

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Κανελλοπούλου Γ., Περδικάτσης Β., Φώσκολος Α.

Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100, Κρήτη, gkanel@mred.tuc.gr, vperdik@mred.tuc.gr, foscologos@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων στον κόλπο της Ελευσίνας σε τρεις σταθμούς δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε με στόχο την χωροχρονική αξιολόγηση του βαθμού επιβάρυνσής του από τις διακριτές πηγές ρύπανσης που προέρχονται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Πρόκειται για έναν αβαθή κόλπο, ο οποίος συνδέεται με τον υπόλοιπο Σαρωνικό με δύο στενούς διαύλους. Η δυσμενής φυσιογραφία του υποβοηθά την εκτεταμένη απόθεση ρυπατών, που προέρχονται τόσο από τα αστικά όσο και από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Ελευσίνας από ανατολικά προς δυτικά χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο αντίστοιχα. Το κύριο ωστόσο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι η εξάπλωση ενός μαύρου στρώματος ιλύος, πλούσιου σε οργανικό υλικό με πάχος μέχρι και 12 εκατοστά, το οποίο είναι άμεσα συσχετιζόμενο με την διαρκή εναλλαγή οξειδωτικών και ανοξικών συνθηκών στην επιφάνεια του ιζήματος. Κατά την θερινή περίοδο οι επικρατούσες ανοξικές συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση αυξημένου οργανικού υλικού προσδίδοντας σε όλη την έκταση της επιφάνειας του βυθού μαύρο χρώμα. Επιπλέον το χρώμα αυτό προέρχεται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Τη χειμερινή περίοδο, κατά την οποία πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου προσδίδει στην επιφάνεια των ιζημάτων ένα καφέ στρώμα του οποίου το πάχος δεν υπερβαίνει τα 0,5 χιλιοστά.

Το pH των ιζημάτων κυμαίνεται από 7.9 έως 8.5 και αυξάνεται με το βάθος. Οι μετρήσεις της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δείχνουν τα αυξημένα ποσοστά αργιλικού υλικού στην δυτική πλευρά του κόλπου. Επίσης η ποσότητα οργανικού άνθρακα εμφανίζεται υψηλότερη στο ανατολικό τμήμα με μέση τιμή 4% και μειώνεται προς τα δυτικά με μέση τιμή 2,5%.

Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, δολομίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, αλβίτης και αλουνίτης. Χαρακτηριστικές είναι οι διαχρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των στοιχείων : Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg και Cd, τα οποία καθορίζουν την περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται μεταξύ των τιμών: Pb:64-203ppm, Ni:37-245ppm, Zn:141-555ppm, Cu:0,6-237ppm, Mn:59-462ppm, Cr:90-257ppm, Hg:95-466ppb και Cd:<1-6463ppb.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε στερεό, κοκκώδες υλικό που καταλήγει ή αναπτύσσεται στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί συστατικό των θαλασσίων ιζημάτων, εφόσον οδηγείται σε απόθεση μέσω της διεργασίας της ιζηματογένεσης. Ο ευρύτερος κύκλος της ιζηματογένεσης περιλαμβάνει τον εξωγενή γεωλογικό κύκλο, την αποσάθρωση και διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων, τη μεταφορά των προϊόντων διάβρωσης, την απόθεση και λιθοποίηση τους (Αναγνώστου κ.ά. 1999).

Η οξειδωτική κατάσταση ενός ιζήματος σχετίζεται άμεσα με το χρώμα του, την οξειδωτική δηλαδή βαθμίδα των ενώσεων του σιδήρου, και από το είδος και την μορφή των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων. Ένας καφέ-κόκκινος χρωματισμός αποτελεί ένδειξη της παρουσίας υδροξειδίου του σιδήρου, ένας γκριζος χρωματισμός επιβεβαιώνει την παρουσία θειούχου σιδήρου και οργανικής ύλης σε λεπτό διαμερισμό, ένας σκούρος γκριζος ή μαύρος χρωματισμός εμφανίζεται σε ιζήματα

πλούσια σε οργανικό υλικό (Yen, 1977). Στις παράκτιες περιοχές το ποσοστό του περιεχόμενου οργανικού υλικού των ιζημάτων είναι αυξημένο σε αντίθεση με τα ιζήματα σε μεγαλύτερα βάθη, όπου υπόκειται σε οξειδωτικές διεργασίες προτού ολοκληρωθεί η καταβύθιση του (Αναγνώστου κ.ά. 1999).

Η χημική σύσταση των θαλασσιών ιζημάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τη σχετική αναλογία κάποιων ορυκτών στα θαλάσσια ιζήματα, τους μηχανισμούς με τους οποίους τα στοιχεία αυτά εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον καθώς και τον συνολικό μηχανισμό ιζηματογένεσης σε μια συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή (Yen, 1977). Όλα τα στοιχεία που περιέχονται στα πετρώματα του γήινου φλοιού περιέχονται και στα θαλάσσια ιζήματα σε ανάλογα επίπεδα συγκεντρώσεων, εφόσον οι φυσικές διεργασίες οδηγούν σε μια ισορροπία. Κάθε αυξητική τάση στην συγκέντρωση τους πιθανότατα οφείλεται σε ανθρωπογενή δραστηριότητα (Jeftic, 1991). (Υπήρχε μια παρατήρηση για τη βιβλιογραφία εδώ. Επισημαίνω ότι και οι τέσσερις παραπάνω γραμμές προέρχονται από την ίδια πηγή, Jeftic, 1991)

Η πλήρης εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης συνίσταται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ρυπαντικών φορτίων και τοξικών ουσιών τόσο στο θαλασσινό νερό και στα ιζήματα όσο και στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ανεύρεση της συγκέντρωσης ενός ρύπου στο θαλασσινό νερό αποτελεί μια ένδειξη της παρουσίας της συγκεκριμένης ουσίας την συγκεκριμένη χρονική στιγμή, παρέχοντας ελάχιστες πληροφορίες όσον αφορά την χωροχρονική του κατανομή. Η μελέτη των ιζημάτων οδηγεί σε χρήσιμες πληροφορίες κατά την πραγματοποίηση γεωχημικών μελετών που αφορούν την θαλάσσια ρύπανση. Κατακόρυφες τομές ιζημάτων διατηρούν την ένταση εισροής ρυπαντών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Κελεπερτζής, 1993). Αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες συνεισφέρουν στην εισαγωγή σημαντικών ποσοτήτων ρυπαντών. Βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα και άλλες τοξικές ουσίες περνούν από την υδάτινη στήλη στις επιφάνειες σωματιδίων και μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης παραμένουν στα ιζήματα (UNEP, 1996). Τα οξειδία του Fe και του Mn αποτελούν συχνούς προσροφητές μετάλλων, ο οργανικός άνθρακας προσροφά μέταλλα σε οξικές και ανοξικές συνθήκες, ενώ σε ανοξικές μόνο συνθήκες τα σουλφίδια αποτελούν τους κύριους προσροφητές (Hagopian-Schlekat et al., 2001).

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια παλαιότερων γεωχημικών και ορυκτολογικών μελετών που πραγματοποιήθηκαν στα ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου με έμφαση σε αυτά του κόλπου της Ελευσίνας (Grimanis et al., 1977, Griggs et al., 1978, MEDPOL/UNEP monitoring program 1983-1993, Scoullou, 1986, Grimanis et al., 1987, Angelidis and Grimanis, 1987, Angelidis and Grimanis, 1989, Kalogeropoulos et al., 1993, Αναγνώστου κ.ά., 1993). Η συγκεκριμένη γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου έγινε με στόχο την χωροχρονική αξιολόγηση του βαθμού επιβάρυνσής του από τις διακριτές πηγές ρύπανσης που προέρχονται από την ανθρωπογενή δραστηριότητα. Αποτελεί τέλος ένα κομμάτι της γενικότερης μελέτης που αφορά στην επιβάρυνση του κόλπου από ανόργανους αλλά και οργανικούς ρυπαντές (Ρόρη, 2002), που προέρχονται από την ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα στη γύρω περιοχή.

1.1 Η περιοχή μελέτης

Ο κόλπος της Ελευσίνας είναι μια αβαθής λεκάνη που επικοινωνεί με τον Σαρωνικό κόλπο δια μέσου δύο στενών διαύλων: τον δίαυλο του Κερασινίου (βάθος 12m, πλάτος επιφάνειας 1200m, πλάτος βυθού 250 m) και τον δίαυλο των Μεγάρων (βάθος 8m, πλάτος επιφάνειας 600m, πλάτος βυθού 170m). Η ασθενής επίδραση από τα νερά του Σαρωνικού επιδεινώνει την δυσμενή περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου (Μαυράκης κ.ά., 2000).

Οι πηγές ρύπανσης του κόλπου είναι οι εξής: 1) Ο κεντρικός αποχετευτικός αγωγός της Αθήνας (περίπου $800.000\text{m}^3/\text{ημέρα}$). Το 20% των λυμάτων εισέρχονται από το δίαυλο Κερασινίου στον κόλπο της Ελευσίνας (Φρίλιγκος, 1978). Η διάχυση των λυμάτων μειώνει το οξυγόνο και αυξάνει τα θρεπτικά και την θολερότητα (Παυλίδου κ.ά., 2000) 2) Τα βιομηχανικά απόβλητα (εταιρείες λιπασμάτων, διυλιστήρια, χαλυβουργική, οινόπνευματοποιεία, βαφεία επίπλων κ.ά.) 3) Η διακίνηση, επισκευή και ναυπήγηση πλοίων, τα διαλυτήρια πλοίων και τα παροπλισμένα πλοία 4) Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια (Χρηστίδης, 1995) 5) Το ρέμα του Αγίου Γεωργίου, το οποίο μεταφέρει τα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψιών, της Βιοχαρτικής, της Βιασφάλτ και τα στραγγίσματα του χώρου ταφής Απορριμμάτων των Άνω Λιοσίων στη θάλασσα. Αξίζει να σημειωθεί ότι από το

1967 έως σήμερα έχουν επιχωματωθεί 1000στρ. θάλασσας, με αποτέλεσμα να αλλάξει η μορφολογία των ακτών.

Όσον αφορά τη μορφολογία του πυθμένα του κόλπου, στο δυτικό του τμήμα διακρίνεται ένα βύθισμα με απότομα πρηνή (μέγιστο βάθος 35 μέτρα) ενώ το ανατολικό του τμήμα χαρακτηρίζεται από ομαλότερο και ρηχότερο ανάγλυφο (μέσο βάθος 20 μέτρα). Η γεωλογία της γύρω περιοχής περιλαμβάνει ασβεστόλιθους, δολομιτικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες, αλλουβιακές προσχώσεις, ριπίδια χειμάρρων, προσχλωσιγενή υλικά κοιλάδων και τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα Αιγαλέου (ΙΓΜΕ, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς).

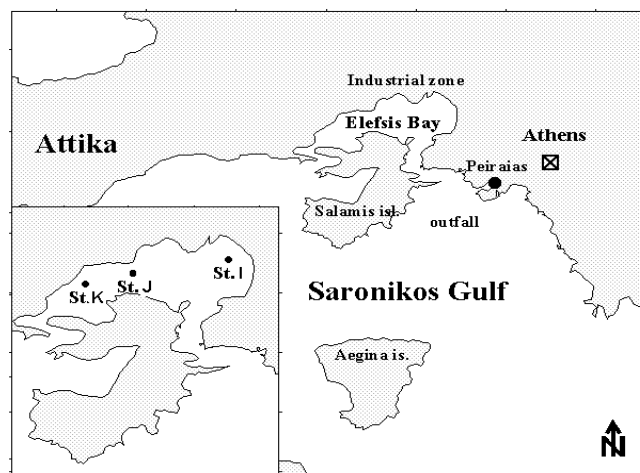
Η μελέτη του αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού (SPM) αποτελεί μια βασική ωκεανογραφική παράμετρο, η οποία παρέχει πληροφορίες σχετικές με τις χημικές, γεωλογικές και βιολογικές διαδικασίες που συμβαίνουν στην παράκτια ζώνη αλλά και στην βαθιά θάλασσα. Το αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό εισέρχεται στον κόλπο της Ελευσίνας από τη χέρσο μέσω του γενικά φτωχού υδρογραφικού δικτύου και από τον αγωγό του βιολογικού καθαρισμού (Ψυττάλεια). Η εποχιακή διακύμανση της επιφανειακής νεφελοειδούς στρώσης (SNL) και της αντίστοιχης κοντά στον πυθμένα (BNL) μελετήθηκαν σε 5 ωκεανογραφικά ταξίδια. Στον κόλπο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν αυξημένες (SNL=1.84mg/l, BNL=2mg/l) σε σχέση με αυτές του υπόλοιπου Σαρωνικού (Καραγεώργης και Αναγνώστου, 2000).

Η διαφάνεια στο κέντρο του κόλπου κυμαίνεται από 2 έως 9m. Η ελάχιστη τιμή παρουσιάζεται το καλοκαίρι ενώ οι μέγιστες τιμές εντοπίστηκαν στο ανατολικό τμήμα του κόλπου την περίοδο της μετάβασης από τη στρωμάτωση στην αναστροφή των νερών (Οκτώβριος-Νοέμβριος). Γενικά, οι τιμές της διαφάνειας είναι οι χαμηλότερες που έχουν μετρηθεί στο Σαρωνικό κόλπο (5-26m). Παρόμοιες τιμές έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές ρυπασμένες και εύτροφες (Μπαρμπετσέας και Παπαγεωργίου, 1997).

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

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με το Ω/Κ σκάφος «Αιγαίο» με δειγματολήπτη τύπου box corer. Οι τρεις σταθμοί δειγματοληψίας (ανατολικός σταθμός Ι, κεντρικός σταθμός J και δυτικός σταθμός Κ) παρουσιάζονται στο σχήμα 1. Το μήκος των πυρήνων ήταν 40 εκατοστά και χαρακτηριστικό ήταν το μαύρο στρώμα ιλύος των 10-12 πρώτων εκατοστών, το οποίο ήταν πλούσιο σε οργανικό υλικό. Η συλλογή των κλασμάτων των ιζημάτων από τους πυρήνες πραγματοποιήθηκε με γνώμονα το χρώμα τους (Πιν. 1).



Σχήμα 1. Η υπό μελέτη περιοχή και οι τρεις σταθμοί δειγματοληψίας

Πίνακας 1. Τα κλάσματα των ιζημάτων που συλλέχθηκαν

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

Ο κοκκομετρικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων έγινε με υγρή κοσκίνιση για το κλάσμα >63 μ m και με χρήση της μεθόδου καθίζησης Atteberg για το κλάσμα της ιλύος και της αργίλου (Müller, 1964). Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκπλύσεις των ιζημάτων με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του θαλασσινού άλατος. Στη συνέχεια το pH των ιζημάτων μετρήθηκε με πεχάμετρο τύπου Inolab, WTW, Level L. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (CEC) υπολογίστηκε με κορεσμό με οξικό αμμώνιο στη συσκευή Kjeldahl και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) με καύση του δείγματος σε φούρνο της Leco συνδεδεμένο με αναλυτή άνθρακα. Η χημική ανάλυση των ιζημάτων για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) με τη συσκευή Siemens, SRS 303. Για να επιτευχθεί η εκατοστιαία χημική σύσταση προσδιορίστηκε επιπλέον η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων στους 1050°C. Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) με τη συσκευή Rigaku, D-max B. Με βάση τις περισσότερες γεωχημικές μελέτες ομοίως και στην συγκεκριμένη η ολική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα ιζήματα προσδιορίστηκε με διαλυτοποίησή τους με χρήση οξέων όπως HNO₃, HCl, HF και θέρμανση (Clark and Vlets, 1981) και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με τη συσκευή Analyst 100, Perkin Elmer. Για τη μέτρηση του Hg συνδέθηκε η γεννήτρια υδριδίων MHS-10 και για τη μέτρηση Cd χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου χαρακτηρίζονται ιλυοαμμώδη και ιλυοαμμώδη με χονδρόκοκκη άμμο από τον ανατολικό προς τον δυτικό σταθμό. Οι τιμές pH, TOC και CEC των ιζημάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2 που ακολουθεί.

Πίνακας 2. Μετρήσεις pH, TOC και CEC των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας

Σταθμός K	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-3cm	7.7	2.8	8.0
3-9cm	7.7	3.4	5.5
9-16cm	7.9	2.7	9.5
16-40cm	8.1	1.6	7.1

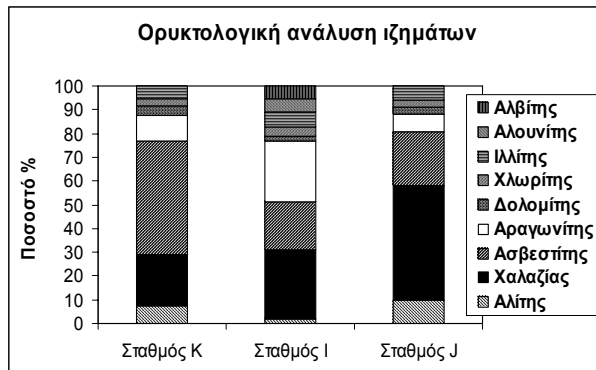
Σταθμός I	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-3cm	8.1	4.2	3.2
3-12cm	8.1	4.7	2.1
12-19cm	8.1	1.7	2.4
19-28cm	8.2	1.1	3.2
28-40cm	8.4	1.1	1.7

Σταθμός J	pH	TOC (%)	CEC (meq/100g)
0-4cm	8.0	3.6	5.4
4-8cm	8.1	2.7	3.9
8-13cm	8.1	2.1	4.7
13-18cm	8.2	1.5	4.9
18-26cm	8.3	1.7	4.4
26-36cm	8.4	1.3	4.8

Το pH παρουσιάζει μια αύξηση και για τους τρεις σταθμούς με το βάθος. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να κινητοποιηθούν από το αιωρούμενο υλικό και τα ιζήματα αν μειωθεί το pH λόγω της παρουσίας φυσικών χηλικών αντιδραστηρίων όπως τα διαλυτά χουμικά συστατικά (Banat et al., 1974). Οι υψηλές τιμές pH που καταγράφονται δεν υποβοηθούν την κινητοποίηση των υπαρχόντων βαρέων μετάλλων κάνοντας τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα.

Το ποσοστό του ολικού οργανικού άνθρακα παρουσιάζεται αυξημένο στα πρώτα 12-16 εκατοστά και στους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας. Το μαύρο στρώμα που παρατηρήθηκε μακροσκοπικά κατά την δειγματοληψία αντιστοιχεί στα ίδια εκατοστά. Οι υψηλότερες τιμές συναντώνται στον ανατολικό σταθμό πιθανότατα λόγω του ότι στην γύρω περιοχή υπάρχουν πηγές οργανικού άνθρακα. Σε παλαιότερη μελέτη οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα στο εσωτερικό του κόλπου ήταν μεταξύ των τιμών 1,6% και 3,5% ενώ εκτός αυτού ήταν 7 φορές μικρότερες (Μαρουλάκου κ.ά., 1997).

Η ορυκτολογική ταυτοποίηση ενός ανόργανου υλικού, ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων του και της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας καθορίζουν την διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφηση (Prandic et al., 1990). Οι χαμηλές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και τα χαμηλά ποσοστά λεπτόκοκκου υλικού προσδίδουν χαμηλή ικανότητα επιφανειακής προσρόφησης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα. Επιπλέον η χαμηλή περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά παρουσιάζεται στην ορυκτολογική σύσταση που ακολουθεί στο σχήμα 2. Τα ποσοστά του ιλλίτη είναι μεταξύ των τιμών 4% έως 9% και του χλωρίτη μεταξύ των τιμών 2% έως 5%. Τα ορυκτά χερσογενούς προέλευσης (χαλαζίας, πλαγιόκλαστα, ιλλίτης, χλωρίτης) υπάρχουν σε χαμηλή περιεκτικότητα στο δυτικό και ανατολικό σταθμό και σε μεγαλύτερη στον κεντρικό σταθμό. Τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης, αραγωνίτης) υπάρχουν σε υψηλή περιεκτικότητα στο δυτικό και ανατολικό σταθμό και σε χαμηλότερη στον κεντρικό. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη αλουνίτη ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) στον ανατολικό σταθμό. Το περιβάλλον ύπαρξης του ορυκτού αυτού σχετίζεται με πλούσια σε θείο νερά. Η ύπαρξη του πιθανότατα οφείλεται στην βιομηχανική δραστηριότητα και συγκεκριμένα στα διυλιστήρια (μονάδες αποθείωσης πετρελαϊκών προϊόντων) που υπάρχουν στην περιοχή γύρω από τον σταθμό αυτό.



Σχήμα 2. Ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας

Η απώλεια πύρωσης σε συνδυασμό με τη χημική ανάλυση XRF (Πιν. 3) συμφωνεί ως προς τα ποσοστά σε ανθρακικά ορυκτά. Τα ποσοστά των Na_2O , TiO_2 , MnO βρέθηκαν μικρότερα του 1% στα ιζήματα και των τριών σταθμών και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Η % χημική σύσταση των ιζημάτων και η % απώλεια βάρους στους 1050°C

Σταθμός Ι	1050°C	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
0-3cm	26.0	28.0	27.0	5.0	11.0	2.0	2.0
3-12cm	26.0	27.0	28.0	5.0	11.0	2.0	2.0
12-19cm	27.5	28.0	27.0	4.5	10.0	2.0	1.5
19-28cm	26.0	28.0	28.0	5.0	11.0	2.0	2.0
28-40cm	27.0	27.0	29.0	4.0	10.0	2.0	1.0

Σταθμός J	1050°C	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
0-4cm	24.0	22.0	31.0	6.0	12.0	3.0	2.0
4-8cm	22.5	24.0	33.0	5.0	12.0	2.5	2.0
8-13cm	23.0	21.0	34.0	5.0	12.0	3.0	2.0
13-18cm	22.5	22.5	32.0	6.0	12.0	3.0	2.0
18-26cm	22.0	22.0	34.0	5.0	12.0	3.0	2.0
26-36cm	21.0	21.0	35.0	5.0	12.5	3.0	2.0

Σταθμός K	1050°C	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
0-3cm	29.0	27.0	22.0	5.0	11.0	2.0	2.0
3-9cm	32.0	34.0	15.5	5.0	10.0	2.0	1.0
9-16cm	27.0	27.0	25.5	5.0	11.0	3.0	2.0
16-40cm	32.0	25.0	28.0	4.0	10.0	3.0	1.5

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων: Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg και Cd (Πιν. 4) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές σε ορισμένα κλάσματα ιζημάτων σε σχέση με τις τιμές υποβάθρου και είναι στα ίδια επίπεδα με τα οποία έχουν μέχρι τώρα προσδιοριστεί από τις προαναφερθείσες μελέτες.

Πίνακας 4. Μέτρηση της συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα ιζήματα σε ppm (mg/Kg)

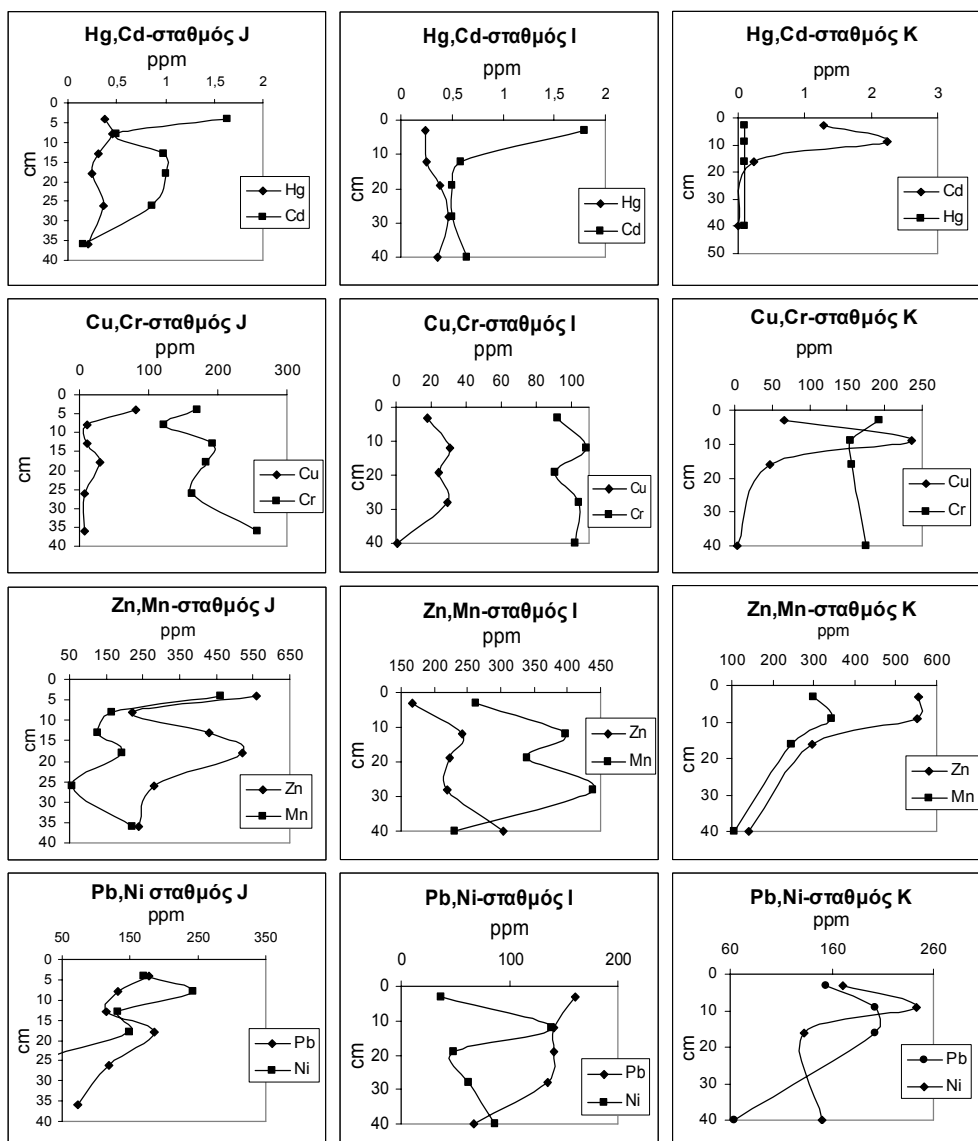
Σταθμός I	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-3cm	92	262	18	167	37	161	0.2	6.5
3-12cm	109	398	30	242	139	141	0.2	0.6
12-19cm	90	340	24	224	48	141	0.4	0.5
19-28cm	104	438	29	220	63	135	0.5	0.5
28-40cm	102	231	1	304	87	67	0.4	0.6

Σταθμός J	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-4cm	169	462	81	560	157	178	0.4	1.6
4-8cm	122	164	11	221	85	132	0.5	1.0
8-13cm	192	128	11	431	143	115	0.3	1.0
13-18cm	184	194	29	522	137	185	0.2	1.0
18-26cm	162	59	6	279	107	119	0.4	0.9
26-36cm	257	219	8	237	155	73	0.2	0.2

Σταθμός K	Cr	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Hg	Cd
0-3cm	193	299	66	555	171	155	0,1	1.3
3-9cm	155	344	237	551	243	203	0,1	2.2
9-16cm	157	245	47	296	133	202	0,1	0.2
16-40cm	176	105	<O.A.*	141	150	64	0,1	0.5

*O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

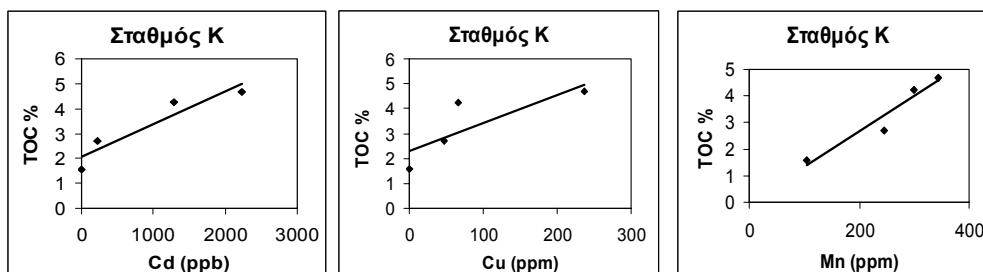
Στο σχήμα 3 απεικονίζονται οι κατακόρυφες κατανομές των συγκεντρώσεων και για τους τρεις σταθμούς από τις οποίες αναδεικνύονται οι διαφορετικές εντάσεις με τις οποίες εισήλθε ο κάθε ρυπαντής στο θαλάσσιο περιβάλλον και η τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου για τον καθένα από αυτούς. Οι αυξημένες τιμές υποβάθρου των Ni και Cr πιθανότατα οφείλονται κυρίως στη γεωλογία της γύρω περιοχής εφόσον στα πετρώματα συναντώνται χρωμονικελιούχος λειμωνίτης και σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (IGME, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς). Η εκτίμηση του επιπέδου της ρύπανσης απαιτεί τον καθορισμό των τιμών της συγκέντρωσης υποβάθρου σύμφωνα με τους Fukue et al, 1999 οι οποίοι στη μελέτη τους χρησιμοποίησαν πυρήνες ιζημάτων μήκους 500cm. Στην συγκεκριμένη μελέτη εφόσον το μήκος πυρήνων ιζημάτων δεν ξεπερνά τα 40cm οι τιμές υποβάθρου που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του επιπέδου της ρύπανσης είναι με βάση τις συγκεντρώσεις που έχουν τα βαρέα μέταλλα στα τελευταία εκατοστά των πυρήνων. Επίσης δεν γίνεται υπολογισμός του δείκτη γεωσυσσώρευσης, ο οποίος χαρακτηρίζει μια περιοχή ανάλογα με το βαθμό επιβάρυνσης σε ένα μέταλλο, εφόσον οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων δεν προσδιορίστηκαν στο κλάσμα <2μm όπως απαιτείται για τον υπολογισμό του παραπάνω δείκτη (Müller, 1979).



Σχήμα 3. Η κατανομή των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με το βάθος

Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης συναντώνται στο στρώμα των πρώτων 15cm, το οποίο παρουσιάζει επίσης αυξημένα ποσοστά οργανικού άνθρακα. Η θετική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των διαφόρων βαρέων μετάλλων με το ποσοστό του οργανικού άνθρακα όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 4 συμβαίνει στα ιζήματα και των τριών σταθμών δειγματοληψίας. Η τάση αυτή δεν παρατηρείται στα ιζήματα των σταθμών Ι και J για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Zn και Mn, στα οποία οι συγκεντρώσεις κάτω από τα 15cm είναι υψηλότερες από αυτές των πρώτων 15cm. Η διαφορετική αυτή τάση πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική ηλικία των ιζημάτων των τριών σταθμών δειγματοληψίας γεγονός το οποίο δεν είναι άμεσα ερμηνεύσιμο εφόσον υπάρχουν στοιχεία μόνο για την ηλικία των ιζημάτων του σταθμού K. Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης Zn στον κεντρικό και δυτικό σταθμό πιθανότατα οφείλονται στον αυξημένο αριθμό παροπλισμένων πλοίων που βρίσκονται στην περιοχή. Επιπλέον οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης Ni, Cu και Pb στον ανατολικό σταθμό πιθανότατα οφείλονται στα λύματα του αποχετευτικού αγωγού Κεραταινίου. Σε σύγκριση με τις μέσες τιμές συγκέντρωσης που συναντώνται στα ιζηματογενή πετρώματα (Rosler and Lange, 1976) ο

Zn και ο Pb παρουσιάζουν υψηλές τιμές και στους τρεις σταθμούς, το Cd στο επιφανειακό κλάσμα του σταθμού I και ο Hg στο κλάσμα 4-8cm του σταθμού J. Η τάση μείωσης στη συγκέντρωση ορισμένων μετάλλων στα ιζήματα των πρώτων εκατοστών εκδηλώνεται, είτε λόγω της διαλυτοποίησής τους, είτε λόγω της εισαγωγής νέων τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων στην βιομηχανία.



Σχήμα 4. Συσχέτιση της συγκέντρωσης διαφόρων βαρέων μετάλλων με το ποσοστό οργανικού άνθρακα

Με χρήση του μαθηματικού μοντέλου Constant Rate of Supply και της κατακόρυφης κατανομής της ολικής ενεργότητας του ^{210}Pb ο ρυθμός ιζηματογένεσης του δυτικού σταθμού είναι $0,29\text{cm/year}$ (Ρόρη, 2002). Λαμβάνοντας υπόψη αυτό το ρυθμό και με την προϋπόθεση ότι επικρατούν συνθήκες σταθερού ρυθμού τροφοδοσίας πραγματοποιήθηκε αναγωγή του μήκους των πυρήνων σε ηλικίες στρωμάτων. Επιπλέον με χρήση της συσσώρευσης μάζας στη μονάδα του χρόνου ανά επιφάνεια ιζήματος $0,18\text{g/cm}^2/\text{year}$ (Ρόρη, 2002) αναδεικνύονται οι περίοδοι έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας (Πιν. 5). Η ανάδειξη των περιόδων έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας αποτελεί τον βασικό παράγοντα για την κατανόηση των τάσεων κατανομής των μετάλλων στα ιζήματα. Την περίοδο 1974-1992 πραγματοποιούνται οι επιχωματώσεις για την αύξηση των εκτάσεων των παραλιακών μονάδων, η λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων γίνεται χωρίς τη λήψη μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος, αυξάνεται η λιμενική δραστηριότητα, η διακίνηση πετρελαιοειδών και ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων.

Πίνακας 5. Ηλικία και ρυθμοί συσσώρευσης μετάλλων σε $\mu\text{g/cm}^2/\text{year}$ για τα ιζήματα του δυτικού σταθμού

Σταθμός Κ	Περίοδοι	Ηλικία (χρόνια)	Pb	Zn	Cu	Hg	Cd	Mn	Ni	Cr
0-3cm	2001-1992	9	28	100	12	17	232	54	31	35
3-9cm	1992-1974	18	37	99	43	18	402	62	44	28
9-16cm	1974-1953	21	36	53	8	17	41	44	24	28
16-40cm	1953-1911	42	11	25	0	17	0	19	27	32

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κόλπος της Ελευσίνας αποτελεί ίσως την πιο υποβαθμισμένη θαλάσσια περιοχή της Ελλάδας. Η επιδείνωση της επικρατούσας επιβαρημένης περιβαλλοντικής κατάστασης υποβοηθάται από τη δυσμενή μορφολογία του (αβαθής, ημίκλειστος κόλπος, με ασθενή επίδραση από τα νερά του υπόλοιπου Σαρωνικού) ευνοώντας την αθροιστική συγκέντρωση των ρυπαντών. Το μαύρο στρώμα ιλύος των 15 πρώτων εκατοστών σχετίζεται με αυξημένο οργανικό υλικό αλλά και με αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι χαμηλές τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δεν ευνοούν την επιφανειακή προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, παράλληλα όμως το αλκαλικό περιβάλλον δεν ευνοεί την κινητοποίησή τους. Η αυξημένη συσσώρευση μετάλλων κατά την περίοδο 1974-1992 υποδεικνύει την ανεξέλεγκτη βιομηχανική ανάπτυξη στην περιοχή γύρω από τον κόλπο και τη χρήση του ως αποδέκτη λυμάτων. Τέλος ενθαρρυντική είναι η μειωμένη συσσώρευση μετάλλων κατά την τελευταία δεκαετία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών για την υποστήριξη της δειγματοληψίας και ιδιαίτερα τον διευθυντή Ερευνών κ. Αναγνώστου Χρήστο για την συνεχή παρακολούθηση της συγκεκριμένης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Αμπατζόγλου, Γ., 1988, Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και του βαθμού ρύπανσης του κόλπου της Ελευσίνας, *διδακτορική διατριβή*, Βιβλιοθήκη ΕΜΠ, Αθήνα
- Αναγνώστου, Χ, Mann U., Mueller D., 1993, Το οργανικό υλικό των σύγχρονων ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας. Κατανομή –Ανθρωπογενής επίδραση, *Πρακτικά 3^{ου} Συνεδρίου Περιβαλλοντικής και Τεχνολογίας*, Μόλυβος Λέσβου, 643-652
- Αναγνώστου, Χ. Λ. Χρόνη, Γ. Θ., Σιούλας, Α. Ι., 1999, Δυναμική, λειτουργία και διαχείριση του θαλάσσιου συστήματος, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, *Ναυτική και θαλάσσια τεχνολογία και επιστήμη*, ΕΜΠ, τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα
- ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης Ελλάδος, Φύλλο Αθήναι-Ελευσίς
- Καραγεώργης, Α. Π., Αναγνώστου, Χ.Λ., 2000, Εποχιακή διακύμανση αιωρούμενου σωματιδιακού υλικού στο Σαρωνικό κόλπο, *Πρακτικά 3^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, υπό την αιγίδα του ΕΚΘΕ, τόμος Ι, 36-41
- Κελεπερτζής, Α., 1993, Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Αθήνα
- Μαρουλάκου, Μ., Σακελλαριάδου, Φ., Τσελέντης, Β.Σ., 1997, Προκαταρκτικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε επιφανειακά ιζήματα από μαρίνες του Σαρωνικού κόλπου, *Πρακτικά 5^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, Καβάλα, τόμος Ι, 35-38
- Μπαρμπετσάς Σ., Παπαγεωργίου Ε., 1997, Εποχιακές μεταβολές των φυσικών χαρακτηριστικών του Σαρωνικού κόλπου κατά το 1995, *Πρακτικά 5^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας*, Καβάλα, τόμος Ι, 15-17
- Παυλίδου Α., Ρ. Ψυλλίδου-Γκουράνοβιτς & Σιώκου-Φράγκου, 2000, Διερεύνηση του τρόπου διάχυσης των λυμάτων από τον αγωγό της Ψυττάλειας, *Πρακτικά 6^{ου} πανελληνίου συμπόσιου ωκεανογραφίας και αλιείας*, Χίος, τόμος Ι
- Ρόρη, Ν., 2002, Οργανική γεωχημεία των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας, *Μεταπτυχιακή διατριβή*, Βιβλιοθήκη ΕΜΠ, Αθήνα
- Φρίλιγκος Ν., 1978, Θαλάσσια ρύπανση και ειδικά του κόλπου της Ελευσίνας, *Χημικά χρονικά*, τόμος 43
- Χρησιτίδης Α., 1995, Μελέτη κατανομής αερομεταφερόμενων ρύπων στο Θριάσιο πεδίο, περιοχή Ελευσίνας, *Διδακτορική διατριβή*, Αθήνα, ΕΜΠ
- Angelidis, M., Grimanis, A.P, Geochemical partitioning of Co, Cr, Fe, Sc and Zn in polluted and non-polluted marine sediments, *Environmental pollution*, 62, 31-46
- Banat, K., Fostner, U., Muller, G., 1974, Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by NTA, *Chem. Geol.*, 14, 199-207
- Clark, J.R., Vlets, J.G., 1981, Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples, *Analytical Chemistry*, 53, 61-65
- Fukue, M., Nakamura, T., Yamasaki, S., 1999, Degree of pollution for marine sediments, *Engineering Geology*, 53, 131-137
- Griggs, G.B., Grimanis, A.P, Grimani, M.V, 1978, Bottom sediments in a polluted marine environment, Upper Saronikos gulf, Greece, *Environmental geology*, 2, 97-106
- Grimanis, A.P, Vassilaki-Grimani, M., Griggs, G.B, 1977, Pollution studies of trace elements in sediments from the upper Saronikos gulf, Greece, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 37, 761-773
- Grimanis, A.P, Kalogeropoulos, N., Vassilaki_Grimani, M., Angelidis, M., Zafiroopoulos, D., 1987, Determination of rare-earth elements in sediment cores from Northern Saronikos gulf, Greece, by instrumental neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry articles*, 114, 45-55
- Hagopian-Schlekat, T., Chandler, G.T., Shaw, T.J., 2001, Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*, *Marine Environmental research*, 51, 241-264
- Jeftic, L., 1991, Long-term programme for pollution monitoring and research in the Mediterranean (MED-POL), *Second International Symposium on Intergrated Global Ocean Monitoring (IGOM-II)*, Leningrad, 18
- Kalogeropoulos, N., Kilikoglou, V., Vassilaki_Grimani, M., Grimanis, A.P., 1993, Application of 2 INAA methods to pollution studies of sediments from Saronikos gulf, Greece, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry articles*, 167, 369-381

- Murakias, A., Theocharatos, G., Christidis, A. 2000, Study of the parameters of marine pollution in the gulf of Elefsina, Proceedings 3^d Panellenic Symposium of Oceanography and Fishery, organized by National Center of Marine Resources (NCOMR), Chios May 23-26, Greece, 1, 19-24
- Müller, G., 1964, Methoden der Sedimentuntersuchung. E. Schweizer bartsche, Verlagsbuchandlung, Stuttgart.
- Müller, G., 1979, Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. Veränderungen seit 1971, Umschau 79, 778-783
- Pravdic, V., Jednacak-Biscan, J., Juracic, M., The physico-chemical parameters characterizing sediments and particulate matter as carriers of contaminants, UNEP/IAEA, *Transport of pollutants by sedimentation*, MAP Technical Reports, Series No. 45, 51-70
- Rosler, H., J., Lange, H, 1976, Geochemische Tabellen, *Ferdinand Enke Verlag*, Stuttgart
- Scoulios, M., 1986, Lead in coastal sediments: the case of Elefsis gulf, Greece, *Science total environment*, 49, 199-219
- United Nations Environment Programme (UNEP), 1996, *State of the marine and coastal environment in the Mediterranean region*, MAP Technical Reports Series, No.100, Athens
- Yen, T.F., 1977, Chemistry of Marine sediments, *University of Southern California*, Los Angeles

ABSTRACT

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL ANALYSIS OF SEDIMENTS FROM THE GULF OF ELEFSINA –STUDY OF THE ANTHROPOGENIC IMPACT

Kanellopoulou, G., Perdikatsis, V., Foscolos, A.

Laboratory of Inorganic and Organic Geochemistry and Organic Petrology, Dept. of Mineral Resources Engineering, Technical Univ. of Crete, Chania, Crete, Greece, gkanel@mred.tuc.gr, vperdik@mred.tuc.gr, foscolos@mred.tuc.gr

Mineralogical and geochemical data on sediment of three sampling locations in the gulf of Elefsina, have been studied in order to access the impact of inorganic pollutants. The gulf is relatively shallow in depth and is connected to Saronicos bay with two shallow channels. This bottom physiography, worses the depositional environment since it receives pollutants of both the city and the industry without having wide towards the open sea.

Grain size analysis of the surface sediments indicates that they are classified as sandy loam. However the main characteristic is the widespread appearance of a silty black layer, rich in organic matter. The thickness of the layer is 12 cm and is related to the oxic-anoxic conditions of the surface of the sediments. During the summer period the anoxic conditions promote an increase of the concentration of the organic matter in the bottom sediments which results in the widespread black coloring. The existence of a black layer in the first 10 to 12 cm of the cored sample is attributed to human activity. During the winter period, in which sampling took place, the increase in soluble O₂ was responsible for the appearance of a thin brownish color top of the black layer. The thickness of this coloration is 0.5 mm.

The pH of the sediments fluctuated between 7.4 and 8.5. The lower pH values are obtained in the top of the sediments while the higher ones in the bottom of the sediments. Data from the cation exchange capacity measurements have asserted the predominant of clays in the west side of the gulf. The distribution of total organic values yields higher values in the eastern side of the gulf (average value 4%) from the western side (average value 2.5%). Mineralogical composition of the sediments yielded the following minerals; quartz, calcite, dolomite, chlorite, illite, albite and alunite. A characteristic fluctuation of the soluble metals Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Hg and Cd, was observed, which characterize the environmental condition and pollution of the gulf of Elefsina.