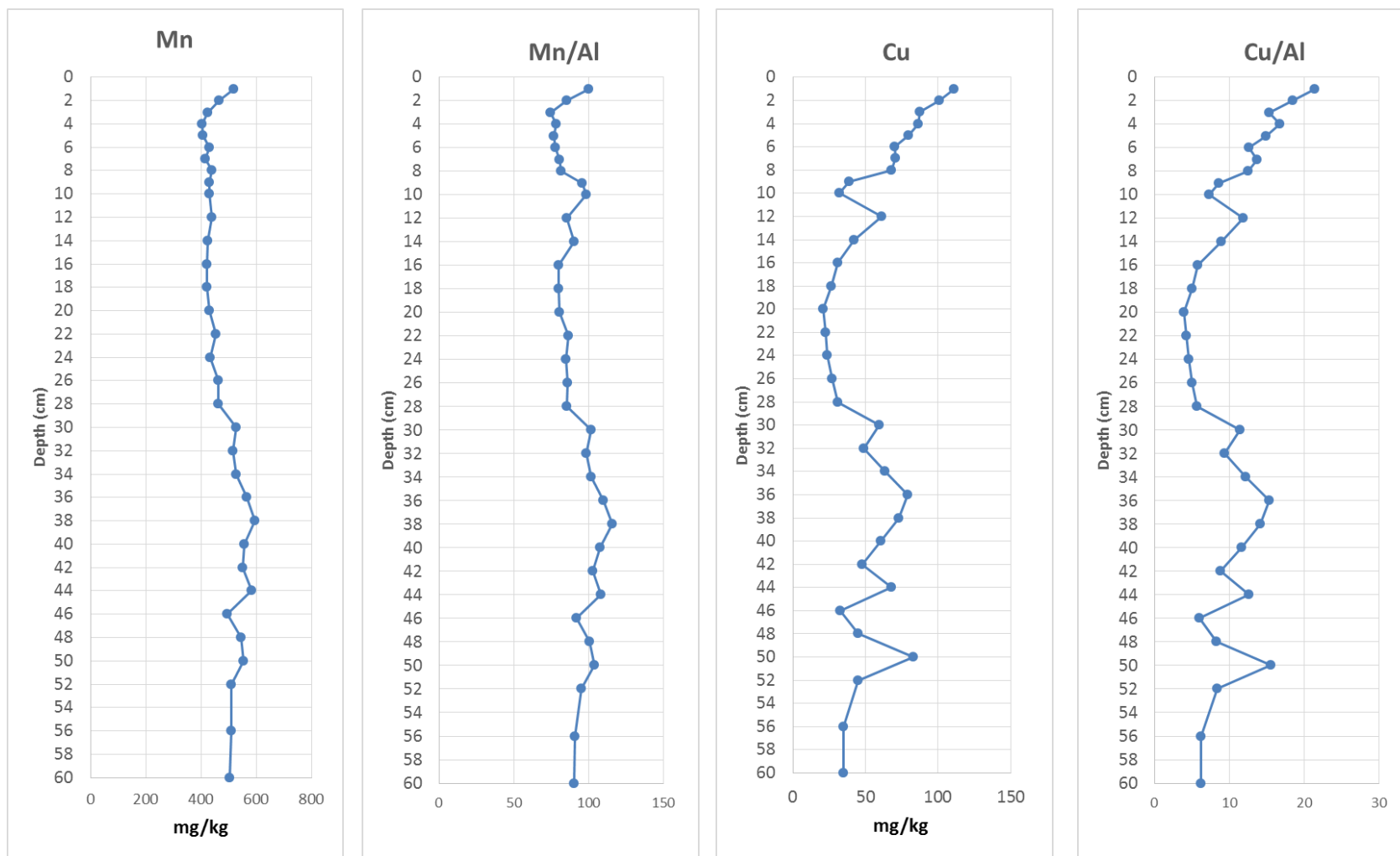
ταυτόχρονη μείωση της $\chi_{fd}\%$. Στον ίδιο ορίζοντα παρατηρείται και αύξηση του οργανικού άνθρακα, και υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Θεωρείται πιθανό ότι ο ορίζοντας 6-7 cm αντιστοιχεί στην έξαρση της βιομηχανικής δραστηριότητας της Χαλυβουργικής στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Ο Scoullou et al., (2014) [153], μελέτησε 2 φορές έναν πυρήνα που βρίσκεται στη Χαλυβουργική. Η πρώτη φορά ήταν στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και η δεύτερη ήταν το 2013, όταν πλέον η Χαλυβουργική της Ελευσίνας είχε υιοθετήσει τις βέλτιστες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 3.6.4). Οι μέγιστες τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) την πρώτη φορά (τέλη δεκαετίας του 1970) παρατηρήθηκαν στα επιφανειακά ιζήματα του πυρήνα. Αντίθετα, τη δεύτερη φορά (2013), οι μέγιστες τιμές της χ παρατηρήθηκαν σε βάθος 14-18 cm και συνοδεύονταν από ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού της εξαρτώμενης από τη συχνότητα μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_{fd}\%$). Τα παραπάνω βάθη αντιστοιχούν στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής παραγωγής, χωρίς την εφαρμογή των μέτρων αντιρρύπανσης [153]. Επίσης, οι χαμηλότερες τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) που παρατηρήθηκαν το 2013 στα επιφανειακά ιζήματα του πυρήνα δείχνουν τη συμβολή της βέλτιστης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας στη μείωση της ρύπανσης [153]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο ρυθμός ιζηματογένεσης του πυρήνα X3 είναι 0,4 cm/y [4], ο ρυθμός ιζηματογένεσης στον πυρήνα X2-2 είναι 0,16 cm/year. Ο ρυθμός αυτός είναι παρόμοιος με αυτόν που προσδιορίστηκε από την Πρίφτη (2012) [159], (0,2 cm/y) σε πυρήνα που λήφθηκε σε κοντινή απόσταση από τον πυρήνα X2-2.

Στο διάστημα (0-9 cm) παρατηρούνται, γενικά, υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στις απευθείας εισροές των μετάλλων, λόγω της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας της Χαλυβουργικής ή σε φαινόμενα διαγένεσης. Στα ιζήματα συνήθως παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας των μετάλλων λίγα εκατοστά κάτω από τη διαχωριστική επιφάνεια νερού-ιζήματος [17,21,29]. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στις διαγενετικές διεργασίες καταβύθισης και προσρόφησης διαλυτοποιημένων μετάλλων που διαχέονται από τα βαθύτερα στρώματα [17,21,29]. Επιπλέον, κατά την περίοδο 1974-1992, η οποία αντιστοιχεί στα 4-7 cm, πραγματοποιούνται οι επιχωματώσεις για την αύξηση των εκτάσεων των παραλιακών μονάδων, η λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων γίνεται χωρίς τη λήψη μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος, κι ακόμα αυξάνεται η λιμενική δραστηριότητα, η διακίνηση πετρελαιοειδών και ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων [155]. Επίσης, τα 5-8 cm αντιστοιχούν στην έξαρση της βιομηχανικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια της 20ετίας 1960-1980. Είναι γνωστό ότι στον κόλπο Ελευσίνας προκλήθηκε τεράστια ζημιά την 20ετία 1960-1980 με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων αποβλήτων της Χαλυβουργικής, των δύο οινόπνευματοποιείων (Κρόνος, Βότρυς) και των δύο Διυλιστηρίων [117]. Μεγάλη συμβολή είχε επίσης

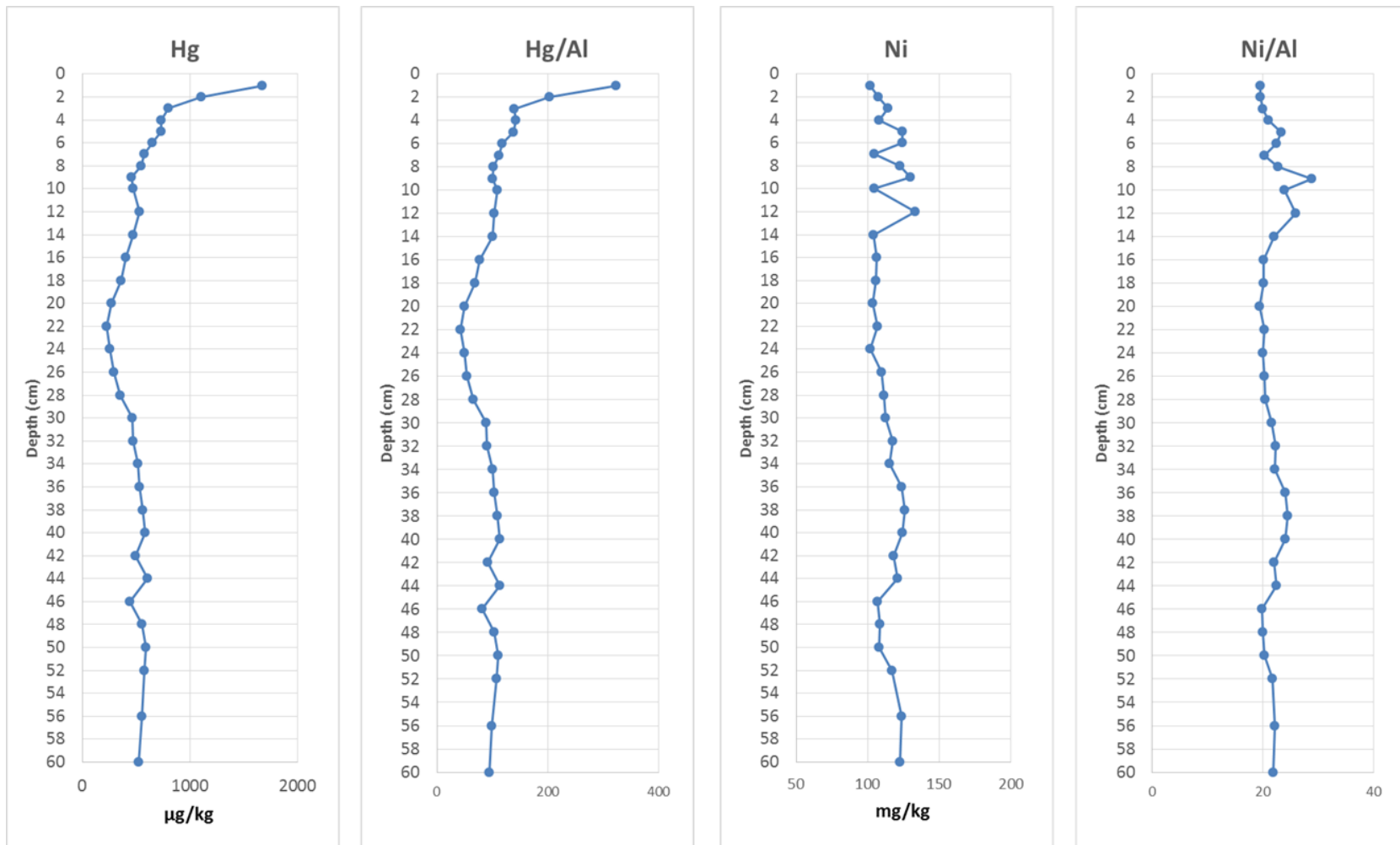
και ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (Κ.Α.Α.), μιας και είχε υπολογιστεί ότι το 20% των λυμάτων και αποβλήτων της Αθήνας έφταναν στον κόλπο της Ελευσίνας [8,17,102]. Επομένως, η αυξημένη συσσώρευση των μετάλλων Fe, Pb και Zn στο διάστημα 5-8 cm υποδεικνύει την ανεξέλεγκτη βιομηχανική ανάπτυξη στην περιοχή γύρω από τον κόλπο και τη χρήση του ως αποδέκτη λυμάτων.



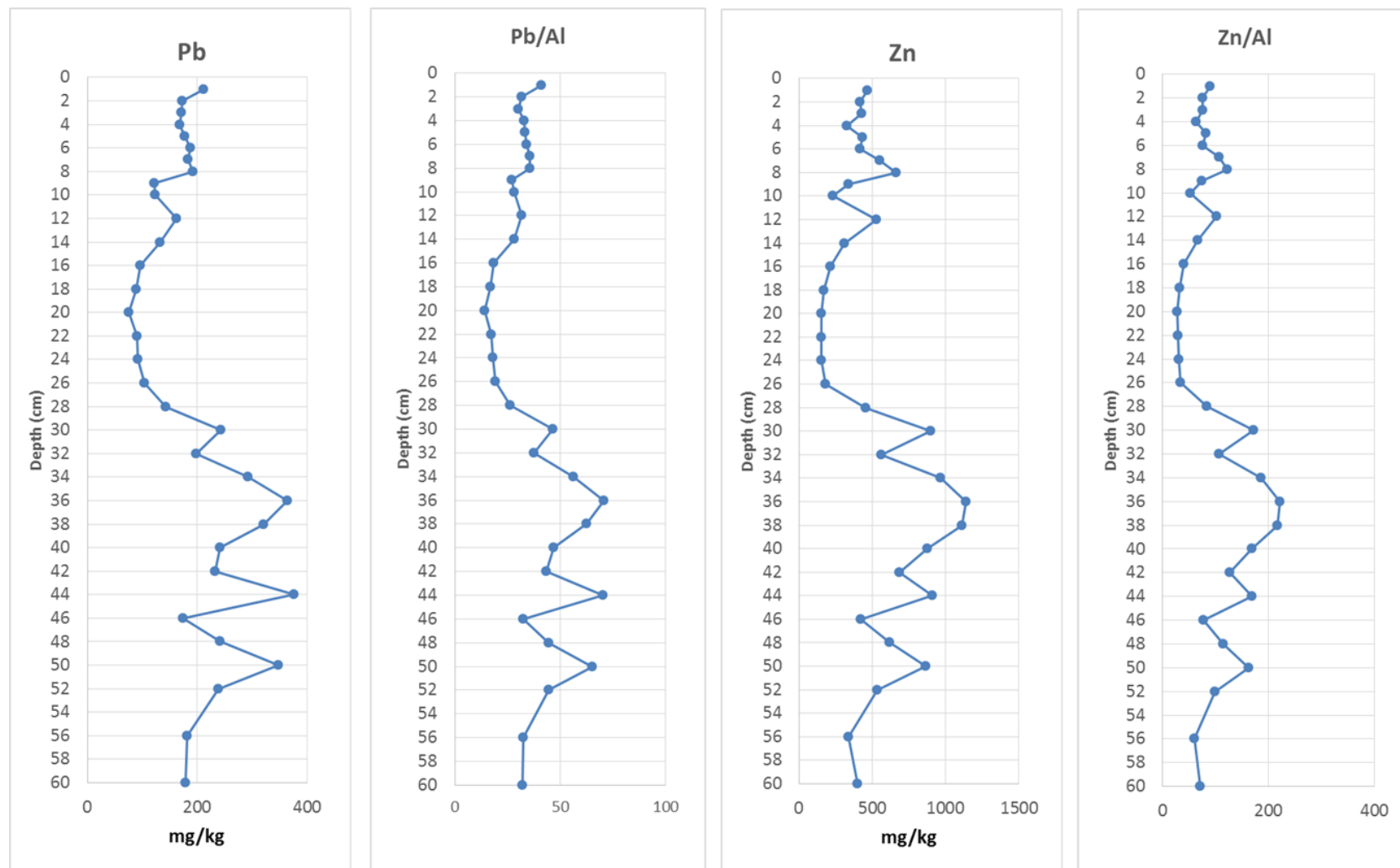
Σχήμα 5.3.2.1 Κάθετες κατανομές ολικών μετάλλων (οι συγκεντρώσεις σε % για Al και Fe, σε mg/kg για Mn, Cu, Ni, Pb και Zn, ενώ για τον Hg σε µg/kg) και των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων προς το Al στον πυρήνα X2-2.



Σχήμα 5.3.2.1 (συνέχεια)



Σχήμα 5.3.2.1 (συνέχεια)



Σχήμα 5.3.2.1 (συνέχεια)

Πίνακας 5.3.2.2: Συσχετίσεις του ολικού περιεχόμενου των μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και με τις βασικές γεωχημικές παραμέτρους στον πυρήνα Χ2-2.

Spearman's rho		pH	RmV	moisture	χ 10 ⁻⁸ m ³ kg ⁻¹	$\chi_{fd}\%$	OC (%)	IC (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Hg μg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
pH	Correlation Coefficient	1.000	.002	-.100	-.155	-.127	-.083	.078	.040	-.061	-.095	-.188	-.061	.027	-.034	-.097
RmV	Correlation Coefficient	.002	1.000	-.387*	-.634**	.680**	-.635**	.777**	.030	-.747**	-.697**	-.243	-.153	-.376*	-.750**	-.776**
moisture	Correlation Coefficient	-.100	-.387*	1.000	.434*	-.230	.491**	-.304	.177	.509**	.619**	.377*	.452**	.208	.572**	.449**
χ 10 ⁻⁸ m ³ /kg ⁻¹	Correlation Coefficient	-.155	-.634**	.434*	1.000	-.705**	.853**	-.581**	.031	.889**	.521**	.772**	.596**	.269	.827**	.858**
$\chi_{fd}\%$	Correlation Coefficient	-.127	.680**	-.230	-.705**	1.000	-.689**	.591**	.048	-.781**	-.501**	-.414*	-.299	-.309	-.752**	-.809**
OC (%)	Correlation Coefficient	-.083	-.635**	.491**	.853**	-.689**	1.000	-.482**	-.061	.900**	.634**	.741**	.666**	.438*	.930**	.867**
IC (%)	Correlation Coefficient	.078	.777**	-.304	-.581**	.591**	-.482**	1.000	-.271	-.664**	-.556**	-.194	-.137	-.374*	-.606**	-.673**
Al (%)	Correlation Coefficient	.040	.030	.177	.031	.048	-.061	-.271	1.000	.189	.108	.006	.188	.153	.086	-.019
Fe (%)	Correlation Coefficient	-.061	-.747**	.509**	.889**	-.781**	.900**	-.664**	.189	1.000	.727**	.637**	.538**	.440*	.944**	.910**
Mn mg/kg	Correlation Coefficient	-.095	-.697**	.619**	.521**	-.501**	.634**	-.556**	.108	.727**	1.000	.200	.145	.348*	.775**	.718**
Cu mg/kg	Correlation Coefficient	-.188	-.243	.377*	.772**	-.414*	.741**	-.194	.006	.637**	.200	1.000	.890**	.288	.624**	.610**
Hg μg/kg	Correlation Coefficient	-.061	-.153	.452**	.596**	-.299	.666**	-.137	.188	.538**	.145	.890**	1.000	.276	.557**	.449**
Ni mg/kg	Correlation Coefficient	.027	-.376*	.208	.269	-.309	.438*	-.374*	.153	.440*	.348*	.288	.276	1.000	.443**	.502**
Pb mg/kg	Correlation Coefficient	-.034	-.750**	.572**	.827**	-.752**	.930**	-.606**	.086	.944**	.775**	.624**	.557**	.443**	1.000	.929**
Zn mg/kg	Correlation Coefficient	-.097	-.776**	.449**	.858**	-.809**	.867**	-.673**	-.019	.910**	.718**	.610**	.449**	.502**	.929**	1.000

** . Συντελεστής συσχέτισης με επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,01$

* . Συντελεστής συσχέτισης με επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,05$

5.4 Συντελεστής εμπλουτισμού (EF)

5.4.1 Διερεύνηση των επιπέδων υποβάθρου

Προκειμένου να γίνει εκτίμηση της επιβάρυνσης των υπό μελέτη ιζημάτων σε μέταλλα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων πρέπει να είναι γνωστό το επίπεδο της περιεκτικότητας του υποβάθρου του σε μέταλλα, δηλαδή, η περιεκτικότητα του ιζήματος σε μέταλλα, όταν αυτό είναι κατά τεκμήριο αδιατάρακτο. Ως τιμές υποβάθρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν [15,18,30,120,157,160-164]:

α) πρόσφατες αποθέσεις σε μη ρυπασμένες περιοχές,

β) ίζημα από την ίδια περιοχή, κατά τεκμήριο αδιατάρακτο από ανθρωπογενείς επιδράσεις, για παράδειγμα, το προερχόμενο από το βαθύ τμήμα ενός πυρήνα. Το σημείο του πυρήνα, που από εκεί και βαθύτερα το ίζημα θεωρείται αδιατάρακτο, εξαρτάται από την ιστορία της περιοχής και την ταχύτητα ιζηματογένεσης. Αν για παράδειγμα έχουμε σε μια περιοχή μέση ταχύτητα ιζηματογένεσης 1mm/έτος, τότε ίζημα βάθους 25 cm αντιστοιχεί σε προ-βιομηχανική περίοδο,

γ) αν δεν υπάρχει διαθέσιμο ίζημα αναφοράς από την ίδια περιοχή, μπορεί εναλλακτικά να χρησιμοποιηθούν: οι αντίστοιχες τιμές του μέσου αργιλικού σχιστολίθου (Average Shale), είτε οι τιμές της μέσης σύστασης του άνω στερεού φλοιού της γης (composition of the Upper Continental Crust – UCC).

Ένας πολύ χρήσιμος συντελεστής για τον προσδιορισμό της ανθρωπογενούς επίδρασης είναι ο παράγοντας εμπλουτισμού (Enrichment Factor - EF). Οι παράγοντες εμπλουτισμού χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιβλιογραφία ως μέσο για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση της ανθρώπινης παρέμβασης στους παγκόσμιους κύκλους των στοιχείων [161]. Το περιεχόμενο των ιζημάτων σε μέταλλα συγκρίνεται με αυτό του υποβάθρου (ιζήματος αναφοράς) και υπολογίζεται από τον τύπο [120,160,163]:

$$EF = \frac{(element / Al)_{sample}}{(element / Al)_{ref.sed}}, \text{ (Loring and Rantala, 1992; Angelidis and Aloupi,}$$

1995; Kersten and Smedes, 2002)

Η εκτίμηση, λοιπόν, της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης των ιζημάτων προϋποθέτει την αναγνώριση των τιμών του γεωλογικού υποβάθρου, δηλαδή των επιπέδων συγκεντρώσεων που αντιστοιχούν σε συνθήκες πριν την επιβάρυνση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες [161,165].

Επιπλέον, στον τύπο υπολογισμού του EF, υπολογίζονται και οι κανονικοποιημένοι λόγοι των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου προς τη συγκέντρωση του αργιλίου. Αυτό γίνεται, διότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων επηρεάζονται

σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος. Ως κανονικοποίηση ορίζεται η μέθοδος φυσικής και γεωχημικής «διόρθωσης» των περιεκτικοτήτων των ιζημάτων σε μέταλλα ως προς την επίδραση της φυσικής διακύμανσης στη σύσταση των ιζημάτων [121], λόγω της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων και της ορυκτολογίας [48]. Το στοιχείο που χρησιμοποιείται συνήθως στα θαλάσσια ιζήματα για την κανονικοποίηση είναι το αργίλιο, το οποίο αντιπροσωπεύει τα ορυκτά, που είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το πιο λεπτόκοκκο κλάσμα (δηλαδή τα αργιλοπυριτικά ορυκτά) [165,166]. Το αργίλιο θεωρείται ότι: i) προέρχεται από την αποσάθρωση των ορυκτών από τη χέρσο προς τη θάλασσα, ii) έχει αμελητέα ανθρωπογενή παρέμβαση και iii) συμπεριφέρεται «συντηρητικά» σε κανονικά θαλάσσια συστήματα. Άλλο ένα πλεονέκτημα του αργιλίου είναι ο απλός κι ακριβής προσδιορισμός του [166].

Στην παρούσα εργασία, ως ίζημα αναφοράς για τα μέταλλα Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn χρησιμοποιούνται οι διάμεσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο βάθος των 42-65 cm του πυρήνα X3 [4] και Παναγιωτούλιας, 2017, ο οποίος έχει ραδιοχρονολογηθεί με τη μέθοδο ^{210}Pb . Οι συγκεκριμένοι ορίζοντες παρουσιάζουν χαμηλές και σταθερές συγκεντρώσεις με το βάθος (Πίνακας 5.4.1.1) και επιπλέον αντιστοιχούν σε προβιομηχανικές αποθέσεις, και συγκεκριμένα πριν το 1900. Για τον υδράργυρο (Hg), ως ίζημα αναφοράς χρησιμοποιούνται οι διάμεσες τιμές των συγκεντρώσεων του μετάλλου στο βάθος των 57-65 cm του πυρήνα X3.

Διάφοροι ερευνητές χρησιμοποιούν διαφορετικά όρια πάνω από τα οποία θεωρούν ότι ο παράγοντας εμπλουτισμού δείχνει επιβάρυνση. Αρχικά θεωρήθηκε, ότι συντελεστές εμπλουτισμού μεγαλύτεροι από 1 δείχνουν επιβάρυνση. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλες τιμές, όπως 3, 5, 10 [21].

Τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού από 0,5 έως 1,5 [168], ή έως 2 [165,167] αποτελούν ένδειξη της λιθογενούς προέλευσης των μετάλλων (ως προϊόντα αποσάθρωσης των πετρωμάτων), ενώ μεγαλύτερες τιμές υποδεικνύουν ρύπανση.

Πίνακας 5.4.1.1: Στατιστικά στοιχεία των συγκεντρώσεων των μετάλλων (σε mg/kg για τα μέταλλα Cu, Mn, Ni, Pb και Zn και σε µg/kg για τον Hg) στο υπόβαθρο του πυρήνα Χ3.

Βάθος 42-65 cm	Στατιστική παράμετρος	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Βάθος 57-65 cm	Hg
	Ελάχιστη τιμή	16	438	81	15	73		197
	Μέγιστη τιμή	25	502	95	43	134		208
	Μέση τιμή	19	472	89	22	79		203
	Διάμεση τιμή	19	473	90	21	75		203
	Τυπική απόκλιση	2	18	4	5	13		8

5.4.2 Εκτίμηση της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα

Στον Πίνακα 5.4.2.1 παρουσιάζονται οι συντελεστές εμπλουτισμού ως προς το τοπικό υπόβαθρο (Ενότητα 5.4.1) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα και στο Σχήμα 5.4.2.1 απεικονίζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα. Οι Συντελεστές Εμπλουτισμού (EF) των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα διαμορφώνονται ως εξής (μέση τιμή $\pm$ τυπική απόκλιση) (με φθίνουσα σειρά): EF-Pb: $9,2 \pm 2,6$, EF-Cu: $7,1 \pm 2,5$, EF-Zn: $6,6 \pm 1,7$, EF-Hg: $6,5 \pm 2,4$, EF-Ni: $2,0 \pm 0,7$, EF-Mn: $1,3 \pm 0,4$, EF-Fe: $1,3 \pm 0,2$ (Πίνακας 5.4.2.1). Επομένως, τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας είναι εμπλουτισμένα σε Pb, Cu, Zn και Hg. Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οι Συντελεστές Εμπλουτισμού (EF) διαμορφώνονται ως εξής (μέση τιμή $\pm$ τυπική απόκλιση): EF-Fe: $1,2 \pm 0,2$, EF-Mn: $1,0 \pm 0,1$, EF-Cu: $7,9 \pm 4,6$, EF-Hg: $4,6 \pm 2,1$, EF-Ni: $2,2 \pm 0,6$, EF-Pb: $8,8 \pm 3,3$, και EF-Zn: $9,2 \pm 4,4$ (Πίνακας 5.4.2.1).

Λαμβάνοντας υπόψη α) τα όρια πάνω από τα οποία θεωρείται ότι ο συντελεστής εμπλουτισμού δείχνει επιβάρυνση [165,167,168] β) τον Πίνακα 5.4.2.1 και γ) το Σχήμα 5.4.2.1, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

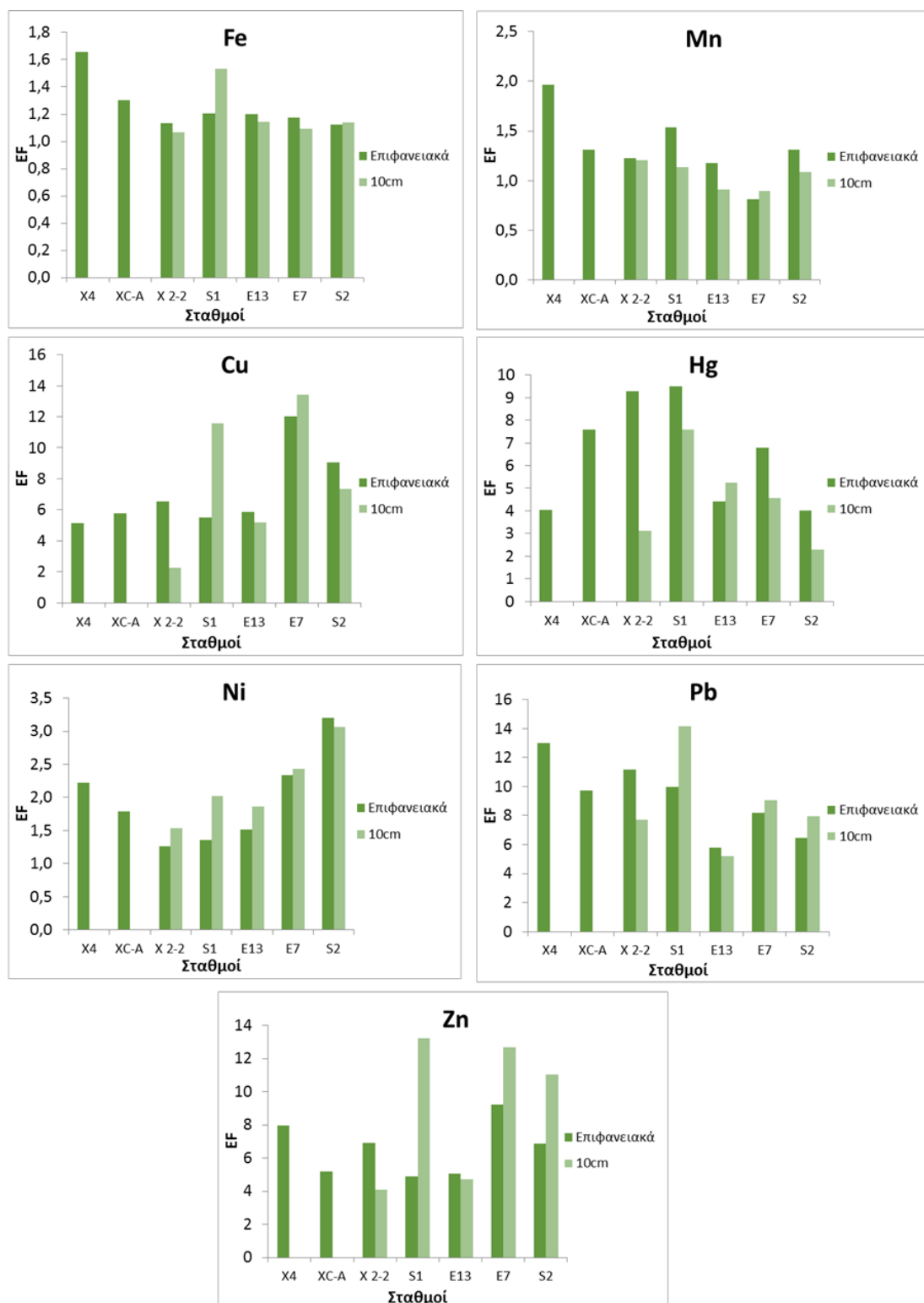
- Οι τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού του Fe και του Mn δείχνουν τη λιθογενή τους προέλευση.
- Παρατηρείται μείωση του συντελεστή εμπλουτισμού του ψευδάργυρου (Zn) στα επιφανειακά ιζήματα κι ακολουθούν ο χαλκός (Cu) και ο μόλυβδος (Pb), οι οποίοι μειώνονται περιστασιακά. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής εμπλουτισμού του ψευδάργυρου (Zn) στο σταθμό S1, μειώθηκε από 13,2 (παλαιότερες αποθέσεις) σε 4,9 (σήμερα), στο σταθμό E7 από 12,7 (παλαιότερες αποθέσεις) σε 9,2 (σήμερα) και στο σταθμό S2 από 11 (παλαιότερες αποθέσεις) σε 6,9 (σήμερα). Όσον αφορά το χαλκό (Cu), η πιο σημαντική μείωση παρατηρείται στο σταθμό S1, όπου ο συντελεστής

εμπλουτισμού του έχει μειωθεί από 11,6 (παλαιότερες αποθέσεις) σε 5,5 (σήμερα). Ο μόλυβδος (Pb), όπως κι ο χαλκός (Cu), παρουσιάζει περιστασιακή μείωση. Πιο συγκεκριμένα, οι συντελεστές εμπλουτισμού του μολύβδου στα επιφανειακά ιζήματα είναι μικρότεροι από τα υπο-επιφανειακά, με εξαίρεση τον σταθμό E13 (Σχήμα 5.4.2.1), γεγονός που δείχνει σχετική μείωση των εισροών του μετάλλου στον κόλπο της Ελευσίνας. Η πιο σημαντική μείωση παρατηρείται στο σταθμό S1 (όπως και στο χαλκό), όπου ο συντελεστής εμπλουτισμού του μολύβδου έχει μειωθεί από 14,1 (παλαιότερες αποθέσεις) σε 10,0 (σήμερα). Παρά τη μείωση του συντελεστή εμπλουτισμού, η επιβάρυνση παραμένει σημαντική για τα παραπάνω μέταλλα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σήμερα τα ιζήματα του δυτικού τμήματος του κόλπου (σταθμοί E7 και S2) είναι εμπλουτισμένα σε Cu και Zn, ενώ τα ιζήματα στα ανατολικά του κόλπου (σταθμοί X4, XC-A, X2-2, S1) είναι εμπλουτισμένα σε Pb.

- Παρατηρείται αύξηση του συντελεστή εμπλουτισμού του υδράργυρου (Hg) σε όλους τους σταθμούς, εκτός από το σταθμό E13, στον οποίο παρατηρείται μείωση. Ο εμπλουτισμός των ιζημάτων σε Hg είναι πολύ πιθανό να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς της περιοχής.
- Οι αυξημένες τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού του Ni ($EF > 2$) πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα [158].

Πίνακας 5.4.2.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (EF) των μελετούμενων μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.

Μέταλλο	Επιφανειακά ιζήματα		Υπο-επιφανειακά ιζήματα	
	Εύρος	Μέση τιμή $\pm$ τ.ά	Εύρος	Μέση τιμή $\pm$ τ.ά
Fe	1,1-1,7	1,3 $\pm$ 0,2	1,1-1,5	1,2 $\pm$ 0,2
Mn	0,8-2,0	1,3 $\pm$ 0,4	0,9-1,2	1,0 $\pm$ 0,1
Cu	5,1-12,0	7,1 $\pm$ 2,5	2,2-13,4	7,9 $\pm$ 4,6
Hg	4,0-9,5	6,5 $\pm$ 2,4	2,3-7,6	4,6 $\pm$ 2,1
Ni	1,3-3,2	2,0 $\pm$ 0,7	1,5-3,1	2,2 $\pm$ 0,6
Pb	5,8-13,0	9,2 $\pm$ 2,6	5,2-14,1	8,8 $\pm$ 3,3
Zn	4,9-9,2	6,6 $\pm$ 1,7	4,1-13,2	9,2 $\pm$ 4,4



Σχήμα 5.4.2.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (ΕΦ) στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (βάθους 10 cm) του κόλπου της Ελευσίνας

5.4.3 Εκτίμηση της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στα ιζήματα του πυρήνα Χ 2-2

Στον Πίνακα 5.4.3.1 δίνονται συνοπτικά τα στατιστικά μεγέθη των συντελεστών εμπλουτισμού στα ιζήματα του πυρήνα Χ2-2 και στο σχήμα παρουσιάζονται οι κατανομές τους με το βάθος.

Με αναφορά τις διάμεσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο βάθος των 42-65 cm του πυρήνα Χ3, οι Συντελεστές Εμπλουτισμού (EF) των μετάλλων στον πυρήνα Χ2-2 διαμορφώνονται ως εξής: EF-Fe: $1,13 \pm 0,15$, EF-Mn: $1,12 \pm 0,14$, EF-Cu: $3,19 \pm 1,40$, EF-Hg: $3,06 \pm 1,42$, EF-Ni: $1,40 \pm 0,13$, EF-Pb: $9,97 \pm 4,13$, EF-Zn: $7,52 \pm 4,16$. Η φθίνουσα σειρά του συντελεστή εμπλουτισμού διαμορφώνεται ως εξής: Pb>>Zn>Hg>Cu>Ni>Fe>Mn.

Τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού από 0,5 έως 1,5 [168], ή έως 2 [165,167] αποτελούν ένδειξη της λιθογενούς προέλευσης των μετάλλων (ως προϊόντα αποσάθρωσης των πετρωμάτων), ενώ μεγαλύτερες τιμές υποδεικνύουν ρύπανση. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι τα ιζήματα του πυρήνα παρουσιάζουν υψηλή επιβάρυνση σε Pb, Zn και Cu, ενώ οι συντελεστές εμπλουτισμού των μετάλλων Fe, Mn και Ni δείχνουν τη λιθογενή τους προέλευση (αποσάθρωση των πετρωμάτων).

Πίνακας 5.4.3.1: Συντελεστές εμπλουτισμού (EF) στα ιζήματα του πυρήνα Χ2-2.

Στατιστικές παράμετροι	EF _{Fe}	EF _{Mn}	EF _{Cu}	EF _{Hg}	EF _{Ni}	EF _{Pb}	EF _{Zn}
Μέση τιμή	1,13	1,12	3,19	3,06	1,40	9,97	7,52
Τυπική απόκλιση	0,15	0,14	1,40	1,42	0,13	4,13	4,16
Ελάχιστη τιμή	0,94	0,91	1,20	1,24	1,25	3,85	2,18
Μέγιστη τιμή	1,53	1,42	6,55	9,29	1,85	19,30	17,02
Διάμεση τιμή	1,09	1,11	2,86	2,95	1,40	8,95	6,29

5.5 Αξιολόγηση περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων

5.5.1 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL/ERM

Τα παραγόμενα αποτελέσματα σχετικά με τις περιεκτικότητες μετάλλων στα ιζήματα από διάφορες περιοχές είναι αναρίθμητα, αλλά χωρίς την αξιολόγησή τους ως προς κάποια κριτήρια ποιότητας δεν είναι δυνατό να εξαχθεί συμπέρασμα για τις πιθανές επιπτώσεις τους σε οργανισμούς ή οικοσυστήματα. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines), τα οποία χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των χημικών δεδομένων από ανάλυση ιζημάτων. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα κριτήρια είναι τα ERL (Effects Range Low) και ERM (Effects Range Medium) που προτάθηκαν από τους Long et al., 1995 [169] και MacDonald et al., 1996 [170]. Για τα κριτήρια ERL (Effects Range Low) και ERM (Effects Range Medium) χρησιμοποιήθηκαν 350 μελέτες, που περιείχαν δεδομένα κατανομής στοιχείων, βιοδοκιμές με προσθήκες χημικών ουσιών στο εργαστήριο, μελέτες πεδίου για τοξικότητα ιζημάτων και ταυτόχρονη εξέταση της σύστασης των βενθικών βιοκοινωνιών. Τα δύο αυτά κριτήρια χωρίζουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων σε τρεις περιοχές:

- Οι συγκεντρώσεις, που είναι μικρότερες από την τιμή ERL, αντιπροσωπεύουν ένα εύρος ελαχίστων επιπτώσεων ("Low-effects" range), δηλαδή ένα όριο που δείχνει ότι σπάνια υπάρχουν αρνητικές επιδράσεις στους βενθικούς οργανισμούς της υπο εξέτασης περιοχής από το συγκεκριμένο χημικό στοιχείο ή την ομάδα στοιχείων .
- Οι συγκεντρώσεις, που είναι ίσες ή και μεγαλύτερες από την τιμή ERL, αλλά δεν ξεπερνούν την τιμή ERM, αντιπροσωπεύουν ένα εύρος ενδεχόμενων επιπτώσεων ("Possible-effects" range), δηλαδή ένα όριο που δείχνει ότι στην περιοχή που εξετάζουμε μπορεί να έχουμε περιστασιακά αρνητικές επιπτώσεις από το στοιχείο ή στοιχεία που εμφανίζουν συγκεντρώσεις μεταξύ των ERL και ERM .
- Τέλος, οι συγκεντρώσεις που είναι ίσες ή και μεγαλύτερες από την τιμή ERM αντιπροσωπεύουν ένα εύρος πολύ πιθανών επιπτώσεων ("Probable-effects" range), δηλαδή δείχνει ότι υπάρχει υψηλή πιθανότητα τοξικότητας στους οργανισμούς της εξεταζόμενης περιοχής [169].

Υπολογίστηκαν, επιπλέον, και ποσοστά εμφάνισης βιολογικών επιπτώσεων από τους Long et al., 1995 [169]. Στον Πίνακα 5.5.1.1 δίνονται τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL και ERM σε mg/kg και τα ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων [169,170].

Πίνακας 5.5.1.1: Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL και ERM (σε mg/kg) σύμφωνα με τους Long et al., 1995 και MacDonald et al., 1996 και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων, σύμφωνα με τους Long et al., 1995.

Στοιχείο	ERL	ERM	Ποσοστά εμφάνισης επιπτώσεων		
			<ERL	ERL-ERM	>ERM
Cu	34	270	9,4	29,1	83,7
Hg	0,15	0,71	8,3	23,5	42,3
Ni	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Pb	46,7	218	8,0	35,8	90,2
Zn	150	410	6,1	47,0	69,8

Πίνακας 5.5.1.2 Εύρος των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.

Μέταλλο	Επιφανειακά ιζήματα	Υπο-επιφανειακά ιζήματα
	Εύρος	
Cu (mg/kg)	83-175	32-199
Hg (μg/kg)	538-1728	323-1018
Ni (mg/kg)	102-192	105-194
Pb (mg/kg)	91-234	93-200
Zn (mg/kg)	306-537	233-750

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.5.1.2 αφορούν τα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας (βλ. πιο αναλυτικά στην ενότητα 5.2 ολικό περιεχόμενο μετάλλων). Λαμβάνοντας υπόψη και τους οικοτοξικολογικούς δείκτες ERL και ERM (Πίνακας 5.5.1.1) συμπεραίνουμε τα εξής:

- Οι τιμές του Cu (83-175 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα και 32-199 mg/kg στα υπο-επιφανειακά) κυμαίνονται μεταξύ των ERL (34 mg/kg) και ERM (270 mg/kg) σε όλα τα δείγματα. Μάλιστα το δείγμα X2-2 (9-10 cm) παρουσιάζει τιμή (32 mg/kg) μικρότερη του ERL. Οι πιθανότητες εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στα συγκεκριμένα ιζήματα από Cu είναι 29%.

- Οι τιμές του Pb (91-234 mg/kg στα επιφανειακά ιζήματα και 93-200 mg/kg στα υπο-επιφανειακά) κυμαίνονται μεταξύ των ERL (46,7 mg/kg) και ERM (218 mg/kg) σε όλα τα δείγματα, εκτός από το X4 (με συγκέντρωση 233,8 mg/kg), το οποίο ξεπερνά το όριο του ERM. Οι πιθανότητες εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στα συγκεκριμένα ιζήματα από Pb είναι 35,8%, εκτός από το δείγμα X4, στο οποίο η πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων από το μόλυβδο φτάνει το 90%.
- Όσον αφορά τον Zn, οι συγκεντρώσεις του στα δείγματα X4 (510,5 mg/kg), X2-2 (0-1cm) (467 mg/kg), E7/επ. (537 mg/kg), S1/υπο-επ. (665 mg/kg), E7/υπο-επ (750 mg/kg) και S2/υπο-επ. (586 mg/kg) (δηλαδή στο 50% των δειγμάτων) ξεπερνούν το όριο του ERM, ενώ στα υπόλοιπα, οι τιμές του Zn κυμαίνονται μεταξύ των ERL (150 mg/kg) και ERM (410 mg/kg). Στα δείγματα που ξεπερνούν την τιμή του ERM υπάρχει 70% πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων από Zn, ενώ στα υπόλοιπα, η πιθανότητα φτάνει το 47%.
- Οι τιμές του Ni ξεπερνούν το όριο του ERM (51,6 mg/kg) σε όλα τα δείγματα τόσο των επιφανειακών (102-192 mg/kg) όσο και των υπο-επιφανειακών ιζημάτων (105-194 mg/kg). Οι αυξημένες τιμές του Ni πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα [158].
- Τέλος, όσον αφορά τον Hg, μόνο στα δείγματα X4 (693 μg/kg), S2/επ. (538 μg/kg), X2-2 (9-10 cm) (474 μg/kg) και S2/υπο-επ. (323 μg/kg) οι τιμές του βρίσκονται μεταξύ των ERL (150 μg/kg) και ERM (710 μg/kg) και η πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων από Hg σ'αυτά τα δείγματα είναι περίπου 24%. Στα υπόλοιπα δείγματα (δηλαδή στο 70% των δειγμάτων), οι τιμές του υδράργυρου ξεπερνούν το όριο του ERM και η πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων φτάνει το 42%.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στους βενθικούς οργανισμούς της περιοχής είναι ο ψευδάργυρος (Zn) και ο υδράργυρος (Hg).

5.5.2. Κριτήρια USEPA για την κατάσταση ρύπανσης των ιζημάτων

Σύμφωνα με την USEPA 2005 [172], ο υπολογισμός του mERM-Q (mean ERM quotient) γίνεται, ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός στον οποίο οι συγκεντρώσεις των διάφορων μετάλλων (ρύπων) σε ένα δείγμα υπερβαίνει την αντίστοιχη τιμή ERM του μετάλλου. Ισχύουν οι παρακάτω τύποι:

- $ERM-Q \text{ μέταλλου} = M_i \text{ (dry wt.)} / ERM \text{ (NCCA 2010 Technical Report, USEPA)} [173]$, όπου M_i είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο δείγμα (σε mg/kg για τα Cu, Ni, Pb και Zn και μg/kg για τον Hg) και ERM είναι η αντίστοιχη τιμή ERM κάθε μετάλλου.
- $mERM-Q \text{ (Mean ERM-Q)} = (ERM-Q_{Cu} + ERM-Q_{Hg} + ERM-Q_{Pb} + ERM-Q_{Zn})/n$, όπου n το σύνολο των μετάλλων που λαμβάνονται υπόψη στη μέτρηση (*)

*Το Νικέλιο δε λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του mERM-Q, επειδή υπάρχουν αμφιβολίες για την τιμή του ERM [171].

Πίνακας 5.5.2.1: Τιμές ERM-Q για κάθε μέταλλο στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα.

ERM-Q μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα					
	Cu-T	Hg -T	Ni-T	Pb-T	Zn-T
X4	0,31	0,98	3,30	1,07	1,25
XC-A	0,32	1,72	2,51	0,76	0,76
X 2-2 (0-1 cm)	0,41	2,36	1,97	0,97	1,14
S1/επ.	0,43	2,43	2,15	0,87	0,81
E13/επ.	0,33	1,00	2,13	0,45	0,75
E7/επ.	0,65	1,48	3,14	0,61	1,31
S2/επ.	0,42	0,76	3,71	0,42	0,84
ERM-Q μετάλλων στα υπο-επιφανειακά ιζήματα					
X 2-2 (9-10 cm)	0,12	0,67	2,03	0,57	0,57
S1/υποεπ.	0,54	1,43	2,36	0,92	1,62
E13/υποεπ.	0,31	1,25	2,74	0,43	0,74
E7/υποεπ.	0,74	1,01	3,33	0,69	1,83
S2/υποεπ.	0,36	0,45	3,76	0,54	1,43

Ανάλογα με την τιμή του mERM-Q, καθορίζεται και η οικοτοξικότητα, σύμφωνα με τον Πίνακα 5.5.2.2 [171,174,175]:

Πίνακας 5.5.2.2: Τιμές mERM-Q και οικοτοξικότητα (πηγή: Long et al., 1998; Long and MacDonald, 1998; Long et al., 2000).

Κατηγορία	mERM-Q	Οικοτοξικότητα
1	<0,1	Χαμηλή
2	0,11 - 0,5	Χαμηλή-Μέτρια
3	0,51-1,50	Μέτρια-Υψηλή
4	>1,50	Εξαιρετικά Υψηλή

Οι τιμές του mERM-Q στα επιφανειακά ιζήματα είναι οι εξής: X4: 0,90, XC-A : 0,89, X2-2 (0-1 cm): 1,22, S1: 1,14, E13: 0,63, E7: 1,01, S2: 0,61, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οι τιμές mERM-Q είναι: X2-2 (9-10 cm): 0,48, S1: 1,13, E13: 0,68, E7: 1,07 και S2: 0,70.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του mERM-Q των επιφανειακών ιζημάτων και τον Πίνακα 5.5.2.2, τα επιφανειακά ιζήματα παρουσιάζουν:

- Χαμηλή-μέτρια οικοτοξικότητα, όσον αφορά το χαλκό (Cu).
- Μέτρια-υψηλή οικοτοξικότητα, όσον αφορά το μόλυβδο (Pb) (με εξαίρεση τα δείγματα E13 και S2 που παρουσιάζουν χαμηλή-μέτρια).
- Μέτρια-υψηλή οικοτοξικότητα, όσον αφορά τον ψευδάργυρο (Zn).
- Τα δείγματα X4, E13, E7 και S2 παρουσιάζουν μέτρια-υψηλή οικοτοξικότητα, όσον αφορά τον υδράργυρο (Hg). Αντίθετα, τα δείγματα XC-A, X2-2 και S1 παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή οικοτοξικότητα, καθιστώντας τον υδράργυρο ως μέταλλο υψηλού κινδύνου.

Εκτός από τα κριτήρια ERL και ERM, για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής ποιότητας των ιζημάτων, χρησιμοποιήθηκε και η προσέγγιση της USEPA (United States Environmental Protection Agency) και είναι αυτή που δίνεται στον Πίνακα 5.5.2.3 [176]:

Πίνακας 5.5.2.3: Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση σε μέταλλα σύμφωνα με την προσέγγιση της USEPA (Nichols et al., 1991).

	Συγκεντρώσεις (mg/kg)		
Μέταλλο	Απουσία ρύπανσης	Μέτρια ρύπανση	Υψηλή ρύπανση
Cu	<25	25-50	>50
Hg	<1,0	-	>1
Ni	<20	20-50	>50
Pb	<40	40-60	>60
Zn	<90	90-200	>200

Η σύγκριση των τιμών του Πίνακα 5.5.2.3 με την ολική συγκέντρωση των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα (Πίνακας 5.2.2, βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 5.2) έδειξε ότι τα ιζήματα των σταθμών είναι παρουσιάζουν υψηλή ρύπανση ως προς τα μέταλλα Cu, Hg, Pb και Zn. Πιο συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες όλων των επιφανειακών ιζημάτων σε χαλκό (Cu), σε μόλυβδο (Pb) και σε ψευδάργυρο (Zn) είναι υψηλότερες από 50 mg/kg, 60 mg/kg και 200 mg/kg αντίστοιχα. Όσον αφορά τον υδράργυρο (Hg), το 50% των επιφανειακών δειγμάτων (XC-A, X2-2 (0-1 cm), S1 και E7), ξεπερνούν τη συγκέντρωση του 1 mg/kg, γεγονός που δείχνει την υψηλή ρύπανση που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα ιζήματα ως προς τον υδράργυρο.

5.6 Εκχυλιζόμενο με αραιό HCl περιεχόμενο των μετάλλων.

Με ενδιαφέρον στον εντοπισμό των πηγών, τον προσδιορισμό των οδών μεταφοράς και του τρόπου απόθεσης, την πρόσληψη από τους οργανισμούς και την αναδιάλυση των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στην ανάπτυξη μεθοδολογικών προσεγγίσεων για τον προσδιορισμό του ευχερώς ανταλλάξιμου κλάσματος στα ιζήματα [48].

Η διαδεδομένη χρησιμοποίηση του HCl 0,5 M (αναλογία ιζήματος-αντιδραστηρίου 1:50, βλ. πιο αναλυτικά τη διαδικασία στην παράγραφο 4.4.8) με σκοπό την παραλαβή των εκτός πλέγματος μετάλλων ανάγεται στις έρευνες των Agemian and Chau (1976, 1977) [177,178]. Το κλάσμα των μετάλλων που παραλαμβάνεται με αυτή την μέθοδο αντιπροσωπεύει το πιο ευκίνητο κι επομένως διαθέσιμο κλάσμα στα ιζήματα [179] κι έχει χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την ανθρωπογενή ρύπανση των ιζημάτων [180].

Οι Sutherland et al (2004) [181], μετά από σύγκριση 9 τεχνικών εκχύλισης μονού σταδίου κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η κατεργασία με αραιό HCl ήταν η καταλληλότερη ως προς 4 βασικά κριτήρια, που ήταν : α) η ελάχιστη προσβολή του αργιλοπυριτικού πλέγματος, β) οι ανακτήσεις των μετάλλων να είναι ανεξάρτητες από το περιεχόμενο του ιζήματος σε ανθρακικά ορυκτά, ώστε να μην εξουδετερώνεται το διάλυμα εκχύλισης, γ) να επιτυγχάνονται υψηλές ανακτήσεις για στοιχεία γνωστής ανθρωπογενούς προέλευσης και δ) η αναλυτική διαδικασία να είναι απλή, γρήγορη και οικονομική [48].

Τα μέταλλα με χαμηλό ποσοστό εκχύλισης με αραιό οξύ δείχνουν την επικράτηση του μετάλλου εντός του κρυσταλλικού πλέγματος των αργιλοπυριτικών ορυκτών (υπολειμματικό κλάσμα). Αντίθετα, τα μέταλλα με υψηλότερα ποσοστά εκχύλισης προέρχονται από άλλες φάσεις, πέραν της υπολειμματικής. Ως άλλες φάσεις αναγνωρίζονται τα προσροφημένα μέταλλα στις επιφάνειες των σωματιδίων του ιζήματος, τα συνδεδεμένα με τα ανθρακικά και τα οξειδία του Fe και Mn [177] και μέρος αυτών που συνδέονται με την οργανική ύλη και τα σουλφίδια. Τα κλάσματα των μετάλλων που συνδέονται με άλλα γεωχημικά υποστρώματα παρέχουν την μεγαλύτερη περιβαλλοντική πληροφορία εκτιμώμενη ως προς την δυνατότητα αναδιάλυσης και μεταφοράς τους στην υδάτινη στήλη σε σχέση με τα κλάσματα των μετάλλων που βρίσκονται εγκλεισμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών [48]. Σύμφωνα με την Μπότσου (2007) [48], η οποία εφάρμοσε την παραπάνω μέθοδο σε ιζήματα που έχουν αποτεθεί πριν την έναρξη της βιομηχανικής δραστηριότητας στην περιοχή του Ασωπού ποταμού, το περιεχόμενο των μετάλλων που παραλαμβάνεται με την παραπάνω μέθοδο δε θα πρέπει αναγκαστικά να αποδίδεται σε ανθρωπογενείς προσθήκες. Όμως, καθώς τα περισσότερα μέταλλα που έχουν ανθρωπογενή προέλευση θα βρίσκονται χαλαρά συνδεδεμένα με το ίζημα, στη

βιβλιογραφία συχνά το κλάσμα αυτό των μετάλλων αναφέρεται ως αντιπροσωπευτικό των ανθρωπογενών επιδράσεων σε κάθε μελετούμενο σύστημα.

Ο προσδιορισμός του ευχερώς ανταλλάξιμου κλάσματος μπορεί να γίνει και με την προσθήκη 1 M HCl. Έτσι, στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2) του κόλπου της Ελευσίνας εφαρμόστηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις, σύμφωνα με τη μέθοδο που, αρχικά, αναπτύχθηκε από τον Lord (1982) [149] και τροποποιήθηκε από τους Huerta-Diaz and Morse (1990) [138] βλ. πιο αναλυτικά στην ενότητα 4.4.10), με σκοπό την ποσοτική εκχύλιση των βαρέων μετάλλων που έχουν ενσωματωθεί στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη. Στην ενότητα αυτή εξετάζεται το πρώτο κλάσμα των διαδοχικών εκχυλίσεων, που παραλαμβάνεται με εκχύλιση των ιζημάτων με 1 M HCl. Οι στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 1 M HCl επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.1.3 και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα ποσοστά εκχύλισης των μετάλλων με 0,5 M HCl στα ίδια ιζήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.1.2. Από τη σύγκριση των πινάκων προκύπτει ότι οι περιεκτικότητες των μετάλλων είναι παρόμοιες και με τις δύο συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος. Η αναλογία ιζήματος-αντιδραστηρίου στην εκχύλιση με 0,5 M HCl είναι 1:50, ενώ στην εκχύλιση με 1 M HCl 1:80. Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι δεν παίζει σημαντικό ρόλο η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου, αλλά η αναλογία ιζήματος-αντιδραστηρίου.

5.6.1 Επιφανειακά-Υπο-επιφανειακά ιζήματα

Στον Πίνακα 5.6.1.1 δίνονται οι περιεκτικότητες των εκχυλίσιμων με 0,5 M HCl και 1 M HCl μετάλλων και το αντίστοιχο ποσοστό εκχύλισης κάθε μετάλλου επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας και στον Πίνακα 5.6.1.2 και 5.6.1.3 στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 0,5 M HCl και 1 M HCl αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.6.1.1 απεικονίζονται γραφικά οι χωρικές τους διακυμάνσεις.

Πίνακας 5.6.1.1: Περιεκτικότητες των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων (βάθους 10 cm) σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl και 1 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης του μετάλλου επί του ολικού περιεχομένου.

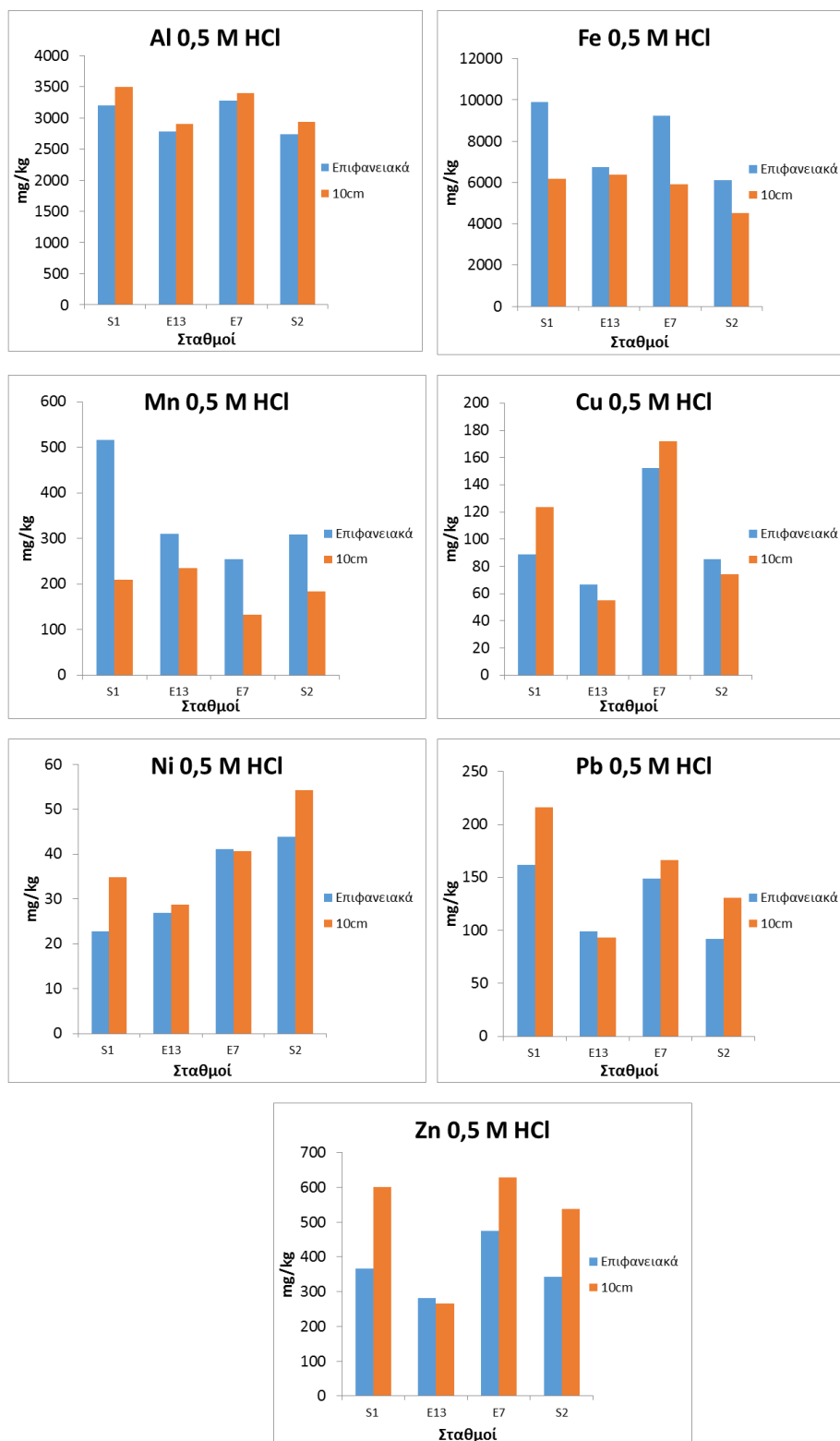
Δείγμα	Al-0,5 M HCl		Fe- 0,5 M HCl		Mn- 0,5 M HCl		Cu- 0,5 M HCl		Ni- 0,5 M HCl		Pb- 0,5 M HCl		Zn- 0,5 M HCl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
S1/επ	3204	6	9893	29	516	79	89	77	23	20	162	85	366	110
E13/επ	2783	6	6752	22	310	70	67	75	27	24	99	101	281	92
E7/επ	3272	7	9220	32	255	86	153	87	41	25	149	112	475	88
S2/επ	2737	7	6111	26	309	75	85	75	44	23	92	102	343	100
S1/υποεπ	3500	9	6167	19	210	59	124	85	35	29	216	108	601	90
E13/υποεπ	2900	6	6373	21	236	65	55	67	29	20	93	100	267	88
E7/υποεπ	3402	8	5909	22	133	40	172	86	41	24	166	111	629	84
S2/υποεπ	2934	7	4510	18	184	51	74	76	54	28	131	111	539	92
Δείγμα	Al- 1 M HCl		Fe- 1 M HCl		Mn- 1 M HCl		Cu- 1 M HCl		Ni- 1 M HCl		Pb- 1 M HCl		Zn- 1 M HCl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
S1/επ	3602	7	7584	22	520	79	85	73	18	16	156	82	298	89
E13/επ	2964	6	5645	19	348	78	65	72	19	17	114	116	240	78
E7/επ	3665	8	7503	26	300	102	138	79	40	25	152	113	402	75
S2/επ	3153	8	5247	22	331	80	87	76	56	29	112	124	284	83
S1/υποεπ	3435	9	4594	14	196	55	93	64	20	17	175	88	419	63
E13/υποεπ	2801	6	5138	17	268	73	56	68	18	13	105	112	222	74
E7/υποεπ	3695	8	5218	19	168	51	155	78	34	20	180	120	555	74
S2/υποεπ	3244	8	3849	15	205	57	72	74	62	32	139	117	461	79

Πίνακας 5.6.1.2: Στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 0,5 M HCl επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2).

Επιφανειακά ιζήματα							
Μέταλλο	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Εύρος	6-7	22-32	70-86	75-87	20-25	85-112	88-110
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	7 ± 1	27 ± 4	77 ± 7	78 ± 6	23 ± 2	100 ± 11	97 ± 10
Υπο-επιφανειακά ιζήματα							
Μέταλλο	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Εύρος	6-9	18-22	40-65	67-86	20-29	100-111	84-92
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	7 ± 1	20 ± 2	54 ± 11	79 ± 9	25 ± 4	107 ± 5	89 ± 3

Πίνακας 5.6.1.3: Στατιστικές παράμετροι των ποσοστών εκχύλισης των μετάλλων με 1 M HCl επί του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα (S1, E13, E7, S2).

Επιφανειακά ιζήματα							
Μέταλλο	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Εύρος	6-8	19-26	78-102	72-79	16-29	82-124	75-89
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	7 ± 1	22 ± 3	85 ± 11	75 ± 3	22 ± 6	109 ± 18	81 ± 6
Υπο-επιφανειακά ιζήματα							
Μέταλλο	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Pb (%)	Zn (%)
Εύρος	6-9	14-19	51-73	64-78	13-32	88-120	63-79
Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση	8 ± 1	16 ± 2	59 ± 10	71 ± 6	20 ± 8	109 ± 15	72 ± 7



Σχήμα 5.6.1.1: Χωρική διακύμανση των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά (βάθους 10 cm) ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.

Λαμβάνοντας υπόψη τους Πίνακες 5.6.1.1 και 5.6.1.2, καθώς και το Σχήμα 5.6.1.1, παρατηρούμε ότι:

Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Al στα επιφανειακά ιζήματα έχει μέση τιμή ($\pm$ τυπική απόκλιση) 2999 ± 278 mg/kg, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (βάθους 10 cm) 3184 ± 311 mg/kg. Το εκτός πλέγματος Al αποτελεί κατά μέσο όρο το $7 \pm 1\%$ του ολικού Al και υποδεικνύει την παρουσία του Al, κατά κύριο λόγο, στο πλέγμα των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Η μικρή προσβολή του κρυσταλλικού πλέγματος των αργιλοπυριτικών ορυκτών δείχνει ότι η μεθοδολογική αυτή προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του βαθμού της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στα ιζήματα της Ελευσίνας.

Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Fe στα επιφανειακά ιζήματα έχει μέση τιμή ($\pm$ τυπική απόκλιση) 7994 ± 1844 και το ποσοστό του ως προς τον ολικό Fe κυμαίνεται από 22 έως 32% ($27 \pm 4\%$). Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα βάθους 10 cm η μέση τιμή του εκχυλιζόμενου με 0,5 M HCl Fe είναι σημαντικά μικρότερη 5740 ± 841 (ποσοστό: $0,57 \pm 0,08\%$) από ότι στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ παράλληλα μικρότερο είναι και το ποσοστό του ως προς το ολικό περιεχόμενο ($20 \pm 2\%$). Το ποσοστό εκχύλισης του Fe ως προς το ολικό περιεχόμενο δείχνει ότι η μεγαλύτερη ποσότητά του βρίσκεται στο υπολειμματικό κλάσμα. Καθώς όμως το ποσοστό παραλαβής του είναι σαφώς μεγαλύτερο από εκείνο του Al, συνάγεται το συμπέρασμα ότι κάποιο κλάσμα του εκχυλιζόμενου Fe βρίσκεται συνδεδεμένο και με δευτερεύουσες φάσεις (δηλαδή εκτός του πλέγματος των αργιλοπυριτικών ορυκτών). Η διαφοροποίηση των ποσοστών εκχύλισης του σιδήρου ανάμεσα στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά ιζήματα υποδηλώνει και τη σχετική διαφοροποίηση των μορφών του, και την επικράτηση μη εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μορφών στους βαθύτερους ορίζοντες.

Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 255 έως 516 mg/kg και ως ποσοστό προς το ολικό μέταλλο αποτελεί το $85 \pm 17\%$. Όπως και στην περίπτωση του σιδήρου, έτσι και για το μαγγάνιο, παρατηρείται ότι τόσο οι συγκεντρώσεις (191 ± 44 mg/kg), όσο η εκχυλισιμότητα του μετάλλου ($54 \pm 11\%$) στα υπο-επιφανειακά ιζήματα είναι σημαντικά μικρότερες από ότι στα επιφανειακά ιζήματα. Το μεγάλο ποσοστό εκχύλισης του μαγγανίου αποτελεί μια ένδειξη για τη σύνδεση του μετάλλου με τα ανθρακικά, τα οποία διαλυτοποιούνται πλήρως με τη χρήση του HCl.

Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Cu στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 67 έως 153 mg/kg, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα από 55 έως 172 mg/kg. Ο εκτός πλέγματος χαλκός ακολουθεί τη χωρική διακύμανση του ολικού Cu, και αποτελεί κατά μέσο όρο το $78 \pm 6\%$ του ολικού περιεχομένου στα επιφανειακά ιζήματα και το $79 \pm 9\%$ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα. Η μεγάλη εκχυλισιμότητα του χαλκού υποδηλώνει την παρουσία του σε ευχερώς ανταλλάξιμες και ευκίνητες μορφές και κατ' επέκταση τη σημαντική εν δυνάμει βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου αυτού.

Όπως είχε επισημανθεί και για το ολικό περιεχόμενο του χαλκού, έτσι και για το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl κλάσμα, στον σταθμό S1 παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης στον επιφανειακό ορίζοντα σε σχέση με τις παλαιότερες αποθέσεις. Με εξαίρεση το σταθμό E13 και τον S2, στα επιφανειακά ιζήματα οι συγκεντρώσεις του χαλκού είναι μικρότερες από τα υπο-επιφανειακά, γεγονός που δείχνει τη σχετική μείωση των εισροών του μετάλλου στον κόλπο της Ελευσίνας.

Στα επιφανειακά ιζήματα η μέση τιμή του εκχυλιζόμενου με 0,5 M HCl Ni είναι 34 ± 10 mg/kg (εύρος: 23-44 mg/kg) και το ποσοστό του ως προς το ολικό νικέλιο κυμαίνεται από 20-25% (μέση τιμή: $23 \pm 2\%$). Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα, το εκχυλιζόμενο Ni κυμαίνεται από 29-54 mg/kg (μέση τιμή: 40 ± 11 mg/kg) και το ποσοστό του ως προς το ολικό νικέλιο κυμαίνεται από 20-29% (μέση τιμή: $25 \pm 4\%$). Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα βάθους 10 cm, η μέση τιμή του εκτός πλέγματος Ni είναι μεγαλύτερη (40 ± 11 mg/kg) από ότι στα επιφανειακά ιζήματα (34 ± 10 mg/kg) και παράλληλα μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό του ως προς το ολικό περιέχόμενο ($25 \pm 4\%$).

Στα επιφανειακά ιζήματα η μέση τιμή του εκχυλιζόμενου με 0,5 M HCl Pb είναι 125 ± 35 mg/kg, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα είναι 152 ± 52 mg/kg. Το σύνολο του μολύβδου βρίσκεται εκτός του πλέγματος των ορυκτών, καθώς εκχυλίζεται με το αραιό υδροχλώριο σε ποσοστό 100%, κάτι που τον καθιστά εν δυνάμει ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο. Με εξαίρεση τον σταθμό E13, στα επιφανειακά ιζήματα οι συγκεντρώσεις του μολύβδου είναι μικρότερες από τα υπο-επιφανειακά, γεγονός που δείχνει τη μείωση των εισροών του μετάλλου στον κόλπο της Ελευσίνας.

Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Zn στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 281 έως 475 mg/kg, ενώ στα υπο-επιφανειακά ιζήματα από 267 έως 629 mg/kg. Ο εκτός πλέγματος ψευδάργυρος ακολουθεί τη χωρική διακύμανση του ολικού Zn (Σχήματα 5.2.1 και 5.6.1.1). Όπως διαπιστώθηκε και στην περίπτωση του μολύβδου, έτσι και ο ψευδάργυρος σε όλους τους σταθμούς εκτός του E13, παρουσιάζει μείωση των συγκεντρώσεων του στον επιφανειακό ορίζοντα σε σχέση με τις παλαιότερες αποθέσεις. Παρόλ'αυτά, οι συγκεντρώσεις παραμένουν υψηλές. Ειδικά στο σταθμό E7, η συγκέντρωση του βιοδιαθέσιμου Zn (475 mg/kg) ξεπερνά την τιμή ERM του Zn (410 mg/kg) (βλ.πιο αναλυτικά στην παράγραφο 5.5.1) . Η εκχυλισιμότητα του Zn είναι υψηλή, καθώς περισσότερο από το 84% του ολικού μετάλλου παραλαμβάνεται από το 0,5 M HCl.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις και τα υψηλά ποσοστά εκχύλισης των μετάλλων Zn, Pb και Cu στα επιφανειακά ιζήματα καθιστούν τα συγκεκριμένα μέταλλα εν δυνάμει ευκίνητα και βιοδιαθέσιμα.

5.6.2 Πυρήνες X3, X4

α) Πυρήνας X3

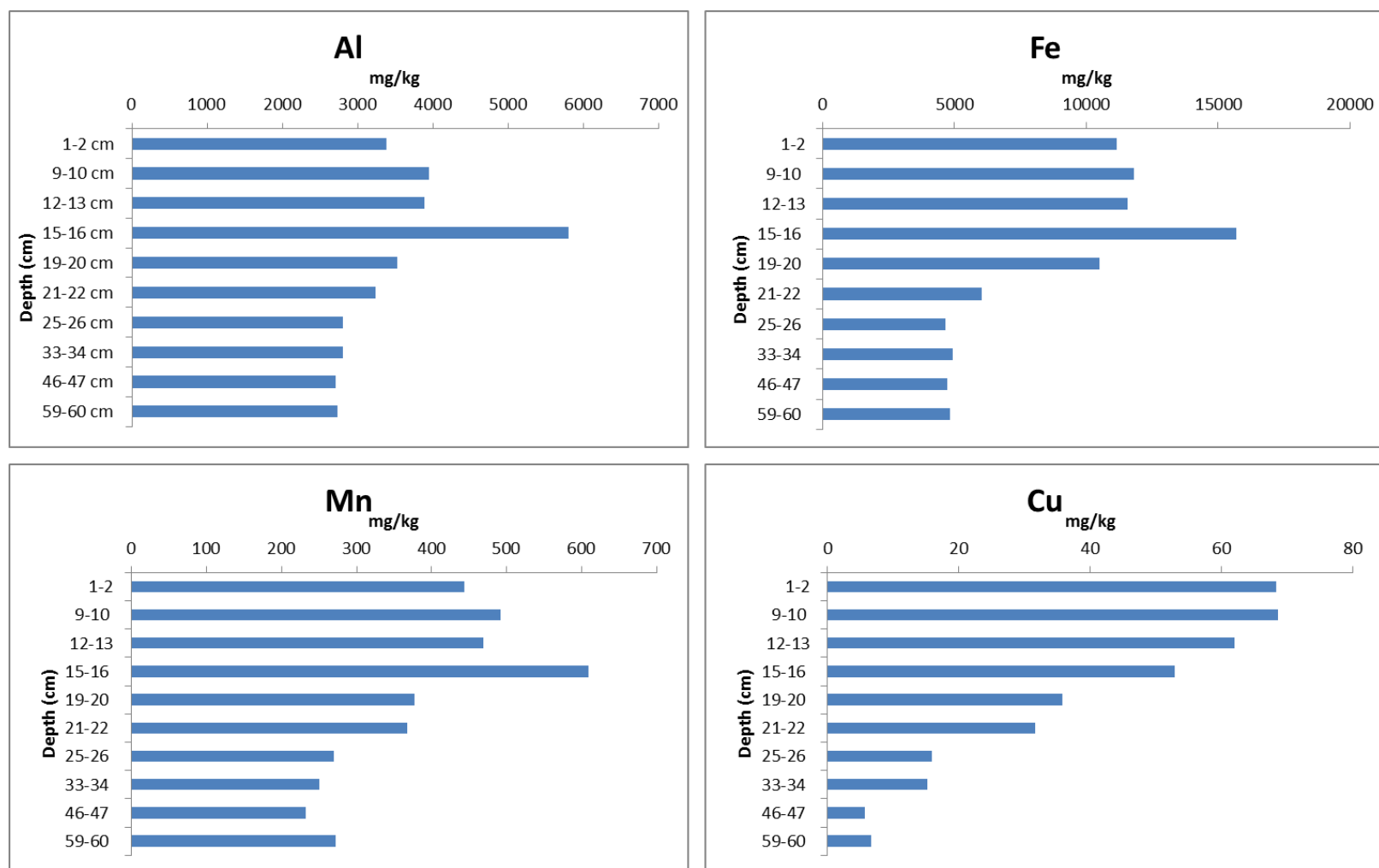
Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου των μετάλλων στα ιζήματα του πυρήνα είχε γίνει από τους Panagiotoulas et al., (2015) [4]. Σύμφωνα με τον Panagiotoulas et al., 2015 [4], ο πυρήνας X3 χωρίζεται σε 6 διαστήματα, τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα βάθη και έτη, όπως απεικονίζονται στον Πίνακα 5.6.2.1. Τα διαστήματα χωρίστηκαν με βάση τη δραστηριότητα της Χαλυβουργικής και συγκεκριμένα ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής και την έναρξη της εφαρμογής της βέλτιστης διαθέσιμης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας. Στον πίνακα 5.6.2.2 δίνονται οι περιεκτικότητες των εκχυλίσμων με 0,5 M HCl μετάλλων και το αντίστοιχο ποσοστό εκχύλισης κάθε μετάλλου επί του ολικού περιεχομένου στα ιζήματα του πυρήνα X3 και στο σχήμα 5.6.2.1 απεικονίζονται οι διακυμάνσεις με το βάθος.

Πίνακας 5.6.2.1: Χρονοσειρά του πυρήνα X3 (Panagiotoulas et al., 2015).

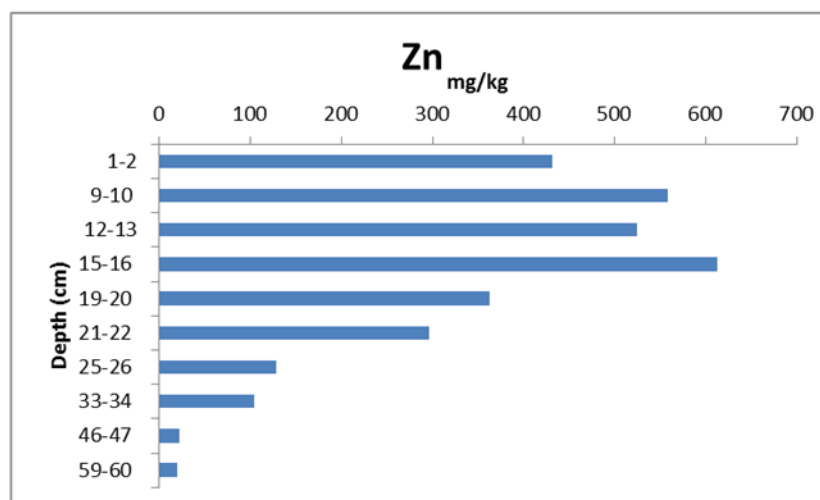
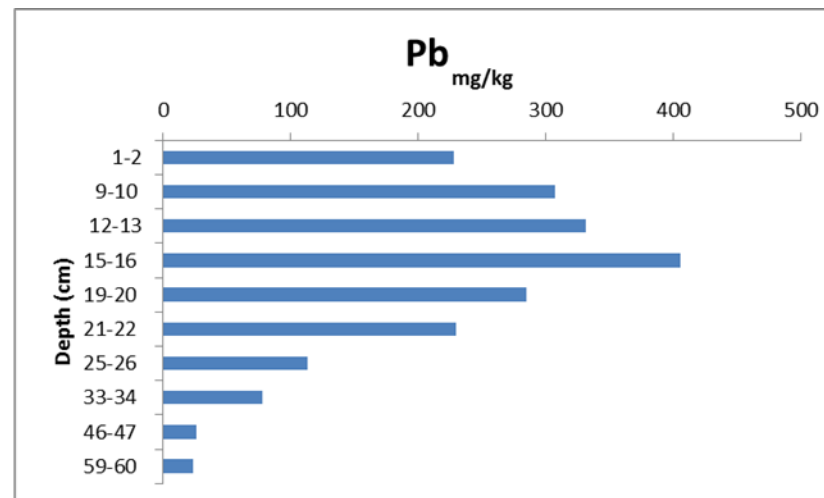
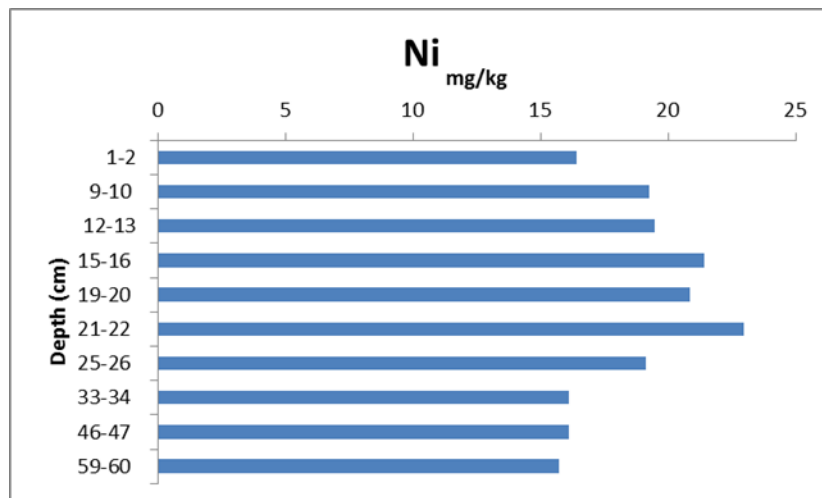
Βάθη	Έτη
1-4 cm	2003-2014
4-12 cm	1982-2002
13-20 cm	1963-1981
20-24 cm	1953-1962
24-42 cm	1900-1952
42-65 cm	πριν το 1900

Πίνακας 5.6.2.2: Περιεκτικότητες των ιζημάτων του πυρήνα Χ3 σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων επί του ολικού περιεχομένου.

ΠΥΡΗΝΑΣ Χ3 (cm)	Al-HCl		Fe-HCl		Mn-HCl		Cu-HCl		Ni-HCl		Pb-HCl		Zn-HCl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
1-2	3381	6	11177	23	443	42	68	58	16	14	228	100	432	63
9-10	3953	7	11817	19	492	37	69	62	19	20	307	102	559	61
12-13	3895	7	11558	18	469	36	62	61	19	20	332	109	525	58
15-16	5798	11	15697	19	609	33	53	60	21	23	405	99	612	48
19-20	3530	7	10502	20	377	36	36	60	21	25	285	107	363	53
21-22	3244	6	6038	15	367	48	32	76	23	28	229	138	296	75
25-26	2804	5	4678	14	270	44	16	47	19	23	113	97	129	37
33-34	2810	5	4949	15	251	44	15	48	16	20	78	98	104	50
46-47	2713	5	4750	16	232	52	6	32	16	19	26	114	22	30
59-60	2736	5	4822	15	272	54	7	33	16	17	24	117	20	26



Σχήμα 5.6.2.1: Χωρικές κατανομές των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στον πυρήνα X3.



Σχήμα 5.6.2.1 (συνέχεια)

Λαμβάνοντας υπόψη τους Πίνακες 5.6.2.1 και 5.6.2.2 και το Σχήμα 5.6.2.1 προκύπτουν τα εξής:

- Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Al στα ιζήματα του πυρήνα X3 κυμαίνεται από 2713 έως 5798 mg/kg. Το ποσοστό του εκτός πλέγματος Al κυμαίνεται από 5 έως 11% του ολικού Al, ποσοστό που υποδεικνύει την παρουσία του Al, κατά κύριο λόγο, στο πλέγμα των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Η μικρή προσβολή του κρυσταλλικού πλέγματος των αργιλοπυριτικών ορυκτών δείχνει ότι η μεθοδολογική αυτή προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του βαθμού της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στον πυρήνα X3. Ο ορίζοντας 15-16 cm παρουσιάζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Al, καθώς και το υψηλότερο ποσοστό εκχύλισης του Al κι από αυτό το βάθος κι ύστερα μειώνεται σημαντικά η εκχυλισιμότητά του.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Fe στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 4678-15697 mg/kg, και το ποσοστό του ως προς τον ολικό Fe κυμαίνεται από 14 έως 23%. Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Fe παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το αργίλιο. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις και τα χαμηλότερα ποσοστά εκχύλισης του Fe παρατηρούνται στα βαθύτερα στρώματα (>25 cm), τα οποία αντιστοιχούν σε προβιομηχανικές αποθέσεις. Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Fe παρατηρούνται στο διάστημα 9-20 cm, και ειδικά στον ορίζοντα 15-16 cm, ο οποίος αντιστοιχεί, σύμφωνα με τον Πίνακα 5.6.2.1, στην περίοδο της μέγιστης παραγωγής της Χαλυβουργικής, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία.
- Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 232 έως 609 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό μέταλλο κυμαίνεται από 33 έως 54%. Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το αργίλιο και το σίδηρο.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Cu στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 6 έως 69 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό μέταλλο κυμαίνεται από 32 έως 76% του ολικού περιεχομένου. Η μεγάλη εκχυλισιμότητα του χαλκού υποδηλώνει την παρουσία του σε ευχερώς ανταλλάξιμες και ευκίνητες μορφές και κατ' επέκταση τη σημαντική εν δυνάμει βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου αυτού. Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Cu παρατηρούνται στο επιφανειακό ίζημα (1-2 cm) και έως και τα 10 cm. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι ο Cu εξακολουθεί να απορρίπτεται με αμείωτους (ή αυξανόμενους) ρυθμούς στην περιοχή, ακόμα και μετά την εφαρμογή της βέλτιστης τεχνολογίας αντιρρύπανσης. Στο διάστημα 12-22 cm (περίοδος έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας της Χαλυβουργικής, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία) παρατηρείται μείωση της συκέντρωσης του χαλκού, αλλά και τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχύλισης του μετάλλου. Από τα 25 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα παρατηρείται σημαντική μείωση των περιεκτικότητων

του εκχυλιζόμενου Cu καθώς και μείωση (λιγότερο σημαντική) του ποσοστού εκχύλισης.

- Το εύρος του εκχυλιζόμενου με 0,5 M HCl Ni στον πυρήνα X3 είναι 16-23 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό νικέλιο κυμαίνεται από 14 έως 28%. Παρατηρούμε ότι το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Ni παρουσιάζει μικρή διακύμανση τόσο στις περιεκτικότητες, όσο και στην εκχυλισιμότητά του στον πυρήνα X3, γεγονός που δείχνει τη φυσική προέλευση του νικελίου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του.
- Στα ιζήματα του πυρήνα, ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Pb κυμαίνεται από 24 έως 405 mg/kg. Το σύνολο του μολύβδου βρίσκεται εκτός του πλέγματος των ορυκτών, καθώς εκχυλίζεται με το αραιό υδροχλώριο σε ποσοστό 100%, κάτι που τον καθιστά εν δυνάμει ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Pb παρατηρείται στον ορίζοντα 15-16 cm, ο οποίος ανήκει στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, ενώ από το βάθος των 20 cm μειώνονται οι συγκεντρώσεις του εκχυλιζόμενου Pb. Ειδικά από τα 25 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα παρατηρείται σημαντική μείωση των περιεκτικοτήτων, με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες να σημειώνονται στους βαθύτερους ορίζοντες (46-47 cm και 59-60 cm). Οι συγκεκριμένοι ορίζοντες αντιστοιχούν χρονικά πριν το 1900, άρα σε προβιομηχανικές αποθέσεις.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Zn στα ιζήματα του πυρήνα X3 κυμαίνεται από 20 έως 612 mg/kg και ως ποσοστό προς το ολικό μέταλλο αποτελεί το 26-75%. Όπως και στο μόλυβδο, έτσι και στον ψευδάργυρο, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Zn παρατηρείται στον ορίζοντα 15-16 cm, ο οποίος ανήκει στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, ενώ οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σημειώνονται στους βαθύτερους ορίζοντες, οι οποίοι αντιστοιχούν σε προβιομηχανικές αποθέσεις. Όπως διαπιστώθηκε στις περιπτώσεις του χαλκού και του μολύβδου, έτσι και στην περίπτωση του ψευδάργυρου, η εκχυλισιμότητά του είναι σχετικά υψηλή, καθώς περισσότερο από το 50% του ολικού μετάλλου παραλαμβάνεται από το 0,5 M HCl.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι στα ιζήματα του πυρήνα X3:

Παρατηρείται ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος και τα χαμηλότερα ποσοστά εκχύλισης των μετάλλων σημειώνονται σε βάθη > 24 cm, τα οποία αντιστοιχούν στις προβιομηχανικές αποθέσεις, δηλ. στην περίοδο που η Χαλυβουργική δε λειτουργούσε (πριν το 1953) (Πίνακας 5.6.2.1 και Σχήμα 5.6.2.1). Συγκεκριμένα, τα εύρη των συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι τα εξής: Al: 2713-2810 mg/kg, Fe: 4679-4949 mg/kg, Mn: 232-272 mg/kg, Cu: 6-16 mg/kg, Ni: 16-19

mg/kg , Pb: 24-113 mg/kg, Zn: 20-129 mg/kg. Σημαντικό, ωστόσο, είναι το γεγονός ότι παρατηρούνται υψηλά ποσοστά εκχύλισης του Pb, τα οποία φτάνουν έως και 100%, αλλά και υψηλά ποσοστά εκχύλισης του Zn (έως και 50%).

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας κι έντονης παραγωγής της Χαλυβουργικής, δηλαδή την περίοδο 1963-1982 (η οποία αντιστοιχεί στα 13-20 cm) παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe, Mn, Pb και Zn, αύξηση της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Cu και γενικά υψηλά ποσοστά εκχύλισης για τα συγκεκριμένα μέταλλα. Ειδικά στα 15-16 cm, τα οποία αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγωγή της Χαλυβουργικής, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία (μέσα της δεκαετίας του 1970), παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe (15697 mg/kg), Mn (609 mg/kg), Pb (405 mg/kg) και Zn (612 mg/kg). Ειδικά στην περίπτωση του Pb και του Zn, οι τιμές των συγκεντρώσεων του βιοδιαθέσιμου κλάσματος στο συγκεκριμένο ορίζοντα ξεπερνούν τις αντίστοιχες τιμές ERM των συγκεκριμένων μετάλλων (ERM-Pb: 218 mg/kg και ERM-Zn: 410 mg/kg). Επίσης, τα ποσοστά εκχύλισης του βιοδιαθέσιμου κλάσματος φτάνουν στην περίπτωση του Zn έως και 58%, του Cu έως και 61% και του Pb έως και 100%. Όσον αφορά το Ni, οι περιεκτικότητες του βιοδιαθέσιμου κλάσματος και τα ποσοστά εκχύλισής του παραμένουν χαμηλά.

Μετά την εφαρμογή της βέλτιστης διαθέσιμης τεχνολογίας αντιρρύπανσης (BATs), δηλαδή από το 2003 (και σύμφωνα με τον Πίνακα 5.6.2.1 στο διάστημα 1-4 cm), μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe (11177 mg/kg), Mn (443 mg/kg), Pb (228 mg/kg) και Zn (432 mg/kg). Συγκρίνοντας, όμως, τις συγκεντρώσεις των μετάλλων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του υποβάθρου, παρατηρείται ότι παρά τη μείωση, οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος παραμένουν, γενικά, υψηλές για τα παραπάνω μέταλλα. Επίσης, στην περίπτωση του Pb και του Zn, οι τιμές των συγκεντρώσεων του βιοδιαθέσιμου κλάσματος συνεχίζουν να ξεπερνούν τις αντίστοιχες τιμές ERM των συγκεκριμένων μετάλλων (ERM-Pb: 218 mg/kg και ERM-Zn: 410 mg/kg), και υψηλά παραμένουν και τα ποσοστά εκχύλισής τους (φτάνουν 100% για το Pb και 63% για τον Zn). Αντίθετα, παρατηρούνται οι μέγιστες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Cu (68 mg/kg) και γενικά τα ποσοστά εκχύλισής του εξακολουθούν να παραμένουν υψηλά (έως και 58%), όπως και πριν την εφαρμογή των BATs. Το νικέλιο (Ni) δεν παρουσιάζει κάποια αξιολογη μεταβολή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το ποσοστό εκχύλισης του μολύβδου (Pb) φτάνει το 100%, ενώ υψηλό είναι και το ποσοστό του εκχυλιζόμενου χαλκού (Cu) (76%) και του ψευδάργυρου (Zn) (75%). Επομένως, τα τρία αυτά στοιχεία καθίστανται άμεσα βιοδιαθέσιμα και δυνητικά επικίνδυνα για τους οργανισμούς. Το Ni και το παρουσιάζει μικρή διακύμανση τόσο στις περιεκτικότητες, όσο και στην εκχυλισιμότητά του στον πυρήνα X3, γεγονός που δείχνει τη φυσική προέλευση του

νικελίου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του. Το βιοδιαθέσιμο κλάσμα του μαγγανίου (Mn) παρουσιάζει μικρή διακύμανση τόσο στις περιεκτικότητες όσο και στα ποσοστά εκχύλισης. Η περιεκτικότητα του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Mn την περίοδο της μέγιστης παραγωγής της Χαλυβουργικής χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία (609 mg/kg) δεν παρουσιάζει σημαντική μείωση μετά την υιοθέτηση της βέλτιστης τεχνολογίας (443 mg/kg). Επίσης, οι συγκεντρώσεις του εκχυλιζόμενου Mn στις προβιομηχανικές αποθέσεις (βάθη >25 cm), παρόλο που παρουσιάζουν μείωση, παραμένουν, γενικά, υψηλές (> 200 mg/kg). Το Mn χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες σε χάλυβες [21]. Έτσι, δικαιολογούνται οι υψηλές συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου Mn από την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας της Χαλυβουργικής μέχρι και σήμερα. Επίσης, απουσία ανθρωπογενών επιδράσεων, η παρουσία του μαγγανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται στη βαθμιαία αποσάθρωση και διάβρωση πετρωμάτων της χέρσου, στη διάσπαση ορυκτών του υποθαλάσσιου πυθμένα [31]. Αυτό δικαιολογεί τις αυξημένες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου μαγγανίου στις προβιομηχανικές αποθέσεις.

β) Πυρήνας X4

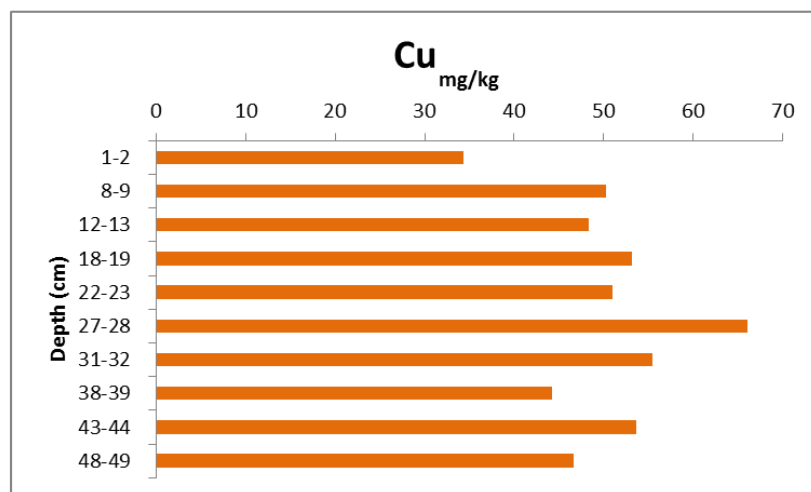
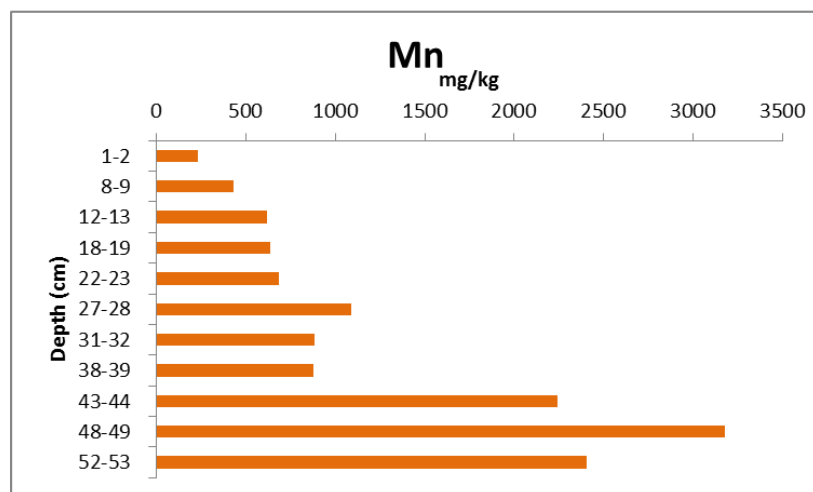
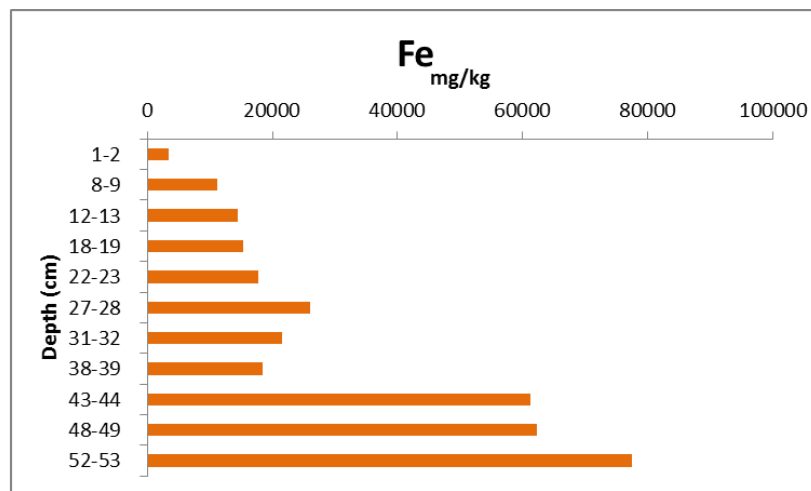
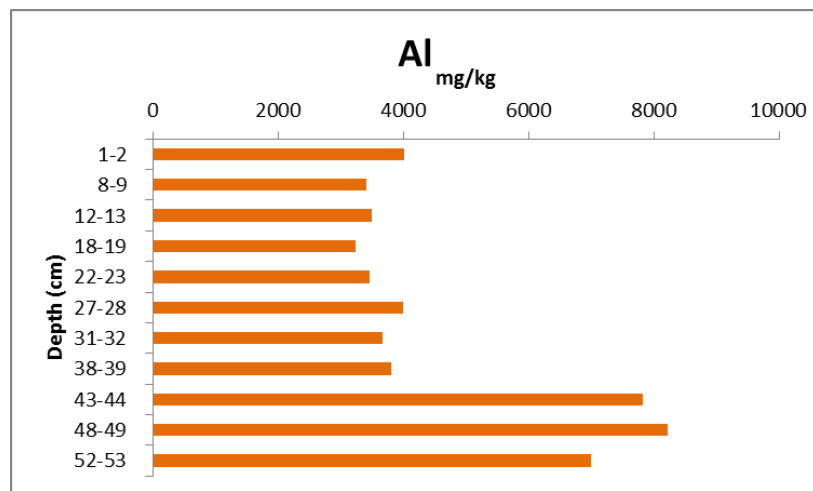
Ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου των μετάλλων στα ιζήματα του πυρήνα είχε γίνει από τους Panagiotoulas et al., (2015) [4]. Σύμφωνα με τον Panagiotoulas et al, 2015 [4], ο πυρήνας X4 χωρίζεται σε 3 περιόδους, σε 3 διαστήματα, τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα βάθη και έτη, όπως απεικονίζονται στον Πίνακα 5.6.2.3. Τα διαστήματα χωρίστηκαν με βάση τη δραστηριότητα της Χαλυβουργικής και συγκεκριμένα ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής και την έναρξη της εφαρμογής της βέλτιστης διαθέσιμης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας. Στον Πίνακα 5.6.2.4 δίνονται οι περιεκτικότητες των εκχυλίσμων με 0,5 M HCl μετάλλων και το αντίστοιχο ποσοστό εκχύλισης κάθε μετάλλου επί του ολικού περιεχομένου στα ιζήματα του πυρήνα X4 και στο σχήμα 5.6.2.2 απεικονίζονται οι διακυμάνσεις με το βάθος.

Πίνακας 5.6.2.3: Χρονοσειρά του πυρήνα X4 (Panagiotoulas et al., 2015).

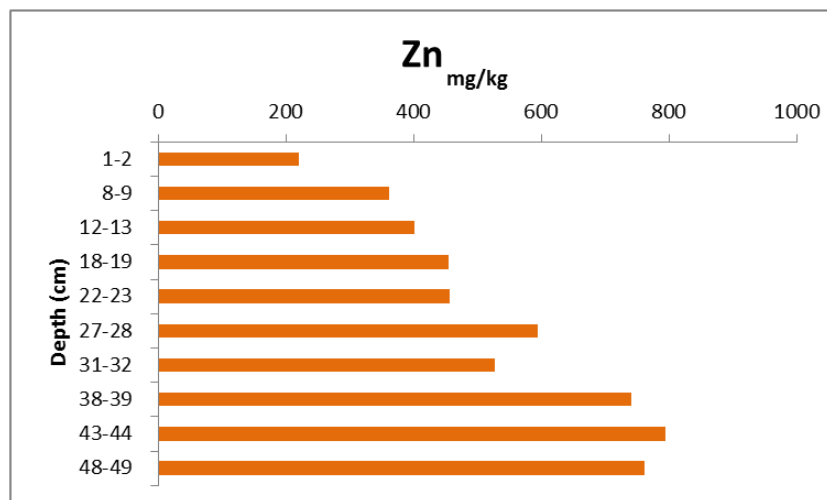
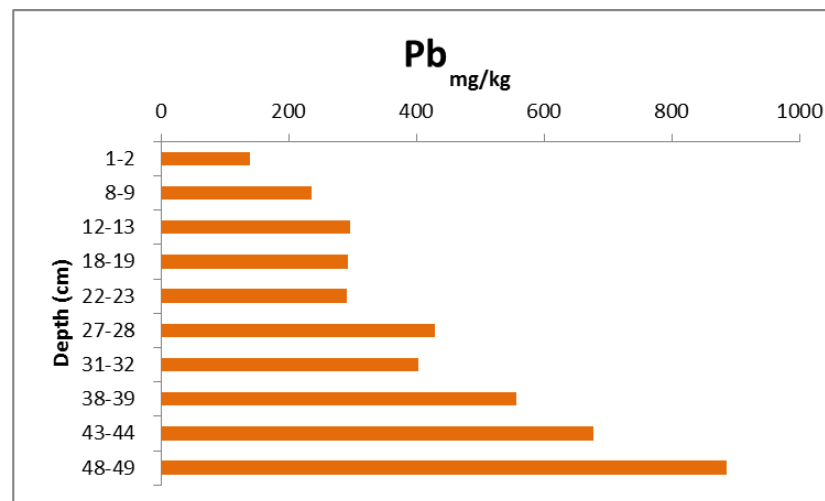
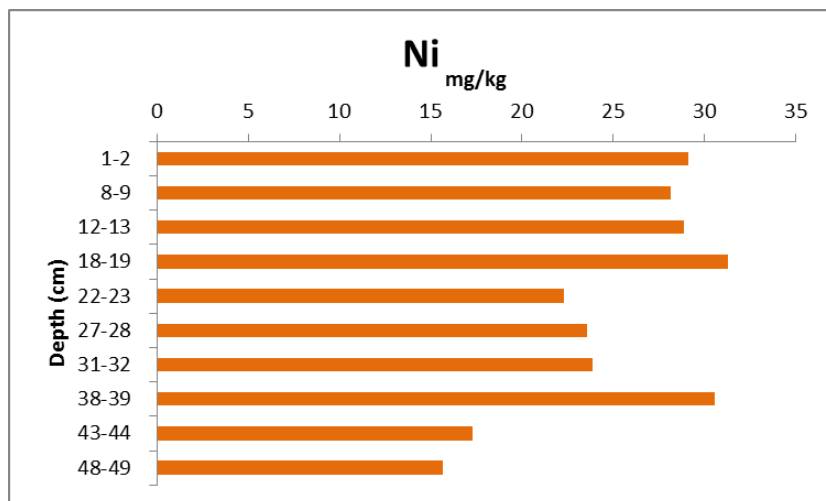
Βάθη	Έτη
0-12 cm	2003-2014
12-38 cm	1982-2002
43-54 cm	1963-1981

Πίνακας 5.6.2.4: Περιεκτικότητες των ιζημάτων του πυρήνα Χ4 σε εκχυλιζόμενα με 0,5 M HCl μέταλλα. Για κάθε ίζημα δίνεται και το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων επί του ολικού περιεχομένου (Στον ορίζοντα 52-53 cm δεν υπάρχουν υπολογισμοί Cu, Ni, Pb, Zn, λόγω έλλειψης δείγματος).

ΠΥΡΗΝΑΣ Χ4 (cm)	Al-HCl		Fe-HCl		Mn-HCl		Cu-HCl		Ni-HCl		Pb-HCl		Zn-HCl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
1-2	4012	7	3376	9	230	39	34	53	29	18	139	99	219	59
8-9	3406	6	11174	19	434	42	50	54	28	22	235	99	362	58
12-13	3499	6	14427	19	622	46	48	53	29	25	296	99	400	54
18-19	3232	7	15351	20	637	43	53	54	31	31	292	101	454	54
22-23	3456	6	17739	22	687	44	51	56	22	25	290	100	456	54
27-28	3987	8	26054	22	1087	50	66	62	24	26	429	114	594	54
31-32	3660	6	21564	22	886	43	56	82	24	28	403	117	526	53
38-39	3805	7	18475	18	876	45	44	55	31	33	556	98	741	60
43-44	7822	23	61148	25	2244	47	54	53	17	25	677	96	795	41
48-49	8224	21	62302	13	3180	50	47	50	16	27	886	108	761	36
52-53	6989	17	77352	33	2403	49	34							



Σχήμα 5.6.2.2: Χωρικές κατανομές των εκχυλιζόμενων με 0,5 M HCl μετάλλων στον πυρήνα X4.



Σχήμα 5.6.2.2 (συνέχεια)

Λαμβάνοντας υπόψη τους Πίνακες 5.6.2.3 και 5.6.2.4 και το Σχήμα 5.6.2.2 προκύπτουν τα εξής:

- Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Al στα ιζήματα του πυρήνα X4 κυμαίνεται από 3282 έως 8224 mg/kg. Το ποσοστό του εκτός πλέγματος Al κυμαίνεται από 6 έως 23% του ολικού Al. Οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5N HCl Al σημειώνονται στον ορίζοντα 18-19 cm, ο οποίος αντιστοιχεί στη δεκαετία του 1990. Οι ορίζοντες 43-53 cm, οι οποίοι αντιστοιχούν στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Al, καθώς και το υψηλότερα ποσοστά εκχύλισης του Al.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Fe στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 3376-77352 mg/kg, και το ποσοστό του ως προς τον ολικό Fe κυμαίνεται από 9 έως 33%. Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Fe παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το αργίλιο. Οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Fe σημειώνονται στον επιφανειακό ορίζοντα ορίζοντα 1-2 cm. Αντίθετα, οι βαθύτεροι ορίζοντες 43-53 cm, οι οποίοι αντιστοιχούν στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς την εφαρμογή αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Fe, καθώς και το υψηλότερα ποσοστά εκχύλισης του Fe.
- Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 230 έως 3180 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό μέταλλο κυμαίνεται από 39 έως 50%. Το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το αργίλιο και το σίδηρο. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn, καθώς και το χαμηλότερο ποσοστό εκχύλισης, σημειώνονται στον επιφανειακό ορίζοντα 1-2 cm. Αντίθετα, οι βαθύτεροι ορίζοντες 43-53 cm, οι οποίοι αντιστοιχούν στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Mn, καθώς και το υψηλότερα ποσοστά εκχύλισης του Mn.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Cu στα ιζήματα του πυρήνα κυμαίνεται από 34 έως 66 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό μέταλλο κυμαίνεται από 50 έως 82 % Η μεγάλη εκχυλισιμότητα του χαλκού υποδηλώνει την παρουσία του σε ευχερώς ανταλλάξιμες και ευκίνητες μορφές και κατ' επέκταση τη σημαντική εν δυνάμει βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου αυτού. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Cu παρατηρείται στο επιφανειακό ίζημα (1-2 cm) και η υψηλότερη στον ορίζοντα 27-28 cm, ο οποίος αντιστοιχεί στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Γενικά, παρατηρούμε ότι ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Cu παρουσιάζει μικρή διακύμανση στις περιεκτικότητές του.

- Το εύρος του εκχυλιζόμενου με 0,5 M HCl Ni στον πυρήνα X4 είναι 16-31 mg/kg και το ποσοστό του ως προς το ολικό νικέλιο κυμαίνεται από 18-33%. Παρατηρούμε ότι το εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Ni παρουσιάζει μικρή διακύμανση τόσο στις περιεκτικότητες, όσο και στην εκχυλισιμότητά του στον πυρήνα X4, γεγονός που δείχνει τη φυσική προέλευση του νικελίου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του.
- Στα ιζήματα του πυρήνα, ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Pb κυμαίνεται από 139 έως 886 mg/kg. Το σύνολο του μολύβδου βρίσκεται εκτός του πλέγματος των ορυκτών, καθώς εκχυλίζεται με το αραιό υδροχλώριο σε ποσοστό 100%, κάτι που τον καθιστά εν δυνάμει ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Pb σημειώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα (1-2 cm), ενώ η υψηλότερη στον ορίζοντα 48-49 cm, ο οποίος αντιστοιχεί στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας.
- Ο εκχυλιζόμενος με 0,5 M HCl Zn στα ιζήματα του πυρήνα X4 κυμαίνεται από 219 έως 795 mg/kg και ως ποσοστό προς το ολικό μέταλλο αποτελεί το 36 έως 60%. Όπως διαπιστώθηκε στις περιπτώσεις του χαλκού και του μολύβδου, έτσι και στην περίπτωση του ψευδάργυρου, η εκχυλισιμότητά του είναι σχετικά υψηλή, καθώς περισσότερο από το 50% του ολικού μετάλλου παραλαμβάνεται από το 0,5 M HCl. Όπως στο Mn και τον Pb, έτσι και στον Zn, η χαμηλότερη περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε εκχυλιζόμενο με 0,5 M HCl Zn σημειώνεται στον επιφανειακό ορίζοντα (1-2 cm), ενώ η υψηλότερη στον ορίζοντα 48-49 cm, ο οποίος αντιστοιχεί στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στα ιζήματα του πυρήνα X4:

Κατά τη διάρκεια της έντονης βιομηχανικής παραγωγής της Χαλυβουργικής, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία (βάθη >43 cm), παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe, Mn, Pb και Zn, αλλά και υψηλές συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Cu. Οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Ni είναι χαμηλές. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις του Fe φτάνουν έως και τα 77352 mg/kg, του Mn έως και τα 3180 mg/kg και ειδικά στην περίπτωση του Pb και του Zn, οι τιμές των συγκεντρώσεων του βιοδιαθέσιμου κλάσματος φτάνουν μέχρι και 886 mg/kg και 795 mg/kg αντίστοιχα, ξεπερνώντας τις αντίστοιχες τιμές ERM των συγκεκριμένων μετάλλων (ERM-Pb: 218 mg/kg και ERM-Zn: 410 mg/kg). Επίσης, τα ποσοστά εκχύλισης του βιοδιαθέσιμου κλάσματος φτάνουν στην περίπτωση του Zn έως και 60%, του Cu έως και 82% και του Pb έως και 100%, καθιστώντας τα παραπάνω μέταλλα εν δυνάμει ευκίνητα και βιοδιαθέσιμα. Οι συγκεντρώσεις του Cu και του Ni φτάνουν τα 54 mg/kg και 17 mg/kg και τα ποσοστά εκχύλισής τους φτάνουν έως 53% και 27% αντίστοιχα.

Μετά την εφαρμογή των μέτρων αντιρρύπανσης (βάθη <12 cm), μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe (3376 mg/kg), Mn (230 mg/kg), Pb (139 mg/kg) και Zn (219 mg/kg). Τα υψηλά ποσοστά εκχύλισης του Pb (99%) και του Zn (59%) τα καθιστούν άμεσα βιοδιαθέσιμα και δυνητικά επικίνδυνα για τους οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος και τα ποσοστά εκχύλισης του Cu δεν μεταβάλλονται (50 mg/kg και 54% αντίστοιχα).

Η κατανομή του εκχυλιζόμενου νικελίου (Ni) δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις στα διαστήματα του πυρήνα X4, γεγονός που δείχνει τη φυσική προέλευση του νικελίου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του. Μικρή διακύμανση κατά μήκος του πυρήνα X4 παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις του εκχυλιζόμενου χαλκού (Cu). Παρόλ'αυτά, τα υψηλά ποσοστά εκχύλισης του χαλκού (έως και 82%) τον καθιστούν εν δυνάμει ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο.

5.7. Διαδοχικές εκχυλίσσεις

5.7.1 Διαδοχικές εκχυλίσσεις σύμφωνα με το πρωτόκολλο BCR στον πυρήνα Χ3

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις στοχεύουν στην αναγνώριση των σημαντικότερων γεωχημικών, δευτερογενών ορυκτολογικών φάσεων, που αποτελούν φορέα των μετάλλων, ώστε να κατανοήσουμε ποιές διεργασίες θα προκαλέσουν την ενδεχόμενη αναδιάλυση και μεταφορά των μετάλλων από τη στερεή στην υγρή φάση, με αρνητικές συνέπειες για το παράκτιο θαλάσσιο σύστημα [48].

Έτσι, στην κατεύθυνση αυτή, εφαρμόζεται η τροποποιημένη μεθοδολογία BCR στον πυρήνα Χ3, σύμφωνα με την οποία αναγνωρίζονται τρεις, λειτουργικά καθορισμένες, φάσεις : ανταλλάξιμη - διαλυτή στο οξύ - acid soluble (κλάσμα f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά), αναγώγιμη – reducible (κλάσμα f2: οξειδία και υδροξείδια Fe/Mn), οξειδώσιμη - oxidizable (κλάσμα f3: οργανική ύλη και σουλφίδια). Οι τρεις αυτές φάσεις-κλάσματα (f1+f2+f3) αποτελούν το μη υπολειμματικό κλάσμα. Η υπολειμματική φάση - residual (κλάσμα f4) για κάθε μέταλλο υπολογίστηκε με αφαίρεση του αθροίσματος των τριών κλασμάτων (f1+f2+f3) από το ολικό περιεχόμενο, που έχει υπολογιστεί από τους Panagiotoulas et al., 2015 [4]. Η μεθοδολογία BCR εφαρμόστηκε μόνο στον πυρήνα Χ3, καθώς ο συγκεκριμένος πυρήνας παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς τις πηγές ρύπανσης, που εξαρτώνται από τη δραστηριότητα της Χαλυβουργικής με το πέρασμα των χρόνων και συγκεκριμένα από την αλλαγή της μεθόδου παραγωγής και την υιοθέτηση της βέλτιστης τεχνολογίας αντιρρύπανσης.

Τα αποτελέσματα θα σχολιαστούν με βάση τη δραστηριότητα της Χαλυβουργικής και συγκεκριμένα ανάλογα με τη χρονοσειρά του πυρήνα, η οποία έχει οριστεί από τον Panagiotoulas et al., 2015 [4] (Πίνακας 5.6.2.1). Τέλος, τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας BCR που εφαρμόστηκε στη μελέτη της Πρίφτη, 2012 [159], σε πυρήνα βάθους 29 cm στη λεκάνη του ανατολικού κόλπου της Ελευσίνας, ο οποίος βρίσκεται σε κοντινή απόσταση με τον πυρήνα Χ3.

Πίνακας 5.7.1.1: Στατιστικές παράμετροι της ποσοστιαίας κατανομής των Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn κατά μήκος του πυρήνα X3 ως προς το ολικό περιεχόμενο και ως προς το σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος (f1: διαλυτό στο οξύ κλάσμα, f2: αναγώγιμο κλάσμα, f3: οξειδωσιμο κλάσμα και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

		f1		f2		f3		f4
Στοιχείο	Στατιστικές παράμετροι	% ως προς το ολικό περιεχόμενο	% ως προς τις μη υπολειμματικές μορφές	% ως προς το ολικό περιεχόμενο	% ως προς τις μη υπολειμματικές μορφές	% ως προς το ολικό περιεχόμενο	% ως προς τις μη υπολειμματικές μορφές	%
Fe	Εύρος	0,0 - 0,2	0 - 2	4 - 10	32 - 65	3 - 12	35 - 68	80 - 92
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	$0,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,9$	6 ± 2	47 ± 12	7 ± 3	52 ± 11	87 ± 4
Mn	Εύρος	15 - 44	41 - 70	10 - 18	22 - 44	3 - 6	6 - 14	35 - 66
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	25 ± 8	57 ± 8	15 ± 2	35 ± 7	4 ± 1	9 ± 2	56 ± 9
Cu	Εύρος	0 - 4	2-16	1 - 23	9 - 42	5 - 44	54 - 83	43 -93
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	2 ± 1	7 ± 5	9 ± 8	26 ± 12	21 ± 12	67 ± 10	68+19
Ni	Εύρος	1 - 3	8 - 13	4 - 13	23 - 49	7 - 15	41 - 65	72 - 82
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	2 ± 1	11 ± 2	8 ± 3	40 ± 8	10 ± 2	50 ± 7	80 ± 4
Pb	Εύρος	7 - 68	9 - 47	37 - 78	43 - 87	0-23	0 - 29	0 - 48
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	22 ± 20	24 ± 13	55 ± 14	69 ± 15	5 ± 9	7 ± 11	17 ± 28
Zn	Εύρος	2 - 14	6 - 29	11 - 41	44 - 71	7 - 15	14 - 50	39 – 79
	Μέση τιμή $\pm$ τ.α	8 ± 4	18 ± 6	25 ± 10	56 ± 8	11 ± 3	26 ± 9	56 ± 13

Στον Πίνακα 5.7.1.1 παρουσιάζονται οι στατιστικές παράμετροι της ποσοστιαίας κατανομής των Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn κατά μήκος του πυρήνα X3 ως προς το ολικό περιεχόμενο και ως προς το το σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος. Στα Σχήματα 5.7.1.1-5.7.1.6 απεικονίζεται η διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Fe, Mn, Cu, Ni, Pb και Zn σε i) απόλυτες (mg/kg) και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: διαλυτό στο οξύ κλάσμα, f2: αναγώγιμο κλάσμα, f3: οξειδώσιμο κλάσμα και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Σίδηρος (Fe)

Ο Fe αποτελεί συστατικό πολλών κύριων ορυκτών (π.χ. αργιλοπυριτικών) και δευτερογενών ορυκτών (π.χ. αιματίτη - Fe_2O_3 , γκαιπίτη - $\text{FeO}(\text{OH})$, φερυδρίτη - $\text{Fe}(\text{OH})_3$, σιδηροπυρίτη - FeS_2). Βρίσκεται κυρίως ως Fe^{3+} , οπότε και δημιουργεί αδιάλυτα οξειδία και ως Fe^{2+} , οπότε είναι πολύ περισσότερο διαλυτός στο νερό), εκτός αν σχηματιστούν σουλφίδια [48].

Η συμμετοχή του Fe σε πρώιμες διαγενετικές διεργασίες, ως ενδιάμεσο οξειδωτικό μέσο, οδηγεί στη μετά την απόθεση αναδιάλυση και «μετανάστευση» του ευαίσθητου στις οξειδοαναγωγικές μεταβολές στοιχείου στην στήλη του ιζήματος. Οι διεργασίες περιλαμβάνουν την απόθεση και διαλυτοποίησή του και την επανακαταβύθισή του στα όρια της οξειδωτικής ζώνης κοντά στην επιφάνεια του ιζήματος. Επειδή τα οξείδια του σιδήρου (και του Mn) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά συγκαταβυθιστικά μέσα για πολλά ιχνοστοιχεία, ο οξειδοαναγωγικός τους κύκλος επηρεάζει την κατανομή και άλλων στοιχείων στο θαλάσσιο σύστημα [48].

Ο υπολειμματικός σίδηρος συνιστά το 80-92% της ολικής συγκέντρωσής του στα ιζήματα του πυρήνα X3, γεγονός που δείχνει την υπολειμματική φύση του μετάλλου. Στις μορφές του Fe που βρίσκονται στο μη υπολειμματικό κλάσμα, (το οποίο αποτελείται από τα f1, f2 και f3) επικρατούν το οξειδώσιμο κλάσμα (f3), το οποίο αποτελεί το 35-68% των εν δυνάμει ευκίνητων μορφών και το 3-12% της ολικής συγκέντρωσης και το αναγώγιμο κλάσμα (f2) με ποσοστά συμμετοχής 32-65% στις εν δυνάμει ευκίνητες μορφές και 4-10% στην ολική συγκέντρωση. Το διαλυτό στο οξύ κλάσμα (f1) έχει πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα ιζήματα του πυρήνα και αντίστοιχα πολύ μικρή συμμετοχή στο μη υπολειμματικό κλάσμα (Πίνακας 5.7.1.1).

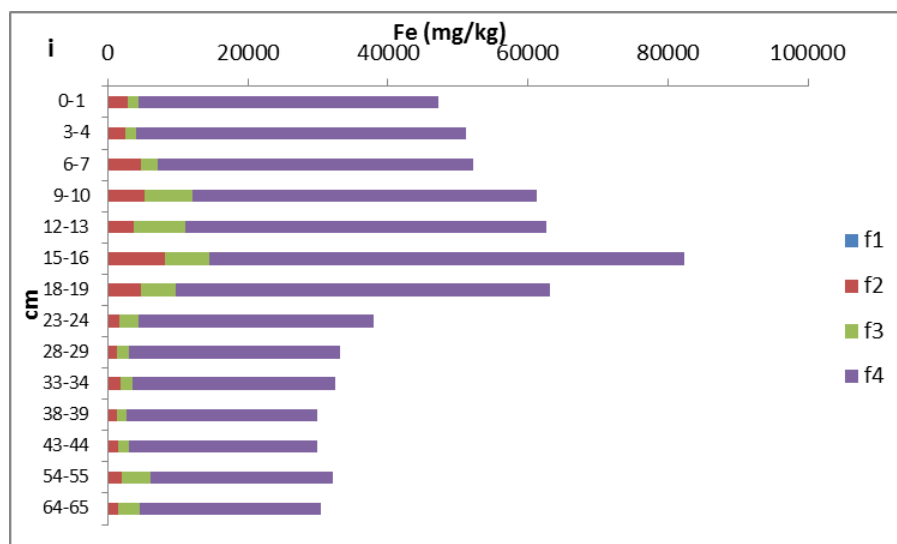
Στις προ-βιομηχανικές αποθέσεις (από τα 23-24 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα), παρατηρούνται τα χαμηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 4-6% του ολικού περιεχομένου) και τα υψηλότερα ποσοστά του οξειδώσιμου κλάσματος (f3: 5-12% του ολικού περιεχομένου). Σ' αυτό το διάστημα επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του σιδήρου (f4: 81-91% του ολικού περιεχομένου) και οι χαμηλότερες τιμές της ολικής συγκέντρωσης του Fe (Panagiotoulas et al., 2015) [4].

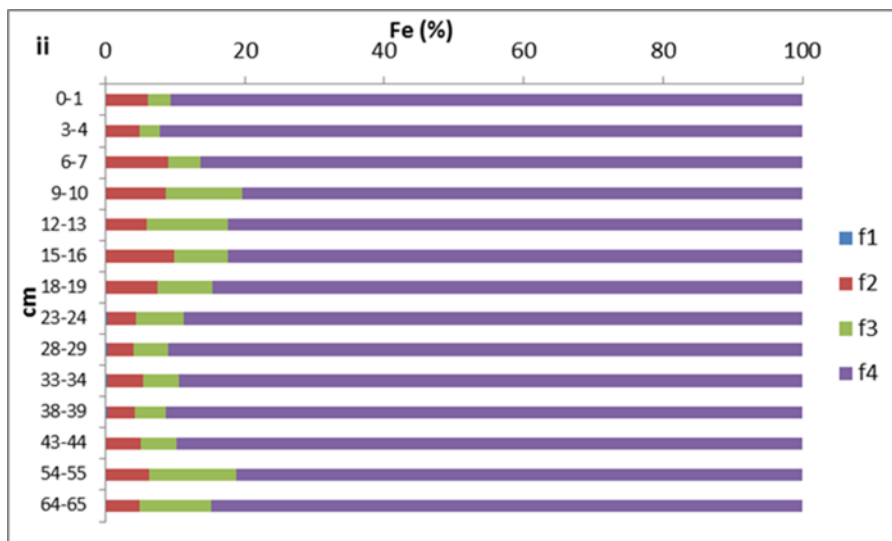
Παρόλ'αυτα, το υψηλό ποσοστό του οξειδώσιμου κλάσματος στο σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος (f3: 50-68% των μη υπολειμματικών μορφών) είναι πιθανό να δείχνει, επίσης, το σχηματισμό σουλφιδίων.

Στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία (12-19 cm), συνεχίζουν να επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του σιδήρου (f4: 82-85% του ολικού περιεχομένου), ενώ, ταυτόχρονα, παρατηρείται και μικρή συμμετοχή του αναγώγιμου (f2) και του οξειδώσιμου (f3) κλάσματος με παρόμοια ποσοστά συμμετοχής (f2: 6-10% και f3: 7-12% του ολικού περιεχομένου).

Στα πρόσφατα ιζήματα (από την επιφάνεια μέχρι και τα 4 cm), τα οποία αντιστοιχούν στην περίοδο που η Χαλυβουργική είχε υιοθετήσει τη βέλτιστη τεχνολογία αντιρρύπανσης, παρατηρείται μείωση τόσο του αναγώγιμου (f2: 5-6% του ολικού περιεχομένου), όσο και του οξειδώσιμου κλάσματος (f3: 3% του ολικού περιεχομένου) και ταυτόχρονη επικράτηση των υπολειμματικών μορφών του σιδήρου (f4: 90-92%). Παρόλ'αυτά, σ'αυτό το διάστημα, το υψηλό ποσοστό του αναγωγικού κλάσματος στο σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος (f2: 63-65%) δείχνει ότι ένα μέρος του σιδήρου έχει οξειδωθεί και επανακατακρημνιστεί υπο μορφή οξειδίων.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συμπίπτουν με τη μελέτη της Πρίφτη (2012)[159]- σε πυρήνα στη λεκάνη του ανατολικού κόλπου της Ελευσίνας, ο οποίος βρίσκεται σε κοντινή απόσταση με τον πυρήνα Χ3-, η οποία είχε καταλήξει ότι ο Fe βρίσκεται κατα κύριο λόγο σε μη βιοδιαθέσιμες μορφές, ισχυρά συνδεδεμένος με το ίζημα κι ότι η κυριότερη βιοδιαθέσιμη μορφή του είναι αυτή των οξειδίων του Fe/Mn.





Σχήμα 5.7.1.1: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Fe σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Μαγγάνιο (Mn)

Το Mn, αλλόχθονο και αυθιγενές, απαντάται σε οξειδωτικές μορφές κάτω από οξειδωτικές συνθήκες στα επιφανειακά ιζήματα. Συσσωρευόμενο στη στήλη του ιζήματος και καθώς οι συνθήκες με το βάθος μετατρέπονται σε αναγωγικές, εξαιτίας της διαγένεσης της οργανικής ύλης, το ανηγμένο Mn διαλυτοποιείται, ελευθερώνεται και διαχέεται στο νερό των πόρων, με αποτέλεσμα είτε τη δέσμευσή του υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών (MnCO_3 : ροδοχρωσίτης) ή την οξείδωσή του προς Mn^{3+} ή Mn^{4+} στην ανώτερη οξική ζώνη και την τελική επανακατακρήμνιση οξειδίων ή υδροξειδίων μαγγανίου [29,48,139]. Αυτές οι διεργασίες της αυθιγένεσης έχουν ως αποτέλεσμα υψηλά περιεχόμενα Mn στην οξυγονωμένη ζώνη του ιζήματος. Όταν η υπερκείμενη των ιζημάτων στήλη του νερού είναι επίσης ανοξική, έστω και παροδικά, μπορεί να υπάρξει σημαντικός εμπλουτισμός του διαλυτού Mn κοντά στον πυθμένα, εξαιτίας της αναδιάλυσής του και της απομάκρυνσής του από τα ιζήματα προς την υδάτινη στήλη [48].

Στον Πίνακα 5.7.1.1 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες τιμές των κλασμάτων του Mn στα ιζήματα του πυρήνα X3. Το υπολειμματικό Mn αποτελεί το 35-66% της ολικής συγκέντρωσής του στον πυρήνα. Στις μη-υπολειμματικές μορφές το Mn κατανέμεται κυρίως μεταξύ των κλασμάτων f1 και f2. Το προσροφημένο και συνδεδεμένο με τα ανθρακικά Mn (f1) αποτελεί το 41-70% του μη υπολειμματικού κλάσματος (15-44% της ολικής συγκέντρωσης), ενώ το αναγώγιμο κλάσμα (f2) αποτελεί το 22-44% και το 10-18% του μη υπολειμματικού κλάσματος και της ολικής

συγκέντρωσης αντίστοιχα. Το οξειδωσιμο κλάσμα (f3) κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά (6-14% του μη-υπολειμματικού κλάσματος και 3-6% της ολικής συγκέντρωσης), υποδηλώνοντας μια ασθενή, αλλά σταθερή σύνδεση του Mn με την οργανική ύλη.

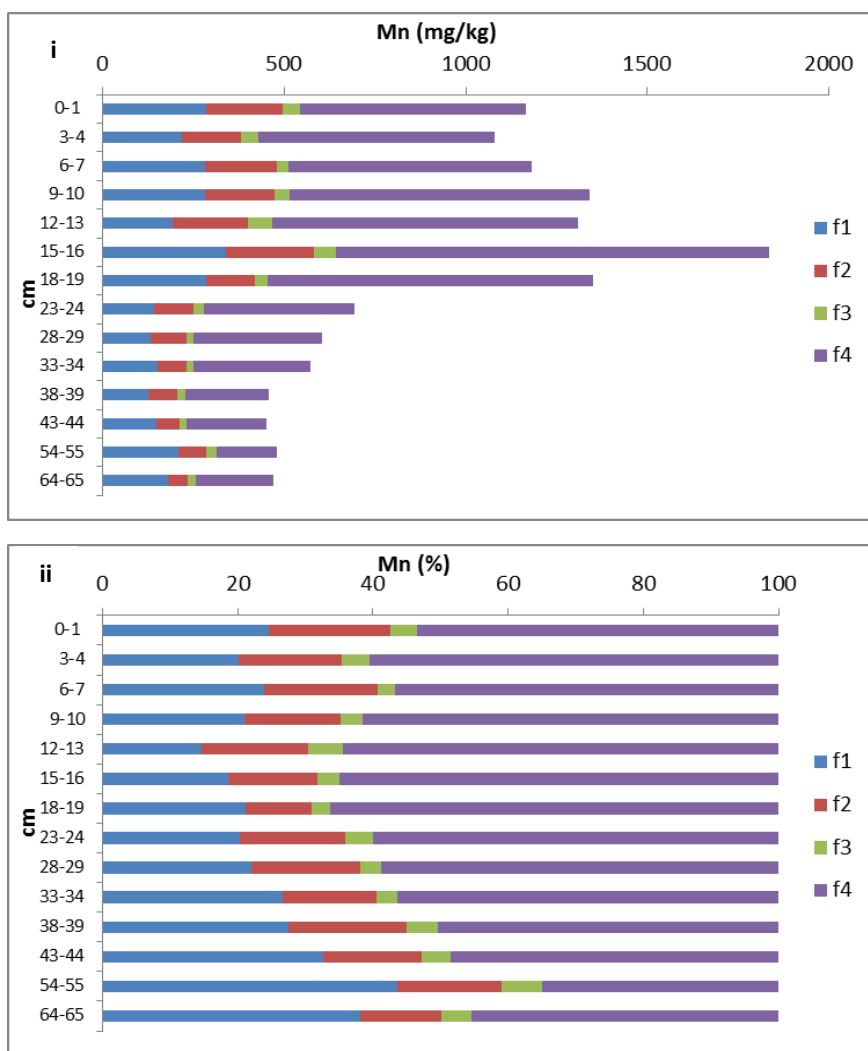
Στα προ-βιομηχανικά επίπεδα, δηλ. από τα 23-24 cm μέχρι το τέλος του πυρήνα, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του ανταλλάξιμου κλάσματος (f1: 20-44% του ολικού περιεχομένου) και τα υψηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 12-18% του ολικού περιεχομένου). Σημαντικό είναι και το ποσοστό συμμετοχής των υπολειμματικών μορφών του μαγγανίου (f4: 35-60% του ολικού περιεχομένου), το οποίο, όμως, μειώνεται στα βαθύτερα τμήματα του πυρήνα.

Κατά την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία, η οποία αντιστοιχεί στο διάστημα 12-19 cm, παρατηρείται η επικράτηση των υπολειμματικών μορφών του μαγγανίου (f4: 64-66%), ενώ συνεχίζουν να επικρατούν το ανταλλάξιμο (f1: 14-21% του ολικού περιεχομένου) και το αναγώγιμο κλάσμα (f2: 10-16% του ολικού περιεχομένου) σε μικρότερα ποσοστά.

Στα πρόσφατα ιζήματα, δηλ. από την επιφάνεια μέχρι και τα 4 cm, παρατηρείται μια αύξηση του προσροφημένου και συνδεδεμένου με τα ανθρακικά κλάσματος του Mn (f1: 20-24% του ολικού περιεχομένου). Ταυτόχρονα, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος του Mn (f2: 15-18% του ολικού περιεχομένου), ενώ συνεχίζουν να επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του μαγγανίου (f4: 53-60%).

Συνολικά, το μεγαλύτερο ποσοστό του Mn βρέθηκε συνδεδεμένο με το ίζημα (ειδικά σε βάθη <23 cm), αλλά και σε βιοδιαθέσιμες μορφές (σε βάθη >23 cm) με σημαντικότερες από αυτές α) το ανταλλάξιμο κλάσμα (f1) και β) το αναγώγιμο κλάσμα (f2), εξαιτίας πιθανώς της υψηλής τάσης δέσμευσης του μαγγανίου με τα ανθρακικά ορυκτά [98,139] και τα οξείδια -υδροξείδια Fe/Mn [29,139]. Αυτό αποδεικνύεται και από τη μείωση της ολικής συγκέντρωσης του Mn σε βάθος > 23 cm και την ταυτόχρονη αύξηση των κλασμάτων f1 και f2 σ' αυτό το διάστημα.

Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με την κατανομή του Mn στα 4 γεωχημικά κλάσματα της διαδικασίας διαδοχικών εκχυλίσεων BCR αναφέρονται από: (i) τους Dassenakis et al., (2003) [187] σε ιζήματα του νότιου τμήματος του κεντρικού Ευβοϊκού κόλπου, ο οποίος επηρεάζεται, επίσης, από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα) και (ii) την Πρίφτη, (2012) [159] σε πυρήνα στη λεκάνη του ανατολικού κόλπου της Ελευσίνας, ο οποίος βρίσκεται σε κοντινή απόσταση με τον πυρήνα X3.



Σχήμα 5.7.1.2: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Mn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Χαλκός (Cu)

Στην περιοχή των ιζημάτων, ο χαλκός συνδέεται με διάφορες σωματιδιακές φάσεις με σημαντικότερες απ' αυτές την οργανική ύλη και τα σουλφίδια [98,139], ενώ ιδιαίτερα αποτελεσματική είναι και η συγκαταβύθισή του με ένυδρα οξείδια Fe/Mn [17]. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω επιβεβαιώνουν τις παραπάνω μελέτες.

Ο υπολειμματικός χαλκός συνιστά το 43-93% της συνολικής περιεκτικότητας των ιζημάτων του πυρήνα. Στις μη υπολειμματικές μορφές υπερισχύει το οξειδωσιμο κλάσμα (f3: συνδεδεμένο με τις οργανικές ενώσεις και τα σουλφίδια) με ποσοστά συμμετοχής 54-83% στο σύνολο των εν δυνάμει ευκίνητων μορφών και 5-44% στο συνολικό περιεχόμενο. Το αναγώγιμο κλάσμα (f2: οξείδια και υδροξείδια του Fe/Mn) αποτελεί το 9-42% στο σύνολο των μη υπολειμματικών μορφών και το 1-23% στο συνολικό περιεχόμενο, ενώ το διαλυτό στο οξύ κλάσμα (f1: ασθενώς προσροφημένες και συνδεδεμένες με τα ανθρακικά μορφές) συνιστά το 2-16% των εκτός πλέγματος μορφών και το 0-4% του ολικού περιεχομένου (Πίνακας 5.7.1.1).

Από τα 23-24 cm και μέχρι το τέλος του πυρήνα, δηλ. στα προ-βιομηχανικά επίπεδα, επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του χαλκού (f4: 68-93% του ολικού περιεχομένου), ιδιαίτερα σε βάθη > 38 cm. Παρατηρούνται, επίσης, τα χαμηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 1-5% του ολικού περιεχομένου). Αντίθετα, σημαντικά ποσοστά σημειώνει το οξειδωσιμο κλάσμα (f3: 5-25% του ολικού περιεχομένου), το οποίο σημειώνει τις μέγιστες τιμές του σε βάθη > 54 cm (f3: 70-82% των μη υπολειμματικών μορφών). Αυτό δείχνει ότι σημαντικό μέρος του Cu βρέθηκε συνδεδεμένο με την οργανική ύλη ή/και υπο τη μορφή σουλφιδίων

Στο διάστημα 12-19 cm, το οποίο αντιστοιχεί στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 20-22% του ολικού περιεχομένου) και του οξειδωσιμου κλάσματος (f3: 30-44% του ολικού περιεχομένου). Αντίθετα, παρατηρούνται τα χαμηλότερα ποσοστά του υπολειμματικού κλάσματος (f4: 45-47% του ολικού περιεχομένου). Αυτό δείχνει τη σύνδεση του χαλκού με την οργανική ύλη και τα σουλφίδια, αλλά και τη συγκαταβύθισή του με ένυδρα οξείδια Fe/Mn.

Από την επιφάνεια μέχρι και τα 4 cm, δηλ. στις πρόσφατες αποθέσεις, σημαντικό μέρος του χαλκού βρίσκεται στο υπολειμματικό κλάσμα (f4: 58-66% του ολικού περιεχομένου), ενώ παρατηρείται και σημαντική συμμετοχή του οξειδωσιμου κλάσματος του Cu (f3: 23-26% του ολικού περιεχομένου και 63-69% των μη υπολειμματικών μορφών) και μικρότερη συμμετοχή του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 9-14% του ολικού περιεχομένου και 26-34% των μη υπολειμματικών μορφών). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο χαλκός συνδέεται με την οργανική ύλη ή/και σχηματίζει σουλφίδια, αλλά και συγκαταβυθίζεται με τα ένυδρα οξείδια Fe/Mn.

Συνολικά, στις προβιομηχανικές αποθέσεις επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του χαλκού, ενώ την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία βρίσκεται συνδεδεμένος με τα οξείδια και υδροξείδια του Fe/Mn και την οργανική ύλη ή σχηματίζει σουλφίδια. Σε παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με την κατανομή του χαλκού στα επιμέρους γεωχημικά κλάσματα κατέληξε και η Παχίτη (2012) [17], η οποία συμπέρανε ότι σε βάθη < 10 cm, ο Cu βρέθηκε συνδεδεμένος με τα οξείδια/υδροξείδια των Fe/Mn, αλλά και την οργανική ύλη/σουλφίδια, ενώ οι υπολειμματικές φάσεις του χαλκού επικράτησαν στα βαθύτερα στρώματα.



Σχήμα 5.7.1.3: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Cu σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο, εμφανίζει υψηλή τάση προσρόφησης και συγκαταβύθισης με ένυδρα οξειδία Fe/Mn και σουλφίδια [66].

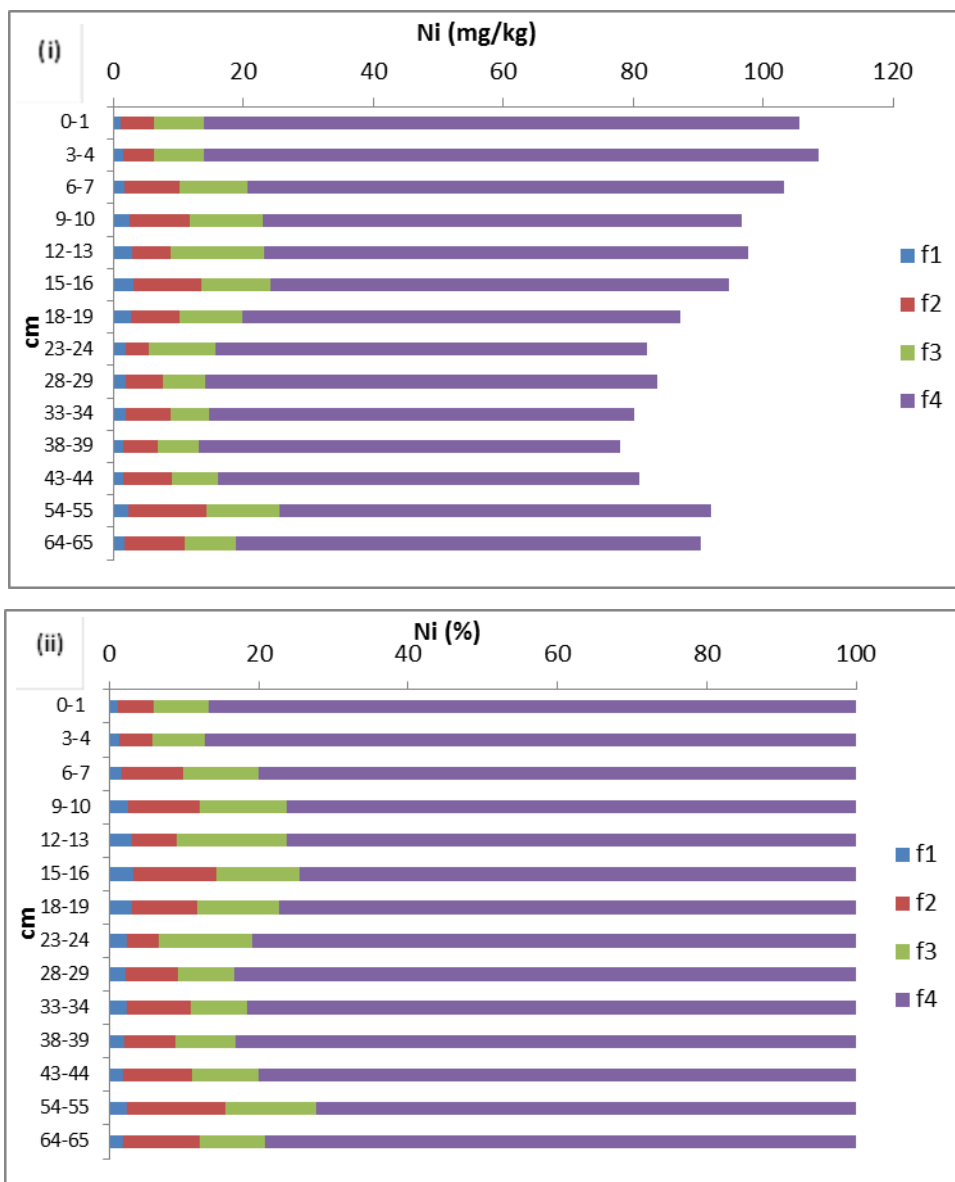
Το υπολειμματικό νικέλιο συνιστά το 72-87% της ολικής συγκέντρωσής του στα ιζήματα του πυρήνα X3, γεγονός που δείχνει την υπολειμματική φύση και την περιορισμένη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου. Στις μη υπολειμματικές μορφές υπερισχύει το οξειδωσιμο κλάσμα (f3: συνδεδεμένο με τις οργανικές ενώσεις και τα σουλφίδια) με ποσοστά συμμετοχής 41-65% στο σύνολο των εν δυνάμει ευκίνητων μορφών και 7-15% στο συνολικό περιεχόμενο. Το αναγώγιμο κλάσμα (f2: οξειδία του Fe/Mn) αποτελεί το 23-49% στο σύνολο των μη υπολειμματικών μορφών και το 4-13% στο συνολικό περιεχόμενο, ενώ το διαλυτό στο οξύ κλάσμα (f1: ασθενώς προσροφημένες και συνδεδεμένες με τα ανθρακικά μορφές) συνιστά το 8-13% των εκτός πλέγματος μορφών και το 1-3% του ολικού περιεχομένου (Πίνακας 5.7.1.1).

Από τα 23-24 cm και μέχρι το τέλος του πυρήνα, δηλ. στα προ-βιομηχανικά επίπεδα, παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ολικού νικελίου (Panagiotoulas et al., 2015) [4] κι επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του (f4: 72-83% του ολικού περιεχομένου). Παρατηρείται, επίσης, μικρή συμμετοχή τόσο του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 4-13% του ολικού περιεχομένου), όσο και του οξειδωσιμου κλάσματος (f3: 7-15% του ολικού περιεχομένου). Παρ'ολ'αυτά, επειδή σ'αυτό το διάστημα παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος με το βάθος (f2: 23-49%) στο σύνολο του μη υπολειμματικού κλάσματος, και τα υψηλότερα ποσοστά του οξειδωσιμου κλάσματος (f3: 41-65%) με το βάθος, είναι πιθανό ένα μέρος του νικελίου να έχει συγκαταβυθιστεί με τα οξειδία και υδροξειδία του Fe/Mn.

Στο διάστημα 12-19 cm, το οποίο αντιστοιχεί στην περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία, παρατηρείται παρόμοια εικόνα με τα βαθύτερα στρώματα. Συγκεκριμένα, συνεχίζεται η επικράτηση των υπολειμματικών μορφών του νικελίου (f4: 74-77% του ολικού περιεχομένου), αλλά και η ισομερής κατανομή μεταξύ του αναγώγιμου (f2: 6-11% του ολικού περιεχομένου) και του οξειδωσιμου κλάσματος (f3: 11-14% του ολικού περιεχομένου).

Από την επιφάνεια μέχρι και τα 4 cm, δηλαδή στα πρόσφατα ιζήματα, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του υπολειμματικού κλάσματος του νικελίου (f4: 87% του ολικού περιεχομένου) που δείχνει ότι το νικέλιο βρίσκεται ισχυρά συνδεδεμένο στο ίζημα. Παρατηρούνται τα χαμηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου (f2: 4-5% του ολικού περιεχομένου και του οξειδωσιμου κλάσματος του Ni (f3: 7% του ολικού περιεχομένου).

Συνολικά, οι περιεκτικότητες των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Ni δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις κατά μήκος του πυρήνα X3. Αυτό δείχνει τη φυσική προέλευση του νικελίου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του.



Σχήμα 5.7.1.4: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Ni σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Μόλυβδος (Pb)

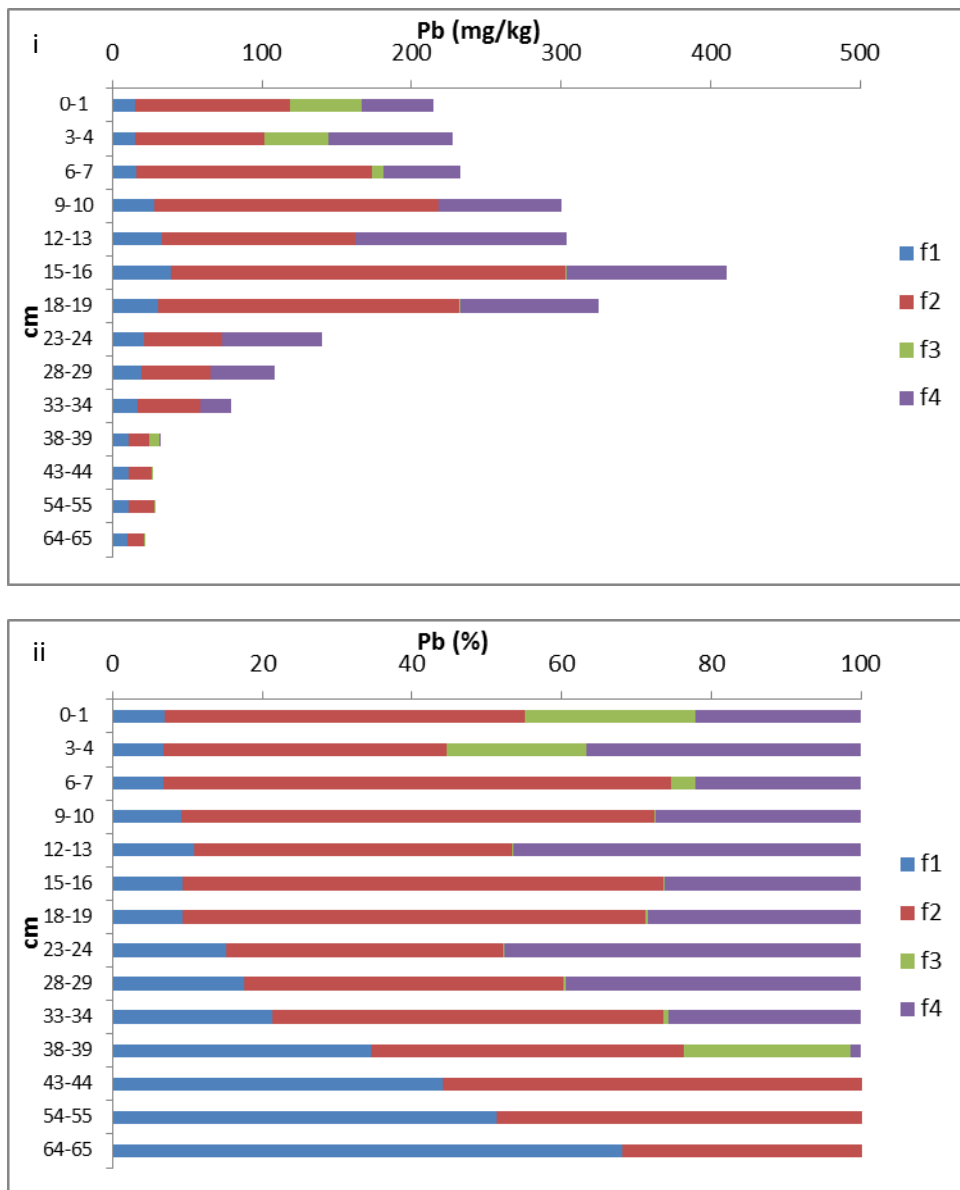
Στην περιοχή των ιζημάτων ο μόλυβδος συνδέεται με διάφορες σωματιδιακές φάσεις, κυρίως οργανική ύλη και σουλφίδια, καθώς επίσης ένυδρα οξείδια Fe/Mn και ανθρακικά ορυκτά [33].

Στα ιζήματα του πυρήνα X3, το σημαντικότερο γεωχημικό υπόστρωμα για τη δέσμευση του Pb είναι τα οξείδια του Fe/Mn (f2: αναγώγιμο κλάσμα). Η συνεισφορά τους στο σύνολο των μη υπολειμματικών μορφών κυμαίνεται από 43-87% και 37-78% στην ολική συγκέντρωση του στοιχείου στον πυρήνα. Το διαλυτό στο οξύ κλάσμα (f1: ασθενώς προσροφημένες και συνδεόμενες με τα ανθρακικά μορφές) συνιστά το 9-47% των εκτός πλέγματος μορφών και το 7-68% του ολικού περιεχομένου, ενώ το οξειδωσιμο κλάσμα (f3: συνδεόμενο με τις οργανικές ενώσεις και τα σουλφίδια) αποτελεί το 0-29% στο σύνολο των εν δυνάμει ευκίνητων μορφών και το 0-23% στο ολικό περιεχόμενο (Πίνακας 5.7.1.1).

Στις προβιομηχανικές αποθέσεις (βάθη >23 cm), ο μόλυβδος βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος με Fe/Mn οξυ-υδροξείδια (f2:52-70% των μη-υπολειμματικών μορφών και 37-78% του ολικού περιεχομένου).

Κατά τη διάρκεια της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητα, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία (12-19 cm), ο μόλυβδος συνεχίζει να βρίσκεται συνδεδεμένος με τα Fe/Mn οξυ-υδροξείδια (f2:79-87% των μη-υπολειμματικών μορφών και 43-63% του ολικού περιεχομένου).

Στις σύγχρονες αποθέσεις (από την επιφάνεια έως και τα 4 cm), ο μόλυβδος βρίσκεται υπό τη μορφή οξυ-υδροξειδίων Fe/Mn (f2:60-62% των μη-υπολειμματικών μορφών και 38-48% του ολικού περιεχομένου), αλλά και συνδεδεμένος με την οργανική ύλη/σουλφίδια (f3:29% των μη-υπολειμματικών μορφών και 19-23% του ολικού περιεχομένου).



Σχήμα 5.7.1.5: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Pb σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Ψευδάργυρος (Zn)

Στα θαλάσσια ιζήματα, ο Zn μπορεί να βρίσκεται συνδεδεμένος με διάφορες σωματιδιακές φάσεις όπως σουλφίδια, οργανική ύλη, ένυδρα οξείδια Fe/Mn [182] και ανθρακικά ορυκτά [18].

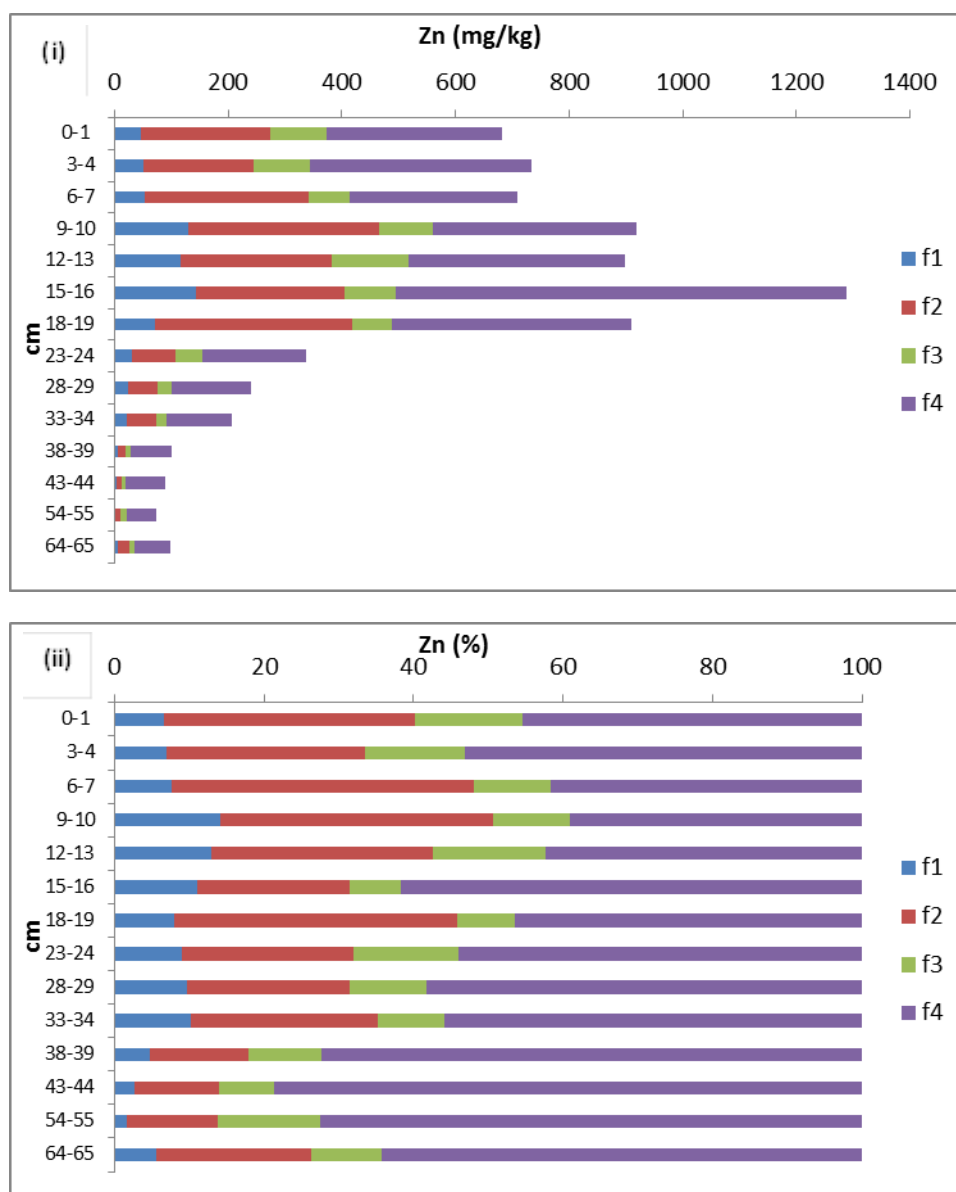
Ο υπολειμματικός ψευδάργυρος αποτελεί το 39-79% της ολικής του συγκέντρωσης στα ιζήματα του πυρήνα, γεγονός που δείχνει την υπολειμματική φύση του μετάλλου, ιδιαίτερα στα βαθύτερα τμήματα του πυρήνα (βάθη > 38 cm, όπου και σημειώνονται τα μεγαλύτερα ποσοστά του υπολειμματικού κλάσματος). Στο μη υπολειμματικό κλάσμα, το σημαντικότερο υπόστρωμα για τη δέσμευση του μετάλλου είναι τα οξείδια Fe/Mn (f2: αναγώγιμο κλάσμα). Το συγκεκριμένο κλάσμα (f2) συνιστά το 44-71% των εν δυνάμει ευκίνητων μορφών και το 11-41% του ολικού περιεχομένου. Η σύνδεση του Zn με τα οξείδια του Fe/Mn αναφέρεται επίσης από τους Scoullios (1981) [118] και Πρίφτη, 2012 [159]. Ο συνδεδεμένος με την οργανική ύλη και τα σουλφίδια Zn (f3: οξειδώσιμο κλάσμα) αποτελεί το 14-50% των μη υπολειμματικών μορφών και το 7-15% του ολικού περιεχομένου, ενώ ο Zn που βρίσκεται στις επιφάνειες των σωματιδίων και που συνδέεται με τα ανθρακικά (το διαλυτό στο οξύ κλάσμα f1) συνιστά το 6-29% των εκτός πλέγματος μορφών και το 2-14% του ολικού περιεχομένου (Πίνακας 5.7.1.1).

Από τα 23-24 cm και μέχρι το τέλος του πυρήνα, δηλ. στα προ-βιομηχανικά επίπεδα, επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Zn (f4: 54-79% του ολικού περιεχομένου), επιβεβαιώνοντας, έτσι, το λιθογενή χαρακτήρα του Zn σ' αυτό το διάστημα. Επιπλέον, παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ολικού ψευδάργυρου [4] και ταυτόχρονα παρατηρούνται σημαντικά ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 11-25% του ολικού περιεχομένου) και μικρότερα, αλλά σημαντικά ποσοστά του οξειδώσιμου κλάσματος (f3: 7-14% του ολικού περιεχομένου). Αυτό δείχνει την πιθανή δέσμευση ενός μέρους του Zn σε ένυδρα οξείδια Fe/Mn ή/και σε οργανική ύλη-σουλφίδια.

Από τα 12-19 cm, δηλ. την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία, συνεχίζουν να επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Zn (f4: 42-62% του ολικού περιεχομένου). Ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 20-38% του ολικού περιεχομένου), ενώ χαμηλή, αλλά σημαντική παραμένει η συμμετοχή του οξειδώσιμου κλάσματος (f3: 7-14% του ολικού περιεχομένου).

Από την επιφάνεια μέχρι και τα 4 cm, δηλ. στις πρόσφατες αποθέσεις, συνεχίζουν να επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Zn (f4: 45-53% του ολικού περιεχομένου). Ταυτόχρονα, όμως, παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά του αναγώγιμου κλάσματος (f2: 26-34%), ενώ χαμηλή, αλλά σημαντική παραμένει η συμμετοχή του οξειδώσιμου κλάσματος (f3: 10-14% του ολικού περιεχομένου). Η τάση μείωσης των συγκεντρώσεων του ολικού Zn στους ανώτερους ορίζοντες [4] και

η ταυτόχρονη επικράτηση του αναγωγίμου κλάσματος σ' αυτό το διάστημα δείχνουν την πιθανή δέσμευση του απελευθερούμενου μετάλλου σε οξυ-υδροξείδια Fe/Mn.



Σχήμα 5.7.1.6: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Zn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X3 (f1: ανταλλάξιμο κλάσμα και ανθρακικά ορυκτά, f2: οξείδια και υδροξείδια Fe/Mn, f3: οργανική ύλη και σουλφίδια και f4: υπολειμματικό κλάσμα).

Από τα παραπάνω, προκύπτουν τα εξής:

Κατά την προβιομηχανική περίοδο, δηλ. πριν το 1953, επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Fe, Cu, Ni και Zn, ενώ μέρος του Zn βρίσκεται και υπό τη μορφή ένυδρων Fe/Mn οξειδίων. Το Mn και ο Pb βρίσκονται, κυρίως σε βιοδιαθέσιμες μορφές (ανθρακικά ορυκτά και Fe/Mn οξυ-υδροξείδια).

Κατά την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς την αντιρρυπαντική τεχνολογία (1963-1982), ο Cu βρίσκεται συνδεδεμένος με την οργανική ύλη και σουλφίδια, αλλά και με Fe/Mn οξυ-υδροξείδια. Ο Pb είναι συνδεδεμένος με Fe/Mn οξυ-υδροξείδια και επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Fe, Mn, Ni και Zn.

Μετά την εφαρμογή των μέτρων αντιρρύπανσης (σύγχρονες αποθέσεις), συνεχίζουν να επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Fe, Ni και του Mn, αλλά σημαντικό ποσοστό του Mn βρίσκεται και υπο τη μορφή των ανθρακικών ορυκτών. Ο Zn βρίσκεται κυρίως στο υπολειμματικό κλάσμα, ενώ σημαντικό ποσοστό του μετάλλου βρίσκεται και υπό τη μορφή Fe/Mn οξυ-υδροξείδιων. Ο Pb βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος με οξυ-υδροξείδια του Fe/Mn. Τέλος ο Cu βρίσκεται, κυρίως, στις υπολειμματικές μορφές, ενώ σημαντική σύνδεση του μετάλλου παρατηρείται και με την οργανική ύλη/σουλφίδια.

5.7.2 Προσδιορισμός DOP και DTMP

Τα θειούχα ορυκτά των μετάλλων και ο σιδηροπυρίτης θεωρούνται σταθερές δομές με χαμηλή διαλυτότητα [145] και γι' αυτό μπορεί να μειώσουν την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων που απαντώνται σ' αυτές [143]. Η διαθεσιμότητα και η ενσωμάτωση των βαρέων μετάλλων στο σιδηροπυρίτη εξαρτάται από τα κλάσματα με τα οποία είναι συνδεδεμένα (ανθρακικά ορυκτά, οργανική ύλη, σουλφίδια, αργιλοπυριτικά ορυκτά, οξυ-υδροξείδια του Fe και Mn) [29,138,142] τα οποία μπορούν να δρουν ως προσροφητικές επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την ποσότητα των μετάλλων που βρίσκονται εκτός του πλέγματος του σιδηροπυρίτη, ακόμα και υπό συνθήκες που θα ευνοούσαν τη σιδηροπυριτίωσή τους (ενσωμάτωσή τους στο σιδηροπυρίτη [29,138]).

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις αποτελούν βασικό εργαλείο για την αξιολόγηση της κινητικότητας, της τοξικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας ενός συγκεκριμένου μετάλλου [138,142]. Η κινητικότητα και η πορεία διαγένεσης των μετάλλων στα ανοξικά περιβάλλοντα γίνεται κατανοητή μέσω του ποσοτικού προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων στο σιδηροπυρίτη [138]. Η μέθοδος διαδοχικών εκχυλίσεων που, αρχικά, αναπτύχθηκε από τον Lord (1982) [149] και τροποποιήθηκε από τους Huerta-Diaz and Morse (1990) [138], εφαρμόζεται στα ιζήματα, ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός ενσωμάτωσης των μετάλλων στο σιδηροπυρίτη, ο οποίος είναι θερμοδυναμικά το πιο σταθερό ορυκτό [139,141,142]. Παρά τη σημασία της παρακάτω μεθόδου, είναι η πρώτη φορά που εφαρμόζεται στα ιζήματα της Ελευσίνας.

Δύο παράμετροι (DOP και DTMP) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουμε την κινητικότητα των μετάλλων. Ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης (degree of pyritization-DOP) εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος του σιδήρου (Fe_{reactive}) που έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) και ο DTMP εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος κάθε μετάλλου που έχει ενσωματωθεί στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη [29,138]. Ως ενεργό κλάσμα (Fe_{reactive}) ορίζεται το κλάσμα του σιδήρου που αντιδρά άμεσα με το υδρόθειο (H_2S) προς σχηματισμό, αρχικά, σιδηρούχων μονοσουλφιδίων (FeS) και τελικά σιδηροπυρίτη (FeS_2) [138,140,146] (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 4.4.8. Διαδοχικές εκχυλίσσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων DOP και DTMP).

5.7.2.1 Επιφανειακά και Υπο-επιφανειακά ιζήματα

Στον Πίνακα 5.7.2.1.1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποσοστά DOP και DTMP των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων.

Πίνακας 5.7.2.1.1: Ποσοστά DOP και DTMP των επιφανειακών και υπο-επιφανειακών ιζημάτων.

Επιφανειακά ιζήματα							
	%DOP-Fe	%DTMP-Mn	%DTMP-Cu	%DTMP-Hg	%DTMP-Ni	%DTMP-Pb	%DTMP-Zn
X4	8,8	2,28	13,68	100	5,98	7,90	0,96
X3 (0-1 cm)	6,3	0,23	1,59	33,28	3,19	6,67	0,62
XC-A	14,6	0,61	3,53	100	3,70	7,45	0,47
X 2-2 (0-1 cm)	13,1	0,97	3,14	50,07	3,05	7,42	0,53
S1/επ.	15,7	1,71	3,47	40,92	5,61	7,82	0,65
E13/επ.	42,6	4,97	5,54	75,50	8,78	10,08	0,81
E7/επ.	20,0	5,74	6,23	85,29	4,25	7,71	1,83
S2/επ.	30,5	6,72	3,37	78,62	3,74	9,43	0,68
Εύρος	6,3-43	0,2-6,7	1,6-13,7	33-100	3-9	6-11	0,5-1,8
Υπο-επιφανειακά ιζήματα							
	%DOP-Fe	%DTMP-Mn	%DTMP-Cu	%DTMP-Hg	%DTMP-Ni	%DTMP-Pb	%DTMP-Zn
X 2-2 (9-10 cm)	43,0	2,41	11,63	97,46	7,65	16,6	2,82
S1/υποεπ.	52,1	10,72	7,30	99,10	11,74	6,91	0,57
E13/υποεπ.	45,7	6,58	8,61	98,39	11,63	10,83	1,67
E7/υποεπ.	43,6	19,47	5,45	96,15	7,86	7,16	0,44
S2/υποεπ.	58,8	24,50	6,61	98,75	8,44	8,45	1,68
Εύρος	43-58,8	2,4-24,5	5,5-11,6	96-100	7,7-12,0	6-17	0,4-2,8

Λαμβάνοντας υπόψη τον Πίνακα 5.7.2.1.1 προκύπτει ότι:

- Στα επιφανειακά ιζήματα ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης DOP(%) κυμαίνεται από 6-43%, ενώ αυξάνεται σε 43-59% στα υποεπιφανειακά ιζήματα. Στα επιφανειακά ιζήματα, τα ποσοστά του βαθμού σιδηροπυριτίωσης είναι, γενικά, αυξημένα (φτάνουν έως και 43%). Τα χαμηλότερα ποσοστά (6-16%) παρατηρούνται στους σταθμούς που βρίσκονται στο ανατολικό τμήμα του κόλπου (X4, X3, XC-A, X2-2, S1), ενώ τα υψηλότερα ποσοστά σημειώνονται στους σταθμούς E13 (43%) και S2 (31%) που βρίσκονται στο κεντροδυτικό τμήμα του κόλπου. Τα υψηλά ποσοστά DOP δείχνουν ότι σημαντικό ποσοστό του ενεργού κλάσματος του σιδήρου($Fe_{reactive}$) έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη (FeS_2). Ο σχηματισμός του σιδηροπυρίτη γίνεται κάτω από ανοξικές συνθήκες [29, 138-142]. Στο σταθμό S2 γνωρίζουμε ότι τα νερά είναι περιοδικώς ανοξικά, συμβάλλοντας, έτσι, στο σχηματισμό του σιδηροπυρίτη. Επομένως, τα υψηλά ποσοστά του βαθμού σιδηροπυριτίωσης δικαιολογούνται στο συγκεκριμένο σταθμό.
- Στα επιφανειακά ιζήματα, οι τιμές DTMP(%) των μετάλλων Zn, Ni, Pb και Cu είναι αρκετά χαμηλές. Οι χαμηλές τιμές DTMP(%) δείχνουν τη χαμηλή ενσωμάτωση των μετάλλων στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη και την επικράτησή τους στις φάσεις του ενεργού κλάσματος, δηλαδή συνδεδεμένα με τα άμορφα και κρυσταλλικά οξυ-υδροξείδια του Fe και του Mn, τα ανθρακικά ορυκτά και τα ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά ή προσροφημένα στις επιφάνειες των ορυκτών και της οργανικής ύλης. Το ποσοστό DTMP του Mn είναι χαμηλό στα επιφανειακά ιζήματα, ενώ παρατηρείται μια αύξηση στα υποεπιφανειακά. Αντίθετα, ο Hg παρουσιάζει υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη. Επειδή, όμως, τα σουλφίδια του υδράργυρου δεν ανακτώνται πλήρως στο «ενεργό» κλάσμα, τα υψηλά ποσοστά δεν υποδηλώνουν απαραίτητα την ενσωμάτωσή του στο σιδηροπυρίτη, αλλά μια τάση σχηματισμού θειούχων ορυκτών του μετάλλου.
- Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα, οι υψηλότερες τιμές DOP, παρατηρούνται στο σταθμό S2/10cm. Αυτό συμβαίνει, διότι στον κόλπο της Ελευσίνας, το μεγαλύτερο μέρος της ανταλλαγής των υπο-επιφανειακών υδάτων γίνεται μέσω του ανατολικού διαύλου της Ελευσίνας, ο οποίος είναι πολύ βαθύτερος (25 m) από ότι ο δυτικός (10 m) [100]. Λόγω της ειδικής μορφολογίας και κυκλοφορίας του νερού του κόλπου, τα βαθύτερα στρώματα (μεγαλύτερα από 15 μέτρα) απομονώνονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σταδιακά υποξικές και ανοξικές συνθήκες, κατά τη διάρκεια της έντονης στρωμάτωσης τους θερινούς μήνες [101,111]. Όσο επικρατούν οι ανοξικές συνθήκες, μειώνεται η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Υψηλές τιμές DTMP-Mn(%) παρατηρούνται στον ίδιο σταθμό (~25%).

5.7.2.2 Πυρήνας X2-2

Στον Πίνακα 5.7.2.2.1 καταγράφονται συνοπτικά οι στατιστικές παράμετροι των DOP και DTMP για κάθε μέταλλο και στον Πίνακα 5.7.2.2.2 παρουσιάζονται τα ποσοστιαία εύρη DOP-DTMP στα διαστήματα του πυρήνα. Στον Πίνακα 5.7.2.2.3 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες τιμές (εύρη σε %) των επιμέρους κλασμάτων των μετάλλων στα διαστήματα του πυρήνα X2-2. Στα Σχήματα 5.7.2.2.1-5.7.2.2.7 φαίνονται οι κατανομές των ποσοστών των μετάλλων που βρίσκονται συνδεδεμένα: (i) στο ενεργό κλάσμα (f1), δηλαδή τις προσροφημένες μορφές των μετάλλων στις επιφάνειες των ορυκτών και της οργανικής ύλης, τα μέταλλα που συνδέονται με τα ανθρακικά ορυκτά, τα άμορφα και κρυσταλλικά οξυ-υδροξείδια του Fe και Mn και τα ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, καθώς και τα σουλφίδια του σιδήρου, όχι όμως ο σιδηροπυρίτης, (ii) στο πυριτικό κλάσμα (f2), δηλαδή με τα αργιλικά ορυκτά, το χαλαζία και τους αστρίους και (iii) στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδηροπυρίτη (f3) [29,138]. Ο πυρήνας X2-2 θα σχολιαστεί ανάλογα με τα διαστήματα που έχει χωριστεί, με βάση τις διαφορές των συγκεντρώσεων των ολικών μετάλλων με το βάθος (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.2).

Πίνακας 5.7.2.2.1: Στατιστικές παράμετροι DOP (%)-DTMP(%) για κάθε μέταλλο.

Στατιστικές παράμετροι	%DOP-Fe	%DTMP-Mn	%DTMP-Cu	%DTMP-Hg	%DTMP-Ni	%DTMP-Pb	%DTMP-Zn
Μέση τιμή	34,00	4,71	13,97	95,13	8,15	10,15	2,01
Τυπική απόκλιση	8,88	2,77	4,15	9,90	3,68	4,38	0,72
Ελάχιστη τιμή	12,89	0,97	3,14	50,29	3,05	4,72	0,53
Μέγιστη τιμή	45,75	10,92	23,77	100	17,10	19,61	4,09
Διάμεση τιμή	35,42	4,43	13,90	97,41	7,15	8,16	1,91

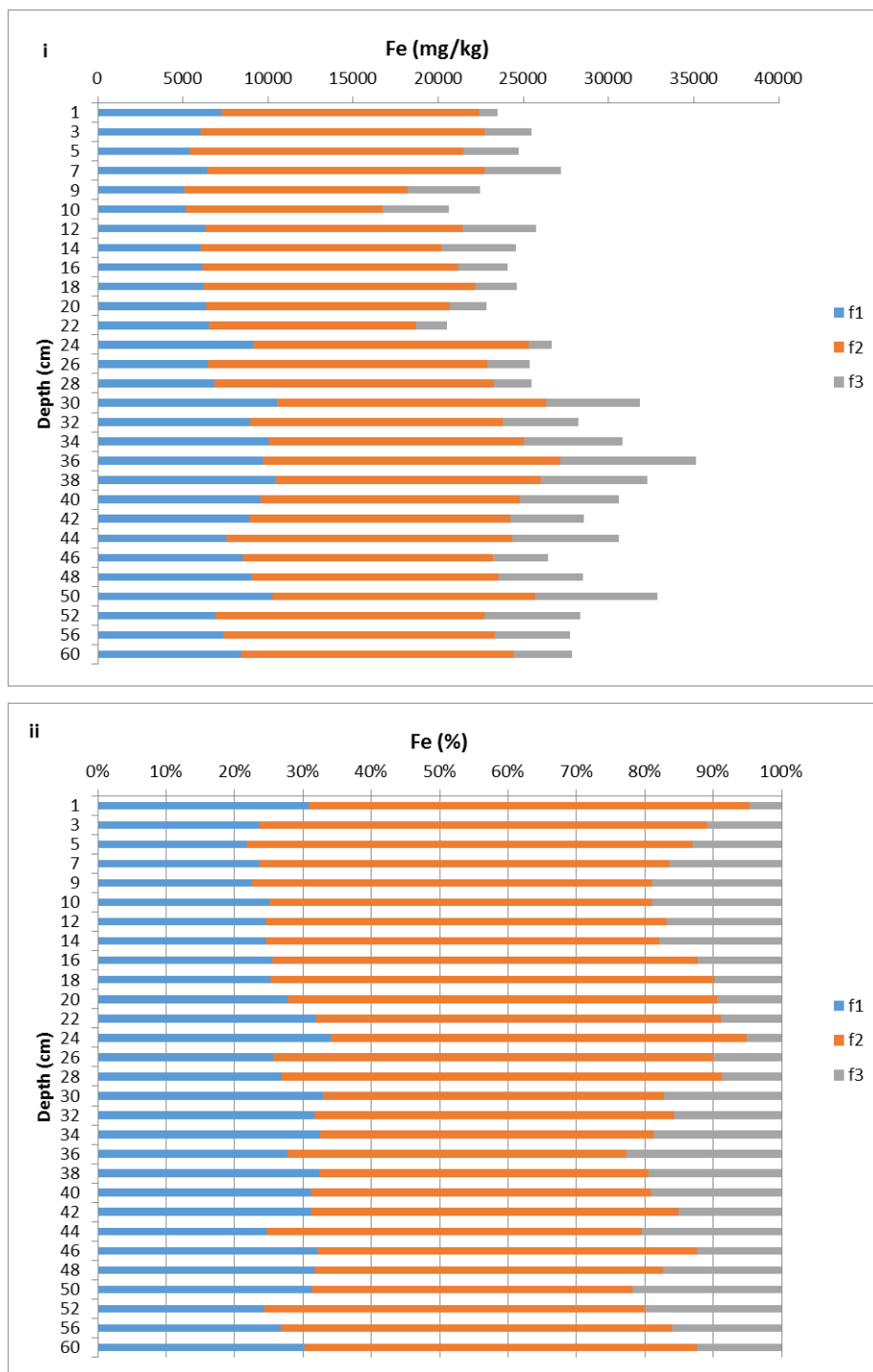
Πίνακας 5.7.2.2.2: Εύρη των ποσοστών DOP και DTMP στα διαστήματα του πυρήνα X2-2.

Βάθος (cm)	%DOP-Fe	%DTMP-Mn	%DTMP-Cu	%DTMP-Hg	%DTMP-Ni	%DTMP-Pb	%DTMP-Zn
0-9 cm	13-46	1-4,4	3,1-15,4	50-100	3-9,2	7,4-9,8	0,5-1,2
9-28 cm	13-43	1-4,5	8-21	73-100	5-8,2	8,6-19,6	2,2-4,1
28-60 cm	28-45	4-10,9	13-24	96-100	11-17,1	4,7-12,7	1,7-2,4

Πίνακας 5.7.2.2.3: Ποσοστιαίες τιμές (εύρη σε %) των επιμέρους κλασμάτων των μετάλλων στα διαστήματα του πυρήνα Χ2-2.

Βάθη (cm)	Fe	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		22-31	58-65	5-19
9-28 cm		25-34	56-65	5-19
28-60 cm		24-33	47-57	12-23
Βάθη (cm)	Mn	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		66-76	23-31	1-3
9-28 cm		72-79	20-26	1-3
28-60 cm		66-78	18-25	3-8
Βάθη (cm)	Cu	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		76-84	11-13	3-14
9-28 cm		65-80	7-24	6-18
28-60 cm		70-77	6-17	11-22
Βάθη (cm)	Hg	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		0-48	3-4	49-97
9-28 cm		0-21	0-22	57-100
28-60 cm		0-4	0-4	93-100
Βάθη (cm)	Ni	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		15-32	65-85	0-3
9-28 cm		23-30	69-75	1-2
28-60 cm		25-29	66-72	3-5
Βάθη (cm)	Pb	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		76-83	10-15	6-8
9-28 cm		55-73	20-33	7-14
28-60 cm		71-86	9-19	4-10
Βάθη (cm)	Zn	f1 (%)	f2 (%)	f3 (%)
0-9 cm		82-88	11-17	0-1
9-28 cm		72-88	11-27	2-3
28-60 cm		86-93	5-12	1,5-2,2

Σίδηρος (Fe):



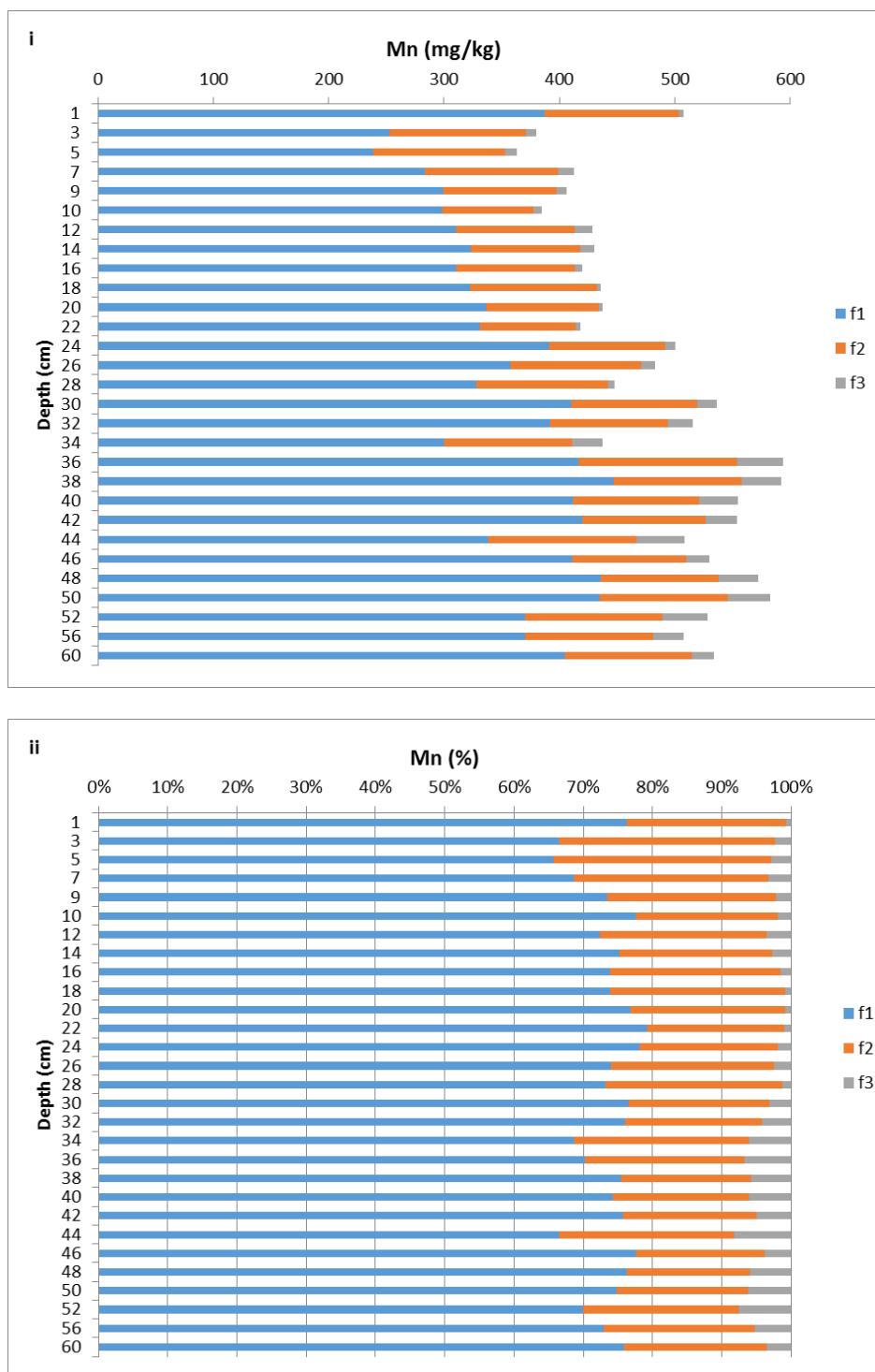
Σχήμα 5.7.2.2.1: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Fe σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

Ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης DOP% δείχνει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος του σιδήρου ($\text{Fe}_{\text{reactive}}$) που έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη (FeS_2). Κατά μήκος του πυρήνα, οι τιμές του DOP (%)-Fe κυμαίνονται από 12-46% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Αυτό σημαίνει ότι μικρό ποσοστό του ενεργού κλάσματος έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη.

Στα διαστήματα 0-9 cm και 9-28 cm, δεν παρατηρούνται διαφορές στο βαθμό σιδηροπυριτίωσης (DOP: 13-46%). Στο διάστημα 28-60 cm παρατηρείται μικρή αύξηση στο κατώτερο όριο του %DOP. Στο διάστημα 9-28 cm, η περιεκτικότητα των ιζημάτων του πυρήνα σε οργανικό άνθρακα είναι χαμηλή (επικρατούν τα χαμηλότερα ποσοστά σ' όλη την κατανομή), και δείχνει την έντονη διαγένεση που επικρατεί, η οποία οδηγεί στην οξείδωση και καταστροφή της οργανικής ύλης (βλ. πιο αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.1). Ο σχηματισμός του σιδηροπυρίτη ελέγχεται από την ποσότητα και δραστηριότητα της οργανικής ύλης [29,140,144] Επομένως, η οξείδωση της οργανικής ύλης, εμποδίζει τον περαιτέρω σχηματισμό του σιδηροπυρίτη σ' αυτό το διάστημα.

Στα ιζήματα του πυρήνα, το κλάσμα f1 του Fe αποτελεί το 22-34%, το f2 συνιστά το 47-65% και το f3 το 5-23% (Πίνακας 5.7.2.2.3). Ο Fe βρίσκεται κατά κύριο λόγο στο κλάσμα f2. Σημαντικό ποσοστό ανακτάται και στο πιο ευκίνητο κλάσμα f1. Αντίθετα, το μικρό ποσοστό του κλάσματος f3 δείχνει ότι δεν ευνοείται ο σχηματισμός του σιδηροπυρίτη.

Μαγγάνιο (Mn)



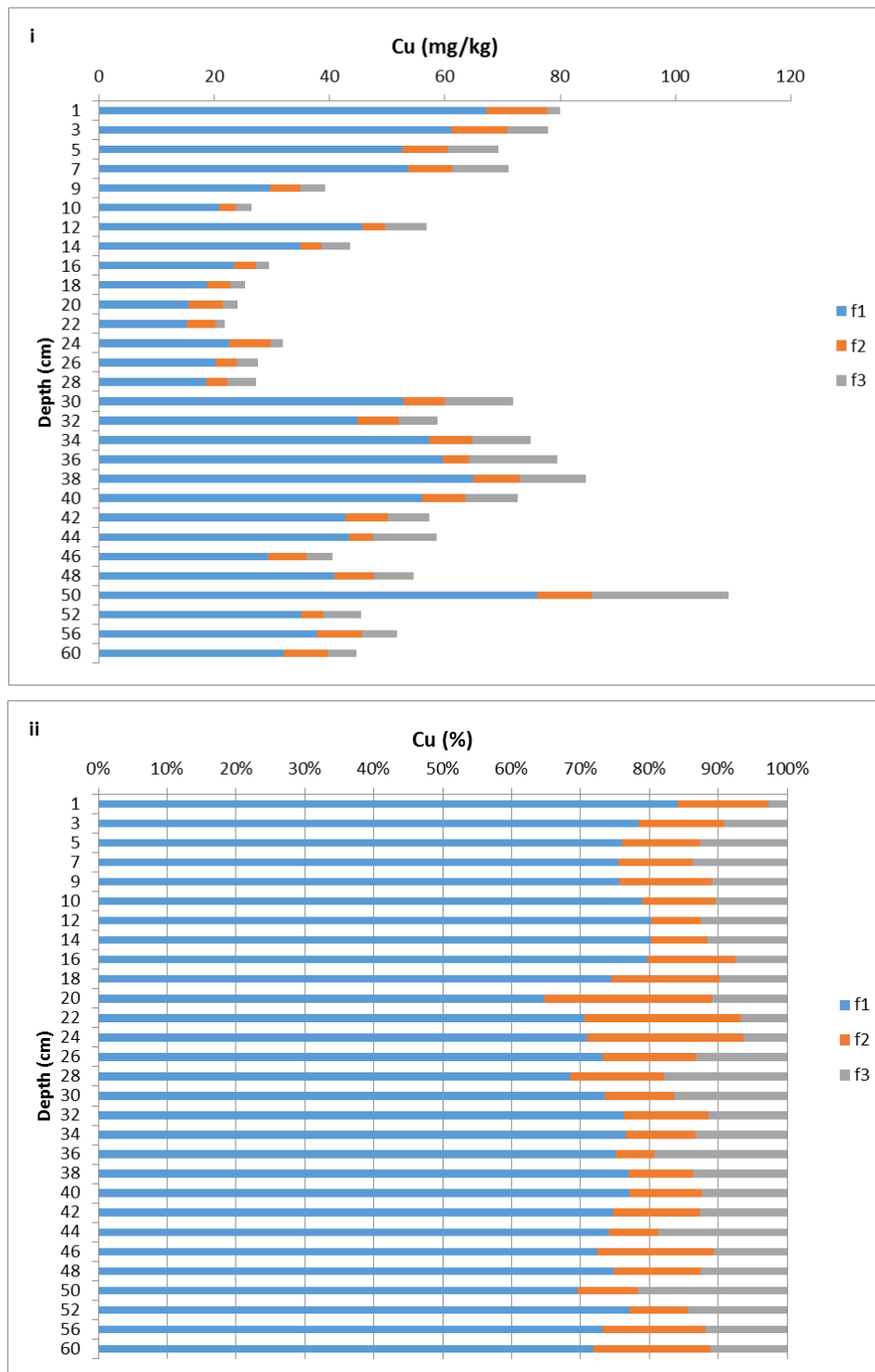
Σχήμα 5.7.2.2.2: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Mn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

Τα οξειδία του μαγγανίου (Mn^{4+}) κατά τη διάρκεια της υποοξικής διαγένεσης της οργανικής ύλης, αφού αποτεθούν ή σχηματιστούν στην επιφάνεια του υποθαλάσσιου πυθμένα, διέρχονται στο αναγωγικό περιβάλλον του ιζήματος. Σ' αυτήν την περιοχή, υφίστανται αναγωγική διαλυτοποίηση, η οποία συνήθως συμβαίνει πριν την αναγωγή των θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}) και την παραγωγή του υδρόθειου (H_2S), και οδηγεί στην απελευθέρωση και διάχυση του διαλυτού μαγγανίου (Mn^{2+}) στον νερό των πόρων, με αποτέλεσμα είτε τη δέσμευσή του υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών ($MnCO_3$: ροδοχρωσίτης) ή την οξειδωσή του προς Mn^{3+} ή Mn^{4+} στην ανώτερη οξική ζώνη και την τελική επανακατακρήμνιση οξειδίων ή υδροξειδίων μαγγανίου [29, 139]. Έτσι, αναμένεται το διαλυτό μαγγάνιο (Mn^{2+}) να μην είναι ιδιαίτερα ικανό να σχηματίσει θειούχα ορυκτά [29,138,139].

Γενικά, οι περιεκτικότητες των επιμέρους κλασμάτων του Mn δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα διαστήματα του πυρήνα. Το κλάσμα f1 του Mn αποτελεί το 66-79%, το f2 συνιστά το 18-31% και το f3 το 1-8% (Πίνακας 5.7.2.2.3). Οι τιμές του DTMP(%)-Mn κυμαίνονται από 0,97-11% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Το Mn παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, δείχνοντας την επικράτηση του μετάλλου στο ενεργό κλάσμα (Σχήμα 5.7.2.2.2), δηλαδή υπό μορφή των ανθρακικών ορυκτών, ως οξυ-υδροξείδια του σιδήρου-μαγγανίου, ή προσροφημένα στις επιφάνειες των σωματιδίων και της οργανικής ύλης. Άρα, το Mn απαντάται κυρίως στο πιο ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο κλάσμα.

Τα υψηλότερα ποσοστά DTMP-Mn (8-56%) αναφέρονται στη μελέτη της Botsou et al., 2015 [189] και καταγράφηκαν σε πυρήνες που λήφθηκαν από την αβαθή λιμνοθάλασσα Αντινιώτη (Κέρκυρα). Οι Huerta-Diaz and Morse (1992) [29], μελέτησαν ιζήματα από διάφορα περιβάλλοντα (όπως ανοξικά-σουλφιδικά και ανοξικά μη-σουλφιδικά ιζήματα κόλπων) και συμπέραναν ότι το μαγγάνιο παρουσίασε χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης (<4%) στο σιδηροπυρίτη. Υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης (που φτάνουν και το 70%) σημειώθηκαν μόνο στα σουλφιδικά ιζήματα του κόλπου Baffin Bay στο Τέξας, υποδεικνύοντας ότι η ενσωμάτωση των βαρέων μετάλλων στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, ελέγχεται από την παρουσία υδρόθειου (SH_2S) [29].

Χαλκός (Cu):



Σχήμα 5.7.2.2.3: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Cu σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα Χ2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

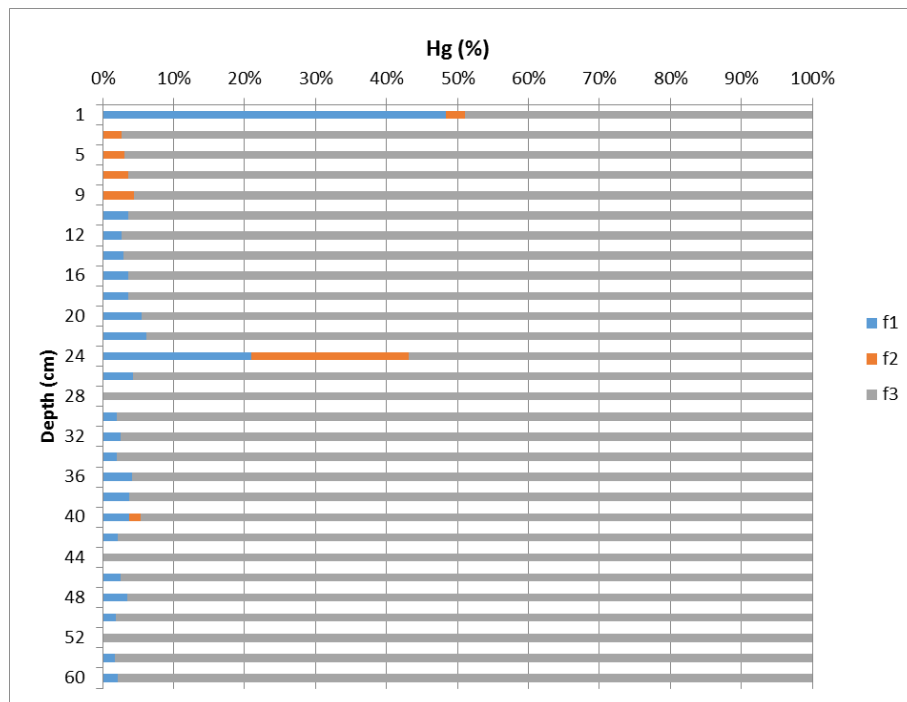
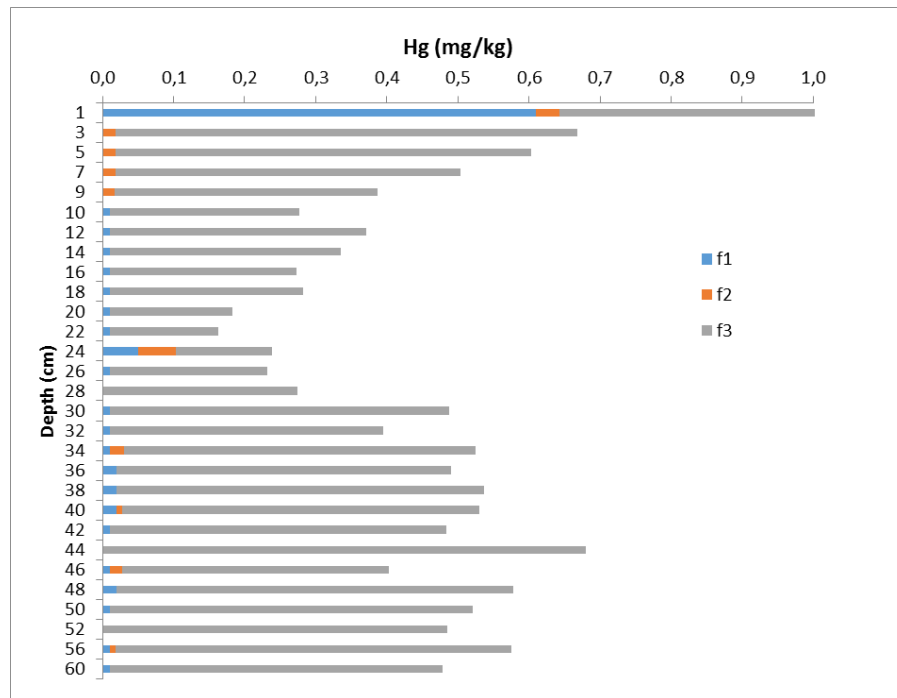
Στην περιοχή των ιζημάτων, ο χαλκός συνδέεται με διάφορες σωματιδιακές φάσεις με σημαντικότερες από αυτές την οργανική ύλη (στα οξυγονωμένα ιζήματα) [184] και τα σουλφίδια (στα ανοξικά ιζήματα) [98,139], ενώ ιδιαίτερα αποτελεσματική είναι και η συγκαταβύθισή του με ένυδρα οξείδια Fe/Mn [18].

Στα ανοξικά ιζήματα, ο χαλκός μπορεί να σχηματίζει τα δικά του σουλφίδια (με ή χωρίς Fe) [139], που απαντώνται στα διάφορα ορυκτά [185] ή μπορεί να ενσωματωθεί στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη [139].

Γενικά, οι περιεκτικότητες των επιμέρους κλασμάτων του Cu δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα διαστήματα του πυρήνα. Το κλάσμα f1 του Cu αποτελεί το 65-84%, το f2 συνιστά το 6-24% και το f3 το 3-22% (Πίνακας 5.7.2.2.3). Οι τιμές του DTMP(%)-Cu κυμαίνονται από 3-24% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Ο Cu παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης στο σιδηροπυρίτη, δείχνοντας την επικράτηση του μετάλλου στο ενεργό κλάσμα (Σχήμα 5.7.2.2.3), δηλαδή υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών, σουλφιδίων, ως οξυ-υδροξείδια του σιδήρου-μαγγανίου, ή προσροφημένος στις επιφάνειες των ορυκτών και της οργανικής ύλης. Άρα ο Cu, όπως και το Mn, απαντάται κυρίως στο πιο ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο κλάσμα.

Υψηλά ποσοστά DTMP-Cu (10-66%) αναφέρονται στη μελέτη της Botsou et al., 2015 [189] και καταγράφηκαν σε πυρήνες που λήφθηκαν από την αβαθή λιμνοθάλασσα Αντινιώτη (Κέρκυρα). Επίσης, ποσοστά DTMP-Cu που φτάνουν το 100% καταγράφηκαν από τους Huerta-Diaz and Morse (1992) [29] σε ανοξικά ιζήματα παράκτιας λιμνοθάλασσας (κόλπος Baffin Bay στο Τέξας, ΗΠΑ).

Υδράργυρος (Hg):



Σχήμα 5.7.2.2.4: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Hg σε απόλυτες τιμές στον πυρήνα Χ2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

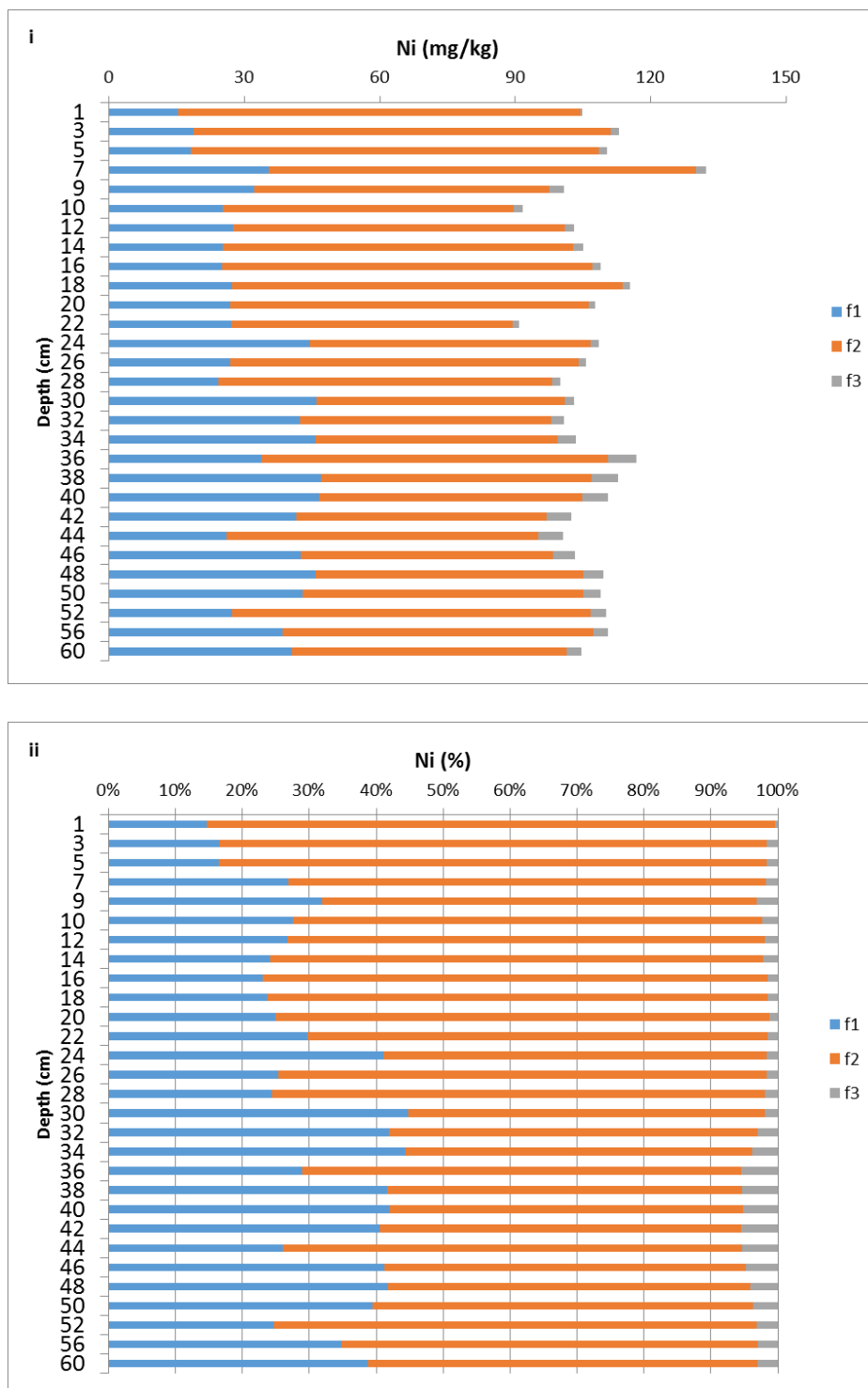
Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα, ο Hg παρουσιάζει υψηλά ποσοστά στο κλάσμα f3 (49-100%). Το DTMP-Hg κυμαίνεται από 50-100% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Παρ'όλα αυτά, το γεγονός αυτό δεν υποδηλώνει απαραίτητα ενσωμάτωση του Hg στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, αλλά σχηματισμό θειούχων ορυκτών, επειδή τα σουλφίδια του υδράργυρου δεν ανακτώνται πλήρως στο «ενεργό» κλάσμα (στάδιο εκχύλισης με HCl) [185].

Πιο συγκεκριμένα, ο Hg^{2+} διαλύεται πιο γρήγορα σε σχέση με το Fe^{2+} , με αποτέλεσμα ο σχηματισμός δικών του θειούχων ορυκτών να αναμένεται να συμβεί πριν το σχηματισμό των μονοσουλφιδίων FeS και τελικά του σιδηροπυρίτη (FeS_2). Η τάση του Hg να σημειώνει συχνά ποσοστά DTMP που φτάνουν ως και το 100% ακόμα και σε χαμηλές τιμές DOP(%), υπονοεί τον πιθανό σχηματισμό της φάσης HgS στα σουλφιδικά ιζήματα [139].

Πολλά βαρέα μέταλλα εμφανίζουν μια συγγένεια προς τα θειούχα ιζήματα, παρόλο που τα μέταλλα στο κλάσμα των σουλφιδίων δεν έχουν εκχυλιστεί από το HCl. Γι'αυτό, πρέπει να δίνεται μεγαλύτερη προσοχή στη διαλυτότητα και γενικά στη χημεία κάθε μετάλλου (και των αντίστοιχων θειούχων ορυκτών του) [185].

Αντίστοιχα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης του υδράργυρου που φτάνουν το 100% καταγράφηκαν από τους Huerta-Diaz and Morse (1992) [29], οι οποίοι μελέτησαν πυρήνες από διάφορα περιβάλλοντα (όπως ανοξικά-σουλφιδικά π.χ Baffin Bay στο Τέξας (ΗΠΑ) και ανοξικά-μη-σουλφιδικά περιβάλλοντα π.χ Atchafalaya Bay νότια του Μισισσιπιππή (ΗΠΑ)).

Νικέλιο (Ni)



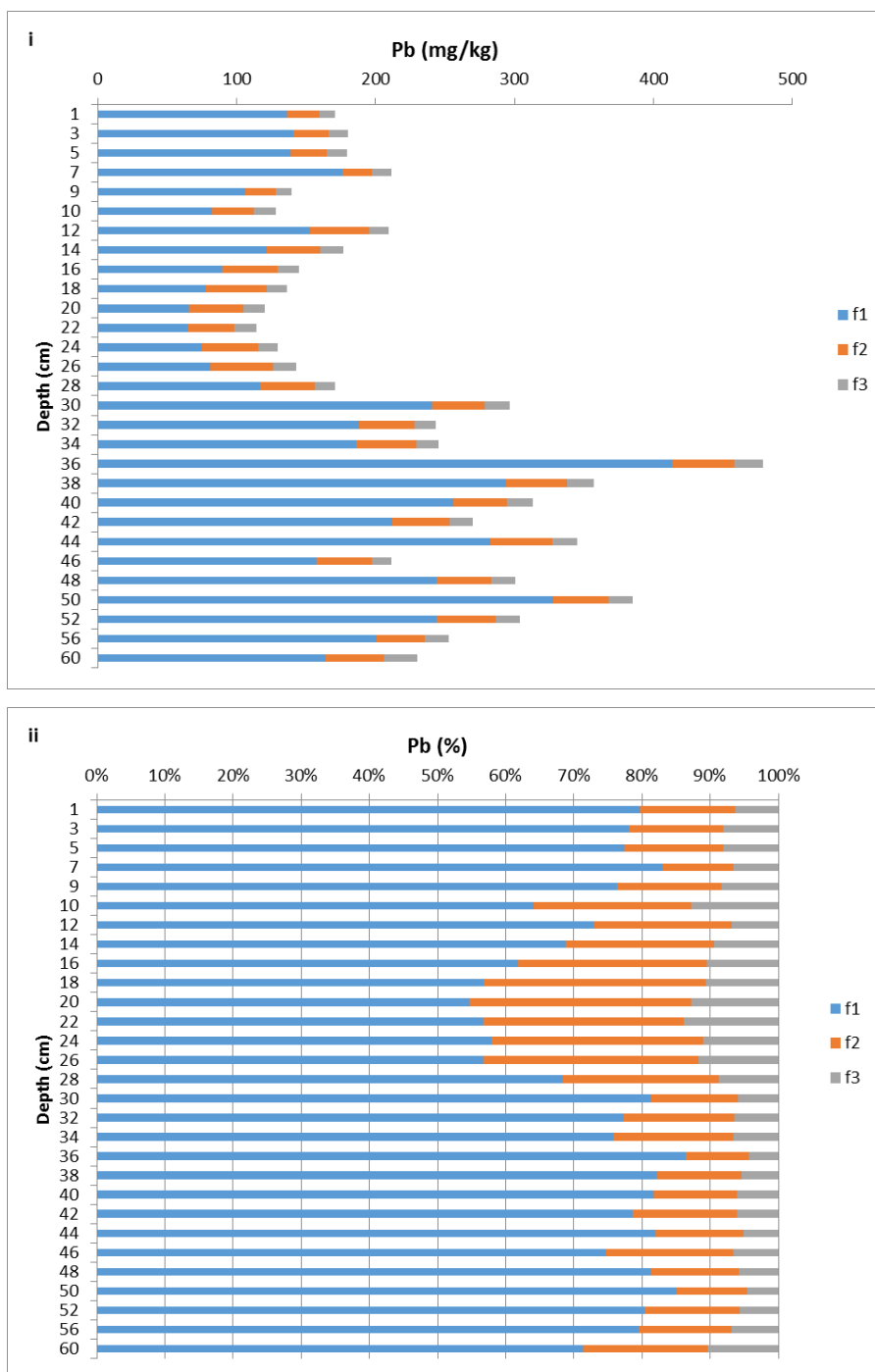
Σχήμα 5.7.2.2.5: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Ni σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα Χ2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

Τα ασταθή σουλφίδια του σιδήρου (FeS) διαλύονται πιο γρήγορα σε σχέση με τη φάση NiS [186], κάτι που επιβεβαιώνεται και από τους Huerta-Diaz and Morse (1990,1992) [29,138], οι οποίοι κατέληξαν ότι το νικέλιο σχηματίζει αδιάλυτα σουλφίδια. Έτσι, το νικέλιο, θεωρητικά, έχει την τάση να προσροφάται ή να καθιζάνει μαζί με τα σουλφίδια του σιδήρου και τελικά να ενσωματώνεται στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη [139].

Γενικά, οι περιεκτικότητες των επιμέρους κλασμάτων του Ni δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα διαστήματα του πυρήνα. Το Ni απαντάται κυρίως στο κλάσμα του f2 (65-75%) (Σχήμα 5.7.2.2.6). Επίσης, σημαντική είναι και η συμμετοχή του κλάσματος f1 (15-32%). Παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης του νικέλιου στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη (DTMP: 3-17%).

Υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης του νικέλιου στο σιδηροπυρίτη που φτάνουν έως και το 70% παρατηρήθηκαν στον κόλπο Baffin Bay (Τέξας) και καταγράφηκαν στη μελέτη των Huerta-Diaz and Morse, (1992) [29].

Μόλυβδος (Pb):



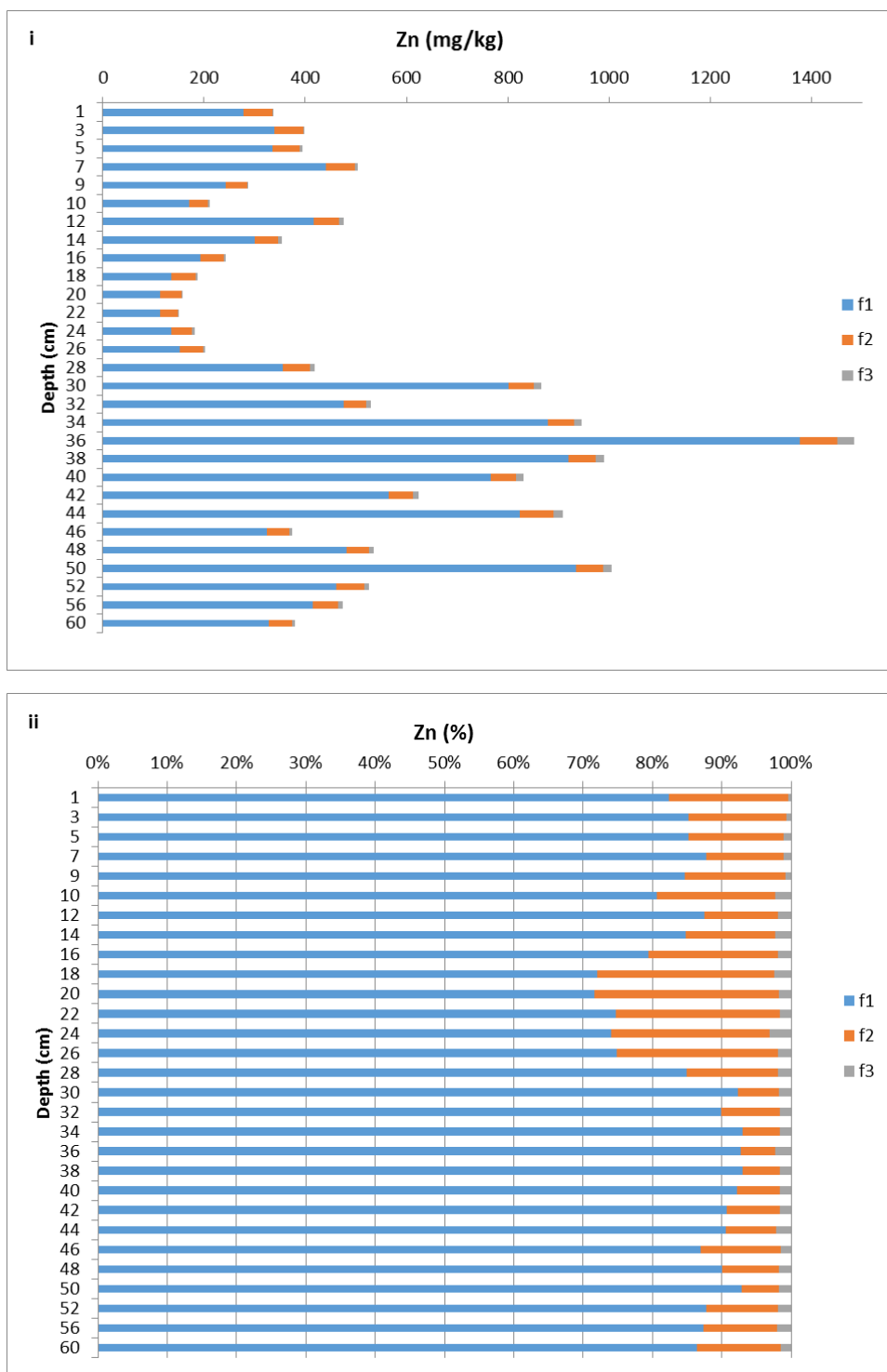
Σχήμα 5.7.2.2.6: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Pb σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

Στην περιοχή των ιζημάτων ο μόλυβδος συνδέεται με διάφορες σωματιδιακές φάσεις, κυρίως οργανική ύλη και σουλφίδια, καθώς επίσης ένυδρα οξείδια Fe/Mn και ανθρακικά ορυκτά [33]. Είναι γνωστό πως ο μόλυβδος, γενικά, παρουσιάζει χαμηλή ενσωμάτωση στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη, καθώς έχει την τάση να σχηματίζει τα δικά του σουλφίδια πριν το σχηματισμό του σιδηροπυρίτη [29,139].

Στα ιζήματα του πυρήνα X2-2, το κλάσμα f1 του Pb αποτελεί το 55-86%, το f2 συνιστά το 9-33% και το f3 το 4-14% (Πίνακας 5.7.2.2.3). Οι τιμές του DTMP(%) -Pb κυμαίνονται από 4-20% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Ο Pb εμφανίζεται στο ίζημα κυρίως συνδεδεμένος στο ενεργό κλάσμα σε ποσοστό που φτάνει το 73% (μέση τιμή), ενώ το κλάσμα του σιδηροπυρίτη φτάνει μόλις το 8% (μέση τιμή), δείχνοντας χαμηλά επίπεδα ενσωμάτωσης του μολύβδου στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη κι αντίστοιχα την επικράτηση του μετάλλου στο ενεργό κλάσμα, δηλαδή συνδεδεμένος με τα ανθρακικά ορυκτά, τα οξυ-υδροξείδια του σιδήρου-μαγγανίου, ή έχοντας σχηματισμοπροσροφημένος στις επιφάνειες των σωματιδίων και της οργανικής ύλης. Άρα ο Pb, όπως και ο Cu και το Mn, απαντάται κυρίως στο πιο ευκίνητο και βιοδιαθέσιμο κλάσμα (Πίνακας 5.7.2.2.3 και Σχήμα 5.7.2.2.7).

Χαμηλά ποσοστά DTMP-Pb (0-7%) αναφέρονται στη μελέτη της Botsou et al., 2015 [189] και καταγράφηκαν σε πυρήνες που λήφθηκαν από την αβαθή λιμνοθάλασσα Αντινιώτη (Κέρκυρα). Επίσης, ποσοστά DTMP-Pb <25% καταγράφηκαν από τους Huerta-Diaz and Morse (1992) [29] σε ανοξικά ιζήματα παράκτιας λιμνοθάλασσας (κόλπος Baffin Bay στο Τέξας, ΗΠΑ).

Ψευδάργυρος (Zn):



Σχήμα 5.7.2.2.7: Διακύμανση της περιεκτικότητας των επιμέρους γεωχημικών υποστρωμάτων σε Zn σε i) απόλυτες και ii) ποσοστιαίες τιμές στον πυρήνα X2-2 (f1: ενεργό κλάσμα, f2: πυριτικό κλάσμα, f3: κλάσμα σιδηροπυρίτη).

Στα θαλάσσια ιζήματα, ο Zn μπορεί να βρίσκεται συνδεδεμένος με διάφορες σωματιδιακές φάσεις όπως σουλφίδια, οργανική ύλη, ένυδρα οξείδια Fe/Mn [180] και ανθρακικά ορυκτά [18]. Στα ανοξικά ιζήματα, ο ψευδάργυρος σχηματίζει τα δικά του σουλφίδια, πριν τον τελικό σχηματισμό του σιδηροπυρίτη [29,139], επειδή τα δισθενή ιόντα Zn^{2+} διαλύονται πιο γρήγορα σε σχέση με το σίδηρο [139]. Γι' αυτό το λόγο, τα ποσοστά ενσωμάτωσής του στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη αναμένονται χαμηλά [29,139,143].

Γενικά, οι περιεκτικότητες των επιμέρους κλασμάτων του Zn δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα διαστήματα του πυρήνα. Το κλάσμα f1 του Zn αποτελεί το 72-93%, το f2 συνιστά το 5-27% και το f3 το 0-2% (Πίνακας 5.7.2.2.3). Οι τιμές του DTMP(%)-Zn κυμαίνονται από 0,5-3,3% (Πίνακας 5.7.2.2.1). Τα ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά ενσωμάτωσης που παρουσιάζει ο ψευδάργυρος στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη δείχνουν την παρουσία του Zn κυρίως στο ενεργό κλάσμα (Σχήμα 5.7.2.2.8).

Ποσοστά DTMP-Zn από 4 έως 32% αναφέρονται στη μελέτη της Botsou et al., 2015 [189] και καταγράφηκαν σε πυρήνες που λήφθηκαν από την αβαθή λιμνοθάλασσα Αντινιώτη (Κέρκυρα). Επίσης, ποσοστά DTMP-Zn <20% καταγράφηκαν από τους Huerta-Diaz and Morse (1992) [29] σε ανοξικά ιζήματα παράκτιας λιμνοθάλασσας (κόλπος Baffin Bay στο Τέξας, ΗΠΑ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι βασικές γεωχημικές παράμετροι (pH, μαγνητική επιδεκτικότητα (χ), εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi_{fd}\%$), οργανικός άνθρακας (OC) και ανθρακικά άλατα (IC)) και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα και πυρήνες στον κόλπο της Ελευσίνας, ο οποίος έχει χαρακτηριστεί ως μια από τις πιο έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές στην Ελλάδα. Επίσης, εκτιμήθηκε η ανθρωπογενής επιβάρυνση των υπό μελέτη ιζημάτων, λαμβάνοντας υπόψη το συντελεστή εμπλουτισμού (EF). Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα συγκρίθηκαν με τους οικοτοξικολογικούς δείκτες ERL και ERM. Επιπλέον, εφαρμόστηκαν εκχυλίσσεις ενός σταδίου (με αραιό HCl), με σκοπό την παραλαβή των εκτός πλέγματος μετάλλων και την εκτίμηση της δυνητικής κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Επίσης, εφαρμόστηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις σε ιζήματα πυρήνα που λήφθηκε σε μικρή απόσταση από βιομηχανία χάλυβα με σκοπό τη διερεύνηση των μορφών των μετάλλων σ' αυτά. Τέλος, εφαρμόστηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις, για να εκτιμηθεί η σύνδεση (ποσοστό ενσωμάτωσης) των μετάλλων στο σιδηροπυρίτη.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των παραπάνω παραμέτρων και παραγόντων ήταν τα εξής:

Επιφανειακά/ Υπο-επιφανειακά ιζήματα:

Οι τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) είναι, γενικά, υψηλές και υποδηλώνουν την αφθονία σιδηριμαγνητικών ορυκτών. Οι υψηλότερες τιμές προσδιορίζονται στους ανατολικότερους σταθμούς του κόλπου και δείχνουν την εισροή μαγνητικών σωματιδίων από τη βιομηχανική δραστηριότητα της Χαλυβουργικής, η οποία βρίσκεται σε μικρή απόσταση από τους σταθμούς αυτούς.

Η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα εκφρασμένη ως προς τη χ , $\chi_{fd}\%$, έχει σχετικά χαμηλές τιμές οι οποίες δείχνουν ότι τα μαγνητικά ορυκτά προέρχονται κυρίως από διεργασίες καύσης (ανθρωπογενή αίτια) και όχι από διεργασίες διάβρωσης των επιφανειακών εδαφών (διεργασίες πεδογένεσης). Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα οι τιμές της $\chi_{fd}\%$ επηρεάζονται από διεργασίες διαγένεσης.

Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανικό άνθρακα (OC) στα επιφανειακά ιζήματα κυμαίνεται από 1,54 έως 3,82%. Ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές προσδιορίζονται στα υπο-επιφανειακά ιζήματα (εύρος: 1,46–4,09%). Οι μεγαλύτερες τιμές

προσδιορίζονται στο δυτικό τμήμα του κόλπου, όπου επικρατούν τα μεγαλύτερα βάθη και ανοξικές συνθήκες.

Πυρήνας X2-2

Οι μαγνητικές παράμετροι (χ και $\chi_{fd}\%$), ο οργανικός άνθρακας (OC %) και οι συγκεντρώσεις των ολικών μετάλλων στον πυρήνα X2-2 παρουσιάζουν ανομοιόμορφες και ανώμαλες κατανομές. Συγκεκριμένα, στα βαθύτερα στρώματα (28-60 cm), καθώς και στα ανώτερα στρώματα (0-9 cm) παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων Cu, Hg, Pb και Zn. Επίσης, η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) κι ο οργανικός άνθρακας (%OC) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές, ενώ η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi_{fd}\%$) παρουσιάζει χαμηλές τιμές. Αντίθετα, στα ενδιάμεσα στρώματα (9-28 cm), παρατηρούνται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα, οι οποίες δείχνουν την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Έτσι, συμπεραίνεται ότι σ' αυτό το διάστημα λαμβάνουν χώρα διεργασίες διαγένεσης. Οι διεργασίες αυτές επηρεάζουν τις κατανομές των μετάλλων Cu, Hg, Ni, Pb και Zn, και έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση των συγκεντρώσεών τους στο διάστημα αυτό του πυρήνα. Τέλος, παρατηρείται μείωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) (άρα και μείωση της υπάρξης σιδηριμαγνητικών ορυκτών) και αύξηση της χ_{fd} .

Επίπεδα συγκεντρώσεων-Αξιολόγηση οικοτοξικότητας:

Η σύγκριση των επιφανειακών ιζημάτων με τους οικοτοξικολογικούς δείκτες ERL (Effects Range Low) και ERM (Effects Range Medium), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής ποιότητας των ιζημάτων, έδειξε ότι τα στοιχεία που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες πιθανότητες εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στους βενθικούς οργανισμούς είναι ο Hg και ο Zn. Συγκεκριμένα, το 70% και 50% των δειγμάτων υπερβαίνουν τις τιμές ERM για τον υδράργυρο και ψευδάργυρο, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις του Cu και του Pb κυμαίνονται μεταξύ των ERL και ERM σε όλα τα δείγματα, υποδεικνύοντας την περιστασιακή εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων στους οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις του Ni, αν και υπερβαίνουν τις τιμές ERM σε όλα τα δείγματα, αποδίδονται κυρίως σε φυσικά αίτια και συγκεκριμένα στην παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων και σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων.

Διαχρονική εξέλιξη-Εκτίμηση ρύπανσης:

Η διαχρονική εξέλιξη της ρύπανσης εκτιμήθηκε μελετώντας πυρήνες ιζημάτων, αλλά και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με παλαιότερα δεδομένα από τους ίδιους ακριβώς σταθμούς.

Στις πρόσφατες αποθέσεις, οι συγκεντρώσεις του Zn και περιστασιακά του Cu και του Pb έχουν μειωθεί σε σχέση με το παρελθόν. Παρά τη μείωση, η επιβάρυνση παραμένει σημαντική για τα παραπάνω μέταλλα, κάτι που υποδεικνύεται από τους υψηλούς συντελεστές εμπλουτισμού-EF. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις του Hg έχουν αυξηθεί (υψηλές τιμές EF). Οι τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού του Fe, του Mn και του Ni δείχνουν τη λιθογενή τους προέλευση. Η φθίνουσα σειρά του συντελεστή εμπλουτισμού διαμορφώνεται ως εξής: $Pb > Zn > Hg > Cu > Ni > Mn > Fe$.

Αντίστοιχα αποτελέσματα εξάγονται και από τη μελέτη του πυρήνα X2-2 στα βορειοανατολικά του κόλπου.

Μορφές μετάλλων

Η διερεύνηση των μορφών των μετάλλων στα ιζήματα έγινε με την εφαρμογή εκχυλίσεων ενός σταδίου (HCl 0,5 M), αλλά και με την εφαρμογή διαδοχικών εκχυλίσεων.

Από τις εκχυλίσεις με αραιό οξύ (0,5 M HCl - αναλογία ιζήματος-αντιδραστηρίου 1:50) στα επιφανειακά ιζήματα προέκυψε ότι, σε σχέση με το ολικό περιεχόμενο, ο Pb εκχυλίζεται σε ποσοστό 100%, ο Zn σε ποσοστό 97% και ο Cu σε ποσοστό 78%. Αυτά τα υψηλά ποσοστά εκχύλισης και οι υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων Pb, Zn και Cu στα επιφανειακά ιζήματα υποδεικνύουν ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι εν δυνάμει ευκίνητα και βιοδιαθέσιμα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα εξάχθηκαν εξετάζοντας το πρώτο κλάσμα των διαδοχικών εκχυλίσεων, που παραλαμβάνεται με εκχύλιση των ιζημάτων με 1 M HCl (αναλογία ιζήματος-αντιδραστηρίου 1:80).

Διαδοχικές εκχυλίσεις - Ενσωμάτωση στο σιδηροπυρίτη

Οι διαδοχικές εκχυλίσεις που εφαρμόστηκαν τόσο στα επιφανειακά, όσο και στα ιζήματα του πυρήνα, θεωρούνται εξειδικευμένες για την ποσοτικοποίηση του σιδηροπυρίτη, και την εκτίμηση του βαθμού ενσωμάτωσης των μετάλλων σε αυτόν. Η μεθοδολογία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα ιζήματα του κόλπου. Ο

σιδηροπυρίτης είναι, θερμοδυναμικά, το πιο σταθερό θειούχο ορυκτό, κι έτσι η σύνδεση του Fe και των μετάλλων σ'αυτόν θα μπορούσε να μειώσει την κινητικότητά τους. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αν ληφθούν υπόψη οι υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Υπολογίστηκαν οι παράμετροι DOP%, δηλαδή ο βαθμός σιδηροπυριτίωσης (degree of pyritization-DOP) που εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος του σιδήρου (Fe_{reactive}) που έχει μετατραπεί σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) και η παράμετρος DTMP%, που εκφράζει το ποσοστό του ενεργού κλάσματος κάθε μετάλλου ($Metal_{\text{reactive}}$) που έχει ενσωματωθεί στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στα επιφανειακά ιζήματα, τα ποσοστά του βαθμού σιδηροπυριτίωσης είναι, γενικά, αυξημένα (φτάνουν έως και 43%), δείχνοντας το σχηματισμό του σιδηροπυρίτη. Στα υπο-επιφανειακά ιζήματα, ο DOP(%) αυξάνεται και κυμαίνεται από 43 έως 59% με τα υψηλότερα ποσοστά να σημειώνονται στο δυτικό τμήμα του κόλπου.

Όσον αφορά την ενσωμάτωση των μετάλλων στο σιδηροπυρίτη, τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων τόσο στα επιφανειακά/υπο-επιφανειακά ιζήματα, όσο και στα ιζήματα του πυρήνα X2-2, έδειξαν ότι τα μέταλλα Mn, Cu, Pb και Zn επικρατούν κυρίως σε πιο ευκίνητες μορφές, και μόνο σε ένα μικρό ποσοστό ενσωματώνονται στο σιδηροπυρίτη. Αντίθετα, ο Hg παρουσιάζει υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης στο κλάσμα του σιδηροπυρίτη. Επειδή, όμως, τα σουλφίδια του υδράργυρου δεν ανακτώνται πλήρως στο «ενεργό» κλάσμα, τα υψηλά ποσοστά δεν υποδηλώνουν απαραίτητα την ενσωμάτωσή του στο σιδηροπυρίτη, αλλά μια τάση σχηματισμού θειούχων ορυκτών του μετάλλου.

Πυρήνες X3, X4: Η επίδραση της Χαλυβουργικής

Εκχυλίσεις ενός σταδίου (με αραιό HCl) εφαρμόστηκαν στους πυρήνες, με σκοπό την παραλαβή των εκτός πλέγματος μετάλλων και την εκτίμηση της δυνητικής κινητικότητας και βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων. Τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν ήταν τα εξής:

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων σημειώνονται σε βάθη, τα οποία αντιστοιχούν στην περίοδο που η βιομηχανία δε λειτουργούσε.

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας κι μεγάλης παραγωγής της Χαλυβουργικής, χωρίς αντιρρυπαντική τεχνολογία, δηλαδή την περίοδο 1963-1982, παρατηρούνται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe, Mn, Pb

και Zn, αύξηση της συγκέντρωσης του βιοδιαθέσιμου κλάσματος του Cu και γενικά υψηλά ποσοστά εκχύλισης για τα συγκεκριμένα μέταλλα.

Μετά την εφαρμογή της βέλτιστης διαθέσιμης τεχνολογίας αντιρρύπανσης (BATs), δηλαδή από το 2003 μέχρι σήμερα, οι συγκεντρώσεις του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των μετάλλων Fe, Mn, Pb και Zn παρουσιάζουν μείωση.

Οι συγκεντρώσεις του εν δυνάμει ευκίνητου χαλκού (Cu), ενός στοιχείου που δεν επηρεάζεται από τη συγκεκριμένη βιομηχανία, παρουσιάζουν διαχρονική αύξηση και θα πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω οι πηγές του

Η κατανομή του εκχυλιζόμενου νικελίου (Ni) δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων μετάλλων και στα ποσοστά εκχύλισής τους, κατά μήκος των πυρήνων, γεγονός που δείχνει τη φυσική προέλευση του μετάλλου και τη μικρή συνεισφορά της βιομηχανίας στη μεταβολή της συγκέντρωσής του.

Όσον αφορά στην κατανομή των μετάλλων στα επιμέρους γεωχημικά υποστρώματα του ιζήματος, η οποία διερευνήθηκε με την εφαρμογή του πρωτόκολλου διαδοχικών εκχυλίσεων BCR, εξάχθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πριν τη λειτουργία της βιομηχανίας, δηλ. πριν το 1953, επικρατούν οι υπολειμματικές μορφές του Fe και Zn, ενώ μέρος του Zn βρίσκεται και σε ευκίνητες μορφές (κυρίως υπό τη μορφή ένυδρων Fe/Mn οξειδίων). Το Mn και ο Pb βρίσκονται, κυρίως σε ευκίνητες μορφές (ανθρακικά ορυκτά και Fe/Mn οξυ-υδροξείδια).

Κατά την περίοδο της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, χωρίς την αντιρρυπαντική τεχνολογία (παραγωγή χάλυβα από σιδηρομετάλλευμα), δηλ. την περίοδο 1963-1982, παρατηρείται αύξηση τόσο στις υπολειμματικές μορφές, όσο και στο σύνολο των ευκίνητων μορφών του Fe, Mn, Pb και Zn. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για το Fe, Mn και Zn.

Μετά την αλλαγή στη μέθοδο παραγωγής της βιομηχανίας (παραγωγή χάλυβα με πρώτη ύλη τον παλαιοσίδηρο- scrap και με χρήση του ηλεκτρικού κλιβάνου), δηλ. την περίοδο 1982-2002, παρατηρείται μείωση του υπολειμματικού κλάσματος, αλλά και των ευκίνητων μορφών των μετάλλων. Η μείωση του υπολειμματικού κλάσματος είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα μέταλλα Fe και Zn, ενώ η μείωση των ευκίνητων μορφών είναι σημαντική, κυρίως, στην περίπτωση του Fe και σε μικρότερο βαθμό του Pb, του Zn και Mn.

Μετά την εφαρμογή των μέτρων αντιρρύπανσης (BATs), δηλ. μετά το 2003, δεν

παρατηρείται αλλαγή στις υπολειμματικές μορφές των μετάλλων. Όσον αφορά το σύνολο των ευκίνητων μορφών, παρατηρείται μικρή μείωση μόνο στην περίπτωση του Fe και Zn.

Ο Cu και το Ni δεν επηρεάζονται από τη λειτουργία της βιομηχανίας. Ο Cu παρουσιάζει σταδιακή αύξηση τόσο στις υπολειμματικές μορφές, όσο και στο σύνολο των ευκίνητων μορφών. Το Ni παρουσιάζει σταθερότητα τόσο στις περιεκτικότητες των ευκίνητων μορφών, όσο και των υπολειμματικών μορφών

Συμπερασματικά, ο εκσυγχρονισμός των μονάδων παραγωγής προϊόντων χάλυβα, η εφαρμογή της νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος και η υιοθέτηση των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών παραγωγής προϊόντων (BATs), είχε ως αποτέλεσμα τη μεγάλη μείωση του υπολειμματικού κλάσματος για τα περισσότερα μέταλλα (κυρίως του Fe και Zn) και τη μείωση του μη υπολειμματικού κλάσματος για ορισμένα μέταλλα (κυρίως του Fe, και σε μικρότερο βαθμό του Pb, του Zn και του Mn). Η μείωση που σημειώνεται στις περιεκτικότητες των μετάλλων σ'αυτά τα κλάσματα εμφανίζεται ιδιαίτερα σημαντική από την περίοδο 1963-1981 (παραγωγή χάλυβα από σιδηρομετάλλευμα) στην περίοδο 1982-2002 (χρήση ηλεκτρικού κλιβάνου με πρώτη ύλη τον παλαιοσίδηρο).

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του υδράργυρου (Hg), και ιδιαίτερα η διαχρονική αύξηση των συγκεντρώσεών του σε συνδυασμό με την τοξικότητα του στοιχείου, καθιστούν απαραίτητη την περαιτέρω αναζήτηση των πηγών του, καθώς επίσης και τη διερεύνηση των μορφών στις οποίες απαντά και κυρίως της πλέον τοξικής του μορφής, το μεθυλϋδράργυρο (HgCH_3).

Παρόλο που τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αργή αλλά σταθερή βελτίωση της περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου Ελευσίνας, η οποία οφείλεται κυρίως στη μείωση της βιομηχανικής δραστηριότητας, αλλά και στην εφαρμογή των μέτρων αντιρρύπανσης, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην περιοχή. Για το λόγο αυτό, η συστηματική παρακολούθηση της περιοχής κρίνεται αναγκαία, δεδομένου ότι ο κόλπος της Ελευσίνας περιβάλλεται από πληθώρα βιομηχανικών μονάδων κι επομένως, ήταν και εξακολουθεί να είναι αποδέκτης μεγάλων φορτίων ρύπων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Reference material	Υλικό αναφοράς
Modified BCR procedure	Τροποποιημένη μέθοδος BCR
Acid-soluble fraction	Διαλυτό σε οξύ κλάσμα
Exchangeable fraction	Ανταλλάξιμο κλάσμα
Carbonate minerals	Ανθρακικά ορυκτά
Reducible fraction	Αναγωγίμο κλάσμα
Oxidisable fraction	Οξειδώσιμο κλάσμα
(Non-) Residual fraction /phase	(Μη-)Υπολειμματική κλάσμα/φάση
Quantitative determination/extraction	Ποσοτικός προσδιορισμός/εκχύλιση
Centrifuge	Φυγοκέντριση
Degree of pyritization	Βαθμός σιδηροπυριτίωσης
Reactive fraction	Ενεργό κλάσμα
Silicate fraction	Πυριτικό κλάσμα
Pyrite fraction	Κλάσμα σιδηροπυρίτη

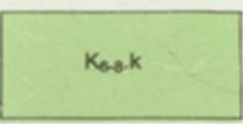
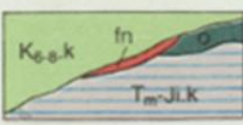
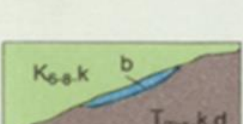
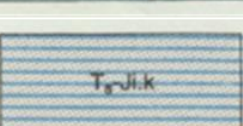
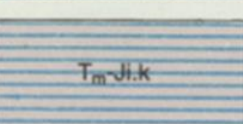
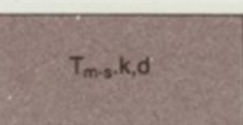
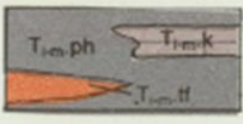
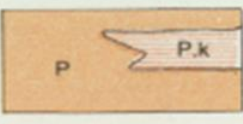
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

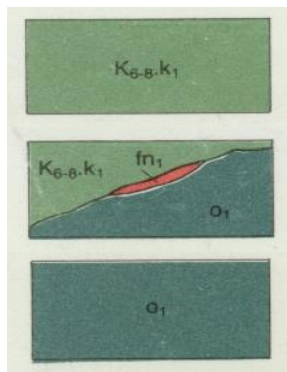
Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

BCR	Bureau of Reference
DOP	Degree of Pyritization
ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε	Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΥΠΟΜΝΗΜΑ

	Φλύσσης (ΠΑΛΑΙΟΚΑΙΝΟ)
	Σχιστόλιθοι Αθηνών (ΜΑΙΣΤΡΙΧΤΙΟ)
	Ασβεστόλιθοι επικλισιγενείς (ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ)
	Σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα (ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ)
	Βωξιτικά κοιτάσματα (ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ)
	Οφιολιθικά πετρώματα (ΑΝ.ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ-ΚΑΤ.ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ)
	Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (ΑΝ.ΤΡΙΑΔΙΚΟ-ΚΑΤ.ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ)
	Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ-ΚΑΤ.ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ)
	Ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (ΜΕΣΟ-ΑΝ.ΤΡΙΑΔΙΚΟ)
	Φυλλίτες και ψαμμίτες (ΚΑΤ.-ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ)
	Αρκόζες, γραουβάκες, αργ.σχιστόλιθοι με ασβεστόλιθους (ΝΕΟΠΑΛΑΙΟΖΩΙΚΟ-ΜΕΣΟ ΤΡΙΑΔΙΚΟ)
	Αργίλικοί σχιστόλιθοι και ψαμμίτες (ΑΝ.ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΟΦΟΡΟ-ΠΕΡΜΙΟ)



Ασβεστόλιθοι, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι
(ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ)

Σιδηρονικελιούχο μέταλλευμα
(ΚΕΝΟΜΑΝΙΟ-ΣΕΝΩΝΙΟ)

Οφιόλιτοι (ΑΝ.ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ-
ΚΑΤ.ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ)

Πίνακας 2: Γεωλογικοί αιώνες, περίοδοι κι εποχές (πηγή: International Commission on Stratigraphy: International Chronostratigraphic Chart, 2016).

Αιώνας	Περίοδος		Εποχή	Εκατομ. έτη πριν
Καινοζωικός	Τεταρτογενές		Ολόκαινο	0,01
			Πλειστόκαινο	2,6
	Τριτογενές	Νεογενές	Πλειόκαινο	5,3
		Παλαιογενές	Μειόκαινο	23
Μεσοζωικός			Ολιγόκαινο	34
			Ηώκαινο	56
			Παλαιόκαινο	66
			A Μαιστρίχτιο	72
			N Καμπάνιο	83,6
			Ω Σαντόνιο	86,3
			T Κονιάσιο	89,8
			E Τουρώνιο	93,9
			P Κενομάνιο	100,5
			O	
			K Άλβιο	113
			A Άππιο	125
Παλαιοζωικός			T Βαρρέμιο	129
			E Ωτερίβιο	133
			P Βαλανζίνιο	140
			O Βερριάσιο	145
Παλαιοζωικός	Ιουρασικό			201
	Τριαδικό			252
	Πέρμιο			299
	Λιθανθρακοφόρο			359
	Δεβόνιο			419
Παλαιοζωικός	Σιλούριο			444
	Ορδοβίσιο			485
	Κάμβριο			541

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. UNEP/MAP/WHO, *Identification of priority pollution hot spots and sensitive areas in the Mediterranean*, MAP Technical Report Series no. 124, 1999, p. 86.
2. M. Scoullou and A.Pavlidou, Speciation studies of trace metals in the Gulf of Elefsis, Greece, *Croatia Chemical Acta*, vol.70, no.1, 1997, pp.299-307.
3. M.J. Scoullou, G.H.Vonkeman, I.Thornton and Z.Makuch, Mercury-Cadmium-Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation (Environmental and Policy), *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 2001, p.544.
4. I.Panagiotoulas, F.Botsou, V.Paraskevopoulou, M.Scoullou, M. Dassenakis, H. Kaberi and A.Karageorgis, *Reduction of pollution in the coastal industrial area as a result of legislation and application of best available techniques, Proceedings of the Conference, The Environmental Perspectives of the Gulf of Elefsis*, 2015.
5. Directive 2010/75/EU: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production Industrial Emissions Directive (Integrated Pollution Prevention and Control) Draft version (24 June 2011) issued for the opinion of the IED Article 13 Forum.
6. U.Forstner and G.T.W. Wittmann, *Metal Pollution in the aquatic environment*, Springer – Verlag, 1983, p.486.
7. M.J. Scoullou, *Chemical studies of the gulf of Elefsis, Greece*. PhD thesis. Dept. of Oceanography, University of Liverpool., 1979.
8. Φ.Μπότσου, Ι.Παναγιωτούλιας, Β.Παρασκευοπούλου, Σ. Καραβόλτσος, Αικ.Σακελλάρη, Ν.Καπετανάκη, Γ.Κατσούρας, Ο. Χαλκιαδάκη, *Αριστεία ISMET COMAREN 640: Ολοκληρωμένη Έρευνα της Γεωχημικής Συμπεριφοράς των Βαρέω Μετάλλων στο Παράκτιο Θαλάσσιο Περιβάλλον: Έκθεση με τα δεδομένα παρακολούθησης του κόλπου της Ελευσίνας*, 2015.
9. J.R. Bacon and C.M.Davidson, Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, vol.133, 2008 pp.25-46.
10. C.Gleyzes, S.Tellier and M.Astruc, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedure. *Trends in analytical chemistry*, vol.21, 2002, pp.451-467.

11. Γ.Φερεντίνος, Α. Θεοδώρου και Γ.Παπαθεοδώρου, *Πλανήτη Γη – Τόμος Β: Υδρόσφαιρα*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003, pp.141-289.
12. Ε. Δασενάκης, *Σημειώσεις μαθήματος "Χημική Θαλάσσια Ρύπανση", Π.Μ.Σ. Ωκεανογραφίας και Διαχείρισης Θαλάσσιου Περιβάλλοντος*, ΕΚΠΑ, 2010.
13. S. Libes, *Introduction to marine biogeochemistry*, 2nd edition, Academic Press, Elsevier, 2009, pp. 207-219, 299-421, 441-447, 609-659.
14. R. Chester, *Marine Geochemistry*, Unwin Hyman, London, Boston, Sydney, Wellington, 1990.
15. W. Salomons and U.Forstner, *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, Germany, 1984.
16. Μ.Τσιπούρα-Βλάχου, *Σημειώσεις Πετρολογίας Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας*, ΕΚΠΑ, 2005.
17. Ε.Παχίτη, *Κινητικότητα και γεωχημική κατανομή επιλεγμένων βαρέων μετάλλων και οργανικού άνθρακα σε ιζήματα θαλάσσιας περιοχής επηρεαζόμενης από επεξεργασμένα αστικά λύματα (Ψυττάλεια, Σαρωνικός κόλπος)*, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Π.Μ.Σ Ωκεανογραφίας και Διαχείρισης Θαλάσσιου Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, 2012.
18. U. Forstner and G.T.W. Wittmann, *Metal Pollution in the aquatic environment*, 2nd edition, Springer – Verlag, 1979,pp. 7-12, 197-269.
19. Α.Ε. Κελεπερτζής, *Εφαρμοσμένη γεωχημεία*, Μακεδονικές εκδόσεις, 2000, p.301.
20. E.D. Goldberg, *Marine geochemistry. Chemical scavengers of the sea. J. Geol.*, vol.62, 1954, pp.249-255.
21. Β. Παρασκευοπούλου, *Διακίνηση και χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια περιοχή επηρεαζόμενη από βιομηχανική ρύπανση (ΒΔ Σαρωνικός)*, Διδακτορική Διατριβή, Π.Μ.Σ. Ωκεανογραφίας, ΕΚΠΑ, 2009.
22. M. Scoullou and V.Constantianos, *Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds*, MAP Technical Reports Series no. 105, MED POL, UNEP, 1996, pp. 20-22, 45-52.

23. T.F. Pedersen, J.S.Vogel and J.R. Southon, Copper and Manganese in hemipelagic sediments at 21°N, East Pacific Rise: Diagenetic contrasts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.50, 1986, pp. 2019-2031.
24. B.P.Finney, M.W. Lyle and G.R.Heath, Sedimentation at MANOP site H (Eastern Equatorial Pacific) over the past 400,000 years: Climatically induced redox effects on transition metal cycling. *Paleoceanogr.*, vol.3, 1988, pp.169-189.
25. J.M. Martin, P. Nirel and A.J.Thomas, Sequential extraction techniques: Promises and Problems. *Marine Chemistry*, vol.22, 1987, pp.313-341.
26. P. Monterroso, P.Pato, M.E. Pereira, G.E. Millward, C.Vale and A.Duarte, Metal-contaminated sediments in a semi-closed basin: implications for recovery. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.71, 2007, pp.148-158.
27. S.A. Skrabal, J.R.Donat and D.J.Burdige, Fluxes of copper-complexing ligands from estuarine sediments. *Limnology and Oceanography*, vol. 42, 1997, pp.992-996.
28. A. Widerlund, Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model. *Marine Chemistry*, vol. 54, 1996, pp.41-53.
29. M.A. Huerta-Diaz and J.W. Morse, Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.56, 1992, pp. 2681-2702.
30. B.J. Alloway and D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2nd edition, Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, 1997, pp. 17-64, 190-220.
31. Μ. Σκούλλος, Σημειώσεις μαθήματος Χημικής Ωκεανογραφίας (τέταρτη έκδοση): Μια εισαγωγή στη χημεία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2008, pp. 113-114, 170-171, 209.
32. Δ.Ι. Παπανικολάου, Χ.Ι. Σίδερης, *Γεωλογία, Η επιστήμη της Γης*, 3η έκδοση, Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα, 2009, pp.50-54, 157-158.
33. Μ. Σκούλλος, 1992, *Σημειώσεις Χημείας Περιβάλλοντος Ι*. Στο: Σίσκος, Π.Α., Σκούλλος, Μ.Ι., *Περιβαλλοντική Χημεία Ι*, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 70-71, 79-90.
34. H. Craig, Scavenging model for trace - elements in deep-sea. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 23, 1974, pp.149-159.

35. L.S.Balistrieri and J.W. Murray, The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, 1986, pp.235-243.
36. G. Sposito, *Distinguishing adsorption from surface precipitation*. In: Davis, J.A., Hayes, K.F. (eds.), *Geochemical Processes of Mineral Surfaces*, ACS Symposium Series 323, 1986, pp.17-228.
37. J.A.Davis, C.C. Fuller and A.D.Cook, A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, 1987, pp. 1477-1490.
38. J.M. Zachara, J.A.Kittrick and J.B.Harsh, The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, 1988, pp. 2281-2291.
39. T.A. Jackson, *The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace metals*, in *Environmental interactions of clays* (Parker, A., and Rae, J.E. ed.). Springer, 1998.
40. Κ.Παρινός, *Μελέτη της χημικής συμπεριφοράς και της διακίνησης βαρέων μετάλλων και θρεπτικών συστατικών σε εκβολικά συστήματα επηρεαζόμενα από ανθρώπινες ρυπογόνες δραστηριότητες*. Διδακτορική Διατριβή στη Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, 2010.
41. J.W. Morse and F.T. Mackenzie, *Geochemistry of sedimentary carbonates. Developments in Sedimentology* vol. 48, Elsevier Science, 1990.
42. Μ.Ο. Αγγελίδης και Μ. Αλούπη, *Θαλάσσια Παράκτια Γεωχημεία*, Σημειώσεις του μαθήματος στα πλαίσια του ΠΜΣ Ωκεανογραφίας, 1998.
43. A.J. Horowitz, *A primer on sediment- trace element chemistry*, Lewis Publishers, INC., Michigan, USA, 1991.
44. L.A. Warren and E.A. Haack, Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, vol. 54, 2001, pp. 261-320.
45. Μ. Σκούλλος, *Παρασκευή και μελέτη δράσεως συμπλόκων τεχνητών χουμικών οξέων. Δυνατότης χρησιμοποίησής αυτών προς δέσμευση και αναγωγή του αζώτου*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1976.

46. M. Scoullou and D. Katakis, Studies on the chemistry of humic acids I: complexes of Fe(II), Fe (III) and Cu (II) with toluoquinone and oligomeric derivatives. *Chimica Chronica*, vol. 7, 1978, pp.65-74.
47. M.J. Scoullou and D. Katakis, Studies on the chemistry of humic acids II: Interaction of Fe (III) and Cu (II) with oxygen containing polymeric ligands. *Chimica Chronica*, vol.8, 1979, pp.169-180.
48. Φ. Μπότσου, *Μελέτη της επίδρασης των χειμαρρικών συστημάτων στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον: Η περίπτωση του Βοιωτικού Ασωπού*, Διδακτορική Διατριβή, Π.Μ.Σ. Ωκεανογραφίας, ΕΚΠΑ, 2007.
49. R.A. Berner, *Early diagenesis: a theoretical approach*, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1980.
50. Α.Ε. Κελεπερτζής. *Γεωχημεία*, Εκδόσεις Συμμετρία, 2007, p.295.
51. E. Callender, Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and preservation of historical metal signatures, *Journal of Paleolimnology*, vol.23, 2000, pp.243- 260.
52. S.M. Henrichs, Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity, *Marine Chemistry*, vol. 39, 1992, pp. 119-149.
53. D. Hammond, 2001. *Pore water chemistry*. In: J.H Steele, S.A. Thorpe, K.K. Turekian, (eds.), *Marine chemistry and geochemistry. A derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences*, 2nd edition, Academic Press, Elsevier, 381-389.
54. G.E. Claypool and I.R. Kaplan, *The origin and distribution of methane in marine sediments*. In: Kaplan, I.R. (ed.), *Natural Gases in Marine Sediments*, Plenum Press, 1974, pp.99-139.
55. P.N. Froelich, G.P. Klinkhammer, M.L.Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard, Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 43, 1979, pp.1075-1090.
56. M.L. Bender and D.T. Heggie, Fate of organic carbon reaching the deep-sea flow: a status report. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.48, 1984, pp. 977-986.

57. S.M. Henrichs and W.S. Reeburgh, Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy, *Geomicrobiol. J.*, vol. 5, 1987, pp.191-237.
58. D.E. Canfield, Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments, *Deep-Sea Res.*, vol. 36, 1989, pp. 121-138.
59. S.Emerson and J.I.Hedges, Sediment Diagenesis and Benthic Flux, In: Turekian, K.K., Holland, H.D. (eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol.6, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 293-320.
60. E.D. Brown, A. Colling, R. James, D.Park, J.Phillips, D. Rothery, J., Wright and G.Bearman, *Marine biochemical cycles*. 2nd edition, Open University Oceanography Series, S330(5), Elsevier Butterworth-Heinemann/Open University, Oxford, 2005.
61. E. Callender and C.J.Bowser, Manganese and copper geochemistry of interstitial fluids from manganese nodule-rich pelagic sediments of the northeastern equatorial Pacific Ocean. *Am. J. Sci.*, vol. 280, 1980, pp. 1063-1096.
62. J.J. Sawlan and J.W. Murray, Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 64, 1983, pp. 213-230.
63. G.P. Klinkhammer, D.T. Heggie and D.W. Graham, Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 61, 1982, pp. 211-219.
64. L.J.A. Gerringa, Aerobic degradation of organic matter and mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediments slurries. *Mar. Chem.*, vol. 29, 1990, pp. 355-374.
65. C. Gobeil, N. Silverberg, B. Sundby and D. Cossa, Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, 1987, pp. 589-596.
66. T.J.Shaw, J.M. Gieskes and R.A. Jahnke, Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 54, 1990, pp. 1233-1246.

67. H. Elderfield, R.J. McMaffrey, N. Luedtke, M. Bender and V.W. Truesdale, Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. *Am. J. Sci.*, vol. 281, 1981, pp. 1021-1055.
68. S. Emerson, R. Jahnke and D. Heggie, Sediments – water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.*, vol. 42, 1984, pp. 709-730.
69. D.J. Burdige, The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews*, vol. 35, 1993, pp. 249-284.
70. W. Stumm and J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd edition, Wiley, New York, 1996.
71. G.P. Klinkhammer, Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal results, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 49, 1980, pp.81-101.
72. J. Sorensen, Nitrate reduction in marine sediment: pathways and interactions with iron and sulfur cycling, *Geomicrobiol. J.*, vol. 5, 1987, pp. 401-421.
73. C.P. Slomp, J.F.P. Malschaert, L. Lohse and W. Van Raaphorst, Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin. *Continental Shelf Research*, vol. 17, 1997, pp. 1083-1117.
74. M. Scoullou, C. Zeri, M.Dassenakis and E. Tsamaki, Experiments on the reversibility of transfer - deposition processes of metals under intermittently anoxic conditions. *Rapp. Comm. Int. Medit.*, vol. 30, 1986, p.122.
75. Μ. Σκούλλος, Χ. Ζέρη, Μ. Δασενάκης και Ε.Καμπέρη, *Μελέτη της συμπεριφοράς των θρεπτικών αλάτων κάτω από ακραίες οξειδωτικές καταστάσεις*, Πρακτικά 2^{ου} Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Αθήνα, 1987, pp.78-84.
76. M.J. Dekkers, Environmental magnetism: an introduction, *Geologie en Mijnbouw*, vol. 76, 1997, pp.163-182.
77. M.E. Evans and F. Heller, *Environmental magnetism - Principles and applications of enviromagnetics*, Academic Press, San Diego, 2003, p.311.

78. V. Hoffmann, M. Knab and E. Appel, Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, vol.66, 1999, pp. 313-326.
79. M. Scoullou, F. Oldfield and R. Thompson, Magnetic monitoring of marine particulate pollution in the Elefsis Gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 10, 1979, pp. 287-291.
80. S.J. Watkins and B.A. Maher, Magnetic characterization of present- day deep- sea sediments and sources in the North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 214, 2003, pp. 379- 394.
81. B.A. Maher, Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 137, 1998, pp. 25-54.
82. C. Kissel, Laj, A. Mazaud and T. Dokken, Magnetic anisotropy and environmental changes in two sedimentary cores from the Norwegian Sea and the North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 164. 1998, pp. 617-626.
83. B.A. Maher and D.F. Hallam, Magnetic carriers and remanence mechanisms in magnetite- poor sediments of Pleistocene age, southern North Sea margin. *Journal of Quaternary Science*, vol. 20, 2005, pp. 79-94.
84. F. Demory, H. Oberhänsli, N.R. Nowaczyk, M. Gottschalk, R. Wirth and R. Naumann, Detrital input and early diagenesis in sediments from Lake Baikal revealed by rock magnetism. *Global and Planetary Change*, vol. 46, 2005, pp. 145 – 166.
85. L. Yu and F. Oldfield, A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements, *Quaternary Research* vol. 32, 1998, pp. 168–81.
86. M. Scoullou and C. Zeri, The use of mineral magnetic measurements to study the transport and sedimentation of particles in the Gulf of Lions (NW Mediterranean), *Oceanologica Acta*, vol. 16, 1993, pp. 53-61.
87. J. Walden, M.C. Slattery and T.P. Burt, Use of mineral magnetic measurements to fingerprint suspended sediment sources: approaches and techniques for data analysis. *Journal of Hydrology*, vol. 202, 1997, pp. 353-372.

88. M.J. Scoullou and F. Oldfield, Trace metal and magnetic studies of sediments in Greek estuaries and enclosed gulfs, *Mar.Chem.*, vol. 18, 1986, pp. 249-268.
89. R. Scholger, Heavy metal pollution monitoring by magnetic susceptibility measurements applied to sediments of the River Mur (Styria, Austria). *Eur. J. of Environ.and Engin.Geoph.*, vol. 3, 1998, pp. 25-37.
90. A. Schmidt, R. Yarnold, M. Hill and M. Ashmore, Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution: a site study. *J. of Geochem. Explor.*, vol. 85, 2005, pp. 109 - 117.
91. R. Thompson and F. Oldfield, *Environmetal Magnetism*, Allen & Unwin Ltd, London, 1986.
92. S.D. Mooney, C. Geiss and M.A. Smith, The use of mineral magnetic parameters to characterize archaeological ochres. *J. of Archaeol.Sci.*, vol. 30, 2003, pp. 511- 523.
93. C. Zeri and M. Scoullou, An integrated magnetic-chemical approach to the study of iron in Rhône estuary sediments. *Oceanologica Acta* vol. 21, no. 1, 1996, pp. 81-86.
94. J.A. Dearing, *Environmental Magnetic Susceptibility*, British Library Cataloguing in Publication Data, 1999, p.54.
95. Τ. Παπαδόπουλος, *Εισαγωγή στη Γεωφυσική (Σημειώσεις)*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2008, pp. 97-98.
96. V. Paraskevopoulou, C. Zeri, H. Kaberi, O. Chalkiadaki, E. Krasakopoulou, M. Dassenakis and M. Scoullou, Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the water framework and Marine Strategy Framework EU Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf. *Mar.Pol. Bul.*, vol. 87, 2014, pp.323-337.
97. Μ. Σκούλλος, Μ. Δασενάκης και Κ. Ράπτη, *Πρόγραμμα ελέγχου ρύπανσης του Σαρωνικού Κόλπου από μέταλλα - 1999*, Έκθεση προς ΥΠΕΧΩΔΕ, 2000.
98. M. Dassenakis, M. Scoullou, K. Rapti, A. Pavlidou, D. Tsorova, V. Paraskevopoulou, E.Rozi, A. Stamateli and M. Siganos, The distribution of copper in Saronicos gulf after the operation of the wastewater treatment plant of Psitalia, *Global Nest: the Int. J.*, vol. 5, 2003, pp.135-145.

99. H. Kontoyiannis, Observations on the circulation of the Saronikos Gulf: A Mediterranean embayment sea border of Athens, Greece. *J. Geophys. Res.*, vol. 115, C06029, 2010, p. 23.
100. M. Scoullou and J.P. Riley, Water circulation in the Gulf of Elefsis Greece. *Thalassia Jugoslavica*, vol. 14, 1978, pp. 357-370.
101. M. Scoullou, Lead in coastal sediments: The case of the Elefsis Gulf, Greece *The Science of the Total Environment*, vol. 49, 1986, pp. 199-219.
102. M.J. Scoullou, A. Sakellari, K. Giannopoulou, V. Paraskevopoulou and M. Dassenakis, Dissolved and particulate trace metal levels in the Saronikos Gulf, Greece, in 2004. The impact of the primary Wastewater Treatment Plant of Psittalia, *Desalination*, vol. 210, 2007, pp. 98-109.
103. A. Pavlidou, H. Kontoyiannis, C. Zeri and E. Krasakopoulou, The Impact of Climate Variations on the Chemical Characteristics of a Coastal Marine Ecosystem in Aegean Sea, *Geoph.Res.Abst.*, vol. 15, EGU General Assembly, 2013.
104. H. Kontoyiannis, I. Krestenitis, G. Petihakis and G. Tsirtsis, *Coastal areas: Circulation and hydrographic features*, 2005, pp. 95-103. In: Papathanassiou, E., Zenetos, A. (eds.), *State of the Hellenic Marine Environment*, HCMR Publ., Athens.
105. Χ. Κοντογιάννης και Γ.Α. Παπαδόπουλος, *Υδρογραφία και Κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο κατά την περίοδο Μάιος 98/Οκτώβριος 98*. Στο: Παρακολούθηση του οικοσυστήματος του Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση της επεξεργασμένης εκροής λυμάτων Ψυττάλειας, Πρώτη Τεχνική Έκθεση προς ΥΠΕΧΩΔΕ, ΕΛΚΘΕ, Φεβρουάριος 1999, pp. 18-61.
106. E. Papathanasiou and A. Zenetos, "*State of the Hellenic marine environment*", H.C.M.R, Athens, 2005. (a) Kontoyiannis, H., Krestenitis, I., Petihakis, G., Tsirtsis, G., 2005. Coastal areas: Circulation and hydrographic features", 95-103.
107. Α. Λασκαράτος και Ν.Καλτσουνίδης, *Μελέτη της υδροδυναμικής διαίτας του εσωτερικού Σαρωνικού κόλπου και της ρύπανσής του από τη διάθεση λυμάτων της Αθήνας*, Τελική Έκθεση Α', Τομέας Φυσικών Εφαρμογών, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 1989.
108. C.P.C Sheppard, Effects of Athens pollution outfalls on marine fauna of the Saronikos gulf. *Intern. J. Environ. Stud.*, vol. 11, 1977, pp. 39-43.

109. Χ. Κοντογιάννης, *Φυσικά χαρακτηριστικά – Υδρογραφία*. Στο: Κρασακοπούλου, Ε. και συν., Παρακολούθηση οικοσυστήματος εσωτερικού Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ) - Δ' Περίοδος, Τελική Έκθεση, ΕΛΚΕΘΕ, Μάιος 2011, pp. 5-19.
110. S. Galanopoulou, A. Vgenopoulos and N. Conispoliatis, Anthropogenic Heavy Metal Pollution in the Surficial Sediments of the Keratsini Harbor, Saronikos Gulf, Greece. *Water Air Soil Pollut.*, vol. 202, 2009, pp. 121-130.
111. A. Pavlidou, H. Kontoyiannis, Ch. Anagnostou, I. Siokou-Frangou, K. Pagou, E. Krasakopoulou, G. Assimakopoulou, S. Zervoudaki, Ch. Zeri, J. Hatzianestis and R. Psyllidou-Giouranovits, *Biogeochemical Characteristics in the Elefsis Bay (Aegean Sea, Eastern Mediterranean) in relation to anoxia and climate changes*. In: E. Yakushev (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, vol. 12, 2010.
112. G.D. Bathrellos, H.D., Skilodimou, A. Kelepertsis, D. Alexakis, I. Chrisanthaki and D. Archonti, Environmental research of groundwater in the urban and suburban areas of Attica region, Greece. *Environ. Geol.* vol. 56, 2008, pp.11–18.
113. E. Dimitriou, I. Karaouzas, K. Sarantakos, I. Zacharias, K. Bogdanos and A. Diapoulis, Groundwater risk assessment at a heavily industrialised catchment and the associated impacts on a peri-urban wetland. *J. Environ. Manage*, vol. 88, 2008, 526–538.
114. M. Dassenakis, D. Tsorova and E. Stathopoulou, The pollution control in the aquatic environment of Greece. *Chemica Chronica*, vol. 63, 2001, pp. 9-12.
115. V. Kapsimalis, I.P. Panagiotopoulos, P. Talagani, I. Hatzianestis, H. Kaberi, G. Rousakis, T.D. Kanellopoulos and G.A. Hatiris, Organic contamination of surface sediments in the metropolitan coastal zone of Athens, Greece: Sources, degree, and ecological risk. *Mar.Pol.Bul.* vol. 80, 2014, pp. 312-324.
116. IPPC, 2001: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry.
117. Αν. Χρηστίδης: *Μετρήσεις Ρύπανσης στο Θριάσιο Πεδίο*, Δήμος Ελευσίνας, 2012.

118. M.J. Scoullou, Zinc in seawater and sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, vol.16, 1981, pp. 187-207.
119. Μ. Δασενάκης, *Χημική μελέτη της διακίνησης των Al – Fe- Mn- Cu- Pb- Zn στις εκβολές του Αχελώου*. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1989.
120. D.H. Loring and R.T.T. Rantala, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth- Science Reviews*, vol. 32, 1992, pp. 235- 283.
121. UNEP/MED, 2005, *Report of the expert meeting to revise the strategy for trend monitoring of pollutants in coastal water sediments Anavissos, Greece*.
122. M.O. Angelidis and M. Aloupi, Assessment of metal contamination in shallow coastal sediments around Mytilene, Greece. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol.68, 1997, pp. 281-293.
123. A.P. Karageorgis, C.L. Anagnostou, H. Kaberi, Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact. *Applied Geochemistry*, vol. 20, 2005, pp. 69- 88.
124. Ε. Δασενάκης, Μ. Λαδάκης, Ζ. Αντωνίου, Μ. Κλάδη, Φ. Μπότσου, Κ. Σακελλάρη, Σ.Τριανταφυλλάκη, *Εργαστηριακές σημειώσεις μαθήματος "Χημική Ωκεανογραφία"*, ΕΚΠΑ, 2006, pp. 183, 187-188.
125. R. Chester and F.G. Voutsinou, The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Mar. Pol. Bul.*, vol. 12, 1981, pp.84- 91.
126. K. Zabetoglou, D. Voutsas and C.Samara, Toxicity and heavy metal contamination of surficial sediments from the bay of Thessaloniki (northwestern Aegean sea) Greece. *Chemosphere*, vol. 49, 2002, pp. 17- 26.
127. M. Horvath, V. Bokova, G. Heltai, K. Florian and I. Fekete, Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments, and gravitation dusts, *Toxicol. and Environ. Chem.*, vol. 92, 2010, pp. 429-441.
128. U. Forstner, Metal Speciation -General Concepts and Applications. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 51, 1993, pp.5-23.

129. G. Rauret, Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*, vol.46, 1998, pp.449-455.
130. R. Morabito, Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 351, 1995, pp. 378-385.
131. A.M. Ure, C.M. Davidson, *Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction*. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (eds.), *Chemical speciation in the environment*, 2nd edition, Blackwell Science, 2002, pp. 276-279.
132. G. Rauret, J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure and Ph. Quevauviller, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials . *J. Environ. Monit.*, vol.1, 1999, pp.57-61.
133. L. L'Her Roux, S. Le Roux and P. Appriou, Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing, *Mar. Pol. Bul.*, vol.36, 1998, pp.56-64.
134. G. Rauret, J.F. Lopez -Sanchez, A.Sahuquillo, H.Muntau and Ph. Quevauviller, *BCR Information – Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified BCR -sequential extraction (three-step) procedure*. Addendum to EUR-report 17554 EN), European Commission, Community Research, 2000.
135. A.V. Filgueiras, I.Lavilla and C.Bendicho, Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. Environ. Monit.*, vol. 4, 2002, pp. 823-857.
136. J. Morillo, J. Usero and I.Gracial, Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain, *Chemosphere*, vol. 55, 2004, pp.431- 442.
137. W.F. Pickering, Metal ion speciation - soils and sediments (a review), *Ore Geol. Rev.*, vol.1, 1986, pp. 83-146.
138. M.A. Huerta-Diaz and J.W. Morse, A Quantitative Method for Determination of Trace Metal Concentrations in Sedimentary Pyrite, *Mar.Chem.* vol.29, 1990, pp.119-144.

139. J.M. Morse and G.W. Luther III, Chemical influences on trace metal–sulfide Interactions in anoxic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* vol. 63, 1999, pp. 3373–3378.
140. J. Leventhal and C. Taylor, Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, 1990, pp. 2621 - 2625.
141. G.W. Luther III, Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, 1991, pp. 2839-2849.
142. B. Rubio, P. Álvarez-Iglesias, A.M. Bernabeu, I. León, K.J. Mohamed, D. Rey and F. Vilas, *Factors Controlling the Incorporation of Trace Metals to Coastal Marine Sediments: Cases of Study in the Galician Rías Baixas (NW Spain)*, Relevant Perspectives in Global Environmental Change, Dr. Julius Agboola (Ed.), InTech, 2011
143. J.W. Morse, Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: Implications for their bioavailability, *Mar. Chem.* vol. 46, 1994, pp. 1–6.
144. R.A. Berner, Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 48, no. 4, 1984, pp. 605-615.
145. J.W. Morse and T. Arakaki, Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS), *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, 1993, pp. 3635–3640.
146. A.N. Roychoudhury, J.E. Kostka and P. Van Cappellen, Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 57, 2003, pp. 1183–1193.
147. J.W. Morse, Sedimentary pyrite oxidation kinetics in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, 1991, pp. 3665-3668.
148. S.M. Oakley, C.E. Delpey, K.J. Williamson and P.O. Nelson, Kinetics of trace metal partitioning in model anoxic marine sediments, *Water Res.*, vol. 14, 1980, pp. 1067–1072.
149. C.J. Lord III, A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials, *J. Sediment. Petrol.*, vol. 52, 1982, pp. 664—666.
150. S. Xie, J.A. Dearing and J. Bloemendal, The organic matter content of street dust in Liverpool, UK, and its association with dust magnetic properties, *Atm. Env.* vol. 34, 2000, pp. 269-275.

151. P. Yang, J.M. Byrne and M. Yang, Spatial variability of soil magnetic susceptibility, organic carbon and total nitrogen from farmland in northern China, *Catena* vol. 145, 2016, pp.92-98.
152. F. Oldfield and M. Scoullou, Particulate Pollution Monitoring in the Elefsis Gulf: The Role of Mineral Magnetic Studies, *Mar.Pol.Bul.*, vol. 15, no. 6, 1984, pp. 229-231.
153. M. Scoullou, F. Botsou and C. Zeri, Linking environmental magnetism to geochemical studies and management of trace metals. Examples from fluvial, estuarine and marine systems, *Minerals*, vol. 4, 2014, pp. 716–745.
154. A.P.Karageorgis, *Mineralogical - geochemical & stratigraphic study of the Holocene cover in the marine area between Attica-Euboea- N.Cyclades (in Greek)*, PhD Thesis, University of Thessaloniki, Greece, 1992.
155. Γ. Κανελλοπούλου, Β. Περδικάτης και Α. Φώσκολος, *Γεωχημική και ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας-Μελέτη ανθρωπογενούς επίδρασης*, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τομ.ΧΧΧVI, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, 2004.
156. S. Audry, J. Schafer, G. Blanc and J-M Jouanneau, Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot river reservoirs (France), *Environ. Pol.*, vol. 132, 2004, pp. 413- 426.
157. E.R. Long and C.J. Wilson, “On the Identification of Toxic Hot Spots using Measures of the Sediment Quality Triad”, *Mar.Pol.Bul.*, vol. 34, no. 6, 1997, pp.373-374.
158. ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, ΦΥΛΛΟ ΑΘΗΝΑΙ-ΕΛΕΥΣΙΣ, 1986.
159. Ε. Πρίφτη, Ε. Καμπέρη, Χ. Ζέρη, Π. Μιχαλόπουλος, Σ. Ηλιάκης, Μ. Δασενάκης και Μ. Σκούλλος, *Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε ιζήματα και νερά των πόρων από τον κόλπο της Ελευσίνας*, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, ΕΛΚΕΘΕ, 2012.
160. M.O. Angelidis and M. Aloupi, Metals in sediments of Rhodes harbour, Greece, *Mar.Pol. Bul.*, vol.31, no 4-12, 1995, pp. 273-276.
161. A.P. Karageorgis, S. Katsanevakis and H. Kaberi, Use of Enrichment factors for the Assessment of Heavy metal Contamination in the Sediments of Koumoundourou Lake, Greece, *Water Air Soil Pollut.*, vol. 204, 2009, pp. 243-258.

162. European Commission, 2006, "*Directive 2006/44/EC on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life*", L264/20, 25-9-2006.
163. M. Kersten and F. Smedes, Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring, *J. Environ. Monit.*, vol. 4, 2002, pp. 109-115.
164. K.L.E. Kaiser, "Correlation and prediction of metal toxicity to aquatic biota", *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 37, no. 2, 1980, pp.211-218.
165. V. Roussiez, L. Wolfgang, A. Monaco, J. Probst, I. Bouloubassi, R. Buscail and G. Saragoni, Sources and Sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach, *Continental Shelf Research*, vol. 26, 2006, pp. 1843-1857.
166. B. Herut and A. Sandler, *Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean*, IORL Report, 2006.
167. K. Loska, D. Wiechyla and I. Korus, Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Intern.* vol. 30, 2004, pp. 159- 165.
168. J. Zhang and C.L. Liu, Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes, *Est. Coast. And Shelf Sci.*, vol. 54, 2002, pp. 1051-1070.
169. E.R. Long, D.D MacDonald, S.L. Smith and F.D. Calder, Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments, *Environ. Manag.* vol. 19, no. 1, 1995, pp. 81-97.
170. D.D. MacDonald, R.S. Carr, F.D. Calder, E.R. Long and C.G. Ingersoll, Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotox.*, vol.5, 1996, pp.253-278.
171. E.R. Long, L.J. Field and D.D. MacDonald, Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ.Tox.and Chem.*, vol. 17, 1998, pp 714-727.

172. USEPA. 2005, *Predicting toxicity to amphipods from sediment chemistry*, EPA/600/R-04/030. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Washington, DC.
173. National Coastal Condition Assessment 2010, Technical Report, USEPA, 2016.
174. E.R. Long and D.D. MacDonald, Recommended uses of empirically derived, sediment quality criteria for marine and estuarine ecosystems. *Human Ecol. Risk Assess*, vol.4, no.5, 1998, pp.1019-1039.
175. E.R. Long, L.J. Field, D.D. MacDonald, C.G. Severn and C.B. Hong, Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines, *Environ.Tox. and Chem.*, vol.19, no. 10, 2000, pp. 2598–2601.
176. S.J. Nichols, B.A. Manny, D.W. Schloesser and T.A. Edsall, “Heavy metal contamination of sediments in the Upper Connecting Channels of the Great Lakes”, *Hydrobiologia*, vol.219, 1991, pp.307-315.
177. H. Agemian, A.S.Y. Chau, Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments, *The Analyst*, vol. 101, 1976, pp. 761-767.
178. H. Agemian, A.S.Y. Chau, A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* vol. 6, 1977, pp. 69-82.
179. F. Botsou, A.P. Karageorgis, E. Dassenakis and M. Scoullou, Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece), *Mar.Pol.Bul.*, vol.62, 2011, pp. 547 - 563.
180. R. Chester and F.G. Voutsinou, The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments, *Mar.Pol. Bul.*, vol. 12, 1981, pp. 84- 91.
181. R.A. Sutherland, F.M.G. Tack, A.D. Ziegler and J.O. Bussen, Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochem.*, vol. 19, 2004, pp.947- 955.
182. D.C. Cooper and J.W. Morse, Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, 1998, pp. 327-330.

183. R.A. Berner, Sedimentary pyrite formation, *Amer.J.Sci.*, vol. 268, 1970, pp. 1-23.
184. M.J. Scoullou, *Trace metals in a landlocked intermittently anoxic basin*, 1983. In: C.S. Wong, E.Boyle,K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg (Eds.), *Trace Metal in Sea Water*. Plenum Press, pp. 351–366.
185. D.C. Cooper and J.W. Morse, Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination, *Environ. Sci. Technol.*, vol 32, 1998, pp. 1076 –1078.
186. L. Zanella, *The Role of Sulfides in the Speciation of Nickel in Anoxic Sediments*, Ph.D. Northwestern University, 2011 p. 208.
187. M. Dassenakis, H. Andrianos, G. Depiazi, A., Konstantas, M. Karabela, A. Sakellari and M. Scoullou, The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece, *Applied Geochemistry*, vol. 18, 2003, pp. 781-794.
188. Η. Μαριολάκος, Ι. Φουντούλης, Δ. Θεοχάρης, *Νεοτεκτονική δομή και εξέλιξη της νήσου Σαλαμίνας*, Πρακτικά 9^{ου} Συνέδριου Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Δελτίο Ελλην.Γεωλ.Ετ.τ.XXXIV/1, 2001, σελ. 165-173.
189. F. Botsou, A. Godelitsas, H. Kaberi, T.J. Mertzimekis, J. Goettlicher, R. Steininger and M.Scoullou, Distribution and partitioning of major and trace elements in pyrite-bearing sediments of a Mediterranean coastal lagoon, *Chemie der Erde*, vol. 75, 2015, pp. 219-316.