



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της
περιοχής του δυτικού Σαρωνικού κόλπου**

**ΓΕΩΡΓΙΑ ΦΙΛΙΠΠΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2025

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της περιοχής του δυτικού Σαρωνικού κόλπου

ΓΕΩΡΓΙΑ ΦΙΛΙΠΠΗ

A.M. 001705

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ομότιμος Καθηγητής Εμμανουήλ Δασενάκης, τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Ομότιμος Καθηγητής Εμμανουήλ Δασενάκης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Επίκουρος καθηγητής Σωτήριος Καραβόλτσος, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Καθηγητής Σεραφείμ Πούλος, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ομότιμος Καθηγητής Εμμανουήλ Δασενάκης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Καθηγητής Σεραφείμ Πούλος, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Καθηγητής Ευάγγελος Μπακέας, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Επίκουρος καθηγητής Σωτήριος Καραβόλτσος, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Επικουρη καθηγήτρια Αικατερίνη Καρδισιά, Τμήμα Διαχείρισης
Λιμένων & Ναυτιλίας, ΕΚΠΑ

Ερευνήτρια Α, Δρ Χριστίνα Ζέρη, Ινστιτ. Ωκεανογραφίας, ΕΛΚΕΘΕ

Ερευνήτρια Α, Δρ Ελένη Καμπέρη, Ινστιτ. Ωκεανογραφίας, ΕΛΚΕΘΕ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 19/12/2024

Χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της περιοχής του δυτικού Σαρωνικού κόλπου

ΓΕΩΡΓΙΑ ΦΙΛΙΠΠΗ

A.M. 001705

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ομότιμος Καθηγητής Εμμανουήλ Δασενάκης, τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Ομότιμος Καθηγητής Εμμανουήλ Δασενάκης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Επίκουρος καθηγητής Σωτήριος Καραβόλτσος, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Καθηγητής Σεραφείμ Πούλος, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ	ΒΑΘΜΙΔΑ
Μ. Δασενάκης	Ομοτ. Καθηγητής ΕΚΠΑ
Σ. Πούλος	Καθηγητής ΕΚΠΑ
Ε. Μπακέας	Καθηγητής ΕΚΠΑ
Σ. Καραβόλτσος	Επικ. Καθηγητής ΕΚΠΑ
Α. Καρδισά	Επικ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ
Χ. Ζέρη	Ερευνήτρια Α ΕΛΚΕΘΕ
Ε. Καμπέρη	Ερευνήτρια Α ΕΛΚΕΘΕ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 19/12/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της επιβάρυνσης του δυτικού Σαρωνικού κόλπου από μέταλλα, μέσω της επεξεργασίας και ανάλυσης πυρήνων ιζημάτων. Συμπληρωματικά, προσδιορίστηκαν και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο θαλάσσιο νερό. Συνολικά υπήρχαν δέκα σημεία μελέτης, οχτώ από τα οποία βρίσκονταν στο δυτικό Σαρωνικό, το ένατο στον ανατολικό και το τελευταίο στο όριο ανατολικού-δυτικού Σαρωνικού. Από τα σημεία του δυτικού Σαρωνικού, τα επτά βρίσκονταν βορειοδυτικά, κοντά στις βιομηχανίες και τους οικισμούς και το όγδοο, που ήταν και το πιο βαθύ του κόλπου, στο κέντρο της λεκάνης της Επιδαύρου. Το πειραματικό μέρος εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Οι συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου στα σημεία μελέτης, υποδηλώνουν καλά οξυγονωμένα ύδατα, με εξαιρέσεις υποξικά σημεία σε βάθη μεγαλύτερα των 200m. Τα επίπεδα των μετάλλων (Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, V, Cr, As), ήταν αρκετά χαμηλότερα από τα κριτήρια ποιότητας θαλασσινού νερού. Η διατριβή εστιάζει στην περιγραφή των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των ιζημάτων, ως προς την κοκκομετρία και τη γεωχημεία. Οι ολικές συγκεντρώσεις εννέα μετάλλων (Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd) και τα ποσοστά οργανικού άνθρακα και ανθρακικών, προσδιορίστηκαν στα ιζήματα των πυρήνων. Οι τεχνικές προσδιορισμού συγκεντρώσεων των μετάλλων, ήταν εκείνη της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα και με Φούρνο Γραφίτη, καθώς και της Φασματομετρίας Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος. Όπως αποδείχτηκε, οι περιεκτικότητες των λεπτόκοκκων (<63 μ m) ιζημάτων σε Al, Mn, Cu, Cd και TOC, ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες των χονδροκόκκων (>63 μ m). Τα ποσοστά οργανικού άνθρακα στα ιζήματα ήταν χαμηλότερα από 3%. Στις κάθετες κατανομές, τα πιο υψηλά, διακρίνονταν στα επιφανειακά ιζήματα και μειώνονταν με το βάθος του ιζήματος. Τα ποσοστά ανθρακικών ήταν υψηλότερα (18-79%) και παρουσίασαν ομοιομορφία με το βάθος του ιζήματος. Στις επιφανειακές κατανομές, βάσει των συγκεντρώσεων στα επιφανειακά ιζήματα, τα επίπεδα Al, Mn, Cu, Pb και Zn, αυξάνονταν από το βορειοανατολικό προς το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης, από τα πιο ρηχά προς τα βαθύτερα σημεία, σε αντίθεση με τα Cr και Ni, που παρουσίασαν μέγιστα στους βορειοδυτικούς σταθμούς. Στα κάθετα προφίλ, η μείωση των συγκεντρώσεων Cu, Pb και Zn με το βάθος του ιζήματος, πιθανόν σχετίζεται με την ανθρωπογενή επίδραση στα επιφανειακά ιζήματα. Οι συντελεστές εμπλουτισμού (EF), υποδηλώνουν ελάχιστη (EF<2) ή μέτρια (2<EF<5) ρύπανση των ιζημάτων. Οι συγκεντρώσεις Cr και Ni στα επιφανειακά ιζήματα κοντά στο Σουσάκι, προσδιορίστηκαν υψηλότερες από τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL-ERM, πιθανόν λόγω της γεωλογικής προέλευσης των δύο μετάλλων. Από την αθροιστική τοξικότητα (mERMq), για τα περισσότερα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, αποδείχτηκε υψηλή τοξικότητα (>1,5) ως προς Cr και Ni. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού, ήταν παραπλήσιες με εκείνες που είχαν προσδιοριστεί μία δεκαετία νωρίτερα. Τα επίπεδα Cu, Pb και Zn στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ήταν αρκετά χαμηλότερα από εκείνα του κόλπου της Ελευσίνας και άλλων επιβαρυσμένων σημείων της Μεσογείου. Η διαχείριση της θαλάσσιας περιοχής του δυτικού Σαρωνικού κόλπου, χρειάζεται, για την επίτευξη και τη διατήρηση της καλής περιβαλλοντικής της κατάστασης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Μέταλλα στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: χρώμιο, νικέλιο, μόλυβδος, επιφανειακή κατανομή μετάλλων, ανθρωπογενής επίδραση

ABSTRACT

The aim of the present PhD thesis was the study of metal pollution of West Saronikos Gulf, through the processing and analysis of sediments cores. In addition, metal concentrations were determined in the sea water, too. Ten stations had been studying, eight of which were located in the west part of Saronikos Gulf, the ninth in the east part and the last one on the boundary of the East and West Saronikos Gulf. Seven stations of West Saronikos Gulf, were located at the northwest part, near the industries and the settlements and the eighth one, which is the deepest of the gulf (407m), in the center of the Epidaurus basin. The chemical analyses were conducted in the Laboratory of Environmental Chemistry of the National and Kapodistrian University of Athens. According to the results in the sea water, the concentrations of dissolved oxygen showed that, except for some hypoxic points at high depths (>200m), the rest ones were oxygenated. The concentrations of metals (Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, V, Cr, As) in the sea water were lower than the criteria of the water quality. The research focuses on the results of processing and analysis for granulometry and geochemistry of core sediments. The total concentrations of nine metals (Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd) and the percentages of organic carbon and carbonates were determined in the sediments. The metal concentrations were determined by Flame and Graphite Atomic Absorption Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. The Al, Mn, Cu, Cd and TOC contents of fine (<63 μ m) sediments were higher than those of sandy (>63 μ m) grains. The percentages of organic carbon in the sediments were lower than 3%. Moreover, they were characterized by high surficial values that decreased with depth. The percentages of carbonates were higher (18-79%). The cores were fairly homogeneous, in terms of carbonates. The spatial distribution of Al, Mn, Cu, Pb and Zn in surface sediments, presented increasing concentrations from the northeast to the southwest part of the study area, from the shallow to the deeper parts, in contrast to Cr and Ni which were increased in the northern nearshore stations. Based on the vertical distributions, the concentrations of Cu, Pb and Zn, showed a constant decrease over depth along most cores, indicating the anthropogenic effects to surface sediments. Enrichment factors (EF) indicate minimal (EF<2) or moderate (2<EF<5) sediment contamination. The concentrations of Cr and Ni in surface sediments of the Soussaki area were determined higher than the sediment quality criteria ERL-ERM, which probably due to the geological origin of the two metals. According to the mERMq values for the surface sediments of West Saronikos Gulf, it was proved that most sediments were highly toxic (>1,5) for Cr and Ni. The metal concentrations in the surface sediments of the northwestern Saronikos Gulf were similar to those of a decade earlier. The levels of Cu, Pb and Zn in the surface sediments of West Saronikos Gulf, were much lower than those of Elefsis Bay and other hot spots of the Mediterranean Sea. The management of the marine area of West Saronikos Gulf, is necessary, for the achievement and maintenance of its good environmental status.

SUBJECT AREA: Metal pollution of West Saronikos Gulf sediments

KEYWORDS: chromium, nickel, lead, spatial distribution, anthropogenic effects

Η δουλειά αυτή είναι αφιερωμένη στην κόρη μου και τον γιο μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Μάνο Δασενάκη, που μου έδωσε τη δυνατότητα εκπόνησης διδακτορικής διατριβής. Ακόμη, τον ευχαριστώ για τη μακροχρόνια συνεργασία και τη στήριξή του σε όλες μου τις προσπάθειες.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου Σωτήρη Καραβόλτσο για τη μακροχρόνια συνεργασία, την υποστήριξή του, αλλά και για τη σημαντική βοήθειά του στη χρήση της τεχνικής της ICP.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου Σεραφείμ Πούλο για τη μακροχρόνια συνεργασία, τη συμμετοχή του στη δειγματοληψία και για τη βοήθεια και τη στήριξή του σε αυτήν την προσπάθειά μου.

Ευχαριστώ τον καθηγητή μου Ευάγγελο Μπακέα για τη μακροχρόνια συνεργασία, καθώς και για τις συμβουλές του στο στατιστικό κομμάτι της διατριβής.

Ευχαριστώ την καθηγήτριά μου Κατερίνα Καρδισά για τη βοήθεια και την υποστήριξή της.

Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Χριστίνα Ζέρη και την Δρ. Ελένη Καμπέρη για την υποστήριξη και τη βοήθειά τους.

Ευχαριστώ την δρ. Βασιλική Παρασκευοπούλου για τη μακροχρόνια συνεργασία, τη βοήθειά της, αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Ευχαριστώ θερμά τη Σοφία Λάσχου, για τη στήριξη και τη βοήθειά της.

Ευχαριστώ τις συναδέλφους και φίλες μου δρ. Ελένη Τζεμπελίκου και δρ. Έλλη Πίττα, για τις συμβουλές τους στη χρήση των λογισμικών IBM-SPSS 2020 και Ocean Data View 2021. Ευχαριστώ τον Νεκτάριο Καλαϊτζάκη, για τη βοήθειά του στη χρήση του λογισμικού ArcGIS.

Ευχαριστώ τη συνάδελφο και φίλη μου Μαρία Καπελώνη, για την υπομονή και τη στήριξή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου και τη γιαγιά μου, που όλα αυτά τα χρόνια είναι δίπλα μου και με στηρίζουν σε όλες μου τις προσπάθειες. Ευχαριστώ τον Δημήτρη, που στηρίζει τους στόχους και τα όνειρά μου.

Ευχαριστώ θερμά την κόρη μου και τον γιο μου, που ομορφαίνουν τη ζωή μου, μου δίνουν δύναμη και αποτελούν πηγή έμπνευσης για να διεκδικώ τα όνειρά μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	20
1.1 Εισαγωγή.....	20
1.2 Σύσταση θαλασσινού νερού	20
1.2.1 Διεργασίες εισόδου και κατανομής ουσιών στη θάλασσα	21
1.2.2 Χρόνος παραμονής στοιχείων στη θάλασσα	21
1.3 Θαλάσσια ιζήματα	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	26
2.1 Βαρέα μέταλλα	27
2.1.1 Πηγές βαρέων μετάλλων	27
2.1.2 Κατανομή στο θαλάσσιο περιβάλλον	28
2.1.3 Βιοχημικός ρόλος	31
2.1.4 Περιβαλλοντική συμπεριφορά	32
2.2 Πιέσεις στην παράκτια ζώνη.....	36
2.3 Χαρακτηρισμός των υδάτων της Μεσογείου	37
2.4 Νομοθεσία για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - Ο ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ	40
3.1 Γεωγραφική θέση	40
3.2 Μορφολογία και βαθυμετρία.....	41
3.3 Εξέλιξη ακτογραμμής	43
3.4 Γεωλογικοί σχηματισμοί	44
3.5 Ηφαιστειότητα.....	46
3.6 Ιζηματολογία.....	49
3.7 Υδρολογία.....	50
3.8 Κυκλοφορία Υδάτων.....	51
3.9 Ρύπανση Σαρωνικού κόλπου.....	52
3.9.1 Ιστορικό παρακολούθησης.....	52
3.9.2 Πηγές ρύπανσης	54
3.9.3 Μελέτες και δημοσιεύσεις.....	55
3.10 Ανθρωπογενείς πιέσεις στην περιοχή μελέτης.....	55
3.10.1 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων.....	57
3.10.2 Βιομηχανική ζώνη.....	58
3.10.3 Οικιστική και τουριστική ανάπτυξη	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	71
4.1 Δειγματοληψία	71
4.2 Εργαστηριακή επεξεργασία υδατικών δειγμάτων	73
4.3 Εργαστηριακή επεξεργασία ιζημάτων	74

4.4 Μεθοδολογία επικύρωσης-Αβεβαιότητα μετρήσεων.....	76
4.5 Προσδιορισμός ανόργανου και οργανικού άνθρακα στα ιζήματα	77
4.6 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού συγκεντρώσεων των μετάλλων	79
4.6.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.....	79
4.6.2 Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.....	82
4.7 Προσδιορισμοί συγκεντρώσεων μετάλλων	84
4.8 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	87
4.8.1 Έλεγχος κανονικότητας δεδομένων	87
4.8.2 Διερεύνηση συσχέτισης.....	88
4.8.3 Σύγκριση μέσων όρων για παραμετρικά δεδομένα.....	88
4.8.4 Σύγκριση μέσων όρων για μη παραμετρικά δεδομένα.....	88
4.9 Μέθοδοι διαλυτοποίησης ιζημάτων	88
4.10 Συγκρίσεις τεχνικών προσδιορισμού μετάλλων	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΝΕΡΟ	92
5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.....	92
5.1.1 Σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα	93
5.1.2 Εποχική μεταβλητότητα φυσικοχημικών παραμέτρων.....	94
5.2 Σωματιδιακή ύλη.....	95
5.3 Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο νερό	97
5.3.1 Κατανομή μετάλλων σε μορφές	97
5.3.2 Χωρική κατανομή μετάλλων.....	98
5.3.3 Μεταβλητότητα συγκεντρώσεων	99
5.3.4 Κάθετα προφίλ μετάλλων στην υδάτινη στήλη.....	102
5.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετάλλων στην υδάτινη στήλη ανά σταθμό	106
5.3.6 Συσχετίσεις μεταξύ συγκεντρώσεων μετάλλων και spm	111
5.3.7 Επιφανειακές κατανομές	112
5.4 Εκτίμηση ποιότητας νερού	114
5.5 Διαχρονική εξέλιξη ρύπανσης	115
5.5.1 Ανά περιοχή σταθμών	115
5.5.2 Συγκεντρώσεις στα ρηχά και στα βαθιά ύδατα.....	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	126
6.1 Κοκκομετρία	126
6.1.1 Μεταβολή κοκκομετρίας με το βάθος	128
6.1.2 Συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων.....	129
6.2 Οργανικός και ανόργανος άνθρακας.....	130
6.2.1 Σύγκριση χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου κλάσματος ως προς τα ποσοστά άνθρακα.....	130
6.2.2 Συντελεστής διακύμανσης ποσοστών στη στήλη ιζήματος.....	131
6.2.3 Κάθετες κατανομές οργανικού άνθρακα στη στήλη ιζήματος.....	131
6.2.4 Κάθετες κατανομές ανθρακικών στη στήλη ιζήματος.....	134
6.2.5 Επιφανειακή κατανομή άνθρακα και συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων	135

6.3 Μέταλλα στα ιζήματα	136
6.3.1 Σύγκριση χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου ιζήματος ως προς περιεκτικότητα σε μέταλλα	136
6.3.2 Κάθετες κατανομές μετάλλων.....	138
6.3.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανά πυρήνα	142
6.3.4 Αποτελέσματα ανά μέταλλο	145
6.3.5 Επιφανειακές κατανομές και συγκρίσεις μεταξύ των πυρήνων.....	154
6.4 Παράγοντες εμπλουτισμού.....	161
6.5 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων	163
6.5.1 Άλλες κατηγορίες ρύπανσης	168
6.6 Αθροιστική τοξικότητα	168
6.7 Συσχετίσεις μεταξύ των μετάλλων.....	170
6.8 Ανάλυση Συστάδων (cluster) στα ιζήματα.....	172
6.8.1 Ανάλυση συστάδων (cluster) παραμέτρων	172
6.8.2 Ανάλυση συστάδων (cluster) πυρήνων.....	174
6.9 Σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα	177
6.10 Συγκρίσεις με δεδομένα στις άλλες υποπεριοχές του Σαρωνικού	180
6.10.1 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	183
6.11 Συγκρίσεις με δεδομένα άλλων θαλάσσιων περιοχών.....	185
6.11.1 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων του Σαρωνικού με τις προαναφερόμενες θαλάσσιες περιοχές (Ελλάδος-Μεσογείου).....	187
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	195
7.1 Σημεία μελέτης	195
7.2 Θαλάσσιο νερό	196
7.3 Ιζήματα	197
7.4 Περιβαλλοντική κατάσταση δυτικού Σαρωνικού.....	203
7.4.1 Αξιολόγηση δυτικού Σαρωνικού με κατάλληλο λογισμικό	203
7.4.2 Διαχείριση αποβλήτων	204
7.5 Σκέψεις και προτάσεις διαχείρισης	204
7.5.1 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης θαλάσσιου περιβάλλοντος.....	204
7.5.2 Σχέδιο διαχείρισης.....	206
7.5.3 Προγράμματα παρακολούθησης.....	206
7.5.4 Προτάσεις για το μέλλον.....	207
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	209
8.1 Γενικά συμπεράσματα	209
8.2 Προτάσεις περιβαλλοντικής διαχείρισης.....	210
Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια	211
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	212

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1: Υποπεριοχές του Σαρωνικού κόλπου.....	40
Σχήμα 3.2: Νεοτεκτονικός χάρτης του Σαρωνικού κόλπου και τα σημεία μελέτης.....	45
Σχήμα 4.1: Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg) σε ιζήματα του 2017, διαλυτοποιημένα με δύο μεθόδους, προσδιορισμένες με την τεχνική της AAS (λογισμικό Word-Office 2010).....	90
Σχήμα 4.2: Συγκεντρώσεις Mn και Cu (mg/Kg) σε ιζήματα διαλυτοποιημένα με κατεργασία με βασιλικό νερό, προσδιορισμένες με AAS και ICP (λογισμικό Word-Office 2010).....	91
Σχήμα 5.1: Κάθετα προφίλ υδρολογικών παραμέτρων στον UN11.....	93
Σχήμα 5.2: Κάθετα προφίλ θερμοκρασίας στον MOT16 τα έτη 2017 και 2007.....	94
Σχήμα 5.3: Κάθετα προφίλ θερμοκρασίας στον UN11 τα έτη 2004, 2005, 2017.....	95
Σχήμα 5.4: Κάθετες κατανομές spm (mg/L) στους σταθμούς δειγματοληψίας του 2017.....	96
Σχήμα 5.5: Επιφανειακή κατανομή spm (mg/L) (Ocean Data View 2021).....	97
Σχήμα 5.6: Κάθετα προφίλ Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, As, V στον UN6 (2017).....	108
Σχήμα 5.7: Κάθετα προφίλ Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, As, V στον UN11 (2017).....	110
Σχήμα 5.8: Επιφανειακές κατανομές διαλυτών μετάλλων (Ocean Data View 2021).....	112
Σχήμα 5.9: Επιφανειακές κατανομές σωματιδιακών μετάλλων (Ocean Data View 2021).....	113
Σχήμα 5.10: Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (μg/L) στους MOT13A και MOT16.....	116
Σχήμα 5.11: Διαχρονική εξέλιξη Ni, Mn, Cu, Pb, Cd και Zn (μg/L) στους UN4, UN5, UN6.....	119
Σχήμα 5.12: Διαχρονική εξέλιξη Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (μg/L) στο σταθμό UN11.....	122
Σχήμα 5.13: Συγκεντρώσεις Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (μg/L) στον UN11.....	125
Σχήμα 6.1: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα MOT13A.....	132
Σχήμα 6.2: Κάθετα προφίλ ποσοστού % TOC στους πυρήνες UN5, UN6A, UN11, UN12.....	133
Σχήμα 6.3: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα MOT16.....	133
Σχήμα 6.4: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα UN4.....	134
Σχήμα 6.5: Επιφανειακές κατανομές % TOC και % CaCO ₃ στην περιοχή μελέτης.....	135
Σχήμα 6.6: Συγκεντρώσεις ολικού Cd (mg/Kg) σε επιφανειακά και βαθιά ιζήματα.....	140
Σχήμα 6.7: Κάθετα προφίλ Cr και Ni σε πυρήνες του Σαρωνικού (2017).....	148
Σχήμα 6.8: Κάθετα προφίλ Cr και Ni σε πυρήνες του Σαρωνικού (2017).....	150
Σχήμα 6.9: Κάθετα προφίλ Cu, Pb και Zn σε πυρήνες του δυτικού Σαρωνικού (2017).....	151
Σχήμα 6.10: Επιφανειακές κατανομές Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, V, As, Co (Ocean Data View 2021).....	154
Σχήμα 6.11: Επιφανειακές κατανομές Fe/Al, Zn/Al, Mn/Al, Pb/Al, Cu/Al, Cd/Al, Cr/Al, Ni/Al (Ocean Data View 2021).....	155
Σχήμα 6.12: Me (mg/Kg) και Me/Al στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm).....	157
Σχήμα 6.13: Επιφανειακές κατανομές EF (Ocean Data View 2021).....	163
Σχήμα 6.14: Σύγκριση συγκεντρώσεων μετάλλων με κριτήρια ποιότητας ιζημάτων.....	166
Σχήμα 6.15: Cluster ανάλυση δεδομένων στα επιφανειακά ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).....	172
Σχήμα 6.16: Cluster ανάλυση δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).....	173
Σχήμα 6.17: Cluster ανάλυση δεδομένων στα ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).....	173
Σχήμα 6.18: Cluster ανάλυση πυρήνων-επιφανειακά ιζήματα (Ward, Euclidean distance).....	174
Σχήμα 6.19: Cluster ανάλυση πυρήνων- βαθιά ιζήματα (Ward, Euclidean distance).....	175
Σχήμα 6.20: Cluster ανάλυση πυρήνων-σύνολο ιζημάτων (Ward, Euclidean distance).....	176
Σχήμα 6.21: Συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του UN11.....	178
Σχήμα 6.22: Συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του S13.....	179
Σχήμα 6.23: Μέταλλα (mg/Kg) και TOC (%) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του UN12.....	180
Σχήμα 6.24: Διαγράμματα box-plot για επίπεδα Pb, Zn (mg/Kg) σε επιφανειακά ιζήματα.....	185

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1: Χάρτης βαθυμετρίας (bathymetric map) του Σαρωνικού, με τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά: τις λεκάνες (κίτρινο) και τα κοιλώματα (depressions)(πράσινο).	42
Εικόνα 3.2: Χάρτης με τις κλίσεις του Σαρωνικού	42
Εικόνα 3.3: Ακτογραμμές του Σαρωνικού κόλπου πριν από 18.000 χρόνια, πριν από 12.000 χρόνια και σήμερα.....	43
Εικόνα 3.4: Ηφαιστειακό τόξο Αιγαίου	47
Εικόνα 3.5: Θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο	51
Εικόνα 3.6: Σημεία μελέτης	56
Εικόνα 3.7: Βιομηχανίες στην παράκτια ζώνη του δυτικού Σαρωνικού- 1:Μουρίκης Α.Ε., 2:Μύλοι Σόγιας Α.Ε., 3:Μύλοι Παπαφίλη Α.Ε., 4:Επιχείρηση Πέρλα, Ελληνικόν Άλας, ΕΠΕ, 5:Fulgor Α.Ε., 6:Μότορ Όιλ Ελλάς (ΜΟΕ).	58
Εικόνα 3.8: Διύλιστήρια Κορίνθου	60
Εικόνα 3.9: Σχηματικό Διάγραμμα Ροής.....	62
Εικόνα 4.1: Μπουκάλες Hydrobios αναρτημένες σε σύστημα ροζέτας	72
Εικόνα 4.2: Αντλία κενού και σύστημα διήθησης Nalgene	72
Εικόνα 4.3: Δειγματοληψία πυρήνων ιζημάτων	73
Εικόνα 4.4: Συντακτικός τύπος Chelex-100.....	73
Εικόνα 4.5: Λυοφιλοποιητής «Freeze-Dry-System-Freezone 4.5»	74
Εικόνα 4.6: Κόσκινα «Test Sieve Retsch»	75
Εικόνα 4.7: Οργανολογία ατομικής απορρόφησης με φλόγα.....	81
Εικόνα 4.8: Φλογοφασματοφωτόμετρο «SpectrAA-200» του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ	81
Εικόνα 4.9: Οργανολογία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη	82
Εικόνα 4.10: Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη «SpectrAA-640Z-GTA-100» του εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ	82
Εικόνα 4.11: Οργανολογία τεχνικής ICPMS. Α) εισαγωγή δείγματος: δείγμα (sample solution), απόβλητα (drain), Β) επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα: πυρσός (torch), πηνίο (load coil), Γ) interface: κώνος δειγματοληψίας, κώνος αποκορυφωτής (skimmer) (cones), Δ) Φασματοφωτόμ	83
Εικόνα 4.12: «Thermo ICAP Qc»	84
Εικόνα 6.1: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1 mm στους UN11, MOT16A	127
Εικόνα 6.2: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1mm στους MOT13A, S13.....	128
Εικόνα 6.3: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1mm στους MOT13A, S13.....	177
Εικόνα 6.4: Χάρτης με σημεία Σαρωνικού	184

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά και ιχνοστοιχεία σε νερό αλατότητας 35‰.	20
Πίνακας 1.2: Χρόνοι παραμονής ορισμένων στοιχείων στον ωκεανό	22
Πίνακας 1.3: Κατάταξη των ιζημάτων σε κατηγορίες ανάλογα με διάμετρο κόκκων.....	22
Πίνακας 2.1: Κύριοι ρύποι του θαλάσσιου περιβάλλοντος και οι πηγές τους	27
Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση μετάλλων ανάλογα με την τοξικότητα	32
Πίνακας 3.1: Σταθμοί Σαρωνικού, τύπος παρακολούθησης και κατηγορίες παραμέτρων.....	54
Πίνακας 3.2: Απαιτούμενα όρια εκροής, βάσει της 91/271/ΕΟΚ και της ΚΥΑ 5673/400/199757	
Πίνακας 3.3: Απόβλητα και μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων	64
Πίνακας 3.4: Οικισμοί του δήμου Λουτρακίου-Περαχώρας-αγίων Θεοδώρων	68
Πίνακας 3.5: Οικισμοί δήμου Κορινθίων.....	68
Πίνακας 3.6: Οικισμοί δήμου Τροιζηνίας-Μεθάνων	69
Πίνακας 4.1: Σταθμοί δειγματοληψίας (Οκτώβριος 2017).....	71
Πίνακας 4.2: Ιζήματα πυρήνων	74
Πίνακας 4.3: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων ανθρακικών	78
Πίνακας 4.4: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του ise 962.	79
Πίνακας 4.5: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στα νερά	84
Πίνακας 4.6: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του pacs-3 .	85
Πίνακας 4.7: Υπολογισμός αβεβαιότητας συγκεντρώσεων ολικών μετάλλων.....	85
Πίνακας 4.8: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του ise-921	86
Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις μετάλλων στο πρότυπο ίζημα ise 921 και ανακτήσεις	86
Πίνακας 4.10: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στα ιζήματα.....	87
Πίνακας 4.11: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στο ICP.....	87
Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων της περιοχής μελέτης (2017).....	92
Πίνακας 5.2: Σύγκριση υδρολογικών παραμέτρων ανάμεσα στους σταθμούς (2017).....	93
Πίνακας 5.3: Φυσικοχημικές παράμετροι στους σταθμούς του δυτικού Σαρωνικού	93
Πίνακας 5.4: Στατιστικά στοιχεία για το SPM ανά σταθμό	95
Πίνακας 5.5: Συγκεντρώσεις Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, Cr, As (μg/L) στο νερό	97
Πίνακας 5.6: Εύρη συγκεντρώσεων διαλυτών Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V (μg/L)	100
Πίνακας 5.7: Εύρη συγκεντρώσεων σ/κών Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, As (μg/L)	
.....	100
Πίνακας 5.8: Εύρη συγκεντρώσεων σ/κών Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, As (μg/g)	
.....	101
Πίνακας 5.9: Κριτήρια ποιότητας θαλάσσιου νερού CMC και CCC (μg/L)	115
Πίνακας 6.1: Κοκκομετρία ιζημάτων των πυρήνων του Οκτωβρίου του 2017.....	126
Πίνακας 6.2: Ποσοστά άμμου και ιλυαργίλου (ΜΟ) στα ιζήματα	129
Πίνακας 6.3: Ποσοστά οργανικού άνθρακα και ανθρακικών στους πυρήνες	131
Πίνακας 6.4: Ανώτεροι και κατώτεροι ορίζοντες πυρήνων.....	132
Πίνακας 6.5: Ποσοστά TOC στη στήλη ιζήματος επτά πυρήνων	132
Πίνακας 6.6: Ποσοστά TOC στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα πέντε πυρήνων	134
Πίνακας 6.7: Ποσοστά ανθρακικών στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων	134
Πίνακας 6.8: Ποσοστά ανθρακικών στην κατανομή στην ιλυάργιλο και στην άμμο.....	134
Πίνακας 6.9: Ποσοστά ανθρακικών σε τρεις πυρήνες	135
Πίνακας 6.10: Εύρη ολικών συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg)	136
Πίνακας 6.11: Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg) στους MOT13A, MOT16, UN4.....	137
Πίνακας 6.12: Λόγοι μετάλλων προς Al.....	139
Πίνακας 6.13: Ολικές συγκεντρώσεις Me (mg/Kg) στα επιφανειακά και βαθιά ιζήματα.....	141
Πίνακας 6.14: Λόγοι προς Al στα επιφανειακά και βαθιά ιζήματα	141
Πίνακας 6.15: Επίπεδα Al (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων	145

Πίνακας 6.16: Επίπεδα Al (mg/Kg) στα ιζήματα τεσσάρων πυρήνων.....	145
Πίνακας 6.17: Επίπεδα Cr (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων	146
Πίνακας 6.18: Επίπεδα Cr (mg/Kg) στα ιζήματα έξι πυρήνων	146
Πίνακας 6.19: Cr/Al στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων	146
Πίνακας 6.20: Cr/Al στα ιζήματα έξι πυρήνων	146
Πίνακας 6.21: Επίπεδα Ni (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων.....	147
Πίνακας 6.22: Επίπεδα Ni (mg/Kg) στα ιζήματα τεσσάρων πυρήνων.....	147
Πίνακας 6.23: Ni/Al στη στήλη ιζήματος των δέκα πυρήνων	147
Πίνακας 6.24: Επίπεδα Fe (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων	148
Πίνακας 6.25: Επίπεδα Fe (mg/Kg) στα ιζήματα επτά πυρήνων	148
Πίνακας 6.26: Fe/Al στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων	149
Πίνακας 6.27: Επίπεδα Mn (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος πέντε πυρήνων	149
Πίνακας 6.28: Επίπεδα Mn (mg/Kg) στα ιζήματα έξι πυρήνων	149
Πίνακας 6.29: Mn/Al στη στήλη ιζήματος πέντε πυρήνων	150
Πίνακας 6.30: Mn/Al στα ιζήματα πέντε πυρήνων	150
Πίνακας 6.31: Επίπεδα Cu (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων.....	151
Πίνακας 6.32: Επίπεδα Pb (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τριών πυρήνων	151
Πίνακας 6.33: Επίπεδα Zn (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος δύο πυρήνων	151
Πίνακας 6.34: Επίπεδα Cu (mg/Kg) στα ιζήματα επτά πυρήνων.....	152
Πίνακας 6.35: Cu/Al στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων.....	152
Πίνακας 6.36: Επίπεδα Pb (mg/Kg) στα ιζήματα οχτώ πυρήνων.....	153
Πίνακας 6.37: Pb/Al στα ιζήματα εννιά πυρήνων.....	153
Πίνακας 6.38: Επίπεδα Zn (mg/Kg) στα ιζήματα οχτώ πυρήνων.....	153
Πίνακας 6.39: Zn/Al στα ιζήματα των δέκα πυρήνων	153
Πίνακας 6.40: Ερμηνεία παραγόντων εμπλουτισμού.	162
Πίνακας 6.41: Συντελεστές εμπλουτισμού στα ιζήματα του Οκτωβρίου του 2017.....	162
Πίνακας 6.42: Κριτήρια ERL και ERM και ποσοστά βιολογικών επιπτώσεων.....	164
Πίνακας 6.43: Κριτήρια ISQG και PEL και ποσοστά αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων... ..	165
Πίνακας 6.44: Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από μέταλλα	168
Πίνακας 6.45: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd.....	169
Πίνακας 6.46: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cr, Ni.....	170
Πίνακας 6.47: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cu, Pb, Zn, Cd.....	170
Πίνακας 6.48: Συντελεστές συσχέτισης Spearman, βάσει Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, CO ₃ (mg/Kg) (πλήθος τιμών στο δείγμα: N=140 βαθμοί ελευθερίας για κάθε μέταλλο).....	170
Πίνακας 6.49: Συντελεστές συσχέτισης Spearman-Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, Mn/Al, Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al, TOC, CO ₃ των πυρήνων (πλήθος τιμών στο δείγμα: N=140 βαθμοί ελευθερίας). ...	171
Πίνακας 6.50: Cluster ανάλυση δεδομένων στα ιζήματα των 0-2cm.....	172
Πίνακας 6.51: Cluster ανάλυση δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα.....	173
Πίνακας 6.52: Cluster ανάλυση δεδομένων σε όλα τα ιζήματα	174
Πίνακας 6.53: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει των δεδομένων στα ιζήματα των 0-2cm..	175
Πίνακας 6.54: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα. .	176
Πίνακας 6.55: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει δεδομένων στο σύνολο των ιζημάτων ...	176
Πίνακας 6.56: Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd (mg/Kg) σε ιζήματα βδ Σαρωνικού	177
Πίνακας 6.57: Μέταλλα σε χερσαία ιζήματα του Σουσακίου πάχους 0-9cm και στα ιζήματα των ανώτερων 5cm των πυρήνων MOT13A, MOT16A, MOT16 του 2017.	181
Πίνακας 6.58: Συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) των υποπεριοχών του Σαρωνικού κόλπου των δειγματοληψιών του χρονικού διαστήματος 2016-2018.....	182
Πίνακας 6.59: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων μετάλλων και ποσοστού οργανικού άνθρακα σε επιφανειακά ιζήματα των διαφόρων υποπεριοχών του Σαρωνικού.	183

Πίνακας 6.60: Εύρος και μέσοι όροι Al (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών.....	188
Πίνακας 6.61: Εύρος και μέσοι όροι Cr (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	188
Πίνακας 6.62: Εύρος και μέσοι όροι Ni (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	189
Πίνακας 6.63: Εύρος και μέσοι όροι Fe (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών.....	190
Πίνακας 6.64: Εύρος και μέσοι όροι Mn (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	191
Πίνακας 6.65: Εύρος και μέσοι όροι Cu (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	191
Πίνακας 6.66: Εύρος και μέσοι όροι Pb (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	192
Πίνακας 6.67: Εύρος και μέσοι όροι Cd (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών	193
Πίνακας 6.68: Εύρος και μέσοι όροι Zn (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών.....	194

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας στις αναπτυσσόμενες χώρες έχει συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ιδιαίτερα σοβαρή είναι η επιβάρυνση του παράκτιου υδάτινου περιβάλλοντος από τοξικούς ρύπους, οι οποίοι προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και διαταράσσουν την ισορροπία των οικοσυστημάτων. Τα βαρέα μέταλλα κατέχουν πρωτεύουσα θέση, καθώς βιοσυσσωρεύονται και έχουν μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο δράση. Τα επιστημονικά δεδομένα γύρω από τη μελέτη των κατανομών, της χημικής συμπεριφοράς, των μορφών και της επίδρασής τους στους οργανισμούς είναι σημαντικά για τη χημική ωκεανογραφική έρευνα, καθώς συνιστούν το θεμέλιο για τη σωστή διαχείριση και τις προτεινόμενες δράσεις για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων και τη βελτίωση της κατάστασης.

Από όλες τις θαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας, ο Σαρωνικός κόλπος δέχεται τις μεγαλύτερες πιέσεις από την οικιστική και τη βιομηχανική και ανάπτυξη. Το Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών ασχολείται με τη μελέτη του Σαρωνικού κόλπου από το 1970, μέσω διαφόρων ερευνητικών προγραμμάτων και προγραμμάτων περιβαλλοντικού ελέγχου. Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, μελετώνται τα βαρέα μέταλλα και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και τα οικοσυστήματα του δυτικού Σαρωνικού κόλπου. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ, αυτή η θαλάσσια υποπεριοχή δέχεται πιέσεις από ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στις ακτές και στο εσωτερικό της. Όμως, λόγω του ότι δεν έχει μελετηθεί επαρκώς, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες θαλάσσιες μάζες του Σαρωνικού, υπάρχουν τα λιγότερα ωκεανογραφικά και περιβαλλοντικά δεδομένα. Η ζώνη του δυτικού Σαρωνικού περιλαμβάνει σημεία ιδιαίτερου επιστημονικού ενδιαφέροντος, όπως το βαθύτερο σημείο του Σαρωνικού (407m) και ο Ισθμός της Κορίνθου, ο οποίος ενώνει τον Σαρωνικό κόλπο με τον Κορινθιακό. Ταυτόχρονα, η περιοχή έχει ιδιαίτερα γεωλογικά χαρακτηριστικά, λόγω της θέσης της, στο άκρο του Ελληνικού Ηφαιστειακού Τόξου.

Ο πρώτος στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση των επιπέδων και της κατανομής των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, με έμφαση στα ιζήματα. Δεύτερος στόχος είναι η εκτίμηση της περιβαλλοντικής ποιότητας των ιζημάτων της θαλάσσιας περιοχής του δυτικού Σαρωνικού. Ο τρίτος στόχος είναι η μελέτη της διαχρονικής εξέλιξης της ρύπανσης αυτής της θαλάσσιας περιοχής από μέταλλα. Ο τελευταίος στόχος, είναι η διατύπωση προτάσεων για την περιβαλλοντική διαχείριση της θαλάσσιας περιοχής του δυτικού Σαρωνικού κόλπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η θάλασσα καλύπτει το 71% της γήινης επιφάνειας και το υπόλοιπο είναι η ξηρά. Το θαλάσσιο περιβάλλον συμπεριλαμβάνει τις παράκτιες περιοχές, τις παρακείμενες στις ακτές θαλάσσιες ζώνες, τις εκβολές των ποταμών, τις περιοχές της ανοιχτής θάλασσας και του ωκεάνιου πυθμένα και τα θαλάσσια οικοσυστήματα¹. Επίσης, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την οικολογική ισορροπία και για την οικονομική και κοινωνική ευημερία². Επιπλέον, τα θαλάσσια οικοσυστήματα ρυθμίζουν το κλίμα και τα μετεωρολογικά φαινόμενα, αποτρέπουν τη διάβρωση, συσσωρεύουν και ανακατανέμουν την ηλιακή ενέργεια και απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα².

Η Χημική Ωκεανογραφία μελετά τη χημεία του θαλάσσιου περιβάλλοντος και συγκεκριμένα την προέλευση και τη σύσταση του θαλάσσιου νερού, την κατανομή των διαλυτών και των αιωρούμενων συστατικών και τους κύκλους των χημικών στοιχείων στη θάλασσα. Επίσης ερευνά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του θαλάσσιου νερού και τις αλληλεπιδράσεις του με την ατμόσφαιρα και το βυθό. Επιπροσθέτως, πραγματεύεται τις χημικές διεργασίες που συνδέονται με τους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά και τη θαλάσσια ρύπανση και την οικονομική αξιοποίηση των διαφόρων συστατικών της θάλασσας.

1.2 Σύσταση θαλασσινού νερού

Στο θαλασσινό νερό συναντώνται αιωρούμενα σωματίδια και διαλυμένα συστατικά. Μερικά από τα αιωρούμενα θα διαλυθούν, ενώ άλλα θα αποτεθούν στον πυθμένα, γεγονός που εξαρτάται από την πυκνότητα και τη διάμετρό τους. Τα οργανικά σωματίδια καταναλώνονται από τους μικροοργανισμούς ή αποσυντίθενται, μέσω της βακτηριακής δράσης και στη συνέχεια επιστρέφουν στο θαλάσσιο νερό, ως θρεπτικά συστατικά. Τα ανόργανα σωματίδια αποτελούν επιφάνειες προσρόφησης των διαλυμένων συστατικών. Επίσης, λόγω του μικρού μεγέθους τους, έχουν μεγάλη επιφάνεια αλληλεπίδρασης με το νερό.

Τα διαλυμένα συστατικά διακρίνονται σε κύρια, δευτερεύοντα και ιχνοστοιχεία. Τα κύρια έχουν περιεκτικότητα υψηλότερη των 20mg/Kg, τα δευτερεύοντα μεταξύ 1mg/Kg και 20 mg/Kg και τα ιχνοστοιχεία χαμηλότερη του 1mg/Kg. Στον πίνακα 1.1 δίνεται η μέση περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού στα σημαντικότερα συστατικά του^{3,4}.

Πίνακας 1.1: Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά και ιχνοστοιχεία σε νερό αλατότητας 35‰

Κύρια Συστατικά	Συγκέντρωση (g/Kg)
Cl ⁻	19,2
Na ⁺	10,6
SO ₄ ²⁻	2,7
Mg ²⁺	1,3
Ca ²⁺	0,4
K ⁺	0,38
Δευτερεύοντα Συστατικά	Συγκέντρωση (mg/Kg)
N ₂	14,0
O ₂	6,0
Br ⁻	65,0
C	28,0
Ιχνοστοιχεία	Συγκέντρωση (μg/Kg)
Zn	10,0
Al	2,0
Mn	2,0
Pb	0,03

1.2.1 Διεργασίες εισόδου και κατανομής ουσιών στη θάλασσα

Η πιο σημαντική πηγή τροφοδοσίας των διαφόρων ουσιών στη θάλασσα είναι τα επιφανειακά ύδατα και κυρίως τα ποτάμια³. Τα συστατικά του νερού των ποταμών είναι αιωρούμενα ανόργανα υλικά (συμπεριλαμβανομένων και των στοιχείων Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na, P), διαλυμένα ανόργανα ιόντα, διαλυμένες θρεπτικές ύλες (αζώτου, φωσφόρου και λιγότερο πυριτίου), αιωρούμενο και διαλυμένο οργανικό υλικό, αέρια και βαρέα μέταλλα³. Επίσης, τέσσερα κατιόντα και τέσσερα ανιόντα κυριαρχούν στη σύνθεση του θαλάσσιου νερού και του νερού των ποταμών³. Τα τέσσερα κατιόντα είναι το ασβέστιο (Ca^{2+}), το μαγνήσιο (Mg^{2+}), το νάτριο (Na^+) και το κάλιο (K^+). Τα τέσσερα ανιόντα είναι: το οξυανθρακικό (HCO_3^-), το θειικό (SO_4^{2-}), το χλώριο (Cl^-) και το νιτρικό (NO_3^-).

Άλλη πηγή προσθήκης συστατικών στη θάλασσα είναι οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις³. Οι ουσίες που προέρχονται από την ατμόσφαιρα είναι αέρια, συστατικά διαλυτά στο βρόχινο νερό, ηφαιστειογενή υαλώδη μικροσωματίδια και σωματίδια προερχόμενα από αμμώδεις περιοχές, τα οποία μεταφέρονται από απόσταση χιλιάδων χιλιομέτρων μέσω των ανέμων⁵.

Επίσης, πολλά συστατικά προέρχονται από τη διάβρωση της γης και ιδιαίτερα των ακτών με τη μηχανική και τη φυσικοχημική δράση των κυμάτων, των παλιρροιών και των ρευμάτων. Άλλη πηγή είναι οι υδροθερμικές διεργασίες, δηλαδή τα ηφαιστεια και οι θερμοπηγές, με αποτέλεσμα την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων σκόνης, λάβας και τέφρας μέσω της ατμόσφαιρας ή με υποβρύχια ανάβλυση λάβας⁵.

Μία ακόμα πηγή που προσθέτει ουσίες στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι οι οργανισμοί, οι οποίοι μετακινούνται ενεργά ή παθητικά ή είναι προσκολλημένοι στο βυθό και αφήνουν σε αυτό σκελετούς ή προϊόντα αποσύνθεσης. Τελευταία διεργασία προσθήκης ουσιών είναι η διάλυση ορυκτών, κυρίως ανθρακικών και πυριτικών, που παρατηρείται με εντονότερους ρυθμούς σε μεγάλα βάθη⁵.

Σύμφωνα με τον υδρολογικό κύκλο και το μοντέλο του Sillen, για να διατηρείται χρονικά σταθερή η σύσταση των ωκεανών όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων στο θαλασσινό νερό στοιχείων, θα πρέπει να υπάρχει μια δυναμική ισορροπία ανάμεσα στο ποσό των διαλυτών συστατικών που προστίθενται στη θάλασσα μάζα και στο ποσό που απομακρύνεται από αυτήν⁵.

Το μοντέλο του Sillen χαρακτηρίζει το θαλάσσιο νερό ως μία από τις φάσεις σε ένα σύστημα ισορροπίας εννέα συστατικών που αποτελείται από την ατμόσφαιρα, τη θάλασσα, το χαλαζία (SiO_2), τον καλσίτη (CaCO_3), τα αργιλοπυριτικά ορυκτά καολίνη, ιλλίτη, χλωρίτη, μοντμοριλονίτη και το αυθιγενές ορυκτό δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Με εξαίρεση το δολομίτη, όλα τα υπόλοιπα ορυκτά βρίσκονται στις θαλάσσιες αποθέσεις σε πλήρη ισορροπία με το θαλάσσιο νερό⁵.

Οι διεργασίες απομάκρυνσης των ιόντων από την υδάτινη στήλη, είναι ο σχηματισμός των ιζημάτων, η εξάτμιση και η κατείδυση προς το εσωτερικό της γης³.

1.2.2 Χρόνος παραμονής στοιχείων στη θάλασσα

Ο χρόνος παραμονής (T_ε) ενός στοιχείου (ε) είναι ο μέσος χρόνος παραμονής του στη θάλασσα πριν απομακρυνθεί προς τα ιζήματα ή την ατμόσφαιρα. Υπολογίζεται από το λόγο της ολικής ποσότητάς (διαλυμένο και αιωρούμενο) του στον ωκεανό προς την ταχύτητα προσθήκης ή απομάκρυνσης⁵:

$T_\varepsilon = \text{ολική ποσότητα διαλυτών μορφών στοιχείου (moles)} / \text{ταχύτητα προσθήκης ή απομάκρυνσης (mol/yr)}$

Στον πίνακα 1.2 φαίνονται οι χρόνοι παραμονής ορισμένων στοιχείων στον ωκεανό.

Πίνακας 1.2: Χρόνοι παραμονής ορισμένων στοιχείων στον ωκεανό

Στοιχείο	Χρόνος παραμονής (έτη)
Li	$2,0 \times 10^7$
Na	$2,6 \times 10^8$
Al	$1,0 \times 10^2$
Mg	$4,5 \times 10^7$
Cr	$3,5 \times 10^2$
Mn	$1,4 \times 10^3$
Fe	$1,4 \times 10^2$
Ni	$1,8 \times 10^4$
Cu	$5,0 \times 10^4$
Zn	$1,8 \times 10^5$

1.3 Θαλάσσια ιζήματα

Τα ιζήματα είναι ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι διαφόρων μεγεθών, οι οποίοι καθιζάνουν διαμέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον ωκεάνιο πυθμένα, σχηματίζοντας ένα κάλυμμα, στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου⁶. Τα θαλάσσια ιζήματα χωρίζονται σε κατηγορίες, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, την προέλευση και τα περιβάλλοντα απόθεσης.

Η ταξινόμησή τους βάσει του μεγέθους των κόκκων, γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία^{8,9} ως *Wentworth scale*⁷, φαίνεται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: Κατάταξη των ιζημάτων σε κατηγορίες ανάλογα με διάμετρο κόκκων

Κατηγορία	Ονομασία	Διάμετρος κόκκου (mm)
Ογκόλιθοι (<i>boulders</i>)	Ογκόλιθοι (<i>boulders</i>)	250-1000
Χαλίκια (<i>gravel</i>)	Κροκάλες (Λίθοι) (<i>cobbles</i>)	65-250
	Βότσαλα (Χάλικες) (<i>pebbles</i>)	4-65
	Ψηφίδες (Κόκκοι) (<i>granules</i>)	2-4
Άμμος (<i>sand</i>)	πολύ χοντρή άμμος (<i>very coarse sand</i>)	1-2
	χοντρή άμμος (<i>coarse sand</i>)	0,5-1
	μεσαία άμμος (<i>medium sand</i>)	0,25-0,5
	λεπτή άμμος (<i>fine sand</i>)	0,125-0,25
	πολύ λεπτή άμμος (<i>very fine sand</i>)	0,0625-0,125
Λάσπη (<i>mud</i>)	χοντρή ιλύς (<i>coarse silt</i>)	0,031-0,0625
	μεσαία ιλύς (<i>medium silt</i>)	0,0156-0,031
	λεπτή ιλύς (<i>fine silt</i>)	0,0078-0,0156
	πολύ λεπτή ιλύς (<i>very fine silt</i>)	0,0039-0,0078
	άργιλος (<i>clay</i>)	<0,0039
	σκόνη (<i>dust</i>)	<0,0005

Επίσης, ανάλογα με την πηγή προέλευσης, διακρίνονται σε λιθογενή, βιογενή, υδρογενή και κοσμογενή¹⁰.

Τα **λιθογενή ιζήματα** προέρχονται από την ξηρά, οπότε και ονομάζονται και χερσογενή¹¹. Η διαδικασία σχηματισμού τους περιλαμβάνει την αποσάθρωση και τη διάβρωση των πετρωμάτων³ της ξηράς, οπότε και γίνεται η κατάτμησή τους¹². Οι κυριότερες αποθέσεις των λιθογενών ιζημάτων είναι:

Α) Στη νηρητική περιοχή. Προέρχονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων της ξηράς από τις ατμοσφαιρικές και θερμοκρασιακές μεταβολές, τη διαλυτική επίδραση του νερού της βροχής, την ξήρανση της επιφάνειας από την ηλιακή ακτινοβολία και τη λείανσή της λόγω των κονιορτοφόρων ανέμων³.

β) Στις παραλίες. Η άμμος που συναντάται στις παραλίες προέρχεται κυρίως από τα νερά των ποταμών και των χειμάρρων¹⁰.

Γ) Αποθέσεις στην παλιά υφαλοκρηπίδα: Κατά τη διάρκεια της τελευταίας περιόδου παγετώνων η στάθμη της θάλασσας ήταν χαμηλότερη, οπότε οι ποταμοί είχαν τις εκβολές τους

πιο κοντά στο ηπειρωτικό χείλος (δηλαδή στα όρια της υφαλοκρηπίδας) από ότι σήμερα. Οι παλιές αυτές εκβολές έχουν κατακλυστεί από τη θάλασσα, η στάθμη της οποίας ανέβηκε από την τήξη των παγετώνων¹⁰.

Δ) Τουρβιδιτικές αποθέσεις στις αβυσσικές πεδιάδες. Προέρχονται από τουρβιδιτικά ρεύματα στην ηπειρωτική κατωφέρεια, που διαβρώνουν τα υποθαλάσσια φαράγγια και μεταφέρουν το υλικό που αποσπών σε άλλες θέσεις. Συγχρόνως, μεταφέρουν και υλικό από την νηρητική περιοχή³.

ε) Αποθέσεις από παγετώνες. Αυτές οι αποθέσεις οφείλονται στους παγετώνες της τελευταίας παγετωνικής περιόδου, είναι δηλαδή σχετικά πρόσφατες. Καθώς ο παγετώνας κινείται, κομμάτια από βράχους και ορυκτά παγιδεύονται στο εσωτερικό του. Όταν καταλήξει στη θάλασσα συνήθως τεμαχίζεται σε παγόβουνα, τα οποία ταξιδεύουν σε μεγάλη απόσταση, πριν λειώσουν και απελευθερώσουν το παγιδευμένο υλικό στο θαλάσσιο περιβάλλον¹⁰.

στ) Πελαγικές αποθέσεις: Τα πελαγικά λιθογενή ιζήματα περιλαμβάνουν κόκκους, που προέρχονται είτε από ηφαιστειακές εκρήξεις, είτε από τη μεταφορά σκόνης με τους ανέμους.

ζ) Πηλός αβυσσικών πεδιάδων. Πολύ λεπτόκοκκα αργιλικά σωματίδια λιθογενών ιζημάτων μπορούν να μεταφερθούν από τον άνεμο και τα θαλάσσια ρεύματα σε τεράστιες αποστάσεις και τελικά να αποτεθούν στα μεγάλα βάθη των ωκεανών³.

Επίσης, στα λιθογενή ιζήματα, ανήκουν και τα ηφαιστειακά, τα οποία προέρχονται από ηφαιστειακές εκρήξεις και μεταφέρονται μέσω των ανέμων σε μεγάλες αποστάσεις¹³.

Τα **βιογενή ιζήματα** σχηματίζονται από τη συσσώρευση σκελετικών υπολειμμάτων θαλασσίων οργανισμών (οστά, δόντια, κελύφη) και από τη βιολογική δραστηριότητα στη θάλασσα¹³. Η εξάπλωσή τους εξαρτάται από την παραγωγικότητα, την αποικοδόμηση και την αραίωση¹⁰. Ως παραγωγικότητα ορίζεται ο αριθμός οργανισμών που βρίσκονται στην υδατική στήλη από την επιφάνεια μέχρι τον πυθμένα του ωκεανού. Σε επιφανειακά νερά, πολύ υψηλής παραγωγικότητας, ευνοείται η παραγωγή βιογενών ιζημάτων¹⁰. Αποικοδόμηση είναι η διαδικασία διάλυσης σκελετικών υπολειμμάτων καθώς αυτά βυθίζονται προς τον πυθμένα. Ένα μέρος των βιογενών υπολειμμάτων διαλύεται πλήρως πριν προλάβει να φτάσει στον πυθμένα της θάλασσας³. Τέλος, κατά την αραίωση, στον πυθμένα συναποτίθενται διάφορων τύπων ιζήματα που μειώνουν την περιεκτικότητα των βιογενών ιζημάτων. Ιδιαίτερα, στη νηρητική περιοχή, οι μεγάλες αποθέσεις λιθογενών ιζημάτων μειώνουν τη συμμετοχή του βιογενούς υλικού. Ωστόσο έχουν εντοπιστεί νηρητικές περιοχές, με επικρατούσες τις ανθρακικές βιογενείς αποθέσεις³.

Οι κύριες ανόργανες χημικές ενώσεις που περιέχονται στα βιογενή ιζήματα είναι το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Όταν το βιογενές περιεχόμενο ποσοτικά ξεπερνά το 30%, τότε το ίζημα λέγεται όζος (ooze). Στα βιογενή ιζήματα ανήκουν οι όζοι του CaCO_3 , οι όζοι του SiO_2 , οι οργανικές λάσπες (organic muds) και οι υδρογονάνθρακες.

Το SiO_2 προέρχεται από κελύφη διατόμων (φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί) και ραδιολαρίων (ζωοπλαγκτονικοί οργανισμοί-μονοκύτταρα πλαγκτονικά πρωτόζωα). Αυτοί οι οργανισμοί συναντώνται σε κρύα επιφανειακά νερά και σε βαθιές θάλασσες, καθώς ο ρυθμός διαλυτοποίησής του SiO_2 μειώνεται με το βάθος¹². Οι κύριες πηγές CaCO_3 είναι τα κοκκολιθοφόρα (μονοκύτταροι φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί), καθώς και τα κελύφη των τρηματοφόρων (ζωοπλαγκτονικοί οργανισμοί-πρωτόζωα) και των πτερόποδων (pteropods)¹⁰. Η διαλυτότητα του CaCO_3 αυξάνεται με το βάθος, λόγω της μειωμένης θερμοκρασίας και της αυξημένης πίεσης στα βαθιά νερά σε σχέση με τα επιφανειακά¹².

Τα **υδρογενή (ή αυθιγενή) ιζήματα** σχηματίζονται ποικιλοτρόπως από την απομάκρυνση των διαλυμένων συστατικών του θαλασσινού νερού και την ακόλουθη καθίζησή τους. Στα

υδρογενή ιζήματα συμπεριλαμβάνονται οι εβαπορίτες, οι φωσφορίτες και οι σιδηρομαγγανιούχες αποθέσεις, στις οποίες ανήκουν οι κόνδυλοι μαγγανίου και οι υδροθερμικές αποθέσεις πολυμεταλλικών σουλφιδίων¹².

Οι *εβαπορίτες* είναι χημικά ιζήματα¹³, τα οποία καθιζάνουν στον πυθμένα σχετικά αβαθών θαλάσσιων λεκανών, όπου η επικοινωνία με τον ανοιχτό ωκεανό είναι περιορισμένη. Επίσης, συναντώνται στον πυθμένα των λιμνών, λόγω της εκτεταμένης ή πλήρους εξάτμισης του νερού. Γενικότερα σχηματίζονται σε κλειστές θάλασσες ή σε λιμνοθάλασσες, όπου η εξάτμιση κάνει το νερό υπέρκορο σε άλατα, οπότε και ξεκινά η καθίζηση των ιζημάτων.

Τα πρώτα άλατα που καθιζάνουν είναι τα ανθρακικά, αρχικά το ανθρακικό ασβέστιο (ασβεστόλιθος) και μετά μίγμα ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου (δολομίτης). Εάν συνεχιστεί η εξάτμιση, και η αλατότητα αυξηθεί κι άλλο, καθιζάνουν τα θειικά και ιδιαίτερα το θειικό ασβέστιο (γύψος). Μετά την εξάτμιση περίπου του 90% του νερού, το χλωριούχο νάτριο αρχίζει να καθιζάνει. Αυτό, παρόλο που βρίσκεται με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα μέσα στο θαλασσινό νερό, επειδή είναι πολύ ευδιάλυτο, καθιζάνει τελευταίο³.

Παράδειγμα κλειστής θάλασσας είναι η Μεσόγειος, η οποία επικοινωνεί με τον ωκεανό μέσω του στενού του Γιβραλτάρ. Με βάση τους εβαπορίτες, που εντοπίστηκαν κάτω από τον πυθμένα της Μεσογείου, συμπεραίνουμε, ότι η Μεσόγειος είχε αποξηραθεί στο μεγαλύτερο μέρος της πριν 6 εκατομμύρια χρόνια, όταν λόγω τεκτονικών δραστηριοτήτων ή της πτώσης της στάθμης της θάλασσας στα στενά του Γιβραλτάρ, αποκόπηκε η επικοινωνία των υδάτων της Μεσογείου με τον ωκεανό. Η Μεσόγειος άρχισε σιγά σιγά να ξεραίνεται, διότι τα νερά των ποταμών που την τροφοδοτούσαν, δεν επαρκούσαν για να αναπληρώσουν την εξάτμιση. Εβαπορίτες άρχισαν να καθιζάνουν στον πυθμένα δημιουργώντας αποθέσεις πάχους αρκετών μέτρων οι οποίες εντοπίζονται σε όλη την έκταση της Μεσογείου σε βάθη έως 4.000 μέτρα και αποτελούν ισχυρή ένδειξη, ότι η Μεσόγειος είχε αποξηραθεί στο μεγαλύτερο μέρος της πριν από 6 εκατομμύρια χρόνια με σχετικά γρήγορο ρυθμό (πιθανώς χρειάστηκαν μερικές χιλιάδες έτη για να ολοκληρωθεί η αποξήρανση). Μισό εκατομμύριο έτη αργότερα, τεκτονικά γεγονότα ή η ανύψωση της στάθμης της θάλασσας «έσπασε» το φράγμα του Γιβραλτάρ και τα νερά του Ατλαντικού χύθηκαν με ορμή γεμίζοντας και πάλι τη λεκάνη της Μεσογείου με νερό, σε χρόνο περίπου 100 ετών¹⁰.

Ως φωσφορίτες ορίζονται τα θαλάσσια ιζήματα που περιέχουν τουλάχιστον 30% φωσφόρο και εμφανίζονται στην υφαλοκρηπίδα και στο ανώτερο τμήμα της ηπειρωτικής κατωφέρειας. Ο σχηματισμός τους προϋποθέτει τροφοδοσία του υδατικού περιβάλλοντος με φωσφόρο (υπό μορφή φωσφορικών), η οποία πραγματοποιείται από τις υποθαλάσσιες αναβλύσεις (urwellings), από την αποσάθρωση φωσφορικών πετρωμάτων της χέρσου και από την αποικοδόμηση οργανικού υλικού προερχόμενο από οργανισμούς.

Οι *κόνδυλοι μαγγανίου* στον πυθμένα αβυσσικών περιοχών σχηματίζονται από την απόθεση ανοργάνων ενώσεων (minerals) του θαλασσινού νερού γύρω από ένα μεγάλο σωματίδιο, όπως το δόντι ενός καρχαρία¹⁰. Αυτοί αποτελούνται από διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) σε ποσοστό 30% και οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) σε ποσοστό 20% και μεγάλες ποσότητες άλλων μετάλλων, όπως χαλκού, κοβαλτίου, ψευδαργύρου και νικελίου. Ο σίδηρος και το μαγγάνιο βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις πιθανόν γιατί προέρχονται από την αποσάθρωση των προϊόντων ηφαιστειακής δράσης στον πυθμένα των ωκεανών, από το νερό των υδροθερμικών πηγών που βρίσκονται κοντά στον άξονα της ωκεάνιας ράχης και από το νερό των ποταμών, στο οποίο, αυτά τα δύο μέταλλα βρίσκονται υπό τη μορφή διαλυτών χημικών ενώσεων³.

Τα *πολυμεταλλικά σουλφίδια* βρίσκονται κοντά σε υδροθερμικές πηγές και περιέχουν μεγάλες ποσότητες μετάλλων και χημικών ενώσεων του θείου. Αμέσως μετά την απελευθέρωσή τους

στο θαλασσινό νερό γύρω από την πηγή, οξειδώνονται και αποτίθενται ως λεπτά σωματίδια ένυδρων υδροξειδίων^{12,13}.

Τα **κοσμογενή ιζήματα** προέρχονται από τη σύγκρουση μεγάλων σωμάτων στο διάστημα, τα οποία, κατά την είσοδό τους στη γήινη ατμόσφαιρα, αναφλέγονται, οπότε και παράγονται μικροί κόκκοι, οι οποίοι πέφτουν στις ηπείρους και στους ωκεανούς, ως κοσμική σκόνη¹¹. Η σκόνη αποτελείται από πυριτικά άλατα και μέταλλα¹². Ετησίως, 1000-50000 τόνοι κοσμικής σκόνης πέφτουν στις ηπείρους και στους ωκεανούς, αμελητέα ποσότητα στο σύνολο των θαλασσίων ιζημάτων, γιατί ισοδυναμεί περίπου με έναν κόκκο άμμου ανά τετραγωνικό εκατοστό ανά μερικά χρόνια³.

Τέλος, τα θαλάσσια ιζήματα, ανάλογα με το περιβάλλον ιζηματογένεσης, διακρίνονται σε νηρητικά και πελαγικά. Στο νηρητικό περιβάλλον, τα ιζήματα του οποίου είναι χονδρόκοκκα, λιθογενούς προέλευσης, ανήκει η παράκτια ζώνη και η υφαλοκρηπίδα και περιορίζεται μέχρι την ισοβαθή των 200m. Σε αυτό, οι ρυθμοί ιζηματογένεσης είναι υψηλοί και η ιζηματογένεση λαμβάνει χώρα υπό τις υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στην υφαλοκρηπίδα.

Από την άλλη μεριά, το πελαγικό περιβάλλον, στο οποίο συναντώνται ιζήματα λεπτόκοκκα, λιθογενούς ή βιογενούς προέλευσης, που μεταφέρονται μέσω του αέρα προς αυτό, εκτείνεται πέρα από την υφαλοκρηπίδα, δηλαδή σε νερά βαθύτερα των 200m. Εκεί, οι ρυθμοί ιζηματογένεσης, είναι χαμηλοί³.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ

Οι κλειστές θαλάσσιες λεκάνες (π.χ. Μεσόγειος, Βαλτική, Μαύρη θάλασσα) και οι παράκτιες ζώνες δέχονται περιβαλλοντικές πιέσεις τόσο από φυσικές διεργασίες όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (2017/845/ΕΚ). Στις φυσικές πιέσεις συμπεριλαμβάνονται η διάβρωση των ακτών από τη δράση των κυμάτων, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας από φυσικές κλιματικές αλλαγές, καθώς και οι φυσικές καταστροφές (σεισμοί, ηφαιστειακές εκρήξεις, τσουνάμι). Οι ανθρωπογενείς πιέσεις έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς είναι υπεύθυνες για τη θαλάσσια ρύπανση, την αλλοίωση της παράκτιας μορφολογίας και του θαλάσσιου πυθμένα, τη ραγδαία κλιματική αλλαγή, μεταβολές στα παράκτια και στα θαλάσσια οικοσυστήματα, αλλά και για τη μείωση της βιοποικιλότητας¹.

Ως θαλάσσια ρύπανση ορίζεται από ομάδα ειδικών του ΟΗΕ, η άμεση ή έμμεση προσθήκη από τον άνθρωπο στο θαλάσσιο περιβάλλον (συμπεριλαμβανομένων των εκβολών ποταμών) ουσιών ή ενέργειας, η οποία έχει αρνητικά αποτελέσματα όπως: βλάβες στους ζωντανούς οργανισμούς, δυσάρεστες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, παρεμπόδιση των θαλάσσιων δραστηριοτήτων, όπως η αλιεία και γενικότερη υποβάθμιση της ποιότητας του θαλασσινού νερού.

Οι κύριες πηγές ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι:

- οι βιομηχανικές και οι γεωργικές δραστηριότητες,
- τα αστικά λύματα,
- τα έργα στις ακτές και οι παρεμβάσεις στα χερσαία συστήματα,
- οι τουριστικές δραστηριότητες,
- οι υδατοκαλλιέργειες,
- οι απορρίψεις των πλοίων,
- η κίνηση των πλοίων και η λειτουργία των λιμανιών.

Οι κύριοι τρόποι εισόδου ρύπων στη θάλασσα είναι τα ποτάμια, οι αγωγοί μεταφοράς αποβλήτων, η έκπλυση των εδαφών, η απόπλυση γεωργικών εκτάσεων, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, οι θαλάσσιες μεταφορές και οι απορρίψεις από πλοία³.

Οι σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων που καταλήγουν στη θάλασσα είναι οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, τα απορρίμματα, τα βαρέα μέταλλα, τα θρεπτικά συστατικά, οι φυτοπροστατευτικές ουσίες, οι συνθετικές οργανικές ενώσεις (απορρυπαντικά, φάρμακα) η θερμότητα και η ραδιενέργεια³.

Οι ρύποι διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη διαλυτότητα στο θαλασσινό νερό, το χρόνο παραμονής στο θαλάσσιο περιβάλλον και την τοξικότητα στους οργανισμούς. Σε περιπτώσεις ταυτόχρονης ύπαρξης πολλών ρύπων είναι πιθανό να εμφανιστούν φαινόμενα συνέργειας με πολλαπλάσια τοξικά αποτελέσματα³.

Στον πίνακα 2.1 φαίνονται οι κύριοι ρύποι του θαλάσσιου περιβάλλοντος και οι πηγές τους¹.

Πίνακας 2.1: Κύριοι ρύποι του θαλάσσιου περιβάλλοντος και οι πηγές τους

Ρυπογόνος ουσία	Φυσική προέλευση	Ανθρωπογενής προέλευση
Υδρογονάνθρακες πετρελαίου	Εκροές ποταμών, ηφαιστειακές εκρήξεις, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις	Μεταφορικά μέσα, αεροζόλ, εκπλύσεις αστικών περιοχών
Αιωρούμενα σωματίδια	Εκροές ποταμών, ηφαιστειακές εκρήξεις, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις	Κτηνοτροφικές δραστηριότητες/εκπλύσεις, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα
Βαρέα μέταλλα	Εκροές ποταμών, ηφαιστειακές εκρήξεις, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, διάβρωση ιζημάτων/πετρωμάτων	Βιομηχανικά και αστικά απόβλητα
Θρεπτικά συστατικά	Εκροές ποταμών, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, διάβρωση ιζημάτων/πετρωμάτων	Αστικά λύματα, λιπάσματα, γεωργικές καλλιέργειες
Ραδιενεργά υλικά	Εκροές ποταμών, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις	Βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, εργοστάσια πυρηνικής ενέργειας, πυρηνικές δοκιμές

2.1 Βαρέα μέταλλα

Για τα βαρέα μέταλλα δεν υπάρχει κάποιος συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων. Συχνά ο όρος βαρέα μέταλλα χρησιμοποιείται για μία μεγάλη ομάδα μετάλλων και μεταλλοειδών, με πυκνότητα μεγαλύτερη των 4g/cm^3 . Τα κυριότερα βαρέα μέταλλα που σχετίζονται με προβλήματα ρύπανσης και τοξικότητας είναι ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το μαγγάνιο¹⁵.

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία του φλοιού της γης και υπάρχουν σε συγκεντρώσεις υποβάθρου στα εδάφη, στα ιζήματα, στο νερό και στους ζωντανούς οργανισμούς. Επίσης, απαντώνται σε όλες τις φάσεις του θαλάσσιου συστήματος και κατατάσσονται στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων (trace elements), αφού οι συγκεντρώσεις τους στα νερά και στα ιζήματα είναι πολύ χαμηλές¹⁵. Εξαιρέσεις αποτελούν το αργίλιο και ο σίδηρος, που είναι τα αφθονότερα στη λιθόσφαιρα και εμφανίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις στα ιζήματα¹⁶. Τέλος, δεν βιοαποικοδομούνται και δεν καταστρέφονται¹⁵.

2.1.1 Πηγές βαρέων μετάλλων

Οι φυσικές πηγές μετάλλων στη θάλασσα είναι η αποσάθρωση των παράκτιων πετρωμάτων, η υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση, οι υδροθερμικές πηγές και οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Όμως, οι ανθρωπογενείς πιέσεις είναι η κύρια πηγή βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- Τα ορυχεία (σε λειτουργία ή εγκαταλελειμμένα) και οι δραστηριότητες για την κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή μετάλλων, σημαντικές πηγές μετάλλων στο περιβάλλον, που επηρεάζουν την ευρύτερη περιοχή γύρω από αυτά.
- Οι βιομηχανίες παραγωγής, επεξεργασίας και μορφοποίησης μετάλλων, όπως η χαλυβουργία, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα πετροχημικά εργοστάσια, η παραγωγή λιπασμάτων, η βυρσοδεψία, η υφασματοβιομηχανία, που απελευθερώνουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος και στα υδάτινα συστήματα, πολλές φορές, χωρίς να έχει προηγηθεί διαδικασία διαχείρισης.
- Τα αστικά λύματα που εισέρχονται από σημειακές πηγές και την αποστράγγιση των βρόχινων νερών.
- Τα αγροτικά υλικά (λιπάσματα και φυτοφάρμακα) που χρησιμοποιούνται κατά τη διεξαγωγή των γεωργικών δραστηριοτήτων. Το έδαφος εμπλουτίζεται σε οργανικές ενώσεις και μέταλλα, τα οποία στη συνέχεια αποσπώνται από το έδαφος, μέσω της έκπλυσης της επιφάνειας, της διάβρωσης και της διάσπασης των ορυκτών, οπότε και διακινούνται μέσω των ποταμών και του υπόγειου νερού και τελικά καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον.
- Τα αιωρούμενα σωματίδια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τις καμινάδες των βιομηχανικών μονάδων, υπό τη μορφή στερεών μη πτητικών χημικών ενώσεων ή ενωμένα με

άλλα χημικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, το θείο και το χλώριο. Η σκόνη διασπείρεται με τους ανέμους, οπότε φτάνει μέχρι και σε πολύ μακρινές αποστάσεις από την πηγή προέλευσης και μέσω των κατακρημνίσεων, καθιζάνει στο έδαφος ή καταλήγει στα υδάτινα συστήματα.

- Τα ορυκτά καύσιμα, κατά την καύση των οποίων, παράγονται μέταλλα. Παραδείγματα είναι η καύση βενζίνης, που έχει ως προϊόν το μόλυβδο, η καύση κάρβουνου που παράγει ουράνιο και χρώμιο και του αργού πετρελαίου που παράγει βανάδιο.
- Ηλεκτρονικά υλικά. Πολλά βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Επίσης, μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή ηλεκτρονικών υλικών και από την απόρριψή τους ως απόβλητα μετά τη χρήση τους¹⁷.

Η ρύπανση από μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση συγκεντρώσεων υψηλότερων από τα φυσικά επίπεδα υποβάθρου. Για το λόγο αυτό, η αξιολόγηση της ρύπανσης ενός περιβαλλοντικού διαμερίσματος από βαρέα μέταλλα, περιλαμβάνει τη συσχέτιση των υπάρχουσών συγκεντρώσεων μετάλλων με τις συγκεντρώσεις υποβάθρου¹⁶.

2.1.2 Κατανομή στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα μέταλλα, μετά την είσοδό τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, κατανέμονται ανάμεσα στη διαλυτή φάση (μέγεθος μικρότερο του 1nm), την κolloειδή (μέγεθος μεταξύ 1nm και 0,45μm) και την αιωρούμενη-σωματιδιακή (μέγεθος μεγαλύτερο των 0,45μm) φάση¹⁸.

Οι επικρατούσες μορφές, καθώς και η διαλυτότητα της κάθε μίας, εξαρτώνται από τις επικρατούσες υδροδυναμικές συνθήκες (κίνηση θαλασσίων μαζών, ύπαρξη πυκνοκλινούς), τις φυσικοχημικές παραμέτρους (θερμοκρασία, pH, ιονική ισχύς, αλατότητα, δυναμικό οξειδαναγωγής), τη συγκέντρωση και τη σύσταση της οργανικής ύλης, την παρουσία ανόργανων υποκαταστατών, καθώς και τις συναγωνιστικές και ανταγωνιστικές επιδράσεις.

Επίσης, σημαντικό ρόλο έχουν οι φυσικές, οι χημικές και οι βιολογικές διεργασίες. Στις φυσικές, όπου ανήκουν η διάλυση και η διασπορά, τα χημικά στοιχεία εισέρχονται στο θαλασσινό νερό και στη συνέχεια, μέσω των ρευμάτων και της διάχυσης, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Στις χημικές διεργασίες συμπεριλαμβάνονται η καθίζηση, η προσρόφηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση και στις βιολογικές η πρόσληψη από τους υδρόβιους οργανισμούς με μηχανισμούς απορρόφησης και οι αντιδράσεις μεταβολισμού. Στις ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών, αγωγών λυμάτων ή όμβριων νερών, παρατηρείται συσσώρευση ιχνοστοιχείων στη σωματιδιακή φάση και επομένως η απομάκρυνσή τους από το θαλάσσιο νερό, μέσω της διαρκούς καταβύθισης σωματιδίων¹⁹.

Οι κυριότερες διαλυτές μορφές των βαρέων μετάλλων είναι:

- ελεύθερα (ενυδατωμένα) ιόντα ($Me^{n+}_{(aq)}$),
- ιονικά ζεύγη και ανόργανα σύμπλοκα ($MeCl^+$, $MeCO_3$, $[Me(CN)_6]^{3-}$, $Me(OH)_2Cl$),
- οργανικά σύμπλοκα με ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, όπως $Me-SR$, $Me-OOCR$, αλκυλομεταλλικές ενώσεις, υδροξυοξέα, αμινοξέα, πεπτιδία.

Εκτός από τις διαλυτές μορφές, τα μέταλλα συναντώνται:

- ως οργανικά σύμπλοκα με μεγάλου μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις (Me -λιπίδια, Me -χουμικά οξέα, Me -χρωστικές, Me -πολυσακχαρίτες, Me -φουλβικά),
- ως διεσπαρμένα κolloειδή ($FeOOH$, $Fe(OH)_3$, MnO_2),
- ως σουλφίδια (Me_2S_x),
- στις αργίλους,
- με τη μορφή ανθρακικών ($Me_2(CO_3)_x$),

- ενσωματωμένα σε οργανισμούς¹⁹.

Τα μέταλλα των αιωρούμενων σωματιδίων και των ιζημάτων είναι λιγότερο διαθέσιμα σε σχέση με τα διαλυτά. Η διαθεσιμότητά τους εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητές τους, τη φύση του αιωρούμενου υλικού, το είδος του οργανισμού που τα προσλαμβάνει, καθώς και από τις επικρατούσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες στο υδάτινο σύστημα⁶. Οι κυριότεροι τρόποι σύνδεσης των μετάλλων στις σωματιδιακές μορφές (μορφές μεγέθους μεγαλύτερου των 0,45μm) είναι οι εξής²⁰:

➤ **Καθίζηση.** Η καθίζηση των υδροξειδίων, των ανθρακικών αλάτων και των σουλφιδίων των μετάλλων αποτελεί τρόπο μεταφοράς διαλυτών μετάλλων προς το ίζημα. Η ικανότητα κατακράτησης μετάλλων σε ιζήματα ακολουθεί τη σειρά: οξείδια Mn>οργανική ύλη>οξείδια Fe, αργιλικά ορυκτά. Ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τα ιζήματα δρουν είτε σαν πηγές είτε σαν αποθήκες μετάλλων. Οι μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών στο περιβάλλον των ιζημάτων μπορεί να προκαλέσουν επανακινητοποίηση των συνδεδεμένων μετάλλων σε αυτά. Σε αλκαλικό διάλυμα ($9 < \text{pH} < 12$), η διαλυτότητα των υδροξειδίων μειώνεται, σε ουδέτερο αυξάνεται και σε όξινο πραγματοποιείται η πλήρης διαλυτοποίησή τους. Επίσης, τα σουλφίδια των βαρέων μετάλλων είναι πρακτικά αδιάλυτα σε ουδέτερο pH, ενώ η διαλυτότητά τους αυξάνεται σε όξινο περιβάλλον. Τέλος, η διαλυτότητα των ανθρακικών ορυκτών αυξάνεται παρουσία CO₂ στο διάλυμα.

➤ **Προσρόφηση.** Η προσρόφηση πραγματοποιείται με δυνάμεις Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύματος και της επιφάνειας στερεών σωματιδίων. Σωματίδια με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, όπως αργιλικά ορυκτά, υδροξείδια Fe-Mn, άμορφα πυριτικά οξέα και οργανικές ενώσεις, προσροφούν κατιόντα από το νερό και απελευθερώνουν ισοδύναμες ποσότητες άλλων κατιόντων, μέσω μηχανισμών ιονανταλλαγής.

Οι μηχανισμοί σύνδεσης βασίζονται στην προσροφητική ικανότητα των αρνητικά φορτισμένων ομάδων (SiOH⁻, AlOH⁻, AlOH₂⁻ στα αργιλικά ορυκτά, FeOH⁻ στα υδροξείδια Fe, καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες OH⁻ στις οργανικές ενώσεις). Το pH παίζει σημαντικό ρόλο, γιατί τα υδρογονοκατιόντα ανταγωνίζονται άλλα κατιόντα για θέσεις προσρόφησης. Οπότε μικρή μεταβολή pH μπορεί να προκαλέσει απότομη αύξηση ή ελάττωση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα.

Σε χαμηλό pH, όπου επικρατούν θετικά φορτισμένες επιφάνειες, παρατηρείται απελευθέρωση προσροφημένων κατιόντων, ενώ σε υψηλό pH επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Σε ενδιάμεσες τιμές pH, το ηλεκτρικό φορτίο είναι μηδέν, οπότε και δημιουργούνται συνθήκες γνωστές ως σημείο μηδενικού φορτίου.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μείωση του pH οδηγεί σε απομάκρυνση των μετάλλων από τη διαλυτή φάση. Παράδειγμα είναι η προσρόφηση μετάλλων σε χουμικά οξέα, τα οποία καθιζάνουν σε χαμηλές τιμές pH. Το θαλασσινό νερό έχει σχεδόν σταθερό pH (περίπου 8,2), ενώ μεταβολές της οξύτητας παρατηρούνται μόνο σε περιοχές ανάμιξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως στις εκβολές των ποταμών ή των αγωγών, ή σε περιοχές με ανοξικές συνθήκες²⁰.

➤ **Προσρόφηση στα αργιλικά ορυκτά.** Η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να δεσμεύουν κατιόντα, εξαρτάται από:

1. Δεσμούς γύρω από τις ακμές των δομικών μονάδων Si-Al, οι οποίοι μπορούν να αντισταθμιστούν με τη δέσμευση κατιόντων. Ο αριθμός των δεσμών και η χωρητικότητα προσρόφησης κατιόντων, αυξάνει με την αύξηση της διαμέτρου των κόκκων και με τις ατέλειες του πλέγματος. Αυτός ο τρόπος προσρόφησης ισχύει κυρίως για τον καολίνη.

2. Αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} και του Al^{3+} από δισθενή ιόντα στις τετραεδρικές και τις οκταεδρικές στιβάδες των δομικών μονάδων των αργιλικών ορυκτών. Αυτός ο τρόπος προσρόφησης με υποκατάσταση μέσα στο πλέγμα, είναι σημαντικός, κυρίως για ορυκτά των μονάδων μαρμαρυγιών (ιλλίτης) και χλωριτών.

Σε όξινο περιβάλλον, παρατηρείται απελευθέρωση κατιόντων. Παράγοντες, όπως το σθένος των ιόντων, η εφυδάτωση, η ηλεκτραρνητικότητα, το δυναμικό ιονισμού, επηρεάζουν την εκλεκτική συγγένεια των αργιλικών ορυκτών για τα διάφορα μέταλλα. Η ικανότητα σύνδεσης των μετάλλων σε αργιλικά ορυκτά είναι η: $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Η μεγάλη συγγένεια του Pb με τα αργιλικά ορυκτά, σχετίζεται με το γεγονός ότι η ιοντική του ακτίνα είναι παρόμοια με εκείνη του K, το οποίο είναι πρωταρχικά ενσωματωμένο στα αργιλικά ορυκτά.

➤ **Συγκαταβύθιση με υδροξείδια σιδήρου-μαγγανίου.** Τα υδροξείδια Fe-Mn αποτελούν σημαντικό μέσο καταβύθισης ιχνοστοιχείων, μέσω μηχανισμών συγκαθίζησης. Είναι άμορφοι ή κρυσταλλικοί σχηματισμοί, με μεγάλη επιφάνεια και με υψηλή κατιοανταλλακτική ικανότητα. Υπό οξειδωτικές συνθήκες, ευνοείται η καταβύθιση των ιχνοστοιχείων, ενώ, σε αναγωγικά περιβάλλοντα, τα προσροφημένα μέταλλα κινητοποιούνται εύκολα, οπότε και απελευθερώνονται από τα υδροξείδια.

Σε όξινο περιβάλλον, το φορτίο της επιφάνειας των στερεών σωματιδίων είναι θετικό, οπότε τα υδροξείδια συμπεριφέρονται ως ανιοανταλλάκτες και παρατηρείται απελευθέρωση μετάλλων, ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον, όπου το φορτίο είναι αρνητικό, δρουν ως κατιοανταλλάκτες, οπότε και ευνοείται ο σχηματισμός τους και σε ουδέτερο εμφανίζουν περιορισμένη χωρητικότητα για ανταλλαγή ανιόντων και κατιόντων.

➤ **Συγκαταβύθιση με ανθρακικά.** Τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης και ο δολομίτης. Τα βαρέα μέταλλα ενώνονται με τα ανθρακικά ιόντα με χημική καθίζηση προς σχηματισμό αδιάλυτων ανθρακικών αλάτων ή σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις δεν είναι αρκετά υψηλές ώστε να ικανοποιείται το γινόμενο διαλυτότητας των ανθρακικών αλάτων, υποκαθιστώντας το ασβέστιο ή το μαγνήσιο στην επιφάνεια ή στο κρυσταλλικό πλέγμα των ανθρακικών ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ανθρακικά είναι χαμηλότερες από εκείνες στο μη ανθρακικό κλάσμα.

➤ **Σύνδεση με οργανική ύλη.** Η σύνδεση των μετάλλων με οργανική ύλη, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σταθερών συμπλόκων, που οδηγεί στην απομάκρυνση των μετάλλων από την υδάτινη στήλη. Επιπροσθέτως, οι οργανικές ενώσεις μεταβάλλουν την κατανομή μεταξύ των οξειδωμένων και των ανηγμένων μορφών των μετάλλων, ελαττώνουν την τοξικότητα και μεταβάλλουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους, επηρεάζουν το ποσοστό προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια, όπως και τη σταθερότητα των κolloειδών μεταλλικών ενώσεων. Η οργανική ύλη σε υδατικά περιβάλλοντα με αναγωγικές συνθήκες, είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένη σε μέταλλα. Η ικανότητα σύνδεσης μετάλλων στην οργανική ύλη ακολουθεί τη σειρά: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$.

Η οργανική ύλη των φυσικών υδάτινων οικοσυστημάτων είναι βιολογικής προέλευσης ή προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Περίπου το 40-70% της οργανικής ύλης αποτελείται από χουμικά οξέα, τα οποία είναι ετερογενή πολυμερή και χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος μοριακού βάρους (700-2.000.000).

Οι οργανικές επιφάνειες που προσφέρονται για προσρόφηση μετάλλων, προέρχονται από οργανισμούς, όπως βακτήρια και άλγη, από αποικοδόμηση φυτικών και ζωικών οργανισμών και τη συμπύκνωση χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών ενώσεων, καθώς και από οργανική ύλη χαμηλού μοριακού βάρους, που έχει προσροφηθεί σε αργιλικά υποστρώματα ή μεταξύ υδροξειδίων²⁰.

➤ **Σύνδεση με σουλφίδια.** Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα σαν υπολειμματικά σωματίδια και σαν προϊόντα διαγένεσης. Και στις δύο περιπτώσεις, ο πυρίτης (FeS_2) είναι η πιο άφθονη μορφή. Στα θαλάσσια ιζήματα, ο διαγενετικός πυρίτης δημιουργείται μερικά εκατοστά κάτω από τη μεσεπιφάνεια νερού-ιζήματος, όπου υπάρχει αρκετή οργανική ύλη, οπότε και τροφοδοτείται η βακτηριακή αναγωγή των διαλυτών θεικών. Συνήθως τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται ενωμένα στα σουλφίδια υπό αναγωγικές συνθήκες¹⁹.

➤ **Σύνδεση με πυρίτιο στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών.** Η σύνδεση γίνεται με υποκατάσταση από βαρέα μέταλλα ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος πρωτογενών ορυκτών που επιβίωσαν κατά τη διάβρωση ή δευτερογενών πυριτικών που σχηματίστηκαν κατά την διάβρωση και τη διαγένεση. Όμως είναι πιθανός και ο φυσικός εγκλεισμός μιας άλλης φάσης μέσα στην πυριτική ή ενσωμάτωση σε βιογενές πυρίτιο προερχόμενο από σκελετικό υλικό φυτοπλαγκτονικών ειδών, όπως ραδιολάρια ή διάτομα. Από πλευράς κοκκομετρίας, τα ανθεκτικά πρωτογενή ορυκτά (χαλαζίας, αλκαλικοί άστριοι) συναντώνται στα κλάσματα της άμμου και της ιλύος, ενώ τα δευτερογενή αργιλοπυριτικά ορυκτά κυριαρχούν σε λεπτότερα κλάσματα. Οι ιονικές μορφές των περισσότερων μετάλλων, πιθανόν μαζί με τις πιο ασταθείς συμπλοκοποιημένες μορφές, είναι οι πλέον διαθέσιμες στους οργανισμούς που τρέφονται μέσω της διαλυτής φάσης. Τα μέταλλα που είναι συνδεδεμένα με τα πιο ασταθή γεωχημικά υποστρώματα, δηλαδή εκτός του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών, είναι πιο ευκίνητα και διαθέσιμα στους βενθικούς οργανισμούς που τρέφονται μέσω της σωματιδιακής φάσης. Αυτά τα ασθενώς δεσμευμένα μέταλλα, μαζί με τα διαλυτά μεταλλικά ιόντα του νερού των πόρων, διαμορφώνουν το βιοδιαθέσιμο κλάσμα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς¹⁹.

2.1.3 Βιοχημικός ρόλος

Τα βαρέα μέταλλα, ανάλογα με τη σημασία τους για την επιβίωση των οργανισμών, διακρίνονται σε μικροθρεπτικά-απαραίτητα (essential) και μη απαραίτητα (no essential). Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται όσα είναι απαραίτητα για την επιβίωση και την ανάπτυξη όλων των οργανισμών, καθώς περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις σε εξειδικευμένα ένζυμα και άλλες μεταλλοπρωτεΐνες, μέσω των οποίων συμμετέχουν σε σημαντικές μεταβολικές λειτουργίες και καταλύουν σημαντικές βιολογικές αντιδράσεις. Από την άλλη μεριά, η έλλειψή τους οδηγεί σε μεταβολικές δυσλειτουργίες και προκαλεί ασθένειες στους οργανισμούς. Τα μικροθρεπτικά μέταλλα είναι τα Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Mo, Cr και Se. Επίσης, οι υπερβολικά υψηλές συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων έχουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς.

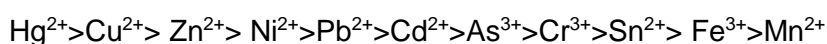
Ως μη απαραίτητα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα, για τα οποία δεν έχει βρεθεί κάποια θετική επίδραση στις βιοχημικές λειτουργίες²¹. Σε αυτά ανήκουν τα As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl και U.

Οι τοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων, οφείλονται σε ανταγωνισμό για θέσεις σύνδεσης με σημαντικούς μεταβολίτες, αντικατάσταση απαραίτητων ιόντων, αντιδράσεις με θειολικές ομάδες ($-\text{SH}$), βλάβες σε κυτταρικές μεμβράνες και αντιδράσεις με τις φωσφορικές ομάδες των ATP και ADP. Οι οργανισμοί διαθέτουν ομοιοστατικούς μηχανισμούς, που τους επιτρέπουν να ανέχονται μικρές διακυμάνσεις στην έκθεση σε μη απαραίτητα μέταλλα. Αλλά η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οδηγεί σε αδυναμία των μηχανισμών να αντεπεξέλθουν και τελικά ίσως και στο θάνατο¹⁹. Τα μέταλλα είναι χαμηλής τοξικότητας, ενδιάμεσης τοξικότητας και πολύ τοξικά¹⁷ (πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση μετάλλων ανάλογα με την τοξικότητα

Χαμηλής τοξικότητας	Ενδιάμεσης τοξικότητας	Πολύ τοξικά
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Sc ³⁺ , σπάνιες γαίες	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ²⁺ , Ti ²⁺ , Zn ²⁺ , V ²⁺ , Sb, As, Sn ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Ga ³⁺	Ag ⁺ , Au ⁺ , Cu ⁺ , Pd ²⁺ , Pb ⁴⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Pt ²⁺ , Bi ³⁺

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί προσλαμβάνουν μέταλλα άμεσα, από τη συνολική επιφάνεια του σώματός τους, από τις αναπνευστικές δομές (βράγχια, πνεύμονες) και από το πεπτικό σύστημα. Η τοξικότητα, η οποία συνήθως εκφράζεται με την παράμετρο LC50 (Lethal Concentration) ή LD50 (Lethal Dose), εξαρτάται από αβιοτικούς παράγοντες όπως το διαλυμένο οξυγόνο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, το pH, τη θερμοκρασία, την ολική ιονική ισχύ/αλατότητα, τη συγκέντρωση των επί μέρους μορφών των μετάλλων, τη φύση και τη συγκέντρωση των διαλυτών υποκαταστατών, τη συγκέντρωση άλλων μετάλλων με ανταγωνιστική δράση, αλλά και από βιοτικούς παράγοντες, όπως τη φυσιολογική κατάσταση και τη διατροφή του οργανισμού, τη φάση του βιολογικού του κύκλου, την ηλικία, το φύλο και το μέγεθός του. Η σειρά τοξικότητας από το πιο τοξικό μέταλλο προς το λιγότερο τοξικό, είναι η ακόλουθη¹⁹:



Η χρήση των βιοδεικτών για την παρακολούθηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα είναι αυξημένη τα τελευταία χρόνια. Ως βιοδείκτες χρησιμοποιούνται μέλη χλωρίδας και πανίδας, τα οποία συλλέγονται, υπόκεινται σε επεξεργασία και αναλύονται, με σκοπό τη μέτρηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε αυτά¹⁶.

2.1.4 Περιβαλλοντική συμπεριφορά

Τα χημικά στοιχεία, με βάση τη γεωχημική τους συγγένεια, ταξινομούνται σε λιθόφιλα, σιδηρόφιλα και χαλκόφιλα.

Τα λιθόφιλα είναι συγκεντρωμένα στο φλοιό της γης και συναντώνται περισσότερο σαν οξειδία και στις ενώσεις που έχουν οξυγόνο, ιδιαίτερα στα πυριτικά. Τα χαλκόφιλα είναι διαδεδομένα κυρίως στο μανδύα της γης παρά στον πυρήνα και στο φλοιό και έχουν την τάση να συγκεντρώνονται σε θειούχα ορυκτά. Τέλος, τα σιδηρόφιλα παρουσιάζουν σχετικά ασθενή τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και το θείο και είναι διαλυτά σχετικά εύκολα σε σιδηρούχα τήγματα. Επίσης, είναι διαδεδομένα στους σιδηρομετεωρίτες, καθώς και στο εσωτερικό της γης κυρίως στον πυρήνα.

Αρκετά στοιχεία εμφανίζουν χαρακτηριστικά και από τις τρεις ομάδες, γιατί η κατανομή κάθε στοιχείου εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό περιβάλλον του συστήματος²². Σε αυτή την ενότητα καταγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς 7 βαρέων μετάλλων.

• Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι ένα σημαντικό στοιχείο της γης, καθώς αποτελεί το 10% του πυρήνα της. Είναι σιδηρόφιλο και λιγότερο άφθονο στο γήινο φλοιό. Στο περιβάλλον, συναντάται κυρίως συνδυασμένο με οξυγόνο και θείο ως οξειδία και θειούχα ορυκτά, αντίστοιχα²². Τα πιο γνωστά ορυκτά είναι ο μιλλερίτης (NiS), ο γαρνιερίτης (NiMgH₂SiO₄), ο νικελίνης (NiAs) και ο αμοιβίτης (Ni₂S₂As)²³. Η αποσάθρωση των θειούχων ορυκτών ελευθερώνει ιόντα Ni²⁺ τα οποία έχουν παρόμοιο μέγεθος με τα ιόντα Mg²⁺ και τα αντικαθιστούν στα πυριτικά ορυκτά. Μεγάλες περιεκτικότητες νικελίου υπάρχουν σε πολύ βασικά πετρώματα και σε σερπεντινωμένα εδάφη.

Το νικέλιο χρησιμοποιείται πολύ στην μεταλλουργία, σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα κράματα, όπως και στις επιμεταλλώσεις²². Οι ανθρωπογενείς πηγές του στο περιβάλλον είναι οι διεργασίες που οδηγούν στα προϊόντα του νικελίου. Οι κύριες πηγές εκπομπών στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για θέρμανση ή για παραγωγή θερμότητας, όπως και η αποτέφρωση των αποβλήτων και της λάσπης των αστικών λυμάτων.

Το Ni είναι αρκετά τοξικό για τους οργανισμούς και η έκθεση σε σκόρες με νικέλιο έχει αναγνωριστεί ως πιθανή αιτία καρκίνου του πνεύμονα²².

- **Χρώμιο (Cr)**

Το χρώμιο είναι ένα λιθόφιλο στοιχείο με μέτρια αφθονία στο γήινο φλοιό, που συναντάται κυρίως σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα, όπου αντικαθιστά το μαγνήσιο, καθώς και σε αποθέσεις του μικτού ορυκτού χρωμίτη (FeCrO_4). Στα σερπεντινιωμένα εδάφη, που προέρχονται από αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων, βρίσκονται πολύ υψηλές περιεκτικότητες χρωμίου και νικελίου²². Στη φύση, το χρώμιο συναντάται στην τρισθενή (χρωμίτης) και στην εξασθενή (χρωμικά άλατα) μορφή του²⁴. Η παρουσία και η κατανομή των δύο κύριων οξειδωτικών μορφών του στα φυσικά ύδατα εξαρτάται από τους μηχανισμούς οξειδωσης-αναγωγής, αλλά και από τις διαδικασίες καταβύθισης-διαλυτοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης. Η επικρατούσα οξειδωτική κατάσταση στα ιζήματα²⁴ είναι σχεδόν πάντα η +3. Το χρώμιο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία και στις μπιγιές²².

Όσον αφορά το βιολογικό του ρόλο, στην τρισθενή μορφή είναι μικροθρεπτικό στοιχείο, απαραίτητο για το μεταβολισμό των υδατανθράκων στα ζώα και στον άνθρωπο, ενώ στην εξασθενή είναι τοξικό και καρκινογενές²².

- **Βανάδιο (V)**

Το βανάδιο είναι ένα λιθόφιλο στοιχείο με μέση αφθονία στο γήινο φλοιό²². Βρίσκεται ευρέως σε οξειδία στις οξειδωτικές καταστάσεις +3, +4, +5 και σε θειούχα ορυκτά. Τα κύρια ορυκτά του είναι ο βαναδινίτης ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), ο καρνοτίτης ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και ο πατρονίτης (VS_4). Επίσης, υπάρχει στο αργό πετρέλαιο, με τη μορφή πορφυριτικών συμπλόκων²² του ιόντος $[\text{VO}]^{2+}$. Η εξαγωγή του μετάλλου από τα ορυκτά γίνεται συνήθως με μετατροπή τους σε V_2O_5 και ακολούθως αναγωγή με ανθρακικά ή με άργιλο. Οι συγκεντρώσεις του στα νερά είναι χαμηλές, αλλά στα εδάφη μεγαλύτερες λόγω αποσάθρωσης. Η σπουδαιότερη χρήση του είναι στην κατασκευή χαλύβων²³.

Είναι απαραίτητο στοιχείο, αν και η βιολογική του δράση δεν είναι πλήρως κατανοητή. Σε κάποια βακτήρια συμμετέχει στη σταθεροποίηση του αζώτου ή υπάρχει σε ένζυμα που καταλύουν τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε κάποιους θαλάσσιους οργανισμούς, όπως τα ασκίδια, απαντώνται υψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα (π.χ. 1,5 % στο *Ascidia nigra*), αλλά οι λόγοι γι' αυτό είναι άγνωστοι²².

- **Κάδμιο (Cd)**

Το κάδμιο συνιστά σπάνιο στοιχείο στο γήινο φλοιό και είναι χαλκόφιλο, συνήθως ενωμένο με θείο²². Όσον αφορά τη θέση του στον Περιοδικό Πίνακα, ανήκει στην ίδια ομάδα με τον υδράργυρο και τον ψευδάργυρο. Οι χημικές του ιδιότητες μοιάζουν περισσότερο με αυτές του ψευδαργύρου²⁵. Συνήθως συναντάται μαζί με τον ψευδάργυρο σε ανθρακούχα και θειούχα ορυκτά²⁶, ενώ δεν υπάρχουν ορυκτά αποτελούμενα αποκλειστικά από κάδμιο²⁵. Ο γρηνοκίτης (CdS) είναι σπάνιος. Το στοιχείο παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν των ορυκτών και όχι ως το κύριο προϊόν κάποιας εξόρυξης.

Στη βιομηχανία, χρησιμοποιείται σε μπαταρίες Ni-Cd, σε χρωστικές και σε σταθεροποιητικά για πλαστικά, σε επιμεταλλώσεις, σε συγκολλήσεις και σε κράματα. Η επεξεργασία των ορυκτών για την παραλαβή ψευδαργύρου και άλλων χαλκόφιλων μετάλλων, είναι η κύρια πηγή καδμίου στο περιβάλλον²².

Είναι μέταλλο μη απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες και πολύ τοξικό. Προσλαμβάνεται πολύ ισχυρά από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Η πρόσληψη καδμίου από τον άνθρωπο γίνεται μέσω της τροφής, του νερού και του καπνού του τσιγάρου. Το κάδμιο ανταγωνίζεται βασικά μέταλλα, όπως ασβέστιο, ψευδάργυρο και χαλκό, παρεμβαίνοντας στο μεταβολισμό τους. Ο αμυντικός μηχανισμός του ανθρώπινου οργανισμού είναι ο σχηματισμός μεταλλοθειονίνης στο συκώτι. Αυτό το ένζυμο περιέχει μεγάλο αριθμό μονάδων κυστεΐνης που συνδέουν ισχυρά τα ιόντα Cd^{2+} . Το σύμπλοκο μεταλλοθειονίνης-Cd μεταφέρεται στα νεφρά. Συμπτώματα τοξικότητας εμφανίζονται μόνο σε περιπτώσεις έκθεσης σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, οπότε και η πρόσληψη στις μεταλλοθειονίνες δεν είναι ικανοποιητική. Συμπτώματα δηλητηρίασης είναι βλάβες στους πνεύμονες και στα νεφρά και πόνοι στις αρθρώσεις²².

• Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα σιδηρόφιλο στοιχείο, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στον πυρήνα της γης. Στο φλοιό εμφανίζει μέση αφθονία και συναντάται κυρίως συνδεδεμένος με θείο, σε ορυκτά, όπως ο χαλκοπυρίτης $CuFeS_2$. Η επιφανειακή οξείδωση των θειούχων ορυκτών οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων Cu^{+2} , τα οποία εμφανίζονται με τη μορφή πολύπλοκων ανθρακικών και άλλων οξειδίων. Στο φλοιό, ένα μέρος του υπάρχει και ως αυτοφυές μέταλλο²².

Ο χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή των σωληνώσεων ύδρευσης²⁷ και ο ένυδρος θειικός χαλκός (γαλαζόπετρα) στον ψεκασμό αμπελιών για την καταπολέμηση μυκήτων⁵. Τέλος, είναι γνωστή και η χρήση του στα υφαλοχρώματα των πλοίων, για την παρεμπόδιση της εγκατάστασης και της ανάπτυξης θαλάσσιων οργανισμών⁵.

Οι δραστηριότητες εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων, η παραγωγή μπρούντζου, οι επιμεταλλώσεις και η εκτεταμένη χρήση γεωργικών φαρμάκων είναι οι κύριες πηγές στο φυσικό περιβάλλον²⁷.

Όσον αφορά το βιολογικό του ρόλο, συνιστά μικρόθρεπτικό στοιχείο. Στα αρθρόποδα, η αιμοκυανίνη που περιέχει χαλκό, μεταφέρει οξυγόνο, έχοντας παρόμοιο βιολογικό ρόλο με τον Fe στην ανθρώπινη αιμογλοβίνη.

Στον ανθρώπινο οργανισμό, η μεταλλοθειονίνη, που παράγεται στο συκώτι, συμπλέκει ισχυρά το χαλκό και παρεμποδίζει την αύξηση της συγκέντρωσης. Η πρόσληψη εξαιρετικά μεγάλων ποσοτήτων χαλκού από τον άνθρωπο προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες, όπως και διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα και γαστρεντερικούς ερεθισμούς⁵.

• Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο μέτριας αφθονίας στο στερεό φλοιό της γης, φυσικής περιεκτικότητας 76 ppm. Είναι χαλκόφιλο και συναντάται σε ορυκτά, συνήθως ενωμένο με θείο²². Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο σμισθονίτης ($ZnCO_3$) και ο ζιγκτίτης (ZnO)²³. Η επιφανειακή οξείδωσή του απελευθερώνει ιόντα Zn^{2+} , τα οποία σχηματίζουν ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά. Επίσης, τα ορυκτά ψευδαργύρου, αποτελούν πηγή και άλλων μετάλλων, όπως καδμίου, μολύβδου και σιδήρου.

Η αποσάθρωση και τη διάβρωση του γήινου φλοιού έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά του Zn στο θαλάσσιο περιβάλλον διαμέσου της απόπλυσης του εδάφους, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής απόθεσης²².

Χρησιμοποιείται κυρίως ως μια προστατευτική κάλυψη για τον σίδηρο και τον χάλυβα, ως προστατευτικό επίχρισμα σε μια σειρά μετάλλων για την πρόληψη της διάβρωσης και στα κράματα, κυρίως ορείχαλκου και χαλκού. Τα γαλβανισμένα μέταλλα έχουν εφαρμογή στην οικοδομή, στις μεταφορές και στις βιομηχανικές κατασκευές. Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του αποτελούν συστατικά πολλών ειδών οικιακής χρήσης. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν γεωργικά λιπάσματα, εντομοκτόνα, συντηρητικό ξύλου, ενώ επιπλέον χρησιμοποιούνται και στην εκτύπωση και το στέγνωμα των υφασμάτων.

Οι πιο κοινές πηγές ρύπανσης του καδμίου και του ψευδαργύρου, παράγουν υψηλές ποσότητες ψευδαργύρου στο περιβάλλον. Το κάδμιο, ο ψευδάργυρος και σε μικρότερο ποσοστό ο μόλυβδος, συνυπάρχουν στη λυματολάσπη των υπονόμων και των εκπομπών τήξης στη μεταλλουργία. Επίσης, τα λιπάσματα, τα αστικά λύματα, οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές διεργασίες, οι εξορυκτικές δραστηριότητες και η σύντηξη μετάλλων είναι πηγές ψευδαργύρου στο περιβάλλον²⁸.

• Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβος έχει μέση συγκέντρωση 13 ppm στα πετρώματα του γήινου φλοιού²³. Είναι χαλκόφιλο και απαντάται κυρίως σε θειούχα ορυκτά. Η οξειδωση των θειούχων ορυκτών δίνει Pb^{2+} που έχει ομοιότητες με το Ca^{2+} και σχηματίζει αδιάλυτα ορυκτά, όπως τα θειικά και τα ανθρακικά²². Το σπουδαιότερο ορυκτό είναι ο γαληνίτης (PbS) και μερικά ακόμα ο ψιμιθίτης ($PbCO_3$), ο αγγλεζίτης ($PbSO_4$) και ο πυρομορφίτης ($Pb_3(PO_4)_2$)²³.

Η κύρια χρήση του μολύβδου έγκειται στην κατασκευή των συσσωρευτών μολύβδου, που ευθύνονται για το περίπου 70% της κατανάλωσης του μετάλλου. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην θωράκιση κτιρίων από τη ραδιενέργεια, σε ηχομονώσεις, στην κατασκευή σκεπών, στο περίβλημα των ηλεκτρικών καλωδίων, σε επενδύσεις δεξαμενών, σωληνώσεων ή άλλου εξοπλισμού, που χρησιμοποιείται σε χημικές διαδικασίες, σε πυρομαχικά, σε βαφές, στην κεραμική, ως σταθεροποιητικό στα PVC και σε διάφορες εφαρμογές ως βαρίδι. Σημαντικό ρόλο στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος από μόλυβδο έπαιξαν τα αλκυλιωμένα παράγωγά του, που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σαν αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη των αυτοκινήτων. Βέβαια τα τελευταία χρόνια η χρήση αυτή έχει μειωθεί αισθητά και αντιπροσωπεύει μόνο το 1% της συνολικής χρήσης Pb. Οι ανθρωπογενείς προσθήκες μολύβδου στις θάλασσες είναι δεκαπλάσιες αυτών, που προέρχονται από την φυσική διάβρωση των πετρωμάτων²⁹.

Ο μόλυβδος ακολουθεί όλους τους γνωστούς μηχανισμούς εισόδου στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά πιο έντονα σε σχέση με άλλα μέταλλα μεταφέρεται μέσω της ατμόσφαιρας. Για το λόγο αυτό η κάθετη κατανομή μολύβδου παρουσιάζει μέγιστο στα επιφανειακά νερά και ελάχιστο στα μεγαλύτερα βάθη, καθώς ο μόλυβδος προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και καταβυθίζεται. Ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων απομακρυνόμενου τύπου (scavenged elements), όσον αφορά τη συμπεριφορά του στη θάλασσα³⁰.

Οι ποταμοί τροφοδοτούν τη θάλασσα με μόλυβδο σε σωματιδιακές μορφές, σε κολλοειδώς διαλυτά σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες και σε ευδιάλυτα ιονικά ζεύγη και σύμπλοκα με ανόργανους υποκαταστάτες. Το συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό των μορφών αυτών καταβυθίζεται με σωματιδιακές φάσεις στα παράκτια ύδατα και μόνο ένα μικρό μέρος του διαλυτού μολύβδου φθάνει στην ανοιχτή θάλασσα. Στα θαλάσσια ιζήματα μεγάλο ποσοστό του μολύβδου βρίσκεται ενωμένο με οργανικούς υποκαταστάτες και σουλφίδια, ενώ σημαντικό τμήμα του είναι συνδεδεμένο με υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και με ανθρακικά ορυκτά³⁰.

Ο μόλυβδος δεν συμμετέχει σε κάποια βιολογική διεργασία, ενώ είναι ιδιαίτερα τοξικός. Τα αυγά και οι προνύμφες των ψαριών είναι περισσότερο ευαίσθητα στο μόλυβδο (όπως και στο

καδμιο), παρά τα ενήλικα άτομα. Ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί στο μόλυβδο διαμέσου της αναπνοής και με την κατανάλωση ρυπασμένης τροφής και νερού. Ο μόλυβδος, που εισέρχεται στον οργανισμό με την αναπνοή, απορροφάται περίπου κατά 50%, ενώ από τις τροφές μόνο κατά 5-10%. Επιπλέον οι ποσότητες, που απορροφούν τα παιδιά είναι υψηλότερες αυτών, που απορροφούν οι ενήλικες. Οι επιδράσεις του μολύβδου περιλαμβάνουν προβλήματα ακοής, διαταραχές στην πίεση του αίματος, νεφροπάθειες, στειρότητα, βλάβες στο νευρικό σύστημα, αλλαγές στη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, κολικούς, αναιμία, εγκεφαλοπάθειες. Η χρόνια έκθεση παιδιών σε μόλυβδο μπορεί να προκαλέσει διαταραχές και μαθησιακή δυσκολία²².

2.2 Πιέσεις στην παράκτια ζώνη

Η έννοια της παράκτιας ζώνης (coastal zone) διαφέρει από εκείνη της ακτής και της ακτογραμμής. Η ακτή (coast) είναι η ζώνη ξηράς, με ανάγλυφο που σχηματίζεται από τη δράση της θάλασσας. Το εξωτερικό της όριο προς τη θάλασσα είναι η ακτογραμμή (shore line), και το εσωτερικό όριο προς τη ξηρά είναι το ανώτερο σημείο της ζώνης απόθεσης ιζημάτων. Η ακτογραμμή είναι η τομή της θαλάσσιας επιφάνειας με την ξηρά, η οποία μεταβάλλεται τοπικά λόγω της διάβρωσης της ξηράς από τη θάλασσα ή λόγω της μεταβολής της επιφάνειας της θάλασσας από την παλίρροια και τα κύματα³¹.

Η παράκτια ζώνη περιλαμβάνει ένα υποθαλάσσιο τμήμα και ένα χερσαίο. Το υποθαλάσσιο εκτείνεται από την ακτογραμμή έως την ισοβαθή, στην οποία γίνεται αισθητή η επίδραση των κυμάτων (βάθος γύρω στα 10m). Το χερσαίο τμήμα είναι η επιφάνεια όπου κυριαρχούν οι χερσαίες επιδράσεις, με ανώτατο όριο απόστασης 100Km από την ακτογραμμή ή 50m υψόμετρο (όποιο από τα δύο είναι πιο κοντά στη θάλασσα).

Όπως λοιπόν φαίνεται, η παράκτια ζώνη, που περιλαμβάνει όλα τα χερσαία και τα θαλάσσια παράκτια οικοσυστήματα³², συνιστά πεδίο αλληλεπίδρασης μεταξύ της υδρόσφαιρας, της λιθόσφαιρας, της βιόσφαιρας και της ατμόσφαιρας³¹. Σύμφωνα με την Παγκόσμια Τράπεζα, ορίζεται ως η επιφάνεια, επί της οποίας συναντώνται και αλληλεπιδρούν η γη με τη θάλασσα. Τα όριά της, που συνήθως καθορίζονται από διοικητικά και πολιτικά κριτήρια, διαφέρουν από κράτος σε κράτος³².

Η παγκόσμια παράκτια ζώνη, μήκους γύρω στα 600.000Km και μέσου πλάτους 50Km, παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Καλύπτει ποσοστό μικρότερο του 20% της επιφάνειας της γης.
- Περιλαμβάνει ποσοστό υψηλότερο του 45% του πληθυσμού της γης.
- Είναι η τοποθεσία του 75% των πόλεων με πληθυσμό μεγαλύτερο των 10 εκατομμυρίων κατοίκων.
- Συγκεντρώνει το 90% της παγκόσμιας αλιευτικής παραγωγής.
- Παράγει το 25% της παγκόσμιας βιολογικής παραγωγικότητας.
- Αποτελεί τον κύριο αποδέκτη ιζημάτων.
- Αποτελεί την κύρια περιοχή ανάπτυξης βιογεωχημικών διεργασιών, ιδιαίτερα στις εκβολές ποταμών, στις λιμνοθάλασσες και στους ημίκλειστους κόλπους.
- Χαρακτηρίζεται από υψηλή χωρική και χρονική μεταβλητότητα, καθώς και από μεγάλη βιοποικιλότητα³³.

Η Μεσόγειος είναι μία κλειστή θαλάσσια λεκάνη, που βρίσκεται ανάμεσα στην νότια Ευρώπη, τη Βόρειο Αφρική, (Αίγυπτος - χώρες του Μαχρέμπ) και τη Νοτιοδυτική Ασία, (Μικρά Ασία-Εγγύς Ανατολή) και περιβάλλεται από ξηρά. Το γεωγραφικό της πλάτος είναι 30°-46°N, και το γεωγραφικό μήκος 6°W-36°E. Όσον αφορά την επικοινωνία της με τις άλλες θάλασσες,

επιτυγχάνεται μέσω δύο φυσικών στενών πορθμών. Ο πρώτος, στο δυτικό άκρο της, που ονομάζεται Γιβραλτάρ, ενώνει την Μεσόγειο με τον Ατλαντικό Ωκεανό. Ο δεύτερος που βρίσκεται στα ανατολικά και ονομάζεται Ελλησπόντος (Δαρδανέλια), οδηγεί στον Εύξεινο Πόντο (Μαύρη Θάλασσα). Επιπλέον, στο νοτιοανατολικό άκρο της Μεσογείου, υπάρχει η τεχνητή Διώρυγα του Σουέζ, μεγάλης οικονομικής και στρατηγικής σημασίας, η οποία συνδέει τη Μεσόγειο με την Ερυθρά Θάλασσα και από εκεί με τον Ινδικό Ωκεανό.

Η έκταση της Μεσογείου είναι 2.966.000Km², το μέγιστο μήκος από το Γιβραλτάρ μέχρι τις ακτές της Συρίας 3.860Km, το μέγιστο πλάτος 1.800Km, ενώ το μέγιστο βάθος, το οποίο εντοπίζεται στο Ιόνιο Πέλαγος, νοτιοδυτικά της Πύλου³¹, είναι 5.120m.

Η παράκτια ζώνη της Μεσογείου συνιστά σημείο επαφής της ξηράς και της θάλασσας. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη δομή και τη λειτουργία των φυσικών οικοσυστημάτων, την ποιότητα και την ποσότητα των φυσικών πόρων και τέλος επιφέρουν αλλαγές στην παράκτια ζώνη και στο φυσικό τοπίο. Οι ανθρώπινες πιέσεις στην παράκτια ζώνη της Μεσογείου είναι:

- Η αστικοποίηση κυρίως στις μεγάλες πόλεις,
- ο αυξημένος εποχιακός τουρισμός,
- οι γεωργικές δραστηριότητες στις παράκτιες πεδιάδες,
- η αλιεία,
- οι υδατοκαλλιέργειες,
- οι εκπομπές ρύπων από βιομηχανικές μονάδες και μεγάλα εμπορικά λιμάνια,
- οι θαλάσσιες μεταφορές (maritime transport).

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούνται από τις παραπάνω δραστηριότητες είναι ο ευτροφισμός, η διάβρωση του εδάφους, οι βακτηριακές μολύνσεις του θαλασσινού νερού, η διάβρωση της ακτής, οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και οργανικών ουσιών στο θαλάσσιο νερό, η ρύπανση από πετρελαιοειδή, η ρύπανση από ραδιενέργεια, η κλιματική αλλαγή, καθώς και αλλαγές στη βιοποικιλότητα και στα φυσικά οικοσυστήματα³⁴.

2.3 Χαρακτηρισμός των υδάτων της Μεσογείου

Η Μεσόγειος είναι oligοτροφική θάλασσα, με μεγάλη ποικιλότητα ειδών. Από τη δυτική προς την ανατολική λεκάνη, εμφανίζεται μια σταδιακή μείωση των ανόργανων θρεπτικών αζώτου και φωσφόρου, της χλωροφύλλης-α, της πρωτογενούς παραγωγικότητας και της αφθονίας των πληθυσμών του φυτοπλαγκτού, του ζωοπλαγκτού, των βακτηρίων και των ιών.

Η ανατολική Μεσόγειος θεωρείται ακραία oligοτροφική, λόγω των μικρών συγκεντρώσεων θρεπτικών αλάτων, των υψηλών θερμοκρασιών και των σημείων με τα μεγάλα βάθη. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις θρεπτικών στα νερά είναι 12 φορές περίπου χαμηλότερες από αυτές του Ατλαντικού Ωκεανού. Παρόλα αυτά, προβλήματα ευτροφισμού παρατηρούνται σε παράκτια οικοσυστήματα, λόγω εμπλουτισμού με θρεπτικά προερχόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ένα μεγάλο ποσοστό αζώτου και φωσφόρου εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον από απόβλητα βιομηχανιών, αστικά απόβλητα, καθώς και από μη-σημειακές πηγές που σχετίζονται με τις γεωργικές καλλιέργειες. Ιχθυοτροφεία, υπόγειες αναβλύσεις, καθώς και ατμοσφαιρική εναπόθεση, αποτελούν σημαντικές οδούς εισόδου των θρεπτικών συστατικών στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών στην παράκτια ζώνη, όπου οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι έντονες, είναι 1 με 2 φορές μεγαλύτερες απ' αυτές στην ανοιχτή θάλασσα³⁵.

Η κατάσταση των υδάτων της Μεσογείου γενικά χαρακτηρίζεται καλή. Τα προβλήματα εντοπίζονται στις παράκτιες περιοχές και κυρίως σε σημεία υψηλής ρύπανσης-θερμά σημεία (hot spots), τα οποία βρίσκονται σε ημίκλειστους κόλπους, καθώς και σε κόλπους κοντά σε λιμάνια, κοντά σε μεγάλες πόλεις και κοντά σε βιομηχανικές περιοχές. Οι περιοχές θερμών σημείων χαρακτηρίζονται από μόνιμες υψηλές συγκεντρώσεις όλων των ειδών ρύπων, όπως βαρέων μετάλλων, οργανικών ρύπων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και θρεπτικών, οι οποίοι προέρχονται από σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης³⁴.

Οι ελληνικές θάλασσες καταλαμβάνουν το βόρειο τμήμα της ανατολικής Μεσογείου και το μήκος της ακτογραμμής τους ξεπερνά τα 15.000Km, που αντιστοιχεί στο 1/3 ολόκληρης της ακτογραμμής της Μεσογείου. Επίσης, περιλαμβάνουν 10.000 νησιά και νησίδες, κάποιες εκτενείς επίπεδες επιφάνειες, απότομη κατωφέρεια και μεγάλα βάθη. Τέλος, χαρακτηρίζονται από ολιγοτροφισμό³⁵. Οι θαλάσσιες περιοχές της Μεσογείου στις οποίες η Ελλάδα έχει χωρικά ύδατα και επομένως ασκεί κυριαρχικά δικαιώματα, είναι η Αδριατική Θάλασσα, το Ιόνιο Πέλαγος και η Κεντρική Μεσόγειος, το Αιγαίο Πέλαγος και Λεβαντινή Θάλασσα.

Τα παράκτια οικοσυστήματα των ελληνικών θαλασσών επηρεάζονται κυρίως από τις ιχθυοκαλλιέργειες, τις εισροές αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, τις δραστηριότητες στα λιμάνια, την αλιεία και τις γεωργικές καλλιέργειες. Επίσης, θερμά σημεία, που δέχονται ανθρωπογενείς πιέσεις από τη λειτουργία βιομηχανιών στην παράκτια ζώνη, είναι ο Σαρωνικός κόλπος, ο κόλπος της Ελευσίνας, ο κόλπος της Θεσσαλονίκης, ο κόλπος των Πατρών, ο Παγασητικός κόλπος, ο κόλπος της Λάρυμνας, ο κόλπος της Αντίκυρας και Ιτέας και τέλος ο Αμβρακικός κόλπος³⁵.

2.4 Νομοθεσία για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος

Η νομοθεσία που αφορά την προστασία των παράκτιων και των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και που εφαρμόζεται από τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), περιλαμβάνει¹ την:

- Οδηγία για τα Ύδατα (Οδηγία 2000/60/ΕΚ)
- Οδηγία για την Θαλάσσια Στρατηγική (Οδηγία 2008/56/ΕΚ)
- Οδηγία για τον Θαλάσσιο Χωροταξικό Σχεδιασμό (2014/89/ΕΕ)
- Οδηγία για τις Ουσίες Προτεραιότητας (2008/105/ΕΚ)
- Οδηγία για τα Απόβλητα (Οδηγία 2008/98/ΕΚ)
- Οδηγία για τα Υπόγεια Ύδατα (Οδηγία 2006/118/ΕΚ)
- Σύσταση σχετικά με την εφαρμογή στην Ευρώπη της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Παράκτιων Ζωνών (ΟΔΠΖ) στην Ευρώπη (2002/413/ΕΚ)
- Οδηγία για τα Πτηνά (Οδηγία 2009/147/ΕΚ)
- Οδηγία για τα Ύδατα κολύμβησης (2006/7/ΕΚ)
- Οδηγία για το Πόσιμο Νερό (98/83/ΕΚ)
- Οδηγία για τα Οικοσυστήματα (Οδηγία 92/43/ΕΟΚ)
- Οδηγία για την προστασία από νιτρορύπανση (91/676/ΕΟΚ)
- Οδηγία για την Επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων (Οδηγία 91/271/ΕΟΚ)
- Οδηγία για τα μεγάλα ατυχήματα (Seveso) (2012/18/ΕΕ)
- Οδηγία για την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων (2011/92/ΕΕ, 2014/52/ΕΕ)
- Οδηγία για την ιλύ σταθμών καθαρισμού (86/278/ΕΟΚ)
- Οδηγία για τα προϊόντα φυτοπροστασίας (2009/128/ΕΚ, Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/2009. Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 652/2014)
- Οδηγία για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης (2010/45/ΕΕ).

Στην ιστοσελίδα <https://www.e-nomothesia.gr/kat-periballon/prostasia-thalassiou-periballontos/> καταγράφονται τα προεδρικά διατάγματα και οι υπουργικές αποφάσεις σχετικές με την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Επίσης, σύμφωνα με τη 2^η αναθεώρηση του σχεδίου διαχείρισης των λεκανών απορροής ποταμών του υδατικού διαμερίσματος της Αττικής της Γενικής Γραμματείας Υδάτων (Ιούνιος 2023), οι διατάξεις ενσωμάτωσης των Ευρωπαϊκών Οδηγιών του παραρτήματος VI της Οδηγίας 2000/60/εκ, όπως έχουν τροποποιηθεί και ισχύουν στο Εθνικό Δίκαιο, είναι:

- Ύδατα Κολύμβησης (Οδηγία 2006/7/ΕΚ)
- Προστασία των άγριων πτηνών (Οδηγία 2009/147/ΕΚ) και οικοτόπων (Οδηγία 92/43/ΕΟΚ)
- Πόσιμο νερό (Οδηγία 2020/2184/ΕΕ)
- Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από Έργα/Δραστηριότητες (Οδηγίες 85/337/ΕΟΚ, 2011/92/ΕΕ, 2014/52/ΕΕ)
- Πρόληψη-Έλεγχος ρύπανσης (Οδηγίες 96/61/ΕΚ, 2008/1/ΕΚ, 2010/75/ΕΕ)
- Προστασία από Νιτρορύπανση (Οδηγία 91/676/ΕΟΚ)
- Προϊόντα Φυτοπροστασίας (Οδηγία 2009/128/ΕΚ, όπως αυτή τροποποιήθηκε από την 2019/782/ΕΕ, Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/2009, Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 652/2014)
- Αντιμετώπιση των κινδύνων μεγάλων ατυχημάτων (Οδηγία 2012/18/ΕΕ)
- Ιλύς σταθμών καθαρισμού (Οδηγίες 86/278/ΕΟΚ, 2018/853/ΕΕ, Κανονισμός 2019/2010/ΕΕ)
- Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων (Οδηγίες 91/271/ΕΟΚ, 98/15/ΕΚ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ-Ο ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ

3.1 Γεωγραφική θέση

Ο Σαρωνικός κόλπος είναι ένας ημίκλειστος κόλπος στη δυτική ακτογραμμή του Αιγαίου Πελάγους στη βορειοανατολική Μεσόγειο, γνωστός από την αρχαιότητα, αφού στις ακτές του αναπτύχθηκαν ιστορικές πόλεις, όπως η Αθήνα και η Ελευσίνα αλλά και τόποι λατρείας, όπως το Σούνιο και η Επίδαυρος³⁷.

Σχηματίζεται από τις δυτικές ακτές της Αττικής, τις ακτές της Μεγαρίδας και από τις ανατολικές ακτές της Κορινθίας και της Αργολίδας και οριοθετείται από την νοητή γραμμή που ενώνει το ακρωτήριο Σούνιο της Αττικής με το ακρωτήριο Σκύλλαιο της Τροιζηνίας. Το βορειοδυτικό άκρο του συνδέεται με τον Κορινθιακό κόλπο, μέσω ενός τεχνητού καναλιού (Ισθμός). Στο εσωτερικό του συναντώνται τα νησιά Σαλαμίνα, Αίγινα και Πόρος, καθώς και πολλά μικρότερα (νησίδες), όπως το Αγκίστρι, η νήσος Πάτροκλου, οι Φλέβες, η Κυρά, οι Λαγούσες και οι Διαπόριες Νήσοι³⁸.

Το γεωγραφικό πλάτος του κυμαίνεται από 37.30' έως 38.00' βόρεια και το γεωγραφικό μήκος από 24.01' έως 23.00' ανατολικά. Το μήκος της ακτογραμμής του είναι 270Km, η επιφάνεια που καλύπτει 2866Km² και το μέσο βάθος 100m. Το ωκεανογραφικό ενδιαφέρον γύρω από αυτή τη θαλάσσια περιοχή, οφείλεται στην πολύπλοκη μορφολογία των ακτών, στην παρουσία των νησιών στο εσωτερικό και στη διαφορετική βαθυμετρία³⁹.

Ο Σαρωνικός κόλπος χωρίζεται σε δυτικό (Western Saronikos Gulf (WSG)) και ανατολικό, μέσω μίας ρηχής πλατφόρμας, από τη χερσόνησο των Μεθάνων, διαμέσω της Αίγινας έως το νησί της Σαλαμίνας (σχήμα 3.1). Επίσης, ο ανατολικός, χωρίζεται περαιτέρω σε εσωτερικό (Inner Saronikos Gulf (ISG)) και εξωτερικό (Outer Saronikos Gulf (OSG))⁴⁰.

Στο βόρειο τμήμα, σχηματίζεται ο κόλπος της Ελευσίνας (Elefsis Bay (EB)), που διαχωρίζεται από τον υπόλοιπο Σαρωνικό μέσω της Σαλαμίνας και επικοινωνεί μαζί του μέσω δύο ρηχών καναλιών, το πρώτο εκ των οποίων βρίσκεται ανατολικά της Ελευσίνας και το δεύτερο στα δυτικά⁴¹.



Σχήμα 3.1: Υποπεριοχές του Σαρωνικού κόλπου.

3.2 Μορφολογία και βαθυμετρία

Ο δυτικός Σαρωνικός εμφανίζει στενή ηπειρωτική κατωφέρεια, καθώς η ισοβαθής των 100m βρίσκεται περίπου σε απόσταση 2Km από την ακτή⁵⁷.

Ο βαθυμετρικός χάρτης του Σαρωνικού, καθώς και ο χάρτης με τις κλίσεις, παρουσιάζονται στις εικόνες 3.1 και 3.2, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό της έκτασής του (51%) καλύπτεται από σχεδόν επίπεδες επιφάνειες (0-1°) και ένα σημαντικό ποσοστό (40,8%) από μικρές κλίσεις (1-5°). Μικρά ποσοστά της επιφάνειάς του χαρακτηρίζονται από μέτριες κλίσεις (5-10° σε ποσοστό 5,5%), από μεγάλες κλίσεις (10-20° σε 2,3%) και από πολύ μεγάλες κλίσεις (>20° σε ποσοστό 0,4%).

Στη ρηχή πλατφόρμα από τα Μέθανα, μέσω της Αίγινας, έως τη Σαλαμίνα, βρίσκονται τα νησιά Αγκίστρι, Αίγινα, Σαλαμίνα και οι νησίδες Κυρά, Μετώπη, Μονή, Υψηλή, Σταχτορροή και Λαγούσες. Στο τμήμα ανάμεσα στα Μέθανα και τα νησιά Αγκίστρι-Αίγινα, το μέγιστο βάθος είναι 78m, ενώ ανάμεσα στην Αίγινα και τις Λαγούσες⁴², το βάθος φτάνει τα 98m.

Ο ανατολικός Σαρωνικός, που χαρακτηρίζεται από ομαλή βαθυμετρία, έχει βάθη 50-70m βόρεια (εσωτερικός Σαρωνικός) που φτάνουν ως τα 200m νότια. Από εκεί αρχίζει η επικοινωνία με το Αιγαίο Πέλαγος (εξωτερικός Σαρωνικός). Στον κόλπο της Ελευσίνας, το βάθος δεν ξεπερνά τα 30m.

Τα δύο μέγιστα βάθη του Σαρωνικού, εντοπίζονται στη δυτική λεκάνη, το πρώτο, των 261m, στα βόρεια και το δεύτερο, των 421m, στα νότια⁴¹.

Ο βορειοδυτικός Σαρωνικός κόλπος παρουσιάζει σχήμα επίμηκες, κατεύθυνσης Α-Δ. Στα ανατολικά και στα βορειοανατολικά περιθώρια, συναντώνται σχεδόν επίπεδες επιφάνειες που σχηματίζουν μία εκτεταμένη περιοχή ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας μέχρι την ισοβαθή των 150m, όπου εντοπίζονται μικρές κλίσεις, οι οποίες συνεχίζονται μέχρι την ισοβαθή των 220m, όπου οι επιφάνειες γίνονται και πάλι επίπεδες.

Κατά μήκος των βόρειων ακτών του βορειοδυτικού Σαρωνικού, παρατηρούνται κυρίως μικρές κλίσεις από τη Σαλαμίνα προς τα Μέγαρα και τον Ισθμό. Στα δυτικά, οι μικρές και οι μέτριες κλίσεις κυριαρχούν, με επίπεδη επιφάνεια στα 100m.

Η θαλάσσια λεκάνη των Μεγάρων, έχει επιμήκες ελλειπτικό σχήμα, σχηματίζει έναν άξονα κατεύθυνσης Α-Δ μήκους 32Km και καλύπτει επιφάνεια 275Km². Το σχεδόν επίπεδο τμήμα της στον πυθμένα, καλύπτει επιφάνεια 20Km² και εκτείνεται σε βάθος 220m, κατά μήκος ενός άξονα, μήκους 13Km και κατεύθυνσης ΔΒΔ-ΑΝΑ⁴². Το βαθύτερο σημείο της εντοπίζεται στο βάθος των 261m σε ένα βύθισμα επιφάνειας 1Km² και κατεύθυνσης ΔΒΔ-ΑΝΑ που οριοθετείται⁴³ από την ισοβαθή των 240m.

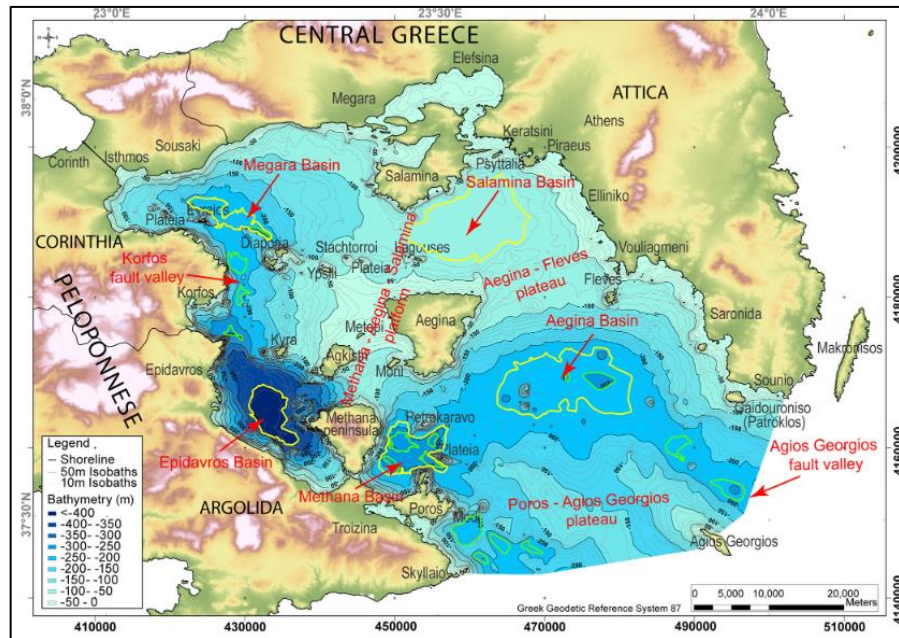
Στο κεντρικό τμήμα του δυτικού Σαρωνικού, εντοπίζεται το βύθισμα του Κόρφου, μέγιστου βάθους 236m, το οποίο συνδέει βυθομετρικά τη λεκάνη των Μεγάρων με τη λεκάνη της Επιδαύρου, μέσω ενός άξονα μήκους 10Km και κατεύθυνσης Β-Ν⁴³. Στις ανατολικές ακτές της Πελοποννήσου, εντοπίζονται κυρίως μέτριες και μεγάλες κλίσεις και λιγότερες περιοχές με πολύ μεγάλες κλίσεις.

Στο νοτιοδυτικό Σαρωνικό εντοπίζεται η βαθιά λεκάνη της Επιδαύρου, με πολύπλοκα μορφολογικά χαρακτηριστικά που συνδέονται με την ηφαιστειότητα. Το βόρειο όριο είναι η νοητή γραμμή διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ από τον Κόρφο της Πελοποννήσου προς τη νησίδα Κυρά. Αυτή η γραμμή συνιστά το βόρειο όριο της λεκάνης της Επιδαύρου. Η λεκάνη οριοθετείται από την ισοβαθή των 220m. Αυτό το τμήμα της λεκάνης καλύπτει περιοχή εμβαδού 170Km².

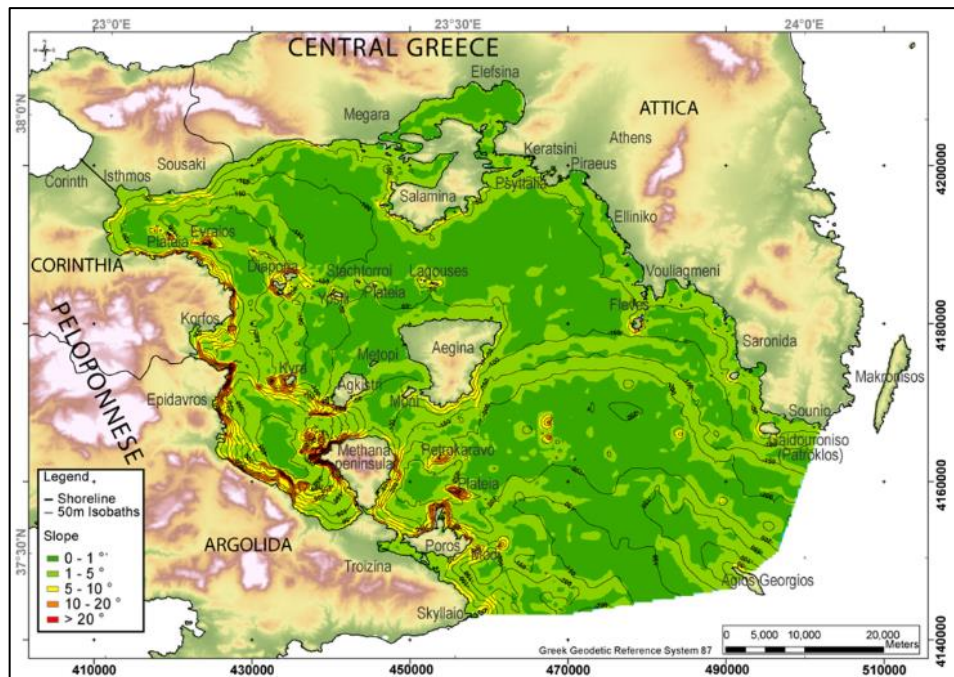
Το πιο βαθύ τμήμα της, που είναι σχεδόν επίπεδο, οριοθετείται από την ισοβαθή των 400m και καλύπτει επιφάνεια 30Km², σχηματίζοντας μία επίμηκη βαθιά ζώνη μήκους 9Km και

κατεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ. Εκεί βρίσκεται και το βαθύτερο σημείο της, τα 421m. Στο βόρειο τμήμα της λεκάνης, ανατολικά του κόλπου του Κόρφου, αναπτύσσεται άλλο ένα βύθισμα που οριοθετείται από την ισοβαθή των 290m, καλύπτει επιφάνεια 7Km² με επίμηκες σχήμα, μήκους 2,2Km, κατεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ, με μέγιστο βάθος 302m.

Γύρω από τη λεκάνη της Επιδαύρου, σχεδόν παντού, εντοπίζονται μικρές κλίσεις. Μέτριες, μεγάλες και πολύ μεγάλες κλίσεις, συναντώνται στο βόρειο όριό της, στο βορειοδυτικό τμήμα της χερσονήσου των Μεθάνων και στις δυτικές ακτές της Πελοποννήσου⁴².



Εικόνα 3.1: Χάρτης βαθυμετρίας (bathymetric map) του Σαρωνικού, με τα κύρια μορφολογικά χαρακτηριστικά: τις λεκάνες (κίτρινο περίγραμμα) και τα κοιλώματα (depressions)(πράσινο).



Εικόνα 3.2: Χάρτης με τις κλίσεις του Σαρωνικού

3.3 Εξέλιξη ακτογραμμής

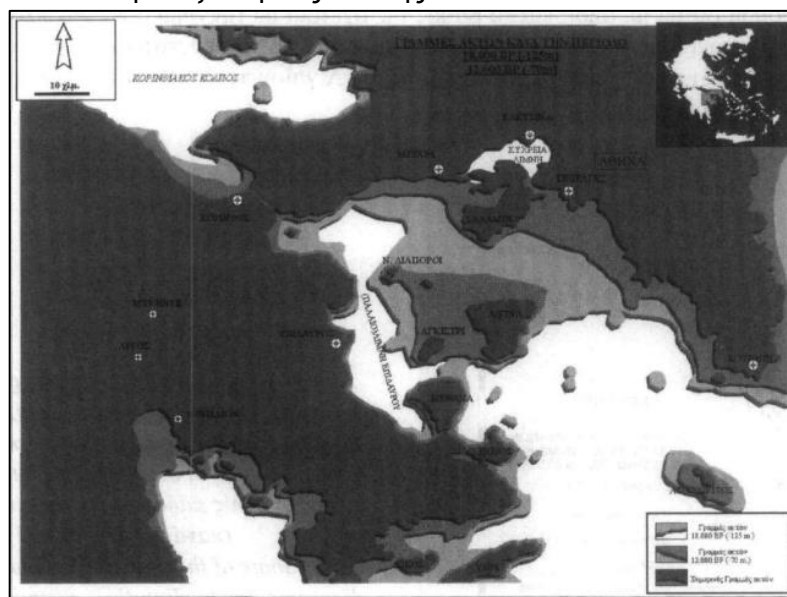
Ο Σαρωνικός κόλπος αποτελεί μία από τις νεο-τεκτονικές λεκάνες του Αιγαίου που σχηματίστηκε κατά το Τεταρτογενές (2.500.000 χρόνια πριν έως σήμερα)⁴⁴. Το Τεταρτογενές περιλαμβάνει το Πλειστόκαινο (2.500.000-11.700 χρόνια πριν) και το Ολόκαινο (11.700 χρόνια πριν έως σήμερα).

Κατά τη διάρκεια του Πλειστοκαινού, σημειώθηκαν τέσσερις κύριες παγετώδεις περιόδους, γνωστοί στον ευρωπαϊκό χώρο από την παλαιότερη προς τη νεότερη, ως Γκίνζιο, Μινδέλιο, Ρίσσιο και Βούρμιο, ενδιάμεσα από τις οποίες παρεμβάλλονται οι μεσοπαγετώδεις περιόδους. Κατά τις παγετώδεις περιόδους, οι πάγοι κατακρατούσαν μεγάλες ποσότητες νερού, οπότε η στάθμη των ωκεανών κατέβαινε σημαντικά (100-200m). Όμως, κατά τις μεσοπαγετώδεις περιόδους, η στάθμη του νερού ανέβαινε.

Κατά το τέλος της τελευταίας παγετώδους περιόδου, δηλαδή πριν από 18.000 χρόνια, η στάθμη της θάλασσας βρισκόταν περίπου 125-150m χαμηλότερα απ' ό,τι σήμερα. Επίσης, πριν από 12.000 χρόνια, η στάθμη βρισκόταν γύρω στα 70m χαμηλότερα.

Οι μεταβολές της ακτογραμμής του Σαρωνικού συνδέονται με τις μεταβολές της στάθμης της θάλασσας (εικόνα 3.3). Πριν από 18.000 χρόνια, ο Πόρος ήταν ενωμένος με την χερσόνησο των Μεθάνων, η οποία με τη σειρά της ενωνόταν με το Αγκίστρι, την Αίγινα και τις σημερινές νησίδες (Κυρά, Διαπόροι, Λαγούσες), τη Σαλαμίνα, τις Φλέβες, το νησί του Πατρόκλου και την Μακρόνησο και αποτελούσαν μία γέφυρα ξηράς που ένωνε την Πελοπόννησο με την Αττική, απομονώνοντας την σημερινή θαλάσσια περιοχή από τον κόλπο Κεγχρεών μέχρι και τον κόλπο της Επιδαύρου από τον νότιο Σαρωνικό⁴⁵.

Την ίδια χρονική περίοδο, στο δυτικό Σαρωνικό υπήρχε ένα σύστημα παλαιολιμνών (Παλαιολίμνη Επιδαύρου), αφού ο παλαιοίσθμος της Αίγινας-Μεθάνων εμπόδιζε την επικοινωνία με οποιαδήποτε θαλάσσια λεκάνη, επειδή τόσο από την περιοχή του Ισθμού της Κορίνθου, όσο και των Μεγάρων είχε ήδη διακοπεί η επικοινωνία με τον Κορινθιακό. Επομένως, μέχρι τότε, ο δυτικός Σαρωνικός δεν επικοινωνούσε με την ανοιχτή θάλασσα και το μεγαλύτερο τμήμα του ήταν ξηρά⁴⁵. Το μέγιστο βάθος⁴⁶ μεταξύ των στενών Αγκίστρι-Μέθανα ήταν 75-80m και μεταξύ Αίγινας-Αττικής 70-75m.



Εικόνα 3.3: Ακτογραμμές του Σαρωνικού κόλπου πριν από 18.000 χρόνια, πριν από 12.000 χρόνια και σήμερα

Η ύπαρξη της λίμνης στο δυτικό τμήμα αποδεικνύεται και από την παρουσία λιμναίων ιζημάτων στον πυθμένα της σημερινής θαλάσσιας περιοχής⁴⁵. Το βάθος της παλαιολίμνης ήταν γύρω στα 100m⁴⁶. Την εποχή εκείνη, από το Σαρωνικό κόλπο υπήρχε μόνο το νότιο τμήμα του, ενώ οι βόρειες ακτές του εκτείνονται από τις ανατολικές ακτές της χερσονήσου των Μεθάνων, τις νοτιοανατολικές ακτές της Αίγινας και από εκεί προς τις Φλέβες και νότια από το Σούνιο⁴⁵.

Όλα τα σημερινά νησιά του Σαρωνικού δημιουργήθηκαν μετά το 18.000 (πριν από σήμερα) και όχι όλα μαζί. Πριν από 10.000 χρόνια, όταν η στάθμη ήταν γύρω στα 30-40m χαμηλότερα, ο Πόρος και η Δοκός ήταν ενωμένα ακόμα με την Πελοπόννησο, ενώ η Σαλαμίνα και οι Φλέβες ενωμένες με την Αττική. Επίσης, η Αίγινα, το Αγκίστρι και οι νησίδες Υψηλή και Λαγοῦσες αποτελούσαν ενιαίο νησί, την Παλαιο-Αίγινα. Επίσης, μεταξύ 10.000-7.000 πριν από σήμερα, η στάθμη της θάλασσας συνέχιζε ν' ανεβαίνει και περίπου 7.000 χρόνια πριν από σήμερα, βρισκόταν γύρω στα 10 m βαθύτερα απ' ό,τι σήμερα.

Η διαμόρφωση της σημερινής μορφής ακτών του Σαρωνικού έγινε γύρω στο 6.000 πριν από σήμερα, οπότε και αποσπάστηκε η Σαλαμίνα από την Αττική. Από τότε και μετά, η θαλάσσια στάθμη σταμάτησε να ανεβαίνει και άρχισε η σταθεροποίησή της⁴⁷.

3.4 Γεωλογικοί σχηματισμοί

Το γεωλογικό υπόβαθρο στα χερσαία τμήματα που περιβάλλον το Σαρωνικό κόλπο (σχήμα 3.2), είναι αλπικοί και μεταλπικοί σχηματισμοί, καθώς και ηφαιστειακές εμφανίσεις⁴⁹. Για την επεξήγηση των γεωλογικών όρων, στο παράρτημα 1 καταγράφονται οι κατηγορίες ορυκτών, πετρωμάτων και εδαφών.

➤ **Αλπικό υπόβαθρο**

Το αλπικό υπόβαθρο περιλαμβάνει γεωλογικούς σχηματισμούς του Μεσοζωικού αιώνα, δηλαδή της Τριαδικής (245-175 προ παρόντος (π.π.)), της Ιουρασικής (199-145 π.π.) και της Κρητιδικής (145-65,5 π.π.) γεωλογικής περιόδου.

Στον ανατολικό Σαρωνικό, συναντώνται κυρίως μάρμαρα ή κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και εκτεταμένες εμφανίσεις σχιστοκερατολιθικής διάπλασης Ιουρασικής ηλικίας.

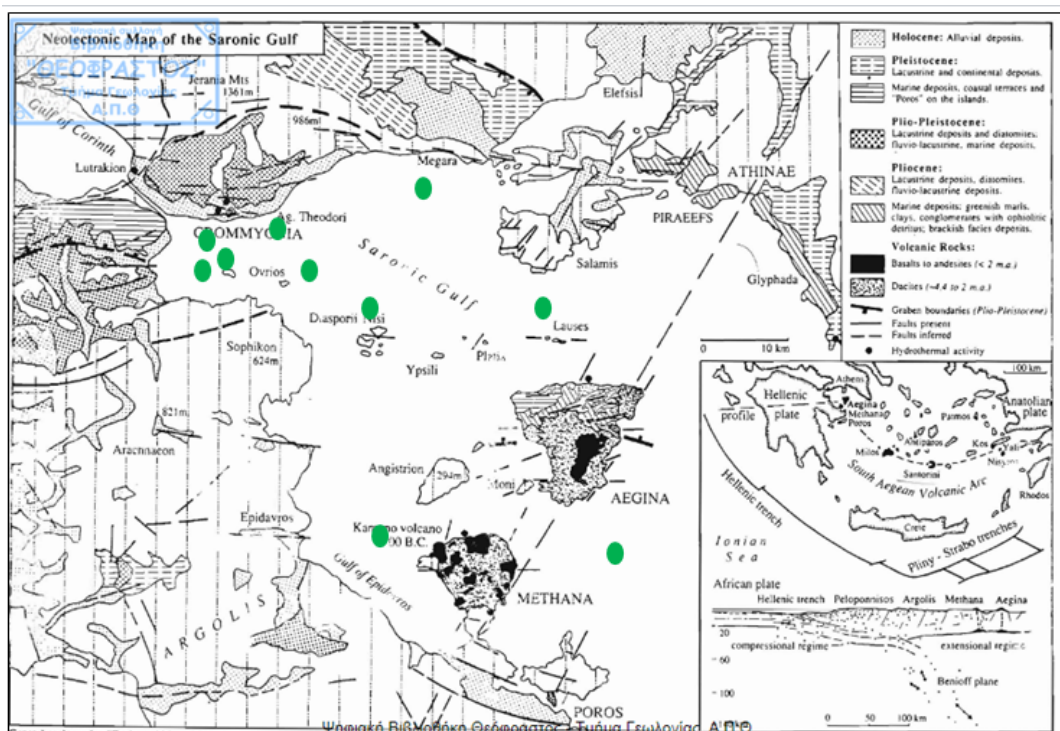
Στον κόλπο της Ελευσίνας υπάρχουν Τριαδικοί και Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, καθώς και Ανωκρητιδικοί (100-66 π.π.) ασβεστόλιθοι. Παρόμοια εικόνα επικρατεί και στη Σαλαμίνα, με Τριαδικούς και Ιουρασικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες, Ανωκρητιδικούς ασβεστόλιθους και φλυσχοειδή διαφόρων φάσεων. Στο νότιο τμήμα της κυριαρχούν οι εμφανίσεις προ-αλπικών φάσεων του Ανώτερου Παλαιοζωϊκού (Δεβόνιο (416-359 π.π.), Λιθανθρακοφόρο (359-299 π.π.), Πέρμια (299-251 π.π.)).

Βόρεια και ανατολικά του Ισθμού της Κορίνθου, συναντώνται Τριαδικοί και Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, καθώς και οφιόλιθοι.

Νότια του Ισθμού στις δυτικές ακτές του Σαρωνικού, μέχρι και το νότιο τμήμα της Παλαιάς Επιδαύρου, κυριαρχούν Τριαδικοί, Ιουρασικοί και Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι, ενώ δυτικά και νοτιοδυτικά της Νέας Επιδαύρου, εμφανίσεις σχιστοκερατολιθικής διάπλασης του Ιουρασικού, οφιόλιθοι και φλύσχης.

Στο νότιο τμήμα του κόλπου της Επιδαύρου, υπάρχουν εκτεταμένες εμφανίσεις φλύσχη, οι οποίες καλύπτουν μεγάλο τμήμα της περιοχής της Τροιζήνας, μέχρι και νότια από το ακρωτήριο Σκυλλαίο στην Ερμιόνη. Επιπροσθέτως, παρατηρούνται Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι στο νοτιότερο τμήμα της χερσονήσου των Μεθάνων και σε τμήματα του Πόρου,

ασβεστόλιθοι Τριαδικού και Κατώτερου Ιουρασικού στο ΒΔ άκρο των Μεθάνων και θραύσματα οφιολίθων στην περιοχή της Τροιζήνας και του Πόρου.



Σχήμα 3.2: Νεοτεκτονικός χάρτης του Σαρωνικού κόλπου και τα σημεία μελέτης.

Στην Αίγινα εντοπίζονται μικρές εμφανίσεις της Πέρμιας και της Τριαδικής γεωλογικής περιόδου, καθώς και Ιουρασικών και Κρητιδικών ασβεστολίθων, ενώ στην περιοχή Καμάρα εμφανίζονται Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι. Στα μικρά νησιά Αγκίστρι, Μονή, Μετώπη, Λαγούσες, Διαπύρρα, επικρατούν οι Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι, στον Εβραίο και την Πλατειά οι Τριαδικοί και Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και τέλος στον Άγιο Γεώργιο (Βελβίνα), τα μεταμορφωμένα πετρώματα⁴³.

➤ **Μεταλλικοί σχηματισμοί**

Οι μεταλλικοί σχηματισμοί είναι οι σχηματισμοί του Ανώτερου Μειόκαινου (12-5,5 π.π.), του Πλειόκαινου (5,3-2,5 π.π.) και του Τεταρτογενούς, καθώς συνδέονται με τις νεότερες τεκτονικές κινήσεις. Επίσης, είναι μεταγενέστεροι, ανεξάρτητοι από το αλπικό ορογενετικό σύστημα.

Στο βορειοανατολικό τμήμα του Σαρωνικού παρατηρούνται εκτεταμένες εμφανίσεις Μέσο (16-14 π.π.) και Άνω Μειοκαινικών χερσαίων και ποταμοχερσαίων σχηματισμών, μεγάλου πάχους (έως και 700 m), που αποτελούνται κυρίως από ερυθρές αργίλους και κροκαλοπαγή, καθώς και από λιμναίους σχηματισμούς, αποτελούμενους από μαργαίκοις ασβεστόλιθους, αμμούχες μάργες και μέργες με λιγνιτικά κοιτάσματα. Πάνω από τους Ανω-Μειοκαινικούς σχηματισμούς, αποτίθενται Πλειοκαινικοί χερσαίοι και λιμναίοι σχηματισμοί, πάχους λίγων δεκάδων μέτρων.

Το μεγαλύτερο μέρος του νοτίου τμήματος του λεκανοπεδίου της Αττικής, από τον Πειραιά και το Παλαιό Φάληρο, έως το Καλαμάκι, τον Άλιμο και το Καβούρι, αλλά και από την Καλλιθέα και τη Νέα Σμύρνη έως τον Άγιο Δημήτριο, περιλαμβάνει κλασικά ιζήματα, μάργες και ανθρακικούς σχηματισμούς, πάχους μερικών έως αρκετών δεκάδων μέτρων παράκτιου περιβάλλοντος απόθεσης, Κάτω-Πλειοκαινικής ηλικίας.

Το βόρειο και βορειοανατολικό τμήμα του Σαρωνικού (Ελευσίνα-Κόρινθος) καλύπτεται από Ανω-Καινοζωικούς σχηματισμούς, που σχετίζονται με τις νεογενείς λεκάνες των Μεγάρων και

της Κορίνθου. Αυτές οι τεκτονικές λεκάνες, διεύθυνσης ΔΒΔ-ΑΝΑ, συνδέονται με τη διάνοιξη και την επέκταση του Κορινθιακού κόλπου.

Τα κατώτερα στρώματα της λεκάνης των Μεγάρων, καλύπτονται από μάργες και ψαμμίτες, πάχους 150m, Ανω-Μειοκαινικής ηλικίας. Ασύμφωνα πάνω από τις μάργες, επικάθονται εκατοντάδες μέτρα κροκαλοπαγών, ψαμμιτών, μαργών και λιγνιτικών οριζόντων. Τα πλειοπλειστοκαινικά ιζήματα της λεκάνης των Μεγάρων, περιλαμβάνει ποταμοχερσαίους, υφάλμυρους, λιμναίους και θαλάσσιους σχηματισμούς.

Στη λεκάνη της Κορίνθου, πάνω από τις μάργες λιμναίας και υφάλμυρης φάσεις, Πλειοπλειστοκαινικής ηλικίας, συναντώνται θαλάσσιες φάσεις.

Στην Αίγινα και κυρίως στο βόρειο τμήμα της, συναντώνται μεταλπικά ιζήματα χερσαίας, λιμναίας, θαλάσσιας και υφάλμυρης προέλευσης, τα οποία καλύπτουν το 1/3 της έκτασης του νησιού και χωρίζονται σε κατώτερους και ανώτερους νεογενείς σχηματισμούς.

Οι κατώτεροι νεογενείς σχηματισμοί περιλαμβάνουν ιζήματα χερσαίων, λιμναίων και υφάλμυρων περιβαλλόντων. Τα χερσαία κροκαλοπαγή καλύπτονται από μάργες και μαργαϊκούς ασβεστολίθους (περίπου 75m) λιμναίας έως υφάλμυρης φάσης, ηλικίας Ανώτερου Μειόκαινου, με τρηματοφόρα και ναυτοπλαγκτόν του Ανώτερου Μεσσηνίου. Στη συνέχεια, ακολουθούν φαιοπράσινες λεπτοστρωματώδεις μάργες θαλάσσιας έως υφάλμυρης φάσης με μικρο- και μακρο-απολιθώματα Κατώτερου-Μέσου Πλειοκαίνου, ενώ στα ανώτερα στρώματα παρεμβάλλονται σχηματισμοί της πρώτης ηφαιστειακής περιόδου. Η παραπάνω ιζηματογενής ακολουθία εντοπίζεται κυρίως κατά μήκος της βόρειας ακτής, ιδιαίτερα στις περιοχές Σουβάλα, Αγίοι, Βαθύ, Μεσαγρός, καθώς και στους λόφους Δραγονέρα και Παλιόμυλοι.

Οι ανώτεροι νεογενείς σχηματισμοί αποτελούνται από αβαθείς θαλάσσιες άμμους και μάργες με ελασματοβράγχια, εχίνους και μαλάκια άνω πλειοκαινικής ηλικίας, καθώς και ενδιαστρώσεις τόφρων. Η κύρια εμφάνιση είναι στο νότιο και ανατολικό παράκτιο τμήμα του νησιού, την Αγία Μαρίνα, τα Απόνησα, τον Κακοπόταμο και τον Μαραθώνα.

Στο νησί Αγκίστρι, οι Πλειοκαινικές εμφανίσεις περιορίζονται σε μικρή έκταση, στο ΒΑ τμήμα, στην παραλία της Σκάλας και προς τον νότο μέχρι το Ακρωτήριο Σκληρή, ενώ αντίστοιχη εμφάνιση παρατηρείται στην βόρεια παραλία της νησίδας Μετώπη. Στο Αγκίστρι, στην βόρεια παράκτια ζώνη αλλά και κατά τόπους στην υπόλοιπη παράκτια ζώνη, καθώς και στην νησίδα Μετώπη, εντοπίζονται πλειστοκαινικές αποθέσεις, κυρίως κροκαλοπαγή, ασύμφωνα προς τα υποκείμενα στρώματα, πάχους 10-25 m.

Τέλος, θαλάσσιες πλειοκαινικές μάργες έχουν χαρτογραφηθεί στην χερσόνησο των Μεθάνων, οι οποίες περιλαμβάνουν θραύσματα οφιολίθων⁴³.

3.5 Ηφαιστειότητα

Ο Σαρωνικός κόλπος κείται κατά μήκος του ελληνικού ηφαιστειακού τόξου, με το ηφαίστειο της Αίγινας που χρονολογείται στο Πλειόκαινο (5,3-2,8 εκατομμύρια χρόνια πριν το σήμερα) και του Σουσακίου και των Μεθάνων στο Πλειστόκαινο⁴⁴.

Το ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου είναι η ενεργή ηφαιστειακή δομή στον ελλαδικό χώρο που λειτουργεί τα τελευταία 2 εκατομμύρια χρόνια στη σημερινή του θέση. Αποτελείται από μία σειρά υποθαλάσσιων και χερσαίων νησιωτικών ηφαιστειών σε τοξοειδή διάταξη, που ξεκινά από το δυτικό Σαρωνικό, διαπερνά εγκάρσια το ελληνικό αρχιπέλαγος και φτάνει ως τον υποθαλάσσιο χώρο Κω-Νισύρου.

Η ύπαρξη ηφαιστειών στο νότιο Αιγαίο σχετίζεται με την προέλαση της ευρωπαϊκής πλάκας πάνω στην αφρικανική, η οποία με τη σειρά της υποβυθίζεται κάτω από τον ευρύτερο χώρο στο Αιγαίο. Τα πιο γνωστά ηφαίστεια του τόξου, από τα δυτικά προς τα ανατολικά, είναι το Σουσακι, τα Μέθανα, η Μήλος, η Σαντορίνη και τα ηφαίστεια του συγκροτήματος Κω-Νισύρου (εικόνα 3.4). Τα ηφαίστεια του σημερινού τόξου συνδέονται με τα πιο πρόσφατα ηφαιστειακά πετρώματα της Ελλάδας, ηλικίας Πλειστοκαίνου έως σήμερα⁴⁸.



Εικόνα 3.4: Ηφαιστειακό τόξο Αιγαίου

Ηφαιστειακές εμφανίσεις

- **Μέθανα**

Η χερσονήσος των Μεθάνων αποτελείται κυρίως από ηφαιστειακά πετρώματα, με εξαιρέσεις κάποια τμήματα που είναι καθαρά ασβεστολιθικά. Με βάση νεότερες χρονολογήσεις και σε συνδυασμό με παλαιότερα δεδομένα, οι Pe–Piper and Piper (2013) διαχώρισαν τα ηφαιστειακά πετρώματα σε οκτώ φάσεις εξέλιξης (A-H), ανάλογα με την ηλικία σχηματισμού τους⁵⁰. Στο νούμερο 50 της βιβλιογραφίας παρατίθεται ο γεωλογικός χάρτης των Μεθάνων και στο 51 περιγράφονται λεπτομερώς τα πετρώματα κάθε φάσης. Στη βορειοανατολική μεριά της χερσονήσου, από το βορρά προς το νότο, συναντώνται κυρίως αρχαίοι A-Δ δακίτες και ανδεσίτες φάσης F (οι αρχαιότεροι δακίτες και ανδεσίτες), ανδεσίτες φάσης D (0,9-0,5 εκατομμύρια χρόνια) και ηφαιστειοκλαστικά υλικά φάσης B (χονδρόκοκκο ηφαιστειακό υλικό προερχόμενο από τη διάβρωση των κεντρικών ηφαιστειακών μαζών).

Στη βορειοδυτική πλευρά των Μεθάνων, συναντάται σύμπλεγμα της Μαύρης Πέτρας φάσης H (τελευταία 0,2 εκατομμύρια χρόνια), καθώς και αλλουβιακές αποθέσεις Ολοκαίνου, βασαλτικοί ανδεσίτες και πυροκλαστικά υλικά φάσης C (πριν από περίπου 1,4 εκατομμύρια χρόνια)^{50,51}.

- **Σουσακι**

Η περιοχή του Σουσακίου ανήκει στην Υποπελαγονική-Πελαγονική Ζώνη και αποτελεί το βορειοδυτικό άκρο του Πλειο-πλειστοκαινικού ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα ξεκίνησε το Πλειόκαινο και συνεχίστηκε κατά το Πλειστόκαινο, οπότε τα ηφαιστειακά υλικά μεταφέρθηκαν και αποτέθηκαν στις προσχωματικές κοιλάδες και παράκτιες περιοχές. Μεταηφαιστειακά φαινόμενα όπως εκπομπές αερίων H₂S και CO₂ και υδρατμών, συνεχίζονται ως σήμερα. Η στρωματογραφική αλληλουχία στην περιοχή Σουσακίου από πάνω προς τα κάτω, αποτελείται από:

-Τεταρτογενή ιζήματα, που περιλαμβάνουν ασύνδετα υλικά με άμμο και στρογγυλοποιημένες κροκάλες και κροκάλες με γωνίες στις κοίτες χειμάρρων, χαλαρά αμμώδη-αργιλώδη υλικά και αλλούβιες αποθέσεις.

- **Αίγινα**

Το μεγαλύτερο μέρος της Αίγινας καλύπτεται από ηφαιστειακούς δακίτες (dacitic) και ανδεσίτες⁵⁵. Επίσης, σε μικρή έκταση συναντώνται λιμναία ιζήματα του Τεταρτογενούς-Πλειστόκαινου και ρηχά θαλάσσια ιζήματα. Συνοπτικά, οι γεωλογικοί σχηματισμοί στο βόρειο τμήμα, από δυτικά προς ανατολικά, είναι:

- ιζήματα του Τεταρτογενούς-Πλειστόκαινου,
- αλλουβακές αποθέσεις του Τεταρτογενούς-Ολοκαίνου,
- ρηχές θαλάσσιες αποθέσεις του Νεογενούς Πλειόκαινου,
- φλύσσης,
- παραλιακές αποθέσεις (beach deposits) του Τεταρτογενούς-Πλειστόκαινου,
- σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά (biotite-hornblende dacite-Kokkinobrahos type).

Στο νότιο τμήμα του νησιού, συναντώνται:

- κυρίως ηφαιστειοκλαστικές ροές,
- ηφαιστειακοί δακίτες,
- αλλουβιακές αποθέσεις του Τεταρτογενούς-Ολόκαινου σε ένα πολύ μικρό τμήμα της⁵⁵.

3.6 Ιζηματολογία

Τα ποσοστά της άμμου και των ανθρακικών είναι αυξημένα στα παράκτια ιζήματα του Σαρωνικού⁵⁶. Μία ζώνη με ποσοστό άμμου, υψηλότερο του 90%, εκτείνεται από τον εξωτερικό³⁹, προς το Σούνιο, το νησί Κέα και το νοτιότερο τμήμα της Εύβοιας. Στον κεντρικό και εξωτερικό Σαρωνικό το περιεχόμενο των ιζημάτων σε ανθρακικά ξεπερνά το 70%⁵⁶.

Τα λεπτόκοκκα ιζήματα (ιλυάργιλοι) συγκεντρώνονται στα βαθύτερα τμήματα του κόλπου, κυρίως στο δυτικό τμήμα, στις λεκάνες των Μεγάρων και της Επιδαύρου, στο νότιο τμήμα του ανατολικού Σαρωνικού και στη λεκάνη ανατολικά των Μεθάνων, καθώς και στον κόλπο της Ελευσίνας. Ιλυαργιλώδης άμμος συναντάται στο κεντρικό τμήμα του κόλπου, ενώ οι παράκτιες περιοχές καλύπτονται από αμμώδη ιλύ βόρεια και βορειοδυτικά και από ιλυώδη άμμο στα ανατολικά. Τέλος βορειοδυτικά της Αίγινας, ένα τμήμα καλύπτεται με άμμο⁴³.

Τα ποσοστά ανθρακικών στο Σαρωνικό, σχετίζονται με τη βιογενή δραστηριότητα και με τη διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων της ξηράς και των παράκτιων σχηματισμών. Εξαιτίας της γρήγορης τελευταίας ανόδου της στάθμης της θάλασσας, τα χερσογενή ιζήματα του Ολόκαινου δεν κάλυψαν τις βυθισμένες περιοχές, οπότε και παλαιότερα ιζήματα, γνωστά ως 'sensu lato relict', είναι εμφανή στην επιφάνεια του πυθμένα του Σαρωνικού σε μεγάλη αφθονία. Η περιεκτικότητα αυτών των ιζημάτων σε ανθρακικά άλατα είναι υψηλή, λόγω του ότι συνιστούν παλαιότερες παράκτιες αποθέσεις, όπου αναπτύσσονταν αρκετά είδη οργανισμών με κελύφη από ανθρακικά άλατα⁵⁶.

Τα χαμηλότερα ποσοστά ανθρακικών παρατηρούνται στον κόλπο της Ελευσίνας και στον κόλπο της Επιδαύρου, ενώ τα υψηλότερα (90-96%) στα ιζήματα της επίπεδης επιφάνειας της Αίγινας και των γύρω νησιών, όπου τα ασβεστοφύκη και τα μαλάκια αποτελούν το κύριο συστατικό. Στις περιοχές με άμεση προσφορά χερσογενούς υλικού, όπως στον κόλπο της Ελευσίνας, στα ανοιχτά του όρμου της Βάρης, στον κόλπο των Κεχριών και της Επιδαύρου αλλά και στα ανοιχτά του όρμου του Πόρου, παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μη ανθρακικών ορυκτών, κυρίως χαλαζία και σε μικρότερο βαθμό αμφιβόλους και αστρίους⁴³.

Το μεγαλύτερο πάχος ασύνδετων ιζημάτων (>500m) συναντάται στη λεκάνη των Μεγάρων⁴⁶, σε 2 μικρές περιοχές νοτιοανατολικά της Αίγινας, καθώς και εκατέρωθεν (ΒΑ και ΝΔ) της νήσου

Αγ. Γεώργιος⁴³. Στη λεκάνη της Επιδαύρου⁴⁶ το πάχος των ιζημάτων είναι 250-500m, ενώ στο αβαθές τμήμα μεταξύ Μεθάνων, Αίγινας, Σαλαμίνας και των δυτικών ακτών της Αττικής, το πάχος των ιζημάτων είναι γενικά μικρότερο των 50m⁴³.

Στην υποθαλάσσια περιοχή βορειοδυτικά της χερσονήσου των Μεθάνων απεικονίζεται μία περιοχή με 9 ηφαιστειακά Πλειστοκαινικής ηλικίας ενώ μεταμορφωμένα πετρώματα πιθανά Μεσοζωϊκής ηλικίας αναγνωρίζονται περιμετρικά της νήσου Αγ. Γεώργιος (Βελβίνα) αλλά και νότια από τα Λεγρενά. Σε μεγάλο τμήμα του νοτιοανατολικού Σαρωνικού σημειώθηκαν υποθαλάσσιες επιφάνειες επιπέδωσης, καλυμμένες με μικρού πάχους ιζήματα του Τεταρτογενούς πάνω από τεκτονισμένα ιζήματα του Νεογενούς.

Σε αρκετές περιοχές, όπως στο μεγαλύτερο τμήμα των δυτικών ακτών του Σαρωνικού, περιμετρικά της χερσονήσου των Μεθάνων αλλά και του Πόρου, νότια της Αίγινας, δυτικά της Βάρκιζας καθώς και περιμετρικά των περισσότερων νησίδων του Σαρωνικού, κάτω από μικρού πάχους ασύνδετα ιζήματα εντοπίζεται το ανθρακικό υπόβαθρο μεσοζωϊκής ηλικίας⁴³.

3.7 Υδρολογία

Η αλατότητα και η θερμοκρασία του θαλάσσιου νερού του Σαρωνικού, μεταβάλλονται εποχιακά, ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες (εξάτμιση, κατακρημνίσεις, ζέστη, κρύο). Οι τιμές της αλατότητας ξεπερνούν τα 38psu, γεγονός που οφείλεται στην απουσία σημαντικών πηγών γλυκού νερού και στην είσοδο θαλασσιών μαζών από το Αιγαίο Πέλαγος στη νοτιοανατολική μεριά⁵⁶. Μόνο δύο μικροί αστικοποιημένοι χείμαρροι, ο Κηφισσός και ο Ιλισσός, εκβάλλουν στο βορειοανατολικό Σαρωνικό, στον όρμο του Φαλήρου. Όμως λόγω των μετατροπών που έχουν υποστεί οι ροές τους, το νερό και τα υλικά που μεταφέρονται προς το Σαρωνικό, γίνονται εμφανή μόνο σε περιπτώσεις ισχυρών βροχοπτώσεων⁴¹.

Τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της δυτικής λεκάνης παρουσιάζουν διαφορές από άλλα σημεία του Σαρωνικού, λόγω του στρώματος που είναι εγκλωβισμένο σε βάθη μεγαλύτερα των 150m.

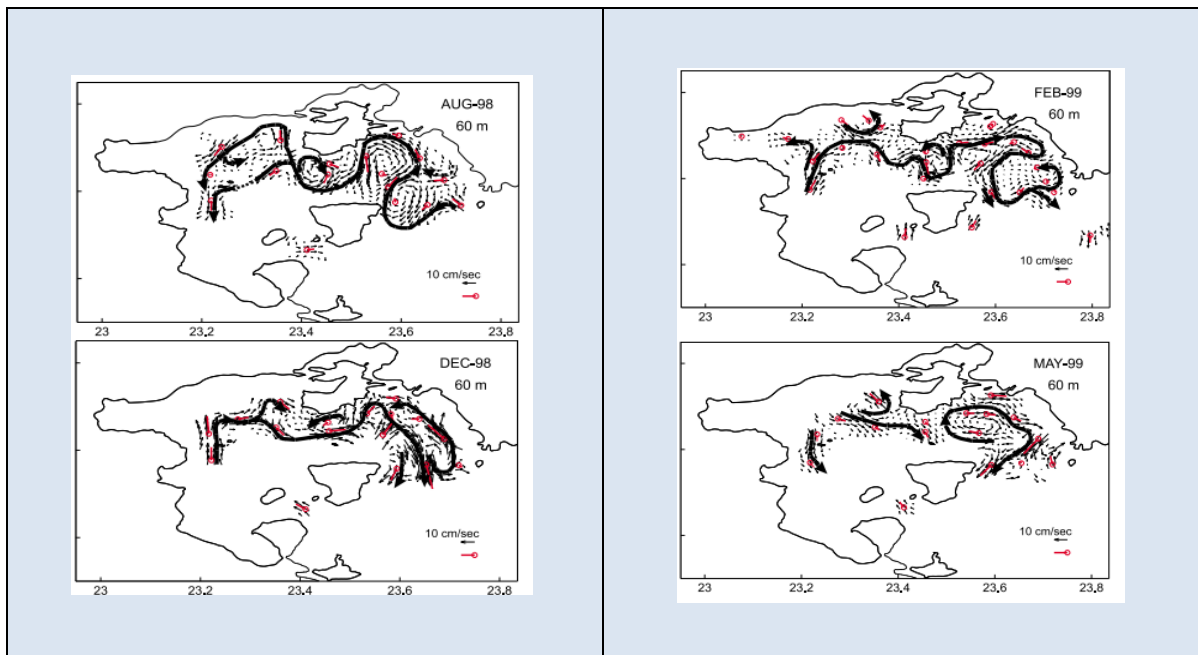
Κατά τα ταξίδια της περιόδου 1987-1999, στα πλαίσια του medrol, βαθιά ομογενοποίηση και ανανέωση των βαθιών νερών του δυτικού Σαρωνικού, παρατηρήθηκε τους χειμώνας των ετών 1987 και 1992, αντίστοιχα. Το βάθος ανάμιξης ήταν μεγαλύτερο από 200m. Από το 1992 και μετά, το βαθύ στρώμα θεωρείται φυσικά και δυναμικά απομονωμένο από τα υπερκείμενα ύδατα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα κρύα νερά των ετών 1990 και 1992, βάθους μεγαλύτερου των 200m, υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, συνεχώς να χάνουν τα χαρακτηριστικά που είχαν κατά τη δημιουργία τους, οπότε και παρατηρείται αργή και συνεχής άνοδος της θερμοκρασίας και πτώση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου από το 1992 και μετά^{14,58}.

Παρόλο που οι κατακόρυφες κατανομές του οξυγόνου από το χειμώνα του 1999 έως το 2004 δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους, το Φεβρουάριο του 2002 και το Μάρτιο του 2003, οι τιμές του οξυγόνου στα 150m και στα 200m ήταν υψηλότερες από εκείνες των προηγούμενων χειμώνων, γεγονός που δείχνει ότι η ανάμιξη της υδάτινης στήλης συνέβη λίγο βαθύτερα από τους προηγούμενους χειμώνας. Όμως οι κλιματικές συνθήκες δεν κατάφεραν να προκαλέσουν πλήρη ανάμιξη υδάτων ως το βάθος της δυτικής λεκάνης⁵⁸. Η αντικυκλωνική κυκλοφορία των υδάτων του δυτικού Σαρωνικού δυσκολεύει το σπάσιμο του πυκνοκλινούς και την πλήρη ομογενοποίηση της υδάτινης στήλης κατά τους χειμερινούς μήνες, οπότε και οδηγεί στην απομόνωση⁵⁸ των στρωμάτων βάθους μεγαλύτερου των 150m. Αυτά τα στρώματα θεωρούνται στάσιμα, καθώς είναι αποκλεισμένα από τις σημαντικότερες πηγές οξυγόνου, τον ατμοσφαιρικό αέρα και τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των ανωτέρων στρωμάτων. Σημαντικό ρόλο παίζει και ο εμπλουτισμός της δυτικής λεκάνης με οργανικό φορτίο προερχόμενο από τον εσωτερικό Σαρωνικό⁶².

3.8 Κυκλοφορία Υδάτων

Η μελέτη της κυκλοφορίας των υδάτων του Σαρωνικού βασίζεται στα αποτελέσματα των ρευματομετρήσεων σε ένα πλέγμα σταθμών, με τον ακουστικό ρευματογράφο ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler). Στο πλαίσιο του προγράμματος «Παρακολούθηση οικοσυστήματος του Σαρωνικού Κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής των λυμάτων του αγωγού της Ψυτάλλειας», η κυκλοφορία μελετήθηκε εποχιακά κατά τα έτη 1998-1999, 2000-2001 και 2003-2004 σε επιλεγμένες θέσεις της βορειοδυτικής λεκάνης, της περιοχής ανάμεσα στη Σαλαμίνα και την Αίγινα και του εσωτερικού Σαρωνικού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, εποχιακά, η θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό επηρεάζεται από την κατανομή των υδάτινων μαζών σύμφωνα με την πυκνότητά τους, καθώς και από τη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στα νερά του Σαρωνικού και στα εισερχόμενα από το Αιγαίο Πέλαγος⁵⁹. Τους καλοκαιρινούς μήνες (Ιούλιο, Αύγουστο, Σεπτέμβριο) υπάρχει στρωμάτωση και η κυκλοφορία πάνω από το πυκνοκλινές (20m) είναι αντικυκλωνική, η οποία δημιουργεί μαϊάνδρους στον εσωτερικό Σαρωνικό. Από την άλλη μεριά, η ροή κάτω από το πυκνοκλινές (60m) αντιστρέφεται και είναι κυκλωνική (εικόνα 3.5). Τους χειμερινούς μήνες (Δεκέμβριο-Φεβρουάριο) και στην αρχή της άνοιξης, η ροή στα νερά βάθους 100m είναι βαροτροπική, οπότε δεν αλλάζει με το βάθος και συγκεκριμένα η κυκλοφορία όλης της υδάτινης στήλης είναι αντικυκλωνική. Στη δυτική λεκάνη, το Δεκέμβριο παρατηρείται αντικυκλωνικός σχηματισμός, με είσοδο νερού από τη δίοδο Μεθάνων-Αίγινας και βόρεια ροή κοντά στις ακτές της Πελοποννήσου, ο οποίος το Φεβρουάριο επεκτείνεται προς τα ανατολικά, με επίδραση βόρειων και βορειοδυτικών ανέμων. Προς το τέλος της άνοιξης και την αρχή του καλοκαιριού, η ροή πάνω από το πυκνοκλινές είναι κυκλωνική, ενώ κάτω από αυτό αντικυκλωνική. Σε βάθη μεγαλύτερα των 150 m δεν παρατηρείται έντονη κυκλοφορία των υδάτινων μαζών. Οι βόρειοι άνεμοι που επικρατούν το καλοκαίρι και τον χειμώνα, σπρώχνουν τα νερά του εσωτερικού Σαρωνικού προς τα νότια, οπότε και δημιουργούν κυκλωνική ροή στο τμήμα ανάμεσα στον εσωτερικό Σαρωνικό και τις ακτές της Αττικής. Οι βορειοδυτικοί, οι δυτικοί και οι νότιοι άνεμοι ευνοούν τους βόρειους μαϊάνδρους⁵⁹.



Εικόνα 3.5: Θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο

3.9 Ρύπανση Σαρωνικού κόλπου

3.9.1 Ιστορικό παρακολούθησης

Από όλες τις θαλάσσιες περιοχές στην Ελλάδα, για το Σαρωνικό κόλπο υπάρχουν τα περισσότερα ωκεανογραφικά δεδομένα. Ο Σαρωνικός δέχεται πιέσεις από πολλές πηγές ρύπανσης. Όμως, η γεωγραφική θέση του καθιστά εύκολη την πρόσβαση από τις ερευνητικές ομάδες του Πανεπιστημίου Αθηνών, του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. και άλλων εκπαιδευτικών και ερευνητικών ιδρυμάτων της Αθήνας⁵⁷. Η ποιότητα του υδάτινου σώματος του Σαρωνικού κόλπου, παρακολουθείται συστηματικά από το 1985, στο πλαίσιο εθνικών και περιφερειακών προγραμμάτων. Τα προγράμματα χρηματοδοτούνται από το ελληνικό δημόσιο ή την Ευρωπαϊκή Ένωση⁴¹.

Εθνικό Πρόγραμμα Παρακολούθησης MED POL

Το 1985 ξεκίνησε το εθνικό πρόγραμμα παρακολούθησης των επιπτώσεων ρύπανσης (National Monitoring Program for the Assessment and Control of Marine Pollution in the Mediterranean-MED POL), υπό την αιγίδα του ευρωπαϊκού προγράμματος για την προστασία του περιβάλλοντος (United Nation Environmental Programme–Mediterranean Action Plan, UNEP-MAP). Στο πλαίσιο του MED POL, πραγματοποιούνταν εποχικές δειγματοληψίες, τόσο στο Σαρωνικό όσο και σε άλλες θαλάσσιες περιοχές (πχ. Θερμαϊκός, Κορινθιακός). Η χρηματοδότησή του γινόταν από την Ευρωπαϊκή Ένωση και το ελληνικό δημόσιο. Το πρόγραμμα διακόπηκε από το 2000 ως το 2003 και επαναλειτούργησε⁵⁷ για 2 έτη, κατά το 2004-2005.

Στις εποχικές δειγματοληψίες προσδιορίζονταν όλες οι κύριες ωκεανογραφικές παράμετροι στο θαλάσσιο νερό (θερμοκρασία, αλατότητα, διαλυμένο οξυγόνο, θρεπτικά συστατικά) αλλά και ρύποι όπως βαρέα μέταλλα και PAH's. Επιπλέον γινόταν ετήσια μελέτη των ιζημάτων ως προς βαρέα μέταλλα και PAH's. Τα τελευταία έτη του προγράμματος προσδιορίζονταν και άλλοι οργανικοί ρύποι (DDT's, PCB's κλπ). Εκτός από τους σταθμούς παρακολούθησης των ωκεανογραφικών παραμέτρων, σε κάποιους σταθμούς του Σαρωνικού προσδιορίζονταν και βιολογικές επιπτώσεις σε μύδια. Τέλος, γινόταν παρακολούθηση σημειακών πηγών ρύπανσης στον Κόλπο της Ελευσίνας και στις άλλες βιομηχανικές ζώνες, ανάμεσα στις οποίες ήταν η Μότορ Όιλ⁵⁷.

Οι σταθμοί UN4, UN5, UN6 και UN11 του δυτικού Σαρωνικού και εκείνος στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού, που μελετώνται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ανήκαν στους σταθμούς παρακολούθησης των ωκεανογραφικών παραμέτρων¹¹⁰.

Για τις ανάγκες του προγράμματος MED POL, συντάχθηκαν από το Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος και υποβλήθηκαν στο ΥΠΕΧΩΔΕ και τη UNEP-MAP οι τεχνικές εκθέσεις για τη μελέτη των βαρέων μετάλλων την περίοδο 1986 ως 1999. Για την περίοδο 2004-2005 συντάχθηκαν δύο ετήσιες εκθέσεις και συγκεντρωτική έκθεση για όλες τις θαλάσσιες περιοχές στο πρόγραμμα με ευθύνη του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος¹¹⁰.

Εθνικό Πρόγραμμα Επίδρασης αγωγού εκροής λυμάτων Ψυτάλλειας

Παράλληλα με το MED POL, το ΕΛΚΕΘΕ ανέλαβε από το ΥΠΕΧΩΔΕ την μηνιαία παρακολούθηση βιολογικών και φυσικοχημικών παραμέτρων στο Σαρωνικό το 1987-1988 και 1989-1990 με σκοπό να αποτυπωθεί η κατάσταση πριν την λειτουργία του κέντρου επεξεργασίας λυμάτων στην Ψυτάλλεια.

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων της Αττικής στην Ψυτάλλειας ξεκίνησε το 1995. Τα έτη 1998-1999, το ΕΛΚΕΘΕ ανέλαβε το εθνικό πρόγραμμα «Παρακολούθηση του Σαρωνικού Κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής των λυμάτων του αγωγού της Ψυτάλλειας- Monitoring of the Saronikos Gulf ecosystem under the influence of the Psittalia sewage outflow», που χρηματοδοτείται από την ΕΥΔΑΠ⁴¹. Στόχος είναι η εκτίμηση της περιβαλλοντικής κατάστασης των περιοχών που επηρεάστηκαν από τη λειτουργία του κέντρου πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (Ψυτάλλεια, εσωτερικός Σαρωνικός, δυτική λεκάνη) και πιθανές αλλαγές στη δομή και λειτουργία του οικοσυστήματος. Πραγματοποιούνταν μηνιαίες δειγματοληψίες για την καλύτερη καταγραφή των διακυμάνσεων θρεπτικών συστατικών, διαλυμένου οξυγόνου, διαλυμένου οργανικού άνθρακα, φυτοπλαγκτού, ζωοπλαγκτού, αιωρούμενης ύλης και δεικτών επίδρασης των λυμάτων (микροβιολογικές παράμετροι και κοπροστανόλη). Το πρόγραμμα συνεχίστηκε από το ΕΛΚΕΘΕ κατά τα έτη 2000-2004.

Στις δειγματοληψίες του 2002-2003, λαμβάνονταν και δείγματα για ανάλυση βαρέων μετάλλων από το Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος και οι μετρήσεις αυτές συνδυάστηκαν με αναλύσεις απευθείας στα λύματα πριν και μετά την επεξεργασία, αλλά και στην ιλύ. Το πρόγραμμα συνεχίζεται έως σήμερα⁵⁷.

Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Υδάτων

Στις 19 Νοεμβρίου του 2021, δημοσιεύτηκε η Απόφαση της Αναθεώρησης του Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης της ποιότητας και της ποσότητας των υδάτων (επιφανειακών, υπόγειων). Σε αυτήν, καταγράφονται οι σταθμοί παρακολούθησης, οι έξι υπόχρεοι φορείς λειτουργίας τους και οι παρακολουθούμενες παράμετροι της ποιοτικής και ποσοτικής κατάστασης των υδάτων (ΦΕΚ 5384/Β' 19/11/2021), άρθρο 4, παρ. 4 του ν.3199/2003 (Α' 280) (https://www.elinyae.gr/sites/default/files/2023-06/5384%CE%B2_2021.pdf).

Στο Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης, συμπεριλαμβάνονται 489 σταθμοί σε ποταμούς, 59 σταθμοί σε ποταμούς για τη μέτρηση της παροχής (υδρομετρικοί), 79 σταθμοί σε λίμνες, 34 σταθμοί σε μεταβατικά νερά, 85 σταθμοί σε παράκτια νερά και 1896 σταθμοί σε υπόγεια ύδατα. Κάποιοι είναι εποπτικοί, ενώ κάποιοι άλλοι επιχειρησιακοί. Οι εποπτικοί βρίσκονται σε υδατικά συστήματα που είναι σε καλή κατάσταση και παρακολουθούνται μία φορά το χρόνο, ενώ οι επιχειρησιακοί εντοπίζονται σε συστήματα που δεν είναι σε καλή κατάσταση, οπότε και παρακολουθούνται πιο τακτικά.

Η Ειδική Γραμματεία Υδάτων του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής συγκεντρώνει από τους φορείς τα δεδομένα από την παρακολούθηση της ποιότητας και της ποσότητας των υδάτων και στη συνέχεια υποβάλλει την ετήσια έκθεση και τον ετήσιο προϋπολογισμό του κόστους λειτουργίας του Δικτύου προς στο Υπουργείο.

Το Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) είναι ανάμεσα στους φορείς λειτουργίας του Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης. Πιο συγκεκριμένα, είναι υπεύθυνο για την παρακολούθηση (δειγματοληψίες και αναλύσεις) των βιολογικών, των υδρομορφολογικών και των γενικών φυσικοχημικών παραμέτρων σε ποταμούς, μεταβατικά και παράκτια ύδατα, για τις αναλύσεις ορισμένων χημικών ουσιών σε μεταβατικά και παράκτια ύδατα, καθώς και για τις δειγματοληψίες για τον προσδιορισμό χημικών παραμέτρων (ουσίες προτεραιότητας, ειδικό ρύπιο) στα μεταβατικά και παράκτια ύδατα.

Το 2011, ο Σαρωνικός κόλπος εντάχθηκε σε αυτό. Στον πίνακα 3.1 καταγράφονται οι σταθμοί παρακολούθησης κατά τα χρονικά διαστήματα 2012-2015 και 2018-2021, υπεύθυνος φορέας παρακολούθησης των οποίων είναι το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.. Οι σταθμοί και οι προσδιοριζόμενες

παράμετροι, υπάρχουν καταγράφονται στο αναθεωρημένο σχέδιο διαχείρισης του υδατικού διαμερίσματος της Αττικής.

Πίνακας 3.1: Σταθμοί Σαρωνικού, τύπος παρακολούθησης και κατηγορίες παραμέτρων

Υδατικό σύστημα	Σταθμός παρακολούθησης	Τύπος παρακολούθησης	Κατηγορίες παραμέτρων
Δυτικός Σαρωνικός	S25 (ή UN11)	επιχειρησιακή	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ
Κόλπος Ελευσίνας	S1	επιχειρησιακή	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ, ουσίες προτεραιότητας, ειδικοί ρύποι
Εσω (Κεντρικός) Σαρωνικός-Ψυτάλεια	S7	επιχειρησιακή	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ, ουσίες προτεραιότητας, ειδικοί ρύποι
Εσω (Κεντρικός) Σαρωνικός	S8	επιχειρησιακή	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ
Εσω (Κεντρικός) Σαρωνικός	S11	επιχειρησιακή	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ
Εξω-Σαρωνικός	E8	εποπτική	Βιολογικές, υδρομορφολογικές, γενικές φ/χ

3.9.2 Πηγές ρύπανσης

Ένας μεγάλος αριθμός πηγών ρύπανσης βρίσκεται σε ολόκληρη την περιοχή του Σαρωνικού και στον κόλπο της Ελευσίνας. Οι κύριες πηγές απελευθέρωσης ρύπων στο Σαρωνικό, είναι η έντονη αστικοποίηση της Αττικής, με πληθυσμό που έχει φτάσει πλέον τα 3.756.000, καθώς και οι εμπορικές διεργασίες και η κίνηση των πλοίων στο λιμάνι του Πειραιά⁴¹.

Όσον αφορά τις μονάδες αστικών αποβλήτων, σημαντική σημειακή πηγή ρύπανσης είναι το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλειας (ΚΕΛΨ), που συνιστά την κύρια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, με μέση παροχή εισερχομένων λυμάτων της τάξης των 669.385m³ ημερησίως⁶⁰, στον εσωτερικό Σαρωνικό⁴¹, στο βάθος των 65m.

Μέχρι το 1995, τα αστικά απόβλητα της πόλης των Αθηνών απορρίπτονταν ακατέργαστα στα σχετικά αβαθή ύδατα του Κερασινίου μέσω του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού. Η έναρξη της λειτουργίας της μονάδας πρωτογενούς επεξεργασίας των λυμάτων έγινε το 1995 οπότε και μειώθηκε το ρυπαντικό φορτίο κατά 35%. Επίσης, από το 2004, τα λύματα περνούν από δευτερογενή επεξεργασία για τη μείωση του οργανικού αζώτου³⁹. Επιπροσθέτως, από το 2007, λειτουργεί η μονάδα θερμικής ξήρανσης της ιλύος⁶¹.

Επίσης, στον Σαρωνικό φτάνουν τα μερικώς επεξεργασμένα αστικά λύματα του λεκανοπεδίου της Αττικής από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Θριασίου (ΚΕΛΘ). Η μονάδα κατασκευάστηκε το 2011 και η λειτουργία της ξεκίνησε τον Νοέμβριο του 2012. Αυτό το έργο συνέβαλε στην αναβάθμιση του περιβάλλοντος στην περιοχή του Θριασίου Πεδίου και στη σταδιακή εξυγίανση του Κόλπου της Ελευσίνας⁶¹. Η συνολική εισερχόμενη παροχή λυμάτων στη μονάδα ανέρχεται στα 6.089m³ ημερησίως⁶⁰.

Τέλος, στον Σαρωνικό φτάνουν και τα επεξεργασμένα αστικά λύματα από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Μεταμόρφωσης (ΚΕΛΜ). Η μονάδα είναι σε λειτουργία από το 1986. Με την πλήρη επεξεργασία των λυμάτων, το παραγόμενο νερό που καταλήγει στο Σαρωνικό, είναι απαλλαγμένο από το ρυπαντικό φορτίο σε ποσοστό 90%-95%⁶¹. Η συνολική εισερχόμενη παροχή λυμάτων στη μονάδα ανέρχεται στα 12.450m³ ημερησίως⁶⁰.

Άλλες σημειακές πηγές ρύπανσης του Σαρωνικού είναι οι μαρίνες, οι τουριστικές εγκαταστάσεις, τα ιχθυοτροφεία και τα απόβλητα των μικρών πόλεων και των οικισμών⁴¹. Επιπροσθέτως, η βιομηχανική ζώνη της Αθήνας με πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες που συνιστούν σημειακές πηγές ρύπανσης του Σαρωνικού, βρίσκεται στην περιοχή της

Ελευσίνας. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται διύλιστήρια πετρελαίου, βιομηχανίες τσιμέντου, ναυπηγεία, βιομηχανίες διακίνησης και αποθήκευσης πετρελαιοειδών, βιομηχανίες τυποποίησης και αποθήκευσης φυτοφαρμάκων, χημικές βιομηχανίες, μικρά βυρσοδεφεία, μονάδες γαλακτοκομικών προϊόντων, νηματουργεία, μονάδες εμφιάλωσης αναψυκτικών, οινόπνευματοποιεία, μονάδες επεξεργασίας τροφίμων και ποτών, καθώς και στρατιωτική βάση και στρατιωτικό αεροδρόμιο. Επίσης, μία μικρότερη βιομηχανική ζώνη υπάρχει στο βορειοδυτικό Σαρωνικό, με σημαντικότερη πηγή ρύπανσης το διύλιστήριο πετρελαίου της Μότορ Όιλ⁴¹.

Στις μη σημειακές πηγές ρύπανσης ανήκουν καταρχάς οι θαλάσσιες μεταφορές (marine traffic) στο λιμάνι του Πειραιά, το οποίο είναι ένα από τα μεγαλύτερα της Μεσογείου, και στο οποίο καταγράφονται 5.000 πλοία ετησίως. Επιπροσθέτως, σε αυτό το είδος των πηγών ρύπανσης ανήκουν και οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις μετάλλων από τις γειτονικές αστικές περιοχές και τις βιομηχανίες, καθώς και τα καυσαέρια των αυτοκινήτων⁴¹.

3.9.3 Μελέτες και δημοσιεύσεις

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική διερεύνηση γύρω από μελέτες που διεκπεραιώθηκαν κατά το χρονικό διάστημα 2008 έως 2020, με θέμα τη ρύπανση του Σαρωνικού κόλπου από βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι περισσότερες αφορούν τον κόλπο της Ελευσίνας και τον εσωτερικό Σαρωνικό. Στις βιβλιογραφικές αναφορές 62, 63, 57, 64, 65, 66, 67, καταγράφονται οι πτυχιακές και διπλωματικές εργασίες, καθώς και οι διδακτορικές διατριβές, που διεκπεραιώθηκαν στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ, μέσα στο επιθυμητό χρονικό διάστημα. Επίσης, στις 68, 69, 70, 71, 72, παρουσιάζονται οι σχετικές δημοσιεύσεις.

Η δυτική λεκάνη του Σαρωνικού, μολοντί είναι η λιγότερο μελετημένη, σε σχέση με τις άλλες υποπεριοχές, έχει επιστημονικό ενδιαφέρον. Οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, με κύρια τη βιομηχανική δραστηριότητα στις ακτές της, καθιστά αναγκαίο το συστηματικό έλεγχο των διαφόρων περιβαλλοντικών παραμέτρων, καθώς και απαραίτητη τη λήψη μέτρων προστασίας για το συγκεκριμένο οικοσύστημα.

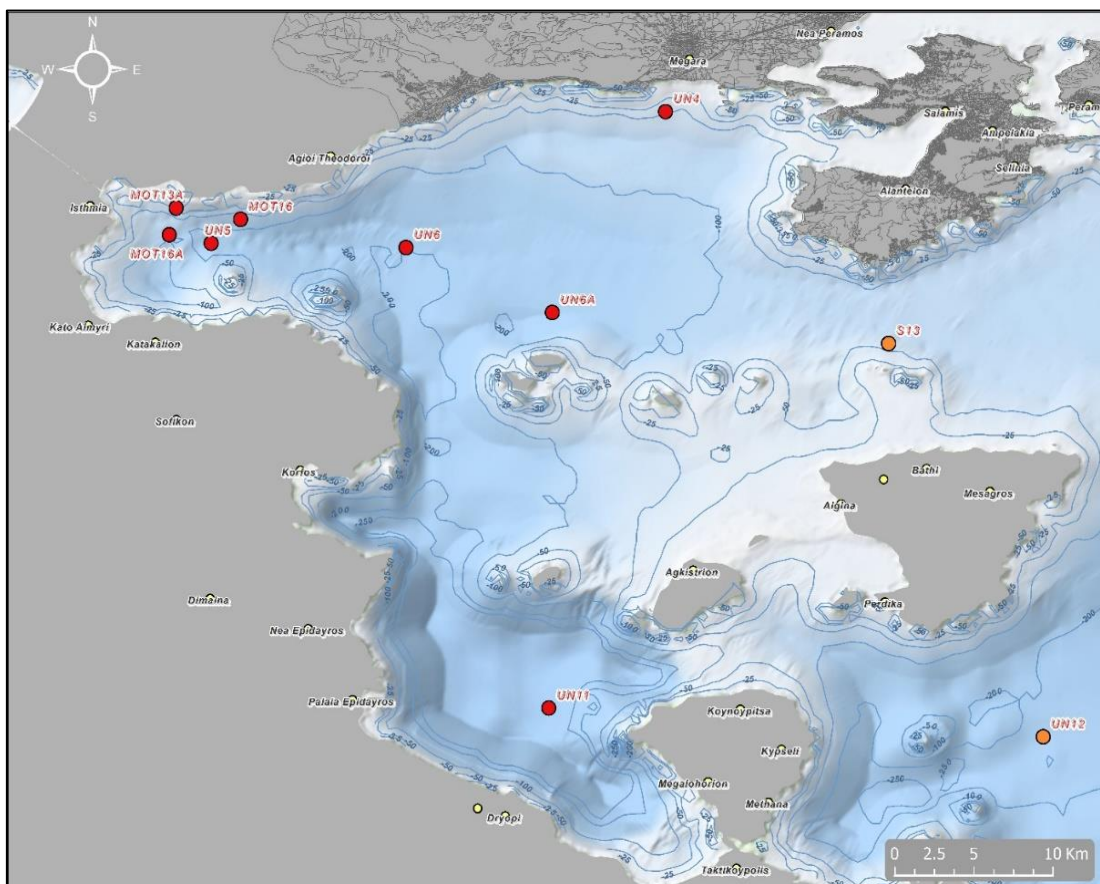
Η τελευταία ολοκληρωμένη μελέτη γύρω από τη ρύπανση του δυτικού Σαρωνικού από βαρέα μέταλλα, πραγματοποιήθηκε το 2008 από το Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ⁵⁷. Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής πρόκειται να συγκριθούν με εκείνα του 2008, ώστε να μελετηθεί η εξέλιξη της ρύπανσης του δυτικού τμήματος, μέσα σε μία δεκαετία.

3.10 Ανθρωπογενείς πιέσεις στην περιοχή μελέτης

Τα σημεία που μελετώνται, απεικονίζονται στο δορυφορικό χάρτη της εικόνας 3.6. Ο χάρτης σχεδιάστηκε στο λογισμικό ArcGIS. Για τη διευκόλυνση της μελέτης, ο συμβολισμός των σημείων είναι ίδιος με εκείνον που είχε χρησιμοποιηθεί σε παλαιότερες δημοσιεύσεις.

- Οι σταθμοί δειγματοληψίας MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A και UN4, γεωγραφικά ανήκουν στο βορειοδυτικό Σαρωνικό.
- Ο UN6 βρίσκεται στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων, νότια της περιοχής των αγίων Θεοδώρων και ο UN6A, ανατολικότερα και λίγο πιο μακριά.
- Ο UN4 βρίσκεται βορειοανατολικά της λεκάνης των Μεγάρων, νότια του οικισμού της Πάχης του δήμου Μεγαρέων.
- Οι MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5 βρίσκονται δυτικά της λεκάνης των Μεγάρων, ανοιχτά της ακτογραμμής του Σουσακίου. Οι τρεις πρώτοι είναι κοντά στο Σουσακί, ενώ ο UN5 πιο νοτιοανατολικά.

- Ο UN11 βρίσκεται στο νοτιοδυτικό Σαρωνικό, δυτικά των Μεθάνων, στη λεκάνη της Επιδαύρου.
- Ο S13 είναι στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού, ανάμεσα στη Σαλαμίνα και την Αίγινα.
- Ο UN12 βρίσκεται στον ανατολικό (εξωτερικό) Σαρωνικό, νότια της Αίγινας και ανατολικά των Μεθάνων.



Εικόνα 3.6: Σημεία μελέτης

Παρατηρώντας το δορυφορικό χάρτη, οι ανθρώπινες πιέσεις που δέχεται ο βορειοδυτικός Σαρωνικός (σταθμοί MOT13A, MOT16A, UN5, MOT16, UN6, UN4), είναι η οικιστική ανάπτυξη, οι βιομηχανικές δραστηριότητες (εικόνα 7) και οι τουριστικές υποδομές στην παράκτια ζώνη. Τα εργοστάσια των εταιρειών Fulgor A.E., Μύλοι Σόγιας A.E., Μύλοι Παπαφίλη A.E., Επιχείρηση Πέρλα και Μουρίκης A.E. φαίνονται πιο κοντά στο σταθμό MOT13A σε σχέση με τους άλλους σταθμούς. Ο σταθμός MOT13A βρίσκεται στην ίδια ευθεία με την εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων Λουτρακίου-Κορίνθου.

Επίσης, το διυλιστήριο της Μότορ Όιλ Ελλάς είναι πιο κοντά στον MOT16 και συγκεκριμένα λίγο πιο βόρεια από αυτόν και πιο δυτικά από τον MOT13A. Κοντά στον MOT16, εντοπίζεται η εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων των Αγίων Θεοδώρων.

Ο σταθμός UN6A επηρεάζεται λιγότερο από τις βιομηχανίες και ο UN11 είναι ο πιο απομακρυσμένος από τη βιομηχανική ζώνη.

Ο UN4 δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τις τουριστικές δραστηριότητες, καθώς στο τμήμα της παράκτιας ζώνης της Σαλαμίνας, δεν συναντώνται ξενοδοχειακές μονάδες. Κοντά του όμως υπάρχει η εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων των Μεγάρων.

Ο σταθμός UN11 δέχεται πιέσεις από το ψάρεμα με τράτα (trawling) και τις υδατοκαλλιέργειες⁴¹. Κοντά του εντοπίζονται μία ξενοδοχειακή μονάδα και μία παραλία, στην περιοχή νότια του Μύλου της Τροιζηνίας, καθώς και μικρός αριθμός ξενοδοχειακών μονάδων και μία παραλία στα νοτιοανατολικά Μέθανα. Βορειοδυτικά του υπάρχει η εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Αρχαίας Επιδαύρου και νοτιοανατολικά, οι αντίστοιχες μονάδες Μεθάνων και Πόρου-Γαλατά.

Ο σταθμός S13 επηρεάζεται από δραστηριότητες στη νότια Σαλαμίνα και τη βόρεια Αίγινα και κυρίως από την τουριστική ανάπτυξη, καθώς κοντά του φαίνονται δύο ξενοδοχειακές μονάδες στο νότιο τμήμα της Σαλαμίνας, αλλά και ένας μεγάλος αριθμός τους, στην παράκτια ζώνη της βόρειας Αίγινας.

Ο σταθμός UN12 επηρεάζεται από πιέσεις στο νοτιοανατολικό τμήμα των Μεθάνων. Στην παράκτια ζώνη αυτού του τμήματος, φαίνεται μικρός αριθμός ξενοδοχείων και μία παραλία.

Τέλος, στο 2^ο αναθεωρημένο σχέδιο διαχείρισης του υδατικού διαμερίσματος της Αττικής (Νοέμβριος 2023) της Γενικής Διεύθυνσης Υδάτων του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας, αναφέρεται ότι στο δυτικό Σαρωνικό κόλπο, υπάρχουν 17 μονάδες υδατοκαλλιέργειών. Οι 7 ανήκουν στην Περιοχή Ανάπτυξης Υδατοκαλλιέργειών (ΠΑΥ) Σαλαμίνα-Μέγαρα (Α.10), 4 στη ΠΑΥ Δυτικός Σαρωνικός (Α.7), 3 μονάδες στην ΠΑΥ Μέθανα-Τροιζηνία (Α.9) και 3 μονάδες στην ΠΑΥ Μέγαρα (Β.7). Οι μονάδες καταγράφονται και στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος του Ειδικού Πλαισίου Χωροταξικού Σχεδιασμού για τις Υδατοκαλλιέργειες (ΦΕΚ 2505/Β/4-11-2011).

3.10.1 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που καταγράφονται στην επίσημη ιστοσελίδα της Ειδικής Γραμματείας Υδάτων (<http://astikalimata.ypeka.gr/>), από τις έξι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων που εντοπίζονται στην παράκτια ζώνη του δυτικού Σαρωνικού, οι μονάδες των Μεγάρων και Κορίνθου-Λουτρακίου, είναι σε συμμόρφωση με τις απαιτήσεις της Οδηγίας για τα Αστικά Λύματα (91/271/ΕΟΚ), ενώ των Αγίων Θεοδώρων, της Αρχαίας Επιδαύρου, του Πόρου-Γαλατά και των Μεθάνων σε μη συμμόρφωση, είτε γιατί δεν λαμβάνουν επαρκή αριθμό μετρήσεων στις επεξεργασμένες εκροές, είτε γιατί οι παράμετροι που ελέγχονται, δεν ικανοποιούν τα επιτρεπτά όρια που θέτει η Οδηγία (πίνακας 3.2).

Πίνακας 3.2: Απαιτούμενα όρια εκροής, βάσει της 91/271/ΕΟΚ και της ΚΥΑ 5673/400/1997

Παράμετρος Ρύπανσης	Μέγιστο Επιτρεπόμενο Όριο	Ελάχιστη ποσοστιαία μείωση εισερχόμενου φορτίου
BOD (Biochemical Oxygen Demand)	25 mg/L	70-90%
COD (Chemical Oxygen Demand)	125 mg/L	75%
SS (Suspended Solids)	35 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού άνω των 10.000)	90%
	60 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού 2.000- 10.000)	70%
P total	2 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού 10.000-100.000)	80%
	1 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού άνω των 100.000)	
N total	15 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού 10.000-100.000)	70-80%
	10 mg/L (για οικισμούς πληθυσμού άνω των 100.000)	

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα στοιχεία για κάθε μία μονάδα, με σειρά καταγραφής των μονάδων από το βορειοανατολικό προς το νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής.

1) **Ε.Ε.Λ. Μεγάρων:** Η συνολική εισερχόμενη παροχή είναι 1990m³ ημερησίως και αποδέκτης της επεξεργασμένης εκροής είναι ο Σαρωνικός. Οι τιμές των BOD, COD και SS στην εξερχόμενη από τη μονάδα ροή, κατά τα χρονικά διαστήματα 2010-2014 και 2020-2023, δεν ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια. Ακόμη, τα έτη 2015 και 2016, το BOD δεν ικανοποιούσε τα κριτήρια της Οδηγίας, ενώ τα COD και SS ήταν μέσα στα επιτρεπτά όρια. Το 2017, οι τιμές του BOD ξεπερνούσαν τα όρια, αλλά των COD, SS και TN ήταν στα επιτρεπτά. Το 2018, οι τιμές των BOD και COD ξεπερνούσαν τα επιτρεπτα όρια. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για το BOD για το έτος 2019. Εκείνο το έτος, οι τιμές των COD και SS, ήταν επιτρεπτές.

2) **Ε.Ε.Λ. Κορίνθου-Λουτρακίου:** Η συνολική εισερχόμενη παροχή στη μονάδα, είναι 7035 m³ ημερησίως και αποδέκτης της επεξεργασμένης εκροής είναι ο Κορινθιακός. Οι τιμές των BOD, COD, SS και TN στις εξερχόμενες ροές κατά το χρονικό διάστημα 2011-2023, ήταν στα επιτρεπτά όρια της Οδηγίας. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τον TP το διάστημα 2020-2021.

3) **Ε.Ε.Λ. Αγίων Θεοδώρων:** Η μόνη πληροφορία που καταγράφεται, είναι ότι το 2023, οι τιμές των BOD και COD στις επεξεργασμένες εκροές, δεν ικανοποιούσαν τα κριτήρια της Οδηγίας.

4) **Ε.Ε.Λ. Αρχαίας Επιδαύρου:** Η συνολική εισερχόμενη παροχή στη μονάδα, είναι 920m³ ημερησίως και αποδέκτης της επεξεργασμένης εκροής είναι το έδαφος. Το χρονικό διάστημα 2009-2023, οι τιμές των BOD και COD στις επεξεργασμένες εκροές, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια. Βέβαια, η συχνότητα δειγματοληψίας δεν ήταν επαρκής.

5) **Ε.Ε.Λ. Μεθάνων:** Η συνολική εισερχόμενη παροχή στη μονάδα, είναι 424m³ ημερησίως και αποδέκτης της επεξεργασμένης εκροής είναι ο Σαρωνικός. Το χρονικό διάστημα 2012-2023, οι τιμές των BOD και COD στις επεξεργασμένες εκροές, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια. Βέβαια, η συχνότητα δειγματοληψίας δεν ήταν επαρκής.

6) **Ε.Ε.Λ. Πόρου-Γαλατά:** Η συνολική εισερχόμενη μέση παροχή στη μονάδα, είναι 622 m³ ημερησίως και αποδέκτης της επεξεργασμένης εκροής είναι ο Σαρωνικός. Τα έτη 2012 και 2013, η μονάδα ικανοποιούσε πλήρως τα κριτήρια συμμόρφωσης με την Οδηγία. Όμως, από το 2014 έως το 2023, οι τιμές των BOD και COD στις εκροές, ξεπερνούσαν τα όρια.

3.10.2 Βιομηχανική ζώνη

Στις επόμενες παραγράφους, δίνονται βασικά στοιχεία για τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων στην παράκτια ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού (εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7: Βιομηχανίες στην παράκτια ζώνη του δυτικού Σαρωνικού- 1:Μουρίκης Α.Ε., 2:Μύλοι Σόγιας Α.Ε., 3:Μύλοι Παπαφίλη Α.Ε., 4:Επιχείρηση Πέρλα, Ελληνικών Άλας, ΕΠΕ, 5:Fulgor Α.Ε., 6:Μότορ Όιλ Ελλάς (ΜΟΕ).

➤ **Μότορ Όιλ Ελλάς (MOE)**

Το διυλιστήριο της Μότορ Όιλ Ελλάς, που βρίσκεται στους Αγίους Θεοδώρους Κορινθίας, περίπου 70 Km έξω από την Αθήνα, μαζί με τις βοηθητικές εγκαταστάσεις και τις εγκαταστάσεις διακίνησης καυσίμων, αποτελεί το μεγαλύτερο ιδιωτικό βιομηχανικό συγκρότημα της Ελλάδας. Κατεργάζεται αργό πετρέλαιο διαφόρων τύπων και παράγει ευρύ φάσμα πετρελαϊκών προϊόντων, τα οποία καλύπτουν τις διεθνείς προδιαγραφές και εξυπηρετούν μεγάλες εταιρείες εμπορίας πετρελαίου της Ελλάδας και του εξωτερικού. Επιπλέον, η MOE είναι η μόνη ελληνική εταιρεία παραγωγής και συσκευασίας λιπαντικών.

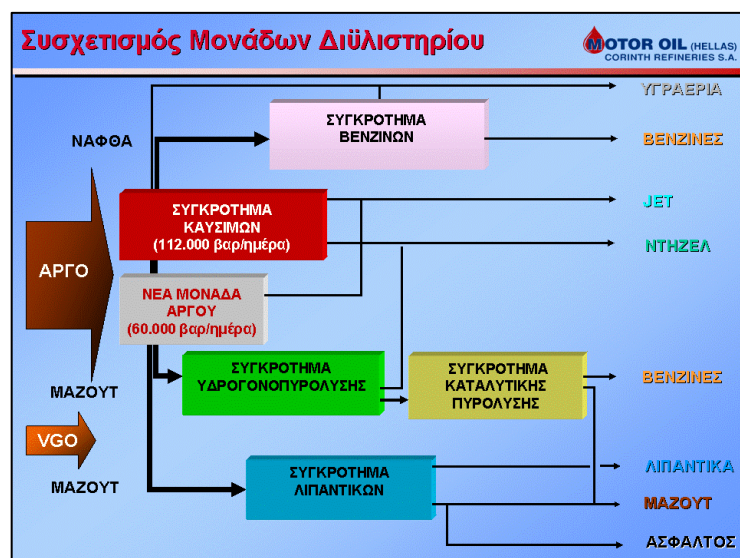
Το σύστημα διαχείρισης ποιότητας της MOE είναι πιστοποιημένο σύμφωνα με το ISO 9001:2015 για την παραγωγή, εμπορία και παράδοση καυσίμων, βιοκαυσίμων, λιπαντικών, κεριών και προϊόντων ασφάλτου. Το Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης είναι και αυτό πιστοποιημένο, σύμφωνα με το ISO 14001:2015 και το Σύστημα Υγιεινής και Ασφάλειας, σύμφωνα με το OHSAS 18001:2007. Το Σεπτέμβριο του 2006 έγινε διαπίστευση του χημείου του διυλιστηρίου, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 17025:2005, από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (Ε.ΣΥ.Δ.), η οποία έχει διάρκεια μέχρι το Σεπτέμβριο 2022. Επιπρόσθετα, από το 2007, η εταιρεία, στο πλαίσιο διαχείρισης του περιβάλλοντος, εκδίδει την ετήσια περιβαλλοντική δήλωση, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό EMAS⁷³ (Eco-Management and Audit Scheme) 1221/2009.

Λειτουργία διυλιστηρίου

Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα διυλιστήρια της Κορίνθου και οι αντίστοιχες μονάδες, συνοψίζονται στην εικόνα 3.8 και είναι οι παρακάτω:

- **Παραγωγή Καυσίμων:** Η διαδικασία παραγωγής καυσίμων έχει ως πρώτη ύλη το αργό πετρέλαιο, το οποίο, αφού υποστεί την πρώτη επεξεργασία στις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης (συνολικής δυναμικότητας 185.000 βαρελιών ημερησίως), διαχωρίζεται σε υγραέριο, νάφθα, μαζούτ, κεροζίνη και ντήζελ. Το υγραέριο υπόκειται σε διαδικασία απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων και στη συνέχεια οδηγείται στις σφαιρικές δεξαμενές προς αποθήκευση. Η νάφθα, το μαζούτ η κεροζίνη και το ντήζελ υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία στα επιμέρους συγκροτήματα, ώστε να πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές.
- **Παραγωγή βενζινών:** Η νάφθα, αφού υποστεί αποθείωση με καταλυτική υδρογόνωση, χωρίζεται στα δύο ρεύματα της βαριάς και της ελαφριάς νάφθας. Στην ίδια μονάδα, υφίσταται επεξεργασία μια μικρή ποσότητα νάφθας που προέρχεται από την μονάδα θερμικής πυρόλυσης.
- **Συγκρότημα υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker):** Η συγκεκριμένη μονάδα ολοκληρώθηκε κατά το έτος 2005 και μέσω της λειτουργίας της, άρχισαν να παράγονται νέα καθαρά καύσιμα, χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής Ένωσης του 2009. Επιπροσθέτως, η μονάδα συνέβαλε στη βελτίωση των περιβαλλοντικών όρων του Διυλιστηρίου, αφού οι εκπομπές από το συγκρότημα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC-Fluid Catalytic Cracking) μειώθηκαν σημαντικά.
- **Συγκρότημα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC):** Σε αυτό χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το μαζούτ που προέρχεται από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης ή εισαγόμενο μαζούτ και παράγονται υγραέρια, βενζίνη υψηλών οκτανίων και ντήζελ. Μερικά από τα υγραέρια μεταφέρονται σε άλλες μονάδες και μετατρέπονται σε υψηλής ποιότητας συστατικά βενζινών.
- **Παραγωγή Λιπαντικών:** Για την παραγωγή λιπαντικών χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το μαζούτ από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης από το συγκρότημα FCC, εφ' όσον είναι κατάλληλης ποιότητας, ή εισαγόμενο μαζούτ. Στη συνέχεια, ακολουθούν διεργασίες που βελτιώνουν τις ιδιότητές τους, όπως το δείκτη ιξώδους, το σημείο ροής, το σημείο θολώσεως για την παραγωγή των βασικών λιπαντικών. Επιπλέον, από την μονάδα κενού των λιπαντικών,

παράγεται ασφαλτος, η οποία, μαζί με το υπόλειμμα από την μονάδα κενού του FCC, μεταφέρεται προς τη μονάδα θερμικής πυρόλυσης, για αναβάθμιση και παραγωγή μαζούτ.



Εικόνα 3.8: Διύλιση Κορίνθου

Περιβάλλον και Βιώσιμη Ανάπτυξη

A) Διαχείριση υγρών αποβλήτων

Στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων περιλαμβάνονται εκείνα που προκύπτουν από τις κύριες μονάδες παραγωγής του διύλιση καθώς και από τις μονάδες βοηθητικών παροχών, υγρά απόβλητα από εξυδατώσεις δεξαμενών, έρμα και πετρελαιοειδή κατάλοιπα καθαρισμού δεξαμενόπλοιων, τα υγρά απόβλητα του σταθμού φόρτωσης και του λιμένα, τα όμβρια ύδατα από τις μονάδες και την περιοχή των δεξαμενών (αναχώματα - λεκάνες κατακράτησης) του διύλιση.

Ανάλογα με την προέλευσή τους και τους περιεχόμενους σε αυτά ρύπους, τα υγρά απόβλητα είτε υποβάλλονται σε επεξεργασία σε ενδιάμεσες μονάδες και οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του διύλιση, είτε οδηγούνται απευθείας σε αυτή τη μονάδα. Επίσης, διακρίνονται σε φυσικά (θερμοκρασία, χρώμα, οσμή, στερεά αιωρούμενα ή διαλυμένα μέσα σε αυτά), χημικά (οργανικά, ανόργανα, αέρια) και βιολογικά (μικροοργανισμοί).

Οι μονάδες ενδιάμεσης επεξεργασίας αποβλήτων είναι οι παρακάτω:

1. **Μονάδα Απογύμνωσης Ώξινων Νερού (Sour Water Stripper-SWS):** Η μονάδα τροφοδοτείται από ένα ξεχωριστό κύκλωμα, στο οποίο συλλέγονται από όλες τις μονάδες του διύλιση τα απόβλητα που περιέχουν όξινα αέρια. Οι πτητικοί ρύποι απομακρύνονται με εξάτμιση. Τα αέρια οδηγούνται στις μονάδες ανάκτησης θείου του διύλιση και το καθαρό νερό είτε ανακυκλώνεται και χρησιμοποιείται στην αφαλάτωση του αργού πετρελαίου, είτε οδηγείται στη μονάδα επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

2. **Μονάδα εξουδετέρωσης:** Τα χημικά αλκαλικά υγρά απόβλητα συλλέγονται σε ξεχωριστό κύκλωμα και εξουδετερώνονται στην μονάδα εξουδετέρωσης. Στη συνέχεια, τα απόβλητα οδηγούνται στην μονάδα επεξεργασίας των αποβλήτων για περαιτέρω επεξεργασία.

3. **Μονάδα εξουδετέρωσης αποβλήτων μονάδας αλκυλίωσης:** Τα υγρά απόβλητα της μονάδας αλκυλίωσης, που περιέχουν οξύ, εξουδετερώνονται σε ειδικές δεξαμενές με διάλυμα Ca(OH)_2 και στην συνέχεια οδηγούνται στη μονάδα επεξεργασίας των αποβλήτων.

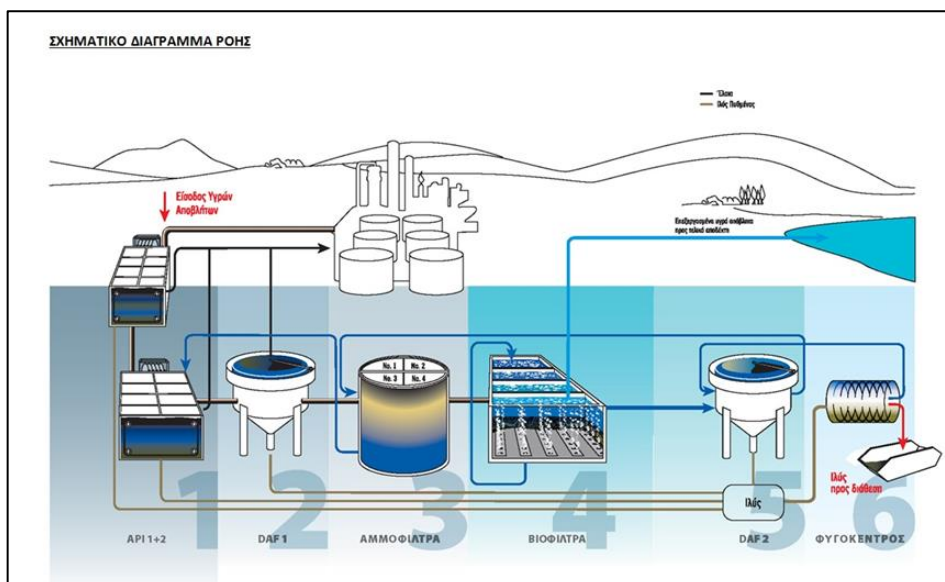
Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τις ενδιάμεσες μονάδες επεξεργασίας ή απ' ευθείας από τις λοιπές μονάδες του διυλιστηρίου, οδηγούνται μέσω ξεχωριστού αποχετευτικού κυκλώματος ελαιωδών αποβλήτων (Oily Water Sewer-OWS) προς την μονάδα επεξεργασίας. Οι εξυδατώσεις των δεξαμενών οδεύουν ασυνεχώς, μέσω κλειστών αγωγών, στο αποχετευτικό δίκτυο του διυλιστηρίου και υποβάλλονται σε επεξεργασία στο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κατά την διάρκεια των εξυδατώσεων, γίνεται οπτικός έλεγχος για την ποιότητα των υγρών αποβλήτων. Ο αφερματισμός των πλοίων πραγματοποιείται μέσω κλειστών αγωγών στις δεξαμενές έρματος, όπου επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της ελαιώδους φάσης από την υδάτινη, λόγω των διαφορετικών ειδικών βαρών. Μετά από καθορισμένο χρόνο παραμονής, η υδάτινη φάση, μέσω αγωγών, φτάνει προς τη μονάδα επεξεργασίας των αποβλήτων και η ελαιώδης φάση προς τις δεξαμενές αργού για επαναδιύλιση (εικόνα 3.9).

Οι μονάδες API-3, API-4, API-5 και οι δεξαμενές T-2000 και T-2001 έχουν απλή λειτουργία και χρησιμοποιούνται για την διαχείριση των όμβριων υδάτων και του νερού έρματος των πλοίων. Στους API-1 και API-2, το λάδι απομακρύνεται από ελαιοσυλλέκτες τύπου δίσκων (discoil), ενώ η ιλύς που παραμένει στον πυθμένα, απομακρύνεται με αλυσωτά ξέστρα και αντλίες ιλύος. Στη συνέχεια, το ανακτημένο λάδι προωθείται στο σύστημα ανακτημένου ελαίου του διυλιστηρίου και η λάσπη προς την μονάδα αφυδάτωσης.

Από τον API-2, τα απόβλητα προωθούνται προς την μονάδα επίπλευσης DAF-1. Πριν από την επίπλευση, κατάλληλα χημικά προστίθενται για την κροκίδωση των υδρογονανθράκων, ενώ το λάδι που διαχωρίζεται και επιπλέει στην επιφάνεια, οδηγείται στο σύστημα ανακτημένου ελαίου του διυλιστηρίου. Στη συνέχεια, το επεξεργασμένο νερό αντλείται προς τα αμμόφιλτρα όπου η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μειώνεται περαιτέρω.

Αμέσως μετά, τα απόβλητα φτάνουν στο βιολογικό καθαρισμό, ο οποίος αποτελείται από τέσσερα βιόφιλτρα τύπου BIOFOR. Πριν από την είσοδό τους στα βιόφιλτρα, τα απόβλητα αναμειγνύονται με ένα ρεύμα ανακυκλοφορίας από την έξοδο των βιόφιλτρων σε μία δεξαμενή εξισορρόπησης. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η περιεκτικότητά τους σε ρύπους, έτσι ώστε η μονάδα βιολογικού καθαρισμού να έχει την μέγιστη απόδοση και διάρκεια ζωής. Στα βιόφιλτρα, το οργανικό φορτίο των αποβλήτων διασπάται από μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στον φορέα του βιόφιλτρου. Η παροχή οξυγόνου γίνεται με την προσθήκη συμπιεσμένου αέρα.

Στη συνέχεια, τα επεξεργασμένα απόβλητα οδηγούνται στην θάλασσα. Μία ποσότητα επεξεργασμένων αποβλήτων αποθηκεύεται σε δεξαμενή επεξεργασμένου νερού για να χρησιμοποιηθεί για την έκπλυση και καθαρισμό του βιόφιλτρου. Το νερό έκπλυσης των βιόφιλτρων αποθηκεύεται σε ξεχωριστή λεκάνη αποθήκευσης και υφίσταται επεξεργασία σε άλλη μονάδα επίπλευσης DAF-2. Με την επίπλευση, τα αιωρούμενα στερεά καθιζάνουν και απομακρύνονται με τη μορφή λάσπης. Το επεξεργασμένο νερό από την έξοδο της DAF-2 οδηγείται στην έξοδο της DAF-1 προς αμμόφιλτρα και επανεισάγεται στην διαδικασία επεξεργασίας. Η παραγόμενη ιλύς στα διάφορα στάδια επεξεργασίας (κύρια από την DAF-2, τον API-1/API-2 και λίγη ποσότητα που διαχωρίζεται στην DAF-1) αποθηκεύεται σε ξεχωριστή δεξαμενή απ' όπου αντλείται για αφυδάτωση προς τη φυγόκεντρο⁷³.



Εικόνα 3.9: Σχηματικό Διάγραμμα Ροής

Τα αστικά λύματα του εργοστασίου οδηγούνται προς ένα βιολογικό φίλτρο, όπου καθαρίζονται με την μέθοδο της ενεργού ιλύος (activated sludge), πριν τη διάθεση. Το σύστημα επεξεργασίας τους περιλαμβάνει τα παρακάτω υποσυστήματα:

I. Υποσύστημα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας: Εδώ γίνεται η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από τα λύματα και επιτυγχάνεται με:

- α. εσχарισμός: Συγκράτηση των ευμεγέθων στερεών.
- β. καθίζηση: Απομάκρυνση αιωρούμενων οργανικών και ανόργανων στερεών, η οποία σκοπεύει στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου των επόμενων συστημάτων επεξεργασίας. Η πρωτοβάθμια καθίζηση γίνεται σε δεξαμενή, όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας και υπό την επίδραση της βαρύτητας.
- γ. εξισορρόπηση ροής: Στη δεξαμενή εξισορρόπησης είναι εγκατεστημένες δύο υποβρύχιες αντλίες, οι οποίες, με ρυθμιζόμενη ροή, στέλνουν τα λύματα στην μονάδα βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων.

II. Υποσύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας-βιολογικός καθαρισμός: Εδώ γίνεται η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων με σύστημα ενεργού ιλύος και περιλαμβάνει:

- α. δεξαμενή αερισμού, η οποία βοηθά στην προσθήκη του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την κατανάλωση των οργανικών ουσιών, καθώς και στην ανάμιξη, για την αποφυγή των μικροοργανισμών στον πυθμένα και για την ομοιόμορφη συγκέντρωση των μικροοργανισμών.
- β. δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, στην οποία η βιομάζα καθιζάνει και τα διαυγή υγρά οδηγούνται προς την δεξαμενή απονιτροποίησης. Η λάσπη που καθιζάνει ανακυκλώνεται με άντληση πίσω στην δεξαμενή αερισμού, ώστε η περιεκτικότητα του συστήματος σε ενεργό ιλύ να διατηρείται σε επιθυμητά επίπεδα.

III. Υποσύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας: Τα διαυγή υγρά, μετά από την έξοδό τους από τη δεξαμενή αερισμού, εισάγονται στην δεξαμενή απονιτροποίησης, όπου σε ανοξικό περιβάλλον, υφίστανται απονιτροποίηση, για την απομάκρυνση των ενώσεων του αζώτου.

IV. Απολύμανση: Αυτή η διεργασία λαμβάνει χώρα στη δεξαμενή χλωρίωσης, όπου υποχλωριώδες νάτριο εισάγεται με δοσομετρική αντλία, μέχρι να επιτευχθεί συγκέντρωση

ελεύθερου χλωρίου 0,5-1mg/L. Σκοπός είναι η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών των αποβλήτων, για την αποφυγή της μεταφοράς τους, μέσω του νερού, στον τελικό αποδέκτη (θάλασσα).

V. Σιλό λάσπης, όπου αποθηκεύεται η περίσσεια λάσπη από τη δεξαμενή καθίζησης.

Τα λύματα, μετά το πέρας της επεξεργασίας τους, διατίθενται μέσω υποθαλάσσιου κοινού αγωγού (με τα επεξεργασμένα βιομηχανικά απόβλητα και νερά ψύξεως), μήκους 394 m, όπου εκρέει σε βάθος μεγαλύτερο των 30 μέτρων από την στάθμη της θάλασσας⁷³.

B) Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων, παραγόμενων κατά τη λειτουργία του διυλιστηρίου, περιλαμβάνει τη συλλογή, τη συσκευασία, τη σήμανση, τη μεταφορά, την επεξεργασία, την προσωρινή αποθήκευση και την τελική ανάκτηση ή διάθεση και πραγματοποιείται μέσω αδειοδοτημένων εταιρειών. Οι βασικοί στόχοι είναι :

- α. Η μείωση των παραγόμενων ποσοτήτων στην πηγή τους,
- β. Ο διαχωρισμός τους σε επικίνδυνα και μη στην πηγή τους,
- γ. Η αξιοποίησή τους πριν από την τελική διάθεση, με ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση, ανάκτηση και αναγέννηση.
- δ. Η μεταφορά και τελική διάθεση με τρόπο φιλικό για το περιβάλλον και για την ανθρώπινη υγεία⁷³.

➤ **Fulgor A.E.**

Η Fulgor ιδρύθηκε το 1957 και το 1972 μεταφέρθηκε στο Σουσάκι Κορινθίας. Τα τελευταία σαράντα χρόνια έχει εγκαταστήσει μεγάλο μέρος του δικτύου ενέργειας και τηλεπικοινωνιών της Ελλάδας και έχει αναλάβει την πλειονότητα των υποβρυχίων συνδέσεων καλωδίων στον ελλαδικό χώρο. Γενικά, έχει δυνατότητα παραγωγής εναέριων, υπόγειων και υποβρυχίων καλωδίων ενέργειας, χαμηλής, μέσης και υψηλής τάσης διαφόρων τύπων. Στη Fulgor πραγματοποιήθηκαν επενδύσεις άνω των 65 εκατομμυρίων ευρώ κατά την τετραετία 2012-2015, για την εγκατάσταση της υπερσύγχρονης γραμμής παραγωγής υποβρυχίων καλωδίων υψηλής και υπερυψηλής τάσης⁷⁴.

Οι παραγωγικές μονάδες της Fulgor είναι πιστοποιημένες κατά EN ISO 9001:2008 (Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας), EN ISO14001:2004 (Σύστημα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης) και OHSAS 18001:2007 (Σύστημα Διαχείρισης Υγείας και Ασφάλειας)⁷⁴. Πλέον, ο όμιλος Cablel, μαζί με τα σωληνοουργεία Κορίνθου είναι θυγατρικές της Cenergy Holdings, που ιδρύθηκε το 2016 με έδρα το Βέλγιο. Το εργοστάσιο της Fulgor καταλαμβάνει συνολική έκταση 209,7 m² και η παραγωγική δυναμικότητά του είναι 50.000 τόνοι καλωδίων και 120.000 τόνοι σύρματος ετησίως. Οι βασικότερες κατηγορίες προϊόντων και υπηρεσιών είναι ο σχεδιασμός, η παραγωγή και η εγκατάσταση:

- καλωδίων ισχύος υπόγειων και υποβρυχίων,
- οπτικών καλωδίων (υπόγειων και υποβρυχίων) και
- σύνθετων καλωδίων (ισχύος χαμηλής, μέσης, υψηλής/υπερυψηλής τάσης με οπτικές ίνες) υπόγειων και υποβρυχίων,
- καλωδίων τηλεπικοινωνιών,
- συμπαγών ράβδων χαλκού, αλουμινίου και αγωγών⁷⁴.

Η παραγωγική μονάδα παράγει:

- καλώδια χαμηλής τάσης
- καλώδια μέσης τάσης

- καλώδια υψηλής και υπερυψηλής τάσης από το 1995
- υποβρύχια οπτικά καλώδια από το 1992
- υποβρύχια καλώδια μέσης τάσης από το 1972
- υποβρύχια καλώδια υψηλής και υπερυψηλής τάσης (μέχρι 400 KV)
- ράβδους χαλκού και αλουμινίου⁷⁴.

Περιβαλλοντική διαχείριση και διαχείριση αποβλήτων

Η επαναχρησιμοποίηση υλικών και συσκευασιών (Reuse), η μείωση πρώτων και βοηθητικών υλών μέσω αποδοτικότερης χρήσης (Reduce) και η μεγιστοποίηση της ανακύκλωσης (Recycle), συμβάλλουν στην προσπάθεια χρησιμοποίησης πρώτων υλών, φιλικών προς το περιβάλλον και στην παραγωγή προϊόντων, που είναι και αυτά φιλικά προς το περιβάλλον⁷⁵. Γενικότερα, η διοίκηση του Ομίλου Cablel, σχεδίασε, εγκατέστησε και διατηρεί σε όλες τις εταιρείες και τις παραγωγικές της μονάδες εντός της Ελλάδας, ένα ενοποιημένο Σύστημα Ποιότητας, Περιβαλλοντικής Διαχείρισης, Υγείας και Ασφάλειας στην Εργασία, που ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των διεθνώς αναγνωρισμένων προτύπων EN ISO 9001:2015, EN ISO 14001:2015 και OHSAS 18001:2007.

Επιπλέον, εφαρμόζεται ολοκληρωμένο πρόγραμμα διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων του εργοστασίου, σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία. Η εταιρεία συνεργάζεται με αδειοδοτημένες εταιρείες, για τη συλλογή, τη μεταφορά, την αξιοποίηση και τη διάθεση των αποβλήτων. Κατά την παραγωγή των καλωδίων, ως υπολείμματα, παραμένουν στο εργοστάσιο κυρίως μικρά στερεά αποκόμματα καλωδίων, τα οποία διαχωρίζονται στα βασικά υλικά και επιστρέφονται σε βιομηχανίες ανακύκλωσης. Ειδικότερα, το PE ανακυκλώνεται, ενώ το υπόλοιπο διατίθεται σε κατάλληλα αδειοδοτημένους διαχειριστές αποβλήτων. Το 2016 ανακυκλώθηκε το 80% των αποβλήτων όλων των εταιρειών του ομίλου⁷⁴. Στον πίνακα 3.3 φαίνονται οι κατηγορίες αποβλήτων του εργοστασίου και οι μέθοδοι διαχείρισής τους.

Πίνακας 3.3: Απόβλητα και μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων

Απόβλητα	Μέθοδος Διαχείρισης
ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΛΩΔΙΩΝ	
Ξαφρίσματα Pb και μπαταρίες Pb	Ανακύκλωση
Γαλακτώματα	Ενεργειακή αξιοποίηση
Ρυπασμένα απορροφητικά υλικά και φίλτρα	Ενεργειακή αξιοποίηση
Χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια	Ανακύκλωση
Ανακυκλώσιμα υλικά	Ανακύκλωση
Ανακυκλώσιμα μέταλλα (μη σιδηρούχα)	Ανακύκλωση
Ανακυκλώσιμα μέταλλα (σιδηρούχα)	Ανακύκλωση
Ξύλο	Ανακύκλωση
Πλαστικά	Ανακύκλωση
Απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)	Ανακύκλωση
Απόβλητα για υγειονομική ταφή	Διάθεση σε ΧΥΤΑ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΑΒΔΩΝ ΑΙ	
Γαλακτώματα	Ενεργειακή αξιοποίηση
Χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια	Ανακύκλωση
Ξαφρίσματα αλουμινίου	Ανακύκλωση
ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΑΒΔΩΝ Cu	
Γαλακτώματα	Ενεργειακή αξιοποίηση
Ρυπασμένα απορροφητικά υλικά και φίλτρα	Ενεργειακή αξιοποίηση
Όγκοι χαλκού	Ανακύκλωση
Λέπι χαλκού	Ανακύκλωση
Άλλα ανακυκλώσιμα υλικά	Ανακύκλωση
Απόβλητα για υγειονομική ταφή	Διάθεση σε ΧΥΤΑ

➤ Μύλοι σόγιας Α.Ε.

Το εργοστάσιο της εταιρείας Μύλοι σόγιας Α.Ε. βρίσκεται στο Καλαμάκι Κορινθίας και λειτουργεί από το 1950. Οι λιμενικές εγκαταστάσεις του φιλοξενούν μεγάλα καράβια ξηρού και υγρού φορτίου, ώστε να εξυπηρετήσουν τις εισαγωγικές και εξαγωγικές δραστηριότητες. Επιπλέον, στο χώρο του εργοστασίου υπάρχουν και μεγάλοι αποθηκευτικοί χώροι, για την αποθήκευση των παραγόμενων προϊόντων. Τα παραγόμενα προϊόντα είναι πρωτεΐνες, σπορέλαια, δημητριακά, ελαιόλαδα, λιπαρά οξέα σπορελαίων και ελαιόλαδου και λινέλαιο⁷⁶. Επιπροσθέτως, στο εργοστάσιο υπάρχουν δύο σύγχρονες μονάδες επεξεργασίας:

- **Μονάδα επεξεργασίας ελαιούχων σπόρων.** Οι ελαιούχοι σπόροι, όπως η σόγια, η ελαιοκράμβη και ο ηλίανθος, συνθλίβονται για την παραγωγή βρώσιμων ελαίων και πρωτεϊνούχων αλεύρων. Αμέσως μετά την παραλαβή τους από τα καράβια, μεταφέρονται σε σιλό για αποθήκευση και στη συνέχεια στην εγκατάσταση προεργασίας. Αρχικά γίνεται ο καθαρισμός τους για την αφαίρεση των προσμείξεων. Στη συνέχεια, οι σπόροι θρυμματίζονται, αποξηραίνονται, γίνονται νιφάδες και συνθλίβονται σε πρέσα. Τα άλευρα υποβάλλονται σε εκχύλιση για την απομάκρυνση του υπολειπόμενου λαδιού και αμέσως μετά σε διαδικασίες για τη βελτίωση της θρεπτικής τους αξίας.

- **Μονάδα επεξεργασίας ακατέργαστων φυτικών ελαίων.** Τα ακατέργαστα έλαια (crude), προκειμένου να γίνουν βρώσιμα, υποβάλλονται σε αποκομμίωση, ραφινάρισμα, αποχρωματισμό και την απόσμιση. Στην αποκομμίωση αφαιρούνται τα φωσφατίδια (λεκιθίνη) με φυγοκέντρηση. Η διαδικασία εξευγενισμού απομακρύνει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα από το έλαιο. Κατά τον αποχρωματισμό, απομακρύνονται οι χρωστικές και άλλες προσμείξεις ελαίου και κατά την απόσμιση, αφαιρούνται οι πτητικές ουσίες, διαμέσου μίας στήλης απόσταξης⁷⁶.

Περιβαλλοντική διαχείριση και διαχείριση αποβλήτων

Σύμφωνα με τις πληροφορίες στην επίσημη ιστοσελίδα της εταιρείας, η προμήθεια των δημητριακών, των ελαιούχων σπόρων και των βοηθητικών υλών γίνεται με βάση συγκεκριμένα κριτήρια, ώστε να τηρούνται τα διεθνή πρότυπα και οι προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της ελληνικής δημόσιας διοίκησης. Η διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων επιτυγχάνεται με την τήρηση των πρωτοκόλλων ασφαλείας των τροφίμων και με αυστηρούς ελέγχους των εγκαταστάσεων λειτουργίας από εξειδικευμένα πρόσωπα της ίδιας της εταιρείας, καθώς και από ανεξάρτητους φορείς. Το εργοστάσιο διαθέτει ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης ποιότητας, που εφαρμόζεται σε όλες τις φάσεις της λειτουργίας του εργοστασίου κατά τα διεθνή πρότυπα, όπως το ISO 9001:2008, ISO 22000:2005 και το FSSC:22000.

Σύμφωνα με παλαιότερες πηγές⁶², κατά την επεξεργασία παράγονται σωματιδιακές και οσμηρές ουσίες γι' αυτό η εγκατάσταση είναι εξοπλισμένη με κυκλωνικά συστήματα, σακκόφιλτρα και συστήματα ψύξης-συμπύκνωσης οσμηρών πτητικών ουσιών. Από την άλλη μεριά, για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων προβλέπεται:

- 1) Χημικός καθαρισμός των αποβλήτων που προέρχονται από την εξουδετέρωση ακατέργαστου σογιέλαιου (σαπουνόνερα). Σκοπός είναι η διάσπαση και η μετατροπή των περιεχόμενων λιπαρών ουσιών προς λιπαρά οξέα, ο διαχωρισμός της σαπωνόπαστας και στη συνέχεια είτε η ανακύκλωση της στην παραγωγή είτε η αξιοποίησή της από άλλους.

- 2) Βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων μετά την αφαίρεση της σαπωνομάζας. Αυτό γίνεται σε δεξαμενή, στην οποία εναλλάσσονται οι λειτουργίες του αερισμού και της καθίζησης. Η λάσπη που απομακρύνεται, αφυδατώνεται και στη συνέχεια διατίθεται, ενώ το νερό, του οποίου προβλέπεται μηνιαία ανάλυση, αποβάλλεται στη θάλασσα⁶².

Επιπλέον, σύμφωνα με παλαιότερες πληροφορίες της νομαρχίας Κορίνθου, τα αστικά απόβλητα, μετά από επεξεργασία, διοχετεύονται σε βόθρο και αναφέρεται ποσότητα 5.475 m³

την ημέρα. Τα βιομηχανικά απόβλητα, μετά τις επεξεργασίες, αναμιγνύονται με νερά ψύξης, φτάνουν σε ποσότητα 25.000-30.000 m³ την ημέρα και απορρίπτονται με αγωγό στη θέση Καλαμάκι. Δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο από τα σχετικά έγγραφα και το τοπογραφικό που είναι οι θέσεις των βόθρων και του αγωγού εκροής στη θάλασσα⁵⁷.

➤ **Μύλοι Παπαφίλη Α.Ε.**

Οι Μύλοι Παπαφίλη Α.Ε. είναι μία πλήρως αυτοματοποιημένη βιομηχανία παραγωγής, τυποποίησης, εμπορίας, και διακίνησης προϊόντων και υποπροϊόντων άλεσης σίτου. Οι κεντρικές εγκαταστάσεις βρίσκονται στο Καλαμάκι Κορινθίας, με έκταση 30 στρεμμάτων. Τα παραγόμενα προϊόντα είναι επαγγελματικά και καταναλωτικά. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν άλευρα αρτοποιίας από μαλακό και σκληρό σιτάρι, σιμιγδάλια και άλευρα για ζυμαρικά, άλευρα ολικής άλεσης, άλευρα πολυτελείας και ενισχυμένα, έτοιμα μίγματα, άλευρα και μίγματα σικάλεως, άλευρα από άλλα δημητριακά και βιολογικά άλευρα. Στα καταναλωτικά προϊόντα συμπεριλαμβάνονται το αλεύρι φαρίνα, αλεύρι για όλες τις χρήσεις, κίτρινο ψιλό, καλαμποκιού, ολικής άλεσης, για τσουρέκι, χονδρό και ψιλό σιμιγδάλι⁷⁷.

Περιβαλλοντική διαχείριση και διαχείριση αποβλήτων

Στην επίσημη ιστοσελίδα της εταιρείας, καταγράφεται ότι γίνονται τακτικοί μικροβιολογικοί έλεγχοι για την παρακολούθηση και την αποφυγή ανάπτυξης εντόμων, καθώς και συνεχείς φυσικοχημικοί έλεγχοι για την πιστοποίηση της ποιότητας. Επιπλέον, αναφέρεται η τήρηση των συνθηκών καλής υγιεινής (καθαρές εγκαταστάσεις και δάπεδα βαμμένα με εποχικές βαφές για την ανθεκτικότητά τους σε καταπονήσεις, σε τριβές και σε δύσκολες συνθήκες), η τήρηση των κανόνων υγιεινής, καθώς και η εφαρμογή σύγχρονων μεθόδων απεντόμωσης, φιλικών προς το περιβάλλον. Επιπροσθέτως, επισημαίνεται ο κατάλληλος ρουχισμός των εργαζομένων στην παραγωγή, αλλά και η τήρηση όλων των μέτρων ασφάλειας και προστασίας για παραγωγή καλής ποιότητας προϊόντων. Η εταιρεία είναι πιστοποιημένη⁷⁷ με το πρότυπο ISO 22000.

Όμως, σύμφωνα με την πρόσφατη ευρεία αναζήτηση πληροφοριών στο διαδίκτυο, δεν υπάρχουν στοιχεία σχετικά με τη διαχείριση των παραγόμενων αποβλήτων.

➤ **Επιχείριση Πέρλα, Ελληνικόν Άλας, ΕΠΕ**

Η εταιρεία Πέρλα Ελληνικόν Άλας ΕΠΕ διαθέτει ένα σύγχρονο εργοστάσιο, το οποίο βρίσκεται στο Σουσακι Αγίων Θεοδώρων Κορινθίας και παράγει αλάτι για οικιακή χρήση με το όνομα ΠΕΡΛΑ, σε μπουκάλι με πώμα επιλογών ροής και με το όνομα ΡΕΑ, αλάτι σε σακκουλάκι, με την μέθοδο εξευγενισμού σε κενό αέρος, η οποία είναι φυσική και απαλλάσσει το αλάτι από κατάλοιπα των αλυκών και μικροοργανισμούς, οπότε το καθαρίζει πολύ καλά. Επιπλέον, παράγει και αλάτι για βιομηχανική χρήση.

Η εταιρεία εφαρμόζει σύστημα ποιότητας ISO 22000:2005. Η είσοδος της στην αγορά το 1976 ήταν σημαντική, αφού ήταν η πρώτη εταιρεία που καθιέρωσε το πώμα φιάλης με τρεις επιλογές ροής. Επίσης, θεωρείται η πρώτη που καθιέρωσε το πράσινο αλάτι, που λανσάρισε αλάτι σε οικολογική συσκευασία από χάρτινο υλικό και που καθιέρωσε την ιωδίωση του κρυσταλλικού πλυμμένου αλατιού, σύμφωνα με τις οδηγίες της UNICEF, συνεισφέροντας έτσι στην καταπολέμηση της ιωδοπενίας. Τα προϊόντα της είναι θαλασσινό, απόλυτα καθαρό αλάτι «Πέρλα» κάδος, ιωδιούχο θαλασσινό αλάτι «Κύμα», θαλασσινό ιωδιούχο αλάτι «Αλκυών», φυσικό θαλασσινό ιωδιούχο αλάτι «Ρέα», χοντρό θαλασσινό ιωδιούχο αλάτι «Πέρλα», ιωδιούχο θαλασσινό αλάτι «Πέρλα», ιωδιούχο αλάτι «Πέρλα line», αλάτι «Πέρλα plus» σε

χάρτινη, οικολογική συσκευασία, αλάτι «Πέρλα Ελληνικής Θάλασσας», ιωδιούχο θαλασσινό αλάτι «Πέρλα»⁷⁸.

Περιβαλλοντική διαχείριση και διαχείριση αποβλήτων

Σύμφωνα με παλαιότερες πληροφορίες, το εργοστάσιο λειτουργεί σε εικοσιτετράωρη βάση και παράγει 45 τόνους άλατος/ημέρα. Οι ανάγκες του σε νερό καλύπτονται από ιδιόκτητη γεώτρηση, αλλά και με μεταφορά νερού με υδροφόρα οχήματα. Επιπλέον χρησιμοποιείται και θαλασσινό νερό ως μέσο ψύξης στον εναλλάκτη θερμότητας των εξατμίσεων του βραστήρα. Το νερό αυτό επιστρέφει στη θάλασσα ως υγρό βιομηχανικό απόβλητο και οι χημικοί του παράμετροι ελέγχονται μηνιαίως από το χημείο που διαθέτει η επιχείρηση⁶². Σύμφωνα με την πρόσφατη διαδικτυακή αναζήτηση πληροφοριών, η εταιρεία πλέον δεν έχει δική της επίσημη ιστοσελίδα και επιπροσθέτως δεν βρέθηκαν καταχωρημένες πληροφορίες σχετικές με την περιβαλλοντική διαχείριση και τη διαχείριση αποβλήτων του εργοστασίου.

➤ **Μουρίκης Α.Ε.**

Η εταιρεία Μουρίκης Α.Ε. έχει μία υπερσύγχρονη βιομηχανική μονάδα και δικές της λιμενικές εγκαταστάσεις, σε 125.000 m² στο Καλαμάκι Κορινθίας, στην οποία παράγονται και από την οποία διακινούνται προϊόντα υψηλών ποιοτικών προδιαγραφών, όπως το κόντρα πλακέ, το ξύλινο δάπεδο και ο καπλαμάς. Οι πρώτες ύλες έρχονται από διάφορα μέρη του κόσμου και χρησιμοποιούνται, αφού πρώτα ελεγχθούν για τυχόν παράνομη υλοτομία. Η εταιρεία, για την κατασκευή και την τοποθέτηση των ξύλινων δαπέδων, ακολουθεί πρόγραμμα περιβαλλοντικής πολιτικής, επιλέγοντας ξυλεία από εργοστάσια πιστοποιημένα και χρησιμοποιώντας οικολογικά υλικά. Επιπροσθέτως, είναι πιστοποιημένη με ISO 9011: 2008 σε όλα τα στάδια παραγωγής. Τα προϊόντα συνοδεύονται από τις απαραίτητες πιστοποιήσεις, όπως σήμανση CE προς συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως αντίδραση σε πυρκαγιά, περιεχόμενη φορμαλδεΐδη και πενταχλωροφαινόλη, ολισθηρότητα, αντοχή σε θραύση, θερμική αγωγιμότητα και βιολογική αντοχή⁷⁹.

Περιβαλλοντική διαχείριση και διαχείριση αποβλήτων

Στην επίσημη ιστοσελίδα φαίνονται όλες οι πιστοποιήσεις της εταιρείας, αλλά δεν καταγράφεται καμία πληροφορία για την περιβαλλοντική διαχείριση, ούτε για τη διαχείριση αποβλήτων. Το μόνο ενδιαφέρον στοιχείο ήταν η έκδοση της οριστικής έγκρισης από το τμήμα γεωργικών φαρμάκων της Διεύθυνσης Προστασίας Φυτικής Παραγωγής του βιοκτόνου «Neodon» που παράγεται στη Γερμανία και χρησιμοποιείται ως συντηρητικό ξύλου (18 Σεπτεμβρίου 2012). Όμως, λόγω του ότι αυτή η ουσία είναι πολύ επικίνδυνη για το περιβάλλον, πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στα υδάτινα οισοσυστήματα, θα πρέπει να διατηρείται στο δοχείο της. Το υπόλοιπο του περιεχομένου, όπως και η συσκευασία της, θα πρέπει να αποτίθεται στους ειδικούς χώρους συλλογής επικίνδυνων ή ειδικών αποβλήτων⁸⁰. Στις 30 Νοεμβρίου του 2015, έγινε η ανάκληση της έγκρισης της ουσίας και η διακοπή της χρήσης της, γιατί το εργοστάσιο δεν τηρούσε τις απαιτούμενες προϋποθέσεις⁸¹.

3.10.3 Οικιστική και τουριστική ανάπτυξη

Στις επόμενες παραγράφους δίνονται οι βασικότερες πληροφορίες σχετικές με την οικιστική και τουριστική ανάπτυξη στην παράκτια ζώνη της περιοχής μελέτης.

➤ **Δήμος Λουτρακίου-Περαχώρας-Αγίων Θεοδώρων:** Ανήκει στην περιφέρεια Πελοποννήσου, έχει έδρα το Λουτράκι και προέκυψε από τη συνένωση των προϋπαρχόντων δήμων Λουτρακίου-Περαχώρας και Αγίων Θεοδώρων, σύμφωνα με τις διατάξεις του νόμου «Καλλικράτη», κατά το έτος 2011 (πίνακας 3.4)⁸².

Στο δήμο λειτουργούν 50 ξενοδοχεία και καταλύματα όλων των κατηγοριών, 200 καταστήματα εστίασης, καθώς και τουριστικά γραφεία, γραφεία ενοικίασεως αυτοκινήτων, θεματικά πάρκα, αθλητικά κέντρα, εμπορικά καταστήματα και βιοτεχνίες παραγωγής και τυποποίησης τοπικών προϊόντων.

Πίνακας 3.4: Οικισμοί του δήμου Λουτρακίου-Περαχώρας-αγίων Θεοδώρων

Δημοτική Ενότητα	Τοπική Κοινότητα	Πληθυσμός (απογραφή 2011)	Οικισμοί	Έκταση (Km ²)
Αγίων Θεοδώρων	Αγίων Θεοδώρων	4643	Άγιοι Θεόδωροι	98
Λουτρακίου-Περαχώρας	Ισθμίας	2760	Άγιος Χαράλαμπος, Ίσθμια, Κάβος, Κυράς Βρύση, Παλαιό Καλαμάκι, Παράδεισος, Σουσάκι	196,87

Στο δορυφορικό χάρτη, φαίνεται μικρός αριθμός ξενοδοχειακών μονάδων, συγκεντρωμένες στο βόρειο τμήμα της παράκτιας ζώνης. Επίσης, είναι χαρακτηριστικός ο μεγάλος αριθμός παραλιών σε όλο το μήκος της ακτής. Τέλος, στον οικισμό των Αγίων Θεοδώρων, εντοπίζονται πολλά ξενοδοχεία, εστιατόρια και κέντρα διασκέδασης⁸².

➤ **Δήμος Κορινθίων:** Προέκυψε από τη συνένωση των προϋπαρχόντων δήμων Άσσου - Λεχαιού, Κορινθίων, Σαρωνικού, Σολυγείας και Τενέας, βάσει των διατάξεων του «Καλλικράτη». Έδρα του είναι η Κόρινθος, με πληθυσμό 57.833 κατοίκους, σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι δημοτικές ενότητες, οι τοπικές κοινότητες, ο πληθυσμός και οι οικισμοί⁸³.

Πίνακας 3.5: Οικισμοί δήμου Κορινθίων

Δημοτική Ενότητα	Τοπική Κοινότητα	Πληθυσμός	Οικισμοί	Έκταση (Km ²)
Κορινθίων	Ξυλοκερίζης	1316	Αγία Παρασκευή, Άγιος Δημήτριος, Θυμαρίωνα, Κεχριές, Ξυλοκερίζα, Πανόραμα	102,2
Σαρωνικού	Γαλατακίου	2505	Άνω Αλυρή, Γαλατάκι, Θυμέλη, Κάτω Αλυμυρή, Λουτρά Ωραίας Ελένης, Νέα Αλυμυρή, Ντράσσα, Ρυτό	136,58
	Κατακαλίου	342	Αρακούκια, Βλασάικα, Κατακάλι, Σιδερώνα	
Σολυγείας	Σοφικού	2009	Άγιος Βλάσσης, Κιουρκάτι, Μονή Αγίας Μαρίνης, Πευκάλι, Σοφικό, Φραγκολίμανο	179,46
	Κόρφου	338	Άγιος Πέτρος, Κάβος, Ήλιος, Κόρφος	

Επιπροσθέτως, αρκετές ξενοδοχειακές μονάδες συναντώνται στον Κάβο, στον Παράδεισο και στα Λουτρά Αγίας Ελένης. Ο Κόρφος είναι μικρό χωριό με πολλά μικρά ξενοδοχεία. Στον οικισμό των Κεχριών υπάρχει ένας αρχαιολογικός χώρος, βόρεια και νότια του οποίου υπάρχουν δύο παραλίες και δυτικά του ένας μικρότερος οικισμός⁸³. Στο δήμο Κορινθίων εντοπίζονται και πολλές παραλίες (<https://korinthiaguide.com/beach/>). Οι παραλίες που γεωγραφικά ανήκουν στην περιοχή μελέτης, βρίσκονται στις ακτές των Κεχριών και νοτιότερα.

➤ **Δήμος Μεγαρέων:** Ανήκει στην περιφέρεια Αττικής, έχει έκταση 330,3 Km² και προέκυψε από τη συνένωση των προϋπαρχόντων δήμων Μεγαρέων και Νέας Περάμου, στο πλαίσιο του προγράμματος «Καλλικράτης». Επιπλέον, αποτελείται από την κοινότητα των Μεγαρέων και την κοινότητα του Περάματος. Τέλος, ο πληθυσμός του είναι 36.924 κάτοικοι, σύμφωνα με την απογραφή του 2011.

Στην παράκτια ζώνη της περιοχής μελέτης ανήκουν μόνο οι οικισμοί Κινέτα, Στίκας, Πάχη της κοινότητας Μεγαρέων, στις ακτές των οποίων υπάρχουν δύο ξενοδοχειακές μονάδες και δύο παραλίες⁸⁴.

➤ **Δήμος Τροιζηνίας-Μεθάνων:** Σύμφωνα με την ελληνική απογραφή του 2011, ο συνολικός πληθυσμός του είναι 7.811 κάτοικοι. Οι κοινότητες και οι οικισμοί στην παράκτια ζώνη της περιοχής μελέτης, παρατίθενται στον πίνακα 3.6.

Εκτός από την οικιστική ανάπτυξη, ο ελλειμνισμός, ο ανεφοδιασμός σκαφών και ο μεγάλος αριθμός ξενοδοχειακών μονάδων είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στην έκταση του δήμου⁸⁵.

Πίνακας 3.6: Οικισμοί δήμου Τροιζηνίας-Μεθάνων

Δημοτική Ενότητα	Τοπική Κοινότητα	Οικισμοί
Τροιζηνίας	Δρυόπης	Δρυόπη, Καλλονή, Σκαπέτι, Μύλος, Νερατζιά, Νησίδα, Χώρα
Μεθάνων	Λουτροπόλεως	Μέθανα, Δριτσάικα
	Μεγαλοχωρίου	Μεγαλοχώρι, Βαθύ, Μεγάλο Ποτάμι, Καμένη Χώρα
	Κουνουπίτσας	Κουνουπίτσα, Άγιος Γεώργιος, Άγιος Γεώργιος, Μακρύλογγο, Παλαιά Λουτρά
	Κυψέλης	Κυψέλη, άγιοι Θεόδωροι

➤ **Δήμος Επιδαύρου**

Από το 2011, στο δήμο Επιδαύρου συμπεριλαμβάνεται και ο δήμος Ασκληπείου, με συνολικό πληθυσμό 8.115 κατοίκους, σύμφωνα με την απογραφή του ίδιου έτους. Ο μεγαλύτερος οικισμός είναι το Λυγουριό και ο χάρτης με τη γεωγραφική θέση όλων των οικισμών του δήμου Επιδαύρου υπάρχει στην ιστοσελίδα: http://www.topoguide.gr/mountains/peloponnese/advs_epidavros/epidavros_villages.php.

Στην παράκτια ζώνη της περιοχής μελέτης βρίσκονται οι οικισμοί της Παλαιάς (Αρχαία Επίδαυρος) και της Νέας Επιδαύρου. Στο δορυφορικό χάρτη φαίνονται δύο ξενοδοχειακές μονάδες και ελάχιστες παραλίες στην ακτογραμμή από τη Νέα Επίδαυρο ως την Αρχαία Επίδαυρο^{86,87}.

➤ **Δήμος Σαλαμίνας**

Ο δήμος Σαλαμίνας, σύμφωνα με την απογραφή του 1991, έχει πληθυσμό 38.022 κατοίκους και υπάγεται στο νομό Αττικής και στη νομαρχία Πειραιά. Περιλαμβάνει το δήμο Σαλαμίνας (έτος ίδρυσης 1835) και το δήμο Αμπελακίων (έτος ίδρυσης 1998).

Όσον αφορά την τουριστική ανάπτυξη, υπάρχουν αρκετές παραλίες τόσο στο νότιο τμήμα του νησιού (Αιάντειο, Κανάκια, Πυργιακόνι, Λαμπρανό, Σατερλί, Κολώνες, Περιστερία, Αίας -

Κλαμπ, Κύριζα, Λυμνιώνα, Γιάλα, Σελήνια), όσο και στο βορειοδυτικό τμήμα (Ψιλή Άμμος, Στενό Φανερωμένης, Ρέστη, Ηλιακτή, Αγ. Γιώργης, Βασιλικά). Επίσης, εντοπίζονται αρκετά εμπορικά καταστήματα και κέντρα διασκέδασης⁸⁸. Στο δορυφορικό χάρτη φαίνεται και μικρός αριθμός ξενοδοχειακών μονάδων.

➤ **Δήμος Αίγινας**

Ο δήμος Αίγινας συμπεριλαμβάνει τη δημοτική κοινότητα της Αίγινας, του Βαθέος, της Κυψέλης, του Μεσαγρού και της Πέρδικας και έχει συνολικό πληθυσμό 13552 κατοίκους⁸⁹.

Σετικά με τις τουριστικές εγκαταστάσεις, στο δορυφορικό χάρτη φαίνονται αρκετές ξενοδοχειακές μονάδες, οι περισσότερες από τις οποίες βρίσκονται στην παράκτια ζώνη του νησιού και ειδικά στο βόρειο τμήμα. Από τη νοτιοανατολική πλευρά της Αίγινας απουσιάζουν οι ξενοδοχειακές μονάδες. Τέλος, στο μήκος της ακτής όλου του νησιού, υπάρχουν παραλίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ- ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία των υδατικών δειγμάτων και των πυρήνων ιζημάτων της περιοχής μελέτης πραγματοποιήθηκε στις 10 Οκτωβρίου του 2017, με το ωκεανογραφικό σκάφος «Αιγαίο» Η χρηματοδότηση έγινε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (European Social Fund) και το ελληνικό δημόσιο (National Funds) (Ελληνική Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας) (Hellenic General Secretariat for Research and Technology), στο πλαίσιο του προγράμματος Αριστεία (ARISTEIA I, 640 “Integrated Study of Trace Metals Biogeochemistry in the Coastal Marine Environment”), που ανήκει στο “Lifelong Learning Programme”.

Στον πίνακα 4.1 καταγράφονται οι γεωγραφικές συντεταγμένες και τα βάθη των σταθμών δειγματοληψίας, το είδος δείγματος από κάθε σταθμό, καθώς και τα βάθη συλλογής των υδατικών δειγμάτων.

Πίνακας 4.1: Σταθμοί δειγματοληψίας (Οκτώβριος 2017)

Σταθμός	Δείγμα	Βάθος (m)	Βάθη υδατικών δειγμάτων(m)	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
UN4	υδατικό, πυρήνας	79	2-50-79	370 57.057' B	230 20.331' A
UN5	υδατικό, πυρήνας	140	2-60-140	370 53.459' B	230 04.393' A
UN6	υδατικό, πυρήνας	193	2-55-100-193	370 53.455' B	230 10.857' A
UN6A	πυρήνας	165	-	37051.610' B	23° 15.932' A
UN11	υδατικό, πυρήνας	407	2-20-50-150-250-407	370 38.800' B	230 15.338' A
UN12	πυρήνας	193	-	370 36.912' B	230 32.753' A
MOT13A	υδατικό, πυρήνας	50	2-50	370 54.602' B	230 03.184' A
MOT16	υδατικό, πυρήνας	85	2-45-85	370 54.179' B	230 05.312' A
MOT16A	υδατικό, πυρήνας,	100	2-50-100	370 53.995' B	230 03.080' A
S 13	πυρήνας	88	-	370 50.457' B	23° 27.292' A

Η συλλογή των 24 υδατικών δειγμάτων έγινε με μπουκάλες Hydrobios αναρτημένες σε σύστημα ροζέτας⁶³ (εικόνα 4.1). Οι φιάλες ήταν τοποθετημένες σε ειδικό υποδοχέα και έκλειναν στο επιθυμητό βάθος, με ηλεκτρονική εντολή που δινόταν από το σκάφος. Στο σύστημα ήταν ενσωματωμένος ο θερμοσαλινογράφος CTD (Conductivity-Temperature-Depth), που μέτρησε «in situ» κατά την κάθοδο και άνοδο στην υδάτινη στήλη τις φυσικοχημικές παραμέτρους (βάθος, αλατότητα, θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο, πυκνότητα, θολερότητα), οι οποίες καταγράφηκαν ηλεκτρονικά σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 4.1: Μπουκάλες Hydrobios αναρτημένες σε σύστημα ροζέτας

Η μετάγγιση των 24 υδατικών δειγμάτων, στα οποία προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις μετάλλων έγινε σε πλαστικά μπουκάλια των 2 L και αμέσως μετά ακολούθησε η διήθησή τους από προζυγισμένους ηθμούς μικτών εστέρων κυτταρίνης Millipore, διαμέτρου πόρων 0,45μm, με τη χρήση αντλίας κενού και συστήματος διήθησης Nalgene (εικόνα 4.2). Τα διηθήματα τοποθετήθηκαν στα μπουκάλια των δειγμάτων, μετά από έκπλυση με υπερκάρθαρο νερό (Milli-Q). Στη συνέχεια ακολούθησε η οξίνισή τους με προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος HNO_3 συγκέντρωσης 17M (0,5 mL διαλύματος HNO_3 σε 1L διηθήματος), μέχρι το pH να φτάσει χαμηλότερο του 2, η παραμονή τους στο ψυγείο του πλοίου, μέχρι τη μεταφορά στο ψυγείο του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος. Οι ηθμοί με το αιωρούμενο υλικό, διατηρήθηκαν μέσα σε ξηραντήρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος⁹⁰.



Εικόνα 4.2: Αντλία κενού και σύστημα διήθησης Nalgene

Η συλλογή των 10 πυρήνων ιζημάτων έγινε με δειγματολήπτη τύπου 'box corer' (εικόνα 4.3), η λειτουργία του οποίου βασίζεται στη βαρύτητα. Οι δειγματολήπτες αυτού του τύπου, σχεδιάστηκαν για μελέτες ωκεανογραφίας, που απαιτούν τη λήψη στήλης ιζήματος μήκους μέχρι 60cm. Η διάταξη αποτελείται από το κιβώτιο δειγματοληψίας, φτιαγμένο από ανοξείδωτο χάλυβα και ένα πλαίσιο, το οποίο σταθεροποιεί το δειγματολήπτη στο θαλάσσιο πυθμένα και επιτρέπει κατακόρυφη διείσδυση του κιβωτίου εντός του ιζήματος. Λόγω του μεγάλου βάρους του (φθάνει μέχρι και τα 800Kg άδειος και έως τα 2000-3000Kg γεμάτος) και του ύψους του (μέχρι και 2m), ο δειγματολήπτης μπορεί να μεταφερθεί μόνο από σκάφος ικανό να ανυψώσει τέτοια βάρη και με επαρκή χώρο στο κατάστρωμά του. Επίσης, είναι σχεδιασμένος για ελάχιστη διαταραχή της επιφάνειας του λαμβανόμενου ιζήματος και θεωρείται κατάλληλος για λήψη ιζήματος από οποιοδήποτε βάθος νερού.

Κατά τη δειγματοληψία, η διάταξη απελευθερώνεται από το ερευνητικό σκάφος και όταν φτάσει στο θαλάσσιο πυθμένα, το κιβώτιο διεισδύει μέσα στο μαλακό ίζημα. Όταν το κιβώτιο γεμίσει με την επαρκή ποσότητα ιζήματος, ένα φυτάρι μετακινείται από την οριζόντια θέση προς τα

κάτω, όπου φτάνει και καλύπτει ολόκληρο τον πυθμένα του κιβωτίου. Έτσι, το ανακτηθέν δείγμα περικλείεται πλήρως, οπότε και μειώνεται η απώλεια λεπτών υλικών. Το τελικό στάδιο είναι η ανύψωση του κιβωτίου με το ίζημα και η μεταφορά του στο σκάφος. Πάνω στο σκάφος, μετά το άνοιγμα του κιβωτίου, πλαστικοί σωλήνες τοποθετούνται στο εσωτερικό του σε κατακόρυφη θέση, για τη λήψη των πυρήνων. Μετά, οι σωλήνες καπακώνονται και τοποθετούνται στην κατάψυξη σε κατακόρυφη θέση⁹¹.



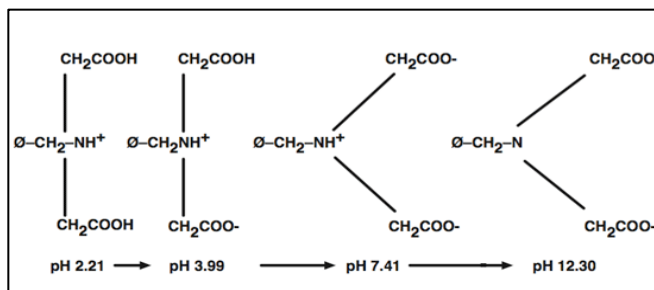
Εικόνα 4.3: Δειγματοληψία πυρήνων ιζημάτων

4.2 Εργαστηριακή επεξεργασία υδατικών δειγμάτων

Τα διηθήματα και οι ηθμοί των υδατικών δειγμάτων υποβλήθηκαν σε επεξεργασία, για τον προσδιορισμό των διαλυτών και σωματιδιακών μετάλλων, αντίστοιχα.

Η εργαστηριακή επεξεργασία των διηθημάτων ξεκίνησε με την προσυγκέντρωση, κυρίως λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων των μετάλλων μέσα στο θαλασσινό νερό. Επίσης, αυτή η διαδικασία βοηθά στην αποφυγή παρεμποδίσεων από τα κύρια στοιχεία (αλκάλια, αλκαλικές γαίες, χλώριο), κατά την απευθείας μέτρηση στην ατομική απορρόφηση⁹².

Για την προσυγκέντρωση χρησιμοποιήθηκε η χηλική κατιοανταλλακτική ρητίνη (εικόνα 4.4), συμπολυμερές του βινυλ-βενζυλ-ιμινο-διοξικού οξέος, η οποία περιέχει αμινοδιοξικές ομάδες (-N(CH₂COOH)₂) και παγιδεύει μεταλλοϊόντα με σύμπλεξη⁹³. Το εμπορικό όνομά της είναι «Chelex-100»⁹⁴ και χρησιμοποιείται ευρέως για την προσυγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων σε δείγματα θαλασσινού νερού μεγάλου όγκου, γιατί πρώτον επιτυγχάνει αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο τελικό έκλουσμα με υψηλούς συντελεστές προσυγκέντρωσης και δεύτερον απομακρύνει τυχόν παρεμποδίσεις⁹⁵ στη μέτρηση των συγκεντρώσεων με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.



Εικόνα 4.4: Συντακτικός τύπος Chelex-100

Η πειραματική διαδικασία της προετοιμασίας της ρητίνης περιγράφεται στα νούμερα 95, 96 της βιβλιογραφίας και η πειραματική πορεία που ακολούθησε, στα νούμερα 97, 98 και 99. Η επεξεργασία που πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων διαλυτών

μετάλλων, αφορούσε τα 24 διηθήματα των υδατικών δειγμάτων και 4 τυφλά δείγματα, άρα συνολικά 28 δείγματα.

Η εργαστηριακή επεξεργασία των ηθμών περιλάμβανε τη χώνευση με πυκνό διάλυμα HNO_3 συγκέντρωσης 17M σε υψηλή θερμοκρασία¹⁰⁰. Η πειραματική πορεία περιγράφεται στα νούμερα 101, 102 της βιβλιογραφίας και εφαρμόστηκε στους 24 ηθμούς και σε 2 τυφλά δείγματα, άρα συνολικά σε 26 δείγματα.

4.3 Εργαστηριακή επεξεργασία ιζημάτων

Κάθε ένας πυρήνας που έβγαινε από την κατάψυξη, έμενε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μία ώρα, για τη διευκόλυνση του κοψίματος στους επιμέρους ορίζοντες. Οι πάνω και οι κάτω τάπες απομακρύνονταν και το κάτω μέρος του πυρήνα τοποθετούνταν σε κατάλληλο έμβολο. Με πίεση από το πλάι και με τη βοήθεια χάρακα πραγματοποιήθηκε η κοπή κάθε πυρήνα σε ιζήματα πάχους 1cm από την επιφάνεια του πυθμένα μέχρι και 10cm κάτω από αυτήν, και σε ιζήματα πάχους 2cm για τα βαθύτερα. Συνολικά προέκυψαν 174 ιζήματα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά τριβλεία και φυλάχτηκαν στην κατάψυξη. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα βαθιά ιζήματα των πυρήνων, καθώς και ο αριθμός των ιζημάτων. Το επιφανειακό ίζημα κάθε πυρήνα ήταν 0-1cm.

Πίνακας 4.2: Ιζήματα πυρήνων

Πυρήνας	Βαθύ ίζημα (cm)	Αριθμός ιζημάτων
MOT13A	10-12	11
MOT16	18-20	15
MOT16A	30-32	21
UN4	20-22	16
UN5	30-32	21
UN6	24-26	18
UN6A	22-24	17
UN11	30-32	21
UN12	26-28	19
S13	18-20	15

Στη συνέχεια, ακολούθησε η ξήρανση με την τεχνική της λυοφιλίωσης, στο λυοφιλοποιητή «Freeze-Dry-System-Freezone 4.5» της εταιρείας Labconco του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος (εικόνα 4.5)¹⁰³. Η συγκεκριμένη μέθοδος ξήρανσης επιλέχθηκε, καθώς δεν μεταβάλλει την κατανομή των μετάλλων στις διάφορες μορφές τους, προκαλεί τη μικρότερη απώλεια πτητικών ουσιών σε σχέση με άλλες μεθόδους ξήρανσης και κάνει το αποξηραμένο υλικό πιο μαλακό και χαλαρό, οπότε και διευκολύνεται η περαιτέρω επεξεργασία του^{104,91}.



Εικόνα 4.5: Λυοφιλοποιητής «Freeze-Dry-System-Freezone 4.5»

Αμέσως μετά την ξήρανση, ακολούθησε η ζύγιση κάθε ιζήματος σε ζυγό τριών δεκαδικών ψηφίων, καθώς και η ξηρή κοσκίνιση από κόσκινο με πόρους διαμέτρου 1mm. Το κλάσμα με τα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1mm υπέστη δεύτερο κοσκίνισμα, με χρήση κόσκινου¹⁶, με πόρους διαμέτρου 63 μm .

Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα «*Test Sieve Retsch*» της εικόνας 4.6. Μετά το πέρας της διαδικασίας της ξηρής κοσκίνισης, κάθε ιζήμα είχε διαχωριστεί σε τρία κλάσματα. Στο πρώτο κλάσμα περιέχονταν σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερα του 1mm, όπως κοχύλια, πέτρες και υπολείμματα κελύφων και ζωντανών οργανισμών. Το δεύτερο κλάσμα ήταν το αμμώδες, με σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 63μm και 1mm και το τρίτο η ιλυαργίλος, με σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 63μm¹⁶. Η μάζα κάθε ιζήματος μετρήθηκε στο ζυγό των τριών δεκαδικών ψηφίων. Τέλος, οι διαδικασίες και οι αναλύσεις που ακολούθησαν, αφορούσαν μόνο τα δύο κλάσματα με σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1mm.



Εικόνα 4.6: Κόσκινα «*Test Sieve Retsch*»

Πιο συγκεκριμένα, οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο στο κλάσμα της άμμου όσο και της ιλυαργίλου, όταν το ποσοστό ήταν υψηλότερο του 10% του συνολικού ιζήματος. Επομένως, πραγματοποιήθηκαν στα 220 ιζήματα που προέκυψαν. Αμέσως μετά το στάδιο της ξηρής κοσκίνισης των ιζημάτων, ακολούθησε η διαλυτοποίησή τους.

Τα 220 ιζήματα υποβλήθηκαν σε διαλυτοποίηση με κατεργασία με διαλύματα HNO_3 , HF και HClO_4 , με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων σε αυτά. Η πειραματική πορεία, που βασίζεται σε τρεις διαδοχικές εξατμίσεις, περιγράφεται στα νούμερα 105, 106 της βιβλιογραφίας. Για την πιστοποίηση της εργαστηριακής μεθόδου και τον έλεγχο του ποσοστού ανάκτησης των μετάλλων, πραγματοποιήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, όπως και για το πρότυπο ιζήμα pacs-3¹⁰⁷.

Συγκεντρωτικά, με αυτή τη μέθοδο, διαλυτοποιήθηκαν τα 220 ιζήματα των πυρήνων, 16 ιζήματα προτύπου ιζήματος pacs-3 και 16 τυφλά δείγματα, οπότε συνολικά 252 δείγματα.

Επίσης, από τα 220 ιζήματα των πυρήνων, επιλέχθηκε ένας αντιπροσωπευτικός αριθμός ιζημάτων από κάθε πυρήνα, τα οποία διαλυτοποιήθηκαν με χώνευση των ιζημάτων με τη χρήση διαλύματος βασιλικού νερού (HCl 12M και HNO_3 17M, σε αναλογία 3:1)⁹¹. Η πειραματική πορεία περιγράφεται στα νούμερα 106, 108 της βιβλιογραφίας.

Για την πιστοποίηση της μεθόδου και τον έλεγχο του ποσοστού ανάκτησης των μετάλλων, χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο ιζήμα ise-921, που διαλυτοποιήθηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία με εκείνη των ιζημάτων¹⁰⁹.

Τα 72 ιζήματα που διαλυτοποιήθηκαν με κατεργασία με HCl και HNO_3 ήταν:

- Τα δύο επιφανειακά και τα δύο πιο βαθιά ιζήματα κάθε πυρήνα (σύνολο: 53 ιζήματα, λαμβάνοντας υπόψιν ότι στα ιζήματα των MOT13A, UN4, MOT16, καθώς και στο στρώμα του 0-1cm του UN6 αναλύθηκε ξεχωριστά το κλάσμα της άμμου και της ιλυαργίλου),
- 4 ενδιάμεσα του UN4 (ορίζοντες 5-6 cm, 10-12 cm), 4 ενδιάμεσα του UN11 (4-5 cm, 7-8 cm, 10-12 cm, 20-22 cm), 1 ενδιάμεσο του MOT16A (10-12cm),
- 5 ιζήματα του πρότυπου στερεού ise-921,
- 5 τυφλά δείγματα.

Η διαλυτοποίηση ιζημάτων με δύο διαφορετικές μεθόδους, είχε ως πρώτο στόχο τον εντοπισμό των διαφορών μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων από το διαφορετικό τρόπο διαλυτοποίησης και ως δεύτερο στόχο την ανάδειξη των διαφορών των συγκεντρώσεων

στα επιφανειακά και στα βαθιά ιζήματα των πυρήνων. Επιπροσθέτως, η διαλυτοποίηση των ιζημάτων με διάλυμα βασιλικού νερού έδωσε τη δυνατότητα χρήσης της τεχνικής της φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα⁹¹.

4.4 Μεθοδολογία επικύρωσης-Αβεβαιότητα μετρήσεων

Στις επόμενες ενότητες του παρόντος κεφαλαίου, περιγράφονται οι μεθοδολογίες για τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υδατικά δείγματα και των μετάλλων και του ανόργανου και οργανικού άνθρακα στα ιζήματα της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου του 2017. Τα βασικά αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, είναι:

Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης: Προσδιορίζονται με πολλαπλή ανάλυση (n=5-10) τυφλών δειγμάτων ή δειγμάτων με χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα τυφλά υποβάλλονταν στις πλήρεις διαδικασίες των προσδιορισμών όπως και τα δείγματα. Υπολογίζεται η τυπική απόκλιση των προσδιορισμών (sd). Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection-LOD) ταυτίζεται με το επίπεδο προσδιοριζόμενου μεγέθους, που μπορεί να ανιχνευτεί με αξιοπιστία. Υπολογίζεται από τη σχέση $LOD = 3 * sd$. Το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation-LOQ) καθορίζει το ελάχιστο επίπεδο του προσδιοριζόμενου μεγέθους, που μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με αποδεκτή αξιοπιστία. Υπολογίζεται από τη σχέση $LOQ = 3,33 * LOD$. Δεν πρέπει να αναφέρονται οι τιμές κάτω από το LOD. Επίσης, επισημαίνονται εκείνες μεταξύ LOD και LOQ.

Επαναληψιμότητα (repeatability): Αποτελεί μέτρο της διασποράς των τιμών επαναλαμβανόμενων μετρήσεων υπό τις ίδιες συνθήκες. Υπολογίζονται ο μέσος όρος από 6-10 πλήρεις προσδιορισμούς στο ίδιο δείγμα, η τυπική απόκλιση των επαναλήψεων και η επαναληψιμότητα εκφράζεται ως %RSDr σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας. Όσο μικρότερη είναι η %RSDr τόσο κοντινότερα είναι τα αποτελέσματα των επαναλαμβανόμενων προσδιορισμών⁵⁷.

Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility): Είναι το μέτρο της διασποράς των τιμών επαναλαμβανόμενων μετρήσεων υπό διαφορετικές συνθήκες (διαφορετική μέρα ή διαφορετικός αναλυτής). Εναλλακτικά η αναπαραγωγιμότητα δίνεται υπολογιστικά $\%RSDR = 1,6 * \%RSDr$.

Ορθότητα (Trueness): Για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα μίας μεθόδου, πρέπει να είναι εκτός από επαναλήψιμα και ορθά. Δηλαδή οι συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται να προσεγγίζουν τις “αληθείς τιμές” κατά το μέγιστο δυνατό. Η ορθότητα των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, ερευνήθηκε με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials), για τα οποία οι τιμές στόχοι είναι γνωστές από το πιστοποιητικό τους, οπότε και υπολογίστηκε η % ανάκτηση⁵⁷.

Αβεβαιότητα μετρήσεων

Η αβεβαιότητα μετρήσεων είναι η μη αρνητική παράμετρος που χαρακτηρίζει τη διασπορά των ποσοτικών τιμών, που αποδίδονται στο μετρούμενο μέγεθος. Το αποτέλεσμα μίας μέτρησης αποκλίνει από την πραγματική τιμή, εξαιτίας τυχαίων (Random errors) και συστηματικών (Systematic errors) σφαλμάτων. Τα τυχαία σφάλματα προέρχονται από μη προβλέψιμες διακυμάνσεις των ποσοτήτων που επηρεάζουν μία μέτρηση. Προσδιορίζονται με πειράματα επαναληψιμότητας ή αναπαραγωγιμότητας ή μέσω του διαγράμματος ελέγχου ποιότητας και παρόλο που δεν μπορούν να διορθωθούν, μπορούν να μειωθούν, αυξάνοντας τον αριθμό μετρήσεων.

Τα συστηματικά σφάλματα είναι αυτά που σε μία σειρά μετρήσεων του ίδιου μετρούμενου παραμένουν σταθερά ή μεταβάλλονται κατά προβλέψιμο τρόπο. Επίσης, είναι πιο δύσκολο να

προσδιοριστούν. Οι τρόποι ποσοτικοποίησής τους είναι η ανάλυση πρότυπων υλικών αναφοράς, η σύγκριση της ελεγχόμενης μεθόδου με μία πρότυπη μέθοδο, τα πειράματα ανακτήσεων και οι διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας.

Πιθανές πηγές αβεβαιότητας στις χημικές μετρήσεις είναι η δειγματοληψία, η προκατεργασία δειγμάτων (ζυγίσεις, αραιώσεις, χωνεύσεις), η ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και η σύγκριση με το δείγμα, η βαθμονόμηση των οργάνων μέτρησης (ζυγός, φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης), η τελική μέτρηση, η επεξεργασία των αποτελεσμάτων και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Τα στοιχεία επικύρωσης της μεθόδου δίνουν πληροφορίες για την αβεβαιότητα. Ανάλογα με τον τρόπο εκτίμησής της, διακρίνονται δύο τύποι, η αβεβαιότητα τύπου A και η αβεβαιότητα τύπου B. Η αβεβαιότητα τύπου A προκύπτει όταν η μέθοδος εκτίμησης βασίζεται στη χρήση στατιστικής ανάλυσης μιας σειράς αποτελεσμάτων του μετρούμενου μεγέθους. Η αβεβαιότητα τύπου B προκύπτει όταν η μέθοδος εκτίμησης βασίζεται στη χρήση οποιουδήποτε άλλου τρόπου εκτός της στατιστικής ανάλυσης, όπως πιστοποιητικά πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, προηγούμενη γνώση, πιστοποιητικά κατασκευαστών και διακρίβωσης εξοπλισμού, βιβλία αναφοράς.

Οι τρόποι με τους οποίους εκφράζεται η αβεβαιότητα, είναι οι παρακάτω:

Τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty, u): ορίζεται η αβεβαιότητα μιας ποσότητας, εκφρασμένη ως τυπική απόκλιση.

Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (combined standard uncertainty, u_c): ορίζεται η αβεβαιότητα του μετρούμενου μεγέθους που προκύπτει από το μαθηματικό συνδυασμό των διαφορετικών τυπικών αβεβαιοτήτων και ισούται με την τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των τυπικών αβεβαιοτήτων κάθε συνιστώσας που συνεισφέρει στην αβεβαιότητα. Στις δικές μας μετρήσεις, η αβεβαιότητα εκφράζεται ως η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων της ορθότητας και της αναπαραγωγιμότητας.

Διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty, U): αποτελεί τη μορφή της αβεβαιότητας που δίνεται συνήθως από ένα εργαστήριο για να συνοδεύσει ένα αποτέλεσμα που αποστέλλεται στον πελάτη του. Εκφράζει το διάστημα μέσα στο οποίο εκτιμάται ότι βρίσκεται η μετρούμενη τιμή για δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης. Συνήθως η τιμή προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε τη συνδυασμένη αβεβαιότητα με ένα παράγοντα κάλυψης (coverage factor, k). Η επιλογή του παράγοντα κάλυψης βασίζεται στην επιθυμητή στάθμη εμπιστοσύνης. Στις χημικές αναλύσεις συνήθως χρησιμοποιείται στάθμη εμπιστοσύνης 95%, οπότε ο παράγοντας κάλυψης είναι $k=1,96$ (συνηθέστερα $k=2$)¹⁵⁷.

4.5 Προσδιορισμός ανόργανου και οργανικού άνθρακα στα ιζήματα

Το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα στα ιζήματα προσδιορίστηκε από τον υπολογισμό της διαφοράς μάζας του δείγματος πριν και μετά την ισχυρή εξώθερμη αντίδραση που προκλήθηκε από την προσθήκη διαλύματος υδροχλωρίου (HCl) συγκέντρωσης 6M στο ίζημα⁹¹. Η πειραματική πορεία προσδιορισμού περιγράφεται στο νούμερο 111 της βιβλιογραφίας. Το ποσοστό των ανθρακικών στα ιζήματα προσδιορίστηκε από τον τύπο:

$$\% \text{ Ανθρακικά} = [(m_1 - m_2) / m_s] \cdot 100,$$

όπου m_1 : ολική μάζα πριν την προσθήκη HCl (g), m_2 : ολική μάζα μετά την προσθήκη HCl, m_s : μάζα ιζήματος(g).

Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από το πρότυπο υλικό αναφοράς CaCO₃ της εταιρείας “Sigma-Aldrich” και από το πρότυπο υλικό που προέκυψε από ανάμιξη του CaCO₃ με στερεό SiO₂ της “Supelco”. Οι ανακτήσεις και η σχετική τυπική απόκλιση (%rsd_R) των πολλαπλών μετρήσεων των δύο υλικών αναφοράς, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3.

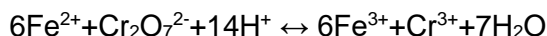
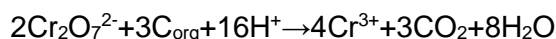
Τα ποσοστά ανθρακικών ιόντων προσδιορίστηκαν σε 246 δείγματα:

- 220 ιζήματα των πυρήνων,
- 13 πρότυπα στερεού CaCO₃
- 13 πρότυπα στερεού μίγματος CaCO₃ και SiO₂.

Πίνακας 4.3: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων ανθρακικών

Πρότυπο	% C	% ανακτήσεις	MO % ανακτήσεων(ορθότητα)	%rsd _R (αναπαραγωγικότητα)
CaCO ₃	43	107-110	108	1,3
CaCO ₃ +SiO ₂	18-22	109-113	112	6,8

Το ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-Total Organic Carbon) στα ιζήματα προσδιορίστηκε με την μέθοδο Walkey¹¹², η οποία είχε τροποποιηθεί από τον Jackson¹¹³ και τους Loring και Rantala⁹¹ και βασίζεται στην εξώθερμη αντίδραση (οξειδωση) του περιεχομένου οργανικού άνθρακα στο ίζημα, με διάλυμα διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) και πυκνού θειικού οξέος (H₂SO₄) και σε επακόλουθη μέτρηση της περίσσειας του διαλύματος K₂Cr₂O₇ μέσω της οπισθογκομέτρησης, με διάλυμα θειικού σιδήρου (FeSO₄) και παρουσία του δείκτη φερροΐνη. Οι αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις είναι οι εξής¹¹⁴:



Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται απευθείας στα ιζήματα, χωρίς κάποια προκατεργασία που θα είχε ως στόχο την απομάκρυνση πιθανών ανθρακικών αλάτων. Πιθανή παρεμπόδιση μπορεί να υπάρξει μόνο από μεγάλη ποσότητα χλωριούχων ιόντων μέσα στο ίζημα, τα οποία οξειδώνονται και αυτά από το διχρωμικό κάλιο¹¹⁵.

Η πειραματική πορεία περιγράφεται στο νούμερο 116 της βιβλιογραφίας. Κατά την ογκομέτρηση, το χρώμα του διαλύματος από πράσινο-καφέ έγινε ανοιχτό πράσινο-μπλε και τελικά κόκκινο σκούρο. Αυτό οφείλεται στο ότι ο οξειδοαναγωγικός δείκτης φερροΐνη έχει χρώμα απαλό μπλε στην οξειδωμένη μορφή, πριν από την έναρξη της ογκομέτρησης, το οποίο γίνεται κόκκινο στην ανηγμένη μορφή, η οποία επικρατεί στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης. Το περιεχόμενο ποσοστό άνθρακα στο ίζημα, υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{οργανικός άνθρακας (\%)} = V [1 - (T/T_s)] 0,003 N (100/w),$$

όπου V: όγκος διχρωμικού καλίου, N: κανονικότητα διχρωμικού καλίου, T: όγκος διαλύματος Fe(II) που καταναλώθηκε στην ογκομέτρηση του άγνωστου δείγματος, T_s: όγκος διαλύματος Fe(II) που καταναλώθηκε στην ογκομέτρηση του τυφλού δείγματος, w: βάρος ιζήματος σε gr, 0,003: 12/4000 είναι το ισοδύναμο βάρος του άνθρακα σε meq.

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο πρότυπο υλικό αναφοράς ise 962, στο υλικό που προέκυψε από την ανάμιξη του με πρότυπο υλικό αναφοράς SiO₂, αλλά και στον τυφλό προσδιορισμό, όπου αντί για ίζημα, προστέθηκαν μόνο τα αντιδραστήρια¹¹⁶. Συγκεντρωτικά, η μέθοδος προσδιορισμού TOC εφαρμόστηκε στα:

- 220 ιζήματα των πυρήνων
- 19 πρότυπα ιζήματα ise 962
- 10 πρότυπα ιζήματα με ise 962 και SiO₂

- 27 τυφλά.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου προσδιορίστηκε από δύο διαδοχικές μετρήσεις του ίδιου δείγματος μέσα στην ίδια ημέρα, με διαφορά χρόνου 15min. Ως μέτρο της επαναληψιμότητας χρησιμοποιήθηκε η σχετική τυπική απόκλιση (RSDr ή sr), που υπολογίζεται από το λόγο της τυπικής απόκλισης των δύο διαδοχικών μετρήσεων προς την μέση τιμή. Η σχετική τυπική απόκλιση των δύο τιμών στα ιζήματα με σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 63μm ήταν αποδεκτή έως 10% και σε εκείνα με σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 63μm και 1mm έως 20%. Αναλυτικά τα αποτελέσματα της επαναληψιμότητας υπάρχουν στους πίνακες του παραρτήματος 4.

Άρα, λόγω του ότι οι επαναλήψεις ήταν διπλές για κάθε δείγμα, συνολικά πραγματοποιήθηκαν 552 προσδιορισμοί ποσοστού ολικού οργανικού άνθρακα σε ιζήματα.

Οι ανακτήσεις και η σχετική τυπική απόκλιση των πολλαπλών μετρήσεων των πρότυπων υλικών σε διαφορετικές μέρες, φαίνονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του ise 962

Πρότυπο υλικό	%TOC	%Ανακτήσεις	Ορθότητα(%)	%rsd _R
ise 962	1,77	82-107	96	13
ise 962(1,97g)+SiO ₂ (2,27g)	0,93	95-124	97	14

4.6 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού συγκεντρώσεων των μετάλλων

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υδατικά δείγματα και στα ιζήματα, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές των AAS και ICP. Για την επιλογή της μεθόδου, λήφθηκαν υπόψιν τα όρια ανίχνευσης. Ακόμη, η τεχνική της ICP έδωσε τη δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού συγκεντρώσεων πολλών μετάλλων. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα διαλυτοποιημένα με κατεργασία με HF, δεν θα μπορούσαν να μετρηθούν με την τεχνική της ICP, γιατί το HF διαβρώνει το γυαλί.

4.6.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Η τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry-AAS) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακά κατάσταση.

Πιο συγκεκριμένα, μία δέσμη παράλληλης μονοχρωματικής ακτινοβολίας έντασης (I_0), εκπέμπεται από μια πηγή και προσπίπτει σε άτομα του μετρούμενου στοιχείου σε αέρια μορφή. Μετά από διαδρομή μήκους b μέσα από τα απορροφούντα άτομα ή μόρια, η ένταση μειώνεται ως αποτέλεσμα της απορρόφησης και ανιχνεύεται σε σύστημα που την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα (I). Ο λόγος της εκπεμπόμενης προς την εισερχόμενη ακτινοβολία λέγεται διαπερατότητα ($T=I/I_0$) και η απορρόφηση ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της διαπερατότητας. Για αραιά εκνεφώματα, η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer ($A = \log(I_0/I) = -\log T = abc$), στον οποίο A είναι η απορρόφηση, a μία σταθερά ($L/g \cdot cm$), b η απόσταση που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας (cm) και c η συγκέντρωση (M)^{117, 118}.

Τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης αποτελούνται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα χώρο τοποθέτησης του δείγματος, έναν επιλογέα μήκους κύματος, έναν ανιχνευτή και έναν επεξεργαστή σήματος με μονάδα ανάγνωσης. Συνήθως, ως πηγές ακτινοβολίας

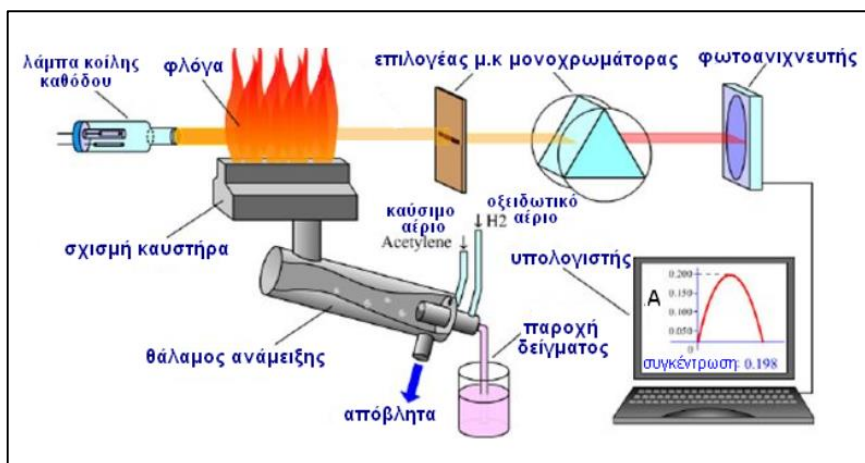
χρησιμοποιούνται οι λυχνίες κοίλης καθόδου (HCL-Hollow Cathode Lamp) και για κάθε στοιχείο που ανιχνεύεται, χρησιμοποιείται διαφορετική λυχνία¹¹⁷.

Η λυχνία κοίλης καθόδου αποτελείται από μία άνοδο βολφραμίου και μία κυλινδρική κάθοδο, κατασκευασμένη από το προσδιοριζόμενο μέταλλο, οι οποίες σφραγίζονται σε γυάλινο σωλήνα που περιέχει ευγενές αέριο (Ar ή Xe) σε χαμηλή πίεση (1-5Torr). Με εφαρμογή τάσης 300V ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, το ευγενές αέριο ιοντίζεται, τα θετικά ιόντα προσπίπτουν στην επιφάνεια της καθόδου και προκαλούν εξαέρωση και ατομοποίηση μέρους της. Τα παραγόμενα άτομα του μετάλλου εντός της κοίλης καθόδου, διεγείρονται και κατά την αποδιέγερση προς τη θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμπουν την επιθυμητή ακτινοβολία του προσδιοριζόμενου στοιχείου, μήκους κύματος από το ορατό ως το υπεριώδες¹¹⁷.

Στην οργανολογία της ατομικής απορρόφησης, αμέσως μετά τη λυχνία υπάρχει η κυψελίδα (φλόγα ή φούρνος γραφίτη), όπου γίνεται η ατομοποίηση του υγρού δείγματος. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τη λυχνία, είναι η απαιτούμενη για τον ιοντισμό των ατόμων που παράγονται κατά την ατομοποίηση. Επομένως, τα περιεχόμενα άτομα του προσδιοριζόμενου μετάλλου σε υγρό δείγμα, απορροφούν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία και μεταπίπτουν από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένη. Στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία, η οποία φτάνει στον ανιχνευτή. Τα φασματοφωτόμετρα έχουν ενσωματωμένους μονοχρωμάτορες καλής ποιότητας για το υπεριώδες και το ορατό φάσμα και επιπροσθέτως, ως ανιχνευτές (μεταλλάκτες), χρησιμοποιούν φωτοπολλαπλασιαστές για τη μετατροπή της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα. Η ένταση της τελικής μετρούμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από την ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται αρχικά από τη λυχνία. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας (50-60Hz), με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής, ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον¹¹⁷.

Κατά την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectrometry, F-AAS), το υγρό δείγμα εισάγεται με σταθερό και ομοιόμορφο τρόπο στον εκνεφωτή, όπου διασπάται σε σταγονίδια και μετά περνάει στο θάλαμο καύσης μαζί με το ακετυλένιο και τον αέρα, όπου αναμιγνύονται. Στη φλόγα, απομακρύνεται ο διαλύτης, προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα από λεπτά σωματίδια στερεού, οπότε επιτυγχάνεται η ατομοποίηση^{117,119}. Στη συνέχεια, μερικά από τα άτομα ιοντίζονται και δίνουν κατίοντα και ηλεκτρόνια. Ένα κλάσμα των μορίων, των ατόμων και των ιόντων διεγείρονται από τη θερμότητα της φλόγας και κατά την αποδιέγερση, παρέχουν ατομικά, ιοντικά και μοριακά φάσματα εκπομπής¹²⁰. Λόγω του σταθερού ρυθμού αναρρόφησης του διαλύματος, το σήμα αρχικά αυξάνεται, μέχρι που φτάνει σε μία επίπεδη οριζόντια επιφάνεια, όπου πραγματοποιείται η μέτρηση της απορρόφησης. Τέλος, η ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού καθώς και το ύψος πάνω από την κεφαλή του καυστήρα στο οποίο πραγματοποιείται η μέτρηση, ρυθμίζονται, ανάλογα με το στοιχείο που ανιχνεύεται^{117,119}. Στην εικόνα 4.7 παρουσιάζεται η οργανολογία της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης τύπου «*Varian SpectrAA-200*» του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ (εικόνα 4.8). Για τον προσδιορισμό των Mn, Cr, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε το ακετυλένιο και ως οξειδωτικό ο αέρας. Για το Al, ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε ακετυλένιο και ως οξειδωτικό το πρωτοξείδιο του αζώτου¹²⁰ (N₂O). Ο καυστήρας είχε μικρότερο άνοιγμα (50mm) από ό,τι για το μίγμα ακετυλενίου-αέρα (100mm), για την παρεμπόδιση ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback)¹¹⁷.



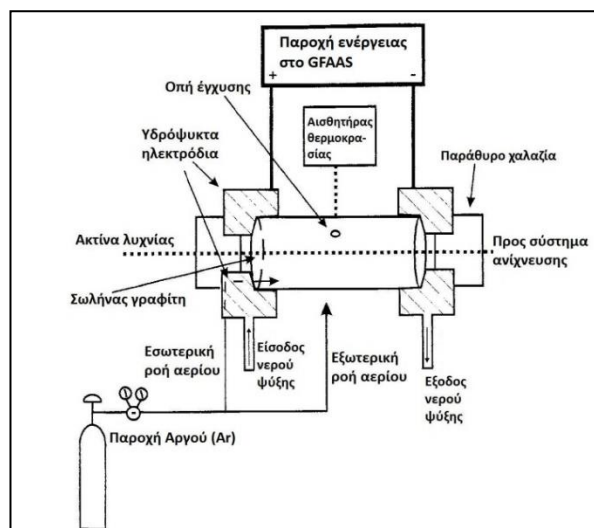
Εικόνα 4.7: Οργανολογία ατομικής απορρόφησης με φλόγα



Εικόνα 4.8: Φλογοφασματοφωτόμετρο «SpectrAA-200» του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ

Κατά την τεχνική της απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS), η εισαγωγή δείγματος μερικών μL γίνεται από αυτόματο δειγματολήπτη σε σωλήνα γραφίτη, ο οποίος είναι τοποθετημένος ανάμεσα σε ψυχόμενα με νερό ηλεκτρόδια. Στο χώρο του σωλήνα γραφίτη διαβιβάζεται συνεχώς αέριο Ar, το οποίο είναι αδρανές, οπότε εμποδίζει την είσοδο αέρα και την οξειδωτική καύση του σωλήνα. Μέσα στο γραφίτη, πρώτα γίνεται η ξήρανση του δείγματος ($100\text{-}150^\circ\text{C}$), ακολουθεί η πυρόλυση, για την απομάκρυνση των περιεχομένων οργανικών και των πτητικών ουσιών στο δείγμα ($300\text{-}1500^\circ\text{C}$), στην συνέχεια η ατομοποίηση των μετάλλων του δείγματος ($1600\text{-}2700^\circ\text{C}$), κατά την οποία το αέριο διακόπτεται για να μην παρασύρει τα άτομα του μετρούμενου μετάλλου. Στο βήμα της μέτρησης, η απορρόφηση φτάνει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια υποχωρεί προς το μηδέν. Η ποσοτικοποίηση της ανάλυσης βασίζεται στη μέτρηση¹²⁰ του ύψους της κορυφής. Τέλος, ακολουθεί ένα στάδιο καθαρισμού στους $2500\text{-}2700^\circ\text{C}$, όπου αποκαθίσταται η ροή του αερίου, για να καθαριστεί ο χώρος από υπολείμματα πριν την εισαγωγή του επόμενου δείγματος¹¹⁸. Στην εικόνα 4.9 παρουσιάζεται η οργανολογία του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης τύπου «*Varian SpectrAA-640Z-GTA-100*» του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος με διόρθωση υποβάθρου σήματος με εφαρμογή του φαινομένου Zeeman (εικόνα 4.10) και οι σωλήνες γραφίτη είχαν πυρολυτική επίστρωση (pyrolytically coated graphite tubes)¹²⁰.



Εικόνα 4.9: Οργανολογία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη



Εικόνα 4.10: Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη «SpectrAA-640Z-GTA-100» του εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ

4.6.2 Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Η τεχνική της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry-ICPMS) έδωσε τη δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου αριθμού μετάλλων, καθώς και της σύγκρισης των συγκεντρώσεων με εκείνες που είχαν προκύψει από την τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

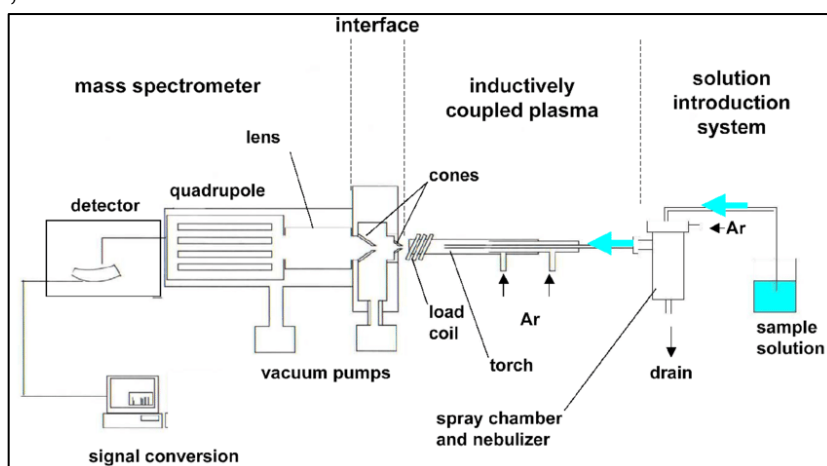
Ένα σύστημα ICPMS αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την πηγή ιοντισμού, δύο κώνους, ιοντικούς φακούς, αντλίες κενού, αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή. Η πηγή ατομοποίησης και ιοντισμού είναι ένας πυρσός (torch) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP), ο αναλυτής μάζας είναι ένα τετράπολο (quadrupole mass analyzer) και ο ανιχνευτής είναι ένας ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (εικόνα 4.11). Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου, πρώτα γίνεται η ατομοποίηση, μετά η μετατροπή σημαντικού κλάσματος ατόμων σε ιόντα, ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) και η απαρίθμηση των ιόντων ή η μέτρηση του ρεύματος που παράγεται, όταν τα σχηματιζόμενα από το δείγμα ιόντα προσπίπτουν πάνω στον μεταλλάκτη. Η τεχνική ICPMS χαρακτηρίζεται ως συζευγμένη, καθώς τα δύο πρώτα στάδια πραγματοποιούνται στο ICP και τα άλλα δύο στον αναλυτή μάζας¹²⁰.

Κατά το πρώτο βήμα, το υγρό δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή και μετά οδηγείται στο θάλαμο ψεκασμού, όπου σταδιακά μειώνεται το μέγεθος των σταγονιδίων. Αυτό είναι απαραίτητο, για την αποφυγή της αποσταθεροποίησης του πλάσματος¹²¹. Στο δεύτερο βήμα, γίνεται ο

ιοντισμός, πηγή του οποίου είναι αέριο πλάσμα Ar. Η έναρξη του ιοντισμού στον πυρσό γίνεται με έναν σπινθήρα από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, που παράγεται από ένα επαγωγικό πηνίο. Αυτή η αλληλεπίδραση τα αναγκάζει να κινούνται εντός του πηνίου, οπότε και επιτυγχάνεται πολύ υψηλή θερμοκρασία. Στο τρίτο βήμα γίνεται η σύζευξη του ICP με το MS, με έναν διαφορικά αντλούμενο συζεύκτη, ο οποίος αποτελείται από έναν κώνο δειγματοληψίας, που συνιστά υδρόψυκτο κώνο νικελίου, με ένα μικρό στόμιο στο κέντρο του. Το θερμό αέριο πλάσμα μεταφέρεται μέσω του στομίου, σε μία περιοχή, η οποία διατηρείται σε πίεση περίπου 1 torr με μηχανική αντλία. Σε αυτή την περιοχή πραγματοποιείται μία ταχεία διαστολή του αερίου, με αποτέλεσμα την ψύξη του. Ένα κλάσμα του αερίου της περιοχής αυτής μεταφέρεται στη συνέχεια, μέσω μίας μικρής οπής στον δεύτερο κώνο και στη συνέχεια σε ένα θάλαμο, ο οποίος διατηρείται στην πίεση του φασματομέτρου μαζών. Εδώ, τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα ηλεκτρόνια και τα μόρια, με ένα αρνητικό δυναμικό επιταχύνονται και εστιάζονται με μαγνητικό φακό ιόντων στο στόμιο εισόδου του τετραπόλου¹²⁰.

Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις παράλληλες κυλινδρικές ράβδους, οι οποίες δρουν ως ηλεκτρόδια. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με το θετικό πόλο μίας πηγής μεταβλητού δυναμικού και το άλλο με τον αρνητικό της πόλο. Συγχρόνως, εφαρμόζεται συνεχής διαφορά δυναμικού. Για να ληφθεί το φάσμα μαζών, τα ιόντα επιταχύνονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους με ένα δυναμικό 5-10 V. Τα εναλλασσόμενα και τα συνεχή δυναμικά των ράβδων αυξάνουν συγχρόνως, διατηρώντας το λόγο τους σταθερό. Ανάλογα με την τιμή της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, όλα τα ιόντα εκτός από αυτά που έχουν μία σταθερή τιμή λόγου m/z , φθάνουν στις ράβδους και μετατρέπονται σε ουδέτερα μόρια. Έτσι, στον μεταλλάκτη φτάνουν μόνο τα ιόντα των οποίων οι τιμές m/z βρίσκονται σε μία στενή περιοχή τιμών. Ο μεταλλάκτης διακριτών δυνάδων έχει σχεδιαστεί για την ανίχνευση θετικών ιόντων. Η κάθοδος και οι πολλαπλές δύνοδοι έχουν επιφάνειες Cu/Be, από τις οποίες εκπέμπονται ηλεκτρόνια όταν προσκρούσουν σε αυτές ιόντα ή ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας¹²⁰.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν στο φασματοφωτόμετρο ICP τύπου «ICAP Qc» της εταιρείας Thermo-Scientific (εικόνα 4.12) του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος. Το πρότυπο διάλυμα¹²² περιείχε τα παρακάτω στοιχεία συγκέντρωσης 10mg/L σε HNO₃ 10% w/w: Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, P, K, Rb, Se, Si, Ag, Na, Sr, S, Te, Tl, V, Zn.



Εικόνα 4.11: Οργανολογία τεχνικής ICPMS. Α) εισαγωγή δείγματος: δείγμα (sample solution), απόβλητα (drain), Β) επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα: πυρσός (torch), πηνίο (load coil), Γ) interface: κώνος δειγματοληψίας, κώνος αποκορυφωτής (skimmer) (cones), Δ) Φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 4.12: «Thermo, ICAP Qc»

4.7 Προσδιορισμοί συγκεντρώσεων μετάλλων

Διαλυτά μέταλλα

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διαλυτών μετάλλων στα 28 υδατικά δείγματα, πραγματοποιήθηκαν:

- 56 προσδιορισμοί διαλυτών Zn, Fe, με την τεχνική της F-AAS.
- 224 προσδιορισμοί διαλυτών Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, V, με την τεχνική της ICPMS.

Οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις διαλυτού Fe από την τεχνική της F-AAS ήταν κοντά στο μηδέν. Για το λόγο αυτό, παρατίθενται μόνο οι συγκεντρώσεις από την τεχνική της ICPMS.

Μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών μετάλλων στα 26 υδατικά δείγματα, πραγματοποιήθηκαν:

- 52 προσδιορισμοί σωματιδιακών Zn, Fe, με την τεχνική της F-AAS.
- 260 προσδιορισμοί σωματιδιακών Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, V, Cr, As, με την τεχνική της ICPMS.

➤ Οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού Fe από την τεχνική της F-AAS ήταν παρόμοιες με εκείνες που μετρήθηκαν με ICPMS, καθώς η σχετική ποσοστιαία διαφορά (%rpd) μεταξύ των τιμών ήταν χαμηλότερη του 10%. Για το λόγο αυτό, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού Fe στους πίνακες των παραρτημάτων, συνιστούν το μέσο όρο των τιμών που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους για κάθε υδατικό δείγμα.

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της τεχνικής της F-AAS⁵⁷ καταγράφονται στον πίνακα 4.5. Οι υπολογισμοί με αναγωγή σε μέσο όγκο και μάζα δείγματος αιωρουμένων, έγινε με υπόθεση όγκου 2000mL, μέσης μάζας 0,0121g και παραλαβή σε 25 mL. Οι υπολογισμοί για τα όρια της μεθόδου για το διαλυτό Zn, έγινε υποθέτοντας αρχικό όγκο 1L και όγκο παραλαβής 10mL.

Πίνακας 4.5: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στα νερά

F-AAS	αιωρ. Fe (μg/L)	αιωρ. Fe (μg/g)	δ/τός Zn (μg/L)	σ/κός Zn (μg/L)	σ/κός Zn (μg/g)
LOD	0,72	372	0,38	0,11	19
LOQ	2,41	1240	1,27	0,38	62

Μέταλλα στα ιζήματα

Για τα 252 ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί με HNO₃, HF και HClO₄, πραγματοποιήθηκαν 2016 προσδιορισμοί ολικών Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn με την τεχνική της AAS.

Πιο συγκεκριμένα, οι ολικές συγκεντρώσεις των Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn προσδιορίστηκαν με την τεχνική της F-AAS και του Ni με την τεχνική της GF-AAS.

Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από το πρότυπο υλικό αναφοράς¹⁰⁷ pacs-3. Οι ανακτήσεις και η σχετική τυπική απόκλιση των πολλαπλών μετρήσεων του ιζήματος pacs-3 σε διαφορετικές μέρες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6. Επίσης, στον πίνακα 4.7 υπάρχουν τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας για κάθε μέταλλο στο ολικό ίζημα και στο παράρτημα 4 αναλυτικά οι πράξεις για τον προσδιορισμό της ορθότητας.

Πίνακας 4.6: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του pacs-3

Μέταλλο	C(mg/Kg) στο pacs-3 (Πιστοποιημένη τιμή)	Εύρος % ανάκτησης (AAS)	ΜΟ (%) Ανάκτησης (ορθότητα)	%rsd _R (αναπαραγωγιμότητα)
Al	65800	85-106	94	10
Cr	91,6	81-103	87	12
Ni	39,9	85-112	96	12
Fe	41100	83-95	88	3
Mn	425	90-111	98	8
Cu	327	89-96	90	4
Pb	188	85-109	95	6,5
Zn	379	85-99	90	4,9

Πίνακας 4.7: Υπολογισμός αβεβαιότητας συγκεντρώσεων ολικών μετάλλων

Μέταλλο	τυπική αβεβαιότητα αναπαραγωγιμότητας	τυπική αβεβαιότητα ορθότητας	συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (%RSD ²)	% διευρυμένη αβεβαιότητα	έκφραση αποτελέσματος με αβεβαιότητα
Al	100	2,25	10,1	20,2	65800±13307
Cr	144	6,3	12,2	24,5	91,6±22,5
Ni	144	4,8	12,2	24,4	39,9±9,7
Fe	9,0	0,46	3,1	6,2	41100±2529
Mn	64,0	3,28	8,2	16,4	425±69,7
Cu	16,0	0,92	4,1	8,2	327±26,9
Pb	42,3	1,99	6,7	13,3	188±25,0
Zn	24,0	1,35	5,0	10,1	379±38,2

Για τα 72 ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί με τη μέθοδο της χώνευσης με βασιλικό νερό, πραγματοποιήθηκαν 576 μετρήσεις Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd με την τεχνική της AAS.

Οι συγκεντρώσεις Cr, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn προσδιορίστηκαν με την τεχνική της F-AAS και των Ni, Cd με της GF-AAS. Η μεθοδολογία ελέγχθηκε με το πρότυπο υλικό αναφοράς¹⁰⁹ ise-921. Οι ανακτήσεις και η σχετική τυπική απόκλιση των πολλαπλών μετρήσεων του ise-921 σε διαφορετικές μέρες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.8.

Στα ίδια ιζήματα, προσδιορίστηκαν και οι συγκεντρώσεις Hg με την τεχνική της HGAAS, οι οποίες ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (0,16mg/Kg).

Πίνακας 4.8: Ανακτήσεις και σχετική τυπική απόκλιση πολλαπλών μετρήσεων του ise-921

Μέταλλο	C(mg/Kg) στο ise-921 (πιστοποιημένη τιμή)	Εύρος % ανάκτησης (AAS)	ΜΟ (%) ανάκτησης (ορθότητα)	% rsd _R (αναπαραγωγικότητα)
Cr	77,7	92-100	94	4
Ni	36,7	95-117	110	8
Fe	28,5	93-98	95	5
Mn	1120	104-107	103	8
Cu	90,1	100-110	103	5
Pb	156	99-109	103	7
Zn	502	94-100	95	6
Cd	2,35	92-100	94	3

Από τα 72 ιζήματα, επιλέχθηκαν 31 (27 οριζόντες πυρήνων, 2 τυφλά, 2 πρότυπα ise 921), στα οποία προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, V, As, με την τεχνική της ICPMS. Ο συνολικός αριθμός μετρήσεων ήταν 279. Οι 27 οριζόντες ήταν:

- 4 από τον πυρήνα MOT13A (λεπτόκοκκοι και χονδρόκοκοι από τα 0-1cm, 1-2cm),
- 1 από τον MOT16A (10-12cm),
- 2 από τον UN5 (0-1cm, 1-2cm),
- 2 από τον UN6 (λεπτόκοκκος και χονδρόκοκκος από το 0-1cm),
- 8 από τον UN4 (λεπτόκοκκοι και χονδρόκοκοι από τα 0-1cm, 1-2cm, 5-6cm, 10-12cm),
- 1 από τον S13 (0-1cm),
- 7 από τον UN11 (0-1cm, 1-2cm, 4-5cm, 7-8cm, 10-12cm, 20-22cm, 30-32cm),
- 2 από τον UN12 (0-1cm, 1-2cm).

Η μεθοδολογία ελέγχθηκε από το πρότυπο υλικό αναφοράς ise-921. Οι ανακτήσεις¹⁰⁹ και η σχετική τυπική απόκλιση (%rsd) των πολλαπλών μετρήσεων στο ise-921 φαίνονται στον πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις μετάλλων στο πρότυπο ίζημα ise 921 και ανακτήσεις

Μέταλλο	C(mg/Kg) στο ise-921	Εύρος % ανάκτησης (ICPMS)	ΜΟ (%) ανακτήσεων (ορθότητα)	%rsd _R (αναπαραγωγικότητα)
Cr	77,7	129-140	134	5,5
Ni	36,7	86-92	89	4,7
Mn	1120	80-81	80	0,43
Cu	90,1	105-109	107	2,3
Pb	156	112-118	115	3,5
V	51,2	105-117	111	7,6
As	28,0	75-79	77	3,5
Co	14,9	71-72	72	1,7

Οι συγκεντρώσεις Cd προσδιορίστηκαν σε μερικά ιζήματα, διαλυτοποιημένα με HNO₃, HF και HClO₄ και με βασιλικό νερό. Όμως οι συγκεντρώσεις σε εκείνα που είχαν διαλυτοποιηθεί με την πρώτη κατεργασία, ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων μόνο σε εκείνα που ήταν διαλυτοποιημένα με διάλυμα βασιλικού νερού. Επίσης, οι συγκεντρώσεις Cd μετρημένες με την τεχνική της ICPMS, ήταν χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

Για τα μέταλλα στα ιζήματα διαλυτοποιημένα με χώνευση με βασιλικό νερό, στους πίνακες των παραρτημάτων παρουσιάζονται:

- οι συγκεντρώσεις Fe, Zn που προσδιορίστηκαν με F-AAS,
- οι συγκεντρώσεις Cd που προσδιορίστηκαν με GF-AAS,
- οι συγκεντρώσεις V, As, Co που προσδιορίστηκαν με ICPMS και

- οι συγκεντρώσεις Cr, Mn, Pb, Ni, Cu που προσδιορίστηκαν και με τις δύο τεχνικές.

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης⁵⁷ της τεχνικής της F-AAS και GF-AAS, καταγράφονται στον πίνακα 4.10. Για τα δύο όρια για τα ιζήματα, είχε υποτεθεί μάζα ιζήματος 0,5g και παραλαβή της χώνευσης στα 50mL.

Πίνακας 4.10: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στα ιζήματα

Μέταλλα σε ιζήματα	F-AAS Al (mg/Kg)	F-AAS Cr (mg/Kg)	GF-AAS Ni (mg/Kg)	F-AAS Fe (mg/Kg)	F-AAS Mn (mg/Kg)	F-AAS Cu (mg/Kg)	F-AAS Pb (mg/Kg)	GF-AAS Cd (mg/Kg)	F-AAS Zn (mg/Kg)
LOD	5,2	3,0	0,28	18	5,4	2,1	5	0,004	1,8
LOQ	17	10,0	0,93	60	18,1	6,9	16,8	0,013	6,3

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της τεχνικής της ICPMS, καταγράφονται στον πίνακα 4.11. Για τα όρια των διαλυτών μετάλλων, είχε υποτεθεί αρχικός όγκος 500mL, όγκος παραλαβής 10mL και 5 φορές αραιώση. Οι υπολογισμοί για τα όρια των κατ'όγκον σωματιδιακών συγκεντρώσεων, έγιναν με βάση αρχικό όγκο 2000mL, όγκο παραλαβής 25mL και 5 φορές αραιώση. Για τα όρια των κατά βάρος σωματιδιακών μετάλλων, είχε υποτεθεί αρχική μάζα ιζήματος 0,0121g, όγκος παραλαβής 25mL, και 5 φορές αραιώση. Τέλος, για τα όρια στα ιζήματα, είχε υποτεθεί αρχική μάζα ιζήματος 0,1g, όγκος παραλαβής 25mL και 25 φορές αραιώση.

Πίνακας 4.11: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα στο ICP

Μέταλλο (ICP)	Διαλυτά		Σωμ/κά				Στα ιζήματα	
	LOD (μg/L) *10 ⁻³	LOQ (μg/L) *10 ⁻³	LOD (μg/L) *10 ⁻³	LOQ (μg/L) *10 ⁻³	LOD (μg/g)	LOQ (μg/g)	LOD (μg/g)	LOQ (μg/g)
Ni	0,3	0,9	0,19	0,56	0,03	0,09	0,04	0,11
Fe	4,0	12,0	2,5	7,5	0,41	1,2	0,50	1,50
Mn	1,0	3,0	0,63	1,9	0,10	0,31	0,13	0,38
Cu	1,0	3,0	0,63	1,9	0,10	0,31	0,13	0,38
Co	0,3	0,9	0,19	0,56	0,03	0,09	0,04	0,11
Pb	0,5	1,5	0,31	0,94	0,05	0,15	0,06	0,19
Cd	0,1	0,3	0,06	0,19	0,01	0,03	0,01	0,04
V	0,3	0,9	0,19	0,56	0,03	0,09	0,04	0,11
Cr	-	-	0,63	1,9	0,10	0,31	0,13	0,38
As	-	-	0,19	0,56	0,03	0,09	0,04	0,11

4.8 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων

Όλες οι στατιστικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο λογισμικό IBM-SPSS 2020. Παρακάτω καταγράφονται όσες χρησιμοποιήθηκαν και βασικά χαρακτηριστικά της κάθε μίας.

4.8.1 Έλεγχος κανονικότητας δεδομένων

Ο έλεγχος κανονικότητας των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε με τις δοκιμές των Shapiro-Wilk (συνήθως για μέγεθος δείγματος μικρότερο από 50) και Kolmogorov-Smornov (συνήθως για μέγεθος δείγματος μεγαλύτερο από 50). Οι υποθέσεις είναι οι εξής:

H₀: Η κατανομή είναι κανονική.

H₁: Η κατανομή δεν είναι κανονική.

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων γίνεται βάσει του Significance(p). Αν η τιμή είναι μεγαλύτερη του 0,05, η κατανομή είναι κανονική.

4.8.2 Διερεύνηση συσχέτισης

Για τη διερεύνηση της συσχέτισης των δεδομένων, πρώτα ελέγχεται η κανονικότητά τους και ακολούθως υπολογίζονται οι συντελεστές συσχέτισης Pearson και Spearman (r). Η επεξήγηση των αποτελεσμάτων, ($-1 \leq r \leq 1$), βασίζεται στις υποθέσεις¹⁷⁵:

H_0 : Δεν υπάρχει συσχέτιση (ο συντελεστής συσχέτισης είναι μηδενικός).

H_1 : Υπάρχει συσχέτιση (ο συντελεστής συσχέτισης δεν είναι μηδενικός).

Στα αποτελέσματα, πρώτα ελέγχεται το r και μετά, βάσει του Significance (p), η επαλήθευση του H_0 :

- $-1 < r < -0,5$: υψηλός αρνητικός συντελεστής συσχέτισης
- $-0,5 < r < -0,2$: χαμηλός αρνητικός συντελεστής συσχέτισης
- $-0,2 < r < 0,2$: μηδενικός συντελεστής συσχέτισης
- $0,2 < r < 0,5$: χαμηλός θετικός συντελεστής συσχέτισης
- $0,5 < r < 1$: υψηλός θετικός συντελεστής συσχέτισης
- αν $p > 0,05$ δεν μπορούμε να απορρίψουμε την H_0
- αν $p < 0,05$ απορρίπτουμε την H_0 και δεχόμαστε την H_1 .

Το (*) δηλώνει στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 και το (**) σε επίπεδο σημαντικότητας 0,01. Αν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή, τότε η ερμηνεία των αποτελεσμάτων γίνεται με τον συντελεστή Pearson και αν δεν ακολουθούν κανονική κατανομή, χρησιμοποιείται ο συντελεστής Spearman.

4.8.3 Σύγκριση μέσων όρων για παραμετρικά δεδομένα

Για παραμετρικά δεδομένα, η σύγκριση των μέσων όρων πολλών ομάδων, έγινε με τη δοκιμή One-Way Anova και μεταξύ δύο μέσων όρων, με τη δοκιμή Independent T-Test.

Για την ερμηνεία του Independent T-Test, πρώτα εξηγούνται τα αποτελέσματα του Lavene test και στη συνέχεια, βάσει του significance, φαίνεται ποια υπόθεση ισχύει:

H_0 : Ίσοι οι μέσοι όροι.

H_1 : Διαφορετικοί οι μέσοι όροι.

4.8.4 Σύγκριση μέσων όρων για μη παραμετρικά δεδομένα

Για μη παραμετρικά δεδομένα, η σύγκριση των μέσων όρων πολλών ομάδων, έγινε με τη δοκιμή Kruskal Wallis Test H και μεταξύ δύο μέσων όρων, με δοκιμές Mann-Whitney και Kolmogorov-Smirnov. Οπότε, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων, έγινε βάσει του Significance.

4.9 Μέθοδοι διαλυτοποίησης ιζημάτων

Το HF είναι το μόνο οξύ που διαλυτοποιεί πλήρως το πλέγμα των πυριτικών ορυκτών⁹¹. Η χρήση του, σε συνδυασμό με άλλα ισχυρά οξέα, όπως το $HClO_4$, σε δοχεία φτιαγμένα από τεφλόν, υπό θέρμανση, προκαλεί ισχυρή όξινη προσβολή του ιζήματος, η οποία οδηγεί σε πλήρη διαλυτοποίηση του ιζήματος και την απελευθέρωση των στοιχείων που βρίσκονται στο πλέγμα. Οπότε, η μέθοδος είναι κατάλληλη για την απελευθέρωση μετάλλων (όπως Al, Fe και Li), που χρησιμοποιούνται στην κανονικοποίηση των δεδομένων.

Με το διάλυμα βασιλικού νερού, πραγματοποιείται μερική διαλυτοποίηση ιζήματος. Το βασιλικό νερό είναι κατάλληλο για διαλυτοποίηση σουλφιδίων, οξειδίων Fe, απατίτη, οξειδίων ουρανίου και μολυβδαινίου. Όμως είναι ακατάλληλο για διαλυτοποίηση ιζημάτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης. Επίσης, δεν διαλυτοποιεί πλήρως πυριτικά ορυκτά (όπως

πυρόξενους, αμφίβολουσ), δυσδιάλυτα οξειδία και τα ορυκτά των Al, Cr (κυρίως χρωμίτη- FeCr_2O_4) και Ni⁹¹.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε στατιστική σύγκριση των συγκεντρώσεων Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb και Zn στα 72 ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί και με τις δύο κατεργασίες διαλυτοποίησης (παράρτημα 18).

Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020. Σε αυτήν, χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις στο ολικό κλάσμα ($f < 1\text{mm}$) ιζήματος των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN4 και UN6.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος κανονικότητας (Kolmogorov-Smirnov test), ο οποίος έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις Ni και Pb στα διαλυτοποιημένα και με τις δύο μεθόδους ιζήματα, ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Το ίδιο φάνηκε και στις συγκεντρώσεις Fe στα ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί με την κατεργασία με βασιλικό νερό. Οι συγκεντρώσεις των άλλων μετάλλων δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή.

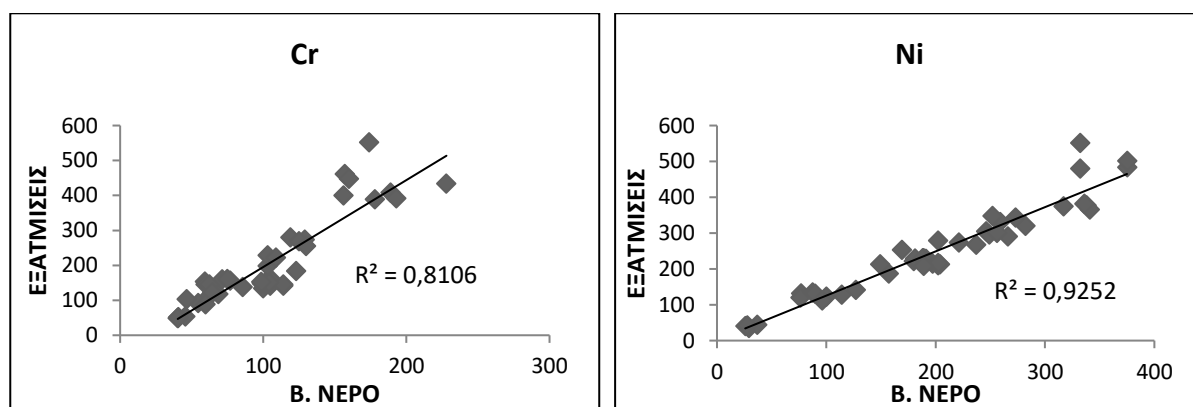
Η στατιστική σύγκριση των μέσων όρων των συγκεντρώσεων στα ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί με τις δύο διαφορετικές μεθόδους, περιλάμβανε δοκιμές παραμετρικής (independent samples T tests) και μη παραμετρικής ανάλυσης (Kruskal Wallis, Mann-Whitney, Kolmogorov-Smirnov tests).

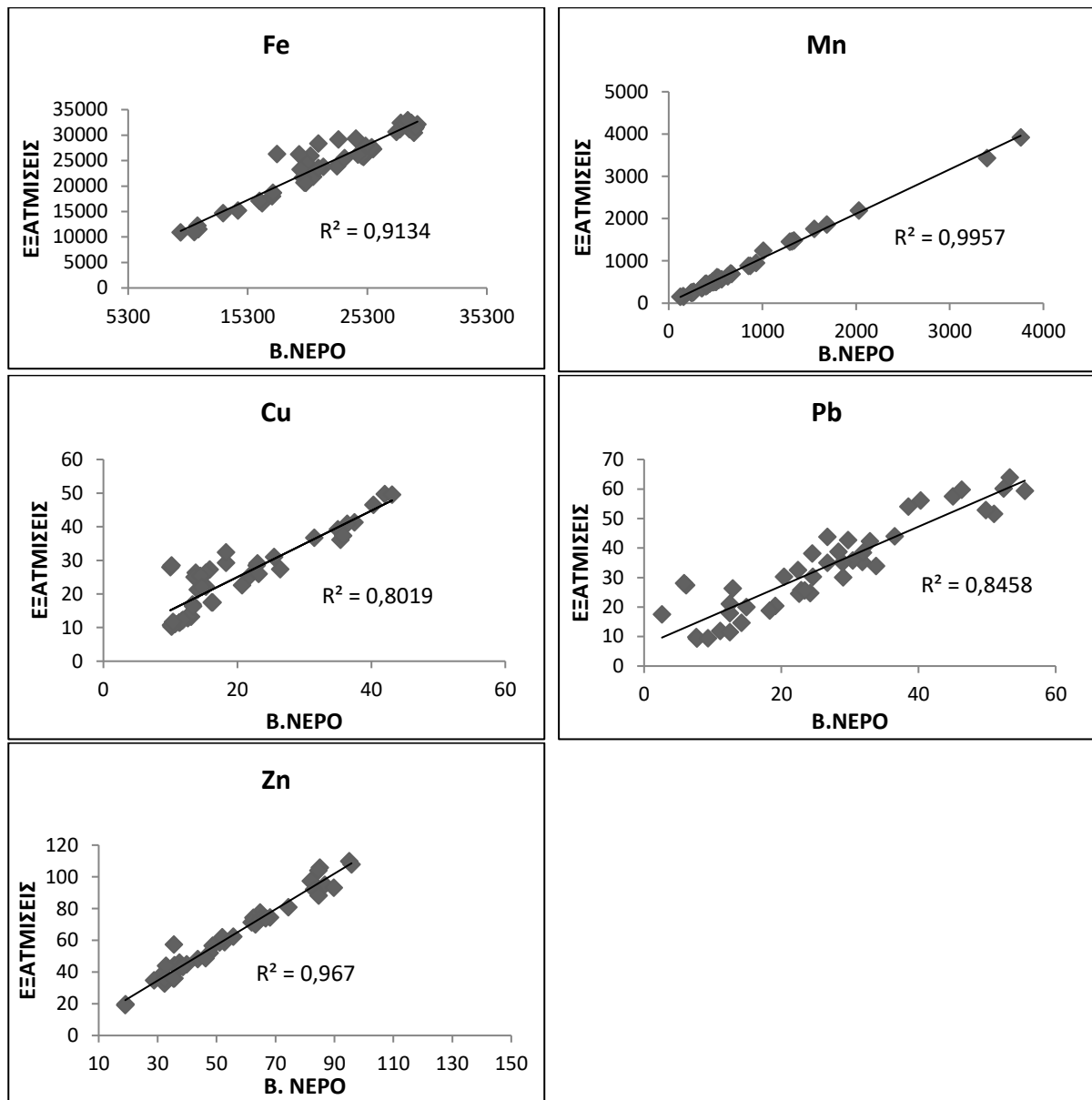
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι μέσοι όροι συγκεντρώσεων Cr (202mg/Kg), Ni (248mg/Kg), Cu (24,8mg/Kg) και Pb (33,3mg/Kg) στα διαλυτοποιημένα ιζήματα με διαλύματα HNO_3 , HF και HClO_4 ήταν στατιστικά υψηλότεροι από εκείνους στα διαλυτοποιημένα με την δεύτερη μέθοδο (Cr: 103mg/Kg, Ni: 199mg/Kg, Cu: 19,8mg/Kg, Pb: 26,1mg/Kg). Αυτό δεν αποδείχτηκε για τα Mn, Fe και Zn (1^η μέθοδος: 816mg/Kg, 24597mg/Kg, 61,4mg/Kg αντίστοιχα, 2^η μέθοδος: 761mg/Kg, 22066mg/Kg, 53,9mg/Kg, αντίστοιχα).

Στο ίδιο λογισμικό διερευνήθηκε και η συσχέτιση των συγκεντρώσεων, με τον συντελεστή συσχέτισης Pearson για τα Pb και Ni και του Spearman για τα Cu, Mn, Cr, Fe και Zn (N=44).

Τελικά αποδείχτηκε υψηλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα που είχαν διαλυτοποιηθεί με τις δύο μεθόδους (Cu: $r=0,839^{**}$, Pb: $r=0,920^{**}$, Mn: $r=0,990^{**}$, Ni: $r=0,962^{**}$, Cr: $r=0,865^{**}$, Fe: $r=0,918^{**}$, Zn: $r=0,972^{**}$).

Στα διαγράμματα διασποράς του σχήματος 4.1, είναι εμφανές ότι για τα Ni, Fe, Mn και Zn, είναι πιο εύκολο να προβλέψουμε το αποτέλεσμα στα ιζήματα που διαλυτοποιήθηκαν με HNO_3 , HF και HClO_4 , σε σχέση με τα άλλα μέταλλα.





Σχήμα 4.1: Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg) σε ιζήματα του 2017, διαλυτοποιημένα με δύο μεθόδους, προσδιορισμένες με την τεχνική της AAS (λογισμικό Word-Office 2010).

4.10 Συγκρίσεις τεχνικών προσδιορισμού μετάλλων

Οι συγκεντρώσεις Cr, Mn, Cu και Pb στα επιλεγμένα 27 ιζήματα των πυρήνων, διαλυτοποιημένα με διάλυμα βασιλικού νερού (ενότητα 4.6), προσδιορίστηκαν με τις τεχνικές των AAS και ICP (παράρτημα 18).

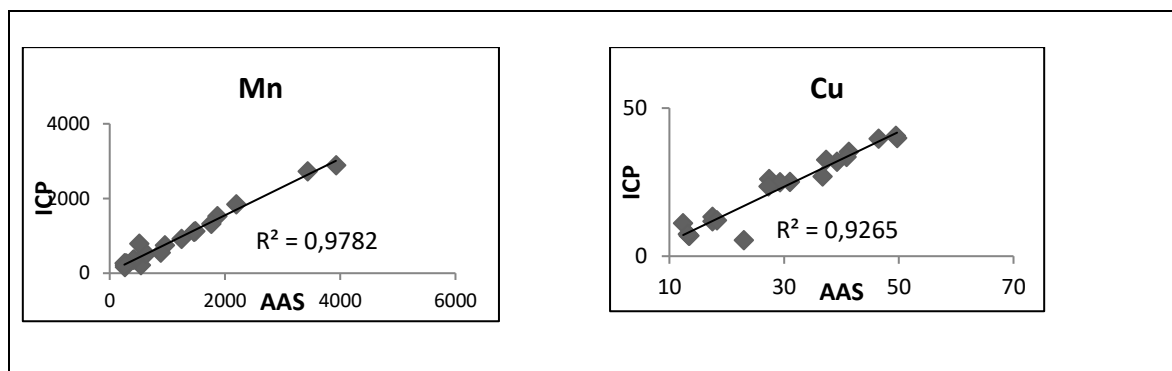
Η στατιστική σύγκριση των μέσων όρων συγκεντρώσεων, έγινε στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020. Στις δοκιμές, συμπεριλήφθησαν τα επίπεδα στο ολικό κλάσμα (<1mm) των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN4 και UN6.

Οι μέσες συγκεντρώσεις Cr (176mg/Kg), Mn (1153mg/Kg), Cu (29,2mg/Kg) και Pb (38,4mg/Kg) προσδιοριζόμενες με AAS, δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνες που προσδιορίστηκαν με ICP (Cr : 159mg/Kg, Mn : 910mg/Kg, Cu : 22,8mg/Kg, Pb : 36,7mg/Kg).

Στο ίδιο λογισμικό, πραγματοποιήθηκε και η διερεύνηση των συσχετίσεων των συγκεντρώσεων. Στον έλεγχο κανονικότητας, φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις Pb ακολουθούσαν

κανονική κατανομή. Οπότε, για τη μελέτη των συσχετίσεων, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Pearson (N=20).

Οι συγκεντρώσεις Cu από την τεχνική της AAS ακολουθούσαν κανονική κατανομή, ενώ εκείνες από την τεχνική της ICP, δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Επιπλέον, τα επίπεδα Cr και Mn προσδιορισμένα με τις δύο τεχνικές, δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Συγκεντρωτικά, για τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων Cu, Cr και Mn χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Spearman (N=20). Υψηλή θετική συσχέτιση υπήρξε ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Cu ($r = 0,963^{**}$), Pb ($r=0,867^{**}$), Mn ($r=0,930^{**}$) και Cr ($r=0,535^*$) προσδιορισμένες με τις δύο τεχνικές. Επιπροσθέτως, στα διαγράμματα διασποράς (σχήμα 4.2), φαίνεται ότι εύκολα προβλέπονται οι μετρήσεις της μεθόδου ICP από την AAS.



Σχήμα 4.2: Συγκεντρώσεις Mn και Cu (mg/Kg) σε ιζήματα διαλυτοποιημένα με κατεργασία με βασιλικό νερό, προσδιορισμένες με AAS και ICP (λογισμικό Word-Office 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΝΕΡΟ

5.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Κατά τη δειγματοληψία του Οκτωβρίου του 2017, η θερμοκρασία, η αλατότητα και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, μετρήθηκαν στα διάφορα βάθη επτά σταθμών (MOT13A, MOT16A, UN5, MOT16, UN6, UN4, UN11) του δυτικού Σαρωνικού και του UN12 του εξωτερικού Σαρωνικού. Οι μετρήσεις έγιναν στα πρώτα 2m και από αυτό το βάθος και μετά, ανά 1m ως τον πυθμένα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5.1 και τα κάθετα προφίλ παρατίθενται στο παράρτημα 2.

Πίνακας 5.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων της περιοχής μελέτης (2017)

Σταθμός (Οκτώβριος 2017)	θ επιφ. (°C)	θ βάθους (°C)	Θερμοκλινές (m)	S Επιφ. (psu)	S βάθους (psu)	Βάθος max S (m)	D.O. Επιφ. (mL/L)	D.O. βάθους (mL/L)	Βάθος max D.O.(m)
MOT13A	23,6	21,7	-	38,8	38,9	50	4,7	4,9	50
MOT16A	23,6	14,8	46-64	38,8	39,0	77	4,7	4,2	58
UN5	23,7	14,3	45-66	38,8	38,9	71	4,7	4,0	59
MOT16	23,7	15,0	45-64	38,9	39,0	66	4,6	4,3	59
UN6	23,9	14,0	48-64	38,9	38,9	64	4,7	3,7	58
UN4	23,8	16,4	46-56	38,9	39,0	65	4,6	4,8	55
UN11	23,5	13,8	55-65	38,8	38,8	63	4,7	2,0	62
UN12	23,4	15,1	51-73	38,8	39,0	135	4,7	4,8	60

Το εύρος θερμοκρασίας στην επιφάνεια του νερού ήταν 23,4-23,9°C και οι διακυμάνσεις μεταξύ των σταθμών ήταν αμελητέες (0,1-0,5°C). Επίσης, στην υδάτινη στήλη των σταθμών βάθους μεγαλύτερου των 50m, υπήρχε αναπτυγμένο θερμοκλινές.

Η αλατότητα των επιφανειακών υδάτων ήταν υψηλότερη των 38psu και δεν παρουσίασε διακυμάνσεις μεταξύ των σταθμών. Ακόμη, οι διαφορές αλατότητας μεταξύ επιφάνειας και βάθους κάθε σταθμού, ήταν πολύ μικρές (0,1-0,2psu). Σχετικά με τα κάθετα προφίλ στους σταθμούς βάθους μεγαλύτερου των 50m, η αλατότητα ήταν σταθερή στα πρώτα 50m, αυξανόταν έως το τέλος του θερμοκλινούς (γύρω στα 70m), όπου παρουσίαζε μέγιστο και μειωνόταν προς τα βαθύτερα ύδατα.

Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στα επιφανειακά ύδατα μετρήθηκε γύρω στα 5mL/L, η οποία δείχνει κορεσμό σε οξυγόνο. Αλλά και ολόκληρη η υδάτινη στήλη των περισσότερων σταθμών ήταν πολύ καλά οξυγονωμένη. Η μέγιστη συγκέντρωση στο βάθος των 50m πιθανόν σχετίζεται με τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα και στις επικρατούσες θερμοκρασίες, οι οποίες είναι χαμηλότερες σε σχέση με την επιφάνεια. Από το βάθος των 50m και κάτω, τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου μειώνονταν με το βάθος, μάλλον λόγω του αναπτυγμένου εποχικού θερμοκλινούς, που δεν επιτρέπει κατακόρυφη ανάμιξη των υδάτινων μαζών, οπότε και προκαλεί τη στασιμότητα των μαζών κάτω από αυτό. Επομένως, για την αποικοδόμηση της παγιδευμένης οργανικής ύλης στα βάθη κάτω από το θερμοκλινές, καταναλώνεται οξυγόνο⁶². Οι πιο χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου προσδιορίστηκαν κοντά στον πυθμένα των σταθμών UN11 (2,0mL/L) και UN6 (3,7mL/L) και υποδηλώνουν συνθήκες υποξίας (πίνακες 5.1, 5.2).

Στον σταθμό UN11, η σταθερότητα της θερμοκρασίας, της αλατότητας και της πυκνότητας από το βάθος των 150m έως τον πυθμένα, καθώς και η απότομη μείωση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου από το βάθος των 300m και κάτω, μάλλον οφείλονται στη στασιμότητα των υδάτων σε βάθη μεγαλύτερα των 150m και στην κατανάλωση οξυγόνου για την αποικοδόμηση του συσσωρευμένου οργανικού υλικού⁵⁸.

Πίνακας 5.2: Σύγκριση υδρολογικών παραμέτρων ανάμεσα στους σταθμούς (2017)

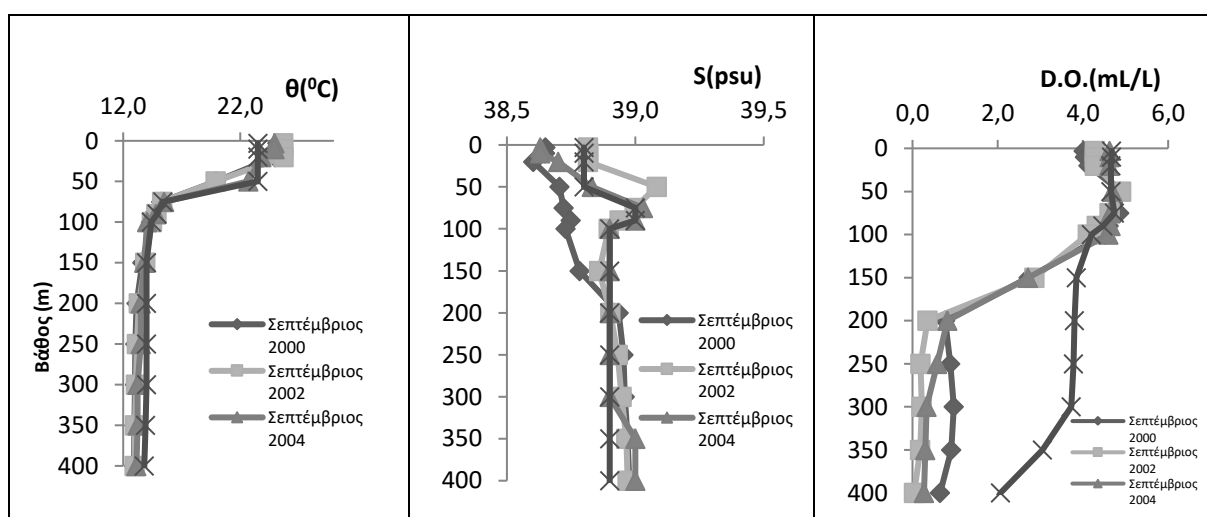
Σταθμοί Οκτωβρίου 2017	Θερμοκρασία (°C)	Αλατότητα (psu)	Διαλυμένο Οξυγόνο (mL/L)
MOT13A, MOT16, MOT16A, UN4 (βάθος <100m)	17,0-23,7	38,8-39,0	4,4-5,1
UN5, UN6, UN12 (100m<βάθος<200m)	14,5-23,7	38,8-39,0	4,1-5,2
UN11 (βάθος=407m)	13,8-23,5	38,8-39,1	2,0-5,2

5.1.1 Σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα

Οι φυσικοχημικές παράμετροι στα ύδατα της περιοχής μελέτης συγκρίθηκαν με παλαιότερα δεδομένα από φθινοπωρινές δειγματοληψίες (Σεπτέμβριος) (πίνακας 5.3) και τα αποτελέσματα καταγράφονται στις επόμενες παραγράφους. Τα δεδομένα για τον UN11 των ετών 2000 και 2002 υπάρχουν στις τεχνικές εκθέσεις μετρολ. Τα κάθετα προφίλ παρατίθενται στο παράρτημα 2.

Πίνακας 5.3: Φυσικοχημικές παράμετροι στους σταθμούς του δυτικού Σαρωνικού

Σταθμός	Έτος	Βάθη (m)	Θερμοκρασία (°C)	Αλατότητα (psu)	Διαλυμένο Οξυγόνο (mL/L)
MOT13A ^{57,62}	2017	2-50	21,7-23,6	38,8-38,9	4,6-4,9
	2006	2,20,50	24,7-25,3	39,5-39,7	-
	2007	2,20,50	18,1-24,9	38,5-39,0	-
MOT16 ^{57,62}	2017	2-85	15,0-23,7	38,8-39,0	4,3-5,1
	2006	2,20,50,100	13,9-25,3	39,4-40,2	-
	2007	2,20,50,100	14,3-25,9	38,2-38,7	3,8-5,3
UN4 ¹¹⁰	2017	2-79	16,4-23,8	38,9-39,0	4,6-5,1
	2004	2-10-20-50-95	14,3-25,0	38,7-39,1	4,1-4,8
UN5 ^{110,44}	2017	2-140	14,3-23,7	38,8-39,0	4,0-5,2
	2004	2,10,50,75,100	14,1-25,1	38,8-39,1	3,7-5,1
UN6 ^{44, 62}	2017	2-193	14,0-23,9	38,8-39,0	3,7-5,1
	2004	2,10,50,75,100,200	13,6-25,0	38,7-39,0	1,3-4,9
	2007	2,20,50,100,150,200	13,6-26,4	38,2-38,8	0,5-5,3
UN11 ¹¹⁰	2000	2-407	12,9-25,2	38,6-39,0	0,6-4,9
	2002	2-407	13,9-25,7	38,8-39,1	0,04-4,9
	2004	2-407	13,1-24,9	38,6-39,0	0,3-4,7



Σχήμα 5.1: Κάθετα προφίλ υδρολογικών παραμέτρων στον UN11.

Τον Οκτώβριο του 2017, οι φυσικοχημικές παράμετροι ήταν παραπλήσιες με τις αντίστοιχες πριν από μία δεκαετία. Ακόμη, το 2017, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κοντά στον

πυθμένα του UN6 (3,7mL/L), είναι πιο υψηλή από εκείνη που προσδιορίστηκε το 2007⁵⁷ (0,46 mL/L) και το 2004¹¹⁰ (1,3mL/L).

Ακόμη, το 2017, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κοντά στον πυθμένα του UN11, ήταν 2,0mL/L. Αυτή η τιμή ήταν υψηλότερη από τις αντίστοιχες των ετών 2000 (0,65mL/L), 2002 (0,04mL/L) και 2004 (0,27mL/L) (σχήμα 5.1).

5.1.2 Εποχική μεταβλητότητα φυσικοχημικών παραμέτρων

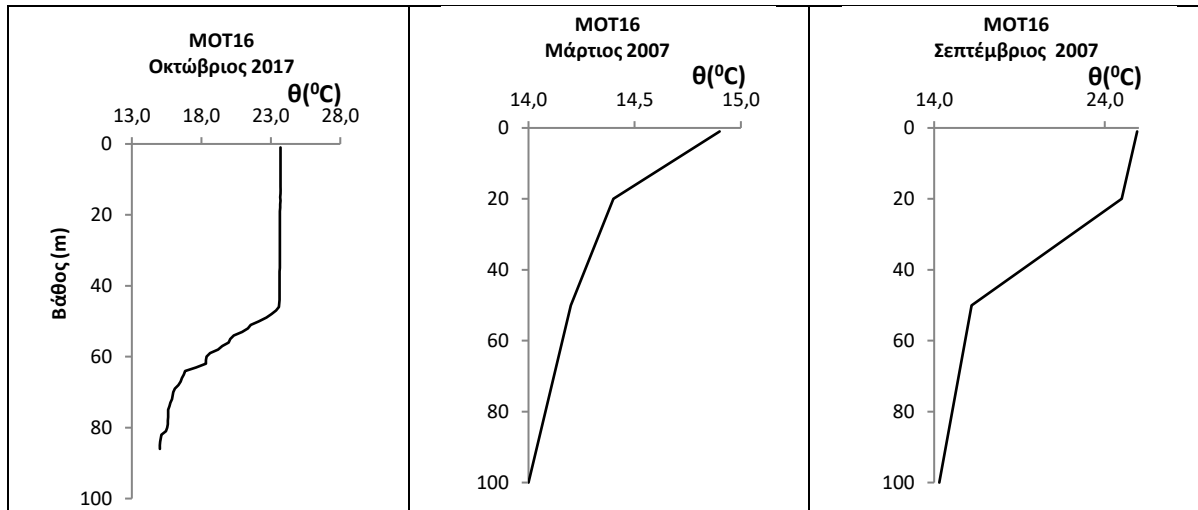
Από την αναζήτηση πληροφοριών στη βιβλιογραφία για την εποχική μεταβολή των φυσικοχημικών παραμέτρων στους σταθμούς μελέτης, προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία.

Σταθμός MOT16

Από τη μελέτη της εποχικής μεταβλητότητας των φυσικοχημικών παραμέτρων⁵⁷ στο σταθμό MOT16 κατά το χρονικό διάστημα 2006-2007, προέκυψε ότι τους χειμερινούς μήνες Μάρτιο και Δεκέμβριο, υπάρχει ομοιογένεια της υδάτινης στήλης ως προς τη μεταβολή της θερμοκρασίας με το βάθος, ενώ τον Ιούνιο και το Σεπτέμβριο, αναπτυσσόμενο θερμοκλινές (σχήμα 5.2). Στα κάθετα προφίλ αλατότητας, τον Ιούνιο και το Σεπτέμβριο, το μέγιστο εντοπίζεται στο βάθος των 100m, ενώ το Δεκέμβριο σε εκείνο των 50m.

Σταθμοί UN4, UN5, UN6

Από τη μελέτη της εποχικής μεταβλητότητας των φυσικοχημικών παραμέτρων¹¹⁰ στους σταθμούς UN4, UN5 και UN6 κατά το χρονικό διάστημα 2004-2005, προέκυψε ότι τον Μάιο, ξεκινάει ο σχηματισμός του θερμοκλινούς, τους καλοκαιρινούς μήνες υπάρχει αναπτυσσόμενο θερμοκλινές, ενώ τους χειμερινούς μήνες ομοιογένεια στην υδάτινη στήλη ως προς τη θερμοκρασία. Επίσης, μικρές διαφορές εντοπίζονται στο βάθος της μέγιστης αλατότητας και της μέγιστης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου, ανάλογα με την εποχή.



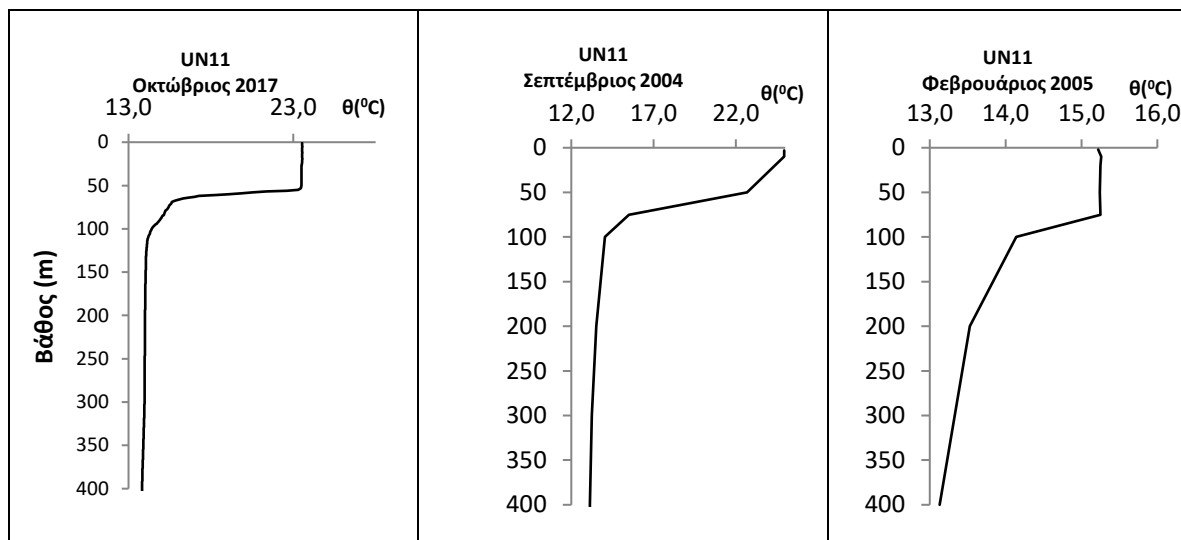
Σχήμα 5.2: Κάθετα προφίλ θερμοκρασίας στον ΜΟΤ16 τα έτη 2017 και 2007.

Σταθμός UN11

Από τη μελέτη της εποχικής μεταβλητότητας¹¹⁰ των φυσικοχημικών παραμέτρων στο σταθμό UN11 κατά το χρονικό διάστημα 2004-2005, προέκυψε ότι τον Μάιο αρχίζει ο σχηματισμός θερμοκλινούς, το Σεπτέμβριο έχει σχηματιστεί και το Φεβρουάριο εξακολουθεί να υπάρχει (σχήμα 5.3). Το εύρος θερμοκρασίας στην επιφάνεια ήταν 15,2-25,0°C. Ακόμη, καθόλη τη διάρκεια του έτους, η θερμοκρασία στο βάθος κοντά στον πυθμένα (407m), ήταν 13°C.

Ακόμη, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 3.6, πλήρης ομογενοποίηση της υδάτινης στήλης⁵⁸ πραγματοποιήθηκε τους χειμώνες των 1987 και 1992. Τον Ιανουάριο του 1987, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κοντά στον πυθμένα, ήταν 5,5 mL/L και τα επόμενα έτη

χαμηλότερη. Τον Ιανουάριο του 1991 έφτασε τα 2,8 mL/L. Τον Ιανουάριο του 1992 επανήλθε στα 5,5 mL/L και μετά παρουσίασε μείωση ως το 1999 (1,5 mL/L). Τον Ιανουάριο του 2000 η συγκέντρωση ήταν ακόμα χαμηλότερη (0,6 mL/L) και το 2005 ίση με 0,1 mL/L. Από το 2006 έως το 2011 δεν υπήρχαν δεδομένα, ενώ τον Ιανουάριο του 2012 ήταν πιο υψηλή (1mL/L), αφού η ομογενοποίηση έλαβε χώρα ως τα 250m. Από τότε, η συγκέντρωση άρχισε και πάλι να αυξάνεται, μέχρι που το χειμώνα του 2015 ήταν 2,0 mL/L και τον Ιανουάριο του 2017 ίση με 1,4 mL/L (τεχνικές εκθέσεις medrol). Τέλος, σύμφωνα με πολύ πρόσφατα δεδομένα, που δεν έχουν δημοσιευτεί ακόμα, το χειμώνα του 2022, το θερμοκλινές έσπασε και πάλι.



Σχήμα 5.3: Κάθετα προφίλ θερμοκρασίας στον UN11 τα έτη 2004, 2005, 2017.

5.2 Σωματιδιακή ύλη

Η σωματιδιακή ύλη (spm-suspended particulate matter) προσδιορίστηκε στα υδατικά δείγματα επτά σταθμών του δυτικού Σαρωνικού κόλπου. Οι συγκεντρώσεις παρατίθενται στον πίνακα του παραρτήματος 3.

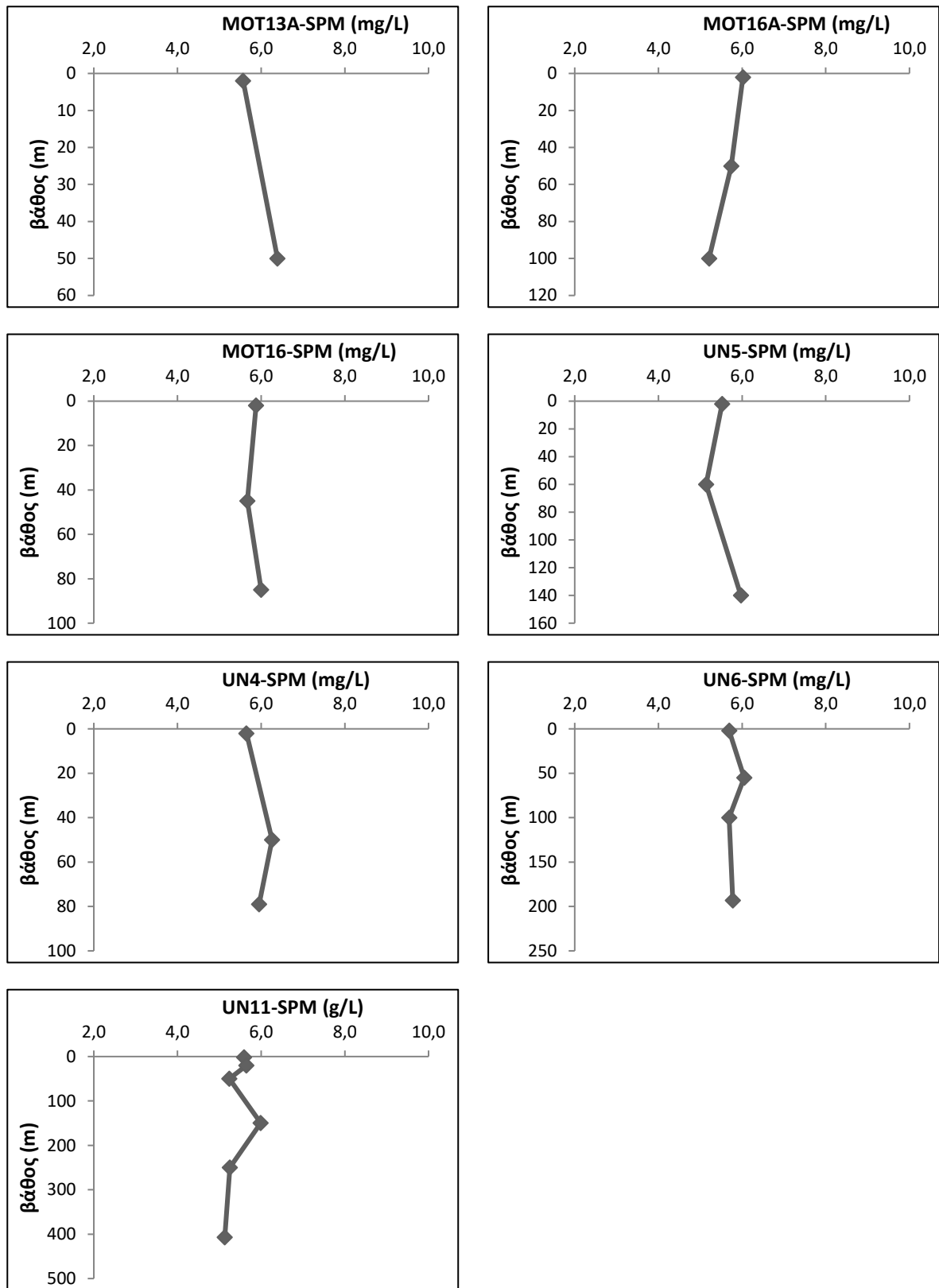
Γενικά, δεν παρουσίασε διακυμάνσεις ούτε με το βάθος ούτε μεταξύ των σταθμών. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διακρίνονται στους πιο κοντινούς στην ακτή σταθμούς (MOT13A, MOT16 και UN4) (πίνακας 5.4).

Επίσης, με εξαιρέσεις τους MOT16A και UN11, τα επίπεδα κοντά στον πυθμένα, ήταν υψηλότερα από τα αντίστοιχα στην επιφάνεια.

Πίνακας 5.4: Στατιστικά στοιχεία για το SPM ανά σταθμό

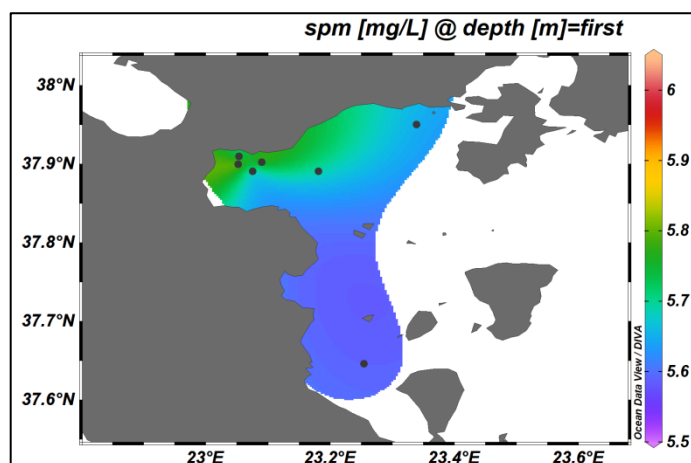
Σταθμός	Εύρος (mg/L)	SPM (mg/L)			Μ.Ο.	Γ.Μ.Ο.
		spm επιφάνειας	spm βάθους	Διάμεσος		
MOT13A	5,57-6,39	5,57	6,39	5,98	5,98	5,97
MOT16A	5,21-6,02	6,02	5,21	5,74	5,66	5,65
UN5	5,14-5,97	5,52	5,97	5,52	5,54	5,53
MOT16	5,67-6,00	5,88	6,00	5,88	5,85	5,85
UN6	5,69-6,05	5,69	5,78	5,73	5,80	5,80
UN4	5,65-6,26	5,65	5,95	5,95	5,95	5,95
UN11	5,13-5,99	5,59	5,13	5,42	5,47	5,47

Επίσης, στο σχήμα 5.4 φαίνονται τα κάθετα προφίλ σωματιδιακής ύλης στους σταθμούς.



Σχήμα 5.4: Κάθετες κατανομές spm (mg/L) στους σταθμούς δειγματοληψίας του 2017.

Τέλος, η επιφανειακή κατανομή του spm (σχήμα 5.5), που δημιουργήθηκε στο λογισμικό Ocean Data View 2021, βάσει των τιμών στα επιφανειακά ύδατα (2m), δείχνει ότι τα επίπεδα αυξάνονται από το νοτιανατολικό προς το βορειοδυτικό τμήμα. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν στους σταθμούς MOT16A και MOT16.



Σχήμα 5.5: Επιφανειακή κατανομή spm (mg/L) (Ocean Data View 2021).

5.3 Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο νερό

5.3.1 Κατανομή μετάλλων σε μορφές

Οι συγκεντρώσεις έντεκα μετάλλων (Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, V, Cr, As), προσδιορίστηκαν στα υδατικά δείγματα των σταθμών του δυτικού Σαρωνικού. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα παραρτήματα 5 έως 13 και συνοψίζονται στον πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Συγκεντρώσεις Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, Cr, As (μg/L) στο νερό

Μέταλλο	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.
Ολικό Ni (μg/L)	0,44	0,34	0,85	0,5
Ολικό Fe (μg/L)	4,7	2,4	19,2	5,2
Ολικό Mn (μg/L)	0,58	0,22	7,7	0,9
Ολικό Co (ng/L)	16,0	4,0	35,0	16,0
Ολικός Cu (μg/L)	0,39	0,19	1,1	0,4
Ολικός Pb (μg/L)	0,1	0,06	0,54	0,2
Ολικό Cd (ng/L)	66,0	21	880	120
Ολικός Zn (μg/L)	2,6	0,92	6,1	2,6
Ολικό V (μg/L)	0,92	0,74	1,6	1,0
Σωμ. Cr (μg/L)	0,1	0,07	0,32	0,1
Σωμ. As (ng/L)	7,0	3,0	31,0	12,0

Στο εργαστήριο προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού Cr, της επικρατούσας μορφής του στο θαλάσσιο νερό. Ομοίως, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα του σωματιδιακού As, λόγω του ότι στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος δεν εφαρμόζεται κάποια τεχνική προσδιορισμού της διαλυτής μορφής του.

Για τα άλλα μέταλλα, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις της διαλυτής και της σωματιδιακής τους μορφής και υπολογίστηκαν τα ποσοστά κάθε μίας ως προς το ολικό (διαλυτό και σωματιδιακό). Έτσι φάνηκε η επικρατούσα μορφή κάθε μετάλλου.

Η διαλυτή μορφή των Ni (53-95%), Zn (73-97%), Cd (89-100%) και V (96-99%), ήταν η επικρατούσα σε σχέση με τη σωματιδιακή. Στους σταθμούς MOT13A, MOT16 και MOT16A, το ποσοστό του σωματιδιακού Ni ξεπέρασε το 20%, ίσως λόγω της επίδρασης της ξηράς⁵⁷.

Παρόμοια ήταν η εικόνα και για τον Cu. Το εύρος του ποσοστού του διαλυτού ως προς το ολικό, ήταν 31-96%. Μόνο στην επιφάνεια του UN5 επικράτησε ο σωματιδιακός (69%).

Ακόμη, η επικρατούσα μορφή του Co ήταν η διαλυτή (28-93%). Μόνο στους πυθμένες των UN6 και UN11, η σωματιδιακή ήταν η επικρατούσα, με ποσοστά 72% και 65%, αντίστοιχα.

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για τον διαλυτό Pb (18-96%). Ο σωματιδιακός επικρατούσε μόνο στο βάθος των 250m του σταθμού UN11 (51%) και στα πρώτα 55m του UN6 (72-82%).

Στα περισσότερα σημεία, η επικρατούσα μορφή Mn ήταν η διαλυτή. Όμως σε ύδατα βαθύτερα των 100m και κοντά στον πυθμένα των περισσότερων σταθμών, εκτός του UN4 (ποσοστό διαλυτού: 84-89%), επικρατούσε η σωματιδιακή μορφή του:

- Στον UN11, στα πρώτα 50m, επικρατούσε το διαλυτό (84-89%), ενώ στα βαθύτερα, το σωματιδιακό (70-99%).
- Στον UN6, στα πρώτα 55m, επικρατούσε το διαλυτό (66-69%), ενώ στα βαθύτερα, το σωματιδιακό (76-96%).
- Στους υπόλοιπους σταθμούς, το ποσοστό του διαλυτού Mn κυμαινόταν εντός των ορίων 16-75%. Στο βάθος κοντά στον πυθμένα, επικρατούσε το σωματιδιακό Mn (MOT13A: 66%, MOT16A: 63%, MOT16: 53%, UN5: 84%).

Το ποσοστό του σωματιδιακού Fe ως προς το άθροισμα ποσοστών διαλυτού-σωματιδιακού, κυμαινόταν μεταξύ 21-92%. Σχετικά με την επικρατούσα μορφή στους σταθμούς βάθους μικρότερου των 100m:

- Στον MOT13A, η σωματιδιακή μορφή του ήταν η επικρατούσα (82-92%).
- Στην επιφάνεια (2m) των υπόλοιπων, η επικρατούσα μορφή του Fe ήταν η διαλυτή (MOT16A: 51%, MOT16: 57%, UN4: 71%) και στα άλλα βάθη, η σωματιδιακή.

Επίσης, ενώ στα περισσότερα υδατικά δείγματα των σταθμών βάθους μεγαλύτερου των 100m, επικρατούσε ο διαλυτός Fe, κοντά στον πυθμένα, επικρατούσε ο σωματιδιακός (UN5: 63%, UN6: 79%, UN11: 66%).

5.3.2 Χωρική κατανομή μετάλλων

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe (σωματιδιακό, ολικό), Co (διαλυτό, ολικό), Cd (διαλυτό, ολικό) και As, προσδιορίστηκαν στο σταθμό MOT13A.

Στην επιφάνειά του εντοπίστηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις As (31ng/L), διαλυτού Ni (0,58μg/L) και διαλυτού και ολικού Cd (0,87μg/L) και στον πυθμένα του, οι μέγιστες συγκεντρώσεις σωματιδιακού (0,40μg/L) και ολικού Ni (0,85μg/L), σωματιδιακού Cr (0,32μg/L), Co (δ/τό: 20 ng/L, σ/κό: 16 ng/L, ολικό: 35 ng/L), σωματιδιακού (17,7μg/L) και ολικού Fe (19,2μg/L).

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Fe προσδιορίστηκαν στις επιφάνειες των σταθμών UN5 (2,9μg/L) και MOT16A (διαλυτός: 2,6μg/L).

Ο διαλυτός Pb (0,32μg/L) παρουσίασε μέγιστο στο βάθος των 45m του MOT16.

Ο διαλυτός και ο ολικός Cu παρουσίασαν μέγιστο στο βάθος των 55m του UN6 (διαλυτός, ολικός: 1,1μg/L). Στην επιφάνεια του ίδιου σταθμού, εντοπίστηκαν τα μέγιστα του σωματιδιακού (0,44μg/L) και ολικού Pb (0,54μg/L) και στον πυθμένα, τα μέγιστα του διαλυτού και ολικού V (1,6μg/L).

Τα πιο υψηλά επίπεδα διαλυτού και ολικού Zn προσδιορίστηκαν στις επιφάνειες των σταθμών UN4 (5,9μg/L και 6,1μg, αντίστοιχα) και UN5 (5,4μg/L και 5,6 μg/L, αντίστοιχα).

Η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Mn, προσδιορίστηκε στην επιφάνεια του UN11 και του σωματιδιακού-ολικού, κοντά στον πυθμένα (δ/τό: 0,57μg/L, σ/κό: 7,6μg/L, ολικό: 7,7μg/L). Κοντά στη μέγιστη, ήταν η συγκέντρωση στην επιφάνεια του MOT16 (δ/τό: 0,54μg/L).

5.3.3 Μεταβλητότητα συγκεντρώσεων

Η σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation-rsd), γνωστή και ως συντελεστής διακύμανσης, καθώς και η σχετική ποσοστιαία διαφορά (relative percent difference-rpd), χρησιμοποιήθηκαν ως ενδείξεις της μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην υδάτινη στήλη. Οι υπολογισμοί έγιναν στο λογισμικό υπολογιστικού φύλλου Microsoft Excel 2010 (Microsoft 365).

Το μέτρο της σχετικής τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων, υπολογίστηκε από το λόγο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο, πολλαπλασιασμένο επί 100. Όσο πιο υψηλή είναι η απόκλιση, τόσο περισσότερο απέχουν οι συγκεντρώσεις από τον μέσο όρο.

Η σχετική διαφορά μεταξύ ελάχιστης και μέγιστης συγκέντρωσης, υπολογίστηκε από το πηλίκο της απόλυτης τιμής της διαφοράς των δύο τιμών προς το μέσο όρο τους, πολλαπλασιασμένο επί 100.

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στους πίνακες 5.6, 5.7, και 5.8. Οι διακυμάνσεις στα επίπεδα των σωματιδιακών και των διαλυτών μετάλλων, πιθανόν σχετίζονται με τα βάθη των σταθμών και την απόσταση κάθε σταθμού από την ακτή¹²³.

Οι διαφορές των συγκεντρώσεων Cd και Zn, ανάμεσα στα επιφανειακά και στα βαθιά ύδατα, εντοπίζονται κυρίως στη διαλυτή μορφή τους. Όμως, οι μεγαλύτερες διαφορές συγκεντρώσεων Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, V μεταξύ επιφανειακών και βαθύτερων στρωμάτων, φάνηκαν στη σωματιδιακή μορφή τους.

Στους σταθμούς MOT16, UN4 και UN11, ο συντελεστής διακύμανσης των συγκεντρώσεων διαλυτού Ni ήταν μικρότερος από 10% και στους υπόλοιπους, λίγο υψηλότερος.

Επιπλέον, στον MOT16A εντοπίστηκε το πιο υψηλό ποσοστό σχετικής τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων διαλυτού Fe (53%).

Η μεγαλύτερη διασπορά των συγκεντρώσεων διαλυτού Mn από τον μέσο όρο, φάνηκε στους UN6 (%rsd=89, %rpd=174), UN11 (%rsd=88, %rpd=167) και UN5 (%rpd=116).

Ακόμη, τα πιο υψηλά ποσοστά για τις συγκεντρώσεις διαλυτού Co, προσδιορίστηκαν στους UN11 (%rsd=69, %rpd=153%) και UN6 (%rsd=60, %rpd=156).

Η πιο μεγάλη διασπορά συγκεντρώσεων διαλυτού Cu παρατηρήθηκε στον UN6 (%rsd=79%, %rpd=126).

Η πιο μεγάλη διασπορά συγκεντρώσεων διαλυτού Pb, παρατηρήθηκε στους σταθμούς MOT16 (%rsd=65, %rpd=137) και UN6 (%rsd=59, %rpd=133) και ο υψηλότερος συντελεστής διακύμανσης συγκεντρώσεων διαλυτού Cd, στον MOT13A (119%).

Το υψηλότερο ποσοστό σχετικής τυπικής απόκλισης των επιπέδων διαλυτού Zn, προσδιορίστηκε στον UN5 (97%). Επίσης, στους UN5, MOT16, UN4, UN11, η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ ελάχιστης και μέγιστης συγκέντρωσης διαλυτού Zn, ξεπέρασε το 100%. Τέλος, ο πιο υψηλός συντελεστής διακύμανσης διαλυτού V προσδιορίστηκε στον UN6 (31%).

Πίνακας 5.6: Εύρη συγκεντρώσεων διαλυτών Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V (µg/L)

Μέταλλα (σταθμοί 2017)	MOT13A	MOT16A	UN5	MOT16	UN6	UN4	UN11
Διαλ. Ni(µg/L)	0,45-0,58 %rsd=19 %rpd=25	0,32-0,43 %rsd=15 %rpd=29	0,32-0,57 %rsd=27 %rpd=56	0,36-0,41 %rsd=6 %rpd=13	0,32-0,46 %rsd=15 %rpd=36	0,34-0,36 %rsd=4 %rpd=6	0,36-0,41 %rsd=5 %rpd=13
Διαλ. Fe(µg/L)	1,0-1,5 %rsd=29 %rpd=40	1,1-2,6 %rsd=53 %rpd=81	2,3-2,9 %rsd=12 %rpd=23	1,2-2,0 %rsd=30 %rpd=50	1,6-2,8 %rsd=28 %rpd=55	1,4-2,0 %rsd=20 %rpd=35	1,3-2,1 %rsd=15 %rpd=46
Διαλ. Mn(µg/L)	0,26-0,42 %rsd=33 %rpd=47	0,17-0,44 %rsd=43 %rpd=89	0,08-0,30 %rsd=54 %rpd=116	0,27-0,54 %rsd=35 %rpd=67	0,03-0,44 %rsd=89 %rpd=174	0,32-0,40 %rsd=12 %rpd=22	0,05-0,57 %rsd=88 %rpd=167
Διαλ. Co(ng/L)	20,0-20,0 %rsd=0,49 %rpd=0	9,0-20,0 %rsd=35 %rpd=76	7,0-17,0 %rsd=44 %rpd=83	13,0-18,0 %rsd=17 %rpd=32	2,0-16,0 %rsd=60 %rpd=156	11,0-16,0 %rsd=19 %rpd=37	2,0-15,0 %rsd=69 %rpd=153
Διαλ. Cu(µg/L)	0,21-0,24 %rsd=10 %rpd=13	0,15-0,20 %rsd=13 %rpd=29	0,21-0,36 %rsd=34 %rpd=53	0,24-0,51 %rsd=37 %rpd=72	0,25-1,1 %rsd=79 %rpd=126	0,17-0,29 %rsd=29 %rpd=52	0,26-0,62 %rsd=38 %rpd=82
Διαλ. Pb(µg/L)	0,06-0,07 %rsd=4 %rpd=15	0,08-0,19 %rsd=48 %rpd=81	0,06-0,08 %rsd=13 %rpd=29	0,06-0,32 %rsd=65 %rpd=137	0,02-0,10 %rsd=59 %rpd=133	0,07-0,13 %rsd=29 %rpd=60	0,03-0,08 %rsd=28 %rpd=85
Διαλ. Cd(µg/L)	0,08-0,87 %rsd=119 %rpd=168	0,02-0,19 %rsd=90 %rpd=162	0,04-0,06 %rsd=27 %rpd=51	0,03-0,29 %rsd=84 %rpd=160	0,03-0,08 %rsd=48 %rpd=92	0,06-0,33 %rsd=92 %rpd=143	0,03-0,12 %rsd=59 %rpd=130
Διαλ. Zn(µg/L)	1,5-3,1 %rsd=50 %rpd=70	1,4-3,0 %rsd=47 %rpd=73	1,1-5,4 %rsd=97 %rpd=132	0,82-3,0 %rsd=54 %rpd=114	1,1-3,2 %rsd=37 %rpd=98	1,3-5,9 %rsd=66 %rpd=128	0,79-4,0 %rsd=60 %rpd=134
Διαλ. V(µg/L)	0,86-1,1 %rsd=18 %rpd=24	0,78-0,87 %rsd=6 %rpd=11	1,1-1,4 %rsd=11 %rpd=24	0,76-0,90 %rsd=9 %rpd=17	0,79-1,6 %rsd=31 %rpd=68	0,92-1,2 %rsd=12 %rpd=26	0,72-1,1 %rsd=18 %rpd=43

Πίνακας 5.7: Εύρη συγκεντρώσεων σ/κών Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, As (µg/L)

Σωματιδιακά	MOT13A	MOT16A	UN5	MOT16	UN6	UN4	UN11
Σωμ. Cr(µg/L)	0,16-0,32 %rsd=45 %rpd=67	0,16-0,18 %rsd=6 %rpd=12	0,15-0,17 %rsd=6 %rpd=13	0,16-0,20 %rsd=11 %rpd=22	0,080-0,10 %rsd=10 %rpd=22	0,07-0,11 %rsd=20 %rpd=40	0,08-0,10 %rsd=8 %rpd=20
Σωμ. Ni(µg/L)	0,11-0,40 %rsd=80 %rpd=114	0,087-0,13 %rsd=21 %rpd=36	0,071-0,12 %rsd=25 %rpd=53	0,10-0,11 %rsd=6 %rpd=10	0,03-0,07 %rsd=48 %rpd=80	0,02-0,06 %rsd=42 %rpd=100	0,02-0,05 %rsd=35 %rpd=92
Σωμ. Fe(µg/L)	4,3-17,7 %rsd=86 %rpd=122	2,5-4,8 %rsd=31 %rpd=63	0,70-4,8 %rsd=76 %rpd=156	1,5-4,8 %rsd=71 %rpd=105	1,5-6,0 %rsd=74 %rpd=120	0,80-5,6 %rsd=79 %rpd=150	0,60-3,8 %rsd=79 %rpd=148
Σωμ. Mn(µg/L)	0,24-0,49 %rsd=48 %rpd=68	0,22-0,30 %rsd=16 %rpd=31	0,12-0,45 %rsd=66 %rpd=116	0,18-0,31 %rsd=29 %rpd=53	0,14-0,77 %rsd=82 %rpd=138	0,13-0,23 %rsd=28 %rpd=56	0,07-7,6 %rsd=218 %rpd=197
Σωμ. Co(ng/L)	5,0-16,0 %rsd=74 %rpd=105	3,0-5,0 %rsd=22 %rpd=29	1,0-6,0 %rsd=63 %rpd=143	3,0-4,0 %rsd=27 %rpd=29	2,0-6,0 %rsd=44 %rpd=100	1,0-3,0 %rsd=42 %rpd=100	1,0-4,0 %rsd=56 %rpd=120
Σωμ. Cu(µg/L)	0,06-0,10 %rsd=40 %rpd=50	0,04-0,07 %rsd=23 %rpd=40	0,05-0,47 %rsd=100 %rpd=162	0,05-0,10 %rsd=32 %rpd=67	0,05-0,12 %rsd=40 %rpd=82	0,07-0,25 %rsd=73 %rpd=113	0,08-0,22 %rsd=42 %rpd=93
Σωμ. Pb(µg/L)	0,02-0,03 %rsd=14 %rpd=40	0,03-0,04 %rsd=24 %rpd=67	0,01-0,03 %rsd=33 %rpd=100	0,01-0,02 %rsd=21 %rpd=67	0,04-0,44 %rsd=116 %rpd=167	0,04-0,06 %rsd=29 %rpd=40	0,02-0,05 %rsd=30 %rpd=73
Σωμ. Cd(ng/L)	0,3-0,5 %rsd=30 %rpd=50	0,7-1,4 %rsd=34 %rpd=67	0,1-0,5 %rsd=66 %rpd=133	0,2-0,6 %rsd=48 %rpd=100	1,3-9,8 %rsd=108 %rpd=153	0,8-1,6 %rsd=36 %rpd=67	0,4-1,7 %rsd=44 %rpd=125
Σωμ. Zn(µg/L)	0,15-0,22 %rsd=26 %rpd=38	0,18-0,21 %rsd=9 %rpd=15	0,20-0,33 %rsd=25 %rpd=49	0,20-0,33 %rsd=30 %rpd=49	0,16-0,51 %rsd=56 %rpd=104	0,14-0,30 %rsd=37 %rpd=73	0,14-0,38 %rsd=35 %rpd=94
Σωμ. V(ng/L)	31,0-42,0 %rsd=22 %rpd=30	12,0-26,0 %rsd=47 %rpd=74	6,0-28,0 %rsd=72 %rpd=129	14,0-26,0 %rsd=28 %rpd=60	4,0-15,0 %rsd=47 %rpd=116	11,0-18,0 %rsd=23 %rpd=48	4,0-19,0 %rsd=71 %rpd=127
Σωμ. As(ng/L)	24,0-31,0 %rsd=18 %rpd=25	3,0-27,0 %rsd=104 %rpd=160	4,0-24,0 %rsd=107 %rpd=143	6,0-26,0 %rsd=61 %rpd=125	3,0-15,0 %rsd=85 %rpd=133	6,0-22,0 %rsd=70 %rpd=113	3,0-10,0 %rsd=40 %rpd=99

Ακόμη, οι πιο μεγάλες διαφορές συγκεντρώσεων σωματιδιακών Cr και Ni ανάμεσα σε επιφανειακά και βαθιά ύδατα, εντοπίζονται στον MOT13A.

Επίσης, οι μεγαλύτερες διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις σωματιδιακού Fe επιφανειακών και βαθύτερων στρωμάτων, εντοπίστηκαν στους MOT13A, UN4 και UN11.

Στον UN11 φάνηκαν και οι μεγαλύτερες διαφορές συγκεντρώσεων σωματιδιακού Mn με το βάθος.

Επίσης, η μεγαλύτερη ποσοστιαία διαφορά μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης συγκέντρωσης σωματιδιακού Co προσδιορίστηκε στους UN5, UN11 και MOT13A.

Η υψηλότερη σχετική τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων σωματιδιακού Cu, προσδιορίστηκε στον UN5.

Χαρακτηριστικά είναι και τα υψηλά ποσοστά σχετικής τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων σωματιδιακών Pb και Zn στον UN6, σε σχέση με τους άλλους σταθμούς.

Ακόμη, στο Cd, ξεχώρισαν τα υψηλά ποσοστά %rpd στους σταθμούς UN5, UN6 και UN11.

Οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού V στα επιφανειακά ύδατα των UN5 και UN11, διέφεραν αρκετά από τις αντίστοιχες στα βαθύτερα.

Τέλος, οι πιο μεγάλες διαφορές των συγκεντρώσεων σωματιδιακού As μεταξύ επιφανειακών και βαθύτερων στρωμάτων ήταν στους MOT16A και UN5.

Πίνακας 5.8: Εύρη συγκεντρώσεων σ/κών Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, As (μg/g)

Σωματιδιακά	MOT13A	MOT16A	UN5	MOT16	UN6	UN4	UN11
Σωμ. Cr (μg/g)	29,2-49,3 %rsd=36 %rpd=51	29,5-30,3 %rsd=1 %rpd=3	28,8-29,8 %rsd=2 %rpd=3	27,8-32,8 %rsd=9 %rpd=17	14,0-17,5 %rsd=11 %rpd=22	12,7-17,8 %rsd=20 %rpd=34	14,1-18,3 %rsd=9 %rpd=26
Σωμ. Ni (μg/g)	20,2-62,9 %rsd=73 %rpd=103	15,2-21,9 %rsd=19 %rpd=36	13,9-21,5 %rsd=23 %rpd=43	17,2-18,7 %rsd=4 %rpd=8	4,4-12,3 %rsd=49 %rpd=95	3,9-9,4 %rsd=40 %rpd=83	3,1-8,5 %rsd=37 %rpd=93
Σωμ. Fe (μg/g)	771-2768 %rsd=80 %rpd=113	413-828 %rsd=33 %rpd=67	121-811 %rsd=72 %rpd=148	257-808 %rsd=69 %rpd=103	272-1031 %rsd=74 %rpd=117	148-948 %rsd=80 %rpd=146	102-746 %rsd=84 %rpd=152
Σωμ. Mn (μg/g)	43,7-77,3 %rsd=39 %rpd=56	35,9-56,7 %rsd=24 %rpd=45	23,3-75,9 %rsd=59 %rpd=106	30,3-51,3 %rsd=27 %rpd=51	22,4-132 %rsd=82 %rpd=142	22,9-36,6 %rsd=23 %rpd=46	11,8-1483 %rsd=220 %rpd=197
Σωμ. Co (μg/g)	0,87-2,4 %rsd=67 %rpd=95	0,52-0,86 %rsd=25 %rpd=49	0,27-0,97 %rsd=57 %rpd=115	0,46-0,71 %rsd=24 %rpd=43	0,34-1,0 %rsd=44 %rpd=99	0,25-0,54 %rsd=38 %rpd=73	0,19-0,81 %rsd=61 %rpd=127
Σωμ. Cu (μg/g)	10,5-16,4 %rsd=31 %rpd=44	7,7-11,3 %rsd=19 %rpd=38	8,2-85,5 %rsd=99 %rpd=165	8,0-16,2 %rsd=33 %rpd=68	8,3-20,9 %rsd= 41 % rpd= 86	11,2-39,6 %rsd= 68 %rpd=112	15,7-36,9 %rsd= 37 %rpd= 81
Σωμ. Pb (μg/g)	4,1-4,4 %rsd=5 %rpd=7	4,7-6,3 %rsd=18 %rpd=29	2,5-4,3 %rsd=26 %rpd=53	2,6-3,7 %rsd=18 %rpd=35	7,5-78,0 %rsd=118 %rpd=165	5,6-11,2 %rsd=33 %rpd=67	4,1-8,2 %rsd=25 %rpd=67
Σωμ. Cd (μg/g)	0,056-0,074 %rsd=20 %rpd=29	0,13-0,23 %rsd=28 %rpd=56	0,019-0,090 %rsd=67 %rpd=130	0,033-0,098 %rsd=49 %rpd=99	0,23-1,7 %rsd=109 %rpd=152	0,14-0,29 %rsd=41 %rpd=70	0,07-0,28 %rsd=40 %rpd=120
Σωμ. Zn (μg/g)	26,8-33,7 %rsd=16 %rpd=23	33,9-35,2 %rsd=2 %rpd=4	33,6-64,8 %rsd=31 %rpd=63	33,9-55,9 %rsd=30 %rpd=49	28,4-90,2 %rsd=57 %rpd=104	24,1-48,6 %rsd=34 %rpd=67	26,0-72,5 %rsd=35 %rpd=94
Σωμ. V (μg/g)	5,6-6,6 %rsd=12 %rpd=16	2,2-4,4 %rsd=42 %rpd=67	1,1-5,0 %rsd=71 %rpd=128	2,4-4,3 %rsd=28 %rpd= 57	0,72-2,6 %rsd= 48 %rpd=113	1,8-3,1 %rsd=28 %rpd=53	0,75-3,7 %rsd=77 %rpd=133
Σωμ. As (μg/g)	3,8-5,5 %rsd=26 %rpd=37	0,57-4,4 %rsd=99 %rpd=152	0,72-4,4 %rsd=107 %rpd=145	0,90-4,4 %rsd=61 %rpd=131	0,56-2,7 %rsd=86 %rpd=127	1,0-3,9 %rsd=75 %rpd=117	0,59-2,0 %rsd=46 %rpd=108

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Οι πιο μεγάλες διαφορές συγκεντρώσεων ανάμεσα σε επιφανειακά και βαθύτερα ύδατα, ήταν:

- Του διαλυτού Cd και των σωματιδιακών Cr, Ni, Fe και Co στον MOT13A.
- Του διαλυτού Fe και του σωματιδιακού As στον MOT16A.
- Του διαλυτού Pb στον MOT16.

- Του διαλυτού Zn, αλλά και των σωματιδιακών Cu, V και As στον UN5.
- Των διαλυτών Mn, Co, Cu, V και των σωματιδιακών Pb, Cd και Zn στον UN6.
- Του σωματιδιακού Fe στον UN4.
- Του διαλυτού Co, του Mn (διαλυτό, σωματιδιακό) και των σωματιδιακών Fe, V στον UN11.

5.3.4 Κάθετα προφίλ μετάλλων στην υδάτινη στήλη

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην υδάτινη στήλη των σταθμών του δυτικού Σαρωνικού.

Μαγγάνιο

Στην υδάτινη στήλη, τα επίπεδα διαλυτού Mn, εμφάνισαν μέγιστο στα επιφανειακά ύδατα (2m) και μειώνονταν προς τα βαθύτερα. Από την άλλη μεριά, οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού, αυξάνονταν με το βάθος και παρουσίασαν μέγιστο κοντά στον πυθμένα. Αυτό δηλώνει ότι το Mn είναι μέταλλο απομακρυνόμενου τύπου (scavenge type)¹²⁶.

Στους σταθμούς UN5 και UN6, η ελάχιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Mn, προσδιορίστηκε στα ενδιάμεσα βάθη των 60m και 55m, αντίστοιχα.

Γενικά, η μεταβολή των συγκεντρώσεων ολικού (διαλυτού και σωματιδιακού) Mn με το βάθος, ήταν παρόμοια με εκείνη του σωματιδιακού.

Μόνο στην υδάτινη στήλη των MOT16A και MOT16, το ολικό Mn, είχε παραπλήσια τάση με το διαλυτό.

Σίδηρος

Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Fe, παρουσίασαν μέγιστο στα επιφανειακά ύδατα και μειώνονταν με το βάθος.

Μόνο στον σταθμό UN6, η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Fe, προσδιορίστηκε στο βάθος των 55m. Ακόμη, ο MOT13A ήταν ο μόνος σταθμός, όπου, η συγκέντρωση διαλυτού Fe στον πυθμένα, ήταν υψηλότερη από εκείνη στην επιφάνεια.

Ακόμη, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού Fe, αυξάνονταν με το βάθος και παρουσίασαν μέγιστα κοντά στον πυθμένα. Οπότε ο Fe ανήκει στα μέταλλα απομακρυνόμενου τύπου¹²⁶.

Στον UN5, η ελάχιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Fe, προσδιορίστηκε στο ενδιάμεσο βάθος των 60m.

Στον MOT16A, ο σωματιδιακός Fe είχε λίγο διαφορετική συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίστηκε στο βάθος των 50m και ακολούθως, τα επίπεδα μειώνονταν ως τον πυθμένα.

Στην υδάτινη στήλη όλων των σταθμών, ο ολικός Fe είχε την ίδια τάση με τον σωματιδιακό.

Οι αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων των Mn και Fe με το βάθος, οφείλεται κυρίως στις επικρατούσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, τα διαλυτά Mn (II) και Fe (II) απομακρύνονται από το νερό των πόρων των ανοξικών ιζημάτων και κατά την ανοδική πορεία τους προς την επιφάνεια επαφής νερού-ιζήματος, συναντούν περισσότερο οξυγόνο στον πυθμένα της υδάτινης στήλης, οξειδώνονται προς Mn (IV) και Fe (III) αντίστοιχα και καταβυθίζονται¹²⁶. Η κύρια μορφή του σωματιδιακού Mn (IV) είναι το MnO₂. Ακόμη, τα υψηλά επίπεδα σωματιδιακών Mn και Fe στο βάθος κοντά στον πυθμένα των πιο κοντινών στην ακτή σταθμών, πιθανόν σχετίζονται και με την επαναιώρηση των σωματιδίων, προσροφημένων στα επιφανειακά ιζήματα¹²³. Τέλος, στους UN6 και UN11 ίσως συμβαίνει και διάχυση διαλυμένου οξυγόνου από τα καλά οξυγονωμένα υπερκείμενα ύδατα¹²⁶.

Κοβάλτιο

Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Co εμφάνισαν μέγιστο στην επιφάνεια και μειώνονταν με το βάθος. Μόνο στον UN4, η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Co, προσδιορίστηκε στο ενδιάμεσο βάθος των 50m.

Στον MOT13A, η συγκέντρωση στην επιφάνεια ήταν ίδια με εκείνη στον πυθμένα.

Από την άλλη μεριά, σε όλους τους σταθμούς, τα επίπεδα σωματιδιακού Co αυξάνονταν με το βάθος και εμφάνισαν μέγιστο στον πυθμένα.

Στους σταθμούς UN5 και UN6, η ελάχιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Co, μετρήθηκε στο ενδιάμεσο βάθος των 60m και 55m, αντίστοιχα.

Στον MOT16A, το σωματιδιακό Co είχε λίγο διαφορετική συμπεριφορά από τους άλλους σταθμούς, αφού στο βάθος των 50m, εμφάνισε μέγιστο και ακολούθως τα επίπεδα μειώνονταν ως τον πυθμένα.

Ακόμη, τα επίπεδα ολικού Co μειώνονταν με το βάθος. Αυτό δεν φάνηκε μόνο στον σταθμό MOT13A.

Η μεταβολή του Co με το βάθος δηλώνει ότι και αυτό ανήκει στα μέταλλα απομακρυνόμενου τύπου¹²⁴. Άλλωστε, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία¹²⁶, η συμπεριφορά αυτού του μετάλλου στη θάλασσα, είναι παρόμοια με εκείνη των Mn και Fe, καθώς η ανηγμένη μορφή (Co(II)) υπό συνθήκες ανοξίας, είναι περισσότερο διαλυτή από την οξειδωμένη (Co(III))¹²⁷.

Νικέλιο

Στους περισσότερους σταθμούς, οι συγκεντρώσεις Ni, δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις με το βάθος.

Στους MOT13A και UN4 φάνηκε μικρή μείωση των συγκεντρώσεων διαλυτού Ni και αύξηση του σωματιδιακού με το βάθος. Το ολικό Ni, είχε την ίδια συμπεριφορά με το σωματιδιακό.

Στην υδάτινη στήλη των άλλων σταθμών, η μεταβολή ολικού Ni με το βάθος, ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού.

Στον UN5, η συγκέντρωση διαλυτού Ni αυξανόταν με το βάθος, ενώ του σωματιδιακού μειωνόταν. Τα ελάχιστα, παρατηρήθηκαν στο βάθος των 60m.

Στον MOT16A, οι συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού Ni μειώνονταν με το βάθος. Η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Ni προσδιορίστηκε στο βάθος των 50m.

Στον MOT16, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Ni μειώνονταν με το βάθος. Η συγκέντρωση του σωματιδιακού Ni στην επιφάνεια προσδιορίστηκε ίση με εκείνη στον πυθμένα.

Στον UN6, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Ni εμφάνισαν μέγιστο στο βάθος των 100m και ακολούθως, μειώνονταν ως τον πυθμένα. Όμως, τα επίπεδα του σωματιδιακού Ni αυξάνονταν με το βάθος.

Τέλος, στον UN11 φάνηκε μείωση των συγκεντρώσεων των δύο μορφών Ni με το βάθος.

Στο σταθμό UN6, η μικρή μείωση της συγκέντρωσης διαλυτού Ni από το βάθος των 100m ως τον πυθμένα και η αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης του σωματιδιακού Ni, ίσως οφείλεται στην απομάκρυνση της διαλυτής του μορφής από την υδάτινη στήλη και την προσρόφησή της στα σουλφίδια του Fe στα βάθη όπου επικρατούν συνθήκες υποξίας¹²⁶. Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η μικρή μείωση της συγκέντρωσης διαλυτού Ni και η αύξηση του σωματιδιακού, από το βάθος των 150m ως τον πυθμένα του UN11.

Χρώμιο

Στους περισσότερους σταθμούς, οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού Cr αυξάνονταν με το βάθος και παρουσίασαν μέγιστο κοντά στον πυθμένα.

Μόνο στους UN5 και UN11, τα επίπεδα Cr μειώνονταν με το βάθος.

Χαλκός

Στους περισσότερους σταθμούς, οι συγκεντρώσεις Cu, μειώνονταν με το βάθος.

Στους MOT16A, MOT16, UN4, UN6, η μεταβολή ολικού Cu με το βάθος, ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού. Στους MOT13A και UN5, η μεταβολή ολικού Cu με το βάθος, ήταν παρόμοια με εκείνη του σωματιδιακού.

Στον MOT16A, οι συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού Cu μειώνονταν με το βάθος. Η μέγιστη συγκέντρωση του σωματιδιακού, προσδιορίστηκε στο ενδιάμεσο βάθος των 50m.

Στον MOT16, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cu μειώνονταν από την επιφάνεια ως το βάθος των 45m και αυξάνονταν ως τον πυθμένα, όπου ήταν μέγιστες. Από την άλλη μεριά, φάνηκε μείωση των επιπέδων του σωματιδιακού με το βάθος.

Στον UN4, τα επίπεδα διαλυτού και σωματιδιακού Cu μειώνονταν με το βάθος. Τα μέγιστα προσδιορίστηκαν στο βάθος των 50m.

Στον MOT13A, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cu μειώνονταν με το βάθος, ενώ του σωματιδιακού, αυξάνονταν.

Στον UN5, η αύξηση των επιπέδων του διαλυτού Cu με το βάθος, πιθανόν συνδέεται με τη μείωση των επιπέδων του σωματιδιακού Cu.

Στον UN6, η συγκέντρωση διαλυτού Cu μειωνόταν με το βάθος. Η μέγιστη εντοπίστηκε στο βάθος των 55m. Από την άλλη μεριά, τα επίπεδα του σωματιδιακού Cu μειώνονταν από την επιφάνεια ως τα 100m και μετά αυξάνονταν μέχρι τον πυθμένα, όπου ήταν μέγιστα.

Τέλος, στον UN11, οι συγκεντρώσεις του διαλυτού Cu εμφάνισαν μέγιστο στην επιφάνεια, μειώνονταν ως τα 50m και μετά αυξάνονταν ως τον πυθμένα. Τα επίπεδα του σωματιδιακού Cu μειώνονταν με το βάθος. Τα επίπεδα ολικού Cu αυξάνονταν προς τα βαθιά.

Μόλυβδος

Η μεταβολή της συγκέντρωσης ολικού Pb με το βάθος, ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού.

Στον MOT13A υπήρξε αύξηση των επιπέδων διαλυτού και σωματιδιακού Pb με το βάθος.

Στον UN6, τα επίπεδα διαλυτού και σωματιδιακού Pb μειώνονταν με το βάθος. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και στον σταθμό MOT16A, στον οποίο μάλιστα η ελάχιστη συγκέντρωση διαλυτού Pb, εντοπίστηκε στο βάθος των 50m.

Στον MOT16, οι συγκεντρώσεις του διαλυτού Pb εμφάνισαν μέγιστο στο βάθος των 45m και μειώνονταν ως τον πυθμένα. Στα 45m, παρατηρήθηκε η ελάχιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Pb.

Η μείωση των συγκεντρώσεων διαλυτού και σωματιδιακού Pb με το βάθος, φάνηκε και στον UN11. Τα μέγιστα, παρατηρήθηκαν στο βάθος των 150m.

Στον UN5, τα επίπεδα διαλυτού Pb μειώνονταν με το βάθος, ενώ του σωματιδιακού, αυξάνονταν.

Στον UN4 δεν υπήρχαν διακυμάνσεις ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Pb επιφάνειας και πυθμένα.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Pb στην επιφάνεια, μάλλον οφείλονται στη μεταφορά μολύβδου από τη βιομηχανική ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού, μέσω της ατμόσφαιρας. Επίσης, παίζει ρόλο και η προσρόφηση στην αιωρούμενη ύλη⁴¹, κυρίως στα σωματίδια του Mn, και η καταβύθιση στα ιζήματα του πυθμένα¹²⁸.

Ψευδάργυρος

Στην υδάτινη στήλη, η συμπεριφορά του ολικού Zn ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού.

Στον UN6, οι συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού Zn, μειώνονταν με το βάθος. Η ελάχιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Zn, εντοπίστηκε στο βάθος των 100m.

Παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά του Zn στον MOT16. Η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Zn, διακρίνεται στο βάθος των 45m.

Η μείωση των επιπέδων με το βάθος, φάνηκε και στον UN11. Η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Zn προσδιορίστηκε στο βάθος των 150m και του σωματιδιακού Zn, σε εκείνο των 50m.

Στον UN5, τα επίπεδα διαλυτού και σωματιδιακού Zn, μειώνονταν με το βάθος. Η μέγιστη συγκέντρωση του σωματιδιακού Zn, εντοπίστηκε στο βάθος των 60m. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και στον UN4, όπου η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Zn, προσδιορίστηκε στο βάθος των 50m.

Στον MOT13A, τα επίπεδα διαλυτού Zn μειώνονταν με το βάθος, ενώ του σωματιδιακού, αυξάνονταν.

Στον MOT16A, τα επίπεδα διαλυτού Zn αυξάνονταν με το βάθος, ενώ του σωματιδιακού, μειώνονταν.

Κάδμιο

Η συμπεριφορά του ολικού Cd ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού.

Στους σταθμούς MOT13A, MOT16, UN4, UN5 και UN6, τα επίπεδα διαλυτού Cd εμφάνισαν μέγιστο στην επιφάνεια της υδάτινης στήλης και μειώνονταν με το βάθος.

Παρόμοια ήταν και η τάση του διαλυτού Cd στον MOT16A, η μέγιστη συγκέντρωση του οποίου, προσδιορίστηκε στο βάθος των 50m.

Στους περισσότερους σταθμούς, τα επίπεδα του σωματιδιακού Cd μειώνονταν με το βάθος. Μόνο στον MOT13A φάνηκε αύξηση των επιπέδων με το βάθος.

Στον UN11, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού Cd, παρατηρήθηκαν στο βάθος των 150m, όπου ήταν οι μέγιστες, ως τον πυθμένα.

Η μείωση των συγκεντρώσεων με το βάθος, πιθανόν οφείλεται στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης που οδηγεί στην απελευθέρωση Cd στην υδάτινη στήλη και ακολούθως στην κατακόρυφη διάχυση και προσρόφηση του στα οξείδια του Mn υπό αερόβιες συνθήκες¹²⁸.

Βανάδιο

Στους σταθμούς MOT16A και UN4, οι συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού V μειώνονταν με το βάθος.

Στον MOT13A, τα επίπεδα αυξάνονταν με το βάθος.

Αύξηση με το βάθος εμφάνισαν τα επίπεδα V και στους UN5 και UN6. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στο ενδιάμεσο βάθος των 50m και 55m, αντίστοιχα.

Στον MOT16, τα επίπεδα διαλυτού V αυξάνονταν από το βάθος των 45m ως τον πυθμένα. Στον ίδιο σταθμό, παρατηρήθηκε μείωση των επιπέδων σωματιδιακού V με το βάθος.

Στον UN11, τα επίπεδα διαλυτού V αυξάνονταν από την επιφάνεια ως το βάθος των 150m, όπου παρουσίασαν μέγιστο και ακολούθως μειώνονταν ως τον πυθμένα. Τα επίπεδα σωματιδιακού V, αυξάνονταν με το βάθος.

Σε όλους τους σταθμούς, το ολικό V είχε την ίδια συμπεριφορά με το διαλυτό.

Αρσενικό

Τα επίπεδα σωματιδιακού As μειώνονταν με το βάθος. Στον UN11, η μέγιστη συγκέντρωση As προσδιορίστηκε στο βάθος των 50m.

5.3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετάλλων στην υδάτινη στήλη ανά σταθμό

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε σταθμό, είναι:

Σταθμός MOT13A

Τα επίπεδα των σωματιδιακών μετάλλων, εκτός του As, αυξάνονταν με το βάθος, κάτι που φάνηκε και στο κάθετο προφίλ της σωματιδιακής ύλης (spm).

Άρα πιθανόν η μείωση των συγκεντρώσεων των διαλυτών Ni, Mn, Cu, Zn και Cd με το βάθος, σχετίζεται με την αύξηση των επιπέδων των σωματιδιακών μορφών τους.

Σταθμός MOT16A

Στο σταθμό MOT16A, η μείωση των συγκεντρώσεων σωματιδιακών Pb, Zn, Cd, As και V με το βάθος, πιθανόν συνδέεται με τη μείωση της σωματιδιακής ύλης (spm) με το βάθος.

Σταθμός UN5

Στην υδάτινη στήλη του UN5, τα επίπεδα σωματιδιακών Mn, Fe, Co, Pb μειώνονταν από την επιφάνεια ως το βάθος των 60m και ακολούθως αυξάνονταν, με τα μέγιστα κοντά στον πυθμένα (140m), πιθανόν γιατί και η σωματιδιακή ύλη ακολουθούσε την ίδια κατανομή.

Σταθμός MOT16

Τα επίπεδα σωματιδιακού Pb μειώνονταν από την επιφάνεια ως το βάθος των 45m και αυξάνονταν ως τον πυθμένα, όπου εμφάνισαν μέγιστο. Αυτό φάνηκε και στο κάθετο προφίλ της σωματιδιακής ύλης. Από την άλλη μεριά, η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού Pb προσδιορίστηκε στο βάθος των 45m και μειωνόταν ως τον πυθμένα.

Τα μέγιστα διαλυτών Pb και Zn στο βάθος γύρω στα 50m των MOT16, UN5 και UN11, πιθανόν σχετίζονται με τη μεταφορά ρύπων από την Ψυτάλεια προς το δυτικό Σαρωνικό, στο βάθος των 65m, μέσω της κυκλοφορίας¹²³.

Σταθμός UN4

Η μεταβολή των σωματιδιακών Mn, Cu και Zn ήταν ακριβώς η ίδια με της σωματιδιακής ύλης.

Παρόμοια ήταν και η συμπεριφορά του διαλυτού Cu. Αυτό δεν φάνηκε στα σωματιδιακά Mn και Zn.

Σταθμός UN6

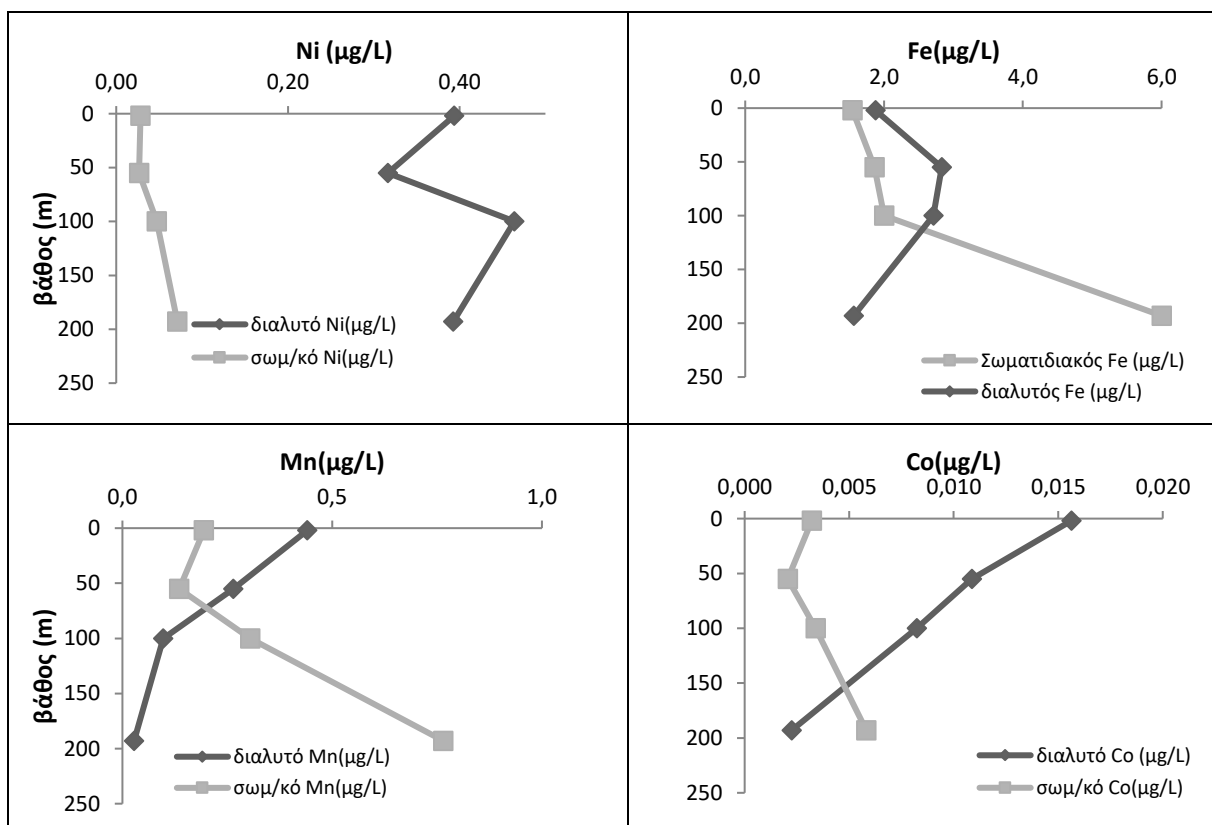
Για τη μελέτη της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων με το βάθος στον UN6, σχεδιάστηκαν τα κάθετα προφίλ (σχήμα 5.6). Επίσης, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων στα πρώτα 100m, συγκρίθηκε με τις τιμές κοντά στον πυθμένα.

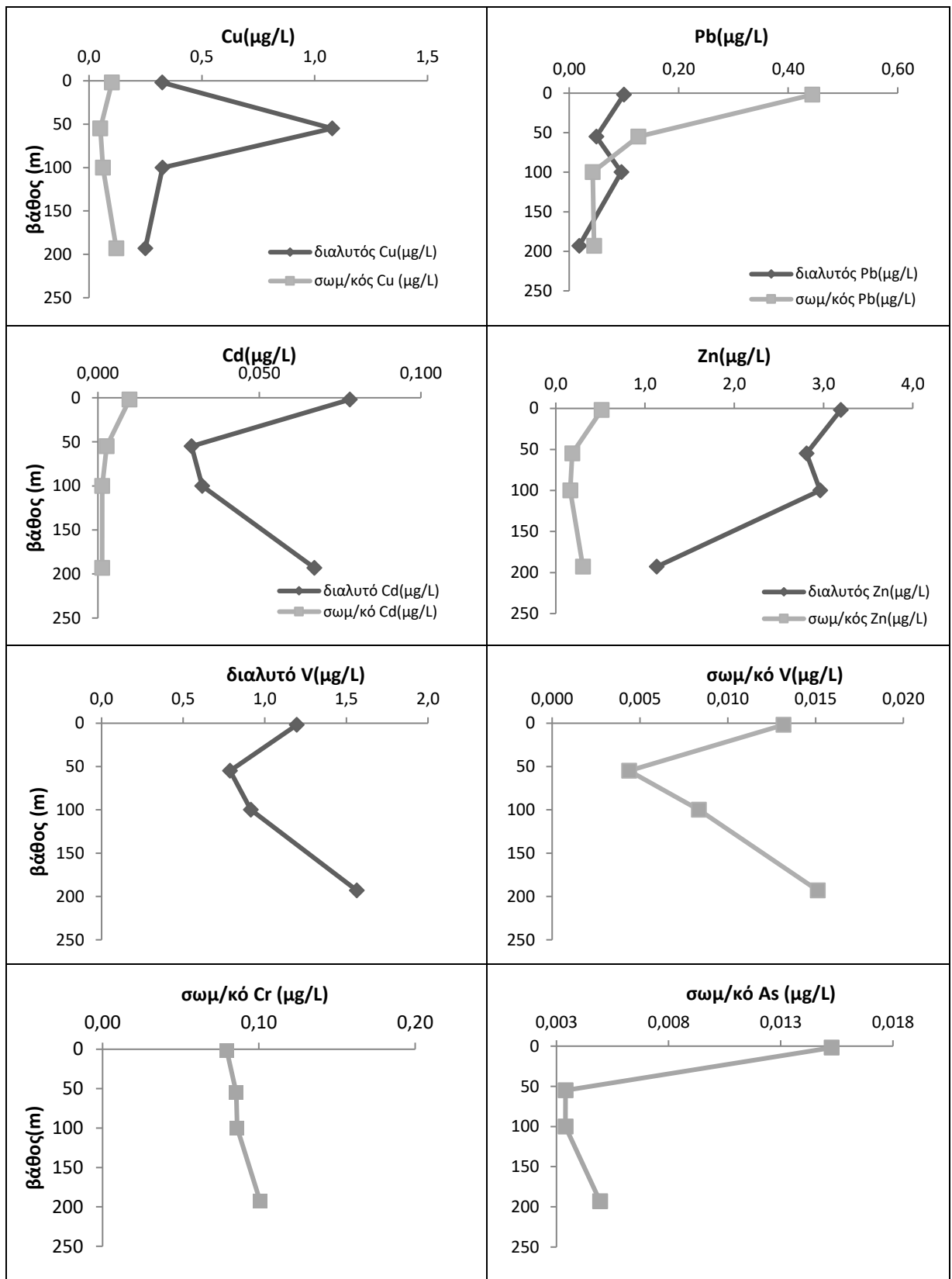
Οι συγκεντρώσεις σωματιδιακών Ni, Fe, Mn, Co, Cu και V, αυξάνονταν με το βάθος (<100m: Ni:0,03μg/L, Fe:1,8μg/L, Mn:0,21μg/L, Co:3,0ng/L, Cu:0,07μg/L, V:9,0ng/L, 193m: Ni:0,07μg/L, Fe:6,0μg/L, Mn:0,77μg/L, Co:6,0ng/L, Cu:0,12μg/L, V:15,0ng/L).

Από την άλλη μεριά, τα επίπεδα σωματιδιακών Pb, As και Cd, μειώνονταν με το βάθος (<100m: Pb:0,02 μg/L, As:7,0μg/L, Cd:5,0ng/L, 193m: Pb:0,05μg/L, As:0,01μg/L, Cd:1,3ng/L). Αυτό είχε παρατηρηθεί και στο κάθετο προφίλ της σωματιδιακής ύλης. Τα μέγιστα, προσδιορίστηκαν στο βάθος των 55m.

Επιπροσθέτως, τα επίπεδα διαλυτών Cd και V, αυξάνονταν με το βάθος (<100m: Cd:0,05 μg/L και V:1,0μg/L, 193m: Cd:0,07μg/L και V:1,6μg/L).

Τα άλλα διαλυτά μέταλλα, δεν είχαν την ίδια συμπεριφορά (<100m: Fe:2,5 μg/L, Mn: 0,27 μg/L, Co:12,0ng/L, Cu:0,58μg/L, Pb:0,08 μg/L, Zn:3,0μg/L, 193m: Fe:1,6μg/L, Mn:0,03 μg/L, Co:2,0ng/L, Cu:0,25μg/L, Pb:0,02μg/L, Zn:1,1μg/L).





Σχήμα 5.6: Κάθετα προφίλ Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, As, V στον UN6 (2017).

Σταθμός UN11

Για τη μελέτη της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην υδάτινη στήλη του UN11, σχεδιάστηκαν τα κάθετα προφίλ (σχήμα 5.7). Επίσης, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων στα πρώτα 150m, συγκρίθηκε με εκείνον σε βάθη 150-407m.

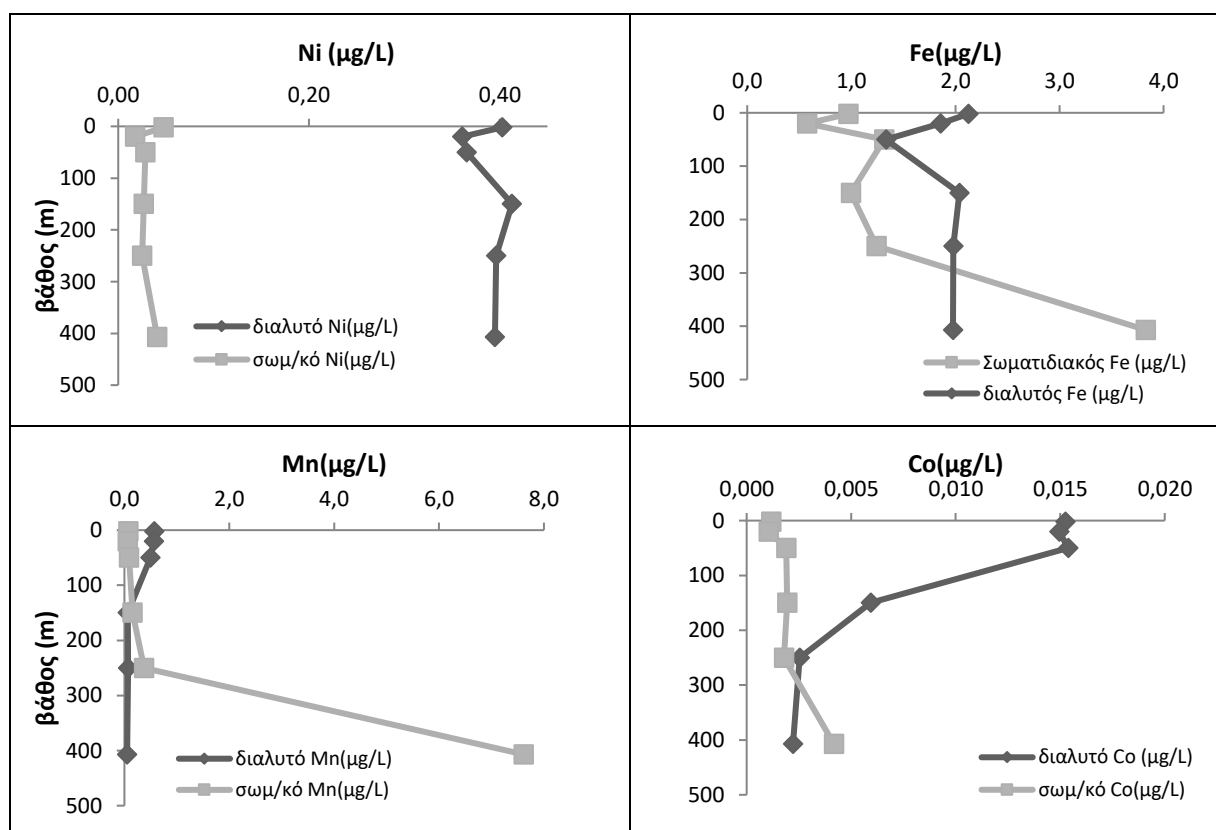
Οι συγκεντρώσεις διαλυτών Mn, Pb, Co, Cd, Zn και V, μειώνονταν με το βάθος (<150m: Mn:0,42μg/L, Pb:0,062μg/L, Co:13,0ng/L, Cd:62,0ng/L, Zn:2,3μg/L, V:0,97μg/L, >150m: Mn: 0,06μg/L, Pb: 0,05μg/L, Co: 2,0ng/L, Cd: 50,0ng/L, Zn:1,5μg/L, V:0,76μg/L).

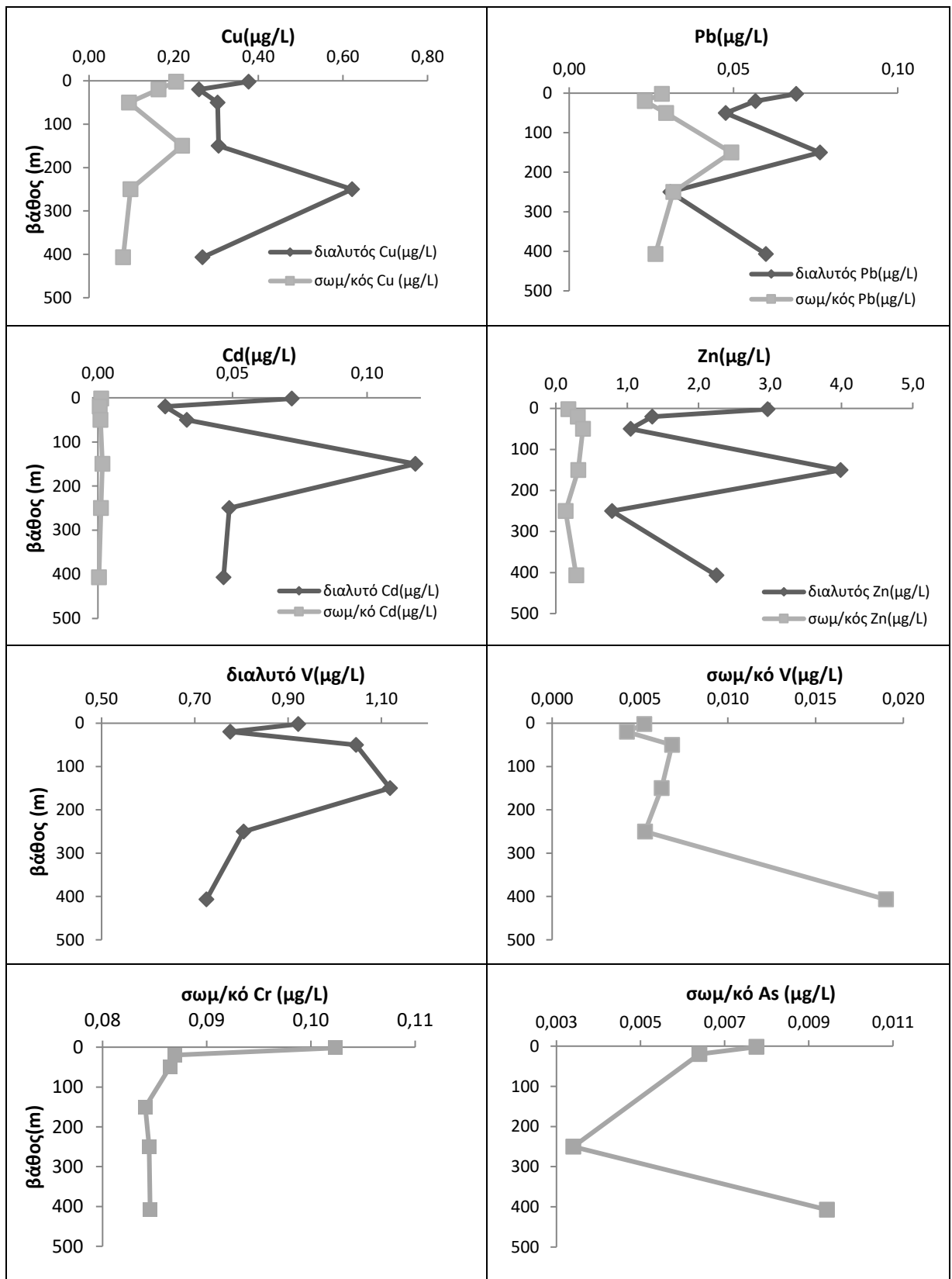
Διαφορετική ήταν η συμπεριφορά των διαλυτών Ni, Fe και Cu (<150m: Ni:0,39μg/L, Fe:1,8μg/L, Cu:0,31μg/L, >150m: Ni:0,40μg/L, Fe:2,0μg/L, Cu: 0,44μg/L).

Ακόμη, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακών Cu, Pb, Cd, Zn και As, μειώνονταν με το βάθος (<150m: Cu:0,17μg/L, Pb:0,03μg/L, Cd:1,1 ng/L, Zn:0,29μg/L, As:7,0ng/L, >150m: Cu: 0,09μg/L, Pb: 0,03μg/L, Cd: 0,75ng/L, Zn: 0,21μg/L, As:7,0ng/L). Παρόμοια ήταν η κάθετη κατανομή της σωματιδιακής ύλης. Στο βάθος των 150m, είχε εντοπιστεί το μέγιστο srm και των συγκεντρώσεων σωματιδιακών Cu, Pb, Cd και Zn.

Από την άλλη μεριά, αύξηση με το βάθος φάνηκε στα επίπεδα σωματιδιακών Fe, Mn, Co και V (<150m: Fe:1,0μg/L, Mn:0,10μg/L, Co:2,0μg/L, V:6,0ng/L, >150m: Fe: 2,5μg/L, Mn: 4,0μg/L, Co:3,0ng/L, V:10,0ng/L).

Τέλος, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων σωματιδιακών Cr (0,09μg/L), Ni (0,03μg/L) των πρώτων 150m, δεν διέφερε από εκείνον στα βαθύτερα ύδατα.





Σχήμα 5.7: Κάθετα προφίλ Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, As, V στον UN11 (2017).

5.3.6 Συσχετίσεις μεταξύ συγκεντρώσεων μετάλλων και srm

Η διερεύνηση της συσχέτισης του srm με τις κατ'όγκον συγκεντρώσεις των σωματιδιακών μετάλλων, έγινε στο λογισμικό IBM-SPSS 2020.

Πρώτα ελέγχθηκε η κανονικότητα των δεδομένων με τις δοκιμές των Kolmogorov-Smirnov και ακολούθως υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης Pearson και Spearman (r). Για τα δεδομένα του 2017, προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία:

- Τα δεδομένα του srm στο συνολικό αριθμό υδατικών δειγμάτων ακολουθούσαν κανονική κατανομή, όμως οι κατ'όγκον συγκεντρώσεις των σωματιδιακών μετάλλων (Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, V, As) δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε, για την ερμηνεία της στατιστικής συσχέτισης, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Spearman.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, δεν αποδείχτηκε συσχέτιση ανάμεσα στα δεδομένα srm στο σύνολο των υδατικών δειγμάτων και στις κατ'όγκον συγκεντρώσεις σωματιδιακών Cr, Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Zn, V, Cd, As (N=24).

Η περίπτωση του UN11

Η συσχέτιση ανάμεσα στα δεδομένα του srm και στις κατ'όγκον συγκεντρώσεις σωματιδιακών μετάλλων στο σταθμό UN11 ήταν εφικτή, λόγω του επαρκούς αριθμού μετρήσεων. Σε αυτόν τον σταθμό:

- Οι συγκεντρώσεις του srm και των σωματιδιακών Ni, Zn, Cd, As ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε, στη διερεύνηση της συσχέτισης με το srm, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Pearson.
- Οι συγκεντρώσεις σωματιδιακών Fe, Mn, Co, Cu, Pb, V, Cr, δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε, για τη συσχέτιση με το srm, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Spearman.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα:

- Στον UN11, τα δεδομένα srm και οι κατ'όγκον συγκεντρώσεις σωματιδιακών Cr, Ni, Mn, Co, Pb, Zn, V, Cd και As στον UN11, δεν συσχετίστηκαν (N=6). Όμως οι τιμές srm εμφάνισαν υψηλή θετική συσχέτιση με τις κατ'όγκον συγκεντρώσεις σωματιδιακού Cu ($r = 0,943^{**}$, N=6) και υψηλή αρνητική με εκείνες του σωματιδιακού Fe ($r = -0,829^*$, N=6).

Συσχέτιση με συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ιζήματα

Η διερεύνηση της συσχέτισης ανάμεσα στις κατά βάρος συγκεντρώσεις σωματιδιακών Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn κοντά στον πυθμένα των επτά σταθμών με τις ολικές περιεκτικότητες των επιφανειακών ιζημάτων σε αυτά τα μέταλλα, πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό IBM-SPSS 2020. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα:

- Ο έλεγχος κανονικότητας των δεδομένων έδειξε ότι ούτε οι κατά βάρος συγκεντρώσεις των σωματιδιακών μετάλλων στον πυθμένα ούτε οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε, ο συντελεστής συσχέτισης Spearman χρησιμοποιήθηκε στη διερεύνηση της συσχέτισης.
- Οι κατά βάρος συγκεντρώσεις σωματιδιακών Fe, Cu και Pb κοντά στον πυθμένα, δεν συσχετίζονταν με τις ολικές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ιζήματα (N=7).

- Αποδείχτηκε υψηλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις κατά βάρος συγκεντρώσεις σωματιδιακών Mn ($r=0,786^*$, $N=7$), Ni ($r=0,857^*$, $N=7$), Cr ($r=0,883^{**}$, $N=7$), Zn ($r=0,775^*$, $N=7$) κοντά στον πυθμένα και στις ολικές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ιζήματα.

5.3.7 Επιφανειακές κατανομές

Στα σχήματα 5.8 και 5.9 παρουσιάζονται οι επιφανειακές κατανομές των συγκεντρώσεων των διαλυτών και των κατ'όγκον σωματιδιακών μετάλλων στην επιφάνεια της υδάτινης στήλης (2m) στην περιοχή μελέτης τον Οκτώβριο του 2017, αντίστοιχα.

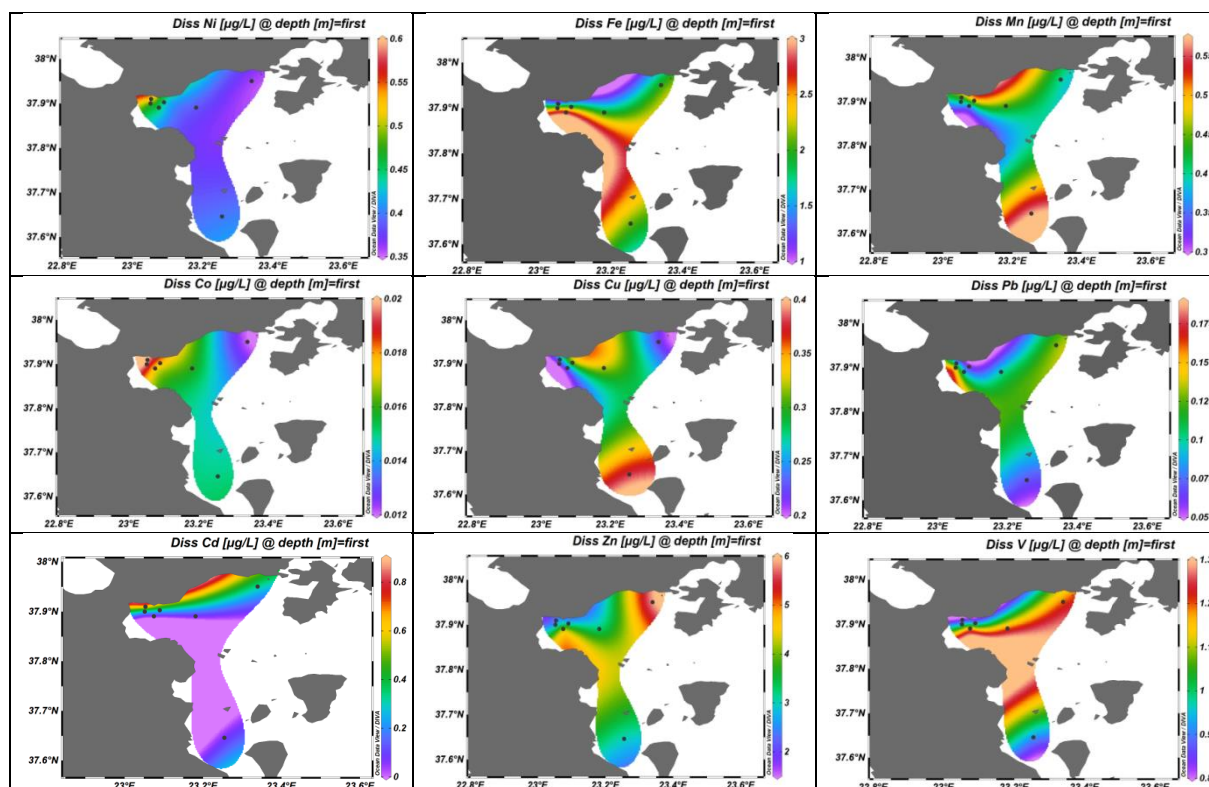
Οι κατανομές των διαλυτών Mn (0,30-0,57 $\mu\text{g/L}$) και Cu (0,20-0,38 $\mu\text{g/L}$) ήταν παρόμοιες. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στους σταθμούς UN11 και MOT16 (Mn:0,54 $\mu\text{g/L}$, Cu:0,35 $\mu\text{g/L}$).

Στην κατανομή του διαλυτού Zn (1,5-5,9 $\mu\text{g/L}$), τα πιο υψηλά επίπεδα παρατηρήθηκαν στους UN4 (5,9 $\mu\text{g/L}$) και UN5 (5,4 $\mu\text{g/L}$).

Στις κατανομές των διαλυτών Ni (0,36-0,58 $\mu\text{g/L}$) και Co (12,0-20 ng/L), οι συγκεντρώσεις μειώνονταν από το δυτικό προς το ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Πιο συγκεκριμένα, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Ni προσδιορίστηκαν στους σταθμούς MOT13A (0,58 $\mu\text{g/L}$) και UN5 (0,48 $\mu\text{g/L}$) και τα πιο υψηλά επίπεδα διαλυτού Co, στους MOT13A (20,0 ng/L), MOT16A (20,0 ng/L) και MOT16 (18,0 ng/L).

Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cd (63,0-874 ng/L) μειώνονταν από το βόρειο προς το νότιο τμήμα και εμφάνισαν μέγιστο στον MOT13A. Στην επιφανειακή κατανομή του διαλυτού Pb (0,06-0,19 $\mu\text{g/L}$), οι πιο υψηλές τιμές, διακρίνονται στους σταθμούς MOT16A (0,19 $\mu\text{g/L}$) και UN4 (0,13 $\mu\text{g/L}$).

Οι κατανομές των διαλυτών Fe και V, ήταν παρόμοιες. Τα πιο υψηλά επίπεδα διαλυτού Fe προσδιορίστηκαν στους UN5 (2,9 $\mu\text{g/L}$), MOT16 (2,0 $\mu\text{g/L}$), UN4 (2,0 $\mu\text{g/L}$) και UN11 (2,1 $\mu\text{g/L}$) και του διαλυτού V στους UN5 (1,3 $\mu\text{g/L}$), UN6 (1,2 $\mu\text{g/L}$) και UN4 (1,2 $\mu\text{g/L}$).

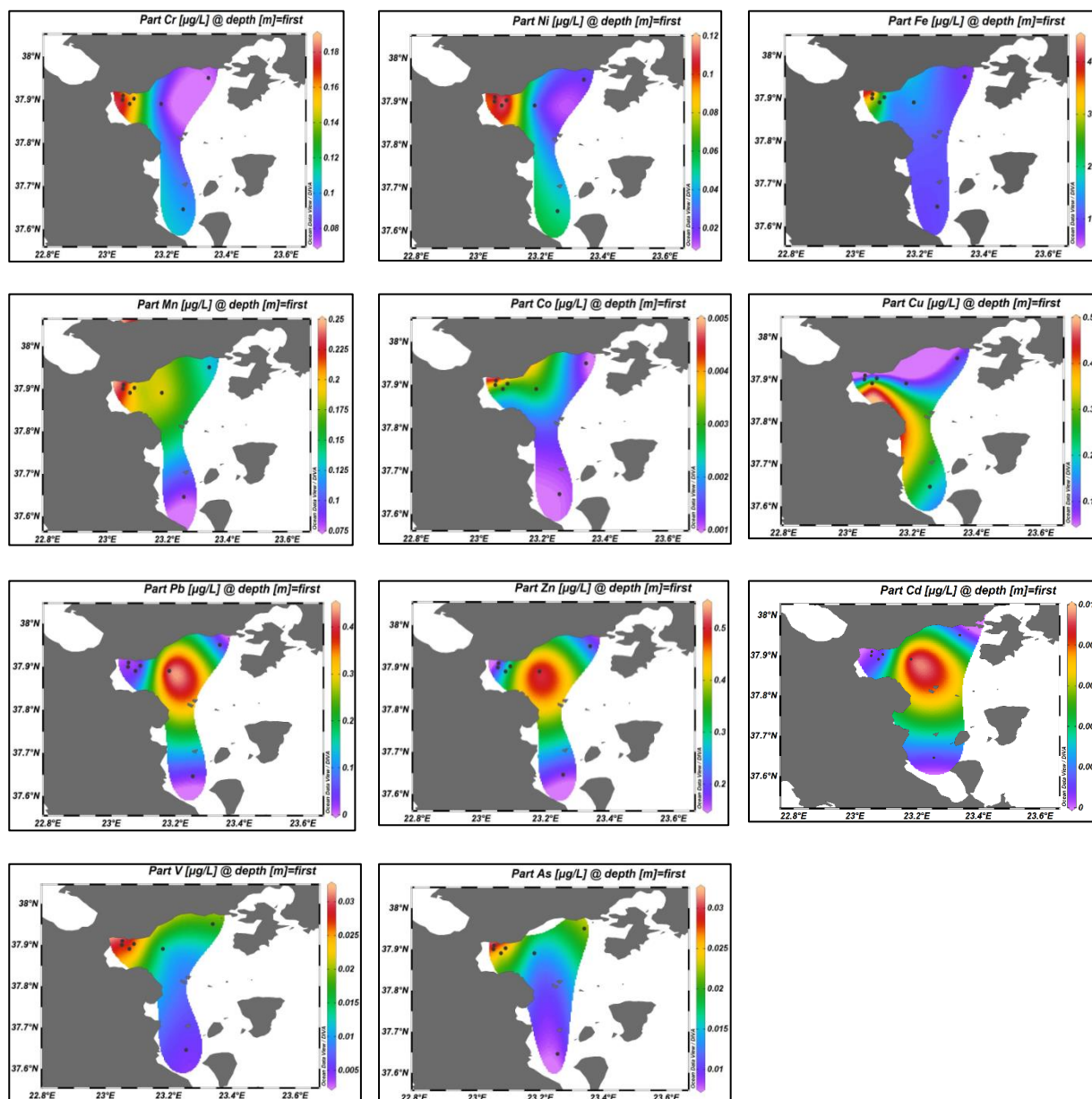


Σχήμα 5.8: Επιφανειακές κατανομές διαλυτών μετάλλων (Ocean Data View 2021).

Στις επιφανειακές κατανομές των σωματιδιακών μετάλλων, τα επίπεδα Cr (0,07-0,18 $\mu\text{g/L}$), Ni (0,02-0,12 $\mu\text{g/L}$), Fe (0,84-4,3 $\mu\text{g/L}$), Mn (0,08-0,24 $\mu\text{g/L}$), Co (1,0-5,0 ng/L), As (8,0-31,0 ng/L), V (5,0-31,0 ng/L) μειώνονταν από το δυτικό προς το ανατολικό τμήμα. Τα μέγιστα διακρίνονται στους βορειοδυτικούς σταθμούς. Το ίδιο είχε φανεί και στην επιφανειακή κατανομή του srm.

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδιακού Cr προσδιορίστηκαν στους MOT16A (0,18 $\mu\text{g/L}$) και UN5 (0,16 $\mu\text{g/L}$) και του σωματιδιακού Ni στους MOT13A (0,11 $\mu\text{g/L}$), MOT16 (0,11 $\mu\text{g/L}$) και UN5 (0,12 $\mu\text{g/L}$). Επιπλέον, ο σωματιδιακός Fe παρουσίασε μέγιστο στον MOT13A (4,3 $\mu\text{g/L}$) και τα πιο υψηλά επίπεδα σωματιδιακού Mn προσδιορίστηκαν στους MOT13A (0,24 $\mu\text{g/L}$), MOT16A (0,22 $\mu\text{g/L}$) και UN5 (0,21 $\mu\text{g/L}$).

Στις κατανομές των σωματιδιακών Pb (0,02-0,44 $\mu\text{g/L}$), Zn (0,15-0,51 $\mu\text{g/L}$) και Cd (0,3-9,8 ng/L), οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στον UN6. Επιπροσθέτως, η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Cu εντοπίστηκε στον UN5 (0,47 $\mu\text{g/L}$) και του Co στον MOT13A. Τέλος, τα πιο υψηλά επίπεδα σωματιδιακού V φάνηκαν στους σταθμούς MOT13A (31,0 ng/L) και UN5 (28,0 $\mu\text{g/L}$) και του As στους MOT13A (31,0 ng/L), MOT16A (27,0 ng/L) και MOT16 (26,0 ng/L).



Σχήμα 5.9: Επιφανειακές κατανομές σωματιδιακών μετάλλων (Ocean Data View 2021).

Σχολιασμός

Οι συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe, Mn, Co και V στους βορειοδυτικούς σταθμούς, κοντά στο Σουσάκι (MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5), πιθανόν οφείλονται στην παρουσία των οφιολιθικών πετρωμάτων της ξηράς⁵². Η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδιακού Fe στην επιφάνεια του MOT13A, σχετίζεται και με την επίδραση της ξηράς, λόγω της μικρής απόστασής του από την ακτή⁵⁷.

Το Ni, ίσως έχει και ανθρωπογενή προέλευση, αφού συναντάται στα πετρελαιοειδή. Άλλωστε, οι σταθμοί MOT13A, MOT16 και UN5 είναι κοντά στο διύλιστήριο και γενικά στη θαλάσσια περιοχή, υπάρχει αυξημένη κίνηση πλοίων. Ακόμη, οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Ni, πιθανόν σχετίζονται και με την απελευθέρωσή του από τα ευδιάλυτα ιζήματα⁵⁷.

Τα μέγιστα των σωματιδιακών Pb, Zn και Cd, παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια του σταθμού UN6. Ο συγκεκριμένος σταθμός βρίσκεται πιο μακριά από τη βιομηχανική ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού. Οπότε τα μέγιστα των παραπάνω μετάλλων ίσως οφείλονται στην κίνηση των πλοίων για τη λειτουργία της Μότορ Όιλ και για τις ανάγκες φόρτωσης και εκφόρτωσης των άλλων βιομηχανιών⁵⁷, καθώς και στην αντικυκλωνική κυκλοφορία των υδάτων πάνω από το θερμοκλινές⁵⁹ (20m).

5.4 Εκτίμηση ποιότητας νερού

Η πρώτη νομοθεσία η σχετική με την ποιότητα του νερού θεσπίστηκε το 1975 από την USEPA (United States Environmental Protection Agency), αναθεωρήθηκε το 1983 και χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Η νομοθεσία λειτουργεί ως οδηγός για τις επιπτώσεις τοξικών ρύπων στα νερά, με στόχο την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και της υγείας του ανθρώπου, μέσω πρωτοπόρων προτάσεων για την επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων και για την προστασία και τη διατήρηση των φυσικών πόρων.

Στις ΗΠΑ, θεσπίστηκαν από την USEPA τα κριτήρια ποιότητας θαλάσσιου νερού. Το πρώτο είναι το CMC (Criterion Maximum Concentration) και έχει ως στόχο την προστασία των υδρόβιων οργανισμών από βραχεία έκθεση σε ρύπους. Το δεύτερο είναι το CCC (Criterion Continuous Concentration) και προστατεύει τους οργανισμούς από τη μακροχρόνια έκθεση¹³⁰. Στον πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις CMC και CCC για ορισμένα βαρέα μέταλλα στο θαλασσινό νερό¹³¹. Ο πλήρης πίνακας με τις συγκεντρώσεις για διάφορους ρύπους βρίσκεται στην ιστοσελίδα της USEPA (<http://www.epa.gov/ost/pc/revcom.pdf>).

Ο τρόπος δημιουργίας των κριτηρίων βασίστηκε σε 5 είδη δυσμενών επιπτώσεων και συγκεκριμένα στην οξεία τοξικότητα σε ζώα, στη χρόνια τοξικότητα σε ζώα, την τοξικότητα σε φυτά, τη βιοσυσσώρευση, καθώς και σε κάποιο άλλο είδος τοξικής επίδρασης. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη θέσπιση των κριτηρίων ήταν:

1. Αποτελέσματα από αποδεκτά τεστ τοξικότητας, όπου συμμετείχε τουλάχιστον ένα είδος ζώου από κάθε μια από 8 οικογένειες ζώων διαφόρων φύλων.
2. Αναλογίες οξείας και χρόνιας δράσης σε τουλάχιστον τρεις διαφορετικές οικογένειες (ένα ψάρι, ένα ασπόνδυλο και ένα πολύ ευαίσθητο είδος του θαλασσινού νερού οπότε τα δύο πρώτα μπορεί να είναι γλυκού νερού).
3. Αποτελέσματα από τουλάχιστον ένα αποδεκτό τεστ τοξικότητας με ένα θαλασσινό φύκος ή ένα θαλάσσιο (vascular) φυτό.
4. Ένας τουλάχιστον παράγοντας βιοσυγκέντρωσης που έχει προσδιοριστεί για θαλάσσιο είδος για το οποίο υπάρχει μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση μετάλλου στον ιστό¹³⁰.

Πίνακας 5.9: Κριτήρια ποιότητας θαλάσσιου νερού CMC και CCC (µg/L)

ΜΕΤΑΛΛΟ	CMC (µg/L)	CCC(µg/L)
Cu	4,8	3,1
Pb	210	8,1
Zn	90	81
Cd	33	7,9
Ni	74	8,2
Cr (VI)	1100	50
As	69	36

Οι συγκεντρώσεις σωματιδιακών Cr και As και ολικών Ni, Cu, Pb, Cd και Zn, συγκρίθηκαν με τα κριτήρια ποιότητας της USEPA και ήταν χαμηλότερες από τα όρια της οξείας τοξικότητας και της μακροχρόνιας τοξικότητας. Άρα δεν προκαλούν οξείες ή μακροχρόνιες βλάβες στους υδρόβιους οργανισμούς.

5.5 Διαχρονική εξέλιξη ρύπανσης

5.5.1 Ανά περιοχή σταθμών

Σταθμοί MOT13A, MOT16

Οι συγκεντρώσεις Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn στα υδατικά δείγματα των σταθμών MOT13A και MOT16, συγκρίθηκαν με εκείνες που είχαν προσδιοριστεί δέκα χρόνια νωρίτερα (Σεπτέμβριος του 2006 και του 2007)⁵⁷ (παράρτημα 16).

Όλες οι στατιστικές δοκιμές έγιναν στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020.

Για τον προσδιορισμό της επικρατούσας μορφής των μετάλλων, έπρεπε να συγκριθεί στατιστικά ο μέσος όρος συγκεντρώσεων της διαλυτής μορφής κάθε μετάλλου στα δείγματα κάθε έτους, με τον αντίστοιχο της σωματιδιακής του μορφής.

Για το σκοπό αυτό, αρχικά έγινε ο έλεγχος κανονικότητας (δοκιμές Shapiro-Wilk και Kolmogorov-Smirnov), ο οποίος έδειξε ότι τα περισσότερα δεδομένα δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε η στατιστική σύγκριση των μέσων όρων των συγκεντρώσεων διαλυτών και σωματιδιακών μετάλλων έγινε με μη παραμετρικές δοκιμές (Mann-Whitney, Kolmogorov-Smirnov).

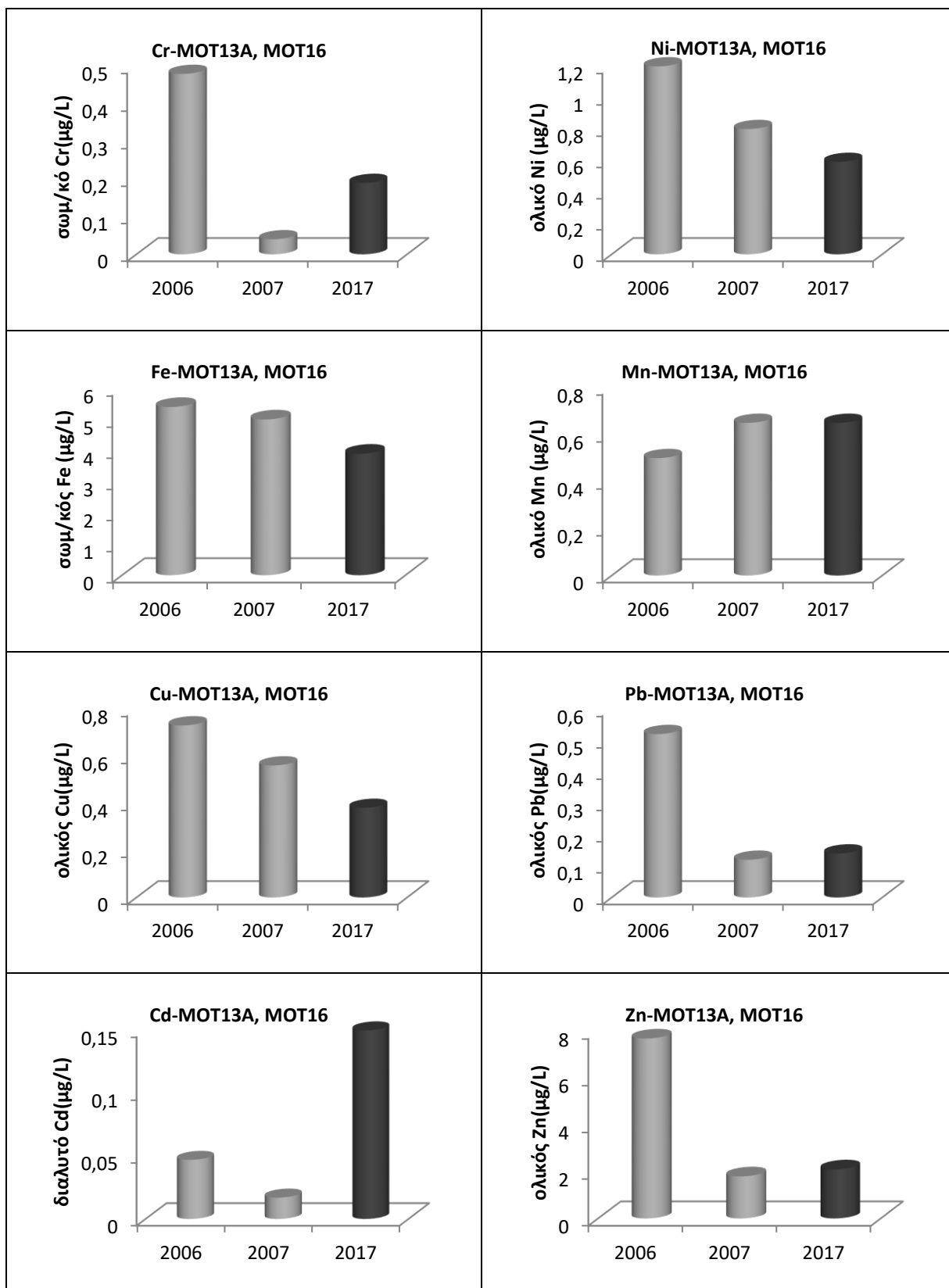
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα:

- Ο μέσος όρος διαλυτού Ni αποδείχτηκε στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού.
- Τα επίπεδα διαλυτού Mn δεν ήταν στατιστικά διαφοροποιημένα από εκείνα του σωματιδιακού.
- Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Cu, ήταν στατιστικά υψηλότερος από τον αντίστοιχο του σωματιδιακού.
- Η επικρατούσα μορφή των Pb και Zn ήταν η διαλυτή. Η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα επίπεδα των δύο μορφών δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα του 2006.
- Ο μέσος όρος διαλυτού Cd ήταν στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού.

Στη συνέχεια, σχεδιάστηκαν τα ραβδογράμματα του σχήματος 5.10, σύμφωνα με το γεωμετρικό μέσο όρο ολικών (διαλυτών και σωματιδιακών) Ni, Mn, Cu, Pb, Zn και του διαλυτού Cd στο συνολικό αριθμό των υδατικών δειγμάτων και των δύο σταθμών.

Οι συγκεντρώσεις Cd στα δείγματα του 2017 (γ.μ.ο.=0,15μg/L) ήταν υψηλότερες από εκείνες των ετών 2006 (γ.μ.ο.=0,04μg/L) και 2007 (γ.μ.ο.=0,02μg/L).

Από την άλλη μεριά, το 2017, ο γεωμετρικός μέσος όρος συγκεντρώσεων Cu (0,38μg/L), Pb (0,14μg/L) και Zn (2,1μg/L) ήταν στα ίδια επίπεδα με το 2007 (Cu:0,56μg/L, Pb:0,12μg/L, Zn:1,8μg/L), αλλά χαμηλότερος από το 2006 (Cu:0,73μg/L, Pb:0,52μg/L, Zn:7,7μg/L).



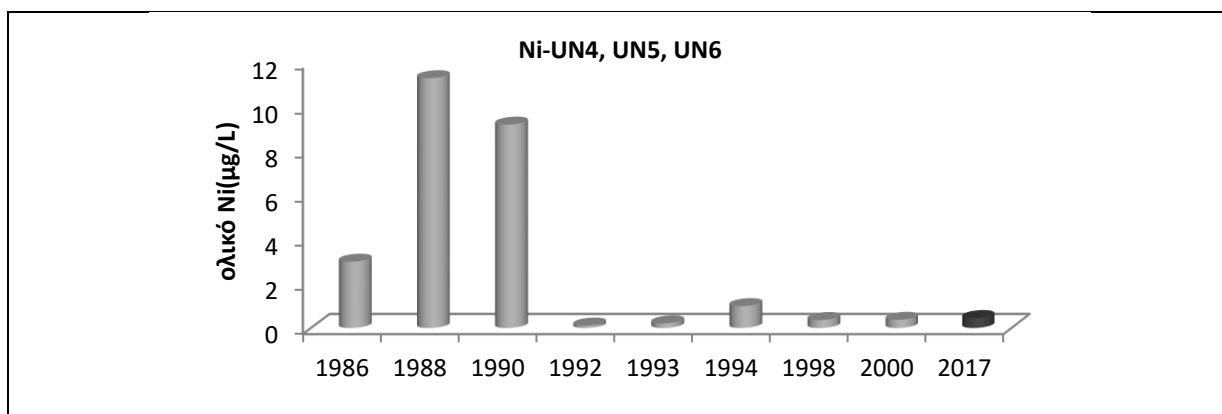
Σχήμα 5.10: Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (μg/L) στους MOT13A και MOT16.

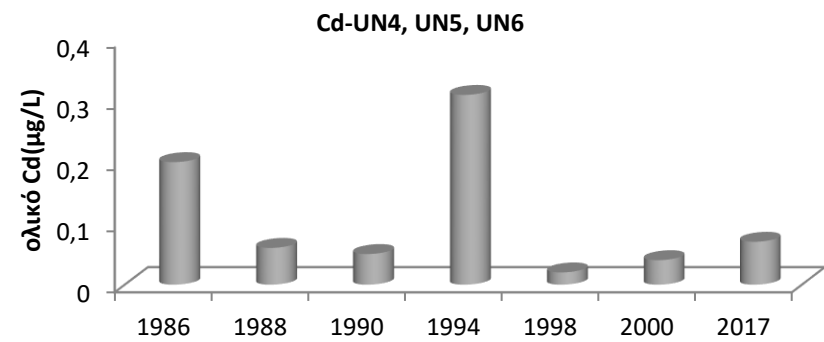
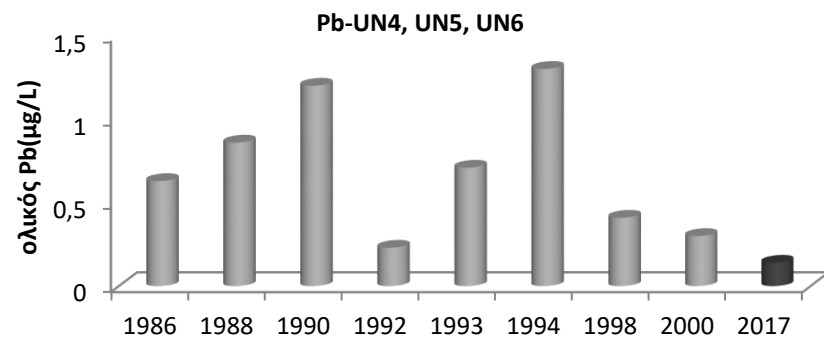
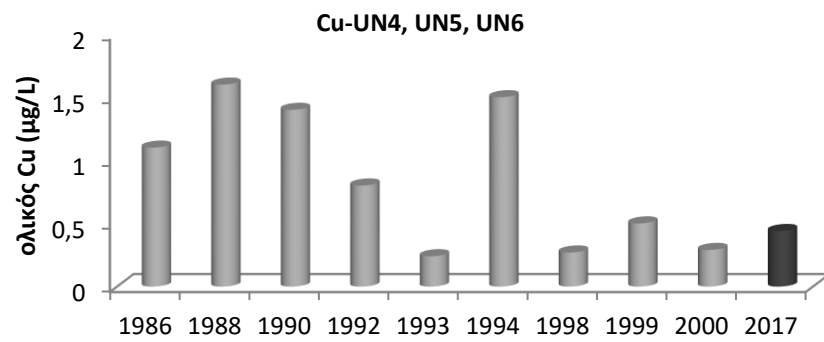
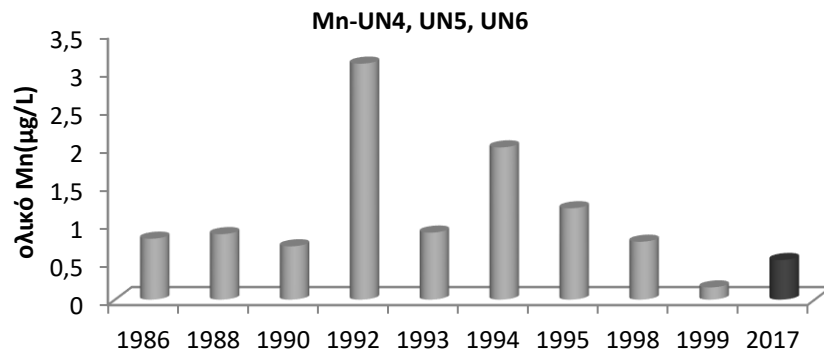
Σταθμοί UN4, UN5, UN6

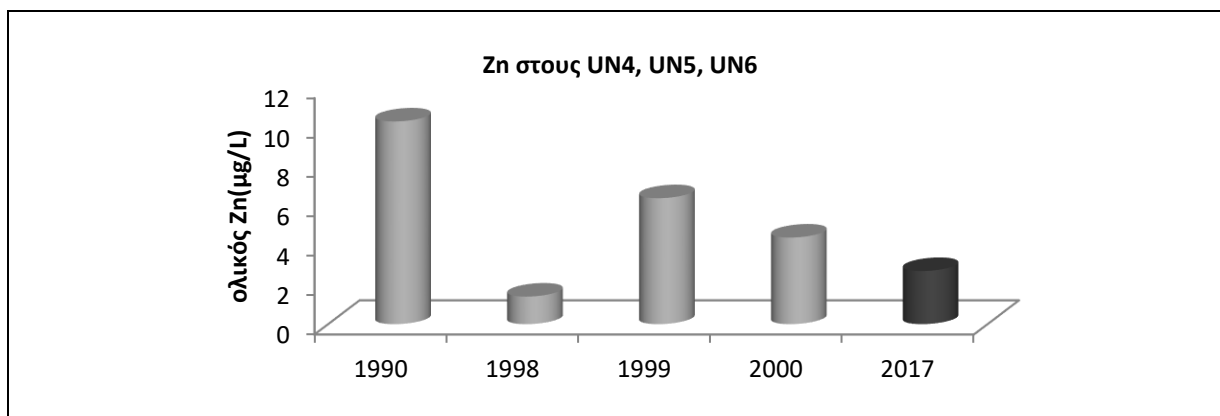
Οι συγκεντρώσεις Fe, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn στα υδατικά δείγματα των σταθμών UN4, UN5 και UN6 του 2017 συγκρίθηκαν με εκείνες στα δείγματα των φθινοπωρινών δειγματοληψιών (Σεπτέμβριος, Οκτώβριος, Νοέμβριος) του χρονικού διαστήματος 1986-2017 (τεχνικές εκθέσεις medrol 1986-2000) (παράρτημα 17).

Από τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων για την επικρατούσα μορφή των μετάλλων στα υδατικά δείγματα των τριών σταθμών κάθε έτους, φάνηκε ότι:

- Το 2017, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Fe δεν διέφερε στατιστικά από εκείνον του σωματιδιακού. Όμως στα δείγματα του 1990 στατιστικά υψηλότερος ήταν ο μέσος σωματιδιακός Fe.
- Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Ni ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες του σωματιδιακού. Στα δείγματα του 1992 δεν αποδείχτηκε η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στις μορφές.
- Τα επίπεδα διαλυτού Mn δεν παρουσίασαν στατιστική διαφοροποίηση από τα αντίστοιχα του σωματιδιακού. Μόνο το 1992, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Mn ήταν στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού και τα έτη 1995 και 1994, στατιστικά υψηλότερα αποδείχτηκαν τα επίπεδα του σωματιδιακού Mn.
- Τα επίπεδα διαλυτού Cu ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα του σωματιδιακού. Το έτος 1998 οι μέσοι όροι συγκεντρώσεων των δύο μορφών δεν διέφεραν στατιστικά.
- Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cd ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες του σωματιδιακού. Όμως στα δείγματα των ετών 1998 και 1992 δεν υπήρξε στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα επίπεδα διαλυτής και σωματιδιακής μορφής.
- Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Pb, ήταν στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού. Η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των δύο μορφών δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα των ετών 2017 και 1998.
- Τα έτη 2017, 1999 και 1990, ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Zn, αποδείχτηκε στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού. Όμως τα 2000 και 1998, στατιστικά υψηλότερες ήταν οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού Zn.







Σχήμα 5.11: Διαχρονική εξέλιξη Ni, Mn, Cu, Pb, Cd και Zn (µg/L) στους UN4, UN5, UN6.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (σχήμα 5.11), το 2017, ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων ολικού Fe (4,4µg/L) ήταν χαμηλότερος από εκείνον στα δείγματα του 1990 (13,7µg/L).

Επιπλέον, ο μέγιστος γεωμετρικός μέσος όρος των επιπέδων ολικού Ni εντοπίστηκε το 1988 (11,3 µg/L). Μετά, ήταν εμφανής η μείωση ως το 1993 (0,21 µg/L), αλλά και η αύξηση από το 1993 ως το 1994 (0,99 µg/L) και η μείωση από το 1994 ως το 2017 (0,45 µg/L).

Επίσης, στο γεωμετρικό μέσο όρο των συγκεντρώσεων ολικού Mn, φάνηκε αύξηση από το 1990 (0,70µg/L) έως το 1992 (3,1µg/L), και στη συνέχεια μείωση ως το 2017 (0,52µg/L).

Επίσης, οι συγκεντρώσεις ολικού Cu στα δείγματα των ετών 1986 (γ.μ.ο.=1,1µg/L), 1988 (γ.μ.ο.=1,6µg/L) και 1990 (γ.μ.ο.=1,4µg/L) ήταν παραπλήσιες. Όμως είναι εμφανής η μείωση του γεωμετρικού μέσου όρου των συγκεντρώσεων κατά το χρονικό διάστημα 1990-1993 και η αύξηση από το 1993 (0,24µg/L) ως το 1994 (1,5µg/L). Πάντως είναι χαρακτηριστική η μείωση από το 1994 ως το 2017 (0,44µg/L).

Επιπλέον, ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων του ολικού Pb αυξήθηκε από το 1986 (0,63µg/L) ως το 1990 (1,2µg/L), μειώθηκε ως το 1992 (0,23µg/L) και αυξήθηκε ως το 1994 (1,3µg/L), όπου ήταν ο μέγιστος. Ακολούθως υπήρξε μείωση ως το 2017 (0,14µg/L).

Ο γεωμετρικός μέσος όρος συγκεντρώσεων ολικού Cd, εμφάνισε μέγιστο το 1994 (0,32µg/L) και μειωνόταν ως το 2017 (0,07µg/L).

Τέλος, στο ραβδόγραμμα του ολικού Zn ξεχώρισε ο μέγιστος γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων το 1990 (10,3µg/L). Τα επίπεδα μειώνονταν έως το 2017 (γ.μ.ο.=2,7µg/L).

Συγκεντρωτικά, οι μέγιστες τιμές του γεωμετρικού μέσου όρου των ολικών Cu, Pb και Cd, εντοπίστηκαν το 1994. Από αυτό το έτος και μετά, μάλλον λόγω της έναρξης λειτουργίας της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλεια¹³², οι συγκεντρώσεις και των τριών μετάλλων μειώνονταν έως το 2017. Βέβαια, η μικρή αύξηση των επιπέδων Cu και Zn κατά το 1998-1999, πιθανόν σχετίζεται με κάποια νέα πηγή ανθρωπογενούς επίδρασης¹³².

Σταθμός UN11

Οι συγκεντρώσεις Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn στα υδατικά δείγματα του σταθμού UN11 συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες των φθινοπωρινών δειγματοληψιών (Σεπτέμβριος, Οκτώβριος, Νοέμβριος) του διαστήματος 1986-2017 (τεχνικές εκθέσεις medrol 1986-2000).

Επιπροσθέτως, λόγω του μεγάλου βάθους του, μελετήθηκε και η διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις στα ύδατα πάνω από το θερμοκλινές (<100m) και στα βαθύτερα ύδατα

(>100m) (σχήμα 5.13). Τα αποτελέσματα παρατίθενται αναλυτικά στο παράρτημα 15 και συνοψίζονται στις επόμενες παραγράφους.

Για όσα μέταλλα προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις της διαλυτής και της σωματιδιακής μορφής στον UN11, πραγματοποιήθηκε στατιστική σύγκριση των μέσων όρων των δύο μορφών, από την οποία φάνηκε ότι:

- Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Ni ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες του σωματιδιακού. Τα έτη 1992 και 1988 δεν φάνηκε η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο μορφές.
- Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Mn δεν ήταν στατιστικά διαφοροποιημένος από εκείνον του σωματιδιακού. Όμως στα δείγματα του 1993, τα επίπεδα σωματιδιακού Mn, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα του διαλυτού.
- Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cu αποδείχθηκαν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες του σωματιδιακού. Η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στους μέσους όρους των δύο μορφών δεν παρουσιάστηκε στα δείγματα των ετών 2000, 1992 και 1986.
- Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Pb ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες του σωματιδιακού.
- Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Cd ήταν στατιστικά υψηλότερος από εκείνον του σωματιδιακού. Όμως το 1998 και το 1992, δεν φάνηκε η στατιστική διαφοροποίηση.
- Τα επίπεδα διαλυτού Zn ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα του σωματιδιακού. Όμως στα δείγματα του 2000, επικρατούσε η σωματιδιακή μορφή. Τέλος, το 1998, η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στους μέσους όρους των μορφών δεν αποδείχτηκε.

Ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων του σωματιδιακού Fe (1,2μg/L) στα δείγματα του 2017 ήταν χαμηλότερος από εκείνον στα δείγματα του 2004 (2,2μg/L).

Επίσης, τα επίπεδα διαλυτού Co στα δείγματα του 2017 (γ.μ.ο.= 7,0ng/L) ήταν χαμηλότερες από εκείνες στα δείγματα του 2014 (γ.μ.ο.=14,0ng/L).

Ο γεωμετρικός μέσος όρος συγκεντρώσεων ολικού Ni εμφάνισε μείωση από το 1988 έως το 1993 (0,22μg/L), αύξηση από το 1993 έως το 1994 (0,86μg/L) και μείωση ως το 2017 (0,42 μg/L). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για το διαλυτό Ni (1988: 3,4μg/L, 1993: 0,13μg/L, 1994: 0,61μg/L, 2017: 0,38μg/L) (σχήμα 16).

Ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων του διαλυτού Mn παρουσίασε μέγιστο (1,8 μg/L) στα δείγματα του 1992, στη συνέχεια μειώθηκε έως το 1995 (0,05μg/L) και αυξήθηκε ως το 2017 (0,18μg/L). Επίσης, ο γεωμετρικός μέσος όρος των επιπέδων του σωματιδιακού Mn εμφάνισε μέγιστο το 1994 (2,4μg/L) και από εκείνη τη χρονιά και μετά μειωνόταν μέχρι το 2017 (0,24μg/L).

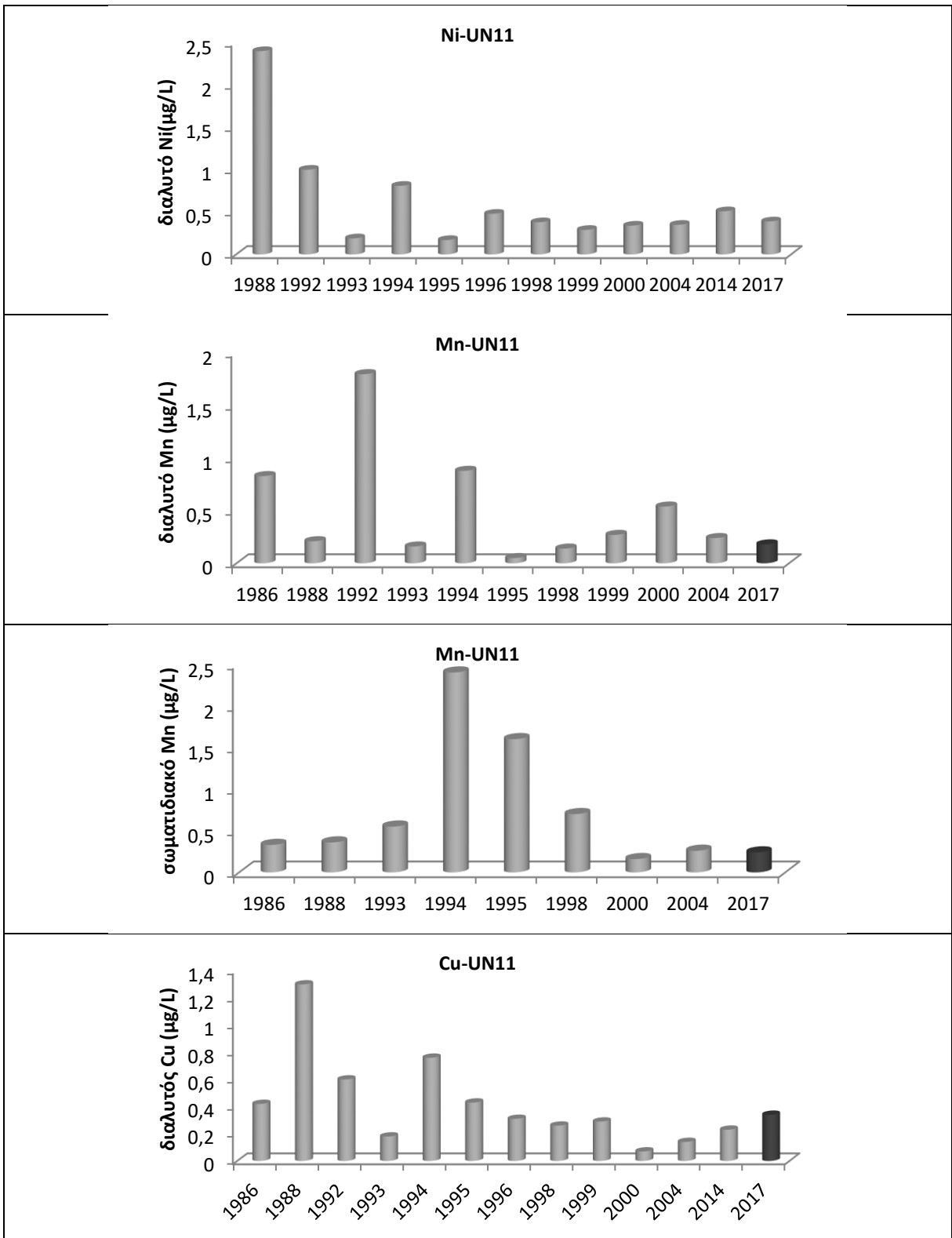
Επιπροσθέτως, το 1988 μετρήθηκαν τα πιο υψηλά επίπεδα διαλυτού Cu (γ.μ.ο.=1,3μg/L). Από εκεί και πέρα, είναι εμφανής η μείωση των συγκεντρώσεων από το 1994 (γ.μ.ο.=0,76μg/L) μέχρι το 2017 (γ.μ.ο.=0,34μg/L).

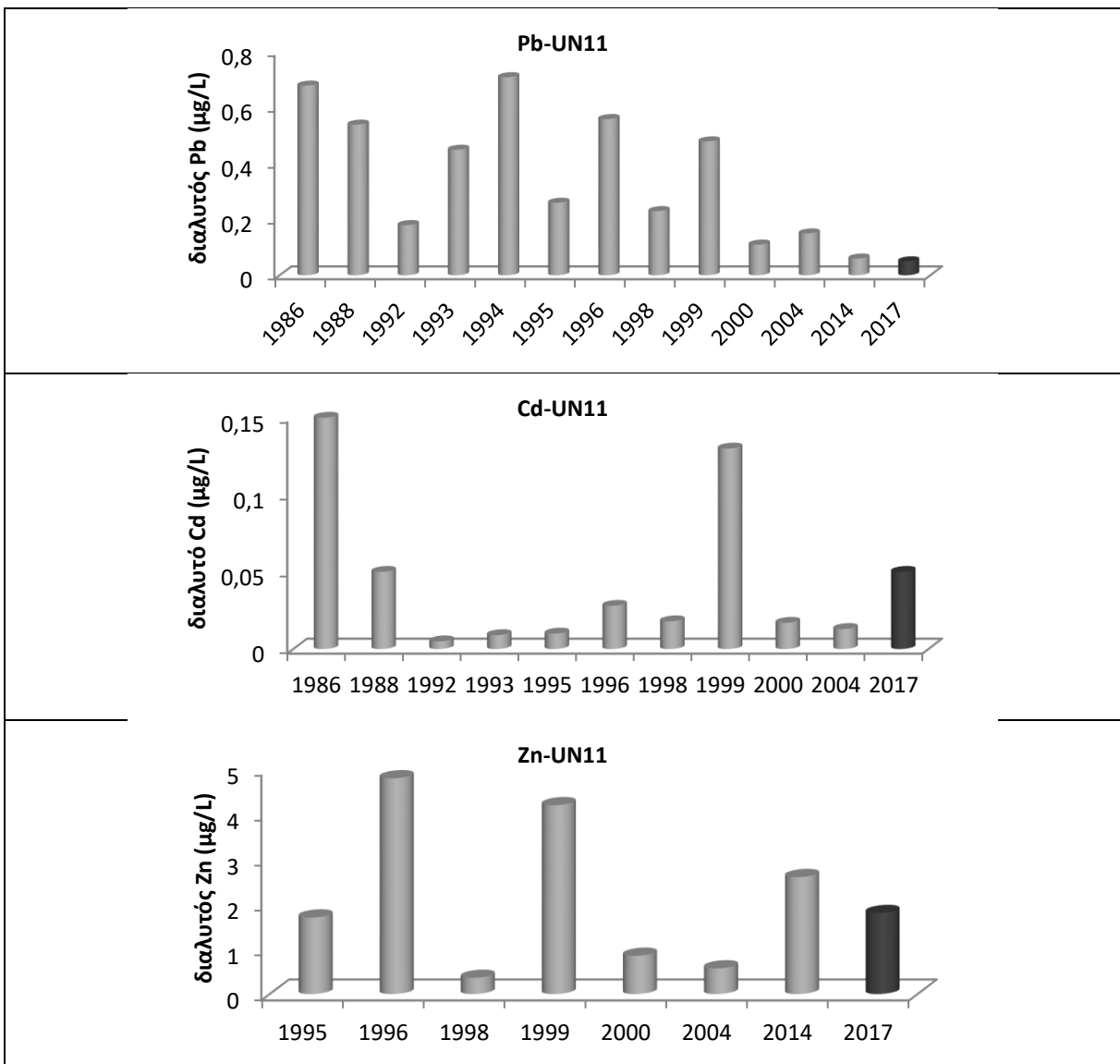
Ακόμη, ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων διαλυτού Pb εμφάνισε μέγιστο το 1994 (0,71μg/L) και τα επόμενα χρόνια παρουσίασε μείωση ως το 2017 (0,05μg/L).

Οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cd, εμφάνισαν μέγιστο το 1986 (γ.μ.ο.=0,15μg/L) και μειώνονταν από το 1999 (γ.μ.ο.=0,13μg/L) έως το 2017 (γ.μ.ο.=0,05μg/L). Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για τις συγκεντρώσεις διαλυτού Zn, των οποίων ο μέγιστος γεωμετρικός μέσος (4,8μg/L) προσδιορίστηκε το 1996. Από εκεί και πέρα, οι συγκεντρώσεις μειώνονταν έως το 2017 (1,8μg/L).

Συγκεντρωτικά, στο σχήμα 5.12 είναι εμφανής η μείωση των συγκεντρώσεων των διαλυτών Cu και Pb από το 1994 έως το 2017. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των διαλυτών Cu, Pb, Cd και

Ζη είναι λίγο αυξημένες το 1999 σε σχέση με τα προηγούμενα έτη και μειώνονται ως το 2017, κάτι που πιθανόν οφείλεται στην ανθρωπογενή επίδραση¹³².





Σχήμα 5.12: Διαχρονική εξέλιξη Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (µg/L) στο σταθμό UN11.

5.5.2 Συγκεντρώσεις στα ρηχά και στα βαθιά ύδατα

Τα έτη 1988 και 1992 και το χρονικό διάστημα 1996-2017, με εξαίρεση το 1998, τα επίπεδα διαλυτού Ni στα βαθιά νερά (>100m) ξεπερνούσαν εκείνα στα ρηχά (<100m). Η αύξηση με το βάθος οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες ανοξίας στα μεγάλα βάθη, οι οποίες συνέβαλαν στην απελευθέρωση διαλυτού Ni από την αναγωγή και τη διάλυση των οξειδίων του Mn και του Fe¹²³. Από το 1999 και μετά, η διαφορά ανάμεσα στο γεωμετρικό μέσο όρο των συγκεντρώσεων στα ρηχά ύδατα και σε εκείνον στα βαθιά μικραίνει, μέχρι που το 2017 είναι αμελητέα (σχήμα 5.13).

Το 1988, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Mn σε βάθη κάτω από το θερμοκλινές, (γ.μ.ο.=0,41µg/L), ήταν υψηλότερες από εκείνες στα πιο ρηχά νερά (γ.μ.ο.=0,13µg/L). Το ίδιο παρατηρήθηκε και κατά το χρονικό διάστημα 1994-2004, με εξαίρεση το 1998. Αυτό οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες ανοξίας στα μεγάλα βάθη¹²⁶. Το 2017, τα πιο υψηλά επίπεδα διαλυτού Mn εντοπίστηκαν στα πιο ρηχά νερά (<100m: γ.μ.ο.=0,32µg/L, >100m: γ.μ.ο.=0,10µg/L). Ακόμη, με εξαίρεση το 1994, τα επίπεδα του σωματιδιακού Mn κάτω από το θερμοκλινές, ήταν υψηλότερα από ό,τι στα πιο ρηχά.

Κατά το χρονικό διάστημα 1988-1994, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cu στα βάθη κάτω από το θερμοκλινές, ήταν υψηλότερες από εκείνες στα πιο ρηχά ύδατα. Το ίδιο φάνηκε και στα δείγματα του 2017. Από το 1995 έως το 2014, με εξαίρεση το 1996, τα επίπεδα διαλυτού Cu στα βαθιά νερά ήταν χαμηλότερα από εκείνα στα ρηχά. Η μείωση με το βάθος, μάλλον οφείλεται στη συγκαταβύθιση των σουλφιδίων του Cu με τα σουλφίδια του Fe υπό συνθήκες ανοξίας¹²³.

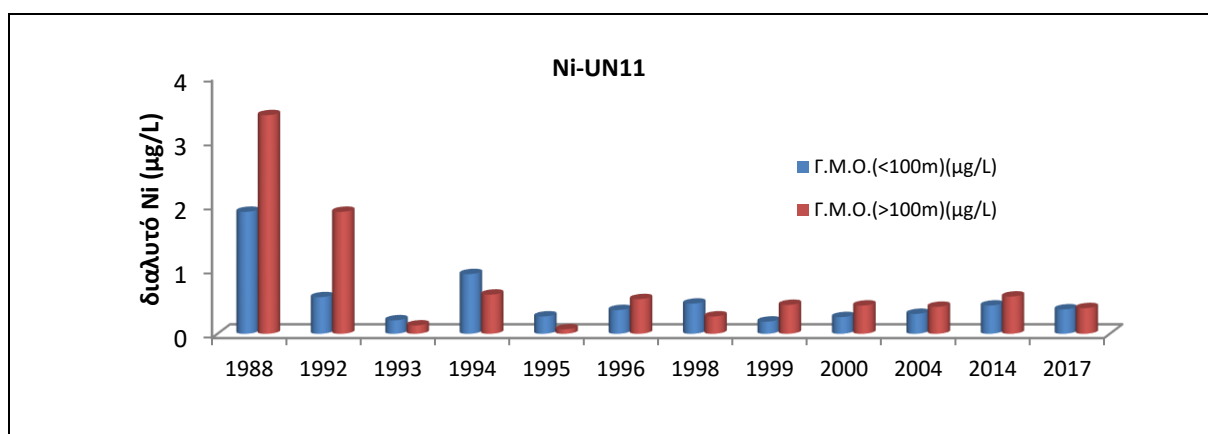
Κατά το χρονικό διάστημα 1986-1993, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Pb στα βαθιά ύδατα, ήταν υψηλότερες από εκείνες στα ρηχά. Όμως από το 1994 και μετά, τα επίπεδα διαλυτού Pb στα βαθιά ύδατα ήταν μειωμένα σε σχέση με τις τιμές στα υπερκείμενα ύδατα. Η μείωση με το βάθος και ιδιαίτερα η μεγάλη διαφορά των συγκεντρώσεων στα υδατικά δείγματα των ετών 1994, 1998 και 1999, πιθανόν οφείλεται στην απομάκρυνση του διαλυτού Pb από την υδάτινη στήλη και στην ακόλουθη καταβύθιση σουλφιδίων¹²⁸.

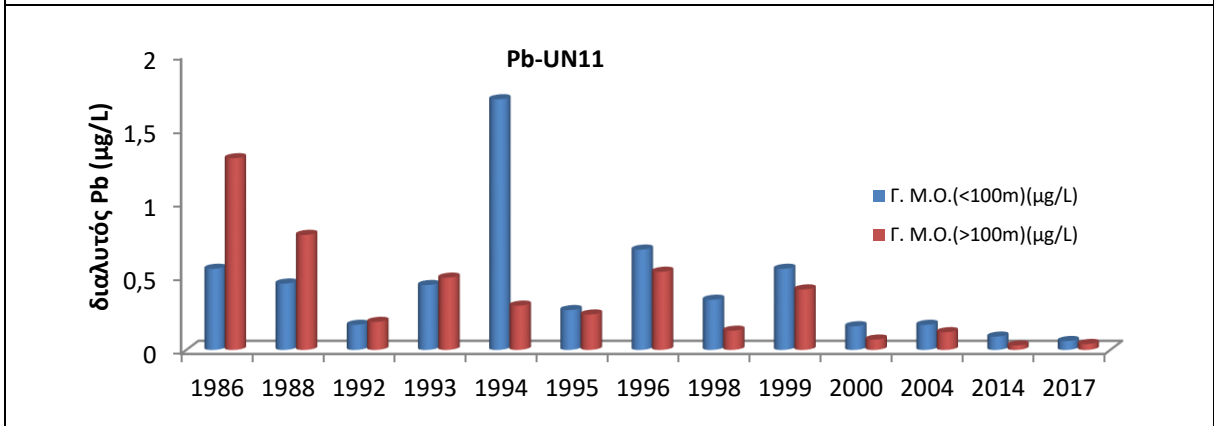
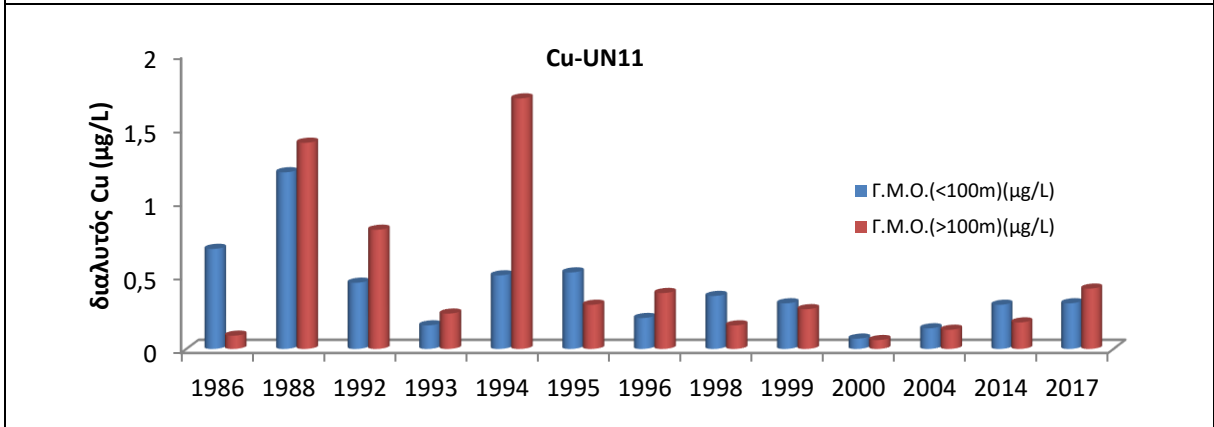
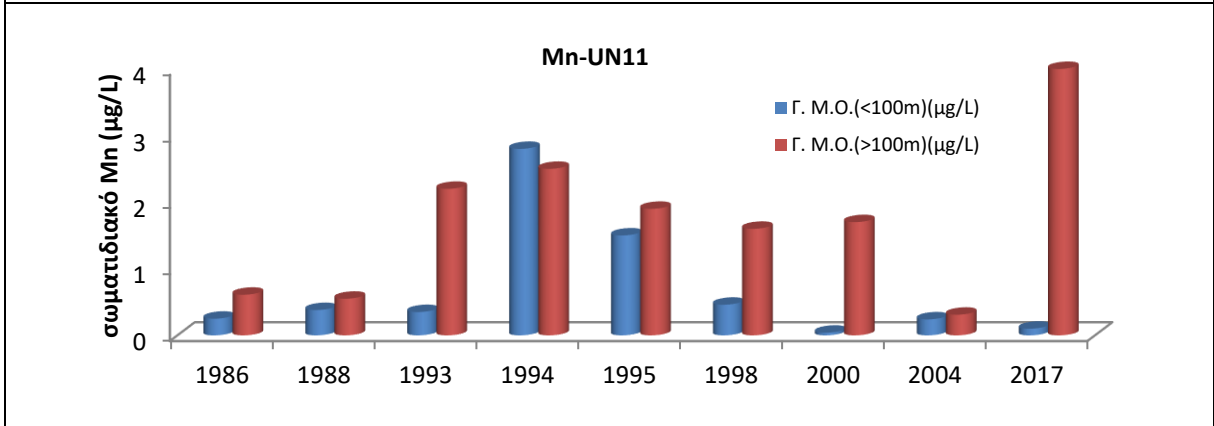
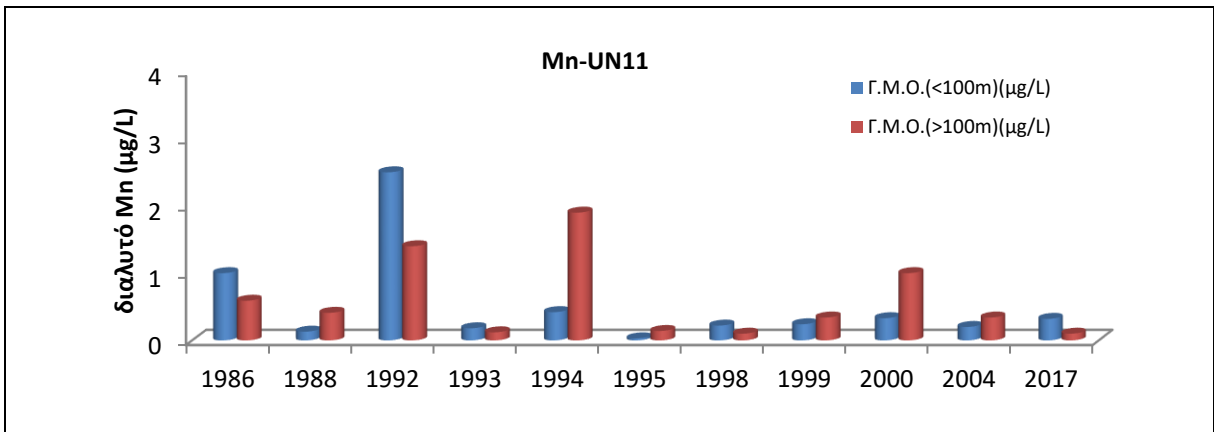
Τα έτη 1996, 1998, 2000 και 2014, οι συγκεντρώσεις διαλυτού Cd στα ρηχά νερά ήταν υψηλότερες από εκείνες στα βαθιά. Η μείωση με το βάθος, οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες ανοξίας στα μεγάλα βάθη¹²⁶. Τα έτη 1988, 1992, 1995 και 2017 δεν υπήρξε διαφορά ανάμεσα στα επίπεδα στα ρηχά και στα βαθιά ύδατα. Τέλος, τα έτη 1986, 1999 και 2004, τα επίπεδα διαλυτού Cd στα βαθιά νερά προσδιορίστηκαν υψηλότερα από εκείνα στα βάθη πάνω από το θερμοκλινές.

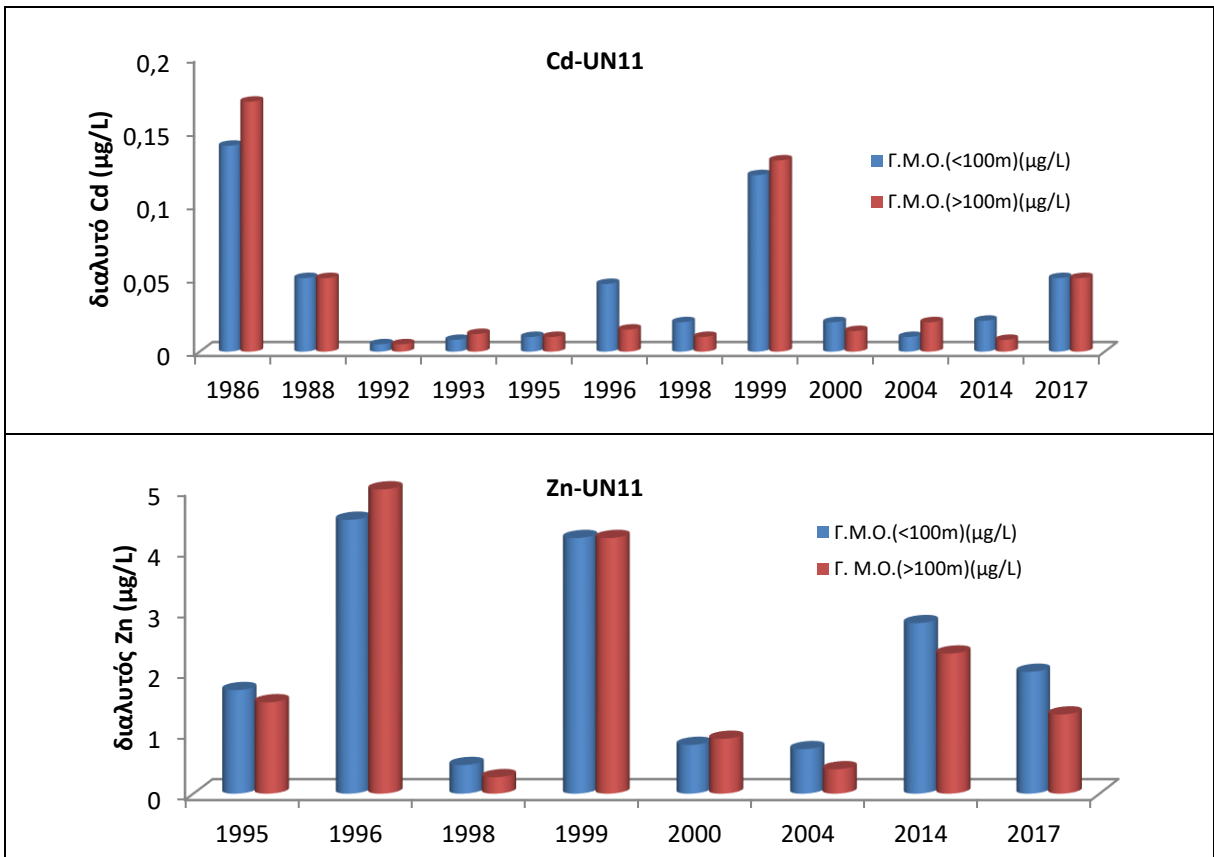
Τα έτη 1995, 1998, 2004, 2014 και 2017, τα επίπεδα διαλυτού Zn στα ύδατα πάνω από το θερμοκλινές ήταν υψηλότερα από εκείνα στα μεγάλα βάθη. Η μείωση με το βάθος, ίσως οφείλεται στο σχηματισμό και την καταβύθιση σουλφιδίων υπό τις συνθήκες υποοξίας¹²³. Το 1999 δεν υπήρξε διαφορά ανάμεσα στους γεωμετρικούς μέσους όρους. Τέλος, τα έτη 1996 και 2000 υψηλότερα ήταν τα επίπεδα στα ύδατα βάθους μεγαλύτερου των 100m.

Ακόμη, το 2017, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού Fe στα ρηχά νερά (γ.μ.ο.=0,93μg/L) ήταν χαμηλότερες από εκείνες στα βαθύτερα (γ.μ.ο.=2,2μg/L)¹²⁶. Το ίδιο έτος, το διαλυτό Co είχε παρόμοια συμπεριφορά με το διαλυτό Mn. Πιο συγκεκριμένα, ο γεωμετρικός μέσος όρος συγκεντρώσεων διαλυτού Co πάνω από το θερμοκλινές (12,0ng/L) ήταν υψηλότερος από εκείνον στα βαθιά (2,0ng/L).

Συγκεντρωτικά, τα επίπεδα του διαλυτού Mn, υποδηλώνουν ότι η ανοξία ήταν ιδιαίτερα έντονη κατά τα έτη 1988, 1994, 1996, 1999 και 2000. Πάντως, το 2017, οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων στα ύδατα πάνω και κάτω από το θερμοκλινές, δείχνουν ότι η ανοξία σε βάθη μεγαλύτερα των 100m, έχει σπάσει.







Σχήμα 5.13: Συγκεντρώσεις Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn (μg/L) στον UN11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

6.1 Κοκκομετρία

Το πολύ χονδρό κλάσμα κάθε ιζήματος (διάμετρος σωματιδίων μεγαλύτερης του 1 mm) που συλλέχθηκε κατά την ξηρή κοσκίνιση, ζυγίστηκε για τον υπολογισμό της κοκκομετρίας και στη συνέχεια απορρίφθηκε. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν μόνο στα δύο κλάσματα των ιζημάτων με τα μικρότερα σωματίδια (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1 mm).

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας παρατίθενται στα παραρτήματα 4 έως 14 και συνοψίζονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Κοκκομετρία ιζημάτων των πυρήνων του Οκτωβρίου του 2017

Πυρήνας	% >1mm		% άμμος		% άργιλος και ιλύς	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
MOT16A	0	1	1	23	77	99
UN5	-	-	1	14	86	99
UN6	0	3	1	32	68	99
UN6A	-	-	1	22	78	99
UN11	0	25	0	15	74	100
UN12	-	-	1	17	83	99
S13	12	25	68	78	4	10
MOT13A	4	28	51	66	15	38
MOT16	3	8	47	65	29	45
UN4	10	31	39	60	20	50

Κατά τη διαδικασία της κοπής των πυρήνων από βάθη μεγαλύτερα των 88m (MOT16A, UN5, UN6, UN6A, UN11, UN12) σε ιζήματα, φάνηκε η αργιλώδης φύση των ιζημάτων. Επίσης, κατά την ξηρή κοσκίνιση των ιζημάτων των πυρήνων MOT16A, UN6, UN6A, UN12, φάνηκε ότι αυτά αποτελούνταν από μαλακό υλικό με κόκκους μη συμπαγείς μεταξύ τους. Επιπροσθέτως, κατά την ίδια διαδικασία φάνηκε ότι τα ιζήματα των πυρήνων UN5, UN11 είχαν χρώμα που γινόταν περισσότερο σκούρο προς τα βαθιά στρώματα και αποτελούνταν από μαλακό υλικό, με περισσότερο συμπιεσμένους μεταξύ τους κόκκους. Η κοκκομετρία έδειξε ότι στα ιζήματα όλων των παραπάνω πυρήνων, το κλάσμα της ιλυαργίλου ήταν το επικρατές, ενώ το ποσοστό της άμμου στα περισσότερα ήταν χαμηλότερο του 10%. Από την άλλη μεριά, κατά την κοπή των πυρήνων σταθμών βάθους από 50m έως και 88m (MOT13A, MOT16, UN4, S13), καθώς και κατά την κοσκίνιση των ιζημάτων, διαπιστώθηκε η αμμώδης φύση και το μαλακό υλικό τους. Επίσης, σύμφωνα με την κοκκομετρία, το αμμώδες κλάσμα ήταν το επικρατές.

Ο πυρήνας MOT16A χωρίστηκε σε 21 οριζόντες. Το ποσοστό του πιο χονδρόκοκκου υλικού (>1mm) θεωρήθηκε αμελητέο, αφού στους περισσότερους οριζόντες ήταν μηδέν και μόνο σε 6 από αυτούς, υπολογίστηκε 1%, καθώς περιείχε υπολείμματα μικρών άσπρων κοχυλιών. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, τα ποσοστά άμμου κυμάνθηκαν από 1% (9-10 cm) ως 23% (26-28 cm). Τα υψηλότερα ποσοστά άμμου παρατηρήθηκαν στους βαθύτερους οριζόντες (από τα 14 cm και κάτω). Οι οριζόντες με ποσοστό άμμου μεγαλύτερο από 10% ήταν μόνο τέσσερις. Τελικά, αποφασίστηκε και για τους 21 οριζόντες, οι αναλύσεις να πραγματοποιηθούν στο κλάσμα της ιλυαργίλου. Άρα ο πυρήνας MOT16A είχε 21 ιζήματα προς ανάλυση.

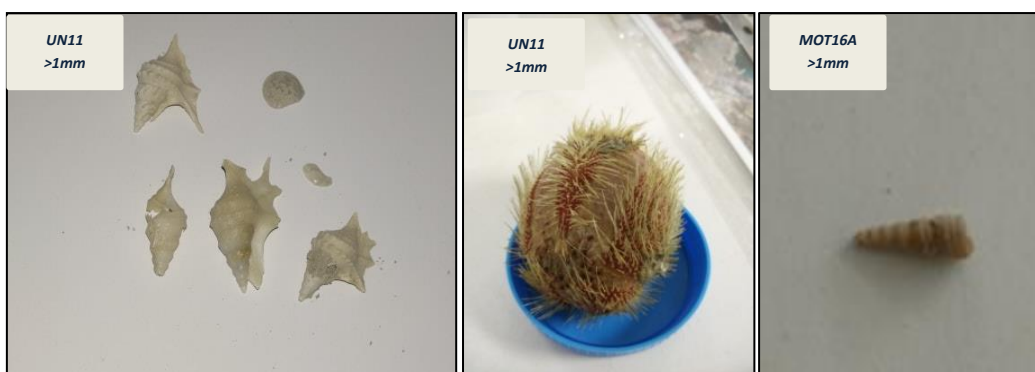
Ο πυρήνας UN5 χωρίστηκε σε 21 οριζόντες. Το ποσοστό του πολύ χονδρού κλάσματος (>1mm) ήταν μηδέν. Το ποσοστό της άμμου κυμαινόταν από 1% (9-10cm) έως 14% (7-8cm) και μόνο σε 3 οριζόντες ξεπερνούσε το 10%. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε και για τους 21 οριζόντες οι αναλύσεις να γίνουν στο κλάσμα της ιλυαργίλου. Άρα ο πυρήνας UN5 είχε 21 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας UN6 χωρίστηκε σε 18 οριζόντες. Το πολύ χονδρό υλικό ($f > 1\text{mm}$) ήταν αμελητέο με μέγιστο ποσοστό 3% στο επιφανειακό ιζήμα, όπου περιέχονταν θρύμματα λευκών κοχυλιών. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, το ποσοστό της άμμου κυμαινόταν από 1% (10-12cm, 18-20cm) έως 32% (3-4cm) και επιπροσθέτως, ήταν χαμηλότερο στα ιζήματα βαθύτερα των 9cm από τα ανώτερα. Στους οριζόντες 0-1cm, 3-4cm, 4-5cm, 8-9cm το ίδιο ποσοστό ήταν αρκετά υψηλότερο του 10%, ενώ στους υπόλοιπους κάτω από 10%. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά στα δύο κλάσματα αυτών των τεσσάρων στρωμάτων και στο κλάσμα της ιλυαργίλου των υπόλοιπων. Άρα ο πυρήνας UN6 είχε 22 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας UN6A χωρίστηκε σε 17 οριζόντες. Το ποσοστό του πολύ χονδρού υλικού ($> 1\text{mm}$) ήταν μηδενικό. Το ποσοστό της άμμου κυμαινόταν από 1% στον οριζόντα 20-22cm έως 22% στο επιφανειακό στρώμα (0-1cm) και ήταν χαμηλότερο στα ιζήματα βαθύτερα των 14cm σε σχέση με τα ανώτερα. Σε 5 οριζόντες ήταν χαμηλότερο του 10%, ενώ στους υπόλοιπους το ξεπερνούσε. Τελικά αποφασίστηκε σε όλους τους οριζόντες να αναλυθεί το κλάσμα της ιλυαργίλου. Άρα ο πυρήνας UN6A είχε 17 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας UN11 χωρίστηκε σε 21 οριζόντες. Το πολύ χονδρό υλικό ήταν αμελητέο στους περισσότερους οριζόντες, με ποσοστό μεταξύ 0-25%. Το υψηλό ποσοστό σε κάποια στρώματα οφείλεται στην παρουσία οστράκων της τάξης των γαστερόποδων, γένους «*Aporrhais*», είδους «*A. Serresianusmacandreae*» (εικόνα 6.1)¹³³. Επίσης, κατά τη δειγματοληψία του συγκεκριμένου πυρήνα, στην επιφάνεια του πυθμένα, είχε εντοπιστεί ο ζωντανός αχινός της εικόνας 6.1. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, το ποσοστό της άμμου κυμάνθηκε μεταξύ 0% (24-26cm) και 16% (3-4cm). Το ποσοστό της άμμου στα ιζήματα βαθύτερα των 4cm, ήταν χαμηλότερο από εκείνο στα ανώτερα. Επειδή μόνο στον οριζόντα 3-4cm το ποσοστό της άμμου ξεπερνούσε το 10%, ενώ στους υπόλοιπους ήταν χαμηλότερο από αυτό, αποφασίστηκε και για τους 21 οριζόντες οι αναλύσεις να γίνουν στο κλάσμα της ιλυαργίλου. Άρα ο πυρήνας UN11 είχε 21 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας UN12 χωρίστηκε σε 19 οριζόντες. Το ποσοστό της άμμου κυμαινόταν από 1% (18-20cm) έως 17% (14-16cm) και στα στρώματα βαθύτερα των 16cm ήταν μειωμένο σε σχέση με τα ανώτερα. Στους 3 από τους 19 οριζόντες, το ποσοστό της άμμου ξεπερνούσε το 10%, ενώ σε όλους τους υπόλοιπους ήταν χαμηλότερο από 10%. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο κλάσμα της ιλυαργίλου. Άρα ο πυρήνας UN12 είχε 19 ιζήματα προς ανάλυση.



Εικόνα 6.1: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1 mm στους UN11, MOT16A

Ο πυρήνας S13 χωρίστηκε σε 15 οριζόντες. Στο χονδρόκοκκο κλάσμα ($> 1\text{mm}$) με ποσοστό 12-25% βρέθηκαν κοχύλια διαφόρων ειδών, κυρίως δίθυρα, καθώς και θρύμματα κοχυλιών, μικρές πέτρες και υπολείμματα ζωντανών οργανισμών. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, η άμμος κυμάνθηκε μεταξύ 88-95% και η ιλυαργίλος μεταξύ 5-12%. Λόγω του ότι

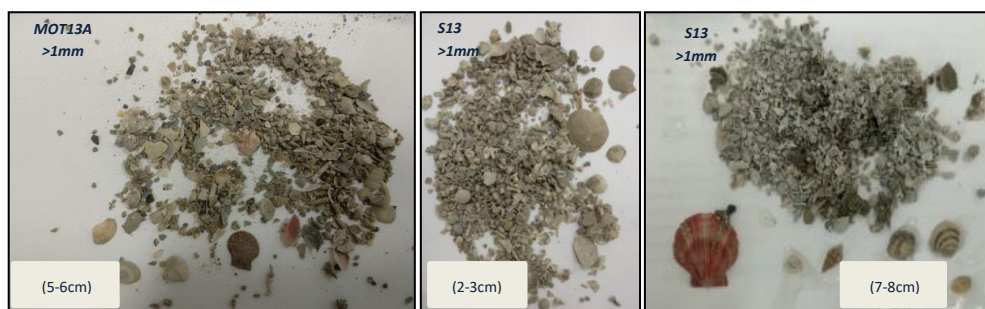
στα περισσότερα ιζήματα το ποσοστό της ιλυαργίλου ήταν χαμηλότερο του 10% και μόνο σε 5 περιπτώσεις μεγαλύτερο από 10%, οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο κλάσμα της άμμου. Άρα ο πυρήνας S13 είχε 15 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας MOT13A χωρίστηκε σε 11 οριζόντες. Το πιο χονδρόκοκκο υλικό (>1mm) το ποσοστό του οποίου κυμαινόταν εντός των ορίων 4-28%, περιείχε κοχύλια, υπολείμματα κοχυλιών και μικρές πέτρες (εικόνα 6.2). Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, το εύρος του ποσοστού της άμμου ήταν 60-80% και της ιλυαργίλου 20-40%. Επίσης, ενώ στον επιφανειακό οριζόντα τα δύο ποσοστά ήταν σχεδόν ισομοιρασμένα, προς τους βαθύτερους φάνηκε αύξηση της άμμου και μείωση της ιλυαργίλου. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά στα δύο κλάσματα κάθε οριζόντα. Άρα ο πυρήνας MOT3A είχε 22 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας MOT16 χωρίστηκε σε 15 οριζόντες. Το ποσοστό του κλάσματος με σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1mm κυμαινόταν εντός των ορίων 3-8%. Σε αυτό βρέθηκαν κοχύλια, μικρές πέτρες και υπολείμματα κοχυλιών. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, το ποσοστό της άμμου κυμάνθηκε μεταξύ 51-69% και της ιλυαργίλου μεταξύ 31-49%. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά στα δύο κλάσματα κάθε οριζόντα, άρα ο πυρήνας MOT16 είχε 30 ιζήματα προς ανάλυση.

Ο πυρήνας UN4 χωρίστηκε σε 16 οριζόντες. Ήταν σημαντική η παρουσία χονδρού υλικού (>1mm) με ποσοστά 10-31% που αποτελούνταν από όστρακα από δίθυρα μαλάκια, υπολείμματα κοχυλιών και άλλων οργανισμών, καθώς και πέτρες. Ως προς το άθροισμα άμμου-ιλυαργίλου, η άμμος κυμάνθηκε από 44-75% με ποσοστά συστηματικά πάνω από 50% στους βαθύτερους οριζόντες (>10cm) ενώ η ιλυαργίλος κυμάνθηκε από 25-56%. Στους ανώτερους οριζόντες (ως 10cm) η άμμος και η ιλυαργίλος είχαν ισομοιρασμένη παρουσία με επιμέρους ποσοστά στο εύρος 40-60%. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά στα δύο κλάσματα κάθε οριζόντα άρα ο πυρήνας UN4 είχε 32 ιζήματα προς ανάλυση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η κοκκομετρία σχετίστηκε κυρίως με τα βάθη των σταθμών¹³⁴. Τα πιο χονδρόκοκκα ιζήματα παρατηρήθηκαν στους πιο ρηχούς και κοντινούς στην ακτή σταθμούς, ενώ τα πιο λεπτόκοκκα στους βαθύτερους και πιο απομακρυσμένους από την ακτή.



Εικόνα 6.2: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1mm στους MOT13A, S13

6.1.1 Μεταβολή κοκκομετρίας με το βάθος

Για τη μελέτη της μεταβολής της κοκκομετρίας με το βάθος του ιζήματος, κάθε πυρήνας διαχωρίστηκε σε ανώτερους και κατώτερους οριζόντες, με βάση εκείνον, από τον οποίο και κάτω, παρατηρήθηκε μεταβολή ως προς τα ποσοστά της άμμου και της ιλυαργίλου (πίνακας 6.2). Το κάθε ποσοστό υπολογίστηκε ως προς το άθροισμά των δύο κλασμάτων, χωρίς να ληφθεί υπόψιν εκείνο του κλάσματος με σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 1mm.

Για τη στατιστική σύγκριση των ποσοστών ανάμεσα στα ανώτερα και κατώτερα ιζήματα, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση (Independent samples T Tests) και μη παραμετρική (δοκιμές Kruskal Wallis Test H, Mann-Whitney και Kolmogorov-Smirnov) στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, λήφθηκαν υπόψιν τόσο οι στατιστικές δοκιμές όσο και τα διαγράμματα των boxplot.

Πίνακας 6.2: Ποσοστά άμμου και ιλυαργίλου (ΜΟ) στα ιζήματα

Πυρήνας	Ανώτεροι ορίζοντες	Κατώτεροι ορίζοντες	% άμμος	% <63μm	% άμμος α.	%άμμος κ.	% <63μm α.	%<63 μm κ.
MOT16A	10 (0-10cm)	11(10-32cm)	9,0	91,0	5,3	11,8	94,7	88,2
UN5	9 (0-9cm)	12 (9-32cm)	6,4	93,6	7,9	5,3	92,0	94,7
UN6	9 (0-9cm)	9 (9-26cm)	9,0	91,0	14,9	2,5	85,1	97,5
UN6A	8 (0-8cm)	9 (8-24cm)	13,0	87,0	17,9	8,4	82,1	91,6
UN11	9 (0-9cm)	12 (9-32cm)	3,5	96,6	5,4	2,0	94,6	98
UN12	8 (0-8cm)	11 (8-28cm)	7,0	93,0	7,6	6,6	92,4	93,4
S13	9 (0-9cm)	6 (9-20cm)	91,1	8,9	91,1	90,9	8,9	9,0
MOT13A	6 (0-6cm)	5 (6-12cm)	71,6	28,4	68,4	75,1	31,4	24,9
UN4	10 (0-10cm)	6 (10-22cm)	58,0	42,0	50,6	70,0	49,5	30,0
MOT16	6 (0-6cm)	9 (6-20cm)	61,0	39,0	65,0	57,6	35,0	42,5

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα ποσοστά της ιλυαργίλου στους ανώτερους ορίζοντες των πυρήνων MOT16A και UN4, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στους κατώτερους.

Από την άλλη μεριά, τα αντίστοιχα ποσοστά στους κατώτερους ορίζοντες των MOT16, UN6 και UN6A, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στους ανώτερους. Τέλος, στους MOT13A, UN5, S13, UN11 και UN12, δεν αποδείχτηκε στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα ανώτερα και τα κατώτερα ιζήματα ως προς την περιεκτικότητα σε άμμο και ιλυάργιλο.

6.1.2 Συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων

Οι συγκρίσεις μεταξύ των δέκα πυρήνων ως προς την κοκκομετρία, έγιναν στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020. Στις στατιστικές δοκιμές, χρησιμοποιήθηκαν τα ποσοστά της άμμου και της ιλυαργίλου, υπολογισμένα ως προς το άθροισμά τους, χωρίς να ληφθεί υπόψιν το ποσοστό του κλάσματος με τα μεγαλύτερα σωματίδια (1mm).

Στο πλαίσιο της επεξεργασίας, αρχικά πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος κανονικότητας των ποσοστών σε κάθε πυρήνα (δοκιμές Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk). Στα περισσότερα ιζήματα, τα ποσοστά ακολουθούσαν κανονική κατανομή. Οπότε για τις συγκρίσεις μεταξύ των πυρήνων, έγινε παραμετρική ανάλυση (δοκιμή One-Way Anova). Στις περιπτώσεις, όπου τα ποσοστά δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή, οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν με μη παραμετρική ανάλυση. Οι δοκιμές Mann-Whitney/Kolmogorov-Smirnov εφαρμόστηκαν για σύγκριση δύο ομάδων και των Kruskal-Wallis για σύγκριση περισσότερων των δύο.

Στη σειρά διάταξης, οι πυρήνες καταγράφονται σύμφωνα με τη φθίνουσα σειρά των μέσων όρων ποσοστών. Ο δείκτης «α» αναφέρεται στα ανώτερα ιζήματα και ο «κ» στα κατώτερα:

άμμος:

S13> MOT13A=MOT16_α>UN4_α>UN6A_α>UN6_α>UN12=UN5>MOT16A_α>UN11 και

S13>MOT13A=UN4_κ>MOT16_κ>MOT16A_κ>UN6A_κ=UN12=UN5>UN11=UN6_κ

ιλυάργιλος:

UN11=MOT16A_α=UN5=UN12>UN6_α=UN6A_α>UN4_α>MOT16_α=MOT13A>S13 και

UN6_κ=UN11=UN5=UN12=UN6A_κ>MOT16A_κ>MOT16_κ>UN4_κ=MOT13A>S13

6.2 Οργανικός και ανόργανος άνθρακας

Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα σε ένα θαλάσσιο σύστημα συνιστά μέτρο του συνολικού φορτίου σε οργανικές ενώσεις, ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης. Ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon–TOC) στο ίζημα δίνει πληροφορίες για την παραγωγικότητα και την ποιότητα ζωής σε αυτό. Η παρουσία αυξημένων ποσοτήτων οργανικών ενώσεων στη θάλασσα επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά ανόργανων ενώσεων ή στοιχείων, όπως τα μέταλλα, τα οποία μπορούν να δεσμευτούν στην οργανική ύλη με διάφορους τρόπους (όπως συμπλοκοποίηση)¹³⁵. Τα υψηλά ποσοστά σε ιζήματα κοντά στην ακτή σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην παράκτια ζώνη, ενώ σε ιζήματα μεγάλου βάθους κυρίως με διεργασίες διεγένεσης¹³⁶. Τα λεπτόκοκκα ιζήματα είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε οργανικό άνθρακα¹⁴³, ενώ τα χονδρόκοκκα σε ανόργανο, προερχόμενο από ανθρακικά ορυκτά λιθογενούς και βιογενούς προέλευσης¹³⁷.

Όσον αφορά τον ανόργανο άνθρακα, σημαντικές βιογενείς πηγές είναι τα κοχύλια και τα κελύφη μυδιών και διθύρων¹³⁶. Άλλες πηγές είναι ο ασβεστολιθικός εξωτερικός σκελετός των κοκκολιθοφόρων (φυτοπλαγκτόν), φτιαγμένος κυρίως από αβεσίτη και δολομίτη, τα κελύφη των πλαγκτονικών τρηματοφόρων (ζωοπλαγκτόν) που αποτελούνται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο και τέλος τα κελύφη των πτερόποδων που φτιάχνονται από αραγωνίτη¹³⁸.

Τα αποτελέσματα από τους προσδιορισμούς των ποσοστών οργανικού άνθρακα και ανθρακικών στα ιζήματα της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου του 2017, παρατίθενται στα παραρτήματα 5 έως 14. Επίσης, τα κάθετα προφίλ στους πυρήνες, συγκεντρώνονται στο παράρτημα 4 και τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στον πίνακα 6.3.

6.2.1 Σύγκριση χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου κλάσματος ως προς τα ποσοστά άνθρακα

Η στατιστική σύγκριση ανάμεσα στο κλάσμα της ιλυαργίλου (<63μm) και της άμμου (63μm-1mm) των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN4, για τα ποσοστά οργανικού άνθρακα και ανθρακικών, έγινε στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος κανονικότητας (δοκιμές Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov). Στις περισσότερες περιπτώσεις τα δεδομένα ακολουθούσαν κανονική κατανομή, οπότε η σύγκριση των δύο κλασμάτων έγινε με παραμετρική ανάλυση (Independent samples T Tests). Στις περιπτώσεις όπου η κατανομή δεν ήταν κανονική, πραγματοποιήθηκε μη παραμετρική ανάλυση (δοκιμές Mann-Whitney, Kolmogorov-Smirnov). Σε όλες τις στατιστικές δοκιμές, τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% ($p < 0,05$).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα ποσοστά οργανικού άνθρακα στο λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στο χονδρόκοκκο.

Από την άλλη μεριά, τα ποσοστά ανθρακικών ήταν στατιστικά υψηλότερα στο χονδρόκοκκο κλάσμα των πυρήνων MOT13A και UN4. Όμως, στην περίπτωση του MOT16, τα πιο υψηλά, ήταν συγκεντρωμένα στο λεπτόκοκκο κλάσμα.

Στους οριζόντες 0-1cm, 3-4cm, 4-5cm, 8-9cm του πυρήνα UN6, αναλύθηκε τόσο το κλάσμα της ιλυαργίλου όσο και της άμμου. Όμως δεν πραγματοποιήθηκε στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, λόγω του μικρού αριθμού μετρήσεων. Όμως στον πίνακα του παραρτήματος 9 φαίνεται ότι το ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα στην ιλυάργιλο του επιφανειακού ιζήματος (0-1cm), ήταν υψηλότερο από εκείνο στην άμμο. Στους άλλους τρεις οριζόντες, τα ποσοστά ήταν υψηλότερα στην άμμο, κάτι που δεν μπορεί να εξηγηθεί. Επιπλέον, τα ποσοστά ανθρακικών στην ιλυάργιλο, ήταν υψηλότερα από τα αντίστοιχα στην άμμο.

6.2.2 Συντελεστής διακύμανσης ποσοστών στη στήλη ιζήματος

Η σχετική τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε ως ένδειξη για τη μεταβλητότητα των ποσοστών οργανικού άνθρακα και ανθρακικών στη στήλη ιζήματος. Το μέτρο της υπολογίστηκε από το λόγο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο ποσοστών σε κάθε πυρήνα, πολλαπλασιασμένο επί εκατό. Γενικά θεωρήθηκε ότι για ποσοστά %rsd μικρότερα από 10% στα λεπτόκοκκα ιζήματα και από 20% στα χονδρόκοκκα, η διασπορά των τιμών γύρω από το μέσο όρο είναι αμελητέα.

Ο συντελεστής διακύμανσης του ποσοστού οργανικού άνθρακα κυμαινόταν μεταξύ 7-84%. Το ελάχιστο εντοπίστηκε στην κατανομή στο αμμώδες κλάσμα του πυρήνα UN4 και το μέγιστο στην κατανομή στην ιλυάργιλο του πυρήνα MOT16.

Επίσης, ο συντελεστής διακύμανσης του ποσοστού ανθρακικών, δεν ξεπερνούσε το 6%.

Πίνακας 6.3: Ποσοστά οργανικού άνθρακα και ανθρακικών στους πυρήνες

Πυρήνας	%TOC			% RSD	%CaCO ₃			% RSD
	Εύρος	Επιφανειακό ιζημα	Βαθύ ιζημα		Εύρος	Επιφανειακό ιζημα	Βαθύ ιζημα	
MOT16A	0,10-0,93	0,67	0,38	38	22-23	22	23	2
UN5	0,44-1,12	0,98	0,54	22	20-23	21	22	4
UN6	0,57-2,44	1,12	0,85	41	19-23	22	22	5
UN6A	0,33-1,32	0,95	0,33	33	22-25	24	22	4
UN11	0,77-2,35	2,35	1,10	34	15-19	17	16	6
UN12	0,22-1,00	1,00	0,47	37	21-24	21	21	5
S13	0,33-1,28	0,54	0,50	44	35-79	40	38	4
MOT13A(<1mm)	0,45-0,92	0,46	0,54	25	26-28	26	26	2
MOT13A(άμμος)	0,26-0,45	0,28	0,41	20	27-30	29	28	3
MOT13A(ιλυάργιλος)	0,64-2,80	0,73	0,79	50	22-23	22	23	2
UN4(<1mm)	0,51-0,75	0,70	0,51	10	29-33	31	32	4
UN4 (άμμος)	0,43-0,58	0,54	0,43	7	32-36	36	34	4
UN4 (ιλυάργιλος)	0,65-0,94	0,86	0,65	10	26-29	26	28	3
MOT16(<1mm)	0,33-1,28	1,28	0,35	53	20-22	22	20	3
MOT16 (άμμος)	0,15-0,46	0,27	0,15	22	18-22	21	18	4
MOT16(ιλυάργιλος)	0,37-2,70	2,69	0,56	84	21-23	23	22	2

6.2.3 Κάθετες κατανομές οργανικού άνθρακα στη στήλη ιζήματος

Στις κάθετες κατανομές οργανικού άνθρακα στη στήλη ιζήματος, η ρύπανση εντοπίζεται στους ανώτερους 11 οριζόντες των περισσότερων πυρήνων του δυτικού Σαρωνικού. Από τα 12cm και κάτω, τα ποσοστά προσδιορίστηκαν χαμηλότερα. Αυτό πιθανόν σχετίζεται με το χαμηλό ρυθμό ιζηματογένεσης στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι συγκεντρώσεις σε ιζήματα της συγκεκριμένης περιοχής, βάθους μεγαλύτερου των 12cm, θεωρούνται τιμές υποβάθρου¹³⁴. Επίσης, λόγω της μεταφοράς αιωρούμενου υλικού από τον ανατολικό προς το δυτικό Σαρωνικό σε βάθος κάτω από το θερμοκλινές, τα επίπεδα οργανικού άνθρακα στα ανώτερα ιζήματα που έχουν αποθεθεί πιο πρόσφατα, είναι πιο υψηλά από ό,τι στα κατώτερα^{59,140}.

Λόγω του ότι ο ρυθμός ιζηματογένεσης στον ανατολικό Σαρωνικό¹³⁹ είναι πιο υψηλός (0,08cm/y) σε σχέση με το δυτικό, η ρύπανση είναι εμφανής στα ανώτερα 9cm του πυρήνα UN12. Οι οριζόντες αυτού του βάθους, χρονολογούνται γύρω στο 1904, στην έναρξη της εκβιομηχάνισης της Αττικής και της εγκατάστασης των πρώτων βιομηχανιών στην Ελευσίνα.

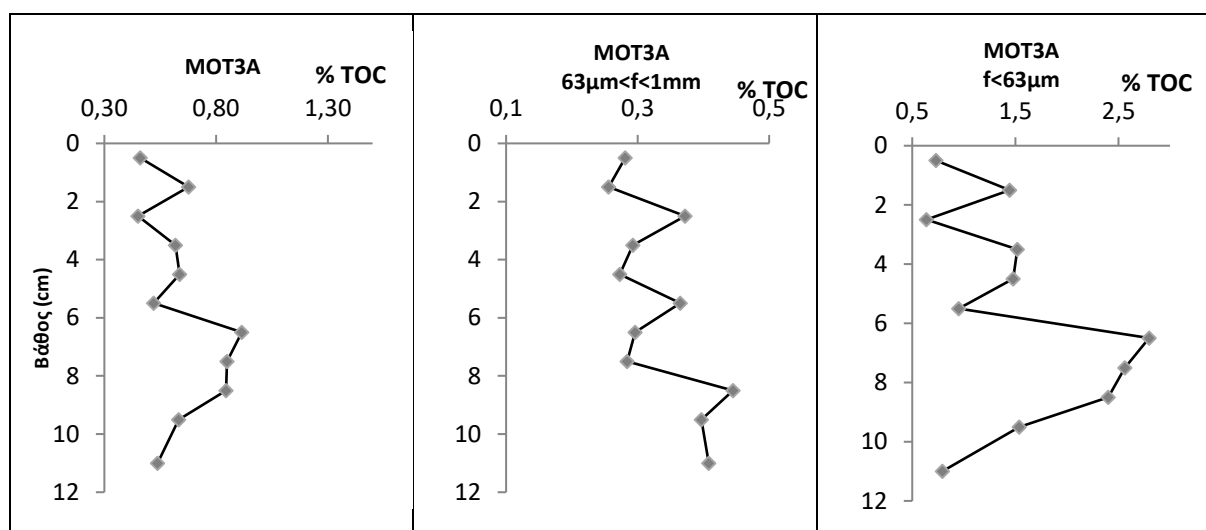
Πίνακας 6.4: Ανώτεροι και κατώτεροι ορίζοντες πυρήνων

Πυρήνας	Συνολικοί ορίζοντες	Ανώτεροι ορίζοντες	Κατώτεροι ορίζοντες
MOT16A	21	10 (0-10cm)	11 (10-32cm)
UN5	21	11 (0-12cm)	10 (12-32cm)
UN6	18	10 (0-10cm)	8 (10-26cm)
UN6A	17	10 (0-10cm)	7 (10-24cm)
UN11	21	11 (0-12cm)	10 (12-32cm)
UN12	19	9 (0-9cm)	10 (9-28cm)
S13	15	9 (0-9cm)	6 (9-20cm)
MOT13A	11	6 (0-6cm)	5 (6-12cm)
UN4	16	10(0-10cm)	6(10-22cm)
MOT16	15	6 (0-6cm)	9 (6-20cm)

Για τη μελέτη των κάθετων κατανομών, κάθε πυρήνας διαχωρίστηκε σε ανώτερους και κατώτερους ορίζοντες, με βάση το στρώμα στο οποίο παρατηρήθηκε απότομη αλλαγή στην περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (πίνακας 6.4) και ακολούθησε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων ανάμεσα σε επιφανειακά και βαθιά ιζήματα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα ποσοστά οργανικού άνθρακα στα ανώτερα στρώματα των πυρήνων MOT16A, S13, UN6, UN11, MOT13A (λεπτόκοκκο, χονδρόκοκκο, ολικό ίζημα) (σχήμα 6.1), MOT16 (χονδρόκοκκο), UN4 (λεπτόκοκκο, χονδρόκοκκο) δεν ήταν στατιστικά διαφοροποιημένα από τα αντίστοιχα στα κατώτερα ιζήματα.

Στον πίνακα 6.5 καταγράφονται οι πυρήνες, όπου δεν υπήρξε στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ ανώτερων και κατώτερων στρωμάτων ως προς τον οργανικό άνθρακα.

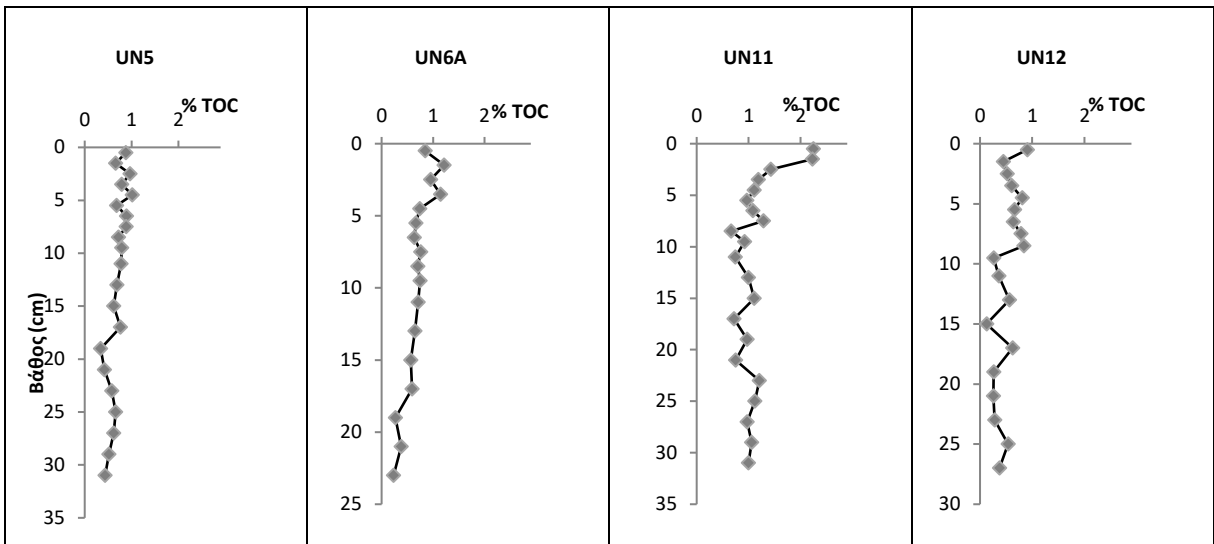


Σχήμα 6.1: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα MOT13A.

Πίνακας 6.5: Ποσοστά TOC στη στήλη ιζήματος επτά πυρήνων

Πυρήνας/TOC	UN6	UN11	MOT13A <1mm	MOT13A <63µm	MOT13A >63µm	MOT16A	MOT16 >63µm	UN4 <63µm	UN4 >63µm	S13
Διάμεσος (%)	1,1	1,2	0,63	1,5	0,30	0,67	0,38	0,83	0,50	0,50
MO (%)	1,1	1,3	0,65	1,5	0,33	0,59	0,35	0,82	0,51	0,58

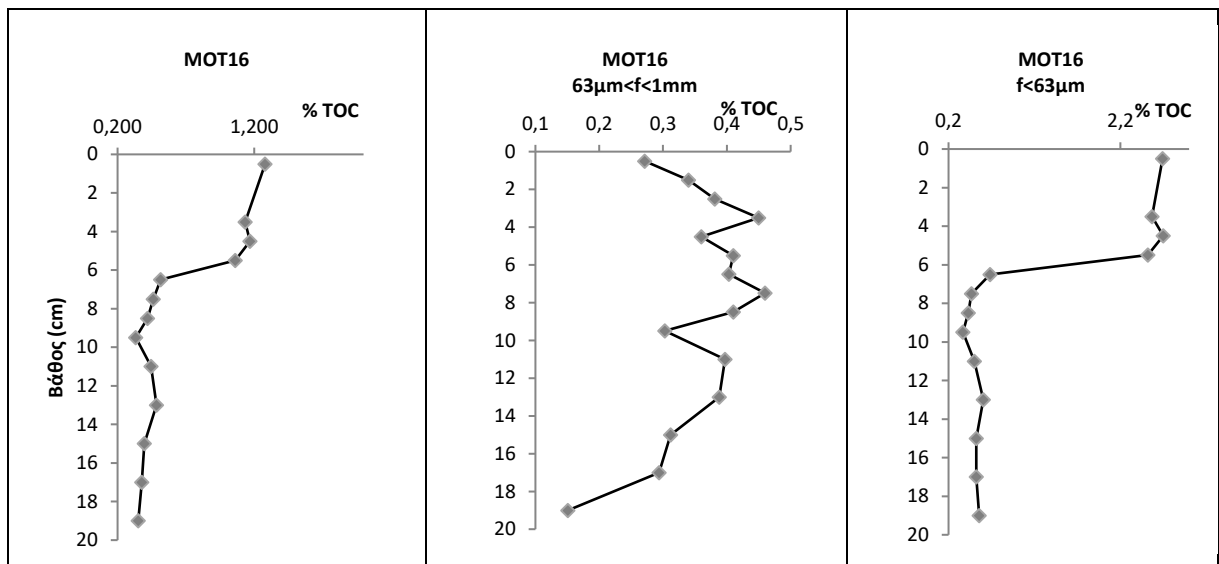
Τα ποσοστά οργανικού άνθρακα στα ανώτερα εκατοστά των πυρήνων UN6A, UN5 και UN12, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από ό,τι στα κατώτερα (σχήμα 6.2).



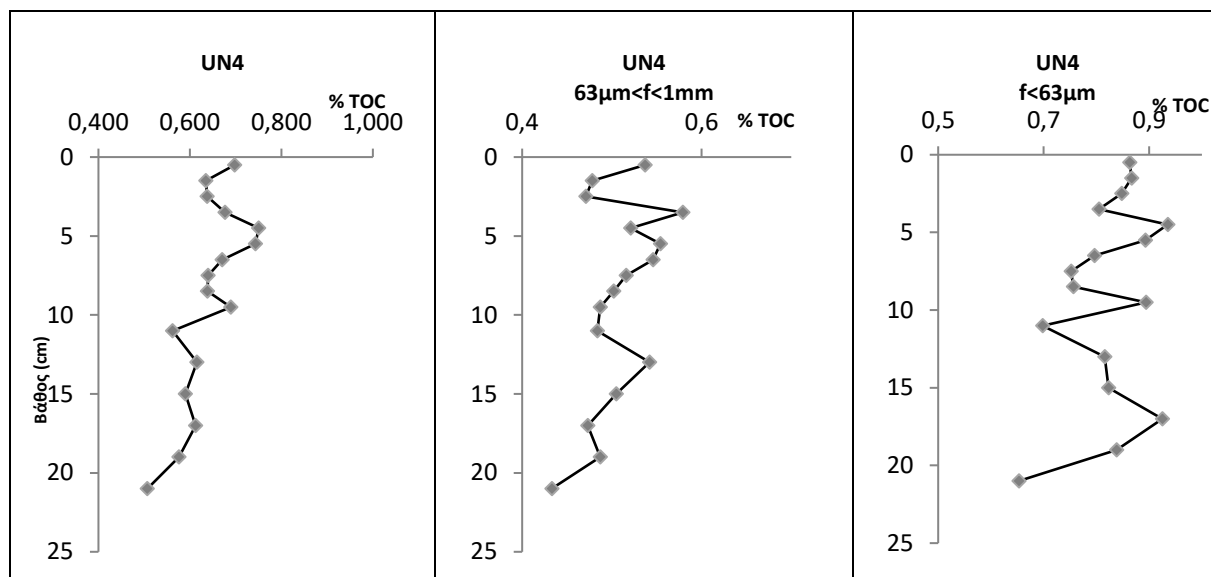
Σχήμα 6.2: Κάθετα προφίλ ποσοστού % TOC στους πυρήνες UN5, UN6A, UN11, UN12.

Η στατιστική διαφοροποίηση παρατηρήθηκε και στην κατανομή στο λεπτόκοκκο κλάσμα και στο ολικό ίζημα του πυρήνα MOT16. Στην κατανομή στο λεπτόκοκκο κλάσμα, τα ποσοστά στα έξι ανώτερα στρώματα, ήταν τετραπλάσια από εκείνα στα εννιά κατώτερα. Στην κατανομή στο ολικό ίζημα, τα ποσοστά στα έξι ανώτερα κλάσματα, ήταν διπλάσια από εκείνα στα εννιά βαθιά ιζήματα (πίνακας 6.6). Οι πολύ υψηλές περιεκτικότητες στα πρώτα 6cm (σχήμα 6.3) σε σχέση με εκείνες στα βαθύτερα, πιθανόν οφείλονται στα επεξεργασμένα απόβλητα του διύλιστηριού της Motor Oil που απορρίπτονται στη γύρω περιοχή⁵⁷.

Επιπλέον, οι περιεκτικότητες στο ολικό ίζημα των ανώτερων οριζόντων του πυρήνα UN4, ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στους κατώτερους (σχήμα 6.4).



Σχήμα 6.3: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα MOT16.



Σχήμα 6.4: Κάθετα προφίλ ποσοστού οργανικού άνθρακα στον πυρήνα UN4.

Πίνακας 6.6: Ποσοστά TOC στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα πέντε πυρήνων

Πυρήνας/TOC	MOT16 <1mm	UN5	UN6A	UN4 <1mm	UN12	MOT16 <63µm
Εύρος-ανώτερα cm (%) MO (%)	0,42-1,3 0,98	0,78-1,1 0,92	0,74-1,3 0,94	0,64-0,75 0,68	0,55-1,0 0,79	0,49-2,7 2,1
Εύρος-κατώτερα cm(%) MO (%)	0,33-0,52 0,42	0,44-0,88 0,67	0,33-0,81 0,58	0,51-0,62 0,59	0,22-0,94 0,46	0,37-0,69 0,52
% διαφοράς	133%	37%	62%	15%	72%	304%

6.2.4 Κάθετες κατανομές ανθρακικών στη στήλη ιζήματος

Για την παράμετρο των ανθρακικών, δεν αποδείχθηκε στατιστική διαφοροποίηση στα ποσοστά ανάμεσα στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα των πυρήνων UN6A, UN6, UN12, MOT16A, S13, MOT13A (λεπτόκοκκο, χονδρόκοκκο, ολικό ίζημα), MOT16 (λεπτόκοκκο, χονδρόκοκκο, ολικό ίζημα), UN4 (χονδρόκοκκο) (πίνακες 6.7 και 6.8).

Πίνακας 6.7: Ποσοστά ανθρακικών στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων

Πυρήνας/CO ₃ ²⁻	S13	MOT13A <1mm	UN6A	UN12	MOT16A	UN6	MOT16 <1mm
Διάμεσος (%)	37	27	24	23	22	22	21
MO (%)	37,2	26,8	23,7	22,6	22,3	21,7	21,1

Πίνακας 6.8: Ποσοστά ανθρακικών στην κατανομή στην ιλυάργιλο και στην άμμο

Πυρήνας/CO ₃ ²⁻	MOT13A <63µm	MOT13A >63µm	MOT16 <63µm	MOT16 >63µm	UN4 >63µm
Διάμεσος (%)	22	28	22	21	34
MO (%)	22,3	28,6	22,0	20,5	34,3

Στην κατανομή στο λεπτόκοκκο και στο ολικό ίζημα του πυρήνα UN4, καθώς και στους πυρήνες UN5 και UN11, τα ποσοστά ανθρακικών στα κατώτερα στρώματα, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα ανώτερα. Βέβαια, το ποσοστό διαφοράς ανάμεσα στα στρώματα, δεν ξεπέρασε το 7% (πίνακας 6.9).

Πίνακας 6.9: Ποσοστά ανθρακικών σε τρεις πυρήνες

Πυρήνας/CO ₃ ²⁻	UN5	UN11	UN4 <1mm	UN4 <63μm
Εύρος-στα ανώτερα cm (%)	20-22	15-18	29-32	26-27
MO (%)	20,8	16,4	30,7	26,7
Εύρος-στα κατώτερα cm (%)	21-23	16-19	30-33	27-29
MO (%)	22,2	17,7	32,1	28,0
% διαφοράς	6	7	4	5

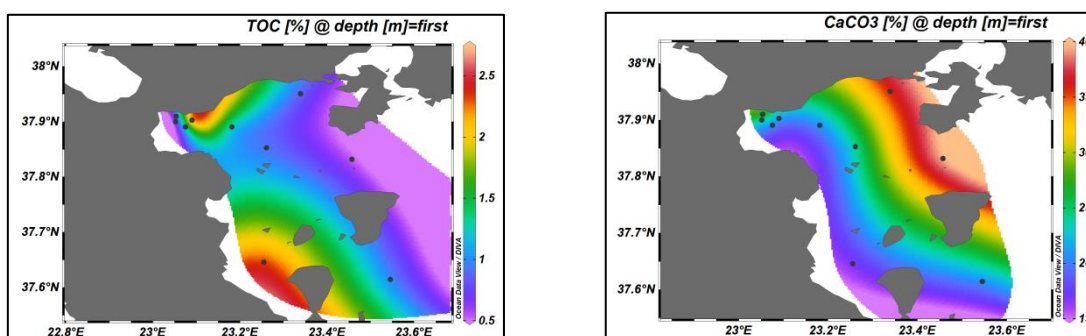
6.2.5 Επιφανειακή κατανομή άνθρακα και συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων

Επιφανειακή κατανομή

Οι επιφανειακές κατανομές του οργανικού άνθρακα και των ανθρακικών στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) της περιοχής μελέτης, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.5.

Στην κατανομή οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν τα ποσοστά στην ιλυάργιλο των επιφανειακών ιζημάτων (0-1cm) των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN6, UN4 και στην αντίστοιχη των ανθρακικών, τα ποσοστά στην άμμο.

Τα ποσοστά οργανικού άνθρακα, αυξάνονταν από το βορειοανατολικό τμήμα προς το νοτιοδυτικό. Η κατανομή των ποσοστών ανθρακικών, ήταν διαφορετική.



Σχήμα 6.5: Επιφανειακές κατανομές % TOC και % CaCO₃ στην περιοχή μελέτης.

Συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων

Οι δέκα πυρήνες μελέτης, συγκρίθηκαν μεταξύ τους στατιστικά, ως προς τον οργανικό άνθρακα και τα ανθρακικά. Στις δοκιμές, χρησιμοποιήθηκαν τα ποσοστά στο ολικό ίζημα (<1mm) των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4.

Οργανικός άνθρακας

Στη διάταξη, τα πιο υψηλά ποσοστά οργανικού άνθρακα, εντοπίζονται στους UN6 και UN11. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο λεπτόκοκκο υλικό¹³⁷ των ιζημάτων, στη μεταφορά αιωρούμενης ύλης από τον ανατολικό προς το δυτικό Σαρωνικό^{59,140} στα 50m και στις επικρατούσες συνθήκες υποξίας σε βάθη μεγαλύτερα των 150m⁶² :

UN11=UN6>MOT16_α=UN6_α=UN5_α>UN12_α>UN4_α=MOT13A>MOT16A=S13 και
UN11=UN6>UN5_κ=MOT13A>MOT16A=UN4_κ=UN6_κ=S13>UN12_κ=MOT16_κ.

Ανθρακικά

Τα πιο υψηλά ποσοστά ανθρακικών, διακρίνονται στα ιζήματα των πυρήνων S13, UN4 και MOT13A, πιθανόν λόγω της αμμώδους φύσης τους¹⁶ :

S13>UN4_α>MOT13A=UN6A=UN12=MOT16A=UN6=MOT16=UN5_α>UN11_α και
S13>UN4_κ>MOT13A=UN6A=UN12=MOT16A=UN5_κ=UN6=MOT16=UN11_κ.

6.3 Μέταλλα στα ιζήματα

Τα αποτελέσματα από τους προσδιορισμούς ολικών συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn στα ιζήματα των 10 πυρήνων του Οκτωβρίου του 2017, παρατίθενται στα παραρτήματα 5 έως 14 και συνοψίζονται στους πίνακες 6.10 και 6.11.

Πίνακας 6.10: Εύρη ολικών συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg)

C (mg/Kg) Πυρήνας	Al	Cr	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
MOT16A	26732-30997 %rsd= 5 %rpd=15	247-293 %rsd=4 %rpd=17	356-411 %rsd=4 %rpd=14	23315-26179 %rsd=3 %rpd=12	526-578 %rsd=3 %rpd=9	20,7-23,2 %rsd=2 %rpd=11	17,5-28,1 %rsd=13 %rpd=46	42,1-48,3 %rsd=4 %rpd=14
UN5	32705-38855 %rsd=4 %rpd=17	184-236 %rsd=6 %rpd=25	305-349 %rsd=5 %rpd=14	25534-29170 %rsd=3 %rpd=13	448-635 %rsd=8 %rpd=35	24,3-31,0 %rsd=6 %rpd=24	20,6-43,8 %rsd=27 %rpd=72	56,4-77,9 %rsd=11 %rpd=32
UN6 (<1mm)	39715-44547 %rsd=3 %rpd=11	133-153 %rsd=4 %rpd=14	249-292 %rsd=5 %rpd=16	27270-29345 %rsd=2 %rpd=7	669-954 %rsd=11 %rpd=35	26,5-36,7 %rsd=9 %rpd=32	24,0-54,0 %rsd=32 %rpd=77	58,5-92,1 %rsd=16 %rpd=45
UN6A	38023-42405 %rsd=3 %rpd=11	141-161 %rsd=3 %rpd=13	182-230 %rsd=7 %rpd=23	21084-23919 %rsd=4 %rpd=13	476-570 %rsd=4 %rpd=18	24,2-28,6 %rsd=5 %rpd=17	29,8-47,3 %rsd=11 %rpd=45	54,4-75,8 %rsd=10 %rpd=33
UN11	45069-58437 %rsd=6 %rpd=26	135-163 %rsd=5 %rpd=19	209-233 %rsd=4 %rpd=11	29387-32433 %rsd=3 %rpd=10	1458-3925 %rsd=35 %rpd=92	35,8-49,7 %rsd=11 %rpd=33	31,9-63,9 %rsd=24 %rpd=67	70,8-110 %rsd=16 %rpd=44
UN12	43559-52562 %rsd=6 %rpd=19	107-160 %rsd=15 %rpd=40	116-135 %rsd=5 %rpd=16	23233-26638 %rsd=4 %rpd=14	602-1243 %rsd=23 %rpd=69	25,6-30,3 %rsd=5 %rpd=17	34,9-61,7 %rsd=17 %rpd=55	77,6-106 %rsd=9 %rpd=31
S13	8784-14458 %rsd=15 %rpd=49	49,2-62,3 %rsd=7 %rpd=23	35,4-58,1 %rsd=14 %rpd=49	10949-12280 %rsd=4 %rpd=11	156-260 %rsd=15 %rpd=50	10,0-14,4 %rsd=13 %rpd=36	14,7-33,9 %rsd=23 %rpd=79	19,2-42,2 %rsd=22 %rpd=75
MOT13A (<1mm)	5697-11493 %rsd=15 %rpd=67	357-552 %rsd=13 %rpd=43	247-344 %rsd=8 %rpd=33	18036-20740 %rsd=4 %rpd=14	361-422 %rsd=5 %rpd=16	11,1-13,6 %rsd=7 %rpd=20	11,5-23,3 %rsd=18 %rpd=68	32,8-47,0 %rsd=12 %rpd=36
MOT16 (<1mm)	16050-23214 %rsd=13 %rpd=36	313-434 %rsd=11 %rpd=32	394-552 %rsd=10 %rpd=33	29845-33777 %rsd=4 %rpd=12	456-503 %rsd=3 %rpd=10	11,7-17,0 %rsd=10 %rpd=37	9,1-30,3 %rsd=41 %rpd=108	35,9-52,1 %rsd=14 %rpd=37
UN4 (<1mm)	16469-23792 %rsd=10 %rpd=36	89,1-123 %rsd=9 %rpd=32	110-146 %rsd=9 %rpd=28	14160-17259 %rsd=6 %rpd=20	251-290 %rsd=5 %rpd=14	11,5-18,3 %rsd=14 %rpd=45	9,8-28,4 %rsd=30 %rpd=98	33,6-54,7 %rsd=17 %rpd=48

6.3.1 Σύγκριση χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου ιζήματος ως προς περιεκτικότητα σε μέταλλα

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο κλάσμα της ιλυαργίλου (λεπτόκοκκο) των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4, συγκρίθηκαν στατιστικά με εκείνες στο κλάσμα της άμμου (χονδρόκοκκο).

Τα αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις Al, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn στα ιζήματα του πυρήνα MOT13A, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες ήταν υψηλότερες στο λεπτόκοκκο κλάσμα. Από την άλλη μεριά, δεν παρουσιάστηκε στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ λεπτόκοκκου και χονδρόκοκκου κλάσματος για το Cr στον ίδιο πυρήνα.

Οι περιεκτικότητες Al, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn στα ιζήματα του πυρήνα UN4 αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερες στο λεπτόκοκκο κλάσμα σε σχέση με τις αντίστοιχες στο χονδρόκοκκο. Όσον αφορά τις περιεκτικότητες Fe, Pb στην ιλυαργίλο, δεν παρουσίασαν στατιστική διαφοροποίηση από εκείνες στην άμμο.

Οι περιεκτικότητες Al, Mn, Cu στο λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων του πυρήνα MOT16 ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο χονδρόκοκκο, ενώ τα επίπεδα των Ni, Fe, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα στο χονδρόκοκκο. Τέλος, τα επίπεδα Cr, Pb, Zn δεν παρουσίασαν στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ ιλυαργίλου και άμμου.

Πίνακας 6.11: Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn (mg/Kg) στους MOT13A, MOT16, UN4

Παράμετρος/πυρήνας	MOT13A		MOT16		UN4	
	ιλυάργιλος (<63μm)	άμμος (63μm<1mm)	ιλυάργιλος	άμμος	ιλυάργιλος	άμμος
Al (mg/Kg)	10561-18387 %rsd=13 %rpd=54	6615-9226 %rsd=11 %rpd=33	21677-28939 %rsd=10 %rpd=29	10610-18538 %rsd=16 %rpd=54	23271-34246 %rsd=10 %rpd=38	10449-19765 %rsd=17 %rpd=62
Cr (mg/Kg)	390-651 %rsd=17 %rpd=50	333-486 %rsd=12 %rpd=37	322-374 %rsd=5 %rpd=15	306-517 %rsd=17 %rpd=51	113-133 %rsd=4 %rpd=16	71,6-115 %rsd=14 %rpd=46
Ni (mg/Kg)	293-411 %rsd=11 %rpd=33	220-302 %rsd=9 %rpd=31	314-573 %rsd=17 %rpd=58	424-697 %rsd=14 %rpd=49	139-187 %rsd=7 %rpd=29	78,0-140 %rsd=18 %rpd=57
Fe (mg/Kg)	19878-21153 %rsd=2 %rpd=6	17430-20643 %rsd=6 %rpd=17	24130-31694 %rsd=9 %rpd=27	32265-36080 %rsd=3 %rpd=11	14149-17126 %rsd=5 %rpd=19	13501-17931 %rsd=8 %rpd=28
Mn (mg/Kg)	429-476 %rsd=3 %rpd=11	326-386 %rsd=5 %rpd=17	471-530 %rsd=3 %rpd=12	435-484 %rsd=3 %rpd=11	317-366 %rsd=3 %rpd=14	174-238 %rsd=9 %rpd=31
Cu (mg/Kg)	17,1-18,8 %rsd=3 %rpd=10	8,9-11,8 %rsd=9 %rpd=28	16,7-22,6 %rsd=8 %rpd=30	6,7-14,8 %rsd=16 %rpd=75	15,1-23,6 %rsd=15 %rpd=44	9,7-13,4 %rsd=9 %rpd=33
Pb (mg/Kg)	18,0-30,7 %rsd=17 %rpd=52	14,8-21,0 %rsd=13 %rpd=35	9,1-28,0 %rsd=33 %rpd=102	8,3-31,9 %rsd=46 %rpd=117	11,2-31,2 %rsd=30 %rpd=94	9,3-27,3 %rsd=29 %rpd=98
Zn (mg/Kg)	39,3-51,8 %rsd=9 %rpd=27	31,0-45,6 %rsd=12 %rpd=38	39,8-53,7 %rsd=10 %rpd=30	31,5-50,9 %rsd=17 %rpd=47	38,9-59,2 %rsd=14 %rpd=41	30,3-50,3 %rsd=17 %rpd=50

Οι ολικές συγκεντρώσεις των εννέα μετάλλων (Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn) στα δύο μικρά κλάσματα των στρωμάτων 0-1cm, 3-4cm, 4-5cm και 8-9cm του πυρήνα UN6, οι ολικές συγκεντρώσεις Cd στα δύο επιφανειακά και δύο βαθιά ιζήματα των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4, καθώς και οι συγκεντρώσεις As, Co και V στα 27 επιλεγμένα ιζήματα των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN4 και UN6 (ενότητα 4.7), δεν υποβλήθησαν σε στατιστική επεξεργασία, λόγω του μικρού αριθμού τους. Όμως, σύμφωνα με τις τιμές στους πίνακες των παραρτημάτων 5 έως 14, είναι εμφανή τα παρακάτω στοιχεία:

- Οι συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd στην ιλυάργιλο των ιζημάτων του UN6, ήταν υψηλότερες από εκείνες στην άμμο. Διαφορετική ήταν η τάση των As, Co και V.
- Οι συγκεντρώσεις Cd στην ιλυάργιλο των ιζημάτων των MOT13A, MOT16 και UN4, ήταν υψηλότερες από ό,τι στην άμμο.
- Τα επίπεδα As, Co, V στο αμμώδες κλάσμα των ιζημάτων του πυρήνα MOT13A, ήταν υψηλότερα από εκείνα στο κλάσμα της ιλυαργίλου.
- Οι συγκεντρώσεις As, Co στο κλάσμα της άμμου του επιφανειακού ιζήματος του UN4, ήταν υψηλότερες από ό,τι στην ιλυάργιλο. Αυτό δεν παρατηρήθηκε στα βαθύτερα ιζήματα. Ακόμη, τα επίπεδα V στα περισσότερα ιζήματα του ίδιου πυρήνα, ήταν υψηλότερα στην ιλυάργιλο.

Συγκεντρωτικά, οι ολικές συγκεντρώσεις Al, Mn, Cu και Cd στο λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16, UN4 και UN6, ήταν υψηλότερες από εκείνες στο χονδρόκοκκο. Αυτό ήταν θεωρητικά αναμενόμενο, αφού όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των κόκκων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργή επιφάνεια προσρόφησης μετάλλων¹⁴¹. Αυτή η εικόνα δεν ήταν τόσο ξεκάθαρη για τις ολικές συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe, Pb και Zn και για τα επίπεδα As, Co και V στα κλάσματα της άμμου και της ιλυαργίλου των ιζημάτων των τεσσάρων πυρήνων.

6.3.2 Κάθετες κατανομές μετάλλων

Εκτός από τον προσδιορισμό των ολικών συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn στα ιζήματα των 10 πυρήνων, πραγματοποιήθηκε και η κανονικοποίηση, με τον υπολογισμό του λόγου Me/Al σε κάθε ίζημα. Το Al επιλέχθηκε, γιατί είναι λιθογενές και συντηρητικό στοιχείο¹⁴³. Συναντάται αποκλειστικά στα χερσογενή αργιλοπυριτικά ορυκτά, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωχημική κανονικοποίηση για τη διόρθωση της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων και της αραίωσης από ιζηματογενείς φάσεις, όπως τα ανθρακικά⁹¹. Ο παραπάνω λόγος δίνει μία εικόνα για τις μεταβολές των μετάλλων σε σχέση με τις μεταβολές του αργιλοπυριτικού κλάσματος και χρησιμοποιείται στον υπολογισμό των συντελεστών εμπλουτισμού¹⁴³.

Σε κάθε πυρήνα προσεγγίστηκε η μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων με το βάθος του ιζήματος, μέσω του συντελεστή διακύμανσης και της σχετικής ποσοστιαίας διαφοράς (relative percent difference-rpd).

Η σχετική ποσοστιαία διαφορά μεταξύ ελάχιστης και μέγιστης συγκέντρωσης, υπολογίστηκε από το πηλίκιο της απόλυτης τιμής της διαφοράς των δύο τιμών προς το μέσο όρο τους.

Ολικές συγκεντρώσεις

Από τα ποσοστά %rsd και %rpd, φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Fe, Mn και Cu, παρουσίασαν μία σταθερότητα κατά μήκος του καρότου. Τις πιο έντονες μεταβολές με το βάθος του ιζήματος, παρουσίασαν οι συγκεντρώσεις Pb και Zn.

Πιο αναλυτικά, ο συντελεστής μεταβολής των συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn και Cu στη στήλη ιζήματος, γενικά δεν ξεπερνούσε το 10%. Εξαιρέσεις αποτέλεσαν οι παρακάτω πυρήνες. Μέσα σε παρένθεση καταγράφεται ο συντελεστής διακύμανσης:

- S13 (15%), MOT13A (ολικό ίζημα: 15%, ιλυάργιλος: 13%, άμμος: 11%), MOT16 (ολικό: 13%. άμμος: 16%) και UN4 (άμμος: 17%) για το Al.
- UN12 (15%), MOT13A (ολικό: 13%, ιλυάργιλος: 17%, άμμος: 12%) και MOT16 (ολικό: 11%, άμμος: 17%) και UN4 (άμμος: 14%) για το Cr.
- S13 (14%), MOT13A (ιλυάργιλος: 11%), MOT16 (ιλυάργιλος: 17%, άμμος: 14%), UN4 (άμμος: 18%) για το Ni.
- UN6 (11%), UN11 (35%), UN12 (23%) και S13 (15%) για το Mn.
- UN11 (11%), S13 (13%), MOT16 (άμμος: 16%), UN4 (ολικό: 14%, ιλυάργιλος: 15%) για τον Cu.

Ο συντελεστής διακύμανσης των συγκεντρώσεων Pb ήταν υψηλότερος του 10%. Τα πιο υψηλά ποσοστά %rsd και %rpd προσδιορίστηκαν στους πυρήνες UN4 (ολικό: %rsd=30, %rpd=98, ιλυάργιλος: %rsd=30, %rpd=94, άμμος: %rsd=29, %rpd=98), UN6 (%rsd=32) και MOT16 (ολικό: %rsd=41, %rpd=108, ιλυάργιλος: %rsd=33, %rpd=102, άμμος: %rsd=46, %rpd=117).

Το ποσοστό σχετικής τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων Zn, κυμαινόταν από 10% (στον πυρήνα UN6A) έως 22% (στον πυρήνα S13). Στους MOT16A (%rsd=4), UN12 (%rsd=9) και MOT13A (ιλυάργιλος: %rsd=9), τα ποσοστά ήταν χαμηλότερα.

Κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις

Τα ποσοστά %rsd των λόγων Cr/Al και Ni/Al στη στήλη ιζήματος δεν ξεπερνούσαν το 10% (πίνακας 6.12). Λίγο υψηλότερα προσδιορίστηκαν στους πυρήνες:

- S13 (%rsd=12), MOT13A (%rsd=37) και MOT16 (%rsd=23) για τον Cr/Al.
- MOT13A (%rsd=30) και MOT16 (%rsd=16) για τον Ni/Al.

Επίσης, τα ποσοστά %rsd του λόγου Fe/Al στους αμμώδεις πυρήνες, υπολογίστηκαν μεταξύ 10-26% ενώ στους λεπτόκοκκους, χαμηλότερα.

Επιπλέον, τα ποσοστά %rsd του λόγου Cu/Al στους αμμώδεις πυρήνες, υπολογίστηκαν μεταξύ 15-25%, ενώ στους λεπτόκοκκους, χαμηλότερα.

Επιπροσθέτως, στους περισσότερους πυρήνες, ο συντελεστής διακύμανσης του λόγου Mn/Al ήταν κοντά στο 10% και σε κάποιους κοντά στο 20%. Τα πιο υψηλά ποσοστά ξεχώρισαν στους πυρήνες MOT13A (%rsd=28%) και UN11 (%rsd=31%).

Ακόμη, οι πιο χαμηλοί συντελεστές διακύμανσης του λόγου Zn/Al, προσδιορίστηκαν στους πυρήνες MOT16A (6%) και UN12 (9%). Στους υπόλοιπους, κυμαινόταν εντός των ορίων 11-27%. Επίσης, ξεπέρασαν το 20% στους S13 (23%), MOT13A (27%) και MOT16 (25%).

Τέλος, ο συντελεστής διακύμανσης του λόγου Pb/Al στη στήλη ιζήματος ξεπερνούσε το 10%. Τα πιο υψηλά ποσοστά %rsd και %rpd, εντοπίστηκαν στους πυρήνες UN6 (%rsd=32), MOT16 (%rsd=51, %rpd=128), UN4 (%rsd=31, %rpd=103) και MOT13A (%rpd=97).

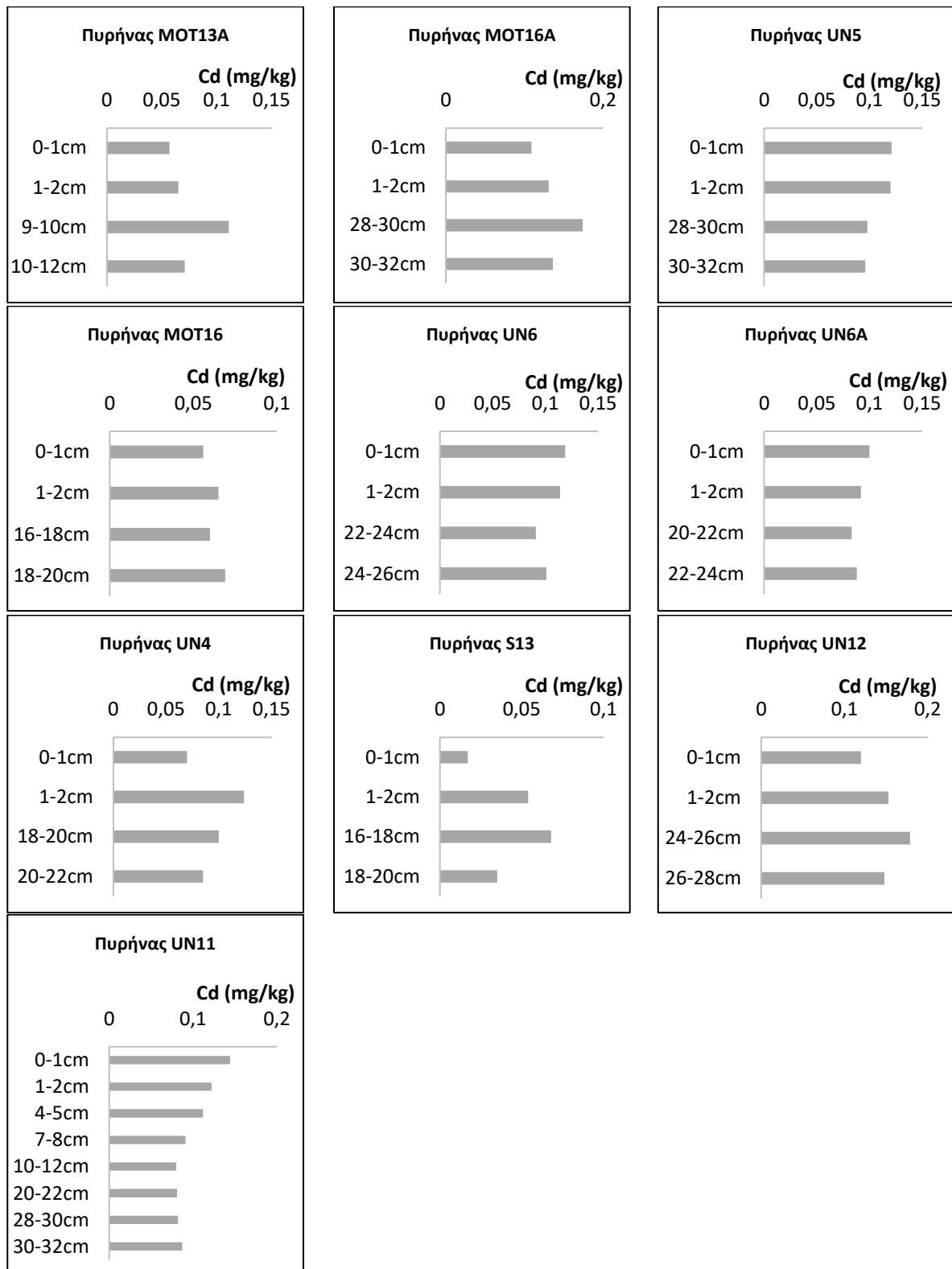
Πίνακας 6.12: Λόγοι μετάλλων προς Al

Εύρη Me/Al /Πυρήνα	Cr*10 ⁴ /Al	Ni*10 ⁴ /Al	Fe/Al	Mn*10 ⁴ /Al	Cu*10 ⁴ /Al	Pb*10 ⁴ /Al	Zn*10 ⁴ /Al
MOT16A	85,0-106 %rsd=7 %rpd=22	122-147 %rsd=6 %rpd=19	0,76-0,94 %rsd=4 %rpd=21	176-214 %rsd=5 %rpd=19	7,1-8,4 %rsd=5 %rpd=17	6,5-9,5 %rsd=13 %rpd=38	14,1-17,9 %rsd=6 %rpd=24
UN5	52,2-64,9 %rsd=5 %rpd=22	82,0-95,7 %rsd=5 %rpd=15	0,73-0,79 %rsd=3 %rpd=9	118-194 %rsd=12 %rpd=49	6,3-8,8 %rsd=9 %rpd=32	5,54-13,1 %rsd=28 %rpd=81	15,2-22,8 %rsd=13 %rpd=40
UN6 (<1mm)	32,3-36,0 %rsd=3 %rpd=11	58,4-72,0 %rsd=6 %rpd=21	0,63-0,70 %rsd=3 %rpd=11	158-220 %rsd=10 %rpd=33	6,3-8,5 %rsd=9 %rpd=29	5,87-13,0 %rsd=32 %rpd=76	14,0-21,3 %rsd=16 %rpd=41
UN6A	34,8-39,8 %rsd=4 %rpd=13	45,6-58,0 %rsd=8 %rpd=24	0,52-0,60 %rsd=3 %rpd=14	121-145 %rsd=4 %rpd=18	6,1-7,3 %rsd=6 %rpd=18	7,79-12,1 %rsd=12 %rpd=43	14,2-19,1 %rsd=11 %rpd=31
UN11	26,1-34,4 %rsd=9 %rpd=27	38,8-47,9 %rsd=6 %rpd=21	0,55-0,66 %rsd=5 %rpd=19	281-719 %rsd=31 %rpd=88	6,9-9,7 %rsd=9 %rpd=34	6,3-11,7 %rsd=20 %rpd=60	14,0-21,1 %rsd=13 %rpd=41
UN12	22,8-31,1 %rsd=2 %rpd=31	23,7-28,9 %rsd=4 %rpd=19	0,49-0,57 %rsd=3 %rpd=15	115-271 %rsd=24 %rpd=81	5,5-6,5 %rsd=6 %rpd=17	8,0-12,6 %rsd=15 %rpd=45	17,0-23,0 %rsd=9 %rpd=30
S13	41,1-59,3 %rsd=12 %rpd=36	31,2-50,0 %rsd=10 %rpd=46	0,84-1,31 %rsd=15 %rpd=45	123-262 %rsd=24 %rpd=72	8,2-13,3 %rsd=16 %rpd=47	15,9-34,3 %rsd=28 %rpd=73	16,9-39,7 %rsd=23 %rpd=80
MOT13A (<1mm)	341-968 %rsd=37 %rpd=96	236-604 %rsd=30 %rpd=88	1,7-3,6 %rsd=26 %rpd=73	328-741 %rsd=28 %rpd=77	11,6-23,6 %rsd=25 %rpd=68	12,2-35,1 %rsd=28 %rpd=97	35,0-77,5 %rsd=27 %rpd=76
MOT16 (<1mm)	136-255 %rsd=23 %rpd=61	189-323 %rsd=16 %rpd=52	1,4-1,9 %rsd=12 %rpd=31	210-313 %rsd=12 %rpd=39	6,9-10,5 %rsd=15 %rpd=42	4,17-18,9 %rsd=51 %rpd=128	16,9-32,4 %rsd=25 %rpd=63
UN4 (<1mm)	43,1-58,8 %rsd=8 %rpd=31	54,4-77,7 %rsd=8 %rpd=35	0,67-0,97 %rsd=10 %rpd=36	119-152 %rsd=8 %rpd=25	5,6-9,9 %rsd=15 %rpd=56	5,33-16,6 %rsd=31 %rpd=103	16,3-29,8 %rsd=17 %rpd=59

Κάθετες κατανομές μετάλλων

Κάδμιο

Στο σχήμα 6.6 διακρίνονται οι μειωμένες συγκεντρώσεις ολικού Cd στα επιφανειακά ιζήματα των πυρήνων MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4, S13 και UN12, σε σχέση με τα βαθιά. Ίσως αυτό οφείλεται στο ότι στο θαλάσσιο περιβάλλον, το Cd έχει διαφορετική συμπεριφορά από το Mn. Πιο συγκεκριμένα, από τα καλά οξυγονωμένα ιζήματα, το Cd απελευθερώνεται και περνάει στην υδάτινη στήλη¹⁵⁸. Στα βαθιά ιζήματα, το Cd καταβυθίζεται με τη μορφή θειούχων ορυκτών¹⁷³.



Σχήμα 6.6: Συγκεντρώσεις ολικού Cd (mg/Kg) σε επιφανειακά και βαθιά ιζήματα.

Αργίλιο, Χρώμιο, Νικέλιο, Σίδηρος, Μαγγάνιο, Χαλκός, Μόλυβδος, Ψευδάργυρος

Τα κάθετα προφίλ των ολικών συγκεντρώσεων Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb και Zn και των λόγων των μετάλλων προς αργίλιο, παρατίθενται στα παραρτήματα 5 έως 14.

Στους πίνακες 6.13 και 6.14 καταγράφονται οι ολικές και οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις στο επιφανειακό και στο πιο βαθύ ίζημα κάθε πυρήνα και σε εκείνους του παραρτήματος 4

υπάρχουν οι ορίζοντες με τα ελάχιστα και τα μέγιστα των ολικών και των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων στη στήλη ιζήματος.

Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκε η στατιστική σύγκριση των μέσων όρων των συγκεντρώσεων, πάνω και κάτω από ένα συγκεκριμένο στρώμα σε κάθε πυρήνα, στο οποίο φάνηκε μεταβολή των τιμών. Οι δοκιμές έγιναν στο λογισμικό IBM-Statistics 2020. Ο έλεγχος κανονικότητας έδειξε ότι δεν ακολουθούσαν όλα τα δεδομένα κανονική κατανομή. Οπότε, για τις συγκρίσεις χρησιμοποιήθηκαν παραμετρικές (Independent samples T Tests) και μη παραμετρικές (Kruskal Wallis Test H, Mann-Whitney, Kolmogorov-Smirnov Tests) δοκιμές.

Πίνακας 6.13: Ολικές συγκεντρώσεις Me (mg/Kg) στα επιφανειακά και βαθιά ιζήματα

Πυρήνας	ΐζημα (cm)	Al	Cr	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd
MOT16A	0-1	27009	280	375	23315	578	22,6	20,4	48,3	0,11
	30-32	30070	256	382	26179	562	22,1	28,1	44,1	0,14
UN5	0-1	32705	199	305	25534	635	27,4	42,7	74,5	0,12
	30-32	37885	223	320	29170	520	26,0	24,7	57,5	0,10
UN6 (f<1mm)	0-1	43264	142	253	27301	954	36,7	52,9	92,1	0,12
	24-26	44547	153	274	29345	707	28,5	32,5	62,4	0,10
UN6A	0-1	39314	146	187	21838	570	26,3	38,4	73,8	0,10
	22-24	41303	161	209	23827	513	25,4	38,7	58,7	0,09
UN11	0-1	54626	142	230	32177	3925	49,7	63,9	110	0,14
	30-32	48186	163	217	31573	1459	37,3	35,1	71,4	0,09
UN12	0-1	45891	118	132	25978	1243	29,3	57,5	106	0,12
	26-28	52562	160	131	26249	602	29,1	60,2	93,2	0,15
MOT13A (f<1mm)	0-1	5697	552	344	20740	422	13,5	20,0	44,1	-
	10-12	9342	400	301	18690	366	12,0	17,9	35,6	-
MOT16 (f<1mm)	0-1	16050	409	484	31191	503	16,9	30,3	52,1	0,06
	18-20	17089	434	552	32973	464	11,7	9,4	35,9	0,07
UN4 (f<1mm)	0-1	22702	123	123	16682	270	17,5	24,5	43,6	0,07
	20-22	20660	89,1	128	14718	252	11,5	11,9	33,6	0,09
S13	0-1	9922	53,7	40,6	12280	260	13,2	33,9	39,1	-
	18-20	11336	49,2	42,6	10949	157	10,7	18,8	19,2	-

Πίνακας 6.14: Λόγοι προς Al στα επιφανειακά και βαθιά ιζήματα

Πυρήνας	ΐζημα (cm)	Cr 10 ⁴ Al ⁻¹	Ni 10 ⁴ Al ⁻¹	Fe Al ⁻¹	Mn 10 ⁴ Al ⁻¹	Cu 10 ⁴ Al ⁻¹	Pb 10 ⁴ Al ⁻¹	Zn 10 ⁴ Al ⁻¹
MOT13A (f<1mm)	0-1	968	604	3,6	741	23,6	35,1	77,5
	10-12	429	322	2,0	392	12,9	19,2	38,1
MOT16A	0-1	104	139	0,86	214	8,4	7,6	17,9
	30-32	85,0	127	0,87	187	7,4	9,4	14,7
UN5	0-1	61,0	93,1	0,78	194	8,4	13,1	22,8
	30-32	58,9	84,5	0,77	137	6,9	6,5	15,2
MOT16 (f<1mm)	0-1	255	302	1,9	313	10,5	18,9	32,4
	18-20	254	323	1,9	271	6,9	5,5	21,0
UN6 (f<1mm)	0-1	32,7	58,4	0,63	220	8,5	12,2	21,3
	24-26	34,2	61,6	0,66	159	6,4	7,3	14,0
UN 6A	0-1	37,0	47,5	0,56	145	6,7	9,8	18,8
	22-24	39,0	50,6	0,58	124	6,1	9,4	14,2
UN4 (f<1mm)	0-1	54,3	54,4	0,7	119	7,7	10,8	19,2
	20-22	43,1	61,8	0,7	122	5,6	5,8	16,3
UN11	0-1	26,1	42,0	0,59	719	9,1	11,7	20,2
	30-32	33,8	45,1	0,66	303	7,8	7,3	14,8
S13	0-1	54,1	40,9	1,2	262	13,3	34,2	39,4
	18-20	43,4	37,6	1,0	138	9,5	16,6	16,9
UN12	0-1	25,8	28,9	0,57	271	6,4	12,5	23,0
	26-28	30,4	25,0	0,50	115	5,5	11,5	17,7

6.3.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανά πυρήνα

Πυρήνας MOT16A

Οι περιεκτικότητες των έντεκα κατώτερων στρωμάτων του πυρήνα MOT16A σε Al και Fe ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα δέκα ανώτερα. Η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα στρώματα δεν φάνηκε στον λόγο Fe/Al.

Από την άλλη μεριά, τα επίπεδα Cr ήταν στατιστικά υψηλότερα στα ανώτερα στρώματα. Το ίδιο φάνηκε και στον λόγο Cr/Al.

Οι συγκεντρώσεις Ni, Mn, Cu, Pb, Zn στα ανώτερα ιζήματα δεν ήταν στατιστικά διαφοροποιημένες από τις αντίστοιχες στα κατώτερα. Το ίδιο προέκυψε και για τους λόγους Ni/Al και Pb/Al.

Όμως οι λόγοι Mn/Al, Cu/Al και Zn/Al στα ανώτερα στρώματα, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότεροι από τους αντίστοιχους στα βαθιά.

Πυρήνας UN5

Οι συγκεντρώσεις Fe και Mn στους έντεκα κατώτερους ορίζοντες του πυρήνα UN5 ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στους δέκα ανώτερους. Αυτό φάνηκε και στον λόγο Fe/Al.

Από την άλλη μεριά, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn στα ανώτερα ιζήματα ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα πιο βαθιά. Αυτό αποδείχτηκε και για τους λόγους Pb/Al και Zn/Al.

Τέλος, οι περιεκτικότητες Al, Cr, Ni στα ανώτερα στρώματα δεν εμφάνισαν στατιστική διαφοροποίηση από τις αντίστοιχες στα κατώτερα.

Το ίδιο αποδείχτηκε και για τους λόγους Cr/Al, Ni/Al, Mn/Al και Cu/Al.

Πυρήνας UN6

Οι ολικές και οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Mn, Cu, Pb, Zn στα δέκα ανώτερα στρώματα του πυρήνα UN6 αποδείχθηκαν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα οχτώ κατώτερα.

Από την άλλη μεριά, τα πιο υψηλά επίπεδα Ni και Cr προσδιορίστηκαν στα κατώτερα στρώματα. Η ίδια διαφοροποίηση φάνηκε και στον λόγο Cr/Al.

Επίσης, τα επίπεδα Al και Fe στα ανώτερα στρώματα δεν διαφοροποιούνταν στατιστικά από τα αντίστοιχα στα κατώτερα. Το ίδιο φάνηκε και στους λόγους Fe/Al και Ni/Al.

Πυρήνας UN6A

Τα επίπεδα Cr, Fe, Mn στα επτά κατώτερα στρώματα του πυρήνα UN6A ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα δέκα ανώτερα. Ως προς τα Al και Ni δεν αποδείχτηκε στατιστική διαφοροποίηση. Ομοίως, οι λόγοι Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, Mn/Al στα ανώτερα και τα κατώτερα ιζήματα, δεν διαφοροποιούνταν στατιστικά.

Από την άλλη μεριά, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn των ανώτερων οριζόντων αποδείχτηκαν υψηλότερες από τις αντίστοιχες των κατώτερων και το ίδιο αποδείχτηκε για τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις.

Πυρήνας UN11

Οι συγκεντρώσεις Al, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn στα έντεκα ανώτερα στρώματα του πυρήνα UN11 ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα δέκα κατώτερα. Αυτό φάνηκε και στους λόγους των Mn/Al, Cu/Al, Pb/Al και Zn/Al.

Όμως, οι λόγοι Ni/Al και Fe/Al στους ανώτερους ορίζοντες δεν εμφάνισαν στατιστική διαφοροποίηση από τους αντίστοιχους στους κατώτερους.

Τέλος, οι ολικές και οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Cr στα βαθιά ιζήματα, ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες στα υπερκείμενα.

Πυρήνας UN12

Οι περιεκτικότητες Al και Cr στους έντεκα κατώτερους ορίζοντες του πυρήνα UN12 αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στους οχτώ ανώτερους. Το ίδιο προέκυψε και για τον λόγο Cr/Al.

Όμως η μέση περιεκτικότητα Mn ήταν στατιστικά υψηλότερη στους ανώτερους. Το ίδιο φάνηκε και στον Mn/Al.

Επίσης, δεν φάνηκε στατιστική διαφοροποίηση των Ni, Fe, Cu, Pb και Zn ανάμεσα στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα. Ομοίως και για τους λόγους Ni/Al, Fe/Al και Cu/Al.

Πυρήνας S13

Τα επίπεδα Ni στα επτά κατώτερα στρώματα του πυρήνα S13 ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα οχτώ ανώτερα. Όμως η στατιστική διαφοροποίηση των στρωμάτων ως προς τον λόγο Ni/Al δεν αποδείχτηκε.

Επίσης, η περιεκτικότητα των ανώτερων οριζόντων σε Cu, Pb, Zn ήταν στατιστικά υψηλότερη από την αντίστοιχη στα κατώτερα στρώματα. Το ίδιο αποδείχτηκε και για τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των τριών μετάλλων.

Τέλος, δεν παρουσιάστηκε στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Al, Cr, Fe και Mn ανάμεσα στα ανώτερα και τα κατώτερα στρώματα. Το ίδιο φάνηκε και στους λόγους Fe/Al και Mn/Al.

Όμως, οι λόγοι Cr/Al στα ανώτερα στρώματα, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα βαθύτερα.

Πυρήνας MOT13A

Για τα μέταλλα Al, Cr, Ni, Mn, Cu, δεν αποδείχτηκε στατιστική διαφοροποίηση στις περιεκτικότητες ανάμεσα στα έξι ανώτερα στρώματα και στα πέντε κατώτερα του πυρήνα MOT13A στο λεπτόκοκκο και στο χονδρόκοκκο κλάσμα, καθώς και στο ολικό ίζημα.

Ομοίως και για τα επίπεδα Pb στο χονδρόκοκκο κλάσμα και στο ολικό ίζημα. Τα επίπεδα Pb στα ανώτερα κλάσματα αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα κατώτερα, μόνο στο λεπτόκοκκο κλάσμα.

Για τον Fe, η μέση περιεκτικότητα στους ανώτερους ορίζοντες ήταν στατιστικά υψηλότερη από εκείνη στους κατώτερους, τόσο στο χονδρόκοκκο κλάσμα, όσο και στο ολικό ίζημα. Από την

άλλη μεριά, δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφοροποίηση επιπέδων Fe ανάμεσα στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα στο λεπτόκοκκο κλάσμα.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις Zn στα ανώτερα στρώματα, ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες στα κατώτερα, στο λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο κλάσμα, αλλά και στο ολικό ίζημα.

Οι λόγοι Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al στο ολικό κλάσμα των ανώτερων ιζημάτων ήταν στατιστικά υψηλότεροι από εκείνους στα κατώτερα. Όμως, οι λόγοι Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, Mn/Al στα ανώτερα ιζήματα, δεν διαφοροποιούνταν από εκείνους στα βαθύτερα.

Πυρήνας MOT16

Τα επίπεδα Al στα εννιά κατώτερα ιζήματα του πυρήνα MOT16 αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα έξι ανώτερα, στην κατανομή στα δύο μικρά κλάσματα και στο ολικό ίζημα.

Στον Fe δεν αποδείχτηκε στατιστική διαφοροποίηση στις περιεκτικότητες ανάμεσα στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα, στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Οι συγκεντρώσεις Fe στα κατώτερα στρώματα, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες στα ανώτερα, στην κατανομή στο λεπτό κλάσμα και στο ολικό ίζημα.

Οι συγκεντρώσεις Ni και Mn στο λεπτόκοκκο και στο χονδρόκοκκο κλάσμα, καθώς και στο ολικό ίζημα, με βάση τα αποτελέσματα και τις κάθετες κατανομές στον πυρήνα MOT16, δεν εμφάνισαν στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα ανώτερα και τα κατώτερα ιζήματα. Αυτό φάνηκε και στο λόγο Ni/Al στην κατανομή στο ολικό ίζημα.

Στον Cu δεν αποδείχτηκε στατιστική διαφοροποίηση στις περιεκτικότητες ανάμεσα στα ανώτερα και στα κατώτερα στρώματα στο λεπτό κλάσμα και στο ολικό ίζημα. Τα επίπεδα Cu στα ανώτερα στρώματα, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα στα κατώτερα, στην κατανομή στο χονδρό κλάσμα.

Επιπροσθέτως, οι λόγοι Fe/Al, Mn/Al και Cu/Al στα ανώτερα ιζήματα ήταν στατιστικά υψηλότεροι από εκείνους στα πιο βαθιά.

Τα επίπεδα Cr, Pb και Zn στα ανώτερα ιζήματα αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα στα κατώτερα, στις κατανομές στο λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο κλάσμα και στο ολικό ίζημα. Το ίδιο φάνηκε και στους αντίστοιχους λόγους προς Al στη στήλη ιζήματος.

Πυρήνας UN4

Τα επίπεδα Al και Cr στα δέκα ανώτερα στρώματα του πυρήνα UN4 δεν διαφοροποιούνται στατιστικά από τα αντίστοιχα στα έξι κατώτερα, στην κατανομή στα δύο μικρά κλάσματα και στο ολικό ίζημα.

Οι συγκεντρώσεις Ni και Mn δεν εμφάνισαν στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα κατώτερα και στα υπερκείμενα ιζήματα στην κατανομή στο ολικό ίζημα. Όμως τα επίπεδα στα κατώτερα στρώματα, ήταν στατιστικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα στα υπερκείμενα, στην κατανομή στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Όμως, στην κατανομή στο λεπτό, ενώ τα επίπεδα Ni των ανώτερων ιζημάτων ήταν υψηλότερα από εκείνα των κατώτερων, για το Mn δεν αποδείχτηκε η διαφοροποίηση.

Τα επίπεδα Fe στα ανώτερα στρώματα ήταν στατιστικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα στα κατώτερα, στην κατανομή στο χονδρόκοκκο κλάσμα και στο ολικό ίζημα. Για τον Fe δεν

παρατηρήθηκε στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα στρώματα στην κατανομή στο λεπτόκοκκο.

Τα επίπεδα Cu στα ανώτερα στρώματα ήταν στατιστικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα στα κατώτερα, στην κατανομή στο λεπτό κλάσμα και στο ολικό ίζημα. Για τον Cu δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στα στρώματα στο χονδρό κλάσμα.

Επίσης, οι συγκεντρώσεις Pb και Zn στα ανώτερα στρώματα αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα βαθύτερα, τόσο στο λεπτό, όσο και στο χονδρό και στο ολικό ίζημα.

Οι λόγοι Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al στους ανώτερους ορίζοντες, ήταν στατιστικά υψηλότεροι από εκείνους στους κατώτερους.

Τέλος, οι λόγοι Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al και Mn/Al στα ανώτερα στρώματα δεν ήταν διαφοροποιημένα από εκείνα στα κατώτερα.

6.3.4 Αποτελέσματα ανά μέταλλο

Αργίλιο

Τα επίπεδα Al στα ανώτερα ιζήματα των περισσότερων πυρήνων, δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνα στα κατώτερα (πίνακας 6.15).

Πίνακας 6.15: Επίπεδα Al (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων

Πυρήνας/Al	UN6	UN6A	UN5	UN4 <1mm	UN4 <63µm	UN4 >63µm	S13	MOT13A <1mm	MOT13A <63µm	MOT13A >63µm
Διάμεσος(mg/Kg)	41248	39243	36773	20723	27050	15736	11344	9860	14533	8148
MO (mg/Kg)	41615	39548	36804	20312	27226	15270	11668	9711	14824	8086

Μόνο σε τέσσερις πυρήνες φάνηκε η διαφοροποίηση. Στους MOT16A, UN12 και MOT16 (ολικό ίζημα και δύο μικρά κλάσματα), οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Al ήταν συγκεντρωμένες στα κατώτερα ιζήματα. Όμως, διαφορετική ήταν η τάση στον πυρήνα UN11.

Τα πιο υψηλά ποσοστά διαφοράς συγκεντρώσεων ανάμεσα σε επιφανειακά και υποεπιφανειακά ιζήματα (15-18%), προσδιορίστηκαν στον πυρήνα MOT16, στην κατανομή στο λεπτό, στο χονδρόκοκκο και στο ολικό ίζημα (πίνακας 6.16).

Πίνακας 6.16: Επίπεδα Al (mg/Kg) στα ιζήματα τεσσάρων πυρήνων

Πυρήνας/Al	MOT16A	MOT16 <1mm	UN12	UN11	MOT16 <63µm	MOT16 >63µm
Εύρος στα ανώτερα cm(mg/Kg) MO (mg/Kg)	26732-30997 27815	16050-18258 16709	43559-48068 45739	47515-58437 52714	21677-23199 22351	12031-16144 13626
Εύρος στα κατώτερα cm(mg/Kg) MO (mg/Kg)	27625-30578 29071	17089-23214 20477	43824-52562 48614	45069-51986 48621	23807-28939 26440	10610-18538 16006
%διαφοράς	4	18	6	8	15	17

Χρώμιο

Οι συγκεντρώσεις Cr στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων MOT13A, UN5, UN4 και S13, δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνες στα βαθιά (πίνακας 6.17).

Πίνακας 6.17: Επίπεδα Cr (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων

Πυρήνας/Cr	MOT13A <1mm	MOT13A <63μm	MOT13A >63μm	UN5	UN4 <1mm	UN4 <63μm	UN4 >63μm	S13
Διάμεσος(mg/Kg)	427	453	402	224	103	127	84,0	55,0
MO (mg/Kg)	428	466	408	219	103	126	86,0	54,9

Στους πυρήνες UN6, UN6A, UN11 και UN12, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διακρίνονταν στα κατώτερα ιζήματα. Διαφορετική ήταν η τάση του Cr στους MOT16A και MOT16.

Τα πιο υψηλά ποσοστά διαφοράς (13-17%) συγκεντρώσεων ανάμεσα σε επιφανειακά και υποεπιφανειακά ιζήματα, φάνηκαν στους πυρήνες MOT16 (δύο μικρά κλάσματα, ολικό ίζημα) και UN12 (πίνακας 6.18).

Πίνακας 6.18: Επίπεδα Cr (mg/Kg) στα ιζήματα έξι πυρήνων

Πυρήνας/Cr	MOT16 <1mm	MOT16A	UN11	UN6A	UN6	UN12	MOT16 <63μm	MOT16 >63μm
Εύρος-ανώτερα cm(mg/Kg) MO (mg/Kg)	359-409 389	265-290 279	135-162 148	141-148 145	133-146 138	107-125 116	329-374 353	360-438 409
Εύρος-κατώτερα cm(mg/Kg) MO (mg/Kg)	313-434 344	247-293 267	148-163 155	147-161 152	139-153 144	131-160 141	322-348 333	306-517 353
% διαφοράς	13	5	5	5	4	17	6	16

Οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Cr στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων MOT13A, UN5, UN6A και UN4, δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνες στα κατώτερα (πίνακας 6.19).

Πίνακας 6.19: Cr/Al στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων

Πυρήνας/ Cr*10 ⁴ /Al	MOT13A(<1mm)	UN5	UN4(<1mm)	UN6A
Διάμεσος	423	60,0	50,0	37,4
MO	463	59,7	50,8	37,5

Όσον αφορά τους πυρήνες, όπου υπήρξε διαφοροποίηση των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων Cr ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα στρώματα, το υψηλότερο ποσοστό διαφοράς συγκεντρώσεων (37%), προσδιορίστηκε στα ιζήματα του MOT16 (πίνακας 6.20).

Πίνακας 6.20: Cr/Al στα ιζήματα έξι πυρήνων

Πυρήνας/ Cr*10 ⁴ /Al	MOT16 <1mm	MOT16A	S13	UN6	UN11	UN12
Εύρος-ανώτερα cm MO	196-255 234	90,9-107 100	43,7-59,3 50,2	32,3-34,2 33,3	26,1-30,4 28,1	22,8-27,9 25,3
Εύρος-κατώτερα cm MO	136-254 171	85-100 92	41,1-56,2 44,9	33,4-36,0 34,6	29,1-33,8 32,0	27,8-31,1 29,1
% διαφοράς	37	9	12	4	12	13

Νικέλιο

Στους περισσότερους πυρήνες, οι συγκεντρώσεις Ni δεν παρουσίασαν διακυμάνσεις με το βάθος του ιζήματος (πίνακας 6.21).

Πίνακας 6.21: Επίπεδα Ni (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων

Πυρήνας/Ni	MOT16 <1mm	MOT16 <63μm	MOT16 >63μm	MOT16A	UN5	UN11	UN6A	MOT13A <1mm	MOT13A <63μm	MOT13A >63μm	UN4 <1mm	UN12
Διάμεσος-mg/Kg	463	377	490	376	335	216	209	301	369	294	132	121
MO (mg/Kg)	462	390	514	378	330	215	206	303	357	279	131	125

Στους πυρήνες UN6, S13 και UN4 (χονδρόκοκκο), τα επίπεδα Ni στα ανώτερα ιζήματα, ήταν στατιστικά υψηλότερα από εκείνα στα κατώτερα. Από την άλλη μεριά, στη στήλη ιζήματος των πυρήνων UN11 και UN4 (λεπτόκοκκο), τα πιο υψηλά επίπεδα, διακρίνονταν στα βαθιά ιζήματα. Η στατιστική διαφοροποίηση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Ni στα ανώτερα και τα κατώτερα στρώματα, πιθανόν οφείλεται στις πρώιμες διεργασίες διαγένεσης¹⁵⁸.

Τέλος, το ποσοστό διαφοράς ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα στρώματα, ξεπέρασε το 10%, μόνο στους πυρήνες S13 και UN4 (>63μm) (πίνακας 6.22).

Πίνακας 6.22: Επίπεδα Ni (mg/Kg) στα ιζήματα τεσσάρων πυρήνων

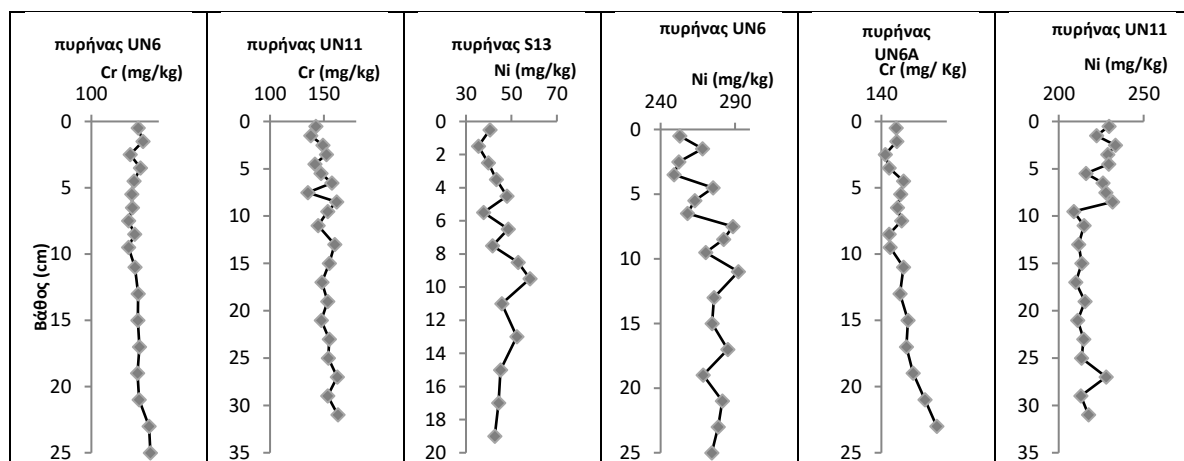
Πυρήνας/Ni	UN6	S13	UN11	UN4 >63μm	UN4 <63μm
Στα ανώτερα cm					
Εύρος (mg/Kg) MO(mg/Kg)	249-292 266	35,4-48,6 41,9	209-233 224	78,0-109 94	150-187 166
Στα κατώτερα cm					
Εύρος (mg/Kg) MO(mg/Kg)	269-285 279	42,6-58,1 48,7	210-228 215	98,0-140 121	139-160 155
% διαφοράς	5	14	4	22	7

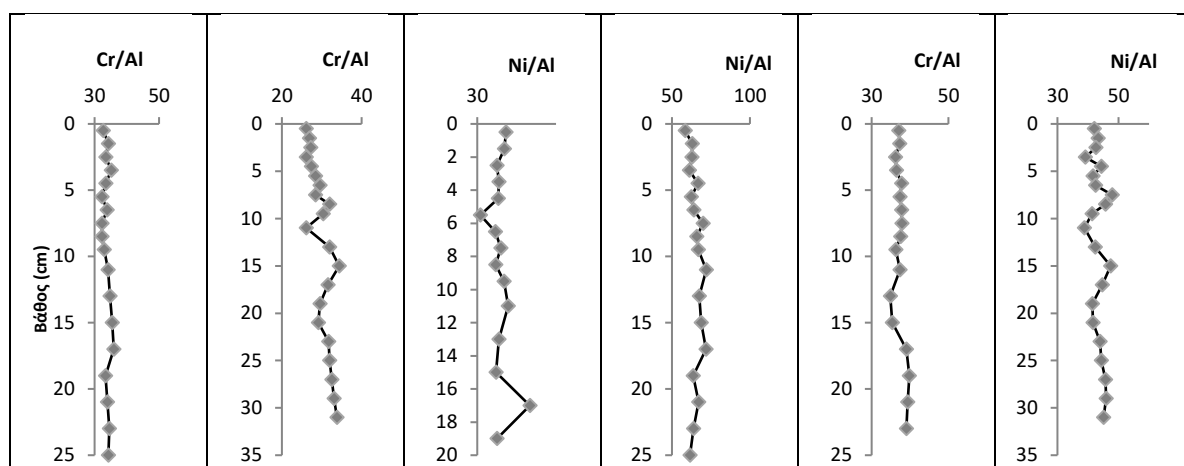
Στη στήλη ιζήματος των δέκα πυρήνων, οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Ni στα ανώτερα στρώματα, δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνες στα κατώτερα (πίνακας 6.23).

Πίνακας 6.23: Ni/Al στη στήλη ιζήματος των δέκα πυρήνων

Πυρήνας/ Ni*10 ⁴ /Al	MOT13A <1mm	MOT16 <1mm	MOT16A	UN5	UN6	UN4 <1mm	UN6A	UN11	S13	UN12
Διάμεσος	307	243	130	90,0	64,9	63,0	54,0	43,0	38,2	27,0
MO	325	247	133	89,8	65,4	64,8	52,3	43,4	38,9	26,3

Στο σχήμα 6.7 παρατίθενται επιλεγμένα κάθετα προφίλ Ni και Cr.





Σχήμα 6.7: Κάθετα προφίλ Cr και Ni σε πυρήνες του Σαρωνικού (2017).

Σίδηρος

Τα επίπεδα Fe στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων UN6, UN12, S13, MOT13A (λεπτόκοκκο), MOT16 (χονδρόκοκκο), UN4 (λεπτόκοκκο), δεν διέφεραν στατιστικά από εκείνα στα κατώτερα (πίνακας 6.24).

Πίνακας 6.24: Επίπεδα Fe (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος έξι πυρήνων

Πυρήνας/ Fe	MOT13A <63μm	MOT16 >63μm	UN4 <63μm	UN6	UN12	S13
Διάμεσος(mg/Kg)	20307	33927	15752	27664	24449	11781
MO(mg/Kg)	20404	34025	15771	27795	24805	11677

Οι συγκεντρώσεις Fe στα κατώτερα στρώματα των πυρήνων MOT16A, MOT16 (λεπτόκοκκο κλάσμα, ολικό ιζήμα), UN5 και UN6A, ήταν υψηλότερες από εκείνες στα ανώτερα.

Από την άλλη μεριά, στους MOT13A (χονδρόκοκκο), UN4 (χονδρόκοκκο) και UN11, τα πιο υψηλά επίπεδα διακρίνονταν στα ανώτερα εκατοστά.

Στο σχήμα 6.8 απεικονίζονται τα κάθετα προφίλ Fe στους MOT16A, MOT16 (<1mm) και UN4 (<1mm).

Τα υψηλότερα ποσοστά διαφοράς συγκεντρώσεων Fe μεταξύ ανώτερων και κατώτερων εκατοστών, προσδιορίστηκαν στον MOT16 στην κατανομή στο λεπτόκοκκο κλάσμα (15%) και στον UN4 στην κατανομή στο χονδρόκοκκο (14%) (πίνακας 6.25).

Πίνακας 6.25: Επίπεδα Fe (mg/Kg) στα ιζήματα επτά πυρήνων

Πυρήνας/Fe	UN11	MOT16 <1mm	UN5	MOT16A	UN6A	MOT13A <1mm	UN4 <1mm	MOT16 <63μm	MOT13A >63μm	UN4 >63μm
Στα ανώτερα cm										
Ελάχιστο (mg/Kg)	30783	29845	25534	23315	21084	18732	15123	24130	18154	15069
Μέγιστο (mg/Kg)	32433	31191	28334	25783	22604	20740	17259	25816	20643	17931
MO (mg/Kg)	31606	30721	27418	24368	21674	19840	16049	24934	19590	16351
Στα κατώτερα cm										
Ελάχιστο (mg/Kg)	29387	30458	27889	24635	22094	18036	14160	27233	17430	13501
Μέγιστο (mg/Kg)	31573	33777	29061	26179	23827	19463	15560	31694	19126	15099
MO (mg/Kg)	30311	32116	28467	25397	22766	18777	14809	29428	18206	14358
% διαφοράς	4	4	4	4	5	6	8	15	8	14%

Επίσης, δεν προέκυψε στατιστική διαφοροποίηση ως προς τον λόγο Fe/Al, ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα ιζήματα (πίνακας 6.26).

Πίνακας 6.26: Fe/Al στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων

Πυρήνας/ Fe/Al	MOT13A <1mm	S13	MOT16A	UN4 <1mm	UN6	UN11	UN6A	UN12
Διάμεσος	1,9	1,0	0,9	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5
MO	2,1	1,0	0,88	0,77	0,67	0,61	0,56	0,52

Μόνο στον UN5, η κανονικοποιημένη συγκέντρωση Fe (ανώτερα: 0,75, κατώτερα: 0,77) είχε την ίδια συμπεριφορά με την ολική. Τέλος, στον MOT16 (<1mm), οι πιο υψηλοί λόγοι Fe/Al, ήταν συγκεντρωμένοι στα ανώτερα στρώματα (ανώτερα: 1,8, κατώτερα: 1,6).

Μαγγάνιο

Στη στήλη ιζήματος των MOT13A (ολικό ίζημα, δύο μικρά κλάσματα), MOT16A, MOT16 (ολικό ίζημα, δύο μικρά κλάσματα), UN4 (ολικό ίζημα, λεπτόκοκκο κλάσμα) και S13, δεν παρατηρήθηκε στατιστική διαφοροποίηση ως προς το Mn ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα εκατοστά (πίνακας 6.27).

Το ίδιο παρατηρήθηκε και στον λόγο Mn/Al στους MOT13A, UN4 και S13. Στους MOT16A και MOT16, οι λόγοι Mn/Al στα ανώτερα εκατοστά, ήταν υψηλότεροι από ό,τι στα κατώτερα.

Πίνακας 6.27: Επίπεδα Mn (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος πέντε πυρήνων

Πυρήνας/Mn	MOT16A	MOT16 <1mm	MOT16 <63μm	MOT16 >63μm	MOT13A <1mm	MOT13A <63μm	MOT13A >63μm	UN4 <1mm	UN4 <63μm	S13
Διάμεσος(mg/Kg)	538	472	497	454	377	452	353	269	350	168
MO (mg/Kg)	543	472	494	457	382	452	353	267	350	173

Τα επίπεδα Mn και οι λόγοι Mn/Al στα επιφανειακά ιζήματα των UN6, UN11 και UN12, ξεπερνούσαν τις τιμές στα υποεπιφανειακά (πίνακας 6.28).

Αυτό οφείλεται στον κύκλο οξειδοαναγωγής του Mn, άμεσα συνδεδεμένος με την οξείδωση του οργανικού υλικού, η οποία εξαρτάται από τη διάχυση του οξυγόνου στα ιζήματα. Στα βαθιά και ανοξικά ιζήματα, πραγματοποιείται η διαλυτοποίηση της σωματιδιακής μορφής Mn προς ιόντα Mn²⁺. Ακολουθεί η ανοδική διάχυσή τους προς τα ανώτερα οξυγονωμένα ιζήματα ή στον επιφανειακό ορίζοντα (μεσεπιφάνεια ιζήματος-νερού) του πυθμένα, όπου επανακαταβυθίζονται με τη μορφή οξειδίων/υδροξειδίων μαγγανίου^{142,159}. Βέβαια, για την ασφαλή υποστήριξη αυτού του συμπεράσματος, θα έπρεπε να υπήρχαν και δεδομένα για το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στα ιζήματα και για τα διαλυτά μέταλλα στο νερό των πόρων⁵⁷.

Πίνακας 6.28: Επίπεδα Mn (mg/Kg) στα ιζήματα έξι πυρήνων

Πυρήνας/ Mn	UN11	UN6	UN12	UN6A	UN5	UN4 >63μm
Στα ανώτερα cm						
Εύρος (mg/Kg)	1760-3925	674-954	607-1243	476-570	448-635	174-218
MO (mg/Kg)	2396	793	744	499	485	196
Στα κατώτερα cm						
Εύρος (mg/Kg)	1458-1632	669-707	602-638	505-513	480-520	195-238
MO (mg/Kg)	1527	686	619	510	495	219
% διαφοράς	57	16	20	2	2	11

Από την άλλη μεριά, στους πυρήνες UN5, UN6A και UN4 (χονδρόκοκκο), δεν φάνηκε η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του^{142,159}.

Στους UN5 και UN6A, ο λόγος Mn/Al δεν μεταβαλλόταν με το βάθος του ιζήματος (πίνακας 6.29).

Πίνακας 6.29: Mn/Al στη στήλη ιζήματος πέντε πυρήνων

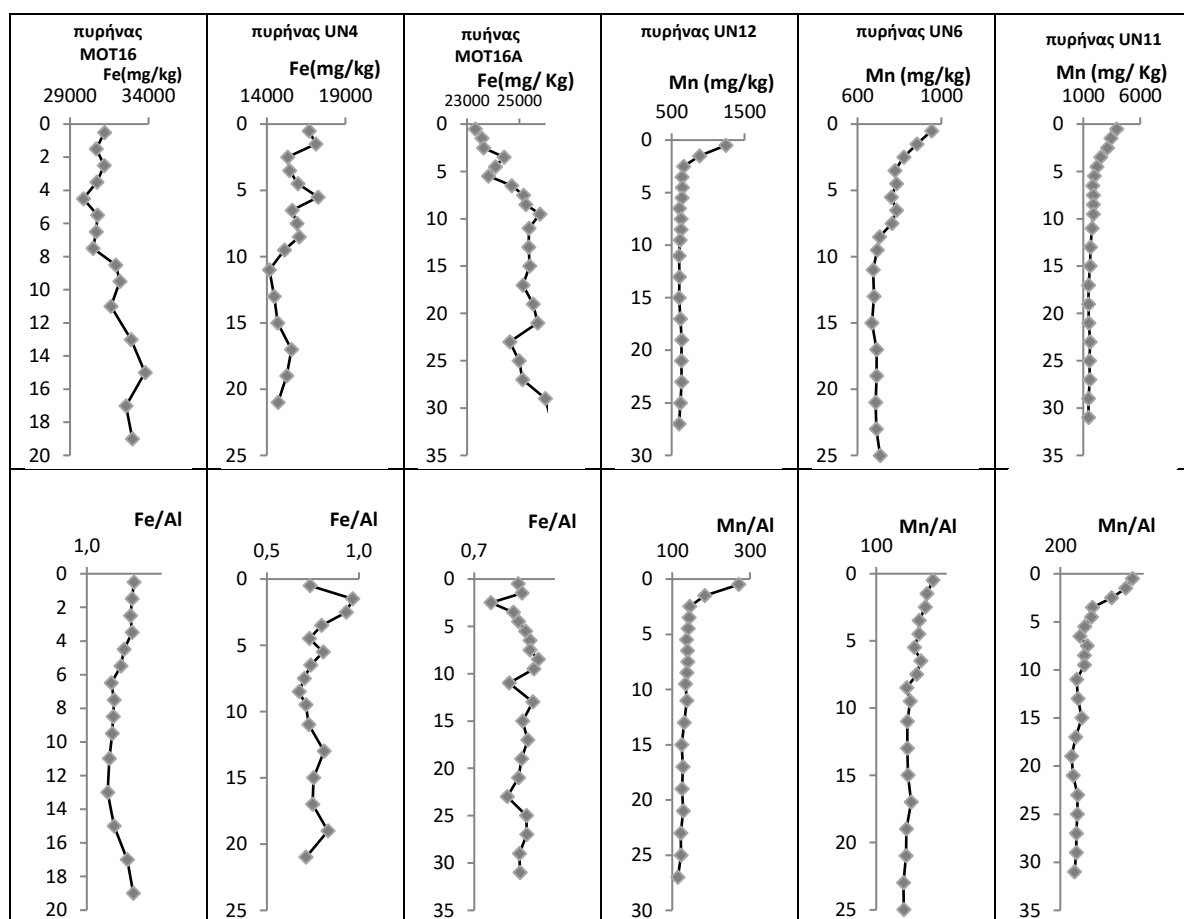
Πυρήνας/ Mn*10 ⁴ /Al	MOT13A <1mm	S13	UN5	UN4 <1mm	UN6A
Διάμεσος	390	138	132	131	127
MO	408	152	134	132	127

Το πιο υψηλό ποσοστό διαφοράς ολικών (57%) και κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων Mn (44%) μεταξύ ανώτερων και κατώτερων ιζημάτων, προσδιορίστηκε στον UN11 (πίνακας 6.30).

Πίνακας 6.30: Mn/Al στα ιζήματα πέντε πυρήνων

Πυρήνας/ Mn*10 ⁴ /Al	UN11	MOT16 <1mm	MOT16A	UN6	UN12
Εύρος στα ανώτερα cm MO	318-719 453	255-313 280	183-214 195	166-220 191	136-271 162
Εύρος στα κατώτερα cm (MO)	281-355 315	210-271 234	176-195 187	158-174 165	115-137 128
% διαφοράς	44	20	4	16	27

Στο σχήμα 6.8 παρατίθενται τα κάθετα προφίλ Mn στους πυρήνες UN12, UN6 και UN11.



Σχήμα 6.8: Κάθετα προφίλ Cr και Ni σε πυρήνες του Σαρωνικού (2017).

Χαλκός, Μόλυβδος, Ψευδάργυρος

Στους πίνακες 6.31, 6.32 και 6.33, φαίνονται οι πυρήνες, στους οποίους, δεν υπήρξε στατιστική διαφοροποίηση μεταξύ ανώτερων και κατώτερων στρωμάτων ως προς τις ολικές συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn.

Πίνακας 6.31: Επίπεδα Cu (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τεσσάρων πυρήνων

Πυρήνας/Cu	MOT16A	UN12	MOT16 <1mm	MOT16 <63μm	MOT13A <1mm	MOT13A <63μm	MOT13A >63μm
Διάμεσος(mg/Kg)	22,4	28,5	15,8	20,3	13,2	18,2	11,1
MO (mg/Kg)	22,4	28,0	15,5	20,0	12,9	18,2	10,8

Πίνακας 6.32: Επίπεδα Pb (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος τριών πυρήνων

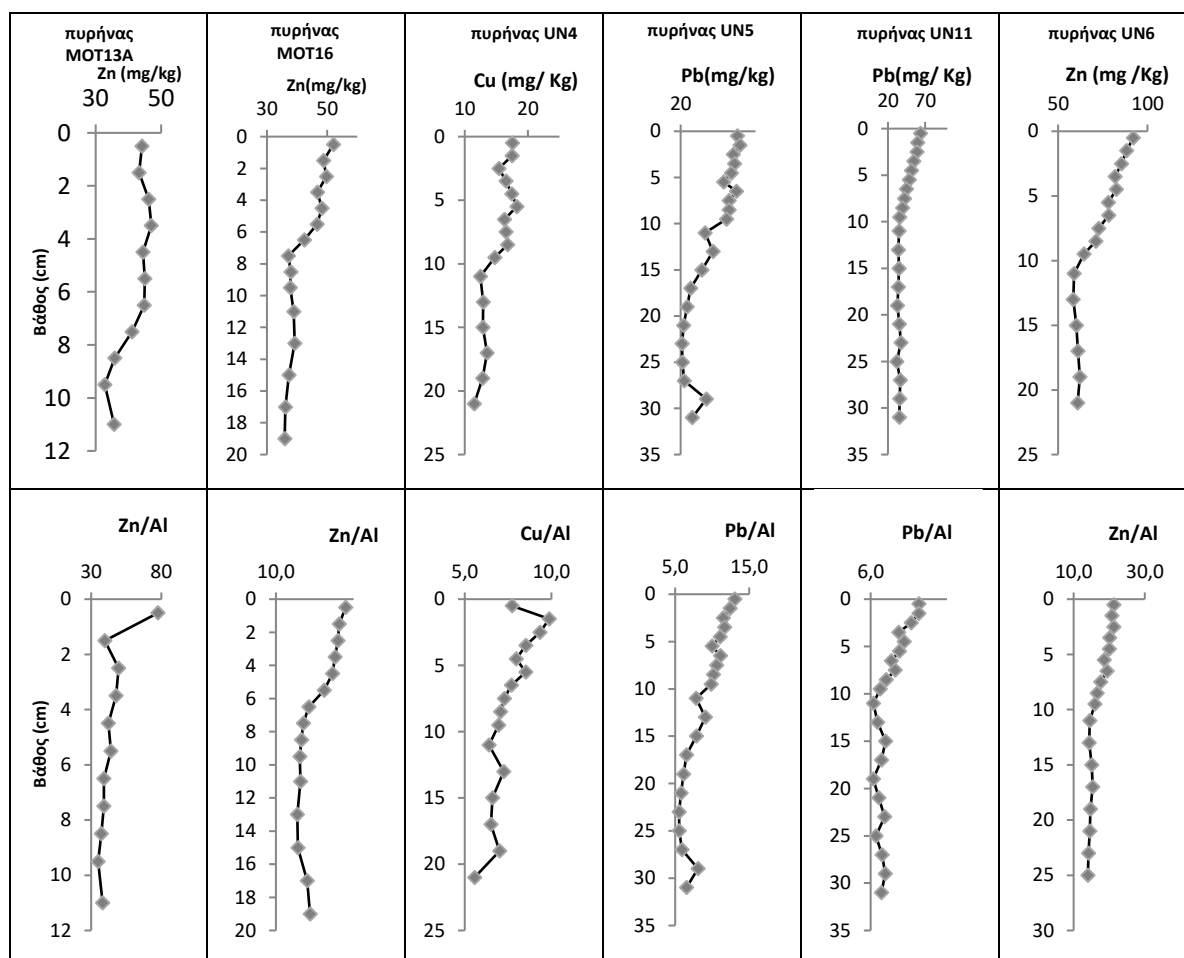
Πυρήνας/Pb	MOT16A	UN12	MOT13A<1mm	MOT13A>63μm
Διάμεσος(mg/Kg)	24,3	54,7	20,0	17,6
MO (mg/Kg)	23,2	50,9	19,7	17,8

Πίνακας 6.33: Επίπεδα Zn (mg/Kg) στη στήλη ιζήματος δύο πυρήνων

Πυρήνας/Zn	MOT16A	UN12
Διάμεσος(mg/Kg)	44,2	94,1
MO (mg/Kg)	44,4	92,7

Στη στήλη ιζήματος των πυρήνων UN5 ($7,1 \cdot 10^{-4}$) και UN12 ($5,9 \cdot 10^{-4}$), η κανονικοποιημένη συγκέντρωση Cu, δεν παρουσίασε διακυμάνσεις με το βάθος του ιζήματος. Το ίδιο αποδείχτηκε και για τον λόγο Pb/Al ($8,1 \cdot 10^{-4}$) στον πυρήνα MOT16A.

Στους υπόλοιπους πυρήνες, οι ολικές και οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn, μειώνονταν με το βάθος του ιζήματος. Αυτό φάνηκε στις κάθετες κατανομές και αποδείχτηκε και στατιστικά. Στο σχήμα 6.9 παρατίθενται τα κάθετα προφίλ Cu στον UN4 (ολικό ιζήμα), Pb στους UN5, UN11 και Zn στους πυρήνες MOT13A, MOT16 (ολικό ιζήμα) και UN6.



Σχήμα 6.9: Κάθετα προφίλ Cu, Pb και Zn σε πυρήνες του δυτικού Σαρωνικού (2017).

Οι ολικές συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων UN5, UN6, UN6A, UN11, UN4 (λεπτόκοκκο κλάσμα, ολικό ίζημα), MOT16 (χονδρόκοκκο) και S13, ξεπερνούν εκείνες στα κατώτερα. Αυτό το γεγονός σχετίζεται είτε με την επίδραση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων είτε με τις πρώιμες διεργασίες διαγένεσης¹⁵⁸.

Παρόμοια ήταν τα κάθετα προφίλ Pb και Zn στην κατανομή στο χονδρόκοκκο κλάσμα του UN4, στην κατανομή στο λεπτόκοκκο κλάσμα των MOT13A και MOT16 και του Zn στον MOT13A στην κατανομή στο χονδρόκοκκο κλάσμα.

Χαλκός

Τα υψηλότερα ποσοστά διαφοράς συγκεντρώσεων Cu μεταξύ ανώτερων και κατώτερων στρωμάτων, προσδιορίστηκαν στους UN4 (<1mm: 31%, <63μm: 37%) και UN6 (40%) και της κανονικοποιημένης, στον MOT16 (30%) (πίνακες 6.34, 6.35).

Πίνακας 6.34: Επίπεδα Cu (mg/Kg) στα ιζήματα επτά πυρήνων

Πυρήνας/ Cu	UN11	UN6	UN6A	UN5	UN4 <1mm	S13	UN4 <63μm	MOT16 >63μm
Στα ανώτερα cm								
Ελάχιστο (mg/Kg)	38,6	27,5	26,1	24,6	14,8	11,5	18,8	12,5
Μέγιστο (mg/Kg)	49,7	36,7	28,6	31,0	18,3	14,4	23,6	14,8
MO (mg/Kg)	43,3	38,0	27,1	27	16,7	13,0	21,3	13,5
Στα κατώτερα cm								
Ελάχιστο (mg/Kg)	35,8	26,5	24,2	24,3	11,5	10,0	15,1	6,7
Μέγιστο (mg/Kg)	39,2	28,5	27,3	27,2	13,5	14,2	16,2	14,4
MO (mg/Kg)	36,7	27,0	25,6	25	12,7	11,0	15,6	11,7
% διαφοράς	18	40	6	6	31	18	37	15

Πίνακας 6.35: Cu/Al στη στήλη ιζήματος οχτώ πυρήνων

Πυρήνας/ Cu*10 ⁴ /Al	MOT13A <1mm	S13	MOT16 <1mm	UN11	MOT16A	UN4 <1mm	UN6	UN6A
Στα ανώτερα cm								
Εύρος	12,2-23,6	10,9-13,3	8,7-10,5	7,4-9,7	7,2-8,4	6,9-9,9	6,8-8,5	6,6-7,3
MO	14,9	12,1	9,6	8,2	8,1	8,1	7,5	6,9
Στα κατώτερα cm								
Εύρος	11,6-12,9	8,2-11,7	6,9-8,3	6,9-8,2	7,1-8,2	5,6-7,2	6,3-6,8	6,1-6,9
MO	12,2	9,5	7,4	7,6	7,7	6,6	6,5	6,4
% διαφοράς	22	27	30	8	5	23	15	8

Μόλυβδος

Τα αυξημένα επίπεδα Pb στα επιφανειακά στρώματα, πιθανόν συνδέονται με τη μείωση των επιπέδων διαλυτού και σωματιδιακού Pb με το βάθος στους περισσότερους σταθμούς. Άρα ο Pb πιθανόν διαχέεται προς το ίζημα και προσροφάται στις διάφορες φάσεις του ιζήματος⁵⁷.

Τα πιο υψηλά ποσοστά διαφοράς συγκεντρώσεων Pb ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα στρώματα, εντοπίστηκαν στην κατανομή στο ολικό ίζημα (105%) και στο κλάσμα της άμμου (128%) στον MOT16 (πίνακας 6.36).

Τέλος, τα υψηλότερα ποσοστά διαφοράς των λόγων Pb/Al ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα ιζήματα, προσδιορίστηκαν στους πυρήνες MOT16 (150%), UN6 (89%) και UN4 (74%) (πίνακας 6.37). Η μείωση του λόγου Pb/Al με το βάθος του ιζήματος, οφείλεται στην επίδραση των ανθρωπογενών πιέσεων στα επιφανειακά ιζήματα¹⁴².

Πίνακας 6.36: Επίπεδα Pb (mg/Kg) στα ιζήματα οχτώ πυρήνων

Πυρήνας/ Pb	UN6	UN11	UN6A	UN5	S13	MOT16 <1mm	MOT16 <63μm	MOT16 >63μm	UN4 <1mm	UN4 <63μm	UN4 >63μm	MOT13A <63μm
Στα ανώτερα cm												
Ελάχιστο (mg/Kg)	25,2	35,0	38,2	37,2	29,1	25,6	17,8	27,2	21,8	23,1	20,5	26,1
Μέγιστο (mg/Kg)	54,0	63,9	45,9	43,8	33,9	30,3	28,0	31,9	28,4	31,2	27,3	30,7
MO (mg/Kg)	49,2	48,6	42,7	40,6	31,4	26,7	21,6	29,4	26,4	27,9	25,1	28,0
Στα κατώτερα cm												
Ελάχιστο (mg/Kg)	24,0	34,2	29,8	20,6	14,7	9,1	9,1	8,3	9,8	11,2	9,3	18,0
Μέγιστο (mg/Kg)	32,5	37,3	47,3	33,0	29,0	20,5	21,2	20,0	17,9	19,5	17,8	30,2
MO (mg/Kg)	26,3	34,8	38,0	25,2	21,7	13,0	13,2	12,9	14,3	15,1	14,0	22,4
% διαφοράς	87	40	12	61	45	105	64	128	85	85	79	25

Πίνακας 6.37: Pb/Al στα ιζήματα εννιά πυρήνων

Πυρήνας/ Pb*10 ⁴ /Al	S13	MOT13A <1mm	MOT16 <1mm	UN4 <1mm	UN12	UN6	UN5	UN6A	UN11
Στα ανώτερα cm									
Ελάχιστο	22,8	19,0	14,5	10,2	10,8	6,2	9,9	9,8	6,3
Μέγιστο	34,3	35,1	18,9	16,6	12,6	13,0	13,1	12,1	11,7
MO	28,6	23,9	16,0	12,9	11,9	11,9	11,1	10,9	9,2
Στα κατώτερα cm									
Ελάχιστο	15,9	12,2	4,2	5,3	8,0	5,9	5,5	7,8	6,3
Μέγιστο	20,3	19,8	10,0	9,7	11,8	7,3	9,1	11,9	7,8
MO	17,6	17,2	6,4	7,4	9,9	6,3	6,8	9,4	7,2
% διαφοράς	63	39	150	74	20	89	63	16	28

Ψευδάργυρος

Οι αυξημένες ολικές και κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Zn στα ανώτερα ιζήματα, πιθανόν οφείλονται στην επίδραση των πηγών ρύπανσης στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα, σε αντίθεση με τα βαθύτερα, που είχαν αποτεθεί πολύ πριν από την εγκατάσταση και τη λειτουργία των βιομηχανιών¹⁴². Τα υψηλότερα ποσοστά διαφοράς ολικών συγκεντρώσεων Zn ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα στρώματα, προσδιορίστηκαν στον UN4 στην κατανομή στο ολικό ίζημα (38%) και στον MOT16 στην κατανομή στο χονδρόκοκκο (37%) (πίνακας 6.38).

Επίσης, το υψηλότερο ποσοστό διαφοράς των λόγων Zn/Al ανάμεσα σε ανώτερα και κατώτερα εκατοστά, προσδιορίστηκε στους MOT16 (56%) και S13 (50%) (πίνακας 6.39).

Πίνακας 6.38: Επίπεδα Zn (mg/Kg) στα ιζήματα οχτώ πυρήνων

Πυρήνας/ Zn	UN11	UN6	UN5	UN6A	UN4 <1mm	UN4 <63μm	UN4 >63μm	MOT16 <1mm	MOT16 <63μm	MOT16 >63μm	MOT13A <1mm	MOT13A <63μm	MOT13A >63μm	S13
Στα ανώτερα cm														
Ελάχιστο(mg/Kg)	75,8	59,0	71,9	68,8	42,4	46,9	35,3	46,6	44,8	45,6	43,3	47,3	40,6	34,8
Μέγιστο(mg/Kg)	110	92,1	77,9	75,4	54,7	59,2	49,4	52,1	53,7	50,9	46,2	51,8	45,6	42,2
MO (mg/Kg)	90,5	79,5	74,1	72,1	49,1	54,0	44,2	48,0	49,1	48,4	45,0	50,2	42,6	39,6
Στα κατώτερα cm														
Ελάχιστο(mg/Kg)	70,8	58,5	56,4	54,4	35,0	38,9	30,3	35,9	39,8	31,5	32,8	39,3	31,0	19,2
Μέγιστο(mg/Kg)	76,1	62,4	69,1	70,9	36,8	42,2	34,8	42,3	41,7	40,0	44,8	50,6	42,9	41,0
MO (mg/Kg)	72,8	60,8	60,6	61,4	35,6	41,0	33,3	38,0	41,6	35,4	38,0	44,8	36,0	29,7
% διαφοράς	24	31	22	17	38	32	33	26	18	37	18	12	18	33

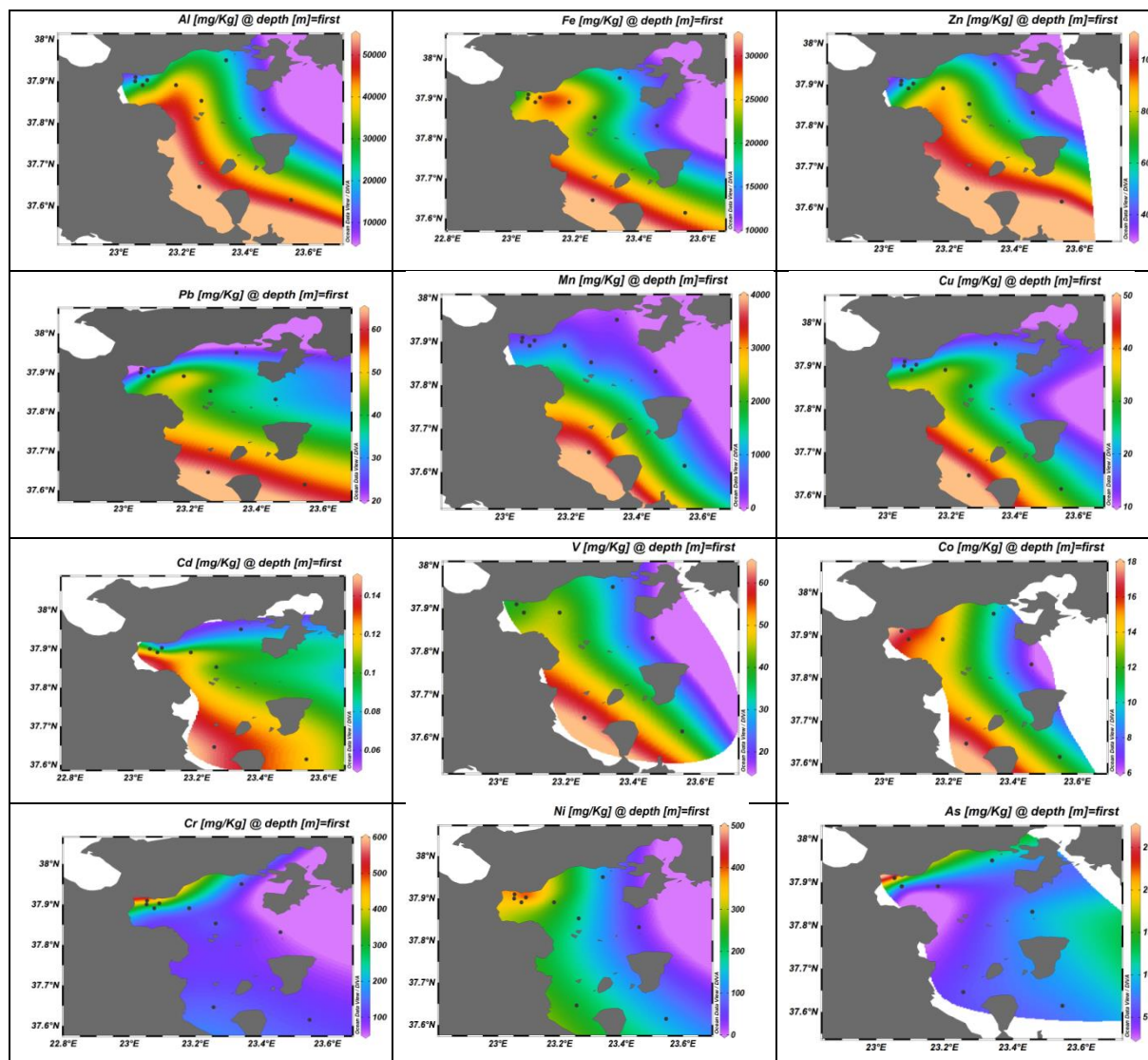
Πίνακας 6.39: Zn/Al στα ιζήματα των δέκα πυρήνων

Πυρήνας/ Zn*10 ⁴ /Al	MOT13A <1mm	S13	MOT16 <1mm	UN4 <1mm	UN5	UN6	UN6A	MOT16A	UN12	UN11
Στα ανώτερα cm										
Ελάχιστο	39,7	32,0	46,6	19,2	18,5	14,5	17,4	14,1	20,0	14,0
Μέγιστο	77,5	39,7	52,1	29,8	22,8	21,3	19,3	17,9	23,0	21,1
MO	50,1	35,8	29,2	23,8	20,3	19,2	18,5	16,2	21,1	17,2
Στα κατώτερα cm										
Ελάχιστο	35,0	16,9	35,9	16,3	15,2	14,0	14,2	14,1	17,0	14,0
Μέγιστο	39,2	28,7	42,3	19,7	18,4	15,4	17,8	15,9	20,6	16,9
MO	37,7	23,9	18,7	18,4	16,4	14,6	15,2	15,1	18,4	15,0
% διαφοράς	33	50	56	29	24	32	22	7	15	15

6.3.5 Επιφανειακές κατανομές και συγκρίσεις μεταξύ των πυρήνων

Επιφανειακές κατανομές

Στα σχήματα 6.10 και 6.11, παρουσιάζονται οι επιφανειακές κατανομές των ολικών και των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) της περιοχής μελέτης. Οι τιμές στους MOT13A, MOT16, UN6, UN4, αφορούν το ολικό κλάσμα ιζήματος (<1mm).



Σχήμα 6.10: Επιφανειακές κατανομές Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, V, As, Co (Ocean Data View 2021).

Οι συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe, Co, Cd και As, μειώνονταν από το δυτικό προς το ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Cr (552mg/Kg) και As (25,1mg/Kg), προσδιορίστηκαν στο επιφανειακό ιζήμα του σταθμού MOT13A και του Ni (484mg/Kg) σε εκείνο του MOT16.

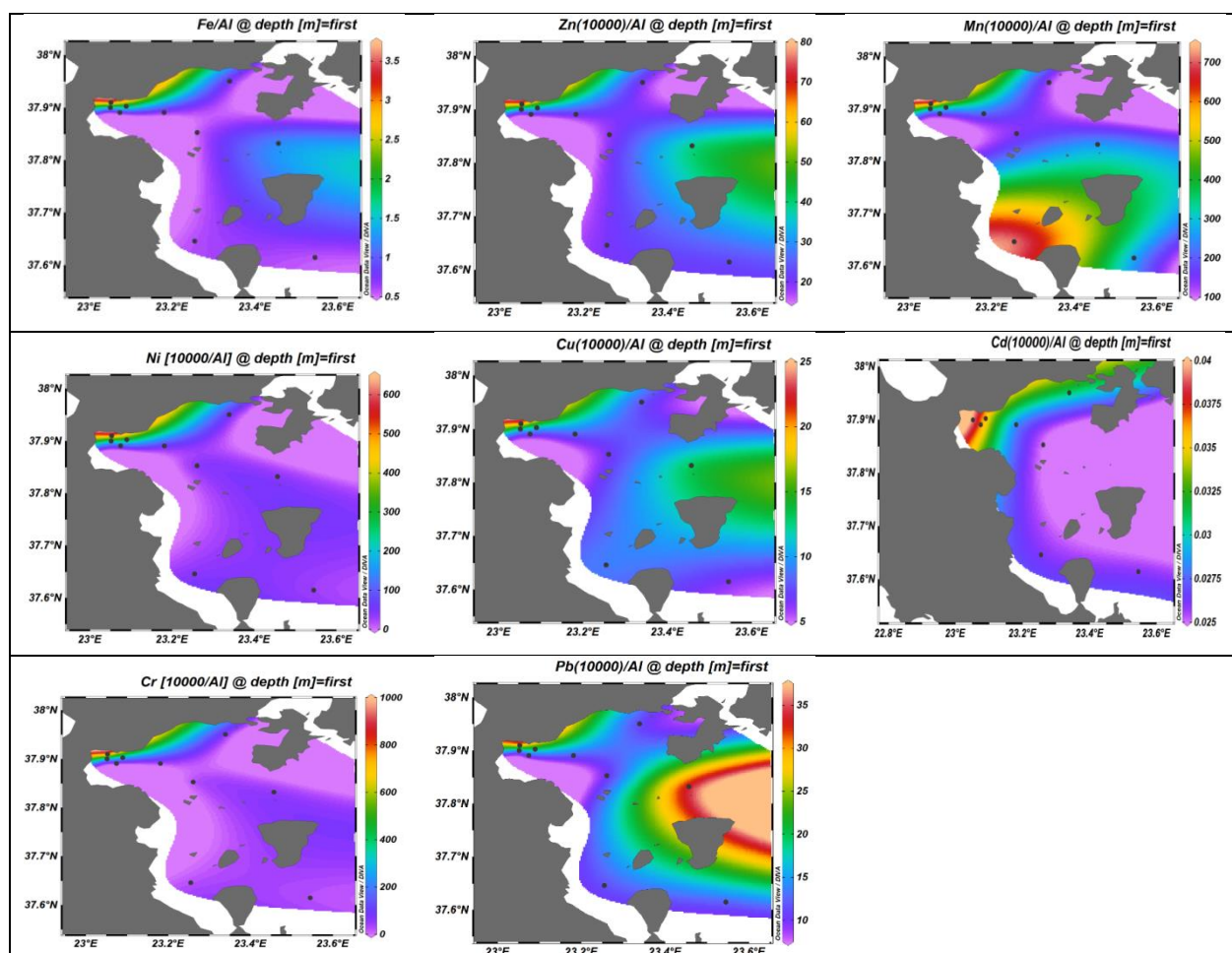
Ακόμη, τα πιο υψηλά επίπεδα Co διακρίνονταν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT13A (17,5mg/Kg) και UN11 (17,3mg/Kg). Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Fe, προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT16 (31191mg/Kg) και UN11 (32177mg/Kg).

Τα επίπεδα Al, Mn, Cu, Zn, V, αυξάνονταν από τη βορειοανατολική πλευρά προς τη νοτιοδυτική και τα επίπεδα Pb από το βόρειο προς το νότιο τμήμα. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Al, εντοπίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών βάθους μεγαλύτερου των 88m.

Η υψηλή συγκέντρωση Al στο ίζημα του UN11 (54626 mg/Kg), μάλλον οφείλεται στην απόθεση λεπτόκοκκου υλικού¹³⁴ και στην παρουσία αργιλοπυριτικών ορυκτών¹⁴². Ακόμη, τα μέγιστα των συγκεντρώσεων Mn (3925 mg/Kg), Fe, V (62,7mg/Kg), Cu (49,7mg/Kg), Pb (63,9mg/Kg), Zn (110mg/Kg) και Cd (0,14mg/Kg) στο ίδιο ίζημα, μάλλον οφείλονται στο λεπτόκοκκο υλικό του¹⁴² και στη μεταφορά ύλης από τον ανατολικό Σαρωνικό προς το δυτικό¹⁴⁰. Τέλος, η συγκέντρωση V (39,8mg/Kg) στο ίζημα MOT13A ήταν από τις πιο υψηλές στην περιοχή.

Οι συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe, Co και V στα ιζήματα κοντά στο Σουσάκι, δείχνουν την επιρροή από τα υπερβασικά πετρώματα του χερσαίου τμήματος του Σουσακίου^{52,134}.

Οι συγκεντρώσεις Mn, Fe, Zn, Co και V στο ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου, δείχνουν την επιρροή του ιζήματος από τις υδροθερμικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα Μέθανα¹³⁴. Η υψηλή συγκέντρωση Mn, σχετίζεται και με τις επικρατούσες συνθήκες υποξίας στα βαθιά⁵⁹. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων Cu, Pb, Zn και Cd στο ίδιο ίζημα, μάλλον οφείλονται στο λεπτόκοκκο υλικό και στη μεταφορά ύλης από τον ανατολικό Σαρωνικό προς το δυτικό.



Σχήμα 6.11: Επιφανειακές κατανομές Fe/Al, Zn/Al, Mn/Al, Pb/Al, Cu/Al, Cd/Al, Cr/Al, Ni/Al (Ocean Data View 2021).

Στις επιφανειακές κατανομές, οι λόγοι Cr, Ni, Cu, Cd, Fe, Zn προς Al, μειώνονταν από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Τα μέγιστα εντοπίστηκαν στα ιζήματα του βορειοδυτικού τμήματος. Η κατανομή του λόγου Mn/Al είχε παρόμοια τάση. Ο συγκεκριμένος λόγος ήταν υψηλός και στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού στη λεκάνη της Επιδαύρου. Τέλος, ο λόγος Pb/Al, αυξανόταν από τα δυτικά προς τα ανατολικά, ενώ ήταν υψηλός και στα επιφανειακά ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού.

Τα μέγιστα των λόγων Cr/Al ($968 \cdot 10^{-4}$), Ni/Al ($604 \cdot 10^{-4}$), Fe/Al (3,6), Cu/Al ($23,6 \cdot 10^{-4}$), Zn/Al ($77,5 \cdot 10^{-4}$) προσδιορίστηκαν στο επιφανειακό ίζημα του MOT13A και ο Cd/Al ($0,04 \cdot 10^{-4}$) στο ίζημα του MOT16A.

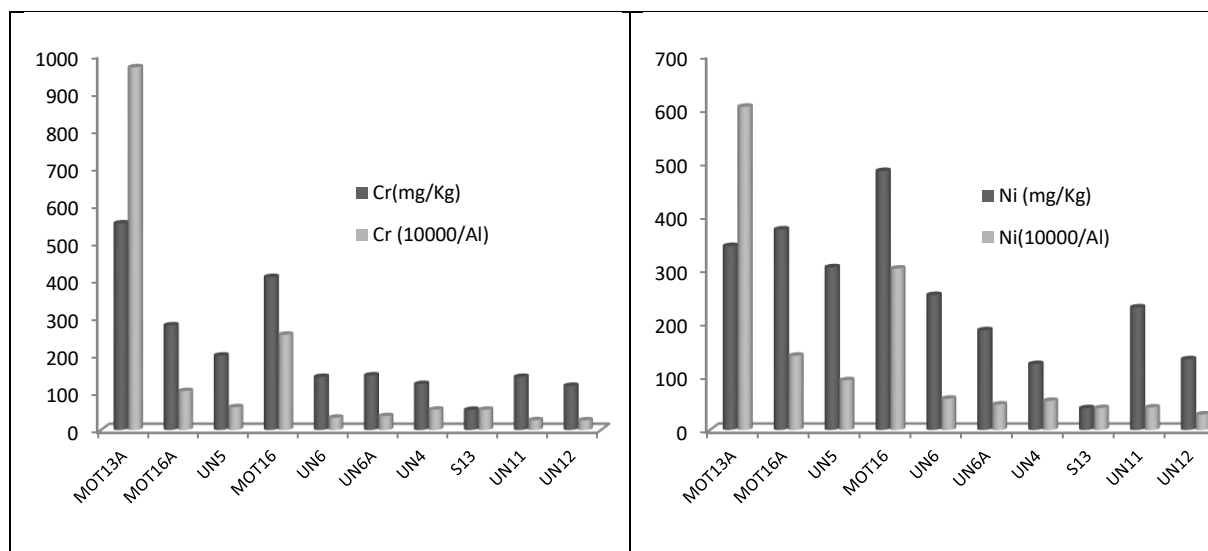
Ακόμη, οι πιο υψηλοί λόγοι Mn/Al, προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT13A ($741 \cdot 10^{-4}$) και UN11 ($719 \cdot 10^{-4}$).

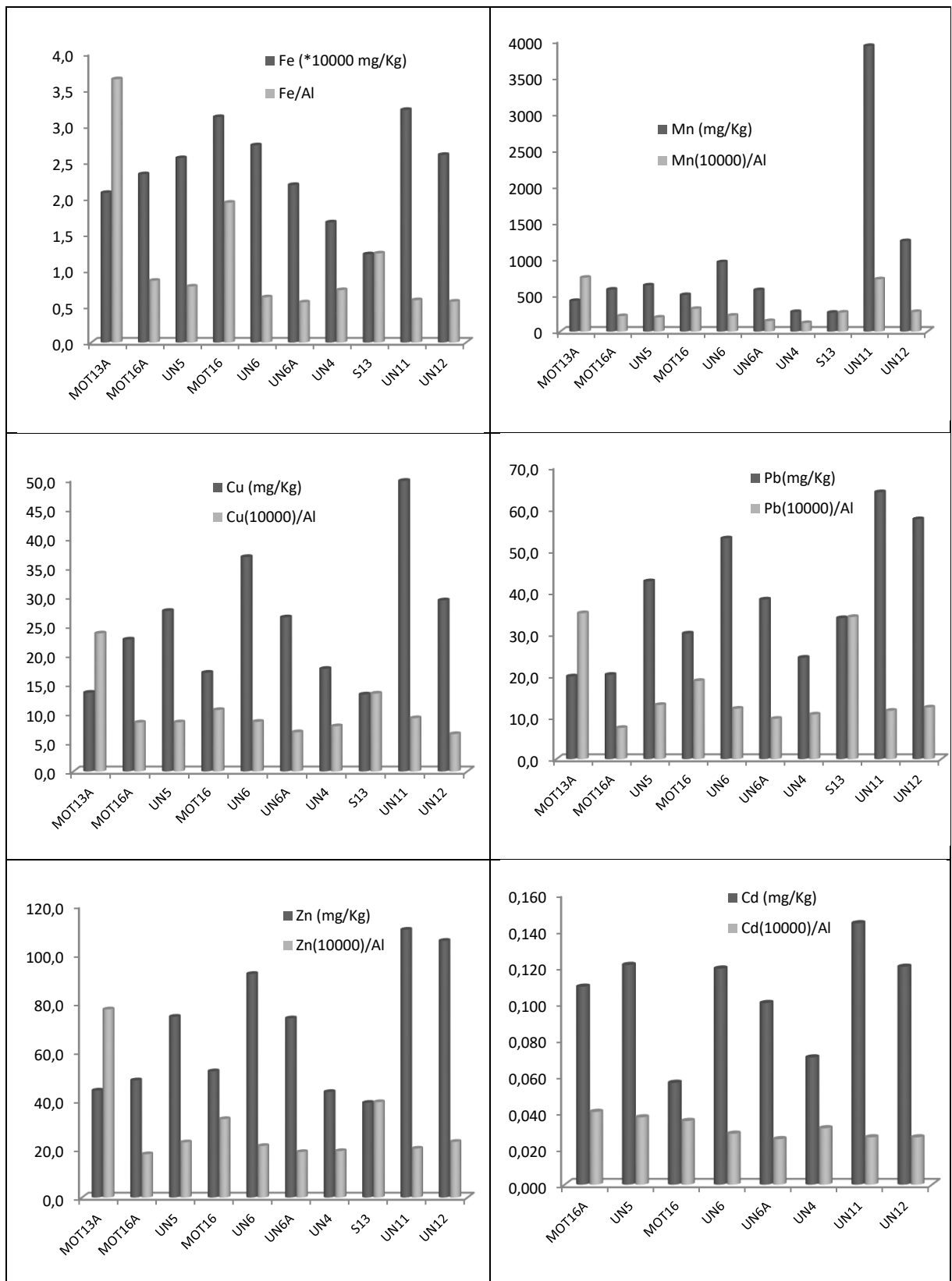
Επίσης, οι πιο υψηλοί λόγοι Pb/Al, προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT13A ($35,1 \cdot 10^{-4}$) και S13 ($34,2 \cdot 10^{-4}$).

Τα μέγιστα στους βορειοδυτικούς σταθμούς, οφείλονται κυρίως στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στην παράκτια ζώνη¹³⁴. Όμως οι υψηλοί λόγοι Cr/Al και Ni/Al στο ίζημα του σταθμού MOT13A, οφείλονται κυρίως στη συνεισφορά του γεωλογικού υποβάθρου της ξηράς και σε μικρότερο βαθμό στη βιομηχανική επίδραση⁵².

Επίσης, οι υψηλοί λόγοι Cu/Al, Pb/Al και Zn/Al στο επιφανειακό ίζημα του MOT13A και ο υψηλός λόγος Pb/Al στο ίζημα του S13, υποδηλώνουν ότι τα συγκεκριμένα ιζήματα είναι περισσότερο επηρεασμένα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, από ό,τι τα υπόλοιπα¹⁴².

Στο σχήμα 6.12 φαίνονται οι ολικές και οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα. Οι σταθμοί εμφανίζονται από το βορειοδυτικό προς το νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης.





Σχήμα 6.12: Me (mg/Kg) και Me/Al στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm).

Συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη στατιστική σύγκριση των δέκα πυρήνων ως προς τις ολικές και τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων. Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα στο ολικό κλάσμα ιζήματος ($f < 1\text{mm}$) των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4. Στη διάταξη, οι πυρήνες καταγράφονται με φθίνουσα σειρά των μέσων όρων συγκεντρώσεων. Στις επόμενες παραγράφους, οι μέσοι όροι καταγράφονται μέσα στις παρενθέσεις.

Αργίλιο

Τα επίπεδα Al σχετίζονταν με τα βάθη των σταθμών και την κοκκομετρία των ιζημάτων. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις στους έξι λεπτόκοκκους πυρήνες από τα πιο βαθιά σημεία, ήταν υψηλότερες από εκείνες στους αμμώδεις και πιο κοντινούς στην ακτή πυρήνες:

UN11_α>UN12_α>UN6>UN6A>UN5>MOT16A_α>UN4>MOT16_α>S13>MOT13A και
UN11_κ=UN12_κ>UN6>UN6A>UN5>MOT16A_κ>MOT16_κ=UN4>S13>MOT13A.

Χρώμιο

Τα πιο υψηλά επίπεδα Cr προσδιορίστηκαν στον πυρήνα MOT13A (428mg/Kg). Από τα πιο υψηλά στην περιοχή, ήταν και τα επίπεδα στα ιζήματα των πυρήνων MOT16 (ανώτερα: 389mg/Kg, κατώτερα: 344mg/Kg), MOT16A (ανώτερα: 279mg/Kg, κατώτερα: 267mg/Kg) και UN5 (στήλη ιζήματος: 219mg/Kg).

Από την άλλη μεριά, οι πιο χαμηλές συγκεντρώσεις Cr διακρίνονται στα ιζήματα των περισσότερο απομακρυσμένων από το Σουσάκι πυρήνων⁵²:

MOT13A=MOT16_α>MOT16A_α>UN5>UN11_α=UN6A_α>UN6_α>UN12_α>UN4>S13 και
MOT13A>MOT16_κ>MOT16A_κ>UN5>UN11_κ=UN6A_κ>UN6_κ=UN12_κ>UN4>S13.

Επίσης, οι πιο υψηλές κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Cr, προσδιορίστηκαν στα ιζήματα του πυρήνα MOT13A ($463 \cdot 10^{-4}$). Από τις πιο υψηλές ήταν και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στους κοντινούς στο Σουσάκι πυρήνες (MOT16, MOT16A, UN5).

Στους υπόλοιπους πυρήνες, οι λόγοι Cr/Al, ήταν πολύ χαμηλότεροι:

MOT13A>MOT16_α>MOT16A_α>UN5=UN4=S13_α>UN6A=UN6_α=UN11_α=UN12_α και
MOT13A>MOT16_κ>MOT16A_κ>UN5=UN4>S13_κ=UN6A=UN6_κ=UN11_κ=UN12_κ.

Νικέλιο

Τα πιο υψηλά επίπεδα Ni προσδιορίστηκαν στη στήλη ιζήματος του πυρήνα MOT16 (462mg/Kg). Από τα πιο υψηλά στην περιοχή, ήταν και τα επίπεδα στους πυρήνες MOT16A (378mg/Kg), UN5 (330mg/Kg) και MOT13A (303mg/Kg). Από την άλλη μεριά, οι πιο χαμηλές συγκεντρώσεις, διακρίνονται στους πιο απομακρυσμένους από το Σουσάκι πυρήνες:

MOT16>MOT16A>UN5>MOT13A>UN6_α>UN11_α>UN6A>UN4=UN12>S13_α και
MOT16>MOT16A>UN5>MOT13A>UN6_κ>UN11_κ=UN6A>UN4=UN12>S13_κ.

Ακόμη, παρατηρώντας τη διάταξη ως προς τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Ni, οι πιο υψηλές διακρίνονται στα ιζήματα των πυρήνων MOT13A ($325 \cdot 10^{-4}$) και MOT16 ($247 \cdot 10^{-4}$):

MOT13A>MOT16>MOT16A>UN5>UN6=UN4>UN6A>UN11>S13>UN12.

Σίδηρος

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Fe διακρίνονται στα ιζήματα των πυρήνων UN11 (ανώτερα: 31606mg/Kg, κατώτερα: 30311mg/Kg) και MOT16 (ανώτερα: 30721mg/Kg, κατώτερα: 32116mg/Kg):

UN11_α=MOT16_α>UN6=UN5_α>UN12=MOT16A_α>UN6A_α>MOT13A_α>UN4_α>S13 και
MOT16_κ>UN11_κ>UN5_κ>UN6>MOT16A_κ=UN12>UN6A_κ>MOT13A_κ>UN4_κ>S13.

Στη διάταξη ως προς τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Fe, οι πιο υψηλές, διακρίνονται στα ιζήματα των βορειοδυτικών πυρήνων MOT13A (2,1) και MOT16 (ανώτερα:1,8, κατώτερα:1,6), οι οποίες μάλιστα είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες στα ιζήματα των άλλων πυρήνων. Οι πιο χαμηλές (<0,7), προσδιορίστηκαν στους πυρήνες από τα πιο βαθιά σημεία.

MOT13A=MOT16_α>S13=MOT16A>UN4=UN5_α>UN6>UN11>UN6A=UN12 και
MOT13A>MOT16_κ>S13=MOT16A>UN4=UN5_κ>UN6>UN11>UN6A=UN12.

Μαγγάνιο

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Mn προσδιορίστηκαν στα ιζήματα του πυρήνα UN11 (ανώτερα: 2396mg/Kg, κατώτερα: 1527mg/Kg), οι οποίες ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνες στους άλλους πυρήνες:

UN11_α>UN6_α>UN12_α>MOT16A>UN6A_α=UN5_α=MOT16>MOT13A>UN4>S13 και
UN11_κ>UN6_κ>UN12_κ>MOT16A>UN6A_κ=UN5_κ>MOT16>MOT13A>UN4>S13.

Στη διάταξη ως προς τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις Mn, οι πιο υψηλές, διακρίνονται στα ανώτερα ιζήματα του πυρήνα UN11 ($453 \cdot 10^{-4}$) και στη στήλη ιζήματος του MOT13A ($408 \cdot 10^{-4}$). Στους πυρήνες μεταξύ των οποίων δεν φαίνονται διαφοροποιήσεις, οι λόγοι Mn/Al, ήταν πολύ χαμηλότεροι ($<191 \cdot 10^{-4}$):

UN11_α=MOT13A>MOT16_α>MOT16A_α=UN6_α>UN12_α=S13=UN5=UN4=UN6A και
MOT13A>UN11_κ>MOT16_κ>MOT16A_κ>UN6_κ>S13=UN5=UN4=UN12_κ=UN6A.

Χαλκός

Τα πιο υψηλά επίπεδα Cu, διακρίνονται στα ανώτερα στρώματα των πυρήνων UN11 (43,3mg/Kg) και UN6 (38,2mg/Kg):

UN11_α>UN6_α>UN12=UN6A_α=UN5_α>MOT16A>UN4_α>MOT16>S13_α=MOT13A και
UN11_κ>UN12=UN6_κ>UN6A_κ=UN5_κ>MOT16A>MOT16>MOT13A_κ=UN4_κ=S13.

Στη διάταξη ως προς τον λόγο Cu/Al, οι πιο υψηλοί λόγοι προσδιορίστηκαν στα ανώτερα ιζήματα των MOT13A ($14,9 \cdot 10^{-4}$), S13 ($12,1 \cdot 10^{-4}$) και MOT16 ($9,6 \cdot 10^{-4}$):

MOT13A_α>S13_α>MOT16_α>UN11_α=MOT16A_α=UN4_α,
UN6_α= UN4_α, UN6_α=UN5, UN5=UN6A_α>UN12.

Επίσης:

MOT13A_κ>S13_κ>MOT16A_κ=UN11_κ=MOT16_κ,
UN5= UN4_κ, MOT16_κ, UN4_κ=UN6_κ=UN6A_κ>UN12.

Μόλυβδος

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Pb εντοπίστηκαν στη στήλη ιζήματος του πυρήνα UN12 (50,9mg/Kg) και στα ανώτερα ιζήματα των UN6 (49,2mg/Kg), UN11 (48,6mg/Kg), UN6A (42,7mg/Kg) και UN5 (40,6mg/Kg):

UN12=UN6_α=UN11_α, αλλά και UN11_α=UN6A_α, καθώς και UN6A_α=UN5_α>S13_α>MOT16_α=UN4_α>MOT16A=MOT13A.

Επίσης:

UN12>UN6A_κ=UN11_κ>UN6_κ=UN5_κ=MOT16A=S13_κ, S13_κ=MOT13A>UN4_κ=MOT16_κ.

Τα επίπεδα Pb στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων UN6 και UN11, πιθανόν οφείλονται στις συνθήκες υποξίας σε βάθη μεγαλύτερα των 150m στο δυτικό Σαρωνικό, στην καταβύθιση θειούχου μολύβδου και στη συγκαταβύθιση με οξειδία Fe και Mn⁵⁷.

Στη διάταξη ως προς το λόγο Pb/Al, ξεχωρίζουν οι λόγοι στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων S13 ($28,6 \cdot 10^{-4}$) και MOT13A ($23,9 \cdot 10^{-4}$), οι οποίοι είναι αρκετά υψηλότεροι από ό,τι στα ιζήματα των άλλων πυρήνων:

S13_α=MOT13A_α>MOT16_α>UN4_α=UN12_α=UN6_α=UN5_α=UN6A_α>UN11_α=MOT16A και S13_κ=MOT13A_κ>UN12_κ=UN6A_κ>MOT16A=UN4_κ=UN11_κ=UN5_κ=MOT16_κ=UN6_κ.

Ψευδάργυρος

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Zn διακρίνονται στη στήλη ιζήματος του UN12 (92,7mg/Kg) και στα ανώτερα ιζήματα του UN11 (90,5mg/Kg). Οι συγκεντρώσεις Zn στα ιζήματα των υπόλοιπων πυρήνων, ήταν αρκετά πιο χαμηλές:

UN12=UN11_α>UN6_α=UN5_α=UN6A_α>UN4_α=MOT16_α=MOT13A_α=MOT16A>S13_α και UN12>UN11_κ>UN6A_κ=UN6_κ=UN5_κ>MOT16A>MOT13A_κ=MOT16_κ=UN4_κ=S13_κ.

Επίσης, οι πιο υψηλοί λόγοι Zn/Al, φαίνονται στα ανώτερα ιζήματα του πυρήνα MOT13A ($50,1 \cdot 10^{-4}$). Οι λόγοι στα ιζήματα των υπόλοιπων πυρήνων ήταν αρκετά χαμηλότεροι:

MOT13A_α>S13_α>MOT16_α>UN4_α>UN5_α>UN6_α=UN6A_α>MOT16A_α, UN12_α=UN4_α, UN5_α και UN11_α=UN6_α, UN6A_α, MOT16A_α

και:

MOT13A_κ>S13_κ>MOT16_κ=UN12_κ=UN4_κ>UN5_κ>UN6A_κ=UN11_κ=UN6_κ, UN6A_κ=UN11_κ=MOT16A_κ και MOT16A_κ>UN6_κ.

Συγκεντρωτικά, τα επίπεδα Al, Mn, Cu, Pb και Zn στους λεπτόκοκκους πυρήνες, ήταν πιο υψηλά από τα αντίστοιχα στους αμμώδεις. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διακρίνονται στους πυρήνες από τα τρία πιο βαθιά σημεία της περιοχής μελέτης (UN6, UN11, UN12) και οφείλονται στην παρουσία των αργιλοπυριτικών ορυκτών και της ιλυαργίλου στο λεπτό υλικό και την ταυτόχρονη ικανότητα πρόσδεσης και προσρόφησης ιχνημετάλλων^{141,142,143}. Στη διάταξη ως προς Cr, Ni και Fe, μεγαλύτερο ρόλο έπαιξε η γεωγραφική θέση των πυρήνων και η επίδραση από την ακτή^{52,134}.

Ακόμη, οι πιο υψηλοί λόγοι Fe/Al, Cu/Al, Pb/Al και Zn/Al, διακρίνονται στα αμμώδη ιζήματα κοντά στο Σουσάκι και στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού. Ιδιαίτερα οι λόγοι Cu/Al στα ανώτερα ιζήματα των πυρήνων MOT13A, MOT16 και S13, οι Pb/Al στα αντίστοιχα ιζήματα των πυρήνων MOT13A και S13 και οι Zn/Al στα ανώτερα ιζήματα του MOT13A, είναι πιο υψηλοί σε σχέση με τους άλλους πυρήνες, λόγω μεγαλύτερης ανθρωπογενούς επίδρασης¹⁴².

Επίσης, οι πιο υψηλοί λόγοι Mn/Al προσδιορίστηκαν στα ιζήματα των πυρήνων UN11 και MOT13A. Τέλος, οι πιο υψηλοί λόγοι Cr/Al και Ni/Al, εντοπίστηκαν στους πυρήνες MOT13A και MOT16, κυρίως λόγω της επίδρασης από τα οφιολιθικά πετρώματα της ξηράς και σε μικρότερο βαθμό από τις ανθρωπογενείς πιέσεις⁵².

6.4 Παράγοντες εμπλουτισμού

Οι παράγοντες εμπλουτισμού EFs (Enrichment Factors) χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση και την ποσοτικοποίηση της ανθρωπογενούς επίδρασης στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων. Υπολογίζονται από τις περιεκτικότητες των μετάλλων στο φλοιό της γης. Τα μέταλλα που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι πιο ευκίνητα σε σχέση με τα λιθογενή.

Όμως η χρήση των EF έχει κάποια μειονεκτήματα. Πρώτον, οι περιεκτικότητες των πετρωμάτων μίας περιοχής σε μέταλλα μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές από τις μέσες υπολογιζόμενες για το σύνολο του στερεού γήινου φλοιού. Οπότε είναι καλύτερα να χρησιμοποιείται κάποια τιμή υποβάθρου (background), αντί για τη μέση περιεκτικότητα στο φλοιό. Ως τιμή υποβάθρου χρησιμοποιείται η συγκέντρωση του μετάλλου σε ένα βαθύ ίζημα, το οποίο δεν έχει επηρεαστεί από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ή σε ένα απολιθωματικό υδάτινο ίζημα, ή σε πρόσφατες αποθέσεις μη ρυπασμένων περιοχών, ή σε μικρούς χρονολογημένους πυρήνες της συγκεκριμένης περιοχής μελέτης που παρέχουν ιστορικό αρχείο.

Το δεύτερο μειονέκτημα είναι οι φυσικές διεργασίες, όπως η διάβρωση και η μεταφορά των σωματιδίων, που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του μετάλλου και τον λόγο της προς το στοιχείο αναφοράς, είτε με ανθρωπογενή παρέμβαση είτε χωρίς αυτήν. Το τρίτο τους μειονέκτημα είναι η διαφορετική διαλυτότητα των ορυκτών κατά τις χημικές χωνεύσεις. Τέλος, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά από μόνα τους, παραβλέποντας τις βιοχημικές διεργασίες, δεν είναι δυνατόν να θεωρηθούν ως ο μοναδικός τρόπος εκτίμησης της κατανομής των στοιχείων στην επιφάνεια της γης.

Οι λόγοι των στοιχείων στα βαθιά ιζήματα είναι διαφορετικοί από εκείνους στα επιφανειακά. Επομένως, οι υψηλοί παράγοντες εμπλουτισμού σε ένα ίζημα, ακόμα και μεγαλύτεροι του 1, δεν οφείλονται απαραίτητα σε ανθρωπογενείς διεργασίες. Τα όρια, πάνω από τα οποία θεωρείται ότι υπάρχει επιβάρυνση, είναι πολλά και διαφορετικά. Η αρχική ερμηνεία ήταν ότι στα επιβαρυμένα ιζήματα, οι παράγοντες εμπλουτισμού ήταν υψηλότεροι του 1. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλες τιμές όπως οι 3, 5, 10, 20, 500.

Τα στοιχεία αναφοράς είναι κυρίως τα Al, Li, Sc, Zr, Ti και σε μικρότερο βαθμό και τα Fe, Mn. Ένα στοιχείο αναφοράς, πρέπει να επηρεάζεται ελάχιστα από τις διεργασίες αποσάθρωσης και να μην κατανέμεται σε άλλες μορφές στο ίζημα ή στο έδαφος, παρά μόνο εντός πλέγματος. Τέλος, δεν θα πρέπει να παρουσιάζει φυσική μεταβλητότητα από περιοχή σε περιοχή, ιδίως παρόμοια ή μεγαλύτερη από εκείνη των μετάλλων για τα οποία υπολογίζονται οι παράγοντες εμπλουτισμού¹⁴⁴.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, οι συντελεστές εμπλουτισμού χρησιμοποιήθηκαν για την ταξινόμηση των ιζημάτων της περιοχής μελέτης σε κατηγορίες, ανάλογα με τη ρύπανση (πίνακας 6.40)^{145,146}.

Πίνακας 6.40: Ερμηνεία παραγόντων εμπλουτισμού.

Τιμή	Ποιότητα ιζήματος
EF<2	Ελάχιστος εμπλουτισμός που υποδηλώνει μηδενική ή ελάχιστη ρύπανση
2<EF<5	Μέτριος εμπλουτισμός που υποδηλώνει μέτρια ρύπανση
5<EF<20	Σημαντικός εμπλουτισμός που υποδηλώνει σημαντικό ποσοστό ρύπανσης
20<EF<40	Πολύ εμπλουτισμένο, που υποδεικνύει πολύ ισχυρό ποσοστό ρύπανσης
EF>40	Εξαιρετικά εμπλουτισμένο, που υποδηλώνει ακραία ρύπανση

Για τους υπολογισμούς, χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος. Ο συμβολισμός C_x είναι η ολική συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου μετάλλου (Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn) στο ίζημα και C_{EN} του στοιχείου που έχει χρησιμοποιηθεί στην κανονικοποίηση (Al) (Normalizing Element) στο δείγμα (sample) και στο υπόβαθρο (background):

$$EF = (C_x / C_{EN})_{sample} / (C_x / C_{EN})_{background}$$

Ως υπόβαθρο θεωρήθηκε ο κατώτερος ορίζοντας από κάθε πυρήνα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.41.

Πίνακας 6.41: Συντελεστές εμπλουτισμού στα ιζήματα του Οκτωβρίου του 2017

Πυρήνας	Εύρος EF _{Cr}	Εύρος EF _{Ni}	Εύρος EF _{Fe}	Εύρος EF _{Mn}	Εύρος EF _{Cu}	Εύρος EF _{Pb}	Εύρος EF _{Zn}
UN4	1,0-1,4	0,9-1,3	1,0-1,4	1,0-1,3	1,0-1,8	0,9-2,9	1,0-1,8
UN6A	0,9-1,0	0,9-1,2	0,9-1,0	1,0-1,2	1,0-1,2	0,8-1,3	1,0-1,4
MOT13A	0,8-2,3	0,7-1,9	0,9-1,8	0,8-1,9	0,9-1,8	0,6-1,8	0,9-2,0
UN5	0,9-1,1	1,0-1,1	0,9-1,1	0,9-1,4	0,9-1,3	0,9-2,0	1,0-1,5
MOT16	0,6-1,0	0,6-1,0	0,7-1,0	0,8-1,2	1,0-1,5	0,8-3,4	0,8-1,6
MOT16A	1,0-1,3	1,0-1,2	0,9-1,1	1,0-1,1	1,0-1,2	0,7-1,0	1,0-1,2
UN6	0,9-1,1	1,0-1,2	1,0-1,1	1,0-1,4	1,0-1,3	0,8-1,9	1,0-1,5
UN11	0,8-1,0	0,9-1,1	0,8-1,0	0,9-2,4	0,9-1,3	0,9-1,6	1,0-1,4
S13	1,0-1,4	0,8-1,3	0,9-1,4	0,9-1,9	0,9-1,4	1,0-2,1	1,0-2,3
UN12	0,8-1,0	1,0-1,2	1,0-1,1	1,0-2,4	1,0-1,2	0,7-1,1	1,0-1,3
<i>Ελάχιστο</i>	<i>0,6</i>	<i>0,6</i>	<i>0,8</i>	<i>0,8</i>	<i>0,9</i>	<i>0,6</i>	<i>0,8</i>
<i>Μέγιστο</i>	<i>2,3</i>	<i>1,9</i>	<i>1,8</i>	<i>2,4</i>	<i>1,8</i>	<i>3,4</i>	<i>2,0</i>

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι περισσότεροι συντελεστές εμπλουτισμού ως προς τις περιεκτικότητες σε Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, ήταν μικρότεροι του 2, οπότε υποδεικνύουν ελάχιστο εμπλουτισμό και ελάχιστη ή μηδενική ρύπανση.

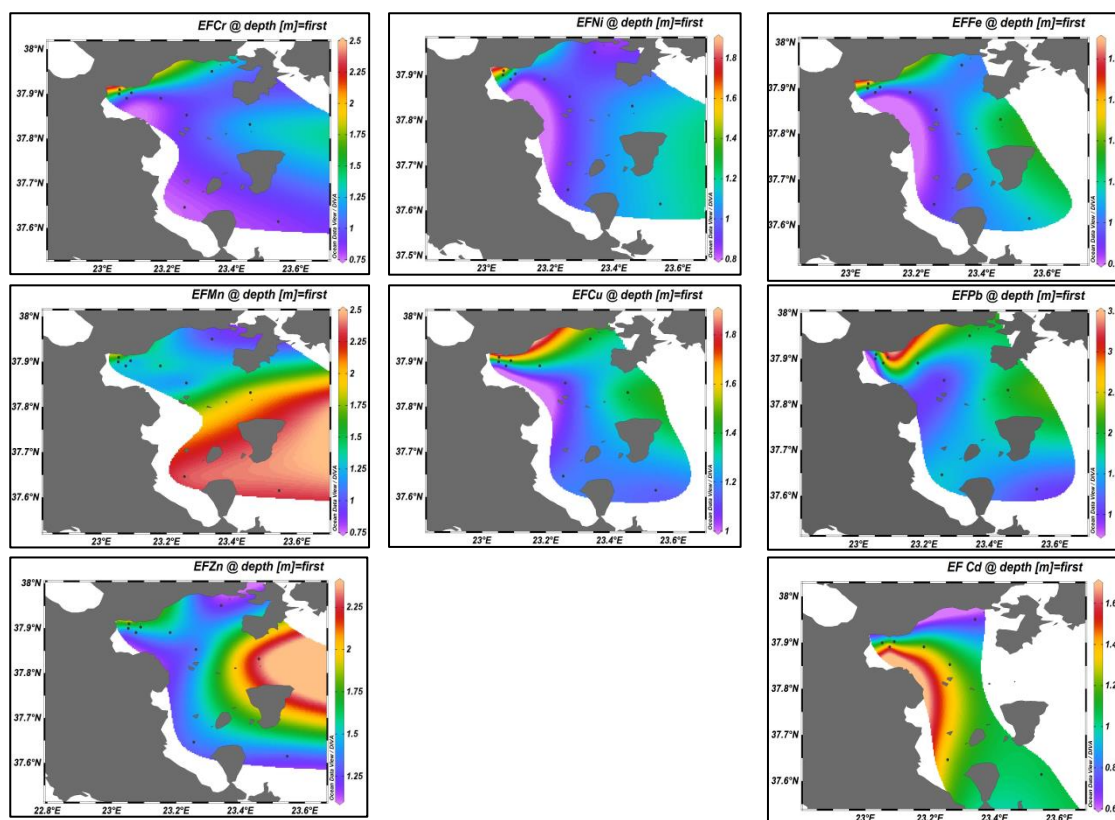
Από κει και πέρα, το επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του πυρήνα MOT13A, φαίνεται μέτρια εμπλουτισμένο σε Cr (EF=2,3) και Zn (EF=2,0).

Ακόμη, τα ιζήματα των ανώτερων 4cm (EF:M.O.=2,3) και του ορίζοντα των 7-8cm (EF=2,0) του πυρήνα S13 χαρακτηρίζονταν από μέτριο εμπλουτισμό σε Zn.

Επιπροσθέτως, τα ιζήματα, μέτρια εμπλουτισμένα σε Mn, ήταν το επιφανειακό (0-1cm) του σταθμού UN12 (EF=2,4) και των ανώτερων 2cm του UN11 (EF: M.O.=2,3).

Επίσης, τα ιζήματα, μέτρια εμπλουτισμένα σε Pb, ήταν εκείνα των ανώτερων 2cm του πυρήνα S13 (EF:M.O.=2,1), των ανώτερων 6cm του MOT16 (EF:M.O.=2,9), το επιφανειακό (0-1cm) του UN5 (EF=2,0) και των 1-8cm του UN4 (EF:M.O.=2,4).

Στο σχήμα 6.13 απεικονίζονται οι επιφανειακές κατανομές των συντελεστών εμπλουτισμού στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) στην περιοχή μελέτης.



Σχήμα 6.13: Επιφανειακές κατανομές EF (Ocean Data View 2021).

Οι κατανομές των συντελεστών εμπλουτισμού σε Cr, Ni, Fe, Cu και Pb ήταν παρόμοιες. Τα μέγιστα των συντελεστών σε Cr (2,3), Ni (1,9), Fe (1,8) και Cu (1,8) εντοπίστηκαν στο επιφανειακό ιζήμα του σταθμού MOT13A και σε Pb (3,4), στο αντίστοιχο του MOT16.

Οι συντελεστές εμπλουτισμού σε Cd, μειώνονταν από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Οι πιο υψηλοί, προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των λεπτόκοκκων πυρήνων του δυτικού Σαρωνικού, βάθους μεγαλύτερου των 100m (UN5-1,7, UN11-1,3, UN6-1,3, UN6A-1,3).

Στην κατανομή του συντελεστή εμπλουτισμού σε Mn, οι τιμές αυξάνονταν από το βορειοδυτικό προς το νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Ο μέγιστος συντελεστής (2,4), εντοπίστηκε στα επιφανειακά ιζήματα των νότιων σταθμών (UN11 και UN12).

Τέλος, ο συντελεστής εμπλουτισμού σε Zn, αυξανόταν από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Τα μέγιστα προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT13A (2,0) και S13 (2,3).

6.5 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων

Τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (SQG-Sediment Quality Guidelines) ERL (Effects Range Low) και ERM (Effects Range Median), χρησιμοποιούνται για την ομαδοποίηση, τη συσχέτιση και την ερμηνεία των δεδομένων που προκύπτουν από τις χημικές αναλύσεις των ιζημάτων, ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση και η πιθανή τοξικότητα των χημικών ουσιών που περιέχονται στα ιζήματα, για τους ζωντανούς οργανισμούς.

Για τη δημιουργία τους, μελετήθηκαν οι επιπτώσεις μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων τοξικών ρύπων σε οργανισμούς, οι οποίες συμβαίνουν σπάνια ή ανά κάποια χρονικά διαστήματα ή πιο συχνά. Αρχικά δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων (Biological Effects Database for Sediments-BEDS), στην οποία συμπεριλήφθηκαν τα αποτελέσματα από 350 μελέτες επιπτώσεων σε βενθικούς και επιβενθικούς οργανισμούς που ζουν στη θάλασσα και στις

εκβολές ποταμών, σε διάφορες περιοχές στη Βόρεια Αμερική (ΗΠΑ και Καναδά). Στα αποτελέσματα περιέχονταν πληροφορίες από μοντέλα κατανομής χημικών ουσιών στις διάφορες μορφές τους, καθώς και δεδομένα από βιοδοκιμές με προσθήκες χημικών ουσιών στο εργαστήριο, αλλά και από μελέτες πεδίου για την τοξικότητα των ιζημάτων, με ταυτόχρονη εξέταση της σύστασης των βενθικών βιοκοινωνιών.

Στο δεύτερο στάδιο, αφαιρέθηκαν τα δεδομένα στα οποία δεν αναγραφόταν το ολικό περιεχόμενο των ουσιών ενδιαφέροντος στο ίζημα, όπως οι ολικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα για τα ιζήματα ήταν επί ξηρού. Τελικά, από τις 350 μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν οι 89. Τα δεδομένα κατατάχθηκαν με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων και οι κατανομές των επιδράσεων προσδιορίστηκαν βάσει ποσοστημορίων. Το πιο χαμηλό 10^ο ποσοστημόριο (10th percentile) για κάθε ρύπο ήταν το ERL και το μεσαίο, δηλαδή το 50^ο ποσοστημόριο ή διάμεση τιμή, ήταν το ERM¹⁴⁷.

Τα δύο κριτήρια χωρίζουν το εύρος των συγκεντρώσεων κάθε μίας χημικής ουσίας σε τρεις περιοχές. Οι συγκεντρώσεις κάτω από το ERL αντιπροσωπεύουν το εύρος στο οποίο συμβαίνουν σπάνια βιολογικές επιπτώσεις, ενώ όσες είναι μεγαλύτερες από το ERL και μικρότερες από το ERM, αντιπροσωπεύουν το εύρος στο οποίο περιστασιακά προκαλούνται βιολογικές επιπτώσεις και αυτές που μετρώνται υψηλότερες από το ERM, προκαλούν συχνά τέτοιες επιπτώσεις. Επιπροσθέτως, υπολογίστηκαν και τα ποσοστά εμφάνισής τους.

Τελικά, τα κριτήρια ERL και ERM που προέκυψαν, αφορούν 28 ουσίες, στις οποίες ανήκουν 9 ιχνοστοιχεία, 13 πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες(PAHs), 3 ομάδες των PAHs, και δύο παρασιτοκτόνα. Στον πίνακα 6.42 καταγράφονται τα κριτήρια ERL, ERM για επτά βαρέα μέταλλα που διερευνώνται στην παρούσα εργασία^{148, 149}, καθώς και τα ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων¹⁴⁷.

Πίνακας 6.42: Κριτήρια ERL και ERM και ποσοστά βιολογικών επιπτώσεων

Στοιχείο	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)	Ποσοστά εμφάνισης επιπτώσεων		
			<ERL	ERL-ERM	>ERM
Cd	1,2	9,6	6,6	36,6	65,7
Cr	81	370	2,9	21,1	95,0
Cu	34	270	9,4	29,1	83,7
Pb	46,7	218	8,0	35,8	90,2
Ni	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Zn	150	410	6,1	47,0	69,8
As	8,2	70	5,0	11,1	63,0

Το 2001 δημιουργήθηκαν νέα κριτήρια, με βάση την προσέγγιση της τροποποίησης του προγράμματος του «National Status and Trends Program (modified NSTP)» και την προσέγγιση των δοκιμασιών τοξικότητας (spiked sediment toxicity test-SSTT). Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα τα δεδομένα των παραπάνω ερευνών, σχετικά με τις βιολογικές επιπτώσεις και τα επίπεδα συγκεντρώσεων διάφορων χημικών ουσιών, ώστε να εκτιμηθεί η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των χημικών ουσιών και των αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων. Τελικά προέκυψαν τα κριτήρια TEL (Threshold Effect Level) και PEL (Probable Effect Level). Σε συγκεντρώσεις μετάλλων μικρότερες του TEL, σπάνια παρατηρούνται αρνητικές βιολογικές επιπτώσεις (ποσοστό< 25%). Σε συγκεντρώσεις ανάμεσα στα δύο κριτήρια, παρατηρούνται περιστασιακά βιολογικές επιπτώσεις και σε συγκεντρώσεις πάνω από το PEL, παρατηρούνται συχνά βιολογικές επιπτώσεις (ποσοστό>50%). Όλα αυτά ισχύουν, με την υπόθεση ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση μίας χημικής ουσίας στα ιζήματα, τόσο αυξάνεται και η τοξικότητά της¹⁵⁰.

Σύμφωνα με τη δεύτερη προσέγγιση (SSTT), έγιναν ανεξάρτητα πειράματα τοξικότητας με προσθήκες χημικών ουσιών (ή μιγμάτων τους) γνωστών συγκεντρώσεων σε ιζήματα στο εργαστήριο και ακολούθησε η μελέτη των επιπτώσεων στους οργανισμούς. Επειδή τα δεδομένα που προέκυψαν βάσει αυτής της προσέγγισης είναι λίγα, τελικά αποφασίστηκε το κριτήριο ποιότητας TELs της πρώτης προσέγγισης να μετονομαστεί σε ISQCs (Interim Sediment Quality Guidelines) και να θεωρηθεί ως η χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης σύμφωνα και με τις δύο προσεγγίσεις (Canadian Council of Ministers of the Environment 2001). Τα κριτήρια TELs και PELs ισχύουν για 31 χημικές ουσίες¹⁵⁰. Στον πίνακα 6.43 παρουσιάζονται οι τιμές τους, καθώς και τα ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων των βαρέων μετάλλων που μελετώνται στην παρούσα διατριβή¹⁵⁰.

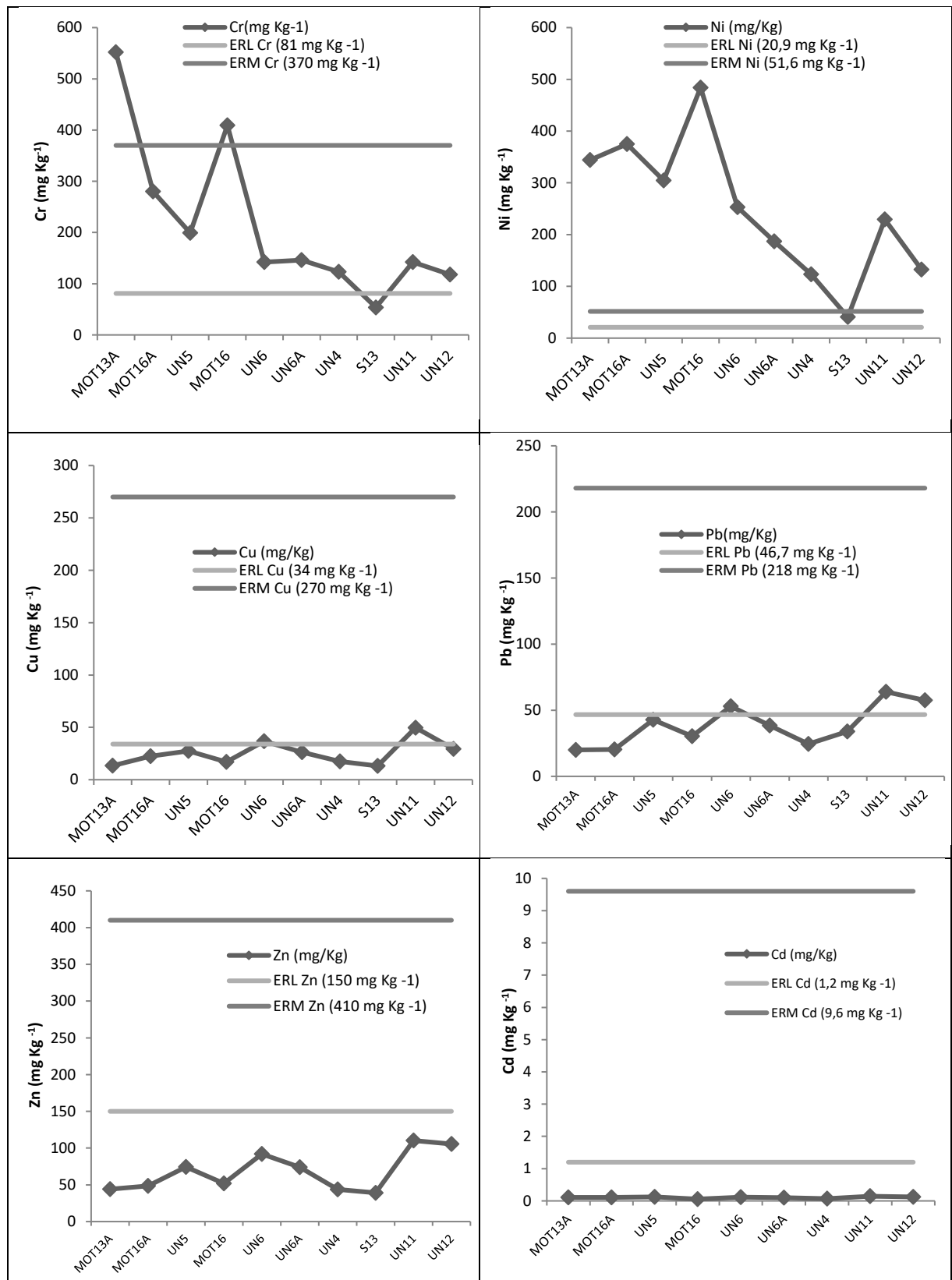
Πίνακας 6.43: Κριτήρια ISQG και PEL και ποσοστά αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων

Στοιχείο	TEL (mg/kg)	PEL(mg/kg)	% = TEL	TEL<%<PEL	% = PEL
As	7,24	41,6	3	13	47
Cd	0,7	4,2	6	20	71
Cr	52,3	160	4	15	53
Cu	18,7	108	9	22	56
Pb	30,2	112	6	26	58
Zn	124	271	4	27	65

Με βάση τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων, κάποιοι σταθμοί χαρακτηρίζονται ως «σταθμοί αναφοράς» και κάποιοι άλλοι ως «σταθμοί έντονης ρύπανσης (hot spots)». Ως «σταθμοί αναφοράς» χαρακτηρίζονται εκείνοι, στα δείγματα των οποίων, οι συγκεντρώσεις όλων των χημικών ουσιών είναι μικρότερες από τα κριτήρια ERM και PEL και η μέση τιμή του λόγου «μετρηθείσα συγκέντρωση/ERM» για κάθε μία ουσία είναι μικρή. Πιο συγκεκριμένα, από τις δοκιμασίες τοξικότητας σε αμφίποδα, όταν η μέση τιμή είναι μικρότερη από 0,3, η πιθανότητα εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων είναι <25%, ενώ όταν ξεπερνά το 1, η πιθανότητα φτάνει ως 75%. Οι σταθμοί αναφοράς χαρακτηρίζονται από καλή αφθονία βενθικών οργανισμών, από την παρουσία αμφίποδων και άλλων καρκινοειδών και από απουσία ειδών που είναι αρνητικοί δείκτες. Σε πειράματα εντός του εργαστηρίου, με βενθικούς οργανισμούς ιζημάτων σταθμών αναφοράς, η επιβίωση των αμφίποδων θα πρέπει να είναι παρόμοια με αμφίποδα σε ιζήματα ελέγχου και μεγαλύτερη του 80%.

Από την άλλη μεριά, οι σταθμοί έντονης ρύπανσης δεν παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά των σταθμών αναφοράς και χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή και συχνή παρακολούθηση. Στα δείγματα αυτών των σταθμών, μία ή περισσότερες χημικές ουσίες υπερβαίνουν τα κριτήρια ERM ή PEL και ο μέσος λόγος «συγκέντρωση/ERM» είναι μεγαλύτερος από 1. Επίσης, οι συγκεκριμένοι σταθμοί χαρακτηρίζονται από μικρή αφθονία ειδών και σπάνια παρουσία ή πλήρη απουσία αμφίποδων και καρκινοειδών. Επιπλέον, η επιβίωση αμφίποδων σε ιζήματα τέτοιου σταθμού είναι μικρότερη από 80% στο εργαστήριο. Τέλος, οι περιοχές στις οποίες έχει παρατηρηθεί βιοσυσσώρευση των προς μελέτη τοξικών χημικών ουσιών σε ψάρια ή και μαλάκια, θα πρέπει να παρακολουθούνται πολύ συχνά¹⁵³.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων (Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd) στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) του Οκτωβρίου του 2017 συγκρίθηκαν με τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων και τα αποτελέσματα περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους. Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση με τα ERL, ERM, απεικονίζονται στο σχήμα 6.14.



Σχήμα 6.14: Σύγκριση συγκεντρώσεων μετάλλων με κριτήρια ποιότητας ιζημάτων.

Χρώμιο

Οι συγκεντρώσεις Cr στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών MOT13A (552mg/Kg) και MOT16 (409mg/Kg) ξεπερνούν τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (ERL-ERM, TEL-PEL).

Οι αντίστοιχες, στα ιζήματα των MOT16A (280mg/Kg) και UN5 (199mg/Kg), κυμαίνονταν ανάμεσα στα ERL-ERM και ξεπερνούσαν τα TEL-PEL. Επίσης, οι συγκεντρώσεις Cr στα άλλα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού (UN6, UN6A, UN4, UN11) και στο αντίστοιχο του UN12, προσδιορίστηκαν ανάμεσα στα όρια ERL-ERM και TEL-PEL.

Τέλος, η συγκέντρωση Cr (53,7mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα του S13, φαίνεται χαμηλότερη από το ERL, αλλά ανάμεσα στα TEL-PEL.

Νικέλιο

Οι συγκεντρώσεις Ni στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού και σε εκείνο του UN12, ξεπερνούσαν το ERM (51,6mg/Kg). Επίσης, η συγκέντρωση Ni (40,6mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα του S13, προσδιορίστηκε ανάμεσα στα ERL-ERM.

Χαλκός

Οι συγκεντρώσεις Cu στα αμμώδη επιφανειακά ιζήματα, ήταν χαμηλότερες των κριτηρίων TEL (18,7mg/Kg) και ERL (34,0mg/Kg), οπότε σπάνια προκαλούν αρνητικές επιδράσεις στη βενθική πανίδα.

Όμως, οι αντίστοιχες στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών UN6 (36,7mg/Kg) και UN11 (49,7mg/Kg), προσδιορίστηκαν ανάμεσα στα όρια (ERL-ERM, TEL-PEL). Τέλος, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα ιζήματα των MOT16A (22,6mg/Kg), UN5 (27,4mg/Kg), UN6A (26,3mg/Kg) και UN12 (29,3mg/Kg), ήταν χαμηλότερες του ERL (34mg/Kg), αλλά ανάμεσα στα TEL-PEL.

Μόλυβδος

Οι συγκεντρώσεις Pb στα επιφανειακά ιζήματα των MOT13A (20,0mg/Kg), MOT16A (20,4mg/Kg) και UN4 (24,5mg/Kg) ήταν χαμηλότερες των κριτηρίων ποιότητας ιζημάτων (ERL-ERM, TEL-PEL).

Όμως, οι αντίστοιχες στα επιφανειακά ιζήματα των UN6 (52,9mg/Kg), UN11 (63,9mg/Kg), UN12 (57,5mg/Kg) ήταν ανάμεσα στα ERL-ERM και TEL-PEL. Τέλος, οι συγκεντρώσεις Pb στα ιζήματα των MOT16 (30,3mg/Kg), UN5 (42,7mg/Kg), UN6A (38,4mg/Kg) και S13 (33,9mg/Kg), ήταν χαμηλότερες του ERL (46,7mg/Kg) και ανάμεσα στα TEL-PEL.

Κάδμιο

Οι συγκεντρώσεις Cd στα επιφανειακά ιζήματα των πυρήνων UN4 (0,07mg/Kg) και MOT16 (0,06mg/Kg) ήταν χαμηλότερες από τα ERL (1,2mg/Kg) και TEL (0,7mg/Kg). Όμως, τα επίπεδα Cd στα επιφανειακά ιζήματα των λεπτόκοκκων πυρήνων της περιοχής μελέτης, ήταν χαμηλότερα του ERL (1,2mg/Kg), αλλά ανάμεσα στα TEL-PEL.

Ψευδάργυρος

Οι συγκεντρώσεις Zn στα δέκα επιφανειακά ιζήματα, προσδιορίστηκαν χαμηλότερα τόσο από τα ERL-ERM όσο και από τα TEL-PEL.

6.5.1 Άλλες κατηγορίες ρύπανσης

Επίσης, υπάρχουν και οι κατηγορίες ρύπανσης των θαλάσσιων ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από μέταλλα (πίνακας 6.44), βάσει των συγκεντρώσεών τους, που έχουν θεσπιστεί από την USEPA και την Ontario Ministry of the Environment (OME)¹⁵⁴.

Σύμφωνα με τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) της περιοχής μελέτης, κάποια ιζήματα χαρακτηρίζονταν από μέτρια ή υψηλή ρύπανση:

- Τα περισσότερα επιφανειακά ιζήματα χαρακτηρίζονταν από υψηλή ρύπανση από Cr και Ni. Εξαίρεση αποτελεί εκείνο του S13, που θεωρείται μέτρια ρυπασμένο από τα δύο μέταλλα.
- Τα επιφανειακά ιζήματα των UN5, UN6, UN6A, UN11 και UN12, χαρακτηρίζονταν από μέτρια ρύπανση από Cu.
- Τα επιφανειακά ιζήματα των UN5, UN6 και UN12 χαρακτηρίζονταν από μέτρια ρύπανση από Pb και εκείνο του UN11, από υψηλή ρύπανση από Pb.
- Τα επιφανειακά ιζήματα των τριών βαθύτερων σημείων της περιοχής μελέτης (UN6, UN11, UN12), χαρακτηρίζονταν από μέτρια ρύπανση από Zn.

Πίνακας 6.44: Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από μέταλλα

Μέταλλο	Μη ρυπασμένο ιζημα (mg/Kg)	Μέτριας ρύπανσης ιζημα (mg/Kg)	Υψηλής ρύπανσης ιζημα (mg/Kg)
Cr	<25	25-75	>75
Ni	<20	20-50	>50
Cu	<25	25-50	>50
Pb	<40	40-60	>60
Zn	<90	90-200	>200
Cd	<1	-	-

6.6 Αθροιστική τοξικότητα

Η αθροιστική τοξικότητα για ένα ιζημα, βάσει των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων¹⁵⁵, υπολογίζεται με την εύρεση του λόγου της περιεκτικότητας του ιζήματος σε κάθε μέταλλο προς το ERM του μετάλλου και με επακόλουθο υπολογισμό του μέσου όρου των λόγων (mean effects range medium quotients-mERMq) για όλα τα μέταλλα¹⁴¹. Οι τιμές του mERMq σε εύρη 0,0-0,1, 0,1-0,5, 0,5-1,5 και >1,5, αντιστοιχούν στα ενδεχόμενα τοξικότητας: 9% (μη τοξικό-non toxic), 21% (ελάχιστα τοξικό-slightly toxic), 49% (μέτρια τοξικό-moderately toxic) και 76% (υψηλής τοξικότητας-highly toxic)¹⁵⁵, αντίστοιχα.

Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκε η αθροιστική τοξικότητα των εννέα ανώτερων ιζημάτων των πυρήνων, από Cr, Ni, Cu, Pb, Zn και Cd. Ως περιεκτικότητα, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος ολικών συγκεντρώσεων. Η επιλογή των συγκεκριμένων στρωμάτων βασίστηκε στο ότι πρώτον, στο στρώμα των 8-9cm των περισσότερων πυρήνων παρατηρήθηκε η απότομη μεταβολή συγκέντρωσης με το βάθος του ιζήματος. Δεύτερον, στα βαθύτερα στρώματα, δεν ζουν βενθικοί οργανισμοί. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι ανώτεροι εννιά ορίζοντες:

- του πυρήνα S13, χαρακτηρίζονταν από ελάχιστη τοξικότητα ως προς τα 6 μέταλλα μαζί, αλλά και ως προς τις δύο υποομάδες.
- του MOT16, παρουσίασαν υψηλή τοξικότητα ως προς τα 6 εξεταζόμενα μέταλλα, αλλά και ως προς Cr και Ni μαζί, ενώ ήταν μη τοξικά ως προς Cu, Pb, Zn, Cd.
- των UN5, UN6, UN6A, UN11, χαρακτηρίζονταν από μέτρια τοξικότητα ως προς τα 6 μέταλλα μαζί, αλλά από υψηλή τοξικότητα ως προς Cr και Ni και από ελάχιστη τοξικότητα ως προς Cu, Pb, Zn και Cd.

- των MOT13A και MOT16A, εμφάνισαν μέτρια τοξικότητα ως προς τα 6 μέταλλα και υψηλή τοξικότητα ως προς Cr και Ni και ήταν μη τοξικά ως προς Cu, Pb, Zn και Cd.
- του πυρήνα UN4, ήταν μέτρια τοξικά ως προς τα 6 μέταλλα μαζί, αλλά και ως προς Cr και Ni, αλλά μη τοξικά ως προς Cu, Pb, Zn και Cd.
- του πυρήνα UN12, ήταν μέτρια τοξικά ως προς τα 6 εξεταζόμενα μέταλλα και ως προς Cr και Ni. Ακόμη, παρουσίασαν ελάχιστη τοξικότητα ως προς Cu, Pb, Zn και Cd (πίνακες 6.45, 6.46, 6.47).

Πίνακας 6.45: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd

	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Cd		
MOT13A								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	429	304	13,2	20,8	43,5	-	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q = M.O. / ERM$	1,2	5,9	0,049	0,096	0,11	-	1,46	<i>moderately toxic</i>
MOT16A								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	279	382	22,5	23,2	45,0	0,120	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,75	7,4	0,083	0,11	0,11	0,013	1,41	<i>moderately toxic</i>
UN5								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	219	323	27,0	40,9	74,3	0,121	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,59	6,3	0,10	0,19	0,18	0,013	1,22	<i>moderately toxic</i>
MOT16								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	368	450	16,1	23,7	45,5	0,061	mERMq M.O.	υψηλή τοξικότητα
$ERM q$	0,99	8,7	0,060	0,11	0,11	0,006	1,67	<i>highly toxic</i>
UN6								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	139	265	31,5	50,2	81,2	0,117	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,37	5,1	0,12	0,23	0,20	0,012	1,01	<i>moderately toxic</i>
UN6A								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	145	200	26,9	42,7	72,4	0,096	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,39	3,9	0,100	0,20	0,18	0,010	0,8	<i>moderately toxic</i>
UN4								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	106	128	16,9	27,0	49,8	0,097	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,29	2,5	0,063	0,12	0,12	0,010	0,51	<i>moderately toxic</i>
S13								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	56,2	43,1	13,5	31,2	39,8	-	mERMq M.O.	ελάχιστη τοξικότητα
$ERM q$	0,15	0,84	0,050	0,14	0,10	-	0,26	<i>slightly toxic</i>
UN11								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	147	227	44,0	51,6	93,6	0,12	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,40	4,4	0,16	0,24	0,23	0,012	0,91	<i>moderately toxic</i>
UN12								
M.O.(9cm) (mg/Kg)	118	122	27,9	52,7	95,7	0,137	mERMq M.O.	μέτρια τοξικότητα
$ERM q$	0,32	2,4	0,10	0,24	0,23	0,014	0,55	<i>moderately toxic</i>

Πίνακας 6.46: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cr, Ni

Πυρήνας	Cr, Ni mERMq M.O.	τοξικότητα
MOT13A	3,5	υψηλή
MOT16A	4,1	υψηλή
UN5	3,4	υψηλή
MOT16	4,9	υψηλή
UN6	2,8	υψηλή
UN6A	2,1	υψηλή
UN4	1,4	μέτρια
S13	0,49	ελάχιστη
UN11	2,4	υψηλή
UN12	1,3	μέτρια

Πίνακας 6.47: Αθροιστική τοξικότητα ως προς Cu, Pb, Zn, Cd

Πυρήνας	Cu, Pb, Zn, Cd mERMq M.O.	τοξικότητα
MOT13A	0,08	μη τοξικό
MOT16A	0,08	μη τοξικό
UN5	0,12	ελάχιστη
MOT16	0,07	μη τοξικό
UN6	0,14	ελάχιστη
UN6A	0,12	ελάχιστη
UN4	0,08	μη τοξικό
S13	0,10	μη τοξικό
UN11	0,16	ελάχιστη
UN12	0,15	ελάχιστη

6.7 Συσχετίσεις μεταξύ των μετάλλων

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης των συσχετίσεων των μετάλλων στα ιζήματα των οχτώ πυρήνων του δυτικού Σαρωνικού.

Η διερεύνηση έγινε στο λογισμικό IBM-SPSS 2020. Στις στατιστικές δοκιμές, χρησιμοποιήθηκαν οι περιεκτικότητες στο ολικό κλάσμα ιζήματος των MOT13A, MOT16 και UN4. Λόγω του ότι οι τιμές δεν ακολουθούσαν παντού κανονική κατανομή, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγινε με το συντελεστή συσχέτισης Spearman (πίνακες 6.48, 6.49).

Πίνακας 6.48: Συντελεστές συσχέτισης Spearman, βάσει Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, CO₃ (mg/Kg) (πλήθος τιμών στο δείγμα: N=140 βαθμοί ελευθερίας για κάθε μέταλλο).

	Al	Cr	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	TOC	CO ₃
Al	1,000									
Cr	-,474**	1,000								
Ni	-,356**	,813**	1,000							
Fe	,456**	,232**	,411**	1,000						
Mn	,822**	-,149	,009	,559**	1,000					
Cu	,949**	-,421**	-,297**	,474**	,815**	1,000				
Pb	,726**	-,463**	-,399**	,222**	,501**	,810**	1,000			
Zn	,826**	-,427**	-,362**	,387**	,599**	,900**	,904**	1,000		
TOC	,607**	-,328**	-,271**	,314**	,502**	,689**	,669**	,722**	1,000	
CO ₃	-,567**	-,158	-,287**	-,879**	-,652**	-,613**	-,389**	-,539**	-,424**	1,000

Ολικές συγκεντρώσεις

Η υψηλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στα Al, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, ίσως οφείλεται στην ιδιότητά τους να προσροφώνται στα λεπτόκοκκα ιζήματα¹⁴¹. Υψηλή θετική συσχέτιση φάνηκε και ανάμεσα στα Fe και Mn, αλλά και ανάμεσα στα Cr και Ni. Χαμηλή θετική ήταν η συσχέτιση του Fe με τα Al, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, TOC.

Από την άλλη μεριά, τα Cr και Ni δεν συσχετίστηκαν με το Mn. Όμως χαμηλή αρνητική ήταν η συσχέτισή τους με τα Al, Cu, Pb, Zn, TOC, η οποία ίσως οφείλεται στη διαφορετική προέλευσή τους¹⁴¹.

Επίσης, τα ανθρακικά παρουσίασαν χαμηλή αρνητική συσχέτιση με τα Ni, Pb, TOC και υψηλή αρνητική με τα Al, Fe, Mn, Cu, Zn, ενώ δεν συσχετίστηκαν με το Cr. Η αρνητική συσχέτιση των ανθρακικών με τον Fe, ήταν αναμενόμενη, αφού τα οξείδια και τα ανθρακικά είναι δύο διαφορετικές φάσεις των ιζημάτων¹⁵¹.

Κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις

Επίσης, υπήρξε υψηλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στους λόγους Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, αλλά και ανάμεσα στους Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al, καθώς και στους Mn/Al και Cu/Al. Επίσης, οι Cr/Al και Ni/Al παρουσίασαν χαμηλή θετική συσχέτιση με τα Cu/Al, Zn/Al.

Επιπλέον, ο Fe/Al εμφάνισε χαμηλή θετική συσχέτιση με τους Mn/Al, Zn/Al και υψηλή θετική με τον Cu/Al.

Από την άλλη μεριά, ο Mn/Al δεν συσχετίστηκε με τις παραμέτρους Cr/Al, Pb/Al, Zn/Al, TOC. Ο Pb/Al δεν συσχετίστηκε με τους λόγους Ni/Al, Fe/Al.

Αδύναμη ήταν η συσχέτιση ανάμεσα σε Cr/Al και Pb/Al, αλλά και ανάμεσα σε Ni/Al και Mn/Al. Ο οργανικός άνθρακας εμφάνισε αδύναμη συσχέτιση με το Pb/Al και υψηλή αρνητική με τα Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al. Επιπροσθέτως, δεν συσχετίστηκε με τα Cu/Al και Zn/Al.

Τα ανθρακικά παρουσίασαν χαμηλή θετική συσχέτιση με τους λόγους Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, Pb/Al, Zn/Al και χαμηλή αρνητική με το λόγο Mn/Al και με τον οργανικό άνθρακα. Τέλος, δεν συσχετίστηκαν με το Cu/Al.

Πίνακας 6.49: Συντελεστές συσχέτισης Spearman-Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, Mn/Al, Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al, TOC, CO₃ των πυρήνων (πλήθος τιμών στο δείγμα: N=140 βαθμοί ελευθερίας).

	Cr_Al	Ni_Al	Fe_Al	Mn_Al	Cu_Al	Pb_Al	Zn_Al	TOC	CO ₃
Cr_Al	1,000								
Ni_Al	,935**	1,000							
Fe_Al	,896**	,925**	1,000						
Mn_Al	,096	,191*	,318**	1,000					
Cu_Al	,359**	,357**	,526**	,678**	1,000				
Pb_Al	,174*	,120	,147	,071	,551**	1,000			
Zn_Al	,404**	,361**	,430**	,107	,531**	,770**	1,000		
TOC	-,586**	-,500**	-,501**	,143	,057	,185*	-,010	1,000	
CO ₃	,330**	,227**	,205*	-,419**	-,068	,262**	,257**	-,424**	1,000

6.8 Ανάλυση Συστάδων (cluster) στα ιζήματα

Η ανάλυση συστάδων χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των πηγών ρύπανσης και τη συνεισφορά φυσικών και ανθρωπογενών διαδικασιών για τη γεωχημεία της περιοχής μελέτης⁵⁷. Στην παρούσα διατριβή, βοήθησε στην ομαδοποίηση των μετάλλων και των πυρήνων, σύμφωνα με τις περιεκτικότητες στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού. Στο παράρτημα 19 παρατίθενται τα δενδρογράμματα από την ανάλυση σε συστάδες και τις επόμενες παραγράφους συνοψίζονται τα αποτελέσματα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό IBM-SPSS 2020.

6.8.1 Ανάλυση συστάδων (cluster) παραμέτρων

Τα επιφανειακά ιζήματα επηρεάζονται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ τα βαθύτερα, παραμένουν ανεπηρέαστα. Γι'αυτό, η ανάλυση των Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, CO₃ (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation) σε συστάδες (cluster), αποφασίστηκε να γίνει για τα επιφανειακά ιζήματα, τα τέσσερα βαθιά και για όλα τα ιζήματα των οχτώ πυρήνων.

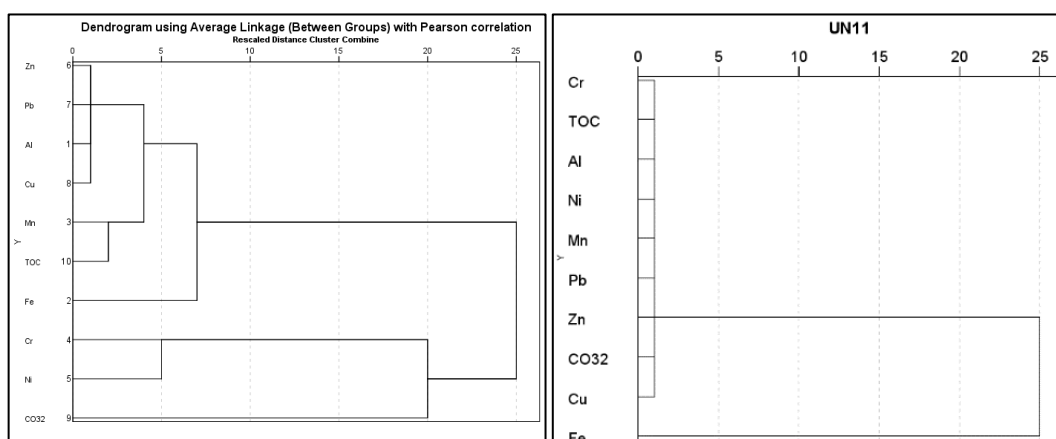
Επιφανειακά ιζήματα

Από την ανάλυση συστάδων (cluster) των δεδομένων στα επιφανειακά ιζήματα (0-2cm), δημιουργήθηκαν πέντε ομάδες. Στην πρώτη ανήκουν τα Al, Cu, Pb, Zn, στη δεύτερη τα Mn, TOC, στην τρίτη ο Fe, στην τέταρτη τα Cr, Ni και στην πέμπτη τα ανθρακικά (σχήμα 6.15, πίνακας 6.50).

Στην ανάλυση για τον UN11, ο Fe παρουσιάστηκε και πάλι ανεξάρτητος.

Πίνακας 6.50: Cluster ανάλυση δεδομένων στα ιζήματα των 0-2cm

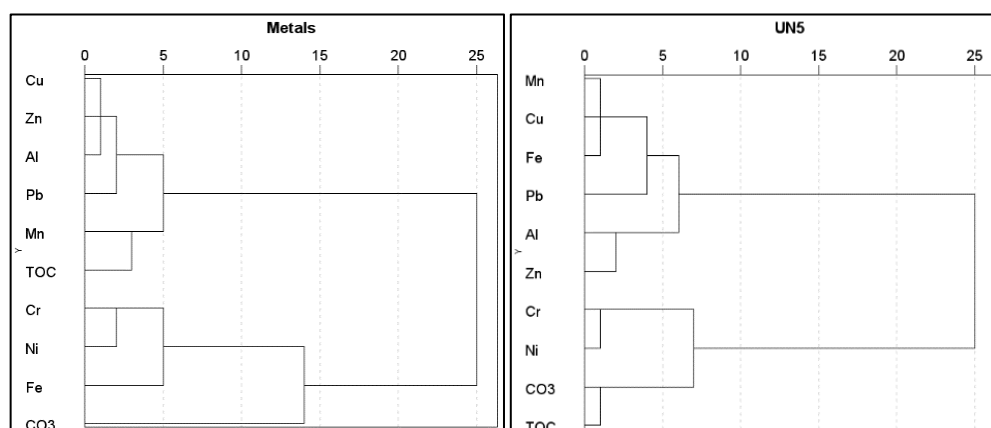
Πυρήνας (0-2cm)	1 ^η ομάδα	2 ^η ομάδα
MOT13A	Al, Pb, TOC, carbonates	Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn
MOT16A	Ni, Fe, TOC	Al, Cr, Mn, Cu, Pb, Zn, carbonates
MOT16	Al, carbonates	Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC
UN5	Al, Ni, Fe, Cu, Pb, carbonates	Cr, Mn, Zn, TOC
UN6	Cr, Ni, Fe, Pb, TOC	Al, Mn, Cu, Zn, carbonates
UN6A	Al, Fe, Mn, Cu, Zn, carbonates	Cr, Ni, Pb, TOC
UN4	Al, Cr, Ni, Mn, Cu, TOC	Fe, Pb, Zn, carbonates
UN11	Fe	Al, Cr, Ni, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, carbonates



Σχήμα 6.15: Cluster ανάλυση δεδομένων στα επιφανειακά ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).

Βαθιά ιζήματα

Από την ανάλυση συστάδων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα, δημιουργήθηκαν πέντε ομάδες. Στην πρώτη, είναι ο Fe, στη δεύτερη τα ανθρακικά, στην τρίτη τα Cr και Ni, στην τέταρτη τα Mn, TOC και στην τελευταία τα Al, Cu, Pb, Zn (σχήμα 6.16, πίνακας 6.51).



Σχήμα 6.16: Cluster ανάλυση δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).

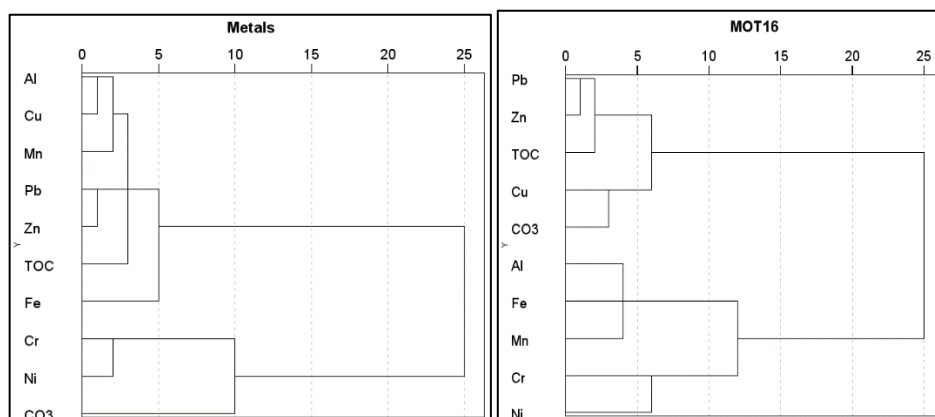
Στις αντίστοιχες αναλύσεις για τους MOT16 και UN5, τα Cr και Ni ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα. Στην ανάλυση για τον UN4, τα ανθρακικά ήταν και πάλι ανεξάρτητα.

Πίνακας 6.51: Cluster ανάλυση δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα

Πυρήνας (4 βαθιά)	1° cluster	2° cluster	3° cluster	4° cluster	5° cluster
MOT16	Al, Cu, Mn, Pb, Zn, TOC	Cr, Ni	Fe, carbonates	-	-
UN6	Mn, Fe, Pb	Al, Cr, Cu	Ni, carbonates	TOC	-
MOT13A	Mn, carbonates, TOC	Cr	Fe, Pb	Al, Ni, Cu, Zn	-
MOT16A	Al, Fe, Mn, Zn	Ni	Cr, TOC, Cu, Pb	carbonates	-
UN5	Mn, Fe, Cu	Pb	Al, Zn	Cr, Ni	TOC, carbonates
UN6A	Al, Cr, Mn	Fe, Cu	Pb, Zn	Ni	TOC, carbonates
UN4	Cu, Zn, TOC	Cr, Ni, Fe	Al, Mn	Pb	carbonates
UN11	Fe, Cu	Pb, Zn	Al, Cr, Ni	Mn, carbonates	TOC

Σύνολο ιζημάτων

Από την ανάλυση συστάδων (cluster) σε όλα τα ιζήματα, δημιουργήθηκαν έξι ομάδες. Η πρώτη περιλάμβανε τον οργανικό άνθρακα, η δεύτερη τον Fe, η τρίτη τα ανθρακικά, η τέταρτη τα Cr και Ni, η πέμπτη τα Al, Mn, Cu και η έκτη τα Pb και Zn (σχήμα 6.17, πίνακας 6.52).



Σχήμα 6.17: Cluster ανάλυση δεδομένων στα ιζήματα (Average Linkage Between Groups, Pearson correlation).

Στον MOT16, τα Cr και Ni, ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα. Επίσης, τα ανθρακικά στους UN4 και UN11 ήταν ανεξάρτητα. Ο TOC στον UN6 ήταν ανεξάρτητος.

Πίνακας 6.52: Cluster ανάλυση δεδομένων σε όλα τα ιζήματα

Πυρήνας	1 ^ο cluster	2 ^ο cluster	3 ^ο cluster	4 ^ο cluster	5 ^ο cluster
MOT13A	Cu, Pb, Zn	carbonates	Al, TOC	Cr, Fe, Mn	Ni
MOT16A	Cr, Cu, TOC	Mn, Zn	Ni	Pb, carbonates	Al, Fe
MOT16	Pb, Zn, TOC	Cu, CO ₃	Al, Fe, Mn	Cr, Ni	-
UN5	Cu, Pb, Zn, TOC	Al, Cr, Fe	Ni, carbonates	Mn	-
UN6	Mn, Cu, Pb, Zn	TOC	Ni, carbonates	Al, Cr, Fe	-
UN6A	Al, Cr, Fe, Mn	Ni, CO ₃	Cu, Pb, Zn, TOC	-	-
UN4	Pb, Zn	Fe, Cu, TOC	Al, Cr, Mn	Ni	carbonates
UN11	Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC	Al, Ni	Cr	carbonates	-

Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις στα επιφανειακά, στα τέσσερα βαθιά και σε όλα τα ιζήματα των οχτώ πυρήνων, ο Fe ήταν ανεξάρτητος. Επίσης, τα ανθρακικά παρουσιάστηκαν ανεξάρτητα. Ακόμη, τα Cr και Ni ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα.

Επιπροσθέτως, στα επιφανειακά και στα βαθιά ιζήματα, τα Mn και TOC, σχημάτισαν ομάδα. Ομοίως και τα Al, Cu, Pb, Zn. Όμως, στην ανάλυση για όλα τα ιζήματα, ο οργανικός άνθρακας ήταν ανεξάρτητος, τα Pb και Zn, στην ίδια συστάδα και τα Al, Mn, Cu σε μία άλλη.

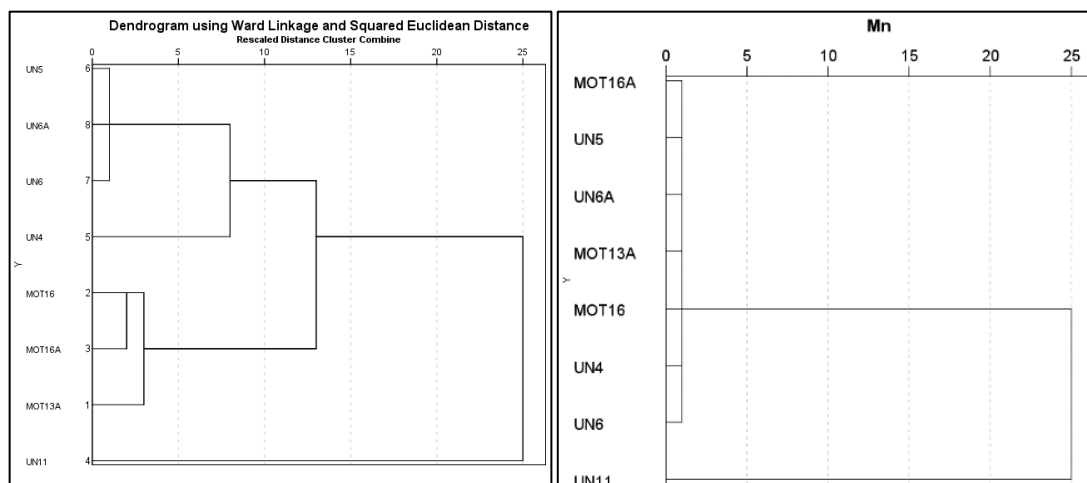
6.8.2 Ανάλυση συστάδων (cluster) πυρήνων

Η ανάλυση συστάδων (cluster) (Ward, Euclidean Distance) των οχτώ πυρήνων, πραγματοποιήθηκε με βάση τις περιεκτικότητες Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC, CO₃ (mg/Kg) στα επιφανειακά ιζήματα (0-1cm), στα τέσσερα κατώτερα και σε όλα τα ιζήματα.

Συμπληρωματικά, διερευνήθηκε και η ομαδοποίηση των πυρήνων, ανά μέταλλο.

Επιφανειακά ιζήματα

Από την ανάλυση συστάδων (cluster) ως προς τις περιεκτικότητες στα επιφανειακά ιζήματα (0-2cm), δημιουργήθηκαν τρεις ομάδες πυρήνων. Ο UN11 ήταν ανεξάρτητος. Σε μία ομάδα συμπεριλαμβάνονταν οι MOT13A, MOT16A, MOT16 και σε μία άλλη, οι UN5, UN6, UN6A, UN4 (σχήμα 6.18, πίνακας 6.53).



Σχήμα 6.18: Cluster ανάλυση πυρήνων-επιφανειακά ιζήματα (Ward, Euclidean distance).

Πίνακας 6.53: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει των δεδομένων στα ιζήματα των 0-2cm.

Συγκέντρωση (mg/Kg) στα 0-2cm	1° cluster	2° cluster	3° cluster
Cr	MOT13A, MOT16	MOT16A, UN5, UN6, UN6A, UN4, UN11	-
Fe	MOT13A, MOT16A, UN6A, UN4	MOT16, UN5, UN6, UN11	-
Mn	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A, UN4	UN11	-
Al	MOT13A, MOT16, UN4	MOT16A, UN5	UN6, UN6A, UN11
Ni	MOT13A, MOT16A, UN5	MOT16	UN6, UN6A, UN4, UN11
Cu	MOT13A, MOT16, UN4	UN11	MOT16A, UN5, UN6, UN6A
Pb	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6A	UN11, UN6
Zn	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6A	UN11, UN6
TOC	MOT13A, MOT16A, UN5, UN4	UN11	MOT16, UN6, UN6A
carbonates	MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A	UN11	MOT13A, UN4

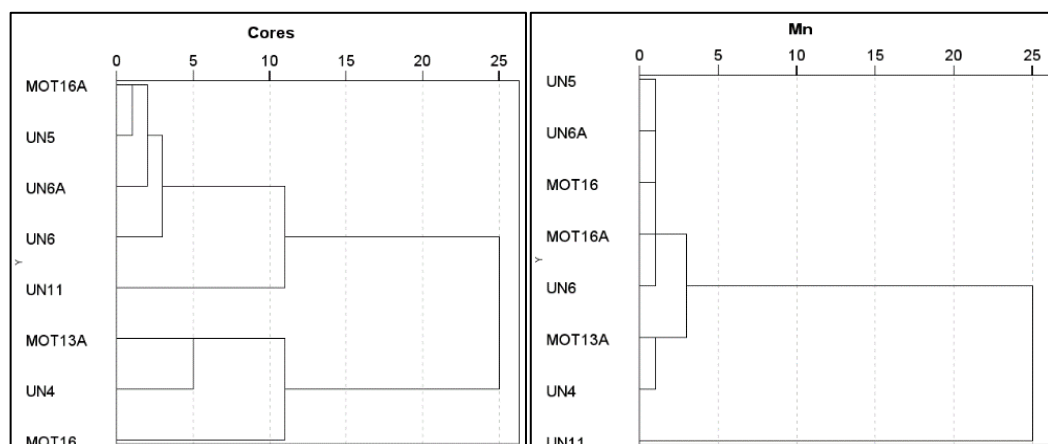
Στα αντίστοιχα δένδρογράμματα ως προς τις περιεκτικότητες των επιφανειακών ιζημάτων σε Mn, Cu, TOC και ανθρακικά, ο UN11 ήταν ξεχωριστή ομάδα.

Στα δένδρογράμματα ως προς τις περιεκτικότητες των ιζημάτων σε Mn, Pb και Zn, οι πυρήνες MOT13A, MOT16A και MOT16 εμφανίζονται στην ίδια ομάδα. Από την cluster ανάλυση ως προς το Cr, οι MOT13A και MOT16, ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα, ενώ ως προς τα Al και Cu, μαζί με τον UN4, δημιούργησαν συστάδα.

Στην ανάλυση ως προς Ni, Fe και TOC, ο MOT13A ανήκε στην ίδια ομάδα με τον MOT16A. Στην ανάλυση του Ni, ο MOT16 παρουσιάστηκε ανεξάρτητος. Επιπροσθέτως, για τα Pb και Zn, οι UN11 και UN6 ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα. Στην περίπτωση του Fe, ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα με τους UN5 και MOT16 και σε εκείνη των Al, Cr και Ni, μαζί με τον UN6A.

Βαθιά ιζήματα

Από την ανάλυση συστάδων (cluster), ως προς τις περιεκτικότητες στα τέσσερα βαθιά ιζήματα, δημιουργήθηκαν πέντε ομάδες. Στην πρώτη συμπεριλήφθηκε ο MOT16, στη δεύτερη ο UN6, στην τρίτη ο UN11, στην τέταρτη οι MOT13A, UN4 και στην πέμπτη, οι MOT16A, UN5, UN6A (σχήμα 6.19, πίνακας 6.54).



Σχήμα 6.19: Cluster ανάλυση πυρήνων- βαθιά ιζήματα (Ward, Euclidean distance).

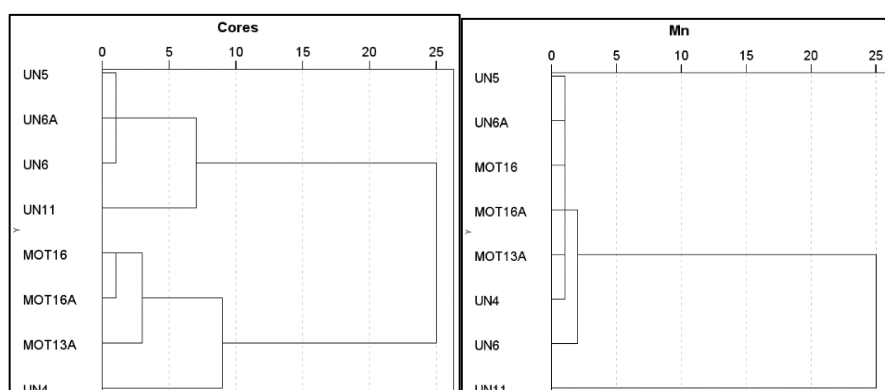
Στην ανάλυση ως προς Mn, Cu, Zn και ανθρακικά, ο UN11 ήταν ανεξάρτητος και στην ανάλυση για το Ni, ο MOT16 ήταν ανεξάρτητος. Στην περίπτωση του Cr, ο MOT16 με τον MOT13A, ομαδοποιήθηκαν στην ίδια συστάδα. Τέλος, στην ανάλυση ως προς Fe, Mn και ανθρακικά, οι MOT13A και UN4 δημιούργησαν συστάδα.

Πίνακας 6.54: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει δεδομένων στα τέσσερα βαθιά ιζήματα.

Παράμετρος (mg/Kg) στα 4 πιο βαθιά	1° cluster	2° cluster	3° cluster
Al	MOT13A	MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6, UN6A, UN11
Cr	MOT13A, MOT16	MOT16A, UN5	UN6, UN6A, UN4, UN11
Ni	MOT13A, MOT16A, UN5, UN6	MOT16	UN6A, UN4, UN11
Fe	MOT13A, UN4	MOT16A, UN6	MOT16, UN5, UN6, UN11
Mn	MOT13A, UN4	MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A	UN11
Cu	MOT13A, MOT16, UN4	MOT16A, UN5, UN6, UN6A	UN11
Pb	MOT13A, MOT16, UN4	MOT16A, UN5, UN6	UN6A, UN11
Zn	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6, UN6A	UN11
TOC	MOT13A, UN5, UN4	MOT16A, MOT16, UN6A	UN6, UN11
CO ₃	MOT13A, UN4	MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A	UN11

Σύνολο ιζημάτων

Από την ανάλυση συστάδων (cluster), βάσει των συγκεντρώσεων στα ιζήματα των πυρήνων, δημιουργήθηκαν πέντε ομάδες. Στην πρώτη, ήταν ο MOT13A, στη δεύτερη ο UN4, στην τρίτη ο UN11, στην τέταρτη οι MOT16A, MOT16 και στην πέμπτη, οι UN5, UN6, UN6A (σχήμα 6.20, πίνακας 6.55). Στην ανάλυση ως προς Al, Mn, Cu, Zn και ανθρακικά, ο UN11 ήταν ανεξάρτητος. Στην ανάλυση ως προς Zn, οι UN5, UN6 και UN6A, ομαδοποιήθηκαν σε μία συστάδα. Τέλος, στην ανάλυση για το Ni, οι MOT16A και MOT16, δημιούργησαν συστάδα.



Σχήμα 6.20: Cluster ανάλυση πυρήνων-σύνολο ιζημάτων (Ward, Euclidean distance).

Πίνακας 6.55: Cluster ανάλυση πυρήνων, βάσει δεδομένων στο σύνολο των ιζημάτων

Παράμετρος σε ιζήματα (mg/Kg)	1° cluster	2° cluster	3° cluster	4° cluster
Al	MOT13A	MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6, UN6A	UN11
Cr	UN6, UN6A, UN4, UN11	MOT16A, UN5	MOT13A, MOT16	-
Ni	UN6A, UN4, UN11	MOT13A, UN5, UN6	MOT16A, MOT16	-
Fe	MOT16A, UN5, UN6	MOT16, UN11	MOT13A, UN6A, UN4	-
Mn	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5, UN6A, UN4	UN6	UN11	-
Cu	MOT13A, MOT16, UN4	UN5, UN6, UN6A	MOT16A	UN11
Pb	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN6, UN6A, UN11	UN5	-
Zn	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6, UN6A	UN11	-
TOC	MOT13A, MOT16A, MOT16, UN4	UN5, UN6A	UN6, UN11	-
carbonates	MOT13A, UN4	UN11	MOT16A, MOT16, UN5, UN6, UN6A	-

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από την ανάλυση συστάδων, ο UN11 ήταν ανεξάρτητος. Ίσως αυτό οφείλεται στη θέση του, μακριά από τη βιομηχανική ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού. Το ίδιο φάνηκε και στα δενδρογράμματα των Mn, Cu και ανθρακικών.

6.9 Σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής μελέτης του 2017, συγκρίθηκαν με παλαιότερα δεδομένα. Τα αποτελέσματα περιγράφονται ακολούθως.

Βορειοδυτικός Σαρωνικός

Οι ολικές συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn και Cd στα επιφανειακά ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού του 2017 (MOT13A, MOT16A, MOT16, UN5, UN6), συγκρίθηκαν με εκείνες του 2007. Λόγω μικρών διαφοροποιήσεων των συντεταγμένων των σημείων των δειγματοληψιών (εικόνα 6.3), τα σημεία χωρίστηκαν σε ομάδες, ανάλογα με το βάθος και τη γεωγραφική θέση (πίνακας 6.56)⁵⁷. Η στατιστική σύγκριση πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020 με δοκιμές μη παραμετρικής ανάλυσης (Mann-Whitney και Two Sample Kolmogorov-Smirnov), αφού τα δεδομένα δεν ακολουθούσαν κανονική κατανομή.



Εικόνα 6.3: Σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του 1mm στους MOT13A, S13

Οι μέσοι όροι συγκεντρώσεων στα ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού του 2017, δεν ήταν στατιστικά διαφοροποιημένοι από εκείνους του 2007.

Πίνακας 6.56: Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd (mg/Kg) σε ιζήματα βδ Σαρωνικού

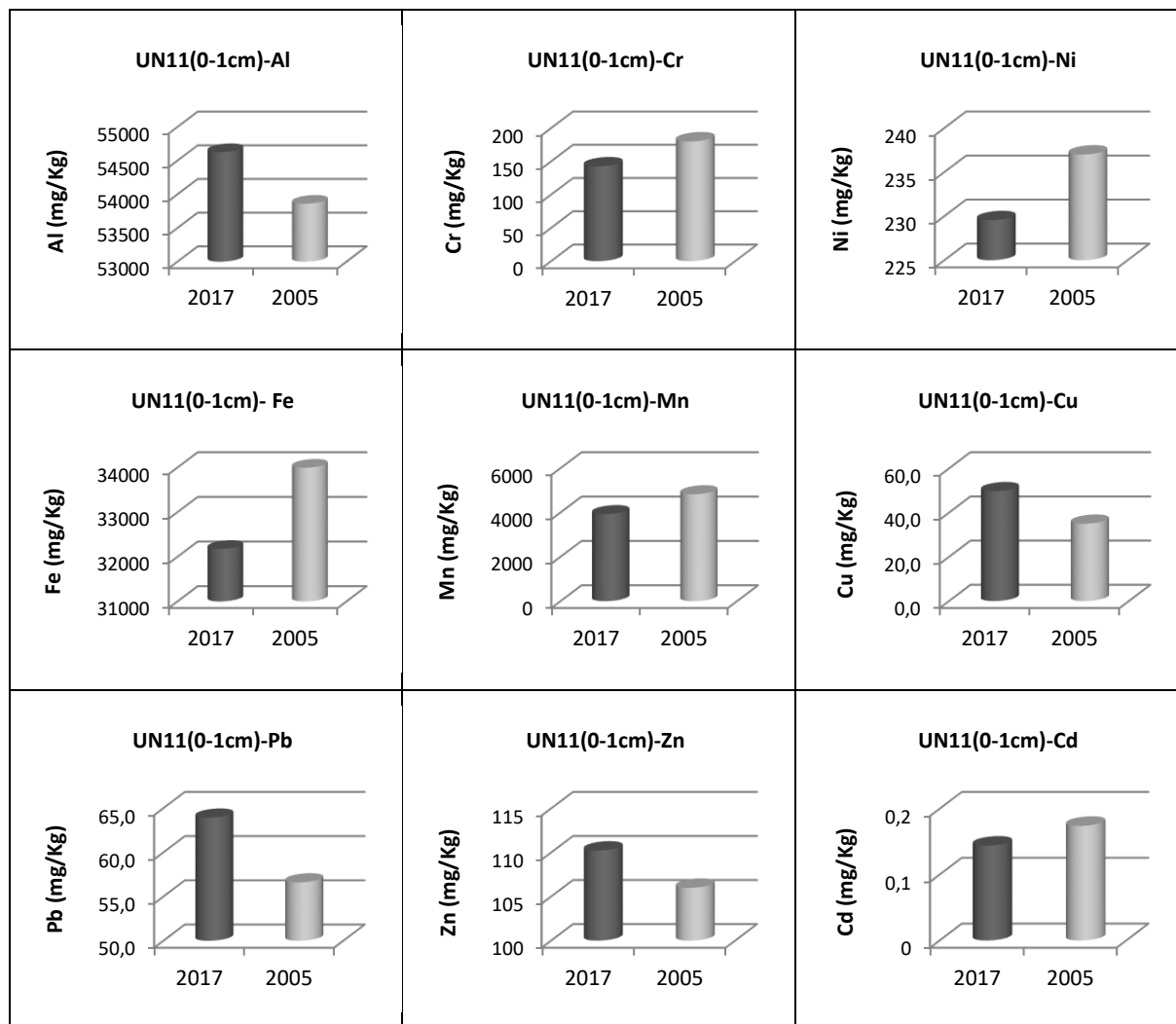
Έτος	Πυρήνες	Al (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)
2017	MOT13A (0-2cm)	8302	507	318	20695	415	13,4	20,5	43,7	-
2007	MOT10, MOT12, MOT13 (0-1cm)	9698	791	450	22952	445	7,2	15,0	46,8	0,13
2007	MOT2, MOT3 (0-1cm)	8250	1292	1416	39713	488	20,6	12,5	62,3	0,07
2017	MOT16(0-2cm)	16068	399	482	30926	481	16,6	28,0	50,4	0,06
2007	MOT13, MOT14 (0-1cm), MOT16(0-2cm)	15049	685	523	26582	478	10,0	22,8	50,1	0,12
2017	MOT16A, UN5 (0-1cm)	29857	240	340	24424	607	25,0	31,6	61,4	0,12
2007	MOT16 (0-2cm), UN5(0-1cm)	27706	375	447	25326	508	17,2	24,6	53,4	0,15
2017	UN6(0-2cm)	43310	143	271	27835	924	35,0	53,6	90,8	0,12
2007	UN6(0-4cm)	46274	181	257	28619	1413	27,6	54,1	99,4	0,12

Λεκάνη Επιδαύρου

Οι ολικές συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του UN11 του 2017 συγκρίθηκαν με εκείνες του Σεπτεμβρίου του 2005⁵⁷ (σχήμα 6.21).

Το 2017, η συγκέντρωση Al ήταν αυξημένη κατά 1,4% σε σχέση με το 2005. Όμως, τα επίπεδα Cr, Ni, Fe, Mn και Cd ήταν μειωμένα κατά 21%, 3%, 5%, 19% και 17%, αντίστοιχα.

Τέλος, το 2017, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn ήταν υψηλότερες από ό,τι το 2005, κατά 42%, 13% και 4%, αντίστοιχα.

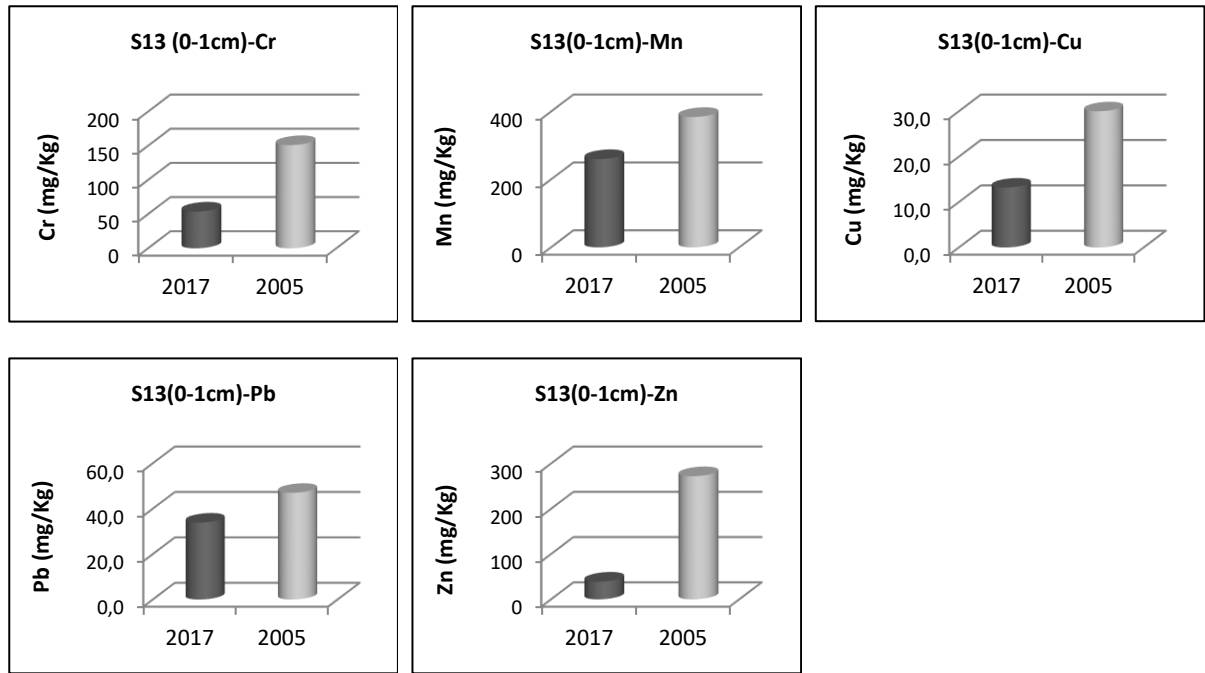


Σχήμα 6.21: Συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του UN11.

Όριο ανατολικού-δυτικού Σαρωνικού

Οι ολικές συγκεντρώσεις Cr, Mn, Cu, Pb, Zn στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού S13 του 2017 συγκρίθηκαν με εκείνες του Σεπτεμβρίου του 2005¹¹⁰ (σχήμα 6.22).

Το 2017, τα επίπεδα Cr και Mn στο ίζημα του S13, ήταν μειωμένα κατά 64% και 32%, αντίστοιχα, σε σχέση με το 2005. Επίσης, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn ήταν μειωμένες κατά 56%, 28% και 86%, σε σχέση με το 2005.



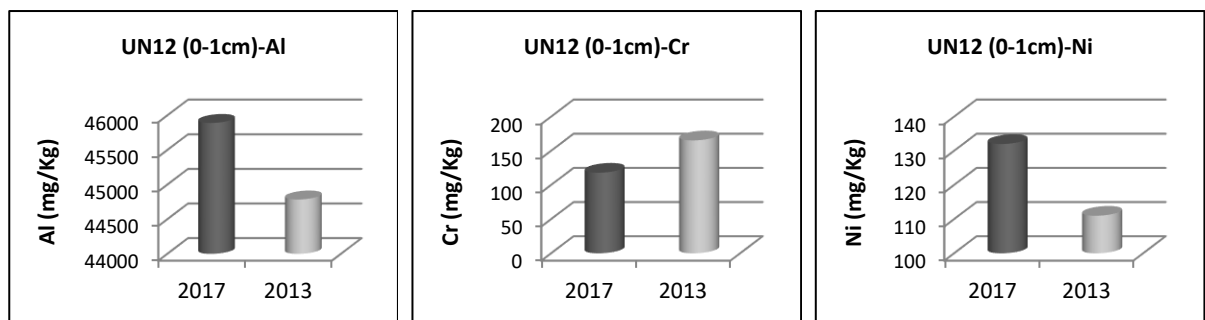
Σχήμα 6.22: Συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του S13.

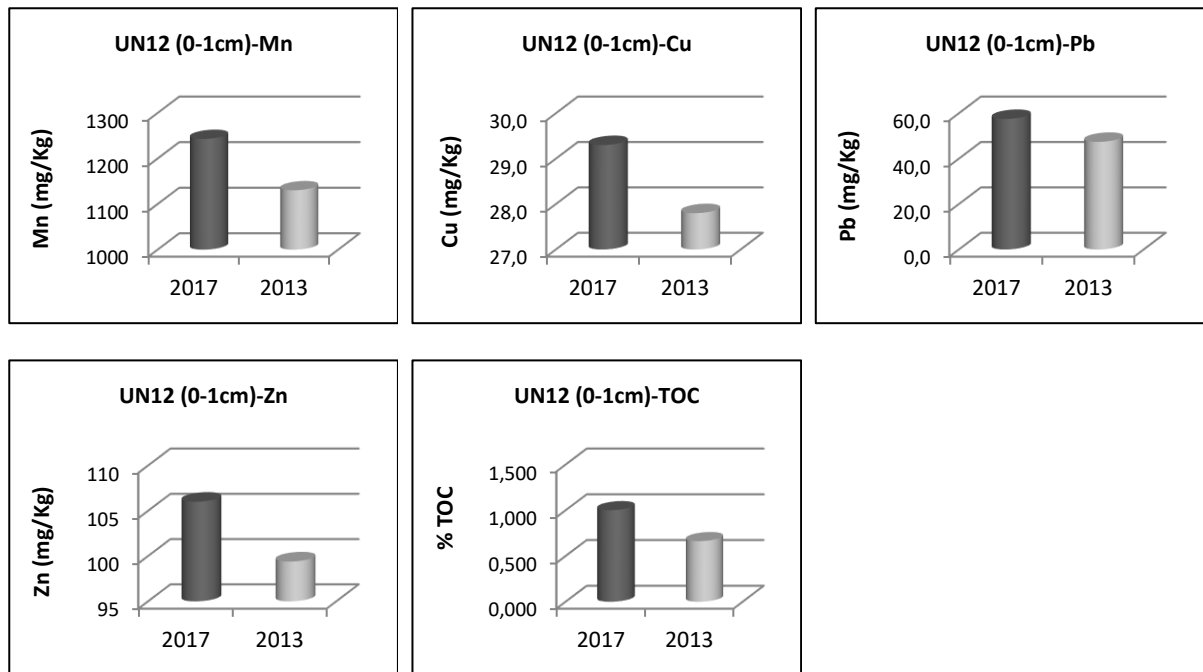
Εξωτερικός Σαρωνικός

Οι ολικές συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Mn, Cu, Pb και Zn και το ποσοστό %TOC στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού UN12 συγκρίθηκαν με τα δεδομένα του 2013 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται¹⁵⁶ στο σχήμα 6.23.

Το 2017, τα επίπεδα Al, Ni και Mn στο επιφανειακό ίζημα του UN12, ήταν αυξημένα κατά 2%, 19% και 10%, αντίστοιχα σε σχέση με το 2013. Όμως, οι συγκεντρώσεις Cr ήταν μειωμένες κατά 28%.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn και οι περιεκτικότητες σε TOC, ήταν αυξημένες κατά 5%, 22%, 7% και 51%, αντίστοιχα, σε σχέση με μία τετραετία νωρίτερα.





Σχήμα 6.23: Μέταλλα (mg/Kg) και TOC (%) στο επιφανειακό ίζημα (0-1cm) του UN12.

6.10 Συγκρίσεις με δεδομένα στις άλλες υποπεριοχές του Σαρωνικού

Οι ολικές συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Mn, Cu, Pb και Zn στα δέκα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής μελέτης, συγκρίθηκαν με δεδομένα σε επιφανειακά ιζήματα:

A) από τον κόλπο της Ελευσίνας, τον εσωτερικό και τον εξωτερικό Σαρωνικό κατά την ίδια δειγματοληψία (Οκτώβριος 2017), τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία και αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ με τις ίδιες μεθοδολογίες^{67,65}.

B) από τον κόλπο της Ελευσίνας, τον εσωτερικό και τον εξωτερικό Σαρωνικό, των δειγματοληψιών που διεξάχθηκαν από το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών κατά τα έτη 2016-2018 και αναλύθηκαν με φθορισμό ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence XRF)^{134,156}.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.58 και περιγράφονται παρακάτω. Οι σταθμοί με κωδικό UN συμπεριλαμβάνονται στο πρόγραμμα παρακολούθησης UNEP-MAP medrol, εκείνοι με OS στο πλέγμα παρακολούθησης της πετρελαιοκηλίδας του Σαρωνικού, αυτοί με τον S στο πλέγμα παρακολούθησης της Ψυτάλειας, αυτοί με MUS στο δίκτυο παρακολούθησης μυδιών και τέλος αυτοί με τους AZ και N έχουν χρησιμοποιηθεί σε πρόσφατη δημοσίευση¹⁵⁶. Επίσης, ως χονδρόκοκκα ιζήματα θεωρήθηκαν τα αμμώδη και ως λεπτόκοκκα αυτά που αποτελούνταν από ιλυάργίλο.

Αργίλιο

Η συγκέντρωση Al στο επιφανειακό ίζημα του UN11 ξεπερνούσε τα επίπεδα στα επιφανειακά ιζήματα των άλλων σταθμών του δυτικού Σαρωνικού, αλλά και των σταθμών του εσωτερικού και του εξωτερικού και ήταν παρόμοια με τις συγκεντρώσεις στα ιζήματα της Ελευσίνας.

Τα υψηλά επίπεδα Al σε ιζήματα της Ελευσίνας, μάλλον οφείλονται στη θέση των ιζημάτων κοντά στην ακτή και στη μεταφορά χερσογενούς υλικού από τα εφήμερα ρυάκια που εκβάλλουν στον κόλπο¹³⁴.

Χρώμιο, Νικέλιο

Τα επίπεδα Cr και Ni στα επιφανειακά ιζήματα κοντά στο Σουσακί ήταν υψηλότερα από εκείνα στις άλλες υποπεριοχές του Σαρωνικού, λόγω του γεωλογικού υποβάθρου της ξηράς⁵². Στον πίνακα 6.57 φαίνονται τα εύρη συγκεντρώσεων διαφόρων μετάλλων σε χερσαία ιζήματα του Σουσακίου πάχους 9cm, καθώς και οι μέσοι όροι στα ανώτερα 5cm των τριών εξεταζόμενων πυρήνων. Για τη διάταξη αυτών των πυρήνων ως προς τους μέσους Cr στα ανώτερα 5cm, προέκυψε ότι: MOT13A=MOT16>MOT16A και ως προς τους μέσους όρους Ni στα ίδια στρώματα: MOT16>MOT16A>MOT13A.

Πίνακας 6.57: Μέταλλα σε χερσαία ιζήματα του Σουσακίου πάχους 0-9cm και στα ιζήματα των ανώτερων 5cm των πυρήνων MOT13A, MOT16A, MOT16 του 2017.

Μέταλλο	Εύρος (mg/Kg) σε χερσαία ιζήματα Σουσακίου ⁵² (0-9cm)	M.O. (mg/Kg) στον πυρήνα MOT13A (0-5cm)	M.O. (mg/Kg) στον πυρήνα MOT16A (0-5cm)	M.O. (mg/Kg) στον πυρήνα MOT16 (0-5cm)
Al	5900-42900	9253	28321	16969
Cr	163-2346	439	278	395
Ni	183-2665	297	378	439
Fe	10400-76500	19973	23799	30716
Mn	456-1434	393	553	467
Cu	11,0-63,0	13,4	22,6	16,1
Pb	5,0-256	21,4	21,9	26,8
Zn	21,0-604	45,0	45,3	49,1

Τα επίπεδα Ni στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών UN4 και UN12, είναι περίπου υποτετραπλάσια σε σχέση με τα αντίστοιχα στα ιζήματα κοντά στο Σουσακί. Επίσης, είναι παρόμοια με εκείνα των σταθμών OS2 και UN13, αλλά υψηλότερα σε σχέση με τους υπόλοιπους σταθμούς του εξωτερικού και του εσωτερικού Σαρωνικού. Η υψηλή τιμή στον OS2 πιθανόν σχετίζεται με τη διαρροή πετρελαίου του Σεπτεμβρίου του 2017⁶⁶.

Επίσης, οι συγκεντρώσεις Cr στα ιζήματα των UN5, UN6, UN6A και UN11, είναι σχεδόν υποδιπλάσιες από εκείνες του Σουσακίου, αλλά παρόμοιες με τις τιμές στους σταθμούς της Ελευσίνας, πιθανόν λόγω της παρουσίας των βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων¹³⁹. Επίσης, είναι στα ίδια επίπεδα με εκείνες στα ιζήματα ανατολικά της Ψυτάλλειας κοντά στις ακτές της Σαλαμίνας (OS1, AZ, MUS1, AZ2) και στο λιμάνι του Πειραιά (OS2).

Επίσης, τα υψηλά επίπεδα Cr στους UN12 και UN13 σε σχέση με τα αντίστοιχα σε άλλα σημεία του εξωτερικού Σαρωνικού, αλλά και σε σταθμούς του εσωτερικού Σαρωνικού, μάλλον οφείλονται στο γεωλογικό εμπλουτισμό των ιζημάτων του Αιγαίου από την αποσάθρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων¹³⁶.

Μαγγάνιο

Ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Mn στα επιφανειακά ιζήματα του Σαρωνικού, ξεχώρισε εκείνη στο ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου, πιθανόν λόγω της απόθεσης λεπτόκοκκων αργιλοπυριτικών ορυκτών και των συνθηκών υποξίας στα μεγάλα βάθη^{59, 134}.

Η συγκέντρωση Mn στο ίζημα του UN12, φαίνεται παραπλήσια με εκείνη των S1 και S2 της Ελευσίνας και υψηλότερη από τις τιμές του εσωτερικού και του εξωτερικού Σαρωνικού.

Πίνακας 6.58: Συγκεντρώσεις μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα (0-1cm) των υποπεριοχών του Σαρωνικού κόλπου των δειγματοληψιών του χρονικού διαστήματος 2016-2018.

υποπεριοχή Σαρωνικού	Βάθος (m)	Al (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
βορειοδυτικός (παρούσα διατριβή)								
MOT16A-MOT3A-MOT16	50-100	5697-27009	280-552	344-484	422-578	13,5-22,6	20,0-30,3	44,1-52,1
UN6-UN6A-UN5	140-193	32705-43264	142-199	187-305	570-954	26,3-36,7	38,4-52,9	73,8-92,1
UN4	79	22702	123	123	270	17,5	24,5	43,6
νοτιοδυτικός (παρούσα διατριβή)								
UN11	407	54626	142	230	3925	49,7	63,9	110
όριο ανατολικού-δυτικού (παρούσα διατριβή)								
S13	88	9922	53,7	40,6	260	13,2	33,9	39,1
ανατολικός (εξωτερικός) (παρούσα διατριβή)								
UN12	193	45891	118	132	1243	29,3	57,5	106
Ελευσίνα^{65, 66, 67,156}								
EL1-4, EL6-7	17-36	34766-60806	108-176	41,0-119	328-579	32,0-137	61,0-158	188-521
<i>Λιμάνι Ελευσίνας</i>								
S1 (λεπτόκοκκο)	20	44853-54370	136-166	79,0-109	394-1027	86,0-132	121-148	320-377
S2 (λεπτόκοκκο)	30	32173-51969	152-161	138-156	271-1040	23,2-169	36,3-77,0	105-284
εσωτερικός								
<i>N. λιμάνι Πειραιά, κοντά σε ακτές Αττικής¹⁵⁶</i>								
OS3, MUS2, MUS3 (χονδρόκοκκα)	20-25	2831-16857	44,0-128	13,0-44,0	92,0-201	9,0-19,0	8,0-34,0	17,0-69,0
<i>Δυτικά από λιμάνι Πειραιά^{65,66,156}</i>								
OS13, OS15 (χονδρόκοκκα)	53	2874-9347	27,0-45,0	9,0-16,0	62,0-96	9,0	6,0-13,0	15,0-24,0
<i>Άγιος Κοσμάς, κοντά στην έξοδο των αγωγών της Ψυττάλειας^{65,66,156}</i>								
S11 (χονδρόκοκκο)	77	3371-30114	40,0-72,0	18,1-50,0	157-220	10,7-18,0	14,3-42,7	26,7-36,8
<i>Ανατολικά Ψυττάλειας, κοντά σε ακτές Σαλαμίνας¹⁵⁶</i>								
OS1, AZ, MUS1 (χονδρόκοκκα), AZ2 (λεπτόκοκκο)	22-52	2768-11776	113-157	26,0-46,0	137-188	11,0-37,0	14,0-50,0	35,0-136
<i>Κοντά στο λιμάνι του Πειραιά, νότια της εκβολής του Κηφισού-στο σημείο του ατυχήματος Αγία Ζώνη II^{66,67,156}</i>								
OS2 (λεπτόκοκκο)	54-70	31934-37672	183-188	85,9-123	277-284	58,5-68,5	68,2-73,6	153-170
<i>Έξοδος Ψυττάλειας^{66,67,156}</i>								
S7 (λεπτόκοκκο)	70-75	24218-31395	230-255	78,0-91,0	239-281	95,0-109	97,0-136	203-307
<i>Μακριά από λιμάνι Πειραιά^{66,67,156}</i>								
OS6, OS4 (χονδρόκοκκα)	34-46	3579-11966	36,0-77,0	9,9-22,0	68,4-147	-	9,4-20,0	17,2-34,0
εξωτερικός								
<i>Κοντά σε ακτές Αττικής¹⁵⁶</i>								
OS8, OS10, OS9, MUS4 (χονδρόκοκκα)	21-56	2133-15301	29,0-79,0	10,0-32,0	87-221	-	11,0-28,0	20,0-47,0
<i>Κοντά στη Βουλιαγμένη¹⁵⁶</i>								
S16 (χονδρόκοκκο)	83-91	5086-16640	32,0-74,0	15,0-34,0	273-376	9,0-14,1	21,0-44,0	29,0-42,0
<i>Νοτιότερα, ανατολικά Αίγινας¹⁵⁶</i>								
N1,N2 (λεπτόκοκκοι)	181-200	18127-29522	94,0-105	68,0-74,0	348-575	13,0-15,0	16,0-47,0	32,0-80,0
<i>ΒΔ του Σουνίου, κοντά στο νησί Πάτροκλος^{65, 156}</i>								
UN13 (λεπτόκοκκο)	220	44902	133	114	958	30,7	64,1	141
<i>Ανοιχτά του Σουνίου από την περιοχή του Λαυρίου^{65,156}</i>								
S22(B) (αμμώδες)	193	13536	82,0	26,6	277	14,6	38,7	49,0

Χαλκός, Μόλυβδος, Ψευδάργυρος

Οι περιεκτικότητες των επιφανειακών ιζημάτων του δυτικού Σαρωνικού σε Cu, Pb και Zn, φαίνονται χαμηλότερες από εκείνες των ιζημάτων της Ελευσίνας, αλλά και κάποιων σημείων

του εσωτερικού Σαρωνικού αυξημένου ρυπαντικού φορτίου, όπως στην έξοδο του αγωγού της Ψυττάλειας (S7) και κοντά στο λιμάνι του Πειραιά (OS2).

Τα επίπεδα των τριών μετάλλων στο επιφανειακό ίζημα του UN11 ήταν υψηλότερα από εκείνα στα άλλα επιφανειακά ιζήματα της δυτικής λεκάνης, λόγω της μεταφοράς υλικού από τον ανατολικό προς το δυτικό Σαρωνικό^{132, 140}.

Επίσης, η συγκέντρωση Cu στο επιφανειακό ίζημα του S13, ήταν παρόμοια με εκείνες στα ιζήματα του εξωτερικού Σαρωνικού. Η συγκέντρωση Pb στο ίδιο ίζημα είναι παρόμοια με εκείνη σε ιζήματα του εξωτερικού Σαρωνικού, όπως ανοιχτά του Σουνίου από την περιοχή του Λαυρίου (S22B) και κοντά στις ακτές της Αττικής (OS2, OS9, OS10, MUS4).

6.10.1 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων

Σε αυτή την ενότητα καταγράφονται τα αποτελέσματα από τη στατιστική σύγκριση των δεδομένων στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, του χρονικού διαστήματος 1999-2018, με εκείνα των άλλων υποπεριοχών του ίδιου χρονικού διαστήματος¹⁵⁶. Οι κωδικοί των σημείων καταγράφονται παρακάτω. Δίπλα σε κάθε κωδικό, στην παρένθεση, καταγράφεται το όνομα κάθε σταθμού, όπως συναντάται ως τώρα, στις δημοσιεύσεις. Ο χάρτης της εικόνας 6.4 σχεδιάστηκε στο λογισμικό ArcGIS.

Κόλπος Ελευσίνας: E1(EL1), E2(EL2), E3(EL3), E4(EL4), E5(EL6), E6(EL7), E7(S1), E8(S2), E9(S1W), E10(S1E), E11(S2M), E12(S56).

Εσωτερικός Σαρωνικός: I1(S3), I2(S7), I3(S7M), I4(S8), I5(S11), I6(MUS1), I7(MUS2), I8(MUS3), I9(OS1), I10(OS2), I11(OS3), I12(OS4), I13(OS5), I14(OS6), I15(OS7), I16(OS11), I17(OS12), I18(OS13), I19(OS14), I20(OS15), I21(AZ), I22(AZ2), I23(S39W), I24(S43).

Εξωτερικός Σαρωνικός: O1(N1), O2(N2), O3(UN13), O4(S22B), O5(S15), O6(S16), O7(S17), O8(S18), O9(S21), O10(S22), O11(S23), O12(OS8), O13(OS9), O14(OS10), O15(MUS4), O16(UN12).

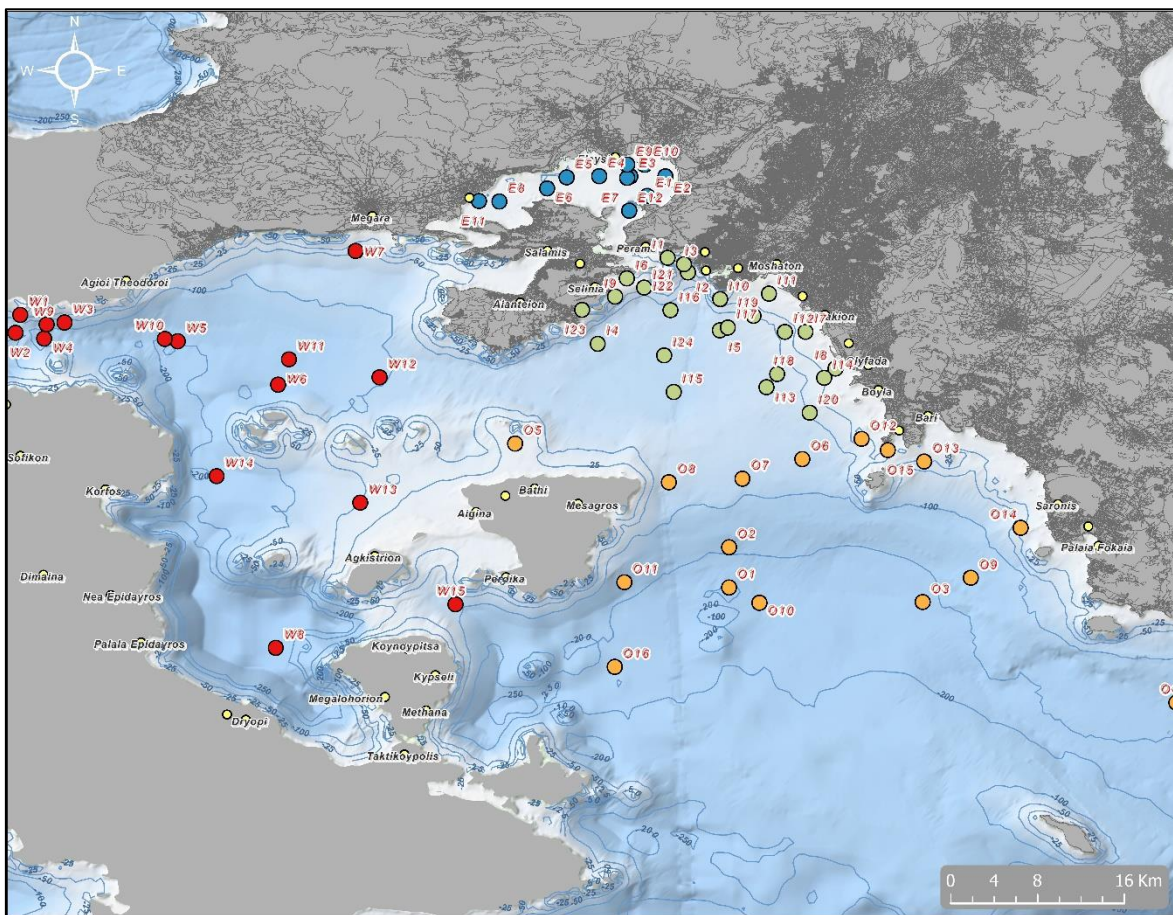
Δυτικός Σαρωνικός: W1(MOT13A), W2(MOT16A), W3(MOT16), W4(UN5), W5(UN6), W6(UN6A), W7(UN4), W8(UN11), W9(S5), W10(S6), W11(S10), W12(S14), W13(S19), W14(S20), W15(S24).

Η στατιστική επεξεργασία, που πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό IBM-SPSS Statistics 2020, περιλάμβανε παραμετρικές (Independent samples T Tests) και μη παραμετρικές (Kruskal Wallis Test H, Mann-Whitney, Kolmogorov-Smirnov) δοκιμές. Τα αποτελέσματα προέκυψαν από τις στατιστικές δοκιμές και τα διαγράμματα box-plot. Σε όλες τις δοκιμές δεν έχουν ληφθεί υπόψιν οι ακραίες τιμές.

Οι μέσοι όροι στην κάθε υποπεριοχή, καταγράφονται στον πίνακα 6.59.

Πίνακας 6.59: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων μετάλλων και ποσοστού οργανικού άνθρακα σε επιφανειακά ιζήματα των διαφόρων υποπεριοχών του Σαρωνικού.

Υποπεριοχή αρωνικού	M.O. Al (mg/Kg)	M.O. Cr (mg/Kg)	M.O. Ni (mg/Kg)	M.O. Mn (mg/Kg)	M.O. Cu (mg/Kg)	M.O. Pb (mg/Kg)	M.O. Zn (mg/Kg)	M.O. TOC (%)
Δυτικός	32564	212	240	1068	25,9	36,0	66,2	0,98
Ελευσίνα	44438	165	104	568	99,4	115	351	2,5
Εσωτερικός	21999	164	64,6	266	56,2	70,7	160	1,4
Εξωτερικός	21734	75,7	45,8	542	20,1	34,1	63,2	0,62



Εικόνα 6.4: Χάρτης με σημεία Σαρωνικού

Οι συγκεντρώσεις Pb και Zn στα ιζήματα της δυτικής λεκάνης, ενώ αποδείχτηκαν στατιστικά χαμηλότερες από εκείνες στα ιζήματα της Ελευσίνας και του εσωτερικού Σαρωνικού, δεν διαφοροποιούνταν στατιστικά από τις αντίστοιχες στα ιζήματα του εξωτερικού Σαρωνικού (σχήμα 6.24).

Ακόμη, τα επίπεδα Al και Cu και τα ποσοστά %TOC στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ήταν στατιστικά χαμηλότερα από εκείνα της Ελευσίνας.

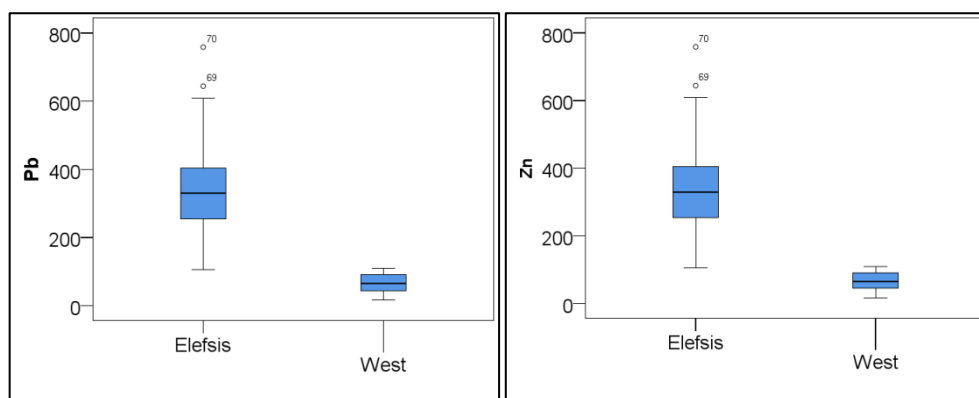
Οι συγκεντρώσεις Ni στα ιζήματα της δυτικής λεκάνης, αποδείχτηκαν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες της Ελευσίνας.

Οι συγκεντρώσεις Cr και Mn στα ιζήματα της δυτικής λεκάνης, δεν διαφοροποιούνταν στατιστικά από τις αντίστοιχες σε ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας.

Ακόμη, οι συγκεντρώσεις Al, Ni, Mn στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ήταν στατιστικά υψηλότερες από εκείνες στα ιζήματα του Εσωτερικού και του εξωτερικού Σαρωνικού.

Επίσης, οι συγκεντρώσεις Cr και Cu στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ενώ δεν διαφοροποιήθηκαν στατιστικά από τις αντίστοιχες στα του εσωτερικού Σαρωνικού, ήταν στατιστικά υψηλότερες από τις τιμές στα ιζήματα στον εξωτερικό Σαρωνικό.

Τέλος, τα ποσοστά %TOC στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ήταν στατιστικά χαμηλότερα από εκείνα του εσωτερικού Σαρωνικού, αλλά υψηλότερα από τα αντίστοιχα του εξωτερικού.



Σχήμα 6.24: Διαγράμματα box-plot για επίπεδα Pb, Zn (mg/Kg) σε επιφανειακά ιζήματα.

6.11 Συγκρίσεις με δεδομένα άλλων θαλάσσιων περιοχών

Οι ολικές συγκεντρώσεις των Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd στα ιζήματα των 0-2cm της περιοχής μελέτης, συγκρίθηκαν με δεδομένα σε επιφανειακά ιζήματα θαλάσσιων περιοχών της Ελλάδας και γενικότερα της Μεσογείου. Οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης, καταγράφονται παρακάτω.

Βόρεια Ελλάδα:

Κόλπος Καβάλας. Στη παράκτια ζώνη λαμβάνει χώρα έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, όπως μονάδα φωσφορικών λιπασμάτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, διύλιστήρια πετρελαίου. Άλλες πηγές ρύπανσης είναι το εμπορικό λιμάνι και οι υδατοκαλλιέργειες σε μικρές παράκτιες λιμνοθάλασσες)¹⁶².

Στρυμονικός κόλπος. Βρίσκεται μεταξύ της χερσονήσου της Χαλκιδικής και της χερσονήσου που σχηματίζει το όρος Παγγαίο καθώς καταλήγει στο Αιγαίο Πέλαγος. Οι πηγές ρύπανσης είναι τα αστικά λύματα, τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα από τις καλλιέργειες των γειτονικών εκτάσεων και τα απόβλητα των χημικών βιομηχανιών της γύρω περιοχής¹⁷⁴.

Κόλπος Ιερισσού. Βρίσκεται στο μέσον της ανατολικής ακτής της Χαλκιδικής, ανοιχτά του Στρυμονικού κόλπου. Οι κύριες πηγές ρύπανσης είναι η μεταλλευτική εταιρεία Ελληνικός Χρυσός ΑΕ και όλες οι δραστηριότητες στο λιμάνι¹⁶².

Θερμαϊκός κόλπος. Η πόλη της Θεσσαλονίκης είναι η δεύτερη μεγαλύτερη της Ελλάδας και το λιμάνι είναι και αυτό το δεύτερο μεγαλύτερο της χώρας. Η ευρύτερη θαλάσσια περιοχή του κόλπου δέχεται περιβαλλοντικές πιέσεις από τις βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες και τα αστικά λύματα. Επίσης, από τις εκβολές των μεγάλων ποταμών του κάμπου της Κεντρικής Μακεδονίας, όπως του Αλιάκμονα, του Λουδία και του Αξιού, μεταφέρονται προς αυτόν σημαντικές ποσότητες διαλυτής και αιωρούμενης ύλης¹⁶².

Παγασητικός κόλπος. Οι κύριες πηγές ρύπανσης είναι τα εργοστάσια χάλυβα και τσιμέντου, οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής αγροτικών προϊόντων, και οι βιομηχανίες μεταλλουργίας, πλαστικών και τροφίμων¹⁶².

Κεντρική Ελλάδα:

Μαλιακός κόλπος. Πρώτη πηγή ρύπανσης είναι τα αστικά λύματα, που μέχρι το 1994 κατέληγαν ακατέργαστα στη θαλάσσια περιοχή. Η έναρξη λειτουργίας του βιολογικού καθαρισμού της ΔΕΤΑΛ άρχισε να αποκαθιστά την επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Άλλη πηγή είναι τα αγροχημικά προϊόντα (φυτοφάρμακα, λιπάσματα και εντομοκτόνα) που

χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην περιοχή και μεταφέρονται προς αυτόν μέσω του Σπερχειού ποταμού, που εκβάλλει σε αυτόν. Τελευταία πηγή ρύπανσης είναι τα απόβλητα της μικρής βιομηχανικής ζώνης του νομού Φθιώτιδας. Στη βιομηχανική ζώνη συμπεριλαμβάνονται βαφείο, τυροκομείο, βιομηχανία γάλακτος, πυρηνελαιουργείο, κονσερβοποιείο, μεταλλουργική, ελαιουργεία, παραγωγή καλωδίων, μονάδα παραγωγής βρώσιμης ελιάς και ελαιοτριβεία¹⁶⁵.

Νότιος Ευβοϊκός κόλπος. Οι πηγές ρύπανσης είναι η οικιστική ανάπτυξη, τα μικρά λιμάνια, τα καλοκαιρινά θέρετρα και λίγες βιομηχανικές μονάδες. Η πιο σημαντική πηγή ρύπανσης από ιχνημάταλλα είναι τα απόβλητα που μεταφέρονται μέσω του Ασωπού ποταμού. Ο ποταμός είναι αρκετά επιβαρυσμένος, γιατί στην παράκτια ζώνη, λειτουργούν τριακόσιες βιομηχανικές μονάδες, όπως βαφεία, μονάδες κλωστοϋφαντουργίας, κατασκευές και επεξεργασία μετάλλων. Επίσης, άλλη βιομηχανική περιοχή του κόλπου είναι ο κόλπος του Αλιβερίου, στην παράκτια ζώνη του οποίου υπάρχει εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τσιμεντοβιομηχανία. Τέλος, στη λεκάνη του Ασωπού συναντώνται οφιόλιθοι¹⁶².

Κορινθιακός κόλπος. Η πιο σημαντική πηγή ρύπανσης είναι το εργοστασιακό συγκρότημα της βιομηχανικής επιχείρησης Αλουμίνιον της Ελλάδος στην Αντίκυρα της Βοιωτίας¹⁶².

Νότια Ελλάδα:

Κόλπος Σούδας. Οι πηγές ρύπανσης είναι το εμπορικό λιμάνι, η ναυτική βάση και οι αγροτικές δραστηριότητες¹⁶².

Κόλπος Ηρακλείου. Οι πηγές ρύπανσης είναι ο σταθμός ΔΕΗ Ηρακλείου, αλευρόμυλοι, εργοστάσιο παραγωγής ελαίων, το λιμάνι του Ηρακλείου, η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων και οι εκβολές πέντε μικρών ποταμών¹⁶³.

Κόλπος Δουβλίνου-Εκβολή του ποταμού Τόλκα. Οι κύριες πηγές ρύπανσης της εκβολής του ποταμού Τόλκα είναι οι χωματερές, οι βιομηχανίες, το λιμάνι και τα αστικά απόβλητα¹⁷¹. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων που καταγράφονται στους πίνακες, έχουν προσδιοριστεί σε επιφανειακά ιζήματα κοντά στην εκβολή.

Σερβία-Πάντσεβο. Το Πάντσεβο είναι πόλη της Σερβίας χτισμένη στις όχθες των ποταμών Δούναβη και Τίμις, όπου βρίσκεται και λειτουργεί ένα διύλιστήριο πετρελαίου. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που καταγράφονται στους παρακάτω πίνακες, έχουν προσδιοριστεί σε επιφανειακά ιζήματα από τρία σημεία γεώτρησης κοντά στο διύλιστήριο¹⁷⁷.

Αδριατική Θάλασσα:

Βόρεια Αδριατική, ανάμεσα σε Κότζια και Ραβένα. Σε αυτή τη θαλάσσια περιοχή υπάρχουν οι εκβολές πολλών ποταμών, μέσω των οποίων μεταφέρονται τα απόβλητα των βιομηχανιών και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Οι βιομηχανικές ζώνες στην πόλη Ραβένα συμπεριλαμβάνουν διύλιστήρια, χημικά εργοστάσια, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, ένα χαλυβουργείο, καθώς και εργοστάσια παραγωγής ενδυμάτων και τροφίμων¹⁶⁸.

Ακτή του Μαυροβουνίου. Οι πηγές ρύπανσης στην πλευρά της Αδριατικής είναι η κίνηση των πλοίων, τα λιμάνια με τα εμπορικά και τα επιβατικά πλοία, τα ναυπηγεία, τα απόβλητα των βιομηχανιών και των αγροτικών δραστηριοτήτων, καθώς και τα αστικά¹⁵².

Νότια Ιταλία:

Κόλπος του Τάραντα (Gulf of Taranto). Οι πηγές ρύπανσης του κόλπου είναι το λιμάνι του Τάραντα, οι θαλάσσιες μεταφορές, η ναυτική βάση, το εργοστάσιο παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, το διύλιστήριο πετρελαίου, τα ναυπηγεία, το εμπορικό κέντρο, τα εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων και τα αστικά απόβλητα¹⁷².

Λιμάνι της Νάπολης. Σε αυτό, καταλήγουν τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα από τη Νάπολη. Στο λιμάνι λαμβάνουν χώρα τουριστικές δραστηριότητες, εμπόριο και έντονη ναυσιπλοΐα. Τα βιομηχανικά απόβλητα που φτάνουν, παράγονται από μεταλλουργικές δραστηριότητες, διύλιστήρια πετρελαίου και βιομηχανίες τσιμέντου και τροφίμων¹⁸¹.

Νότια Σαρδηνία: Λιμάνι του Κάλιαρι. Οι συγκεντρώσεις έχουν προσδιοριστεί σε λεπτόκοκκο επιφανειακό ίζημα, κοντά στο διύλιστήριο¹⁸⁰.

Μαύρη Θάλασσα. Βρέχει τις χώρες Ρωσία, Ουκρανία, Γεωργία, Τουρκία, Βουλγαρία, Ρουμανία. Ο σταθμός βάθους 102m, στην εκβολή του Δούναβη, είναι καλά οξυγονωμένος¹⁶⁰. Ο σταθμός, βάθους 150m, στον κολπο Sinop, είναι υποξικός¹⁶¹. Τα απόβλητα που καταλήγουν στη Μαύρη Θάλασσα μέσω εκβολών ποταμών και παράγονται από τις έξι χώρες, περιλαμβάνουν λιπαντικά έλαια, πλαστικά, αλλά και φωσφορικά και νιτρικά άλατα. Τελευταίος παράγοντας που επιδρά στο υδάτινο σύστημα της Μαύρης Θάλασσας είναι η εισαγωγή εξωτικών ειδών⁵⁶.

Θάλασσα του Μαρμαρά-Κόλπος Ιζμίτ (Izmit Bay). Ο κόλπος Ιζμίτ βρίσκεται στο βορειοανατολικό άκρο της θάλασσας του Μαρμαρά. Σημαντικές πηγές ρύπανσης είναι τα ακατέργαστα αστικά λύματα και τα μερικώς επεξεργασμένα απόβλητα από τις τριακόσιες βιομηχανικές μονάδες που έχουν τις εγκαταστάσεις τους και λειτουργούν στην παράκτια ζώνη. Στο βόρειο τμήμα του υπάρχουν αποθηκευτικές δεξαμενές για τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες πετρελαίου, βαφών, πλαστικών και παρασιτοκτόνων. Επίσης, στο βορειοανατολικό τμήμα, υπάρχει διύλιστήριο πετρελαίου. Τέλος, η κίνηση των πλοίων, συνιστά και αυτή σημαντική πηγή ρύπανσης¹⁷⁶.

Ακτή Ισραήλ. Οι πηγές ρύπανσης είναι η οικιστική και τουριστική ανάπτυξη της παράκτιας ζώνης. Οι ρύποι μεταφέρονται από σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης, μέσω των ποταμών, προς τη θαλάσσια περιοχή¹⁷⁸.

6.11.1 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων μετάλλων του Σαρωνικού με τις προαναφερόμενες θαλάσσιες περιοχές (Ελλάδος-Μεσογείου)

Αργίλιο

Οι συγκεντρώσεις ΑΙ στα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής μελέτης του Σαρωνικού, φαίνονται χαμηλότερες από εκείνες σε λεπτόκοκκα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών, όπου εκβάλλουν ποτάμια (κεντρικός Μαλιακός, κόλπος Θεσσαλονίκης, ακτή Ισραήλ).

Επίσης, είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες σε ιζήματα επηρεασμένα από μεταλλουργικές δραστηριότητες (Κορινθιακός, κόλπος Ιερισσού, Τάραντας), καθώς και από γεωργικές δραστηριότητες, αστικά λύματα και χημικές βιομηχανίες (Στρυμονικός).

Η συγκέντρωση ΑΙ στο επιφανειακό ίζημα του UN11, φαίνεται παραπλήσια με τις τιμές σε ιζήματα, επηρεασμένα κυρίως από ποτάμια (εξωτερικός Θερμαϊκός, κεντρικός Ευβοϊκός κοντά στις εκβολές του Λήλα, κόλπος Ηρακλείου) (πίνακας 6.60).

Πίνακας 6.60: Εύρος και μέσοι όροι Al (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Al (mg/Kg)
Σουσάκι (MOT13A, MOT16A, MOT16) (0-2cm)	κυρίως αμμώδη	50-100	17102
Ανατολικά Σουσακίου (UN5, UN6, UN6A)(0-2cm)	ιλυάργιλος	140-193	38708
Μέγαρα (UN4) (0-2cm)	αμμώδες	79	20211
Όριο ανατολικού-δυτικού (S13) (0-2cm)	αμμώδες	88	9353
Λεκάνη Επιδαύρου (UN11) (0-2cm)	ιλυάργιλος	407	52950
εξωτερικός Σαρωνικός (UN12)(0-2cm)	ιλυάργιλος	193	46979
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	78300
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	73600
κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλυάργιλος	30 (μέγιστο)	73000
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλυάργιλος	208 (μέγιστο)	59300
κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλυάργιλος	27	78869
Μαλιακός-Εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	36977
βόρειος Ευβοϊκός-σε μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	62742
κεντρικός Ευβοϊκός, κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	30152
κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλυάργιλος	5	57085
νότιος Ευβοϊκός- κοντά στις εκβολές του Ασωπού ^{167, 170}	ιλυάργιλος	45	42600-60100
κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	36400
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλυάργιλος	890 (μέγιστο)	1000-108200
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	25600
κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	53800
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	36866-72020
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλυάργιλος	40-700	20200-84200

Χρώμιο

Οι συγκεντρώσεις Cr στα ιζήματα κοντά στο Σουσάκι φαίνονται πολύ υψηλότερες τόσο από εκείνες στα ιζήματα των άλλων σημείων του Σαρωνικού, όσο και άλλων θαλάσσιων περιοχών (πίνακας 6.61). Επίσης, ξεπερνούν το μέσο όρο Cr (142mg/Kg) σε ιζήματα θαλάσσιων περιοχών της Ελλάδας, μη επηρεασμένα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (background values).

Τέλος, συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες σε ιζήματα άλλων θαλάσσιων περιοχών που δέχονται επίδραση από τα υπερβασικά πετρώματα της ξηράς. Οπότε φαίνονται παραπλήσιες με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα στη λεκάνη του Ασωπού¹⁶² και του Παγασσητικού¹⁶⁹ και λίγο μεγαλύτερες από εκείνες στα ιζήματα του εξωτερικού Θερμαϊκού¹³⁶. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Cr στα ιζήματα της νότιας Μαύρης Θάλασσας, οφείλονται στη διάβρωση των βασικών-υπερβασικών πετρωμάτων της ξηράς της ακτής της Τουρκίας¹⁶⁰.

Πίνακας 6.61: Εύρος και μέσοι όροι Cr (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Cr (mg/Kg)
MOT13A, -16A, -16(0-2cm)	κυρίως αμμώδη	50-100	394
UN5, UN6, UN6A(0-2cm)	ιλυάργιλος	140-193	160
UN4(0-2cm)	αμμώδες	79	108
S13(0-2cm)	αμμώδες	88	52,9
UN11(0-2cm)	ιλυάργιλος	407	140
UN12(0-2cm)	ιλυάργιλος	193	114
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	7,8-185
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	85
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	145
Κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλυάργιλος	30 (μέγιστο)	294
εσωτερικός Θερμαϊκός κόλπος ¹³⁶	ιλυάργιλος	46	303
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλυάργιλος	208 (μέγιστο)	235
Παγασσητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	66,0-463

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Cr (mg/Kg)
νότιος Ευβοϊκός, κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	256-362
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	242
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	207
κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	51,3-234
νότια Μάυρη Θάλασσα ¹⁶⁰	ιλύαργιλος	2000 (μέγιστο)	126-206
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	2,5-369
βόρεια Αδριατική ¹⁶⁸	ιλύαργιλος	μη διαθέσιμο	55,0-682
είσοδος λιμανιού Ραβένια ¹⁷⁹	κυρίως ιλύαργιλος	9-22	92,1-171
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	75,2-103
Κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλύαργιλος	30-45	57,9-116

Νικέλιο

Οι συγκεντρώσεις Ni στα ιζήματα κοντά στο Σουσάκι ξεπερνούν το μέσο όρο (117mg/Kg) σε ιζήματα θαλάσσιων περιοχών της Ελλάδας, που δεν είναι επηρεασμένα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (background values)¹⁶²(πίνακας 6.62). Επιπλέον, είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες στα ιζήματα του κεντρικού και νότιου Ευβοϊκού.

Τα επίπεδα Ni στα επιφανειακά ιζήματα κοντά στη Μότορ Όιλ, φαίνονται υψηλότερα από τα αντίστοιχα σε θαλάσσιες περιοχές κοντά σε διύλιστήριο (Καβάλα, Πάντσεβο, Τάραντας, Ιζμίτ, βόρεια Αδριατική).

Η συγκέντρωση Ni στο ίζημα του UN11, είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη στο οξυγονωμένο λεπτόκοκκο της Μαύρης Θάλασσας και υψηλότερη από τις τιμές στα ανοξικά ιζήματα βαθύτερων σημείων αυτής της θαλάσσιας περιοχής, τα οποία επηρεάζονται από τη διάβρωση βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων του χερσαίου τμήματος της Τουρκίας¹⁶⁰.

Πίνακας 6.62: Εύρος και μέσοι όροι Ni (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Ni (mg/Kg)
<i>MOT13A, -16A, -16(0-2cm)</i>	κυρίως αμμώδη	50-100	392
<i>UN5, UN6, UN6A(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	140-193	259
<i>UN4(0-2cm)</i>	αμμώδες	79	118
<i>S13(0-2cm)</i>	αμμώδες	88	38
<i>UN11(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	407	226
<i>UN12(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	193	126
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	0,8-50,0
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	44
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	79
Κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλύαργιλος	30 (μέγιστο)	98
εσωτερικός Θερμαϊκός ¹³⁶	ιλύαργιλος	46	197
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλύαργιλος	208 (μέγιστο)	140
Παγασητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	35,0-272
Βόρειος Ευβοϊκός -Σε μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	526
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	394
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλύαργιλος	5	412
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	351-554
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	185
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	65,0-854
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	55
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	32,3
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	2,9-267
Βόρεια Αδριατική ¹⁶⁸	ιλύαργιλος	μη διαθέσιμο	27,0-146
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	47,9-60,7
ίζημα Μαύρης Θάλασσας (0-1cm) οξυγονωμένο κοντά σε ξηρά-εκβολή Δούναβη ¹⁶⁰	ιλύαργιλος	102	204
Κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλύαργιλος	30-45	38,4-70,7

Σίδηρος

Τα επίπεδα Fe στα ιζήματα της περιοχής μελέτης του Σαρωνικού, είναι χαμηλότερα από εκείνα σε ιζήματα θαλάσσιων περιοχών, επηρεασμένα από ποτάμια (κεντρικός Μαλιακός, ακτή Ισραήλ), μεταλλουργικές εργασίες (Παγασητικός, βόρειος και νότιος Ευβοϊκός, Κορινθιακός) και γενικά από βιομηχανική δραστηριότητα (ακτής Μαυροβουνίου).

Η συγκέντρωση στο επιφανειακό ίζημα του UN11, είναι παραπλήσια με εκείνη στα ιζήματα στις εκβολές του Λήλα (κ. Ευβοϊκός) και του κόλπου του Τάραντα, αλλά και με την αντίστοιχη τιμή στο υποξικό ίζημα της Μαύρης Θάλασσας¹⁶¹(πίνακας 6.63).

Πίνακας 6.63: Εύρος και μέσοι όροι Fe (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Fe (mg/Kg)
MOT13A, -16A, -16(0-2cm)	κυρίως αμμώδη	50-100	25020
UN5, UN6, UN6A(0-2cm)	ιλυάργιλος	140-193	24959
UN4(0-2cm)	αμμώδες	79	16902
S13(0-2cm)	αμμώδες	88	11911
UN11(0-2cm)	ιλυάργιλος	407	32296
UN12(0-2cm)	ιλυάργιλος	193	25213
Παγασητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	19300-49900
Κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλυάργιλος	27	50333
Μαλιακός-εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	28140
Βόρειος Ευβοϊκός -Σε μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	55049
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	21369
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλυάργιλος	5	36220
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά στις εκβολές του Ασωπού ¹⁶⁷	ιλυάργιλος	45	31100-46600
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλυάργιλος	890 (μέγιστο)	49200-169200
κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	5120-17329
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	26734
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	1990-45500
είσοδος λιμανιού Ραβένα ¹⁷⁹	κυρίως ιλυάργιλος	9-22	25010-43910
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	26313-36098
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλυάργιλος	40-700	9400-68400
Μαύρη Θάλασσα (2-4cm)-υποξικό ίζημα βάθους 150m-κόλπος Σινop ¹⁶¹		150	33700

Μαγγάνιο

Η συγκέντρωση Mn στο επιφανειακό ίζημα του UN11, είναι παραπλήσια με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα περιοχών, επηρεασμένα από σημαντικές πηγές ρύπανσης (Κορινθιακός, Τάραντα, ακτή Ισραήλ). Από εκεί και πέρα, φαίνεται αρκετά υψηλότερη από τις τιμές στα ιζήματα των άλλων θαλάσσιων περιοχών (Μαλιακός, Ευβοϊκός, κόλπος Ηρακλείου).

Επιπλέον, είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη στο οξυγονωμένο ίζημα της Μαύρης Θάλασσας, κοντά στην εκβολή του Δούναβη¹⁶⁰, αλλά υψηλότερη από τα επίπεδα στα ανοξικά και υποξικά ιζήματα της ίδιας θαλάσσιας περιοχής¹⁶¹.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις Mn στα ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού, φαίνονται παραπλήσιες με τις αντίστοιχες στα ιζήματα του Ευβοϊκού και του κόλπου του Ηρακλείου (πίνακας 6.64).

Πίνακας 6.64: Εύρος και μέσοι όροι Mn (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Mn (mg/Kg)
<i>MOT13A, -16A, -16(0-2cm)</i>	κυρίως αμμώδη	50-100	488
<i>UN5, UN6, UN6A(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	140-193	676
<i>UN4(0-2cm)</i>	αμμώδες	79	266
<i>S13(0-2cm)</i>	αμμώδες	88	215
<i>UN11(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	407	3680
<i>UN12(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	193	1063
Κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλύαργιλος	27	2019
Εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	998
Βόρειος Ευβοϊκός-σε μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσιόνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	605
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	299
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλύαργιλος	5	603
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	502-590
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	1292-8674
Κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	273-494
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	656
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	135-1139
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	552-2826
Μαύρη Θάλασσα- (0-1cm)-οξυγονωμένο ιζημα κοντά στην εκβολή Δούναβη ¹⁶⁰	ιλύαργιλος	102	2495
Μαύρη Θάλασσα (2-4cm)-υποξικό ιζημα (βάθους 150m) στον κόλπο Sinop ¹⁶¹	ιλύαργιλος	150	505
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλύαργιλος	40-700	300-3700
Λιμάνι του Κάλιαρι ¹⁸⁰	ιλύαργιλος	13	222
Λιμάνι της Νάπολης ¹⁸¹	-	-	479

Χαλκός

Οι ακραίες συγκεντρώσεις Cu εντοπίζονται σε ιζήματα περιοχών κοντά σε διύλιστήριο (κόλπος Καβάλας, βόρεια Αδριατική, κόλπος Ιζμίτ), αλλά και σε ιζήματα που επηρεάζονται από λιμάνια, βιομηχανική δραστηριότητα και αστικά λύματα (Δουβλίνο, ακτή Μαυροβουνίου) (πίνακας 6.65).

Η συγκέντρωση στο ιζημα του UN11, ήταν παραπλήσια με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα θαλάσσιων περιοχών, κοντά σε μεταλλουργικές διεργασίες (κόλπος Ιερισσού, κεντρικός Μαλιακός, Παγασητικός).

Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων του βορειοδυτικού Σαρωνικού σε Cu, ήταν παραπλήσιες με τις αντίστοιχες του κόλπου της Σούδας, αλλά και ιζημάτων κοντά σε εκβολές ποταμών (εκβολές Σπερχειού, κόλπου Ηρακλείου). Πάντως φαίνονται χαμηλότερες τόσο από τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα κοντά σε διύλιστήρια, όσο από τις αντίστοιχες σε άλλα ρυπασμένα ιζήματα (κόλπος Θεσσαλονίκης, νότιος Ευβοϊκός, Κορινθιακός).

Πίνακας 6.65: Εύρος και μέσοι όροι Cu (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Cu (mg/Kg)
<i>MOT13A, -16A, -16(0-2cm)</i>	κυρίως αμμώδη	50-100	17,5
<i>UN5, UN6, UN6A(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	140-193	30,0
<i>UN4(0-2cm)</i>	αμμώδες	79	17,5
<i>S13(0-2cm)</i>	αμμώδες	88	12,3
<i>UN11(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	407	49,6
<i>UN12(0-2cm)</i>	ιλύαργιλος	193	28,3
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	0,8-154
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	27,0
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	50,0
Κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλύαργιλος	30 (μέγιστο)	72,0
εσωτερικός Θερμαϊκός ¹⁴²	ιλύαργιλος	46	37,0
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλύαργιλος	208 (μέγιστο)	22,0

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Cu (mg/Kg)
Παγασητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	10,0-49,0
Κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλύαργιλος	27	44,6
Εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	29,7
Βόρειος Ευβοϊκός -σε μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	31,5
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	16,5
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς νότιο, ως εκβολές Λήλα ¹⁷⁰	ιλύαργιλος	5	73,8
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	32,9-96,9
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	21,6
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	29,0-101
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	23,9
Κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	4,5-16,0
Δουβλίνο ¹⁷¹	κυρίως άμμος	μη διαθέσιμο	19,5-184
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	27,0
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	3,8-2719
Βόρεια Αδριατική ¹⁶⁸	ιλύαργιλος	μη διαθέσιμο	3,0-159
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	42,4-52,3
Κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλύαργιλος	30-45	60,6-139
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλύαργιλος	40-700	5,9-57,6
Λιμάνι του Κάλιαρι ¹⁸⁰	ιλύαργιλος	13	27,4
Λιμάνι της Νάπολης ¹⁸¹	-	-	21,0

Μόλυβδος

Οι ακραίες συγκεντρώσεις Pb εντοπίζονται σε ιζήματα κοντά σε διύλιστήριο (κόλπος Καβάλας, βόρεια Αδριατική, κόλπος Ιζμίτ), αλλά και σε ιζήματα που δέχονται διάφορες άλλες σημαντικές ανθρωπογενείς πιέσεις, κυρίως από βιομηχανίες, λιμάνι και αστικά απόβλητα (κόλπος Ιερισσού, Δουβλίνο, ακτή Μαυροβουνίου).

Οι συγκεντρώσεις Pb στα ιζήματα των σταθμών UN11 και UN12, ξεπερνούν τις αντίστοιχες σε επιφανειακά ιζήματα θαλάσσιων περιοχών της Ελλάδας, κοντά σε πηγές ρύπανσης (Παγασητικός, Μαλιακός, Ευβοϊκός, Κορινθιακός, Σούδα, Ηράκλειο).

Τα επίπεδα στα ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού ήταν παραπλήσια με εκείνα σε ιζήματα θαλάσσιων περιοχών, επηρεασμένων από διάφορες πηγές ρύπανσης (κεντρικός και νότιος Ευβοϊκός, Κορινθιακός, κόλπος Σούδας, Παγασητικός) (πίνακας 6.66).

Πίνακας 6.66: Εύρος και μέσοι όροι Pb (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Pb (mg/Kg)
MOT13A,-16A,-16(0-2cm)	κυρίως αμμώδη	50-100	22,5
UN5, UN6, UN6A(0-2cm)	ιλύαργιλος	140-193	46,0
UN4(0-2cm)	αμμώδες	79	25,4
S13(0-2cm)	αμμώδες	88	32,0
UN11 (0-2cm)	ιλύαργιλος	407	61,9
UN12(0-2cm)	ιλύαργιλος	193	56,8
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	18,1-203
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	69,0
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	442
κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλύαργιλος	30 (μέγιστο)	87,0
εσωτερικός Θερμαϊκός ¹³⁶	ιλύαργιλος	46	70,0
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλύαργιλος	208 (μέγιστο)	32,0
Παγασητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	6,0-42,0
κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλύαργιλος	27	6,4
εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	2,4
Βόρειος Ευβοϊκός-κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	8,2
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	24,1
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλύαργιλος	5	0,35
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά στις εκβολές του Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	15,2-38,5

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Pb (mg/Kg)
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	21,1
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	30,0
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	28,4
Κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	5,0-11,9
Δουβλίνο ¹⁷¹	κυρίως άμμος	μη διαθέσιμο	6,7-355
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	13,4
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	0,10-756
Βόρεια Αδριατική ¹⁶⁸	ιλύαργιλος	μη διαθέσιμο	7,0-320
είσοδος λιμανιού Ραβένα ¹⁷⁹	κυρίως ιλύαργιλος	9-22	15,3-57,2
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	44,7-74,8
Κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλύαργιλος	30-45	23,8-178
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλύαργιλος	40-700	9,9-37,4
Λιμάνι του Κάλιαρι ¹⁸⁰	ιλύαργιλος	13	72,3
Λιμάνι της Νάπολης ¹⁸¹	-	-	23,0

Κάδμιο

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cd εντοπίζονται σε ιζήματα κοντά σε διυλιστήριο (κόλπος Καβάλας, κόλπος Ιζμίτ), αλλά και σε ιζήματα επηρεασμένα κυρίως από βιομηχανική δραστηριότητα, λιμάνια και αστικά απόβλητα (Δουβλίνο, ακτή Μαυροβουνίου).

Από εκεί και πέρα, τα επίπεδα Cd στα ιζήματα της περιοχής μελέτης του Σαρωνικού, ήταν παρόμοια με εκείνα στα ιζήματα διάφορων θαλάσσιων περιοχών (πίνακας 6.67).

Πίνακας 6.67: Εύρος και μέσοι όροι Cd (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Cd (mg/Kg)
<i>MOT13A,-16A,-16(0-2cm)</i>	<i>κυρίως αμμώδη</i>	<i>50-100</i>	<i>0,09</i>
<i>UN5, UN6, UN6A(0-2cm)</i>	<i>ιλύαργιλος</i>	<i>140-193</i>	<i>0,11</i>
<i>UN4(0-2cm)</i>	<i>αμμώδεις</i>	<i>79</i>	<i>0,09</i>
<i>UN11(0-2cm)</i>	<i>ιλύαργιλος</i>	<i>407</i>	<i>0,13</i>
<i>UN12(0-2cm)</i>	<i>ιλύαργιλος</i>	<i>193</i>	<i>0,14</i>
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	0,06-2,1
Κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλύαργιλος	27	0,10
Μαλιακός-εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	0,12
Βόρειος Ευβοϊκός-μεγάλη απόσταση από ΛΑΡΚΟ, κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	
Κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	0,06
Κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλύαργιλος	5	0,06
Νότιος Ευβοϊκός-κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλύαργιλος	45	0,09-0,18
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλύαργιλος	890 (μέγιστο)	0,70
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	0,07
Δουβλίνο ¹⁷¹	κυρίως άμμος	μη διαθέσιμο	0,17-4,6
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	0,10-5,4
Κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλύαργιλος	30-45	3,3-8,9
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλύαργιλος	40-700	0,09-0,55

Ψευδάργυρος

Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Zn εντοπίζονται σε ιζήματα κοντά σε διυλιστήριο (Καβάλα, Ιζμίτ). Επίσης, αρκετά υψηλές, είναι οι τιμές στα ιζήματα της ακτής Μαυροβουνίου, ίσως λόγω της επίδρασης από το λιμάνι, τα ναυπηγία, τις βιομηχανίες, τις αγροτικές δραστηριότητες και τα αστικά λύματα.

Οι συγκεντρώσεις Zn στα ιζήματα των UN11 και UN12, είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες σε επιφανειακά ιζήματα επηρεασμένα κυρίως από βιομηχανικά και αστικά λύματα (Στρυμονικός, κεντρικός Μαλιακός), αλλά και με τις τιμές σε ιζήματα επηρεασμένα από μεταλλουργικές και αγροτικές διεργασίες (Παγασητικός).

Τέλος, τα επίπεδα Zn στα ιζήματα του βορειοδυτικού Σαρωνικού, ήταν παραπλήσια με τα αντίστοιχα σε ιζήματα επηρεασμένα κυρίως από αστικά λύματα (εξωτερικός Θερμαϊκός, εκβολές Σπερχειού), αγροτικές δραστηριότητες (εξωτερικός Θερμαϊκός, εκβολές Σπερχειού, Σούδα). Όμως ήταν χαμηλότερα από εκείνα του κεντρικού και νότιου Ευβοϊκού και του Κορινθιακού (πίνακας 6.68).

Πίνακας 6.68: Εύρος και μέσοι όροι Zn (mg/Kg) στα ιζήματα θαλάσσιων περιοχών

Περιοχή	φύση ιζήματος	βάθος (m)	Zn (mg/Kg)
MOT13A,-16A, -16(0-2cm)	κυρίως αμμώδη	50-100	46,9
UN5, UN6, UN6A(0-2cm)	ιλυάργιλος	140-193	78,8
UN4(0-2cm)	αμμώδες	79	44,0
S13(0-2cm)	αμμώδες	88	37,0
UN11(0-2cm)	ιλυάργιλος	407	109
UN12(0-2cm)	ιλυάργιλος	193	105
κόλπος Καβάλας ¹⁶⁶	άμμος	60 (μέγιστο)	48,1-1024
Στρυμονικός κόλπος ¹⁶²	μη διαθέσιμη	84	114
κόλπος Ιερισσού ¹⁶²	αμμώδες	79	425
Κόλπος Θεσσαλονίκης ¹⁶²	ιλυάργιλος	30 (μέγιστο)	239
εσωτερικός Θερμαϊκός ¹³⁶	ιλυάργιλος	46	157
εξωτερικός Θερμαϊκός ¹⁶²	ιλυάργιλος	208 (μέγιστο)	82,0
Παγασητικός κόλπος ¹⁶⁹	μη διαθέσιμη	82 (μέγιστο)	38,0-132
κεντρικός Μαλιακός ¹⁶⁵	ιλυάργιλος	27	117
Μαλιακός-εκβολές Σπερχειού ¹⁶⁵	άμμος	27(μέγιστο)	60,5
βόρειος Ευβοϊκός-κοντά στη Μαλεσίνα ¹⁷⁰	άμμος	47,7	160
κεντρικός Ευβοϊκός-κοντά στη Χαλκίδα ¹⁷⁰	άμμος	5	63,4
κεντρικός Ευβοϊκός-μετά τη γέφυρα, προς το νότιο, ως τις εκβολές του Λήλα ¹⁷⁰	ιλυάργιλος	5	95,2
νότιος Ευβοϊκός-κοντά σε εκβολές Ασωπού ¹⁶⁷	ιλυάργιλος	45	87,3-143
Ευβοϊκός-κόλπος Αλιβερίου ¹⁶²	άμμος	50	69,1
Κορινθιακός κόλπος ¹⁶⁴	ιλυάργιλος	890 (μέγιστο)	89,0-326
κόλπος Σούδας ¹⁶²	μη διαθέσιμη	210 (μέγιστο)	54,4
κόλπος Ηρακλείου ¹⁶³	άμμος	10-70	12,1-39,2
Δουβλίνο ¹⁷¹	κυρίως άμμος	μη διαθέσιμο	15,5-184
Πάντσεβο ¹⁷⁷	μη διαθέσιμη	4-7,5	72,8
ακτή Μαυροβουνίου ¹⁵²	μη διαθέσιμη	μη διαθέσιμο	10,1-1596
βόρεια Αδριατική ¹⁶⁸	ιλυάργιλος	μη διαθέσιμο	20,0-327
κόλπος Τάραντα ¹⁷²	μη διαθέσιμη	100-2200	86,8-129
κόλπος Ιζμίτ ¹⁷⁶	κυρίως ιλυάργιλος	30-45	500-1190
Ακτή Ισραήλ ¹⁷⁸	ιλυάργιλος	40-700	22,6-137
Λιμάνι του Κάλιαρι ¹⁸⁰	ιλυάργιλος	13	140
Λιμάνι της Νάπολης ¹⁸¹	-	-	56,0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η περιοχή μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν ο δυτικός Σαρωνικός κόλπος, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μεγάλα βάθη και στενή ηπειρωτική κατωφέρεια. Τα βασικά υδρολογικά χαρακτηριστικά του είναι η απουσία πηγών γλυκού νερού και το εγκλωβισμένο στρώμα νερού σε βάθη μεγαλύτερα των 150m. Επίσης, το μέγιστο βάθος της δυτικής λεκάνης του Σαρωνικού, είναι εκείνο των 450m.

Η περιοχή αποτελεί το βορειοδυτικό άκρο του ελληνικού ηφαιστειακού τόξου, που περιλαμβάνει το Σουσάκι, την Αίγινα και τα Μέθανα.

Η παρουσία των οφιολιθικών πετρωμάτων στο Σουσάκι, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων Cr και Ni στα ιζημάτα και στα εδάφη.

Ο βορειοδυτικός Σαρωνικός κόλπος δέχεται πιέσεις κυρίως από τη βιομηχανική ζώνη που εκτείνεται από τους αγίους Θεοδώρους ως τον Ισθμό. Σε αυτήν, συμπεριλαμβάνονται το διύλιστήριο της Μότορ Όιλ, όπως και τα εργοστάσια Fulgor, Μύλοι Σόγιας, Μύλοι Παπαφίλη, Επιχείρηση Πέρλα και Μουρίκης (βλ. εικόνα 7). Άλλες πηγές ρύπανσης είναι οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι ξενοδοχειακές μονάδες και οι παράκτιοι οικισμοί, οι υδατοκαλλιέργειες, η κίνηση των πλοίων και η κίνηση των αυτοκινήτων στις κοντινές λεωφόρους (βλ. ενότητα 3.9).

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις μετάλλων σε πυρήνες ιζημάτων του δυτικού Σαρωνικού. Συμπληρωματικά, προσδιορίστηκαν και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο θαλάσσιο νερό. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με παλαιότερα δεδομένα από την ίδια περιοχή. Επίσης, συγκρίθηκαν με δεδομένα από τις άλλες υποπεριοχές του Σαρωνικού κόλπου, καθώς και από άλλα σημεία της Μεσογείου.

7.1 Σημεία μελέτης

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2017. Ο σταθμός MOT13A ήταν ο πιο κοντινός στο Σουσάκι και είχε το μικρότερο βάθος. Συγκεκριμένα, το βάθος του ήταν 50m. Στους σταθμούς βάθους μεταξύ 50-100m, συμπεριλαμβάνονταν ο σταθμός MOT16, κοντά στον MOT13A, ο σταθμός UN4 κάτω από τον οικισμό της Πάχης των Μεγάρων, καθώς και ο σταθμός S13 στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού. Οι υπόλοιποι σταθμοί είχαν βάθος μεγαλύτερο από 100m. Οι πιο βαθείς ήταν ο UN6, που ανήκε στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων, ο UN12 του εξωτερικού Σαρωνικού και ο UN11 στη λεκάνη της Επιδαύρου, βάθους 407m. Τα 407m είναι το βαθύτερο σημείο όλου του Σαρωνικού κόλπου (βλ. εικόνα 3.6, πίνακα 4.1). Κατά τη δειγματοληψία, έγινε η συλλογή δέκα πυρήνων ιζημάτων από τα προαναφερόμενα σημεία, καθώς και η συλλογή υδατικών δειγμάτων από διάφορα βάθη από τους σταθμούς του δυτικού Σαρωνικού.

7.2 Θαλάσσιο νερό

Φυσικοχημικές παράμετροι

Στους σταθμούς βάθους μεγαλύτερου των 50m, υπήρχε αναπτυγμένο θερμοκλινές, σε βάθος μεταξύ 45-70m.

Οι συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου έδειξαν ότι τα περισσότερα σημεία του δυτικού Σαρωνικού είναι πολύ καλά οξυγονωμένα. Εξαιρέσεις αποτέλεσαν τα επίπεδα κοντά στους πυθμένες των δύο βαθύτερων σταθμών της περιοχής, που υποδηλώνουν υποξία (βλ. πίνακα 5.1). Τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου σε βάθη μεγαλύτερα των 200m (1,9-3,8mL/L) στην υδάτινη στήλη του σταθμού της λεκάνης της Επιδαύρου, ήταν χαμηλότερα από τα αντίστοιχα των υπερκείμενων υδάτων (3,8-5,2mL/L). Ακόμη, στο σταθμό στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις σε ύδατα βαθύτερα των 150m (3,7-3,9mL/L), ήταν χαμηλότερες από εκείνες στα πιο ρηχά ύδατα (3,9-5,1mL/L).

Σωματιδιακή ύλη και μέταλλα

Οι συγκεντρώσεις της σωματιδιακής ύλης στα υδατικά δείγματα του δυτικού Σαρωνικού, αν και δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις με το βάθος ή μεταξύ των σταθμών (βλ. πίνακα 5.4), εμφάνισαν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις διακρίνονταν στους τρεις πιο κοντινούς στην ακτή σταθμούς.
- Τα επίπεδα κοντά στον πυθμένα ήταν υψηλότερα από εκείνα στην επιφάνεια.
- Στην επιφανειακή κατανομή, οι συγκεντρώσεις αυξάνονταν από το νοτιοανατολικό προς το βορειοδυτικό τμήμα του δυτικού Σαρωνικού (βλ. σχήμα 5.5).

Σχετικά με την κατανομή των μετάλλων σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή, τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα από παλαιότερες μελέτες στην περιοχή (ενότητα 5.3.1):

- Στα περισσότερα υδατικά δείγματα, η επικρατούσα μορφή του Mn ήταν η διαλυτή. Όμως, στα σημεία βαθύτερα των 100m και κοντά στους πυθμένες όλων των σταθμών, επικρατούσε το σωματιδιακό Mn. Το πιο υψηλό ποσοστό σωματιδιακού Mn (99%), εντοπίστηκε στο βάθος των 407m.
- Στην επιφάνεια των σταθμών βάθους μικρότερου των 100m, επικρατούσε ο διαλυτός Fe και στα υπόλοιπα σημεία ο σωματιδιακός. Αυτή η τάση δεν φάνηκε στον πιο ρηχό σταθμό δειγματοληψίας.
- Στα περισσότερα σημεία των σταθμών βάθους μεγαλύτερου των 100m, επικρατούσε ο διαλυτός Fe. Όμως κοντά στον πυθμένα, επικρατούσε ο σωματιδιακός, με ποσοστό που ξεπερνούσε το 60% στους πυθμένες των βαθύτερων σταθμών (UN5:63%, UN6:79%, UN11:66%).
- Η επικρατούσα μορφή των Co, V, Ni, Cu, Pb, Cd και Zn, ήταν η διαλυτή, με ποσοστό ως προς το άθροισμα ποσοστών διαλυτής-σωματιδιακής μορφής, πάνω από 70%.

Χωρικά, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe (σωματιδιακού, ολικού), Co (διαλυτού, ολικού), Cd (διαλυτού, ολικού) και As, προσδιορίστηκαν στον πιο ρηχό σταθμό. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις διαλυτού Fe, Cu (διαλυτού, ολικού), V (διαλυτού, ολικού) και Pb (διαλυτού, σωματιδιακού), μετρήθηκαν σε βαθύτερους σταθμούς, νότια του Σουσακίου (βλ. πίνακα 5.5). Η μέγιστη συγκέντρωση Zn (διαλυτού, ολικού), εντοπίστηκε στην επιφάνεια του σταθμού νότια της Πάχης και του Mn (διαλυτού, σωματιδιακού), σε εκείνη του βαθύτερου σταθμού.

Στις επιφανειακές κατανομές των διαλυτών μετάλλων, παρατηρήθηκαν τέσσερις διαφορετικές τάσεις. Η τάση των διαλυτών Co, Cd, Pb ήταν παρόμοια με εκείνη του διαλυτού Ni. Οι μέγιστες

συγκεντρώσεις διακρίνονταν στο βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Παρόμοια ήταν και η τάση των διαλυτών Mn και Cu, όπου μάλιστα ξεχώρισαν οι συγκεντρώσεις στον πιο κοντινό σταθμό στη Μότορ Όιλ, αλλά και στο σταθμό της λεκάνης της Επιδαύρου. Ακόμη, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις των διαλυτών V και Fe εντοπίστηκαν σε πιο απομακρυσμένους από το Σουσάκι σταθμούς. Τέλος, η πιο υψηλή συγκέντρωση διαλυτού Zn, προσδιορίστηκε στην επιφάνεια του σταθμού κοντά στα Μέγαρα.

Στις επιφανειακές κατανομές των σωματιδιακών μετάλλων, τα περισσότερα μέταλλα, είχαν παρόμοια τάση με εκείνη του Cr. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις φάνηκαν στο βορειοδυτικό τμήμα. Όμως τα Pb, Zn, Cd είχαν διαφορετική τάση. Τα πιο υψηλά επίπεδα της σωματιδιακής μορφής αυτών των τριών μετάλλων, προσδιορίστηκαν στο κέντρο της προς μελέτη περιοχής, στην επιφάνεια του σταθμού UN6 (βλ. σχήματα 5.8, 5.9).

Η χαμηλή συγκέντρωση διαλυτού Mn στο βάθος των 407m (0,05μg/L), μάλλον συνδέεται με την υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (2,0mL/L) και υποδηλώνει ότι οι επικρατούσες συνθήκες δεν είναι ανοξικές. Σύμφωνα με πρόσφατα δεδομένα, το 2022, το θερμοκλινές στο σταθμό UN11, έσπασε.

Εκτίμηση ποιότητας θαλασσινού νερού

Τα επίπεδα ολικών (διαλυτών και σωματιδιακών) μετάλλων στο δυτικό Σαρωνικό, ήταν αρκετά χαμηλότερα από τα κριτήρια ποιότητας θαλάσσιου νερού, τα οποία έχουν θεσπιστεί από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (βλ. πίνακα 5.9).

Σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα της ίδιας θαλάσσιας περιοχής

- Το 2017, τα επίπεδα Cu, Pb και Zn στους δύο πιο κοντινούς στο Σουσάκι σταθμούς, ήταν παραπλήσια με τα δεδομένα μίας δεκαετίας νωρίτερα. Όμως, τα επίπεδα Cd ήταν αυξημένα σε σχέση με το 2007 (βλ. σχήμα 5.10).
- Στη διαχρονική εξέλιξη (1986-2017) της ρύπανσης των λίγο πιο ανοιχτών από το Σουσάκι σταθμών από βαρέα μέταλλα, φάνηκε ότι το 2017, τα επίπεδα Cu, Pb, Zn και Cd, ήταν αρκετά πιο χαμηλά συγκριτικά με τα αντίστοιχα πριν από είκοσι χρόνια. Ακόμη, φάνηκε αύξηση των συγκεντρώσεων Cu και Cd από το 2000 έως το 2017 (βλ. σχήμα 5.11).
- Το 2017, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb, Cd και Zn στο σταθμό της Επιδαύρου, ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες μίας εικοσαετίας νωρίτερα. Παρόλα αυτά, μικρή αύξηση στα επίπεδα Cu, Cd και Zn, διακρίνεται από το 2004 έως το 2017 (βλ. σχήμα 5.12). Στον ίδιο σταθμό, οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων Mn, δείχνουν ότι η ανοξία στα βαθιά ύδατα (>100m), ήταν αρκετά έντονη το 1988 και κατά το χρονικό διάστημα 1994-2004. Το 2017, η ανοξία δείχνει να έχει σπάσει (βλ. σχήμα 5.13).

7.3 Ιζήματα

Τα ιζήματα των πυρήνων υποβλήθησαν σε διαλυτοποίηση και ανάλυση για την κοκκομετρία και τη γεωχημεία.

Κοκκομετρία

Η κοκκομετρία σχετιζόταν με τα βάθη και την απόσταση από την ακτή (βλ. πίνακα 6.1):

- Οι πυρήνες από τα σημεία βαθύτερα των 100m, αποτελούνταν από λεπτόκοκκα ιζήματα. Τα πιο υψηλά ποσοστά ιλυαργίλου ($f < 63\mu\text{m}$), προσδιορίστηκαν στα ιζήματα των πυρήνων UN5 (88-99%), UN11 (90-100%) και UN12 (88-99%), ενώ λίγο χαμηλότερα, ήταν τα αντίστοιχα ποσοστά στους MOT16A (77-95%), UN6 (68-99%) και UN6A (78-99%).

- Οι πυρήνες από τα πιο κοντινά στην ακτή σημεία, αποτελούνταν από περισσότερο χονδρόκοκκα ιζήματα. Τα πιο υψηλά ποσοστά άμμου, προσδιορίστηκαν στον πυρήνα S13 (88-95%). Λίγο πιο χαμηλά, ήταν τα αντίστοιχα ποσοστά στους MOT13A (60-80%), MOT16 (51-69%) και UN4 (44-75%).

Οργανικός άνθρακας και ανθρακικά

Τα ποσοστά ολικού οργανικού άνθρακα στα ιζήματα, ήταν γενικά χαμηλά, αφού δεν ξεπέρασαν το 3%. Τα πιο υψηλά, ξεχώρισαν στα ιζήματα του πυρήνα της λεκάνης της επιδαύρου (0,8-2,4%), σε εκείνα του πυρήνα στη λεκάνη των Μεγάρων (0,6-2,4%) και στα λεπτόκοκκα ιζήματα του πιο κοντινού στη Μότορ Όιλ πυρήνα (0,5-2,7%). Αυτή η τάση φάνηκε και στην επιφανειακή κατανομή. Στη στήλη ιζήματος, τα ποσοστά στα επιφανειακά ιζήματα, ήταν υψηλότερα από εκείνα στα βαθύτερα, κάτι που ήταν ιδιαίτερα έντονο στον πυρήνα MOT16, όπου στην κατανομή στο ολικό ίζημα, τα ποσοστά στα έξι ανώτερα ιζήματα, ήταν διπλάσια από εκείνα στα εννιά κατώτερα και στην κατανομή στο λεπτόκοκκο, τα ποσοστά στα έξι ανώτερα ιζήματα, ήταν τετραπλάσια από εκείνα στα βαθιά.

Από την άλλη μεριά, τα ποσοστά ανθρακικών στα ιζήματα, ήταν υψηλότερα (18-79%). Τα μεγαλύτερα, εντοπίστηκαν στους αμμώδεις πυρήνες S13 (35-79%), UN4 (ολικό ίζημα: 29-33%, άμμος: 32-36%) και MOT13A (ολικό ίζημα: 26-28%, άμμος: 27-30%) (βλ. ενότητα 6.2).

Μέταλλα στα ιζήματα-Περιεκτικότητα στο λεπτόκοκκο και στο χονδρόκοκκο κλάσμα

Από τη σύγκριση μεταξύ λεπτόκοκκου (ιλυαργίλου) και χονδρόκοκκου (άμμου) κλάσματος των ιζημάτων των πυρήνων MOT13A, MOT16 και UN4, προέκυψε ότι τα επίπεδα Al, Mn, Cu, Cd και TOC στο λεπτόκοκκο κλάσμα, ξεπερνούσαν τα αντίστοιχα στο χονδρόκοκκο. (βλ. πίνακες 6.3, 6.11).

Αυτό ήταν θεωρητικά αναμενόμενο, αφού όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των κόκκων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργή επιφάνεια προσρόφησης μετάλλων. Βέβαια, δεν ήταν ξεκάθαρο για τα Cr, Ni, Fe, Pb, Zn και στους τρεις πυρήνες.

Επιφανειακές κατανομές

- Στις επιφανειακές κατανομές των μετάλλων, βάσει των συγκεντρώσεων στα επιφανειακά ιζήματα, παρατηρήθηκαν τρεις τάσεις. Στις περισσότερες ήταν εμφανής η μείωση των συγκεντρώσεων από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Μάλιστα, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Mn, V, Pb, Zn, V, προσδιορίστηκαν στο επιφανειακό ίζημα του πυρήνα στη λεκάνη της Επιδαύρου. Από την άλλη μεριά, τα μέταλλα Cr, Ni, As, είχαν διαφορετική τάση. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων αυτών των τριών μετάλλων, εντοπίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα των βορειοδυτικών σταθμών (βλ. σχήμα 6.10).
- Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων Cr (552mg/Kg), Ni (484mg/Kg) και Co (17,5mg/Kg) στα ιζήματα κοντά στο Σουσάκι, μάλλον οφείλονται στην επιρροή από τα υπερβασικά πετρώματα της ξηράς.
- Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων Mn (3925mg/Kg), Fe (32177mg/Kg), Zn (110mg/Kg) και V (62,7mg/Kg) στο ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου, πιθανόν οφείλονται στην επιρροή από τις υδροθερμικές διεργασίες στα Μέθανα. Η υψηλή συγκέντρωση Mn, σχετίζεται και με τις επικρατούσες συνθήκες υποξίας. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων Cu, Pb, Zn και Cd στο ίδιο ίζημα, μάλλον οφείλονται στο λεπτόκοκκο υλικό του ιζήματος και στη μεταφορά ύλης από τον ανατολικό Σαρωνικό προς το δυτικό.
- Στις επιφανειακές κατανομές των λόγων των μετάλλων προς Al, φάνηκε μείωση από το βορειοδυτικό προς το νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Αυτό πιθανόν οφείλεται

στην επιρροή από τις σημειακές πηγές ρύπανσης στην παράκτια ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού. Στην περίπτωση του λόγου Mn/Al, ο λόγος είναι υψηλός και στο επιφανειακό ιζήμα του σταθμού της λεκάνης της Επιδαύρου (βλ. σχήμα 6.11).

Συγκρίσεις μεταξύ πυρήνων

Για τα Al, Cr, Ni, Fe και Mn, προέκυψαν τα εξής:

- Οι συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni και Fe δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις με το βάθος του ιζήματος, πιθανόν λόγω της λιθογενούς προέλευσής τους.
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Al προσδιορίστηκαν στους λεπτόκοκκους πυρήνες.
- Τα πιο υψηλά επίπεδα Cr και Ni προσδιορίστηκαν στα ιζήματα κοντά στο Σουσάκι και λίγο νοτιότερα. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cr (357-552mg/Kg) διακρίνονταν στον πυρήνα MOT13A και του Ni (394-552mg/Kg) στον MOT16. Οι πιο υψηλοί λόγοι Cr/Al ($341 \cdot 10^{-4}$ - $968 \cdot 10^{-4}$) και Ni/Al ($236 \cdot 10^{-4}$ - $604 \cdot 10^{-4}$) προσδιορίστηκαν στον πυρήνα του πιο ρηχού σταθμού.
- Τα πιο υψηλά επίπεδα Fe προσδιορίστηκαν στα έντεκα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα του πυρήνα στη λεκάνη της Επιδαύρου (30783-32416mg/Kg) και στα εννιά βαθιά ιζήματα του πιο κοντινού στη Μότορ Όιλ πυρήνα (30458-32973mg/Kg). Επίσης, οι πιο υψηλοί λόγοι Fe/Al διακρίνονταν στους αμμώδεις πυρήνες κοντά στο Σουσάκι (MOT13A: 1,7-3,6, MOT16:1,4-1,9).
- Οι συγκεντρώσεις Mn στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα των πυρήνων από τα πιο βαθιά σημεία της περιοχής, ήταν υψηλότερα από εκείνα στα βαθύτερα στρώματα. Αυτό ήταν ιδιαίτερα έντονο στον πυρήνα UN11, όπου οι ολικές και κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις στα έντεκα ανώτερα ιζήματα, ήταν αυξημένες κατά 57% και 44%, αντίστοιχα, σε σχέση με τα δέκα κατώτερα ιζήματα.
- Τα υψηλότερα επίπεδα Mn προσδιορίστηκαν στα έντεκα ανώτερα στρώματα του πυρήνα UN11 (Mn:1760-3925mg/Kg, Mn/Al: $318 \cdot 10^{-4}$ - $719 \cdot 10^{-4}$). Τα επίπεδα στα ιζήματα των άλλων πυρήνων, ήταν πολύ χαμηλότερα, με εξαίρεση εκείνα του πιο κοντινού στο Σουσάκι, όπου ο λόγος Mn/Al κυμαινόταν εντός των ορίων $328 \cdot 10^{-4}$ - $741 \cdot 10^{-4}$.

Για τα Cu, Pb και Zn, που έχουν ανθρωπογενή προέλευση, προέκυψαν τα παρακάτω:

- Στη στήλη ιζήματος των περισσότερων πυρήνων, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn, μειώνονταν με το βάθος του ιζήματος (βλ. σχήμα 26). Αυτό πιθανόν οφείλεται στην επίδραση της ανθρωπογενούς ρύπανσης στα πιο πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα. Άλλωστε, τα βαθύτερα ιζήματα, είχαν αποτεθεί πριν από την εγκατάσταση και τη λειτουργία των βιομηχανιών.
- Οι πιο έντονες διαφορές συγκεντρώσεων Cu ανάμεσα σε επιφανειακά και βαθύτερα ιζήματα, παρατηρήθηκαν στους πυρήνες των σημείων νότια της Πάχης και στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων. Οι συγκεντρώσεις στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα, ήταν αυξημένες κατά 31% και 40%, αντίστοιχα, σε σχέση με τις τιμές στα βαθύτερα.
- Οι πιο έντονες μεταβολές συγκεντρώσεων Pb με το βάθος του ιζήματος, παρατηρήθηκαν στους δύο προαναφερόμενους πυρήνες, αλλά και στον πιο κοντινό στη Μότορ Όιλ πυρήνα. Οι συγκεντρώσεις στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα, ήταν αυξημένες κατά ποσοστό πάνω από 74%, σε σχέση με τα βαθιά.

- Οι πιο έντονες διαφορές συγκεντρώσεων Zn ανάμεσα σε επιφανειακά και υποεπιφανειακά ιζήματα, παρατηρήθηκαν στη στήλη ιζήματος των πυρήνες των σημείων νότια της Πάχης, στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων και στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού. Οι συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ιζήματα ήταν αυξημένες κατά 38%, 31% και 33%, αντίστοιχα, σε σχέση με εκείνες στα βαθιά.
- Οι πιο έντονες διαφορές των λόγων Cu/Al και Zn/Al ανάμεσα σε επιφανειακά και βαθιά ιζήματα, παρατηρήθηκαν στη στήλη ιζήματος των χονδρόκοκκων πυρήνων κοντά στη Μότορ Όιλ και στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού, με ποσοστό διαφοράς, μεγαλύτερο από 30%.
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cu εντοπίστηκαν στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα των δύο βαθύτερων σημείων του δυτικού Σαρωνικού (στα έντεκα ανώτερα του UN11 (38,6-49,7mg/Kg) και στα δέκα ανώτερα του UN6 (28,2-36,7mg/Kg)).
- Οι πιο υψηλοί λόγοι Cu/Al προσδιορίστηκαν στα πρόσφατα αποτιθέμενα αμμώδη ιζήματα κοντά στο Σουσάκι και στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού (MOT13A:12,2*10⁻⁴-23,6*10⁻⁴, S13:10,9*10⁻⁴-13,3*10⁻⁴, MOT16:8,7*10⁻⁴-10,5*10⁻⁴). Οι λόγοι στους υπόλοιπους πυρήνες, ήταν πολύ χαμηλότεροι.
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Pb προσδιορίστηκαν στους πυρήνες των σημείων βάθους μεγαλύτερου των 100m (στη στήλη ιζήματος του UN12 (34,9-61,7mg/Kg) και στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα των UN6 (40,4-54,0mg/Kg), UN11 (35,0-63,9mg/Kg), UN6A (38,2-45,9mg/Kg) και UN5 (38,3-43,8mg/Kg)).
- Οι πιο υψηλοί λόγοι Pb/Al προσδιορίστηκαν στα έξι ανώτερα ιζήματα του πυρήνα από τον πιο ρηχό σταθμό (19,0*10⁻⁴-35,1*10⁻⁴) και στα οχτώ ανώτερα του πυρήνα στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού (22,8*10⁻⁴-34,3*10⁻⁴).
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Zn προσδιορίστηκαν στους πυρήνες του νότιου τμήματος της περιοχής μελέτης (στη στήλη ιζήματος του UN12 (77,6-106mg/Kg) και στα έντεκα ανώτερα ιζήματα του UN11 (75,8-110mg/Kg)). Οι συγκεντρώσεις στους άλλους πυρήνες, ήταν πολύ χαμηλότερες.
- Οι πιο υψηλοί λόγοι Zn/Al (39,7*10⁻⁴-77,5*10⁻⁴) προσδιορίστηκαν στα έξι ανώτερα ιζήματα του πυρήνα από τον πιο ρηχό σταθμό (βλ. ενότητες 6.3.2, 6.3.5).

Συντελεστές εμπλουτισμού

Από τους προσδιορισμούς των συντελεστών εμπλουτισμού των ιζημάτων σε Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn και Cd, με στοιχείο αναφοράς το Al, δεν προέκυψε υψηλός εμπλουτισμός. Τα περισσότερα ιζήματα χαρακτηρίζονταν από ελάχιστο εμπλουτισμό (EF<2).

Μερικά ιζήματα κοντά στους οφιόλιθους του Σουσακίου, αποδείχτηκαν μέτρια εμπλουτισμένα σε Cr. Επίσης, κάποια επιφανειακά ιζήματα των βαθύτερων σημείων της περιοχής μελέτης, αποδείχτηκαν μέτρια εμπλουτισμένα σε Mn. Τέλος, τα πιο κοντινά στη ακτή ιζήματα, αλλά και κάποια κοντά στη βιομηχανική ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού, αποδείχτηκαν μέτρια εμπλουτισμένα σε Pb και Zn (2<EF<5) (βλ. ενότητα 6.4).

Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων

Η αξιολόγηση των ιζημάτων ως προς τις πιθανές τοξικολογικές επιπτώσεις, έγινε με τα κριτήρια ERL και ERM (βλ. ενότητα 6.5). Οι συγκεντρώσεις Cr στα επιφανειακά ιζήματα των πιο κοντινών στο Σουσάκι σταθμών, ξεπερνούσαν τα κριτήρια. Το ίδιο προέκυψε και για τα επίπεδα Ni σε όλα τα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού. Αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι προκαλούν αρνητικές βιολογικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Τα συγκεκριμένα μέταλλα έχουν λιθογενή προέλευση και βρίσκονται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Η πιθανή τοξικότητα πρέπει να διερευνηθεί σε οργανισμούς, μέσω δοκιμών βιοσυσσώρευσης.

Ακόμη, οι ολικές συγκεντρώσεις Cu, Pb στα επιφανειακά ιζήματα των βαθύτερων σημείων της περιοχής μελέτης, ήταν ανάμεσα στα δύο όρια, οπότε ίσως προκαλούν περιστασιακά αρνητικές βιολογικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Αθροιστική τοξικότητα ιζημάτων

Από τη διερεύνηση της αθροιστικής τοξικότητας των ανώτερων εννιά ιζημάτων των πυρήνων από μέταλλα φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης (Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd), μέσω του υπολογισμού του λόγου της συγκέντρωσης προς το κριτήριο ERM, προέκυψε ότι τα περισσότερα ιζήματα χαρακτηρίζονται από μέτρια ($mERM_q:0,5-1,5$) ή ελάχιστη τοξικότητα ($mERM_q: 0,1-0,5$) (βλ. ενότητα 6.6). Τα ιζήματα που παρουσίασαν υψηλή τοξικότητα ($mERM_q>1,5$), ήταν:

- Τα περισσότερα του δυτικού Σαρωνικού, ως προς Cr και Ni.
- Εκείνα του πιο κοντινού στη Μότορ Όιλ πυρήνα, ως προς τα έξι μέταλλα.

Συσχετίσεις

Η διερεύνηση των συσχετίσεων μεταξύ των μετάλλων και του άνθρακα στα ιζήματα των οχτώ πυρήνων του δυτικού Σαρωνικού (βλ. ενότητα 6.7), έδειξε υψηλή θετική συσχέτιση:

- Ανάμεσα στα Cr και Ni, αλλά και ανάμεσα στα Fe και Mn, καθώς και ανάμεσα στα Al, Mn, Cu, Pb, Zn, TOC. Η υψηλή θετική συσχέτιση συνδέεται με κοινή πηγή προέλευσης.
- Ανάμεσα στους λόγους Cr/Al, Ni/Al, Fe/Al, στους Cu/Al, Pb/Al, Zn/Al, καθώς και ανάμεσα στους Mn/Al και Cu/Al.

Ανάλυση σε συστάδες

Μέσω της στατιστικής ανάλυσης σε συστάδες, έγινε μία προσπάθεια ομαδοποίησης των μετάλλων και του άνθρακα, στα επιφανειακά ιζήματα (0-2cm), στα τέσσερα βαθιά και σε όλα τα ιζήματα των οχτώ πυρήνων του δυτικού Σαρωνικού. Η ομαδοποίηση διέφερε ανάλογα με το εξεταζόμενο στρώμα (βλ. ενότητα 6.8). Γενικά, ο Fe και τα ανθρακικά ήταν ανεξάρτητα, ενώ τα Cr και Ni, ομαδοποιημένα στην ίδια συστάδα, πιθανόν λόγω της κοινής πηγής προέλευσής τους.

Στην ομαδοποίηση των πυρήνων, ο πυρήνας στη λεκάνη της Επιδαύρου, ήταν ανεξάρτητος. Ακόμα, μόνο στην ομαδοποίηση βάσει των συγκεντρώσεων στα επιφανειακά ιζήματα, οι πιο κοντινοί στη βιομηχανική ζώνη πυρήνες, αποτέλεσαν μία ομάδα.

Συγκρίσεις με παλαιότερα δεδομένα της ίδιας περιοχής

- Οι συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn και Cd στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών κοντά στο Σουσάκι και τη βιομηχανική ζώνη, αλλά και των νοτιότερων, ήταν παραπλήσιες με τις αντίστοιχες του 2007 (βλ. πίνακα 6.56).
- Τα επίπεδα Cu, Pb, Zn στο επιφανειακό ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου, ήταν αυξημένα σε σχέση με το 2005, σε ποσοστά 42%, 13% και 4%, αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, τα επίπεδα Cd μειώθηκαν κατά 17% μέσα σε μία δεκαετία (βλ. σχήμα 6.21).
- Τα επίπεδα Cu, Pb και Zn στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού, προσδιορίστηκαν χαμηλότερα συγκριτικά με το 2005, κατά 56%, 28% και 86%, αντίστοιχα (βλ. σχήμα 6.22).

- Μέσα σε μία τετραετία, οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού του εξωτερικού Σαρωνικού, αυξήθηκαν κατά 5%, 22% και 7%, αντίστοιχα (βλ. σχήμα 6.23).

Συγκρίσεις με άλλα δεδομένα

Οι ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού του Οκτωβρίου του 2017, συγκρίθηκαν με εκείνες στα επιφανειακά ιζήματα των άλλων υποπεριοχών του Σαρωνικού, της ίδιας δειγματοληψίας και του χρονικού διαστήματος 2016-2018 (πίνακας 6.58). Επίσης, έγινε και η αντίστοιχη σύγκριση για τα δεδομένα στα επιφανειακά ιζήματα του χρονικού διαστήματος 1999-2018 (πίνακας 6.59).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε και σύγκριση με συγκεντρώσεις σε επιφανειακά ιζήματα άλλων θαλάσσιων περιοχών της Μεσογείου.

Τα σημαντικότερα στοιχεία που προέκυψαν είναι τα παρακάτω:

- Η συγκέντρωση Al στο επιφανειακό ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου (54626mg/Kg), ήταν υψηλότερη από τις συγκεντρώσεις στα υπόλοιπα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, αλλά και από τις αντίστοιχες σε ιζήματα του εσωτερικού και του εξωτερικού Σαρωνικού. Βέβαια, ήταν παραπλήσια με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα στον κόλπο της Ελευσίνας (32173-60806mg/Kg), αλλά και σε ιζήματα του εξωτερικού Θερμαϊκού (59300mg/Kg), των εκβολών του Λήλα (57085mg/Kg) και του κόλπου του Ηρακλείου (53800mg/Kg) (βλ. πίνακα 6.60).
- Οι συγκεντρώσεις Cr (280-552mg/Kg) και Ni (344-484mg/Kg) στα επιφανειακά ιζήματα κοντά στο Σουσάκι, ήταν υψηλότερες από εκείνες στα επιφανειακά ιζήματα του υπόλοιπου Σαρωνικού (βλ. πίνακα 6.61).
- Τα επίπεδα Ni στα πιο κοντινά στη Μότορ Όιλ ιζήματα, ήταν υψηλότερα από εκείνα κοντά σε διύλιστήριο (Καβάλα, Πάντσεβο) (βλ. πίνακα 6.62).
- Η συγκέντρωση Mn στο επιφανειακό ίζημα του βαθύτερου σημείου του Σαρωνικού (3925mg/Kg), ήταν αρκετά υψηλότερη από τις τιμές στα άλλα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου. Επίσης, ήταν συγκρίσιμη μόνο με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα του Κορινθιακού, του κόλπου του Τάραντα και της ακτής του Ισραήλ. Επιπροσθέτως, προσδιορίστηκε αρκετά υψηλότερη από τις τιμές σε άλλα ιζήματα (Μαλιακού, Ευβοϊκού, Ηρακλείου). Τέλος, φάνηκε υψηλότερη από τη συγκέντρωση Mn σε οξυγονωμένα (2495mg/Kg), ανοξικά και υποξικά (505mg/Kg) ιζήματα της Μαύρης Θάλασσας (βλ. πίνακα 6.64).
- Οι συγκεντρώσεις Cu (49,7mg/Kg), Pb (63,9mg/Kg) και Zn (110mg/Kg) στο επιφανειακό ίζημα της λεκάνης της Επιδαύρου, ήταν υψηλότερες από εκείνες στα άλλα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού. Όμως προσδιορίστηκαν πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες σε περισσότερο επιβαρυμένα ιζήματα, όπως εκείνα στα ιζήματα της Ελευσίνας (Cu:170mg/Kg, Pb:158mg/Kg, Zn:521mg/Kg), στην έξοδο της Ψυτάλειας (Cu:109mg/Kg, Pb:136mg/Kg, Zn:307mg/Kg) και στο λιμάνι του Πειραιά (Cu:68,5mg/Kg, Pb:73,6mg/Kg, Zn:170mg/Kg) (βλ. πίνακα 6.58).
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cu, Pb, Cd, Zn, προσδιορίστηκαν σε επιφανειακά ιζήματα θαλάσσιων περιοχών κοντά σε διύλιστήριο (κόλποι Καβάλας, Ιζμίτ), αλλά και κοντά σε βιομηχανικές μονάδες, λιμάνια και οικισμούς (ακτή Μαυροβουνίου) (βλ. πίνακες 6.65-6.68).

7.4 Περιβαλλοντική κατάσταση δυτικού Σαρωνικού

Στο σχέδιο διαχείρισης του υδατικού διαμερίσματος Αττικής, αναφέρεται ότι η θαλάσσια περιοχή του δυτικού Σαρωνικού, χαρακτηρίζεται από μέτρια οικολογική κατάσταση, καλή χημική κατάσταση και μέτρια συνολική κατάσταση.

Στο ίδιο κείμενο, καταγράφεται ότι η κύρια πηγή ρύπανσης είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Από την άλλη μεριά, οι υδρομορφολογικές πιέσεις από τεχνικά έργα (λιμάνια, αντιπλημμυρικά), είναι χαμηλές.

Για την επίτευξη της καλής συνολικής κατάστασης, χρειάζεται η λήψη επιπρόσθετων μέτρων. Ένα προτεινόμενο, είναι οι περιοδικοί έλεγχοι και οι τακτικές δειγματοληψίες στις εκβολές αγωγών ομβρίων και λοιπών σημειακών πηγών ρύπανσης. Κατά την εφαρμογή του, οι διευθύνσεις υδάτων, σε συνεννόηση με τις υπηρεσίες που διενεργούν τους ελέγχους, οφείλουν να συνεργάζονται και ίσως να αλλάζουν τα σημεία δειγματοληψίας, ανάλογα με τα αποτελέσματα. Οι χημικές αναλύσεις και οι δειγματοληψίες θα πρέπει να ακολουθούν τα πρωτόκολλα που εφαρμόζονται για το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης και τα αποτελέσματα θα κοινοποιούνται στην Γενική Διεύθυνση Υδάτων.

Σύμφωνα με το ίδιο κείμενο, ο δυτικός Σαρωνικός προτείνεται ως περιοχή για την προστασία υδρόβιων ειδών με οικονομική σημασία (προστατευόμενη περιοχή), λόγω των δεκαεπτά μονάδων υδατοκαλλιεργειών στο εσωτερικό του. Τέτοιες περιοχές σχετίζονται με τις Οδηγίες που αφορούν την καλή ποιότητα υδάτων, στα οποία ζουν ψάρια και οστρακοειδή. Τα ύδατα, η προστασία των οποίων συμβάλλει στην προστασία ειδών οικονομικής σημασίας, είναι εκείνα, στα οποία ασκείται επαγγελματική αλιεία, εκείνα που χρησιμοποιούνται σε υδατοκαλλιέργειες, αλλά και ύδατα που συμβάλλουν στις τροφικές ισορροπίες του υγρού μέσου και στην αναπαραγωγή των αλιευμάτων.

7.4.1 Αξιολόγηση δυτικού Σαρωνικού με κατάλληλο λογισμικό

Σύμφωνα με βιβλιογραφία¹⁸³ του 2019, το λογισμικό NEAT (Nested Environmental status Assessment Tool), είχε χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής κατάστασης των υδάτων του Σαρωνικού και των υποπεριοχών του. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν 9 βιολογικά και χημικά συστατικά του οικοσυστήματος (ξενικά είδη, βενθική πανίδα, βενθική βλάστηση, ψάρια, φυτοπλαγκτόν, θαλάσσια χόρτα, θηλαστικά, ιζήματα, υδάτινη στήλη), 24 δείκτες και 8 περιγραφείς (D1-βιοποικιλότητα, D2-μη αυτόχθονα είδη, D3-εμπορικά εκμεταλλεύσιμα είδη, D4-θαλάσσια τροφικά δίκτυα, D5-ευτροφισμός, D6-ακεραιότητα πυθμένα, D7-υδρογραφικές συνθήκες, D8-ρύποι) της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Πλαισίου για τη Θαλάσσια Στρατηγική.

Στους υπολογισμούς για την εκτίμηση της ποιότητας του δυτικού Σαρωνικού, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω δείκτες και οι σχετικοί περιγραφείς, συνδεδεμένοι με ένα στοιχείο του οικοσυστήματος για μία συγκεκριμένη περιοχή του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ο οργανικός άνθρακας (D5, D6, D8), οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (D8) και οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (D8) στα ιζήματα του πυθμένα, καθώς και τα νιτρικά (D5), τα φωσφορικά (D5), ο ψευδάργυρος (D8), ο μόλυβδος (D8), ο χαλκός (D8), το κάδμιο (D8), ο δείκτης φυσικοχημικής ποιότητας (D5, D7) και ο δείκτης ευτροφισμού (D5) στην ευφωτική ζώνη της υδάτινης στήλης της πελαγικής ζώνης.

Στην τεχνική έκθεση της Οδηγίας-Πλαισίου για τη Θαλάσσια Στρατηγική, καταγράφονται τα αποτελέσματα του NEAT για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής κατάστασης του δυτικού Σαρωνικού, βάσει των δεδομένων της ΟΠΥ για το χρονικό διάστημα 2012-2018. Τα δεδομένα αφορούσαν τον σταθμό UN11 στη λεκάνη της Επιδαύρου.

Ως προς τον περιγραφέα D5, σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων και της χλωροφύλλης-α, η περιβαλλοντική κατάσταση του δυτικού Σαρωνικού δεν είναι καλή. Αυτό οφείλεται στις επικρατούσες συνθήκες μειωμένου οξυγόνου στα μεγάλα βάθη. Επίσης, ως προς τον D6, η οικολογική κατάσταση των βενθικών βιοκοινωνιών μαλακού (μακροασπόνδυλα) και σκληρού υποστρώματος (μακροφύκη) του δυτικού Σαρωνικού δεν είναι καλή. Τέλος, για τον περιγραφέα D8, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ρύπων (Cr, Cu, As, Pb, Hg, Ni, Zn, Co, Cd, DDTs, PCBs, ΠΑΥ) σε νερά και επιφανειακά ιζήματα.

Η εκτίμηση κατά NEAT για την περιβαλλοντική κατάσταση του δυτικού Σαρωνικού ως προς τους περιγραφείς D1, D5 και D6, είναι μέτρια (moderate) και ως προς τον D8, καλή (good)^{183,184}.

7.4.2 Διαχείριση αποβλήτων

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική έρευνα γύρω από τα υπάρχοντα συστήματα διαχείρισης αποβλήτων, παραγόμενων από τις βιομηχανικές μονάδες στην παράκτια ζώνη του βορειοδυτικού Σαρωνικού.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το διύλιστήριο της Μότορ Όιλ και το εργοστάσιο της Fulgor, διαθέτουν ολοκληρωμένο πρόγραμμα διαχείρισης αποβλήτων. Από τις υπόλοιπες βιομηχανίες, κάποιες από αυτές, διαθέτουν σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων. Όμως δεν είναι ξεκάθαρες οι θέσεις των αγωγών εκροής των αποβλήτων στη θάλασσα. Επίσης, για κάποιες, δεν βρέθηκαν στοιχεία για εφαρμοζόμενα συστήματα περιβαλλοντικής διαχείρισης.

Επίσης, την περίοδο που έγινε η δειγματοληψία (2017), μόνο οι δύο (Κορίνθου-Λουτρακίου, Μεγάρων) από τις έξι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων του δυτικού Σαρωνικού, λειτουργούσαν σωστά. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) στις επεξεργασμένες εκροές της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων των Μεγάρων, ξεπερνούσε τα επιτρεπτά όρια της Οδηγίας για τα Αστικά Απόβλητα, όμως, τα επίπεδα του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των αιωρούμενων στερεών (SS) και του ολικού αζώτου (TN), ήταν στα επιτρεπτά όρια της Οδηγίας. Ακόμη, τα επίπεδα BOD, COD, SS και TN στις επεξεργασμένες εκροές της μονάδας Κορίνθου-Λουτρακίου, ήταν στα επιτρεπτά όρια. Το ίδιο έτος, οι συγκεντρώσεις BOD και COD στις επεξεργασμένες εκροές των μονάδων της Αρχαίας Επιδαύρου, των Μεθάνων και του Πόρου-Γαλατά, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια της Οδηγίας (βλ. ενότητα 3.9).

Σύμφωνα με πρόσφατα δεδομένα, το 2023, τα επίπεδα BOD, COD και SS στις επεξεργασμένες εκροές της μονάδας των Μεγάρων, ήταν στα όρια της Οδηγίας. Το ίδιο φάνηκε και για τα BOD, COD, SS και TN στις εκροές της μονάδας Κορίνθου-Λουτρακίου, καθώς και για τα επίπεδα BOD και COD στις αντίστοιχες εκροές της μονάδας των αγίων Θεοδώρων. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των BOD και COD στις επεξεργασμένες εκροές των μονάδων Αρχαίας Επιδαύρου, Μεθάνων και Πόρου-Γαλατά, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια.

7.5 Σκέψεις και προτάσεις διαχείρισης

7.5.1 Θεσμικό πλαίσιο διαχείρισης θαλάσσιου περιβάλλοντος

Οι Οδηγίες και οι Κανονισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης γύρω από την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, έχουν ενσωματωθεί στην Ολοκληρωμένη Θαλάσσια Πολιτική (ΟΘΠ) (Integrated Maritime Policy-IMP) της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία βασίζεται στο ότι η Ένωση μπορεί να αντλήσει μεγαλύτερο κέρδος από τον θαλάσσιο χώρο με μικρότερο αντίκτυπο στο περιβάλλον.

Η Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική αποτελεί τον περιβαλλοντικό πυλώνα της. Στο πλαίσιο της, το θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί πολύτιμη φυσική κληρονομιά που πρέπει να προστατεύεται, να διαφυλάσσεται και να αποκαθίσταται, για τη διατήρηση της βιοποικιλότητας και την εξασφάλιση της πολυμορφίας και της δυναμικής των θαλασσών. Τελικά, οι θάλασσες πρέπει να είναι καθαρές, υγιείς και παραγωγικές.

Μέρος της Ολοκληρωμένης Θαλάσσιας Πολιτικής είναι και ο Θαλάσσιος Χωροταξικός Σχεδιασμός (Οδηγία 2014/89/ΕΕ), ο οποίος αφορά τη διαχείριση των ανθρώπινων θαλάσσιων δραστηριοτήτων στον χώρο και τον χρόνο, για την επίτευξη οικολογικών, οικονομικών και κοινωνικών στόχων, με τελικό σκοπό την επίτευξη της βιώσιμης ανάπτυξης των θαλάσσιων και παράκτιων οικονομιών.

Η Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική-ΟΠΘΣ (Marine Strategy Framework Directive-MSFD) 2008/56/ΕΚ και 2017/845/ΕΚ (2008/56/ΕΚ), αποτελεί μία ομπρέλα που ενσωματώνει όλες τις υπάρχουσες πολιτικές και τη νομοθεσία της ΕΕ γύρω από το θαλάσσιο περιβάλλον, όπως την Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα-ΟΠΥ (Water Framework Directive-WFD) 2000/60/ΕΚ, την Οδηγία Πλαίσιο για τα Απόβλητα (Waste Framework Directive), την Οδηγία για την Επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων (Urban Waste Water Treatment Directive), την Οδηγία για τα Πτηνά (Birds Directive), την Οδηγία για τους Οικοτόπους (Habitats Directive) και τον Κανονισμό της Κοινής Αλιευτικής Πολιτικής (Common Fisheries Policy Regulation).

Η ΟΠΥ εισάγει τις έννοιες της οικολογικής και χημικής κατάστασης των ευρωπαϊκών υδάτινων σωμάτων. Σε αυτά, ανήκουν τα παράκτια ύδατα, απόστασης μέχρι και 1 ναυτικό μίλι από την ακτή⁴¹.

Στο πλέγμα παρακολούθησης της ΟΠΘΣ, συμπεριλαμβάνονται όλα τα θαλάσσια ύδατα μέχρι 200 ναυτικά μίλια από την ακτή, άρα οι ανοιχτοί και με μεγάλα βάθη σταθμοί του Αιγαίου και του Ιονίου⁴¹. Στόχοι είναι η αποτελεσματική προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος σε ολόκληρη την Ευρώπη, η επίτευξη της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης (Good Environmental Status) των θαλάσσιων υδάτων και η προστασία των θαλάσσιων πόρων. Η επίτευξη των στόχων γίνεται με την εφαρμογή κατάλληλων μέτρων και στρατηγικών. Ως «καλή περιβαλλοντική κατάσταση» των θαλάσσιων υδάτων, ορίζεται η περιβαλλοντική κατάσταση, στην οποία τα ύδατα παρέχουν οικολογικά ποικίλους και δυναμικούς ωκεανούς, καθώς και καθαρές, υγιείς και παραγωγικές θάλασσες. Η χρήση του θαλάσσιου περιβάλλοντος θα πρέπει να γίνεται σε επίπεδο αειφορίας, ώστε να διασφαλίζεται η δυνατότητα για χρήσεις και δραστηριότητες και από τις επόμενες γενιές. Με αυτό τον τρόπο, τα θαλάσσια είδη και τα ενδιαιτήματα προστατεύονται, η ανθρωπογενής υποβάθμιση της βιοποικιλότητας προλαμβάνεται, τα βιολογικά στοιχεία λειτουργούν σε ισορροπία και η εισαγωγή ανθρωπογενών ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον, δεν προκαλεί ρύπανση.

Τον Σεπτέμβριο του 2010, η ΕΕ εξέδωσε την Απόφαση της Επιτροπής για τα κριτήρια και τις μεθόδους για τον προσδιορισμό της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης των θαλάσσιων υδάτων (2010/477/ΕΕ). Τα κράτη μέλη ακολουθούν ένα κοινό πλαίσιο αξιολόγησης της υφιστάμενης κατάστασης των θαλάσσιων υδάτων και καθορισμού της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης. Συνολικά, υπάρχουν 29 κριτήρια και 56 δείκτες, βάσει των οποίων, αξιολογείται η περιβαλλοντική κατάσταση ενός θαλάσσιου περιβάλλοντος. Στην Ελλάδα, η εφαρμογή της ΟΠΘΣ ξεκίνησε το 2011, μετά την ενσωμάτωσή της στην ελληνική νομοθεσία¹⁸². Ο πρώτος κύκλος εφαρμόστηκε στο χρονικό διάστημα 2012-2017.

7.5.2 Σχέδιο διαχείρισης

Το κείμενο της δεύτερης αναθεώρησης του σχεδίου διαχείρισης λεκανών απορροής ποταμών υδατικού διαμερίσματος Αττικής, που εγκρίθηκε το Νοέμβριο του 2023, βρίσκεται αναρτημένο στην επίσημη ιστοσελίδα του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας (<https://wfdver.ypeka.gr/el/home-gr/>). Το συγκεκριμένο υδατικό διαμέρισμα αποτελείται από τη λεκάνη απορροής του λεκανοπεδίου Αττικής και τα νησιά Σαλαμίνα, Αίγινα, Αγκίστρι και Μακρόνησο και συμπεριλαμβάνει δεκαπέντε ποτάμια υδάτινα σώματα, ένα ποτάμιο υδάτινο σώμα λιμναίου τύπου και δεκατέσσερα παράκτια υδάτινα σώματα. Ο δυτικός Σαρωνικός, του οποίου οι ακτές ξεκινούν από τον Ισθμό της Κορίνθου και φτάνουν περίπου ως τα Μέγαρα, είναι ένα από τα δεκαπέντε παράκτια υδάτινα σώματα.

Για την εκτίμηση της συνολικής κατάστασης ενός παράκτιου συστήματος (υψηλή, καλή, μέτρια, ελλιπής, κακή), απαιτείται η εκτίμηση της οικολογικής και της χημικής του κατάστασης, με βάση συγκεκριμένα ποιοτικά στοιχεία. Σύμφωνα με το παράρτημα V της ΟΠΥ (2000/60/ΕΚ), η αξιολόγηση της οικολογικής κατάστασης ενός παράκτιου συστήματος, γίνεται με βάση βιολογικά ποιοτικά στοιχεία (φυτοπλαγκτόν, μακροφύκη και αγγειόσπερμα, πανίδα βενθικών ασπόνδυλων), υδρομορφολογικά ποιοτικά (παλιρροιακό καθεστώς, μορφολογικές συνθήκες) και φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία (θρεπτικά, pH, συγκεκριμένοι συνθετικοί ρύποι, συγκεκριμένοι μη συνθετικοί ρύποι). Ο προσδιορισμός της οικολογικής κατάστασης βασίζεται στο βαθμό απόκλισης από τις συνθήκες αναφοράς, που θεωρούνται ως εξαιρετικές. Η καλή οικολογική κατάσταση αντιστοιχεί σε “μικρή” απόκλιση από τις συνθήκες αναφοράς.

Σύμφωνα με το παράρτημα X της ΟΠΥ (ΚΥΑ Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010-ΦΕΚ Β' 1909), η αξιολόγηση της χημικής κατάστασης ενός παράκτιου υδάτινου συστήματος, γίνεται με βάση ουσίες προτεραιότητας (όπως κάδμιο, βενζόλιο, μόλυβδος) και ουσίες, για τις οποίες έχουν θεσπιστεί όρια σε επίπεδο κοινότητας. Η κοινοτική πολιτική για τις επικίνδυνες ουσίες, είχε διαμορφωθεί με την Οδηγία 76/464/ΕΚ, στη συνέχεια ενσωματώθηκε στην Οδηγία 2006/11/ΕΚ και σταδιακά στην Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά. Η Οδηγία 2008/105/ΕΚ για τις ουσίες προτεραιότητας θέτει περιβαλλοντικά πρότυπα ποιότητας για συγκεκριμένες ουσίες προτεραιότητας και ρύπους, τα οποία επιτυγχάνονται, με την εφαρμογή κατάλληλων μέτρων.

Επίσης, σίγουρα θα πρέπει να παρακολουθούνται τα κατάλληλα σημεία. Στην ενότητα 1.3 της ΟΠΥ, αναφέρεται ότι το δίκτυο παρακολούθησης των επιφανειακών υδάτων (ποτάμια, λίμνες, μεταβατικά, παράκτια), θα πρέπει να παρέχει μία συνολική και συνεκτική εικόνα της οικολογικής και χημικής κατάστασης των υδάτινων συστημάτων. Με βάση το χαρακτηρισμό και την εκτίμηση των επιπτώσεων, τα κράτη μέλη καταρτίζουν προγράμματα εποπτικής και επιχειρησιακής παρακολούθησης.

7.5.3 Προγράμματα παρακολούθησης

Στην Ευρωπαϊκή Οδηγία Πλαίσιο για τη θαλάσσια Στρατηγική (ΟΠΘΣ-2008/56/ΕΚ), προβλέπεται η κατάρτιση κατάλληλων προγραμμάτων παρακολούθησης της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Τα προγράμματα λειτουργούν σε εξαετείς κύκλους, με ενδιάμεσες αξιολογήσεις και διορθώσεις και αφορούν τους έντεκα περιγραφείς (descriptors) της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης (βιοποικιλότητα, μη αυτόχθονα είδη, αποθέματα εμπορικά εκμεταλλεύσιμων ειδών, θαλάσσια τροφικά δίκτυα, ευτροφισμός, ακεραιότητα θαλάσσιου πυθμένα, υδρογραφικές συνθήκες, ρύποι στο νερό, βιοσυσσώρευση ρύπων στη θαλάσσια ζωή, θαλάσσια απορρίμματα, εισαγωγή ενέργειας και θαλάσσιου θορύβου).

Τα στάδια σχεδιασμού και υλοποίησης του προγράμματος παρακολούθησης, είναι:

1. Η συλλογή όσο το δυνατόν περισσότερων πληροφοριών για τη θαλάσσια περιοχή μελέτης, σχετικών με ανθρωπογενείς πιέσεις, μορφολογία, προηγούμενες μελέτες, νομοθετικές

ρυθμίσεις. Αυτές οι πληροφορίες θα καθορίσουν τα σημεία, τα βάθη και τη συχνότητα δειγματοληψίας, το είδος δείγματος και τις εργαστηριακές μεθόδους ανάλυσης.

2. Δειγματοληψία και επιτόπιες μετρήσεις.
3. Αναλυτικές μέθοδοι μετρήσεων.
4. Επιτόπιες συνεχείς μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο.
5. Διασφάλιση ποιότητας στις εργαστηριακές μετρήσεις.
6. Τηλεπισκόπηση.

Τα αποτελέσματα του προγράμματος παρακολούθησης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των υφιστάμενων μέτρων προστασίας της θαλάσσιας περιοχής, αλλά και για τη δημιουργία νέων προτεινόμενων μέτρων¹⁸². Στην ενότητα 3.8.1 της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καταγράφεται το ιστορικό παρακολούθησης του Σαρωνικού κόλπου, από το 1985 έως σήμερα. Ανάμεσα στους σταθμούς παρακολούθησης, είναι και οι UN5, UN6, UN6A, UN4, UN11, S13 και UN12.

7.5.4 Προτάσεις για το μέλλον

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, η θαλάσσια περιοχή του δυτικού Σαρωνικού, δέχεται πιέσεις από διάφορες πηγές ρύπανσης. Για το λόγο αυτό, χρειάζεται να υπάρχει ένα οργανωμένο και μεθοδικό σύστημα παρακολούθησης, που να τηρείται με συνέπεια, για την αποφυγή των δυσάρεστων επιπτώσεων στο υδάτινο σύστημα, σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό.

Τα τρέχοντα προγράμματα παρακολούθησης της συγκεκριμένης θαλάσσιας περιοχής, περιλαμβάνουν κυρίως αναλύσεις σε νερά. Αυτό, από μόνο του δεν είναι αρκετό. Θα πρέπει να γίνονται και τακτικοί έλεγχοι σε επιλεγμένους υδρόβιους οργανισμούς και σε ιζήματα. Η παρακολούθηση των ιζημάτων μπορεί να γίνεται ανά πενταετία, καθώς πρώτον, τα ιζήματα δεν αλλοιώνονται μέσα σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Δεύτερον, μέχρι τον Οκτώβριο του 2017, ακραία φαινόμενα, όπως η πλημμύρα, που θα οδηγούσαν σε σημαντική αλλοίωση, δεν είχαν λάβει χώρα στην περιοχή.

Παρακάτω καταγράφονται σημαντικές προτάσεις για το μέλλον.

(1) Σημαντική πρόταση είναι η ύπαρξη σημείων μελέτης κοντά στις εξόδους αγωγών των επεξεργασμένων αποβλήτων των βιομηχανιών και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, κοντά στις παραλίες κολύμβησης, αλλά και σε σημεία πιο απομακρυσμένα από την ακτή.

(2) Οι εποχικές δειγματοληψίες νερού και οι δειγματοληψίες ιζημάτων ανά πέντε έτη. Επιπλέον, απαιτείται επαρκής αριθμός σημείων παρακολούθησης και ένα σημείο αναφοράς. Η δειγματοληψία ιζημάτων από σημεία «hot spot», καλό είναι να γίνεται πιο συχνά, όπως ανά διετία. Τα σημεία κοντά σε οικισμούς, βιομηχανίες και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, πρέπει να παρακολουθούνται σε μηνιαία βάση, κυρίως κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού¹⁸².

(3) Οι δειγματοληψίες υδρόβιων οργανισμών και ιδιαίτερα των βενθικών, με συχνότητα που εξαρτάται από το βιολογικό κύκλο ζωής κάθε οργανισμού, το υπόστρωμα, τις διατροφικές συνήθειες και την αναπαραγωγή. Η εργαστηριακή επεξεργασία αυτών των οργανισμών, θα συμβάλει στη διεξαγωγή μελετών, σχετικών με τη βιοσυσσώρευση, τη βιομεγέθυνση, το περιβαλλοντικό στρες και τους βιοδείκτες.

Τέτοιου είδους μελέτες που έχουν γίνει ως τώρα, αφορούν προσδιορισμούς μετάλλων σε μύδια, στρείδια, τρηματοφόρα και κωπήποδα, στον εσωτερικό Σαρωνικό και στον κόλπο της Ελευσίνας. Όμως δεν υπάρχουν σχετικά δεδομένα για το δυτικό Σαρωνικό. Μελλοντικά, χρειάζεται να διεξαχθεί έρευνα στους υδρόβιους οργανισμούς αυτής της περιοχής, αφού πρώτα διερευνηθεί ποιοι οργανισμοί ζουν εκεί.

Για τη διερεύνηση της βιοσυσσώρευσης, θα πρέπει να συλλέγονται και να υφίστανται εργαστηριακή επεξεργασία, οργανισμοί που είναι σε άμεση επαφή με το ίζημα, όπως πεταλίδες και σαλιγκάρια, αλλά και μέσα στο ίζημα, όπως πολύχαιτοι. Η μελέτη βιοσυσσώρευσης βαρέων μετάλλων, θα πρέπει να γίνει σε βενθικούς οργανισμούς που ζουν στα παράκτια ιζήματα, όπου οι συγκεντρώσεις Cr και Ni ξεπερνούν τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων, ώστε να διευκρινιστεί η πιθανή τοξικότητά τους για τους οργανισμούς. Ενδιαφέρον θα έχει και τέτοιου είδους μελέτη σε βενθικούς οργανισμούς που συναντώνται σε μεγαλύτερα βάθη. Αν πρακτικά αυτό είναι δύσκολο, έχει νόημα η συλλογή επαρκούς ποσότητας επιφανειακού ιζήματος από τα βαθιά σημεία με δράγα και η μεταφορά σε ενυδρείο μέσα στο εργαστήριο.

(4) Ο έλεγχος των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα των πλοίων.

Η παρακολούθηση από μόνη της δεν είναι επαρκής για την επίτευξη της καλής περιβαλλοντικής κατάστασης μίας περιοχής. Όμως αποτελεί το θεμέλιο για την ανάπτυξη ενός σχεδίου διαχείρισης, βασισμένου στα κριτήρια και στις μεθόδους της Οδηγίας-Πλαισίου για τη Θάλασσα Στρατηγική. Μέσω του σχεδίου διαχείρισης, θα γίνεται ο έλεγχος της παρακολούθησης και επιπροσθέτως, θα προτείνονται και νέες στρατηγικές.

Μερικές προτεινόμενες δράσεις διαχείρισης της θαλάσσιας περιοχής του δυτικού Σαρωνικού Κόλπου, είναι:

(i) Η ενίσχυση των περιβαλλοντικών επιθεωρήσεων και ελέγχων των βιομηχανιών και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων.

(ii) Η βελτίωση της λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, μέσω τακτικών ελέγχων, καθώς και ο έλεγχος τήρησης των περιβαλλοντικών πιστοποιήσεων.

(iii) Η βελτίωση των συστημάτων επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων.

(iv) Η κατάρτιση μητρώου ουσιών, εκπαιδόμενων από τις σημειακές πηγές ρύπανσης.

(v) Οι έλεγχοι στα σημεία εξόδου των αγωγών των βιομηχανιών και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ουσιών στα παραγόμενα απόβλητα, πρέπει να γίνεται πριν και μετά την επεξεργασία τους.

(vi) Ο έλεγχος των ουσιών που μεταφέρονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από ρέματα και ο έλεγχος των αερομεταφερόμενων ρύπων.

(vii) Η διεξαγωγή μελετών βιοσυσσώρευσης σε είδη που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς και οι τακτικοί έλεγχοι της σωστής λειτουργίας των ιχθυοκαλλιεργειών.

(viii) Η αντιμετώπιση της παράνομης αλιείας, για την αποφυγή της μείωσης των πληθυσμών των υδρόβιων οργανισμών.

(ix) Η δημιουργία συστήματος παρακολούθησης της ναυσιπλοΐας. Στο δυτικό Σαρωνικό παρατηρείται έντονη κινητικότητα πολλών ειδών πλοίων. Συγκεκριμένα, στο θαλάσσιο χώρο, κυκλοφορούν αλιευτικά και τουριστικά πλοία και πλοία που ικανοποιούν τις ανάγκες φόρτωσης και εκφόρτωσης των προϊόντων των βιομηχανιών. Έντονη είναι η κινητικότητα των πετρελαιοφόρων, που μεταφέρουν πετρέλαιο προς τη Μότορ Όιλ, ή μεταφέρουν τα προϊόντα πετρελαίου από τη μονάδα προς άλλες περιοχές. Η παρακολούθηση της ναυσιπλοΐας, θα συμβάλει στην αποφυγή συγκρούσεων, διαρροών και ατυχημάτων.

(x) Η απαγόρευση των απορρίψεων ανεπεξέργαστων λυμάτων στη θάλασσα, είτε απευθείας είτε μέσω ρευμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8.1 Γενικά συμπεράσματα

- Τα αποτελέσματα στο νερό και στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, έδειξαν ότι η θαλάσσια περιοχή είναι εμπλουτισμένη σε μέταλλα φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης.
- Τα επίπεδα των μετάλλων στο θαλάσσιο νερό, δεν φαίνεται να είναι τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς.
- Τα επίπεδα οργανικού άνθρακα στα επιφανειακά ιζήματα του πιο κοντινού στη Μότορ Όιλ πυρήνα, ήταν από τα πιο υψηλά στην περιοχή μελέτης και αρκετά υψηλότερα από εκείνα στα βαθύτερα ιζήματα. Αυτό το γεγονός μάλλον σχετίζεται με την επίδραση του βιολογικού καθαρισμού της Μότορ Όιλ στα επιφανειακά ιζήματα του συγκεκριμένου πυρήνα.
- Τα επίπεδα Mn, Fe, Zn, V, Co στο επιφανειακό ίζημα του σταθμού της λεκάνης της Επιδαύρου, ήταν υψηλότερα από εκείνα στα άλλα επιφανειακά ιζήματα της περιοχής μελέτης. Αυτό το γεγονός μάλλον είναι αποτέλεσμα της επίδραση από τις υδροθερμικές διεργασίες στα Μέθανα και τις επικρατούσες συνθήκες υποξίας στα σημεία βάθους μεγαλύτερου των 200m.
- Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn και Cd, προσδιορίστηκαν στο επιφανειακό ίζημα του βαθύτερου σταθμού μελέτης. Αυτό μάλλον οφείλεται στο λεπτόκοκκο υλικό του ιζήματος, αλλά και σε πιθανή μεταφορά ύλης από τον ανατολικό Σαρωνικό προς το δυτικό, μέσω της θαλάσσιας κυκλοφορίας.
- Οι συγκεντρώσεις Cr, Ni, Fe στα στα αμμώδη ιζήματα των πυρήνων κοντά στο Σουσαάκι, ήταν πολύ υψηλότερες από εκείνες στα ιζήματα των άλλων πυρήνων. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην επιρροή από τα οφιολιθικά πετρώματα της ξηράς.
- Οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn παρουσίασαν έντονες μεταβολές με το βάθος του ιζήματος στους πυρήνες στο όριο της ισοβαθούς των 200m της λεκάνης των Μεγάρων και νότια της Πάχης. Παρόμοια ήταν και η τάση του Zn στη στήλη ιζήματος του πυρήνα στο όριο δυτικού-ανατολικού Σαρωνικού. Τα παραπάνω στοιχεία δείχνουν ότι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες επηρεάζουν τα επιφανειακά ιζήματα των συγκεκριμένων σταθμών.
- Στη διαχρονική εξέλιξη της ρύπανσης, το 2017, οι συγκεντρώσεις Cu στα υδατικά δείγματα των βαθύτερων σταθμών νότια του Σουσακίου, προσδιορίστηκαν λίγο υψηλότερες από τις αντίστοιχες του 2000, αλλά αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές στα δείγματα του χρονικού διαστήματος 1986-1994. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για τα επίπεδα Cu στην υδάτινη στήλη του σταθμού της λεκάνης της Επιδαύρου.
- Οι συγκεντρώσεις Cd στα επιφανειακά ιζήματα των δύο πιο κοντινών στο Σουσαάκι σταθμών του 2017, ήταν υψηλότερες από εκείνες που είχαν προσδιοριστεί δέκα χρόνια πριν.
- Οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn στο επιφανειακό ίζημα του βαθύτερου σταθμού μελέτης της δειγματοληψίας του 2017, ήταν αυξημένες, σε σχέση με μία δεκαετία νωρίτερα.
- Οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn στα επιφανειακά ιζήματα κοντά στη βιομηχανική ζώνη της παράκτιας ζώνης του βορειοδυτικού Σαρωνικού, προσδιορίστηκαν λίγο χαμηλότερες από εκείνες σε ιζήματα της Μεσογείου κοντά σε διύλιστήριο.
- Οι συγκεντρώσεις Cu, Pb και Zn στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού, ήταν χαμηλότερες από εκείνες στον κόλπο Ελευσίνας και στην έξοδο της Ψυττάλειας, αλλά και

από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε περισσότερο επιβαρυσμένα ιζήματα της Μεσογείου, όπως των κόλπων Καβάλας και Ιζμίτ και της ακτής Μαυροβουνίου.

- Οι συγκρίσεις ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού και σε εκείνες των άλλων υποπεριοχών του κόλπου, αλλά και άλλων θαλάσσιων περιοχών της Μεσογείου, δείχνουν ότι η επιβάρυνση του δυτικού Σαρωνικού από τις ανθρωπογενείς πιέσεις, δεν είναι πολύ σοβαρή.

8.2 Προτάσεις περιβαλλοντικής διαχείρισης

Από την εκτεταμένη μελέτη της θαλάσσιας περιοχής του δυτικού Σαρωνικού ως προς τη ρύπανση από μέταλλα, φάνηκε ότι υπάρχει επίδραση από άμεσες και έμμεσες πηγές ρύπανσης.

Η παρακολούθηση και η ενημέρωση των αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θα συμβάλλουν σε μία περισσότερο ολοκληρωμένη εκτίμηση της ποιότητας του θαλάσσιου νερού και των ιζημάτων.

- 1) Πρώτη πρόταση για τη συνέχεια της έρευνας είναι η λεπτομερής γεωχημική ανάλυση των ιζημάτων για την αναγνώριση των κύριων στοιχείων και ορυκτών.
- 2) Δεύτερη πρόταση είναι η ραδιοχρονολόγηση των πυρήνων.
- 3) Τρίτη πρόταση είναι η εφαρμογή νέων εργαστηριακών μεθόδων, όπως του φθορισμού ακτίνων Χ, για τη λεπτομερή ανάλυση των μορφών των μετάλλων (metal speciation) στα ιζήματα και των τρόπων σύνδεσης σε αυτά.
- 4) Τέταρτη πρόταση είναι η διερεύνηση της επίδρασης των μετάλλων στο οικοσύστημα. Σε αυτήν, συμπεριλαμβάνονται μελέτες βιοσυσσώρευσης σε βενθικούς οργανισμούς (πεταλίδες, σαλιγκάρια, αχινούς).
- 5) Πέμπτη πρόταση, είναι ο προσδιορισμός και άλλων στοιχείων στο θαλάσσιο νερό και στα ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού.
- 6) Τελευταία πρόταση, είναι ο προσδιορισμός οργανικών ρύπων και κυρίως πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH's) στα επιφανειακά ιζήματα του δυτικού Σαρωνικού.

Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

CCC	Criterion Continuous Concentration
CMC	Criterion Maximum Concentration
USEPA	United States Environmental Protection Agency
RSD	Relative Standard Deviation
RPD	Relative Percent Difference
EF	Enrichment Factors
ERL	Effects Range Low
ERM	Effects Range Median
BEDS	Biological Effects Database for Sediments
NSTP	National Status and Trends Program
SSTT	Spiked Sediment Toxicity Test
TEL	Threshold Effect Level
PEL	Probable Effect Level
OME	Ontario Ministry of the Environment
mERMq	mean Effects Range Medium quotients

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Σ. **Νταϊλιάνης**, Ανθρωπογενείς επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον, διπλωματική εργασία, ΔΠΜΣ, Ωκεανογραφία-Εξερεύνηση, αποτύπωση και διαχείριση θαλάσσιου περιβάλλοντος, τμήματα Γεωλογίας και Βιολογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2020.
2. Α. **Ζαχαρίου**, Ρυθμιστικό πλαίσιο και εναλλακτικές πολιτικές περιβαλλοντικής προστασίας και βιωσιμότητας, όπως απορρέει από το γενικό διεθνές δίκαιο, το δίκαιο της θάλασσας, και την κοινοτική νομοθεσία και πολιτική, διπλωματική εργασία, Τμήμα Διεθνών και Ευρωπαϊκών Σπουδών, πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών στις διεθνείς και ευρωπαϊκές σπουδές, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, 2009.
3. Α. **Θεοδώρου**, Ωκεανογραφία, Εισαγωγή στο Θαλάσσιο Περιβάλλον, εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2004, σελ.139-156, 164-174, 541-565.
4. Μ. **Δασενάκης**, Μ. Λαδάκης, Σ. Καραβόλτσος, Β. Παρασκευοπούλου, Χημική Ωκεανογραφία, Ελληνικά ακαδημαϊκά ηλεκτρονικά συγγράμματα και βοηθήματα, 2015.
5. Μ. **Σκούλλος**, Χημική Ωκεανογραφία, Μία εισαγωγή στη Χημεία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, Αθήνα, 1997, σελ. 104-117, 176-177.
6. Ε. **Manahan**, Water Chemistry, Green Science and Technology of Nature's Most Renewable Resource, chapter 5, Phase Interactions, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011, pp.109-128.
7. TSI **Aquatic Module 1**, Physical Unit 5: Coastal Interactions, Exploring Our Fluid Earth, a product of the Curriculum Research & Development Group (CRDG), College of Education, University of Hawaii, 2015
(<https://manoa.hawaii.edu/exploringourfluidearth/sites/default/files/M1U5Table5.5.%20The%20Wentworth%20scale.pdf>).
8. Α. **Nelson**, Sediment and Sedimentary Rocks, Physical Geology, p.2, Tulane University, 28 April, 2018.
9. C. **Wentworth**, A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments, The Journal of Geology, vol. 30, no. 5, 1922, pp. 377-392, The University of Chicago Press, Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/30063207>
(http://www.science.earthjay.com/instruction/HSU/2015_fall/GEOL_332/labs/lab_07/Wentworth_1922_Clastic_sediments.pdf).
10. D. **Segar**, WW Norton Company, Introduction to Ocean Sciences, Chapter 8: Ocean Sediments, <https://wnorton.com/college/geo/oceansci/ch/08/elcome.asp>, 2006.
11. US, **Department of Commerce**, National Oceanic and Atmospheric Administration, Lesson 15: Sediments, 2019, pp.1-4
(https://www.st.nmfs.noaa.gov/Assets/Nemo/documents/lessons/Lesson_15/Lesson_15-Teacher's_Guide.pdf).
12. Desan Academy, Learners Zone Geography, 2019 pp.1-6
(<https://desanacademy.com/geography/what-are-the-four-types-of-marine-sediments/>).
13. Articlemyriad, Types of marine sediments, 2019, pp.1-4
(<http://www.articlemyriad.com/types-marine-sediments/>).
14. Η. **Kontoyiannis**, Α. Pavlidou, C. Zeri, E. Krasakopoulou, N. Simboura, I. Hatzianestis, V.P. Papadopoulos, E. Rousaselaki, G. Asimakopoulou, and I. Siokou, Thirty years of a

- bottom oxygen depletion-renewal cycle in the coastal yet deep environment of the West Saronikos Gulf (Greece): Its drivers and the impact on the benthic communities, vol. 902, 2023.
15. Sig.J. **Duruibe**, M. Ogwuegbu, and J.Egwurugwu, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, Full length research paper, International Journal of Physical Sciences, Academic Journals, vol.2, Nigeria, May, 2007, pp. 112-118.
 16. A. **Tsoutsia**, V. Kapsimalis, S. Poulos, V. Paraskevopoulou, and E. Dassenakis, Assessment of heavy metals contamination in the coastal sediments of the broader area of Chios Harbor (Aegean Sea) , Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XLVII, 2013 Proceedings of the 13 th International Congress, Chania, Sept. 2013.
 17. S. **Stankovic**, P. Kalaba, and A. Stankovic, Biota as toxic metal indicators, Environchem Lett, vol.12, Berlin, 2014, pp. 63-84.
 18. J. **Buffle**, and H. Leewen, Environmental Particles, International Union of pure and applied Chemistry, Environmental Analytical and physical chemistry series, vol. 1, Taylor and Francis Group, 1992.
 19. Γ. **Βασιλάκη**, Χημικός και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός θαλασσίων ιζημάτων της περιοχής Ελευσίνας και εκτίμηση του επιπέδου ρύπανσης βάσει δεικτών ποιότητας, Πτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων, Χανιά, 2012.
 20. U. **Forstner**, and G.T. Wittmann, Metal pollution in the Aquatic Environment, second revised edition, Germany, 1981, pp. 201-230.
 21. A. **Renieria**, I. Safenkovab, A. Alegakisa, E. Slutskayab, V. Kokarakia, M. Kentouric, B. Dzantievb, and A. Tsatsakisa, Cadmium, lead and mercury in muscle tissue of gilthead seabream and seabass: Risk evaluation for consumers, Elsevier, Food and Chemical Toxicology, vol.124, 2019, pp. 439-449.
 22. P.A. **Cox**, The Elements on Earth. Inorganic Chemistry in the Environment, Oxford University Press, 1995, pp. 28-29, 196-197, 154-157, 277-280, 114-115, 186-190.
 23. Δ. **Κατάκης**, Κ. Μεθενίτης, Χ. Μητσοπούλου, Γ. Πνευματικάκης, Ανόργανη Χημεία Β, Τα Στοιχεία, εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 2002, σελ. 205-209, 287-289, 299-313.
 24. M. **Adel**, and N. Terry, Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, Kluwer Academic Publishers, Plant and Soil, vol. 249, Netherlands, 2003, pp. 139–156.
 25. G. **Thomas**, and M. William, Chemistry of the Environment, Prentice Hall, New Jersey, 1996, pp.319-321.
 26. Δ. **Παϊταρίδης**, Ρύπανση Θαλάσσιου Περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα: επίπεδα ρύπανσης ελληνικών θαλασσών και Μεσογείου, πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη, 2015.
 27. 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.
 28. R.F. **Hertel**, T. Maass, and V.R. Muller, Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Germany, World Health Organization, International Programme On Chemical Safety Environmental Health Criteria, Geneva, 1991.

29. R. **Hübner**, K.B. Astin, and R.J.H. Herbert, Heavy metal—time to move on from semantics to pragmatics, *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 12, 2010, pp. 1511–1514.
30. H. **Bradl**, *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, Elsevier/Academic Press, London, 2005.
31. Γ. **Συλαίος**, Τεχνικές Περιβαλλοντικής Διαχείρισης και Οικονομικής Αποτίμησης Ι, Διάλεξη 4: Τεχνολογίες που συνδέονται με τη διαχείριση φυσικών πόρων και οικοσυστημάτων, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών, Τεχνολογίες Περιβάλλοντος στην Περιβαλλοντική νομοθεσία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, 2022.
32. Ξ. **Λοϊζίδου**, Παράκτια Ζώνη και τουριστική ανάπτυξη, *Ελληνικό Πανόραμα*, Ακτή, Κέντρο Μελετών και Έρευνας, τεύχος 64, 2008 (www.akti.org.cy)
33. C. J. **Crossland**, D. Baird, J. Ducrotoy, and H. Lindeboom, Chapter 1, The Coastal Zone—a domain of Global interactions, *Research Gate*, May, 2006.
34. R. **Kuchling**, *State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment*, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.
35. Π. **Παναγιωτίδης**, Κ. Πάγκου, ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.-Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, Τεχνική έκθεση, Οδηγία Πλαίσιο για την Θάλασσα Στρατηγική (2008/56/ΕΚ), Πρώτος εξαετής κύκλος εφαρμογής (2012-2018), Άρθρο 8: Καταγραφή της κατάστασης των θαλασσίων υδάτων Άρθρα 9 & 10: Προσδιορισμός της Καλής Περιβαλλοντικής Κατάστασης και Περιβαλλοντικοί στόχοι, τελικό προσχέδιο, Αθήνα, 2018.
36. Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, Υδάτινο και Θαλάσσιο Περιβάλλον, 2020 (<https://www.eea.europa.eu/el/themes/water/intro>).
37. Λ. **Περιβολιώτης**, Εφαρμογή ολοκληρωμένου προγράμματος παρακολούθησης θαλασσίων υδάτων, GR02- Ολοκληρωμένη Διαχείριση Θαλασσίων και εσωτερικών υδάτων, Χρηματοδοτικός μηχανισμός ευρωπαϊκού οικονομικού χώρου (ΧΜ ΕΟΧ) 2009-2014, Τίτλος Παραδοτέου Αναβάθμιση επιλεγμένων σταθμών παρακολούθησης με την προσθήκη νέων αισθητήρων-Επέκταση της καταγραφικής ικανότητας του δικτύου, ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., 28 Απριλίου 2017.
38. Κ. **Καπίρης**, Καταγραφή των θαλασσίων ειδών του Σαρωνικού Κόλπου και επιδράσεις της ρύπανσης σε αυτούς: μία βιβλιογραφική ανασκόπηση, γεωτεχνικά επιστημονικά θέματα, επιστημονικό περιοδικό του γεωτεχνικού επιμελητηρίου της Ελλάδας, τόμος 5, τεύχος 2, 1994.
39. Α. **Γιαννοπούλου**, Κ. Σακελλάρη, Β. Παρασκευοπούλου, Μ. Δασενάκης, Μ. Σκούλλος, Κάδμιο, Χαλκός και Μόλυβδος σε ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου το 2004, 8^ο πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Θεσσαλονίκη, 2006.
40. N. **Friligos**, Nutrients of the Saronikos Gulf in relation to environmental characteristics (1973-1976), *Hydrobiologia* vol.112, 1984, pp.17-25.
41. 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, *Marine Pollution Bulletin*, vol.87, 2014, pp. 323-337.
42. P. **Foutrakis**, and G. Anastasakis, Quaternary continental shelf basins of Saronikos Gulf, Aegean Sea, *Geo-Marine Letters*, Springer Nature 2000, vol.40, 2020, pp. 629-647.

43. Α. **Μπουγιούρης**, Μεταπαγετώδης λιθοφασική εξέλιξη στο μέτωπο της ακτογραμμής στον Ανατολικό Σαρωνικό, διπλωματική εργασία, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2016, 12-14.
44. G.**Drakatos**, V. Karastathis, J. Makris, J. Papoulia, G. Stavrakakis, 3D crustal structure in the neotectonic basin of the Gulf of Saronikos (Greece), Sciencedirect, Elsevier, 2005, pp.55-65.
45. Η. **Μαριολάκος**, Δ. Θεοχάρης, Shorelines displacement in the Saronic gulf area during the last 18.000 years and the Kihrea Paleolake, Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. 34, issue 1, 2001, pp. 405–413.
46. Β. **Λυκούσης**, Χ. Αναγνώστου, Ιζηματολογική και παλαιογεωγραφική εξέλιξη του Σαρωνικού κόλπου στο τέλος του Τεταρτογενούς, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Ψηφιακή βιβλιοθήκη τμήματος Γεωλογίας «Θεόφραστος», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1993, 501-510.
47. Η. **Μαριολάκος**, Η γεωπεριβαλλοντική διάσταση της Ελληνικής Μυθολογίας, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Τομ. XXXIV/6, 2065-2086, 2002, Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001.
48. Δ. **Αντωνιάδης**, Ι. Καββαδάς, Ορυκτολογική μελέτη των πετρωμάτων στην περιοχή Σουσάκι, πτυχιακή εργασία, τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2017, 7-12.
49. V. **Dieltrich**, P. Gaitanakis, I. Mercolli, and R. Oberhansli, Geological map of Aegina Island, Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος, τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Πρακτικά 6^{ου} συνεδρίου, Αθήνα 1993.
50. G. **Pe-Piper**, and D. Piper, The effect of changing regional tectonics on an arc volcano: Methana, Greece, Journal of Volcanology and Geothermal Research, Elsevier, vol.260, Canada, 2013, pp. 146-163.
51. Γεώτοπος ηφαιστείου Μεθάνων, Δήμος Τριζοινίας-Μεθάνων, <https://www.arcgis.com/apps/MapSeries/index.html?appid=941a554ac1db4ce8a2cef980e14d6638>, Μάιος 2020.
52. A.**Kelepertsis**, D.Alexakis, and I.Kita, Environmental Geochemistry of soils and waters of Susaki Area, Korinthos, Greece, Environmental Geochemistry and Health, Department of Geology, Section of Economic Geology and Geochemistry, University of Athens, Research Institute of Materials, Akita University, Japan, 2001, pp.117-127.
53. Μ. **Γκούβη**, Γεωλογική και πετρολογική μελέτη των υπερβασικών πετρωμάτων της οφιολιθικής εμφάνισης των Γερανείων, σχολή θετικών επιστημών, πτυχιακή εργασία, τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2018.
54. Ι. **Whitbread**, and A. Mari, Provenance and proximity: A technological analysis of Late and Final Neolithic ceramics from Euripides Cave, Salamis, Greece, Journal of archaeological Science, vol.41, Athens, 2014, pp.79-88.
55. Κ. **Κομνίτσας**, Γ. Μπάρτζας, Γενικοί και θεματικοί χάρτες Αίγινας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Agrostrategies, (agrostrat.gr/el), Πολυτεχνείο Κρήτης, 2019.
56. Ε. **Papathanassiou**, and A. Zenetos, State of the Hellenic marine environment, Characteristics of surface sediments, H.C.M.R., Athens, 2005, pp. 34-42, 95-103.
57. Β. **Παρασκευοπούλου**, Διακίνηση και χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια περιοχή, επηρεαζόμενη από βιομηχανική ρύπανση (ΒΔ Σαρωνικός), διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2009.

58. **Ι. Σιώκου-Φράγκου**, Παρακολούθηση οικοσυστήματος του Σαρωνικού κόλπου υπό την επίδραση της εκβολής των λυμάτων του αγωγού της Ψυτάλλειας, Ερευνητικό πρόγραμμα για την ΕΥΔΕ/ΑΕΛΜΠ/ΥΠΕΧΩΔΕ, ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, Τελική Έκθεση 2003-2004, Αθήνα, 2004.
59. **Η. Kontoyiannis**, Observations on the circulation of the Saronikos Gulf: A Mediterranean embayment sea border of Athens, *Journal of Geophysical Research.*, vol.115, Greece, <https://doi.org/10.1029/2008JC005026>, 2010.
60. Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, **Βάση Δεδομένων** Παρακολούθησης Λειτουργίας, Θριάσιο, <http://astikalimata.ypeka.gr/>, τελευταία πρόσβαση 05/01/2018.
61. Δικτυακός τόπος ΕΥΔΑΠ Α.Ε. (Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτευούσης), Αποχέτευση και επεξεργασία λυμάτων, επεξεργασία λυμάτων, <https://www.eydap.gr/TheCompany/CompanyProfile/>, Ιούνιος 2022.
62. **Ν. Γιαννικόπουλος**, Ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών στη δυτική λεκάνη του Σαρωνικού κόλπου, ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, διατμηματικό μεταπτυχιακό Ωκεανογραφίας και διαχείρισης Θαλάσσιου Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2008, σελ.147.
63. **Α. Γεωργακοπούλου**, Μ. Μιχάλη, Θρεπτικά συστατικά στον Σαρωνικό κόλπο, ΕΚΠΑ, σχολή θετικών επιστημών, πτυχιακή εργασία, τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2018.
64. **Μ. Μακερούφα**, Βαρέα μέταλλα στον Κόλπο της Ελευσίνας: Χωρικές διακυμάνσεις και διαχρονικές τάσεις, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών Χημείας, ειδίκευση στη Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2016.
65. **Ε. Βρεττού**, Βαρέα μέταλλα σε πυρήνες ιζημάτων του Σαρωνικού κόλπου, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών Χημείας, ειδίκευση στη Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2019.
66. **Γ. Παναγοπούλου**, Βαρέα μέταλλα (Hg, Pb, Cd) σε υδατικά δείγματα και ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών Χημείας, ειδίκευση στη Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2018.
67. **Π. Ξαρχής**, Βαρέα μέταλλα (Cu, Ni, Zn) σε υδατικά δείγματα και ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών Χημείας, ειδίκευση στη Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2018.
68. **Β. Παρασκευοπούλου**, Μ. Δασενάκης, Σ. Τριανταφυλλάκη, Ν. Γιαννικόπουλος, Μ. Σκούλλος, Βαρέα μέταλλα στα ιζήματα παράκτιας περιοχής επηρεαζόμενης από βιομηχανικές δραστηριότητες, 9^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Πρακτικά, τ.1, σελ.228-232, Αθήνα, 2009.
69. **Ε. Stroglyoudi**, S. Zervoudaki, V. Paraskevopoulou, J.A. Campillo, V.Bouga, and E. Krasakopoulou, Metal and metallothionein concentrations in zooplankton from Saronikos Gulf in relation to metal concentrations in seawater: spatial and temporal variability, 11^ο πανελλήνιο συμπόσιο ωκεανογραφίας και αλιείας, Μυτιλήνη, 2015.
70. **Μ. Scoullou**, M. Dassenakis, V. Paraskevopoulou, F. Botsou, Aik. Sakellari, S. Karavoltsos, C. Zeri, E. Krasakopoulou, and T. Zervoudaki, Trace metals in seawater and sediments of the Gulf of Elefsis: 1977-2015, Laboratory of Environmental Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Athens, Panepistimioupoli Zografou, 15776, Athens, Greece, Institute of Oceanography, Hellenic Centre for Marine Research (HCMR), 47 km AthinonSouniou ave., 19013 Anavysos, Greece, 2015.

71. G. **Katsouras**, The Aristeia (“Excellence”) Project for the “Integrated study of trace metals biogeochemistry in the coastal marine environment”, International Conference on the Environmental Perspectives of the Gulf of Elefsis, Greece, 2015.
72. E. **Prifti**, E. Kaberi, C. Zeri, E. Rousselaki, P. Michalopoulos, M. Dassenakis, Calculation of benthic fluxes of metals using the pore water metal concentrations and the results from incubation experiments, 11^o Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας, Μυτιλήνη, Λέσβος, Ελλάδα, 2015.
73. Motor Oil (https://www.moh.gr/Home.aspx?a_id=256), Ιούνιος 2020.
74. Απολογισμός βιώσιμης ανάπτυξης 2016, Cablel, Ελληνικά Καλώδια, Όμιλος (www.cablel.com), 2018.
75. Cenergy Holdings, 2023 (<http://www.cenergyholdings.com/el/sustainability/environment/>).
76. Μύλοι Σόγιας Α.Ε., <http://www.soya-mills.gr/>.
77. Μύλοι Παπαφίλη Α.Ε., <http://papafili.gr/>.
78. Πέρλα Ελληνικών Άλας, ΕΠΕ : ALL.BIZ: Ελλάδα, <https://1197-gr.all.biz/group-goods>.
79. Μουρίκης Α.Ε., <http://www.mourikis.gr/content/16/egkatastaseis/>.
80. Ελληνική Δημοκρατία, Υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων, γενική διεύθυνση φυτικής παραγωγής, διεύθυνση προστασίας φυτικής παραγωγής, τμήμα γεωργικών φαρμάκων, Χορήγηση οριστικής έγκρισης του βιοκτόνου NEODON, Αθήνα, 18 Σεπτεμβρίου 2012.
81. Ελληνική Δημοκρατία, Υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων, γενική διεύθυνση βιώσιμης φυτικής παραγωγής, διεύθυνση προστασίας φυτικής παραγωγής, τμήμα φυτοπροστατευτικών και βιοκτόνων προϊόντων, Ανάκληση εγκρίσεων κυκλοφορίας βιοκτόνων, βάσει του άρθρου 95 του καν.(ΕΕ) 528/2012, Αθήνα, 30 Νοεμβρίου 2015.
82. Loutraki. (n.d.). Αρχική. Δήμος Λουτρακίου. <http://new.loutraki-agioitheodoroi.gr/>.
83. Ο Δήμος Κορινθίων, <http://www.korinthos.gr/dimos/>, 2020.
84. Megara. (n.d.). Αρχική. Δήμος Μεγάρων. <http://www.megara.gr/portal/>.
85. Επίσημη ιστοσελίδα δήμου Τροιζήνας- Μεθάνων, http://www.dimostroizinias-methanon.gr/gr_plirofories.html, 17 Ιουλίου 2020.
86. Epidavros Official website, <https://epidavros.gr/municipality>, 27 Αυγούστου 2021.
87. Εφημερίδα της Κυβέρνησης της Ελληνικής Δημοκρατίας, τεύχος πρώτο, αρ.φύλλου 87, 2010(<https://web.archive.org/web/20100705024807/>, http://www.kedke.gr/uploads/N38522010_KALLIKRATIS_FEKA87_07062010.pdf).
88. Δήμος Σαλαμίνας, <http://www.salamina.gr>, 11 Δεκεμβρίου 2023.
89. Kallikratis. (2013, July 26), Δήμος Αίγινας, Καλλικράτης, <https://www.kallikratis.org/dimos-aiginas-pe-nison>, 26 Ιουλίου 2013.
90. R.**Rubio**, and A.M. Ure., Approaches to sampling and sample pre-treatments for metal speciation in soils and sediments, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 51, 1993, pp.205-217.
91. D.**Loring**, and R.T. Rantala, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, Earth-Science Reviews, vol.32, 1992, pp. 235-283.

92. S. **Vegueria**, J. Godoy, R. Calixto de Campos, and R. Goncalves, Trace element determination in seawater by ICP-MS using online, offline and bath procedures of preconcentration and matrix elimination, ELSEVIER, *Microchemical Journal*, vol.106, 2013, pp. 121-128.
93. Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual, BIO-RAD, Bio-Rad Laboratories, 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547, LIT200 Rev B.
94. P. **Nomngongo**, C. Ngila, T. Msagati, and B. Moodley, Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES), *Physic and Chemistry of the Earth*, Elsevier, vol.66, 2013, pp.83-88.
95. T.M.**Florence**, and G.E. Batley, Trace metals species in seawater-I, Removal of trace metals from seawater by a chelating resin, *Talanta*, vol.23, 1976, pp. 179-186.
96. E.**Mentasti**, O. Abollino, M. Aceto, and C. Sarzanini, The retention of metal species by different solid sorbents. Mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake, *Analytica Chimica Acta*, vol.411, 2000, pp.223-237.
97. E. **Rubi**, M. Jimenez, F. Bausa de Mirabo, R. Forteza, and V. Cerda, Preconcentration and atomic absorption determination of irin by sequential injection analysis, Elsevier, *Talanta*, vol.44, 1997, pp. 553-562.
98. J. **Sondergaard**, G. Asmund, and M. Larsen, Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line pre-concentration on a Chelex-100 column using a standard instrument setup, ELSEVIER, *MethodsX* 2, Denmark, 2015, pp. 323-330.
99. J.P. **Riley**, and D. Taylor, Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry, *Analytica Chimica Acta*, vol.40, 1968, pp.479-485.
100. A. **Ebling**, and W. Landing, Sampling and analysis of the sea surface microlayer for dissolved and particulate trace elements, Elsevier, *Marine Chemistry*, vol.177, USA, pp.134-142.
101. A.P. **Walsh**, and J. O' Halloran, Chromium Speciation in Tannery Effluent-II. Speciation in the Effluent and in a Receiving Estuary, *Water Research*, vol.30, no 10, 1996, pp.2401-2412.
102. H. **Planquette**, and R. Sherrell, *Limnology and Oceanography: methods*, Sampling for particulate trace element determination using water sampling bottles: methodology and comparison to in situ pumps, vol.10, 2012, pp.367-388.
103. P.A. **Tanner**, and L.S Leong, The effects of different drying methods for marine sediment upon moisture content and metal determination, *Marine Pollution Bulletin*, vol.31, issues 4-12, 1995, pp.325-329.
104. Π. **Μαύρος**, Στοιχεία φυσικών διεργασιών, κεφάλαια 8 και 12, Ξήρανση, https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/fd/dry/ch08_xiransi_A4.pdf.
105. ISO 11047/1998 Soil quality-Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc-Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
106. M. **Peña-Icart**, M. Villanueva, C. Alonso Hernández, J. Rodríguez Hernández, M. Behar, and M. Pomares Alfonso, Comparative Study of Digestion Methods EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb Contamination Assessment in

- Marine Sediments, ISO 14869-1:2001 method, 2011, pp.6-7 (<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00720186/document>).
107. National research Council Canada, Certificate of analysis pacs 3, Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents.
108. Method 3051A, Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, February 2007, p.15 (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>).
109. Wageningen University, Environmental Sciences, reference material, Certificate of Analysis ISE sample 921, International Soil-Analytical Exchange.
110. **Δ.Ε.Π.Π.Ε.Θ** (Δίκτυο Εργαστηρίων Παρακολούθησης Ποιότητας Περιβάλλοντος Ελληνικών Θαλασσών), Τελική Τεχνική Έκθεση του Προγράμματος Παρακολούθησης Ποιότητας Περιβάλλοντος Ελληνικών Θαλασσών 2004-2005, Αθήνα, 2006.
111. M. **Hoogsteen**, E.Lantinga, E.Bakker, and P.Tittonell, An evaluation of the Loss-on-Ignition Method for Determining the Soil Organic Matter Content of Calcareous Soils, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Taylor and Francis Group, vol.49, no. 13, The Netherlands, 2018, pp.1541-1552.
112. A. **Walkley**, A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils: Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents, Soil Science, vol. 63, issue 4, 1947, pp.251-264.
113. M.L., **Jackson**, Soil Chemical Analysis, Soil Science Society of America Journal, vol. 22, issue 3, 1958, pp.272-272.
114. P.**Avramidisa**, K. Nikolaoua, and V. Vlasoula Bekiarib, Total Organic Carbon and Total Nitrogen in Sediments and Soils: A Comparison of the Wet Oxidation – Titration Method with the Combustion-Infrared Method, Sciencedirect, Elsevier, 2015, pp.425 – 430.
115. Κείμενα που εγκρίθηκαν - Τετάρτη 14 Ιανουαρίου 2004. (n.d.). © Ευρωπαϊκή Ένωση, 2004 - Πηγή: Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο.
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+20040114+ITEMS+DOC+XML+V0//EL&language=EL#sdocta2>
116. N.**Tam**, and M.Yao, An Accurate, Simple and Novel Analytical Method for the Determination of Total Organic Carbon in Sediment, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol.72, issue 2, 1998, pp. 137-150.
117. Κεφάλαιο 4.7, Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης,
https://www.mred.tuc.gr/fileadmin/users_data/mred/yliko_labs/geochemistry/AAS_atomic_absorption.pdf, 12 Μαρτίου 2020.
118. D.J. **Butcher**, and J.Sneddon, A Practical guide to Graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications, editor Winefordner J.D, John Wiley and Sons Inc, vol. 149, 1998, pp. 15-17, 40-45, 45-54, 64-90.
119. N. **Θωμαΐδης**, Ατομική Φασματομετρία, τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, 2020 (http://trams.chem.uoa.gr/docs/01_AAS.pdf).
120. D.**Skoog**, F.J. Holler, and T. A. Nieman, Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, 1998, pp.245-320.

121. Ειδικές φασματοχημικές τεχνικές, Ατομική Φασματομετρία, https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/06SAT_01_ICP_ICPMS.pdf, Ιανουάριος 2021.
122. Periodic table mix 1 for ICP, TraceCERT®, 33 elements, 10 mg/L in nitric acid https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/92091?lang=en®ion=GR&gclid=EAlalQobChMI0-r4hbft4AlVYqwYCh2f4wi6EAAYASAAEgKUrPD_BwE, 6 Μαρτίου 2019.
123. M. **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, Sciencedirect, 2007, pp.98-109.
124. S. **Tankere**, N. Price, and P. Statham, Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea, Journal of Marine Systems vol.25, Elsevier, UK, 2000 , pp.269-286.
125. B. **Ouddane**, E. Martin, A. Boughriet, J. C. Fischer, and M. Wartel, Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine river estuary, Marine Chemistry, vol. 58, 1997, pp.189-201.
126. M. **Ozturk**, Trends of trace metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) distributions at the oxic-anoxic interface and in sulfidic water of the Drammensfjord, Elsevier, Marine Chemistry, vol. 48 , Norway, 1995 , pp. 329-342.
127. A. **Koschinsky**, A. Winkler, and U. Fritsche, Importance of different types of marine particles for the scavenging of heavy metals in the deep-sea bottom water, Pergamon, Applied Geochemistry, vol.18, Germany, 2003, pp. 693-710.
128. C. **Pohl**, and U. Hennings, The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea, Elsevier, Marine Chemistry, vol.65, Germany, 1999, pp.41-53.
129. J. L. **Morford**, and S. Emerson, The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 63, 1999, pp. 1735-1750.
130. R.**Russo**, Development of marine water quality criteria for the USA, Pergamon, Marine Pollution Bulletin, vol. 45, 2002, pp.84-91.
131. United States Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria, National Recommended Water Quality Criteria-Aquatic Life Criteria Table, <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>, 2017.
132. M. **Dassenakis**, M. Scoullou, K. Rapti, A. Pavlidou, D. Tsorova, V. Paraskevopoulou, E. Rozi, A. Stamateli, and M. Siganos, The distribution of copper in Saronikos Gulf after the operation of the wastewater treatment plant of Psittalia, Global Nest, 2003, pp. 135-145.
133. Worms, World Register of Marine Species. <http://www.marinespecies.org/aphia.php>.
134. A.P. **Karageorgis**, F. Botsou, H. Kaberi, and H. Iliakis, Geochemistry of major and trace elements in surface sediments of the Saronikos Gulf (Greece): Assessment of contamination between 1999 and 2018, Science of the Total Environment, vol. 717, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137046>, 2020.
135. E. **Λαδάκης**, Μελέτη σύγχρονων βιογενών δομών στην επιφάνεια θαλασσίων ιζημάτων, διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, Απρίλιος 2006.

136. A. **Karageorgis**, C. Anagnostou, and H. Kaberi, Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implication for river runoff and anthropogenic impact, *Applied Geochemistry*, vol. 20, issue 1, 2005, pp. 69-88.
137. A. **Tessier**, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, Particulate trace-metal speciation in stream sediments and relationships with grain-size - implications for geochemical-exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 16, 1982, pp. 77- 104.
138. A.P. **Karageorgis**, C. Perissoratis, and Ch. Anagnostou, Characteristics of surface sediments, State of the Hellenic marine environment, Coastal areas: Circulation and hydrological features, H.C.M.R., Athens, 2005, pp. 78-79.
139. E. **Prifti**, H. Kaberi, V.Paraskevopoulou, P.Michalopoulos, C.Zeri, S. Iliakis, M.Dassenakis, and M.Scoullos, Vertical Distribution and Chemical Fractionation of Heavy Metals in Dated Sediment Cores from the Saronikos Gulf, Greece, *Journal of marine Science and Engeneering*, vol.10, no 3, 2022.
140. R. **Psyllidou-Giouranovits**, and A. Pavlidou, Chemical characteristics in Catsiki V.A. (ed), Pollution research and Monitoring program in Saronikos gulf, Technical report, 1998.
141. M. El **Barjy**, M. Maanan, M, Maanan, F. Salhi, A. Tnoui, and B. Zourahah, Contamination and environmenta risk assessment of heavy metals in marine sediments from Tahaddart estuary (NW of Morocco), *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2020, pp. 1-16.
142. A.P.**Karageorgis**, H. Kaberi, N.B. Price, G.K.P. Muir, J.M. Pates, and V. Lykousis, Chemical composition of short sediment cores from Thermaikos Gulf (Eastern Mediterranean): Sediment accumulation rates, trawling and winnowing effects, *Continental Shelf Research*, vol. 25, 2005, pp.2456–2475.
143. W. **Salomons**, and U. Förstner, *Metals in the Hydrocycle*, 1, Springer Berlin, Heidelberg, Berlin, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>, 1984, pp. 352.
144. C. **Reinmann**, and P. de Caritat, Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors, *Science of the Total Environment*, vol.337, 2005, pp. 91-107.
145. G. **Abraham**, and R. Parker, Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, *Environ Monit Assess*, vol. 136, Auckland, New Zealand, 2008, pp. 227-238.
146. M. **Barbieri**, The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination, Department of Earth Science, Sapienza University of Rome, *Journal of Geology & Geophysics*, vol.5, issue 1, Rome, 2016.
147. 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, *Environmental Management*, vol.19, issue 1, 1995, pp. 81-97.
148. J. **Hahladakis**, E. Smaragnaki, G. Vasilaki, and E. Gidaragos, Use of Sediment Quality Guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments, *Environmental Monitoring Assessment*, vol.185, Springer Science+Business Media B.V. 2012, pp.2843–2853.
149. Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program, <http://ecoelectrica.com/wp-content/uploads/2015/12/Sediment-Quality-Guidelines.pdf>, 1999.

150. Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: CCME Water Quality Index 1.0, Technical Report. In: Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 1999.
151. Σ. **Ρεπάνη**, Επίπεδα και Γεωχημική Κατανομή Μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα και πυρήνες του κόλπου της Ελευσίνας, ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών, ειδίκευση Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2017.
152. D. **Joksimović**, A. Perošević, A. Castelli, B. Pestorić, D. Šuković, and D. Đurović, Assessment of heavy metal pollution in surface sediments of the Montenegrin coast: a 10-year review, *Journal of Soils and Sediments*, vol. 20, 2020, pp.2598–2607.
153. E.R.**Long**, and C.J. Wilson, On the Identification of Toxic Hot Spots using Measures of the Sediment Quality Triad, *Marine Pollution Bulletin*, vol.34, no.6, Elsevier Science, Pergamon, 1997, pp.373-374.
154. 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.
155. A. **Gredilla**, T. Stoichev., S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, A. Rodriguez-Irretagoiena, P. de Morais, G. Arana, and J.M. Madariaga, Spatial distribution of some trace and major elements in sediments of the Cávado estuary (Esposende, Portugal), *Marine Pollution Bulletin*, vol. 99, 2015, pp. 305–311.
156. A.P. **Karageorgis**, F. Botsou, H. Kaberi, H., and H. Iliakis, Dataset on the major and trace elements contents and contamination in the sediments of Saronikos Gulf and Elefsis Bay, Greece, Data in brief, *Sciencedirect*, vol. 29, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105330>, 2020a, pp. 2352-3409.
157. M. **Κωστάκης**, N. Θωμαΐδης, M. Κουππάρης, Εκτίμηση αβεβαιότητας στις χημικές μετρήσεις, In Trace Analysis and Mass Spectrometry Group, Εργαστήριο αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, 2012
(http://trams.chem.uoa.gr/wp-content/uploads/2019/04/U_new_2012.pdf).
158. R.F. **Nolting**, A. Ramkema, and J.M. Everaarts, The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d'Arguin (Mauritania), Pergamon, *Continental Shelf Research*, v. 19, The Netherlands, 1999, pp. 665-691.
159. B. **Sundby**, Transient state diagenesis in continental margin muds, *Sciencedirect*, *Marine Chemistry*, vol. 102 <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.016>, 2006, pp. 2-12.
160. N. **Kiratli**, and M. Ergin, Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments, Pergamon, *Applied Geochemistry*, vol.11, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00037-6), 1996, pp. 775-788.
161. X. **Chen**, S. Li, S.M. Newby, T.W. Lyons, F. Wu, and J.D. Owens, Iron and manganese shuttle has no effect on sedimentary thallium and vanadium isotope signatures in Black Sea sediments, Elsevier, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 317, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.11.010>, 2022, pp. 218-233.
162. T. **Kanellopoulos**, N. Kapetanaki, I. Karaouzas, F. Botsou, A. Mentzafou, H. Kaberi, V. Kapsimalis, V., A. Karageorgis, Trace element contamination status of surface marine sediments of Greece: an assessment based on two decades (2001–2021) of data,

Environmental Science and Pollution Research, vol. 29, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20224-y>, 2022, pp.45171-45189.

163. I. **Koukounari**, V. Paraskevopoulou, A. Karditsa, P. Koulouri, S. Poulos, C. Dounas, and M. Dassenakis, Trace metal concentrations in the offshore surficial sediment of the Heraklio Gulf (Crete Island, East Mediterranean Sea), *Mediterranean Marine Science*, vol.21, no 1, 2020, pp. 84-104.
164. M. **Iatrou**, G. Papatheodorou, M. Geraga, and G. Ferentinos, The study of heavy metal concentrations in the red mud deposits at the gulf of Corinth, using multivariate techniques, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2010, Proceedings of the 12th International Congress Patras, May, 2010.
165. E. **Πουσελάκη**, Επίπεδα και διακυμάνσεις συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στις εκβολές του Σπερχειού ποταμού και στον Μαλιακό κόλπο, ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, διατμηματικό μεταπτυχιακό Ωκεανογραφίας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2007.
166. G. **Sylaios**, N. Kamidis, and N. Stamatis, Assessment of Trace Metals Contamination in the Suspended Matter and Sediments of a Semienclosed Mediterranean Gulf, *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, vol.21, 2012, pp. 673-700.
167. 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), *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, 2011, pp. 547-563.
168. F. **Migani**, F. Borghesi, and E. Dinelli, Geochemical characterization of surface sediments from the northern Adriatic wetlands around the Po river delta. Part I: Bulk composition and relation to local background, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 156, 2015, pp. 72-88.
169. K. **Skordas**, N. Neofitou, L. Tziantziou, D. Vafidis, and C. Neofitou, Heavy metals in the surface sediments of Pagassitikos Gulf, 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, 2009, Proceedings, Volume I, 2009.
170. N. **Καλλιαντέρη**, Trace metals in the water column and in sediments of the Central and Northern Evoikos Gulf, ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2016.
171. C. **Buggy**, and J. Tobin, Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary, *Environmental Pollution*, vol. 155, 2008, pp. 308-319.
172. A. **Buccolieri**, G. Buccolieri, N. Cardellicchio, A. Dell' Atti, A. Di Leo, and A. Maci, Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy), *Marine Chemistry*, vol.99, 2006, pp. 227-235.
173. R.F. **Nolting**, M. Van Dalen, and W. Helder, Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea, *Marine Chemistry*, vol. 53, 1996, pp.285-299.
174. N. **Κουκουζίκα**, Διερεύνηση βιομαρτύρων ρύπανσης στο μύδι *Mutilus Galloprovincialis*. Μελέτες στο πεδίο (Θερμαϊκός-Στρυμονικός κόλπος) και στο εργαστήριο μετά από έκθεση σε ρύπους, διδακτορική διατριβή, τμήμα Βιολογίας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2009.
175. K. **Ζαφειρόπουλος**, Στατιστική ανάλυση με χρήση Η/Υ-Βοηθητικές σημειώσεις για SPSS, Ανοιχτά Ακαδημαϊκά μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, 2024.

176. H. **Pekey**, D. Karakas, S. Ayberk, L. Tolun , M. Bakoglu, Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, vol.48, 2004, pp. 946-953.
177. D. **Relic**, D. CorDevic, A. Popovic, and T. Blagojevic, Speciations of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery, *Environment International*, vol.31, 2005, pp. 661-669.
178. S.L. **Goldsmitha**, M.D. Kromb , A. Sandlerc , and B. Herut, Spatial trends in the chemical composition of sediments on the continental shelf and slope off the Mediterranean coast of Israel, *Continental Shelf Research*, vol. 21, 2001, pp. 1879–1900.
179. M. **Giania**, M. Gabellini, D. Pellegrini, S. Costantinib, E. Beccaloni, R. Giordano, Concentration and partitioning of Hg, Cr and Pb in sediments of dredge and disposal sites of the northern Adriatic Sea, *The Science of the Total Environment*, vol. 158, 1994, pp. 97-112.
180. M. **Schintu**, A. Marrucci, B. Marras, F. Galgani, C. Buosi, A. Ibba, and A. Cherchi, Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 111, 2016, pp. 45-56.
181. A. **El-Sikaily**, A. Khaled, and A. El Nemr, Heavy metal contaminations in Mediterranean sediments, *Impact, Monitoring and Management of Environmental Pollution*, 1st edition, chapter 10, 2011, pp. 233-262.
182. M. **Δασενάκης**, M. Λαδάκης, Θ. Παραμάνη, Β. Παρασκευοπούλου, Α. Σακελλάρη, Διαχείριση Θαλάσσιου Περιβάλλοντος, ανοιχτές ακαδημαϊκές εκδόσεις Κάλλιπος, Εθνικό Πρόγραμμα Ανάπτυξης, 2021-2025, Αθήνα, 2023.
183. A. **Pavlidou**, N. Simboura, K. Pagou, G. Assimakopoulou, V. Gerakaris, I. Hatzianestis, P. Panayotidis, M. Pantazi, N. Papadopoulou, S. Reizopoulou, C. Smith, M. Trantaphyllou, M. Uyarra, I. Varkitzi, V. Vassilopoulou, C. Zeri, and A. Borja, Using a holistic ecosystem-integrated approach to assess thw environmental status of Saronikos Gulf, Eastern Mediterranean, *Ecological Indicators*, Sciencedirect, vol. 96, 2019, pp. 336-350.
184. **Τεχνική έκθεση**, Οδηγία-Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική, Πρώτος εξαετής κύκλος εφαρμογής (2012-2018), Αθήνα, 2018.