

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

77 2000 - 0348

Ap& 6: 555

Σπουδαστές: Κωνσταντίνος Γσελίκης Παναγιώτης Α. Μανωλακας

Εισηγητής: Γεωργιος Σ. Παπαθευδώρου



Σχονή Τεχνολογίας Γερπονία

Панна Губроконис & Алена.

 $\frac{11 \times SO \times OF KO + KE \times I \times I \times O \times OF KO + KO \times SO \times OF FOS}{XE \Sigma O \times OF FOS}$

Μεσολόγγι 1996



(I)

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Σπουδαστές: Κωνσταντίνος Τσελίκης Παναγιώτης Α. Μανώλακας

Εισηγητής: Γεώργιος Σ. Παπαθεοδώρου

Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας Τμήμα Ιχθυοκομίας & Αλιείας

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ

Μεσολόγγι 1996

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση και την όσο το δυνατόν καλύτερη παρουσία της εργασίας αυτής, συνεργάστηκαν και συνέβαλαν ο καθένας με τον τρόπο του, φίλοι και συγγενείς, συνάδελφοι και καθηγητές του ΤΕΙ/Μ, καθώς και το επιστημονικό προσωπικό του Εθνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών και του Υδροβιολογικού Σταθμού Ρόδου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον εμπνευστή της προσπάθειας αυτής, τον καθηγητή του ΤΕΙ/Μ, Γεώργιο Παπαθεοδώρου αλλά και στους συνεργάτες του στο Εργαστήριο Ωκεανογραφίας του Γεωλογικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη διαρκή και ουσιαστική τους βοήθεια, όποτε τους ζητήθηκε.

Η εργασία αυτή είναι αποτέλεσμα και της δικής σας προσπάθειας.

Σας ευχαριστούμε

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στους γονείς μας, ως ελάχιστο δείγμα αναγνώρισης της υλικής και ηθικής τους συμπαράστασης, την οποία μας παρείχαν μέχρι σήμερα. Τίποτα δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς την δική τους παρότρυνση και προσφορά.

Τους ευχαριστούμε!

Τσελίκης Κωνσταντίνος Μανωλάκας Παναγιώτης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ГENIKA

1.2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.3. ΠΗΓΕΣ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΙΣ ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ

1.3.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1.3.2. ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ

1.4. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ

1.4.1. ΚΑΘΙΖΗΣΗ

1.4.2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

1.4.3. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΑΤΑΝΟΜΗ

1.5. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

1.6. IIAPAKTIA IZHMATA

1.6.1. ГЕNIKA

1.6.2. ΚΥΡΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

1.6.3. ΧΕΡΣΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΑ

1.6.4. BIOFENH IZHMATA

1.6.5. ΟΡΓΑΝΟ-ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

1.6.6. ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

ΠΛΟΥΣΙΑ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ

1.6.7. ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΔΕΙΚΤΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1.ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ

ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1.1 ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ

2.1.2 ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

2.1.3 ΔΕΙΚΤΗΣ ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΤΩΝ

2.1.4 ΛΙΘΟΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ

2.1.4.1 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ

3. Meqodoi statistikhs analyshs holymetabahtan Δ edomenan

3.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

3.1.1. ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

3.1.2. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

3.1.3. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Α. ΕΚΧΥΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΣΤΟΝ ΚΕΝΤΡΙΚΟ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΟ ΚΟΛΠΟ

> **Α**₁. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

B. ΑΠΟΡΡΙΨΗ ΤΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ Β. ΕΥΒΟΙΚΟ ΚΟΛΠΟ

4.1. ΕΚΧΥΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΣΤΟΝ ΚΕΝΤΡΙΚΟ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΟ ΚΟΛΠΟ: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.

4.2. ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΕΩΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ Igeo

4.3. Δ EIKTH Σ MIKPOPYIIANT Ω N (MICROPOLLUTANT)

4.4. $\Delta EIKTH\Sigma \Phi OPTIOY PYHAN\Sigma H\Sigma$ (PLI)

4.5. ΛΙΘΟΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ (q)

4.6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

4.6.1. R-ΤΥΠΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ 4.6.2. Q- ΤΥΠΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

5. APPPITH THE METAAAODOPOY $\Sigma K\Omega PIA\Sigma \Sigma TO B. EYBOIKO KOAPO.$

- 5.1. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
- 5.2. ΔΕΙΚΤΗΣ ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΤΩΝ (MICROPOLLUTANT)

5.3. ΔΕΙΚΤΗΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ (PLI)

5.4. $\Lambda I\Theta OXHMIKO\Sigma \Delta EIKTH\Sigma$ (q)

5.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

5.5.1 R-ΤΥΠΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. <u>ΓΕΝΙΚΑ</u>

Σήμερα αποτελεί αναμφισβήτητο γεγονός, ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα των θαλασσών έχει προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό ώστε να απειλούνται σοβαρά τα διάφορα οικοσυστήματα με διατάραξη της υπάρχουσας ισορροπίας, αλλά και αυτός ο ίδιος ο άνθρωπος που πολλές φορές παρατηρεί αμήχανος και άβουλος την καταστροφή του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Η ρύπανση και η προστασία των θαλασσών είναι ένα παγκόσμιο θέμα. Αφορά κύρια, όμως, και την Ελλάδα, που το ιστορικό της περιβάλλον, ήταν και είναι άρρηκτα δεμένο με την θάλασσα. Αν αναλογιστεί κανείς ότι οι ελληνικές ακτές απλώνονται σε ένα μήκος 15.000 χιλιομέτρων, τότε ο καθένας μπορεί να συνειδητοποιήσει το μέγεθος των ευθυνών, αλλά και των υποχρεώσεών του να προστατέψει τις θάλασσες και τις ακτές, που εκτός από την τεράστια πολιτιστική και οικονομική τους σημασία, αποτελούν σήμερα πόλο έλξης για εκατομμύρια τουρίστες.

Η μελέτη της ρύπανσης των θαλασσών αποτελεί ένα σχετικά νέο ερευνητικό πεδίο. Οι έρευνες για την θαλάσσια ρύπανση άρχισαν πριν από τριάντα (30) περίπου χρόνια, ενώ το πρώτο διεθνές συνέδριο για την ρύπανση των θαλασσών, έγινε το 1959.

Η έρευνα για την ρύπανση του υδάτινου συστήματος, είναι απόλυτα συνυφασμένη με αυτή στη βάση της θαλάσσιας ζωής. Ο προσδιορισμός των βλαβερών επιπτώσεων της θαλάσσιας ρύπανσης, πρέπει να βασίζεται στη γνώση τόσο του θαλάσσιου συστήματος (πυθμένας και υδάτινη στήλη), όσο και των θαλάσσιων οργανισμών. Ετσι, μια συστηματική έρευνα, στηρίζεται τόσο στη χημεία, όσο και στη βιολογία των θαλασσών.

Πριν 10 (δέκα) χρόνια, πολύ λίγα ήταν γνωστά σχετικά με τη βιοσυσσώρευση των ιχνοστοιχείων. Σήμερα, είναι γνωστές οι περισσότερες ουσίες που έχουν βλαβερές επιπτώσεις, ακόμη και στις μικρές συγκεντρώσεις που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό, και που όταν συσσωρεύονται οι συνέπειες αποβαίνουν καταστροφικές. Έτσι, άρχισε να αναπτύσσεται ένας νέος επιστημονικός κλάδος, η χημεία των θαλασσών, σε σχέση με αυτή της ατμόσφαιρας μια που αυτή αποτελεί μια από τις κυριότερες σδούς μεταφοράς των ρύπων.

Επιπλέον, η επιστήμη της γεωχημείας έχει προχωρήσει αρκετά, όσον αφορά τη μελέτη της τύχης των βλαβερών ουσιών, διευρύνοντας τις γνώσεις μας σχετικά με τις συνθήκες ιζηματογένεσης στους ωκεανούς και στις θαλάσσιες λεκάνες.

Η επιστήμη έχει προχωρήσει ακόμα πιο ειδικά στην ταυτοποίηση και εκτίμηση των επιπτώσεων της ρύπανσης σε μικροκλίμακα, και απαιτεί πλήρη γνώση της ποικιλίας των φυσικών παραγόντων στη θάλασσα, όπως φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια ατμοσφαιρικού αέραθαλασσινού νερού, καθώς και στη διεπιφάνεια ιζήματος-νερού.

Κατά τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη της τεχνολογίας και η εξέλιξη της επιστήμης, συντέλεσε στο να διευρυνθούν οι γνώσεις σχετικά με τις φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που καθορίζουν την παραμονή, κατανομή, ανοικοδόμηση, αραίωση, συσσώρευση και επίδραση των επικίνδυνων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον όπως:

- μελέτη των θαλάσσιων οικοσυστημάτων, στη βάση για την αξιολόγηση του βαθμού ρύπανσης.
- έρευνες για την προέλευση, κατανομή και επίδραση των επικίνδυνων ουσιών στη θάλασσα.
- διαπίστωση της συγκέντρωσης των βλαβερών ουσιών στους θαλάσσιους οργανισμούς
- καθιέρωση ανώτατων οριακών τιμών για τις επικίνδυνες ουσίες στο θαλάσσιο περιβάλλον.
- ανάπτυξη και αυτοματισμός μεθόδων ανάλυσης.
- 🖬 ανάπτυξη συστημάτων για το συνεχή έλεγχο της ρύπανσης.
- ανάπτυξη τεχνικών μεθόδων για την πρόληψη και καταπολέμηση των θαλάσσιων ρύπων.

Σύμφωνα με τον ορισμό της UNESCO, "θαλάσσια ρύπανση" είναι "η απόρριψη ουσιών στην θάλασσα, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν: Α) Δηλητηρίαση και καταστροφή της χλωρίδας και της πανίδας της θάλασσας.

Β) Δημιουργία δυσάρεστων και βλαβερών για την υγεία συνθηκών, και

Γ) Επιβάρυνση και αλλοίωση της ποιότητας του θαλασσινού νερού ώστε να καταστεί ακατάλληλο για κάθε χρήση".

Ρυπογόνες ουσίες θεωρούνται εκείνες οι οποίες όταν απορρίπτονται στην θάλασσα μπορεί να προκαλέσουν σημαντική αλλοίωση των φυσικών και χημικών συνθηκών του θαλασσινού νερού.

Μια πολύ σημαντική κατηγορία ρυπαντών, είναι οι διατηρητέες ουσίες (Φερεντίνος και συνεργάτες 1994). Οι ουσίες αυτές δεν αποσυντίθενται από τη δράση των βακτηρίων, και βρίσκονται υπό την σωματιδιακή ή διαλυτή μορφή. Τέτοιες ουσίες, είναι οι αλλογενείς υδρογονάνθρακες (D.D.T.), οι πολυχλωριούχες διφαινόλες, P.CB s (π.χ. Clofen), καθώς και τα βαρέα μέταλλα.

1.2. <u>ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ</u>

Με τον όρο βαρέα μέταλλα, εννοούμε τα μέταλλα εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Τέτοια είναι ο μόλυβδος, το χρώμιο, το κάδμιο, ο υδράργυρος, ο χαλκός και πολλά άλλα. Μερικά από αυτά όπως Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Mo, V, Se, Ni και Sn, σε ελάχιστες ποσότητες είναι απαραίτητα για τη ζωή και καλούνται ιχνοστοιχεία. Τα στοιχεία αυτά, τα απαραίτητα στη ζωή, λειτουργούν σε συνδυασμό με οργανικά μόρια και κυρίως με πρωτεϊνες. Αντίθετα, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τις κανονικές (φυσικές) αποτελούν παρεμποδιστές της δράσης των ενζύμων.

Σημαντικές καταστροφές σε διάφορα οικοσυστήματα από βαρέα μέταλλα, ενίσχυσαν την εντύπωση ότι πρόκειται για μία από τις πιο επικίνδυνες μορφές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ο λόγος, είναι ότι σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές βλαβερές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά με διαφόρους μηχανισμούς συσσωρεύονται τόσο σε ανόργανες, όσο και σε οργανικές ενώσεις, όπου και παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τοξικά μέταλλα, όπως Hg, Pb, Cd, As και πολλά άλλα καταλήγουν μέσω της βιολογικής τροφικής αλυσίδας, στα ανώτερά της μέλη και τέλος στον άνθρωπο όπου και προκαλούν χρόνιες και οξείες βλάβες. Ì .-

1.3. <u>ΠΗΓΕΣ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΙΣ</u> <u>ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ</u>

Οι πέντε μορφές εισόδου των βαρέων μετάλλων, στις θάλασσες, διακρίνονται σε φυσικές και σε τεχνητές (Παπαθεοδώρου, 1995). Αυτές είναι:

α. Γεωλογική αποσάθρωση

β. <u>Βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα</u>

γ. <u>Χρήσεις των μετάλλων</u>

δ. <u>Εκπλυση και απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων από τα στερεά</u> απόβλητα και

ε. <u>Ανθρώπινες εκκρίσεις και εκκρίσεις ζώων, οι οποίες περιέχουν βαρέα</u> μέταλλα.

1.3.1. <u>ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ</u>

Ως φυσικές πηγές των βαρέων μετάλλων, οι οποίες καθορίζουν και τις συγκεντρώσεις υποβάθρου (background) τους, στις θαλάσσιες λεκάνες, θεωρούνται η διάβρωση της χέρσου και η μεταφορά των προϊόντων αυτών από τα ποτάμια προς τις θάλασσες (γεωλογική αποσάθρωση), καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές, και που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί, ότι τα ιζήματα απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα στην υδάτινη στήλη, με χημικές διεργασίες που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια νερού/ιζήματος..

1.3.2. <u>ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΠΗΓΕΣ</u>

Εκτός από τις φυσικές οδούς εισόδου των βαρέων μετάλλων (παράλληλα με άλλες ουσίες), η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι υπεύθυνη

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.2.1. _____

...-

.

-

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni _	Sn	Zn
Χαρτοβιομηχανίες		X	X		X		X	X		X
(χαρτοπολτός)										
Βιομηχανία οργανικών χημικών	X	Х		X	X		X		Х	Х
ενώσεων										
Πετροχημικα										
Βιομηχανία ανόργανων χημικών	X	Х		X	X		Х		Х	Х
Λιπάσματα	X	Х	Х	Х	X	X	Х	Х		X
Επεξεργασία πετρελαίου	X	Х	X	X			X	X		Х
Βιομηχανία χάλυβα	X	Х	Х	X	X		X	X	Х	Х
Βιομηχανία μη μεταλικών	X	Х	Х		X		X			Х
υλικών	{		ļ		}	}		}	Į	{
Αυτοκινητοβιομηχανία	X	Х	X		X			X		
Βιομηχανία αεροσκαφών	}		{		}					
Ασβεστοβιομηχανία		Х								
Τσιμεντοβιομηχανία	}		}			{		ĺ		
Υφασματοβιομηχανία		Х								
Βυρσοδειμία		Х								
Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας		X								X

για ένα μεγάλο-ίσως το μεγαλύτερο- ποσοστό των βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στην θάλασσα.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία, με πολλαπλούς τρόπους (διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργεία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων κ.α.) και καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, με τα υγρά απόβλητά τους, με τα αερολύματα και τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εγκαταστάσεις οικιακής θερμότητας, καύσεις απορριμμάτων και πολλές άλλες δραστηριότητες, επιβαρύνουν το θαλάσσιο περιβάλλον με βαρέα μέταλλα.

Η απλή και μόνο παρατήρηση του Πίνακα 1.3.2.1, δείχνει ότι ένας μεγάλος αριθμός μετάλλων, χρησιμοποιούνται από πολύ διαδεδομένες βιομηχανίες, όπως αυτές επεξεργασίας πετρελαίου και παραγωγής λιπασμάτων.

Το χαρακτηριστικό και πλέον γνωστό παράδειγμα απόρριψης αποβλήτων στο θαλάσσιο περιβάλλον, με τραγικές για τον πληθυσμό συνέπειες είναι αυτό του κόλπου της Minamata, στην Ιαπωνία. Μια βιομηχανία πλαστικών PVC απέρριπτε από το 1952 υδράργυρο σε κανάλια που κατέληγαν στην θάλασσα, και μέσω της τροφικής αλυσίδας πέρασε και στον πλυθησμό. Περίπου 2000 άτομα προσβλήθηκαν από μια άγνωστη -τότε επιδημία- η οποία μόλις το 1957 αποδόθηκε σε δηλητηρίαση από υδράργυρο. Πέθαναν 43 άτομα, ενώ σε εκατοντάδες άλλα παρουσιάστηκαν μόνιμες βλάβες.

Δυστυχώς έχει καταστεί διεθνής πρακτική η απόρριψη στο χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον, των συνήθως μεταλλοφόρων υλικών που προκύπτουν από την επεξεργασία των διαφόρων μεταλλευμάτων.

Από τον διεθνή χώρο, χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των μεταλλείων χαλκού και κασσίτερου, στην ΝΔ Αγγλία, τα οποία εξορύχθηκαν για αιώνες, ενώ τα μεταλλουργικά απόβλητά τους -πλούσια σε αρσενικό (As) - συγκεντρώνονταν περιφερειακά των κοιτασμάτων

Αποτέλεσμα ήταν η υψηλή συγκέντρωση (500-5000 ppm) αρσενικού στα νερά και στο έδαφος της ευρύτερης περιοχής.

Στον Ελλαδικό χώρο, η ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε. και η ΛΑΡΚΟ Α.Ε., απορρίπτουν τα βιομηχανικά τους απόβλητα στον Κορινθιακό και τον Ευβοϊκό κόλπο αντίστοιχα (βλ. επόμενο κεφάλαιο).

Ο εμπλουτισμός των βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον, ως αποτέλεσμα της παρουσίας παρακείμενων αστικών περιοχών, μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την πηγή εισόδου τους σε:

α) αστικά λύματα, τα οποία εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον από σημειακή πηγή (π.χ. αγωγός) και

β) αποστράγγιση βρόχινων νερών από αστικές περιοχές, τα οποία έχουν ως πηγή, εκτεταμένες περιοχές.

Τα αστικά λύματα αποτελούν μια από τις βασικές οδούς μεταφοράς βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια οικοσυστήματα, εξαιτίας της ύπαρξής των στα ένζυμα των απορρυπαντικών.

Επιπλέον, τα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στα καυσαέρια των κινητήρων εσωτερικής καύσης με κυριότερο το μόλυβδο μεταφέρονται στην θάλασσα άμεσα ή έμμεσα με τα νερά της βροχής.

1.4. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ

Από την στιγμή που τα βαρέα μέταλλα φθάσουν στην θάλασσα η μετέπειτα τύχη τους, εξαρτάται από παράγοντες που καθορίζουν τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσινό νερό, όπως η διάλυση, η διασπορά, η καταβύθιση, η προσρόφηση και η απορρόφηση. Η διάλυση και η διασπορά είναι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα καθώς τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο θαλασσινό νερό και διαλύονται σε αυτό, ενώ ταυτόχρονα, λόγω των ρευμάτων και της διάχυσης, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εισόδου τους. Τέτοια μεταφορά λιγότερο ή περισσότερο μακριά από το σημείο εισόδου των μετάλλων στη θάλασσα, μπορεί να οφείλεται και στη μορφολογία του πυθμένα στο συγκεκριμένο σημείο. Για παράδειγμα, μια χαράδρα ή έστω μια έντονη κατωφέρεια του πυθμένα στο σημείο εισόδου των μετάλλων, θα τα οδηγήσει σε βαθύτερα και περισσότερο απομακρυσμένα σημεία.

Όσον αφορά στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή αδιάλυτων θειούχων αλάτων, ή είναι τμήμα οργανικών και ανόργανων στερεών σωματιδίων, ενώ ένα μικρό ποσοστό βρίσκεται σε διαλυτή μορφή.

Όταν τα απόβλητα εισέλθουν στο θαλασσινό νερό, με την ανάμειξή τους με καθαρό νερό, γίνεται ταυτόχρονη οξείδωση και αραίωση με αποτέλεσμα την μερική διαλυτοποίηση των ιχνοστοιχείων. Πριν την διαλυτοποίηση αυτή, το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων καθιζάνει με τα οργανικά και ανόργανα σωματίδια και εναποτίθεται στα ιζήματα.

1.4.1. <u>ΚΑΘΙΖΗΣΗ</u>

Η καθίζηση λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός στοιχείου είναι υψηλότερη από την διαλυτότητα της λιγότερο διαλυτής ένωσης που μπορεί να δημιουργηθεί από το στοιχείο και τα ιόντα που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό (CO3-2, OH-, CL-), οπότε η αντίστοιχη ένωση καθιζάνει.

Τα βαρέα μέταλλα στο θαλασσινό νερό βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που προβλέπει το γινόμενο διαλυτότητά τους. Επιπλέον, η διαλυτότητά τους μπορεί να αυξηθεί όταν στο θαλασσινό περιβάλλον βρίσκονται διαλυμένοι οργανικοί συμπλοκοποιητικοί παράγοντες. Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο νερό, μειώνεται επίσης σε ανοξικές (αναγωγικές) καταστάσεις, όπως όταν σχηματίζονται δυσδιάλυτες θειούχες ενώσεις.

1.4.2. <u>ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</u>

Τα βαρέα μέταλλα, μπορούν να απομακρυνθούν από το θαλασσινό νερό, με προσρόφησή τους στην επιφάνεια φυτοπλαγκτονικών οργανισμών και ενώσεων με σωματιδιακή μορφή όπως ένυδρο οξείδιο του σιδήρου, ένυδρο οξείδιο του μαγγανίου και αργιλικά ορυκτά. Τα ένυδρα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου είναι οι σημαντικότεροι φορείς βαρέων μετάλλων, γιατί συναντώνται σε μεγάλες ποσότητες και καθιζάνουν γρηγορότερα, συμπαρασύροντας μεγάλες ποσότητες μετάλλων.

1.4.3. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΑΤΑΝΟΜΗ

Η απορρόφηση και ανακατανομή των μετάλλων από θαλάσσιους οργανισμούς καθορίζει επίσης την συγκέντρωσή τους στην θάλασσα. Η κάθετη κατανομή των μετάλλων στο νερό, επηρεάζεται σημαντικά από την βιολογική δράση, ιδίως όταν λόγω αφθονίας θρεπτικών συστατικών υπάρχει υψηλή βιολογική παραγωγή (ευτροφισμός).

1.5. <u>ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.</u>

Τα ιζήματα αποτελούν χαρακτηριστικό δείκτη του βαθμού ρύπανσης μιας περιοχής, επειδή αποτελούν τον τελικό αποδέκτη. Τα θαλάσσια ιζήματα, χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες. Τα παράκτια και τα πελαγικά.

Τα παράκτια ιζήματα συναντώνται κοντά στις ακτές, και συνήθως αποτελούνται από υλικά που μεταφέρθηκαν από την παρακείμενη χέρσο. Τα ιζήματα αυτά αποτελούνται κυρίως από χονδρόκοκκα υλικά.

Τα πελαγικά ιζήματα, απαντώνται σε μεγάλη απόσταση από την ακτή, σε βαθιά νερά. Είναι ιζήματα λεπτόκοκκα που προέρχονται από ανόργανες και οργανικές διαδικασίες, μεταφέρονται από τους ποταμούς ή την ατμόσφαιρα, παραμένουν εν αιωρήσει για μεγάλο χρονικό διάστημα, και τέλος καθιζάνουν στον πυθμένα των θαλασσίων λεκανών.

Τα προερχόμενα από οργανικές διαδικασίες ιζήματα, χωρίζονται σε ανθρακικά και πυριτικά και οφείλονται κυρίως στα σκελετικά υπολείμματα πλαγκτονικών οργανισμών.

Ο κυριότερος τρόπος με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα φθάνουν στα ιζήματα, είναι η πτώση των αιωρουμένων σωματιδίων προς το βυθό. Όταν τα σωματίδια φθάσουν στο βυθό, με την πάροδο του χρόνου, υφίστανται ανάμειξη ή επαναιώρηση από τα ρεύματα και τους βενθικούς οργανισμούς, μερική αποικοδόμηση, από τη δράση μικροοργανισμών, ανακύκλωση μέσω των βενθικών οργανισμών, και τέλος διάλυση και επανακαθίζηση λόγω διαφοροποίησης των φυσικοχημικών συνθηκών του περιβάλλοντός τους.

Οι γεωχημικές φάσεις, με τις οποίες τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα θαλάσσια ιζήματα, διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

α. Προσροφημένα στην επιφάνεια των σωματιδίων (π.χ. αργιλλικών ορυκτών)

β. Προσροφημένα σε οξείδια σιδήρου και μαγγανίου.

γ. Συνδεδεμένα με οργανική ύλη και θειούχες ενώσεις, λόγω συμπλοκοποίησης και

δ. Ευρισκόμενα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που συνιστούν τα σωματίδια τα οποία προέρχονται από την αποσάθρωση της χέρσου.

1.6. <u>IIAPAKTIA IZHMATA</u>

1.6.1. ГЕNIKA

Οι βασικοί παράγοντες που ελέγχουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η απόθεση των παράκτιων ιζημάτων, είναι το είδος των παράκτιων γεωλογικών σχηματισμών, η αναλογία της επίκλισης και της απόσυρσης της θάλασσας, η ένταση και η διάρκεια των κινήσεων των υδάτινων μαζών, τα οποία "κατεργάζονται" τα παρόντα ακατέργαστα υλικά και προμηθεύουν με νέα υλικά.

Για το λόγο αυτό, τα παράκτια θαλάσσια ιζήματα είναι διαφοροποιημένα σε δομή και σύσταση, όχι μόνο εξαιτίας της συσσώρευσης τους σε περιβάλλοντα όπου οι φυσικές συνθήκες είναι από μόνες τους μεταβαλλόμενες, αλλά επίσης επειδή λαμβάνουν χώρα (οι μεταβολές) σε περιοχές που έχει συμβεί πρόσφατη επίκληση της θάλασσας.

1.6.2. <u>ΚΥΡΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ</u>

Τα θαλάσσια ιζήματα αποτελούνται από αριθμό διαφόρων κλασμάτων τα οποία μπορεί να έχουν ή να μην έχουν την ίδια προέλευση. Τα σπουδαιότερα από τα κλάσματα αυτά είναι χερσογενούς, αυθιγενούς και βιογενούς προέλευσης. Το χερσογενές κλάσμα, αποτελείται από θραύσματα πετρωμάτων και από μεταλλικά στοιχεία, προερχόμενα από τα ηπειρωτικά με έκθεση στον καιρό, και μεταφερόμενα στην θαλάσσια λεκάνη με ποτάμια, με τον άνεμο ή τον πάγο.

Το αυθιγενές κλάσμα, αποτελείται από ανόργανα συστατικά, τα οποία αναπτύσσονται από διεργασίες που αναπτύσσονται στην υδάτινη στήλη παράκτια ή μακριά από την ακτή, και τα οποία επίσης μπορούν μετά τη δημιουργία τους να αποτελέσουν τον κύριο όγκο του ιζήματος.

Τα βιογενή συστατικά είναι ανόργανα σκελετικά συστατικά θαλάσσιων οργανισμών ή προέρχονται από διεσπαρμένο οργανικό υλικό, παραγόμενο από τον εκφυλισμό των οργανικών ιστών. Το βιογενές κλάσμα, μπορεί να προέρχεται από το υπερκείμενο νερό, ή μπορεί να προέρχεται από ηπειρωτικές περιοχές.

Στα παράκτια ιζήματα, τα τρία αυτά κλάσματα μπορεί να βρίσκονται σε όλες τις πιθανές αναλογίες, έτσι ώστε να δίνουν μια σημαντική ποικιλότητα στα παράκτια ιζήματα.

Η συγκέντρωση ενός δεδομένου χημικού στοιχείου σε ένα ίζημα, εξαρτάται, ελέγχεται από την συγκέντρωσή του, και τη σχετική αναλογία του και στα τρία κλάσματα που προαναφέρθηκαν. Πολλά στοιχεία δείχνουν τάση να συμμετέχουν μεταξύ δύο ή περισσοτέρων κλασμάτων ενός ιζήματος.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιζήματα δεν πρέπει να συγκρίνονται με βάση την χημική τους σύσταση, παρά μόνον όταν έχουν την ίδια λιθολογική σύσταση.

Μελέτες σε ιζήματα της περιοχής Barents Sea (Αγγλία), έδειξαν ότι: α. Η αναλογία SiO₂/Al₂O₃ μειώνεται από την άμμο προς την άργιλο, δείχνοντας μεγαλύτερη ποσότητα ελεύθερου χαλαζία σχετιζόμενου με τα άλατα της αργίλου στην χοντρόκοκκη φάση.

β. Η άμμος περιέχει περισσότερο K₂O σε σχέση με το Al₂O₃, δείχνοντας έναν εμπλουτισμό σε K.

γ. Η ιλύς (ή πηλός) είναι εμπλουτισμένη σε TiO2.

δ. Η άργιλος είναι εμπλουτισμένη σε Fe₂O₃ και MgO.

ε. Σχεδόν όλα τα αναλυθέντα ιχνοστοιχεία φαίνονται να είναι επιλεκτικά συσχετιζόμενα ή στην ιλύ ή στην άργιλο

Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των δύο λιθολογικών τάξεων, φαίνεται να είναι στο ζιρκόνιο, το οποίο έχει μικρότερη συμμετοχή στην ιλύ, και στα Rb, Zn, Ni, και Cu, τα οποία έχουν μικρότερη συμμετοχή στην άργιλο, και πιθανώς εμφανίζονται στο πλέγμα της μίκας και του χλωρίτη.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι χημικές αντιδράσεις που εμφανίζονται στα πρόσφατα αποτιθέμενα ιζήματα, μετά την απόθεσή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι οποίες είναι γνωστές ως διαγένεση, είναι ιδιαίτερα σημαντικές και μπορούν να ελέγξουν τη χημική και ορυκτολογική σύσταση τους.

1.6.3. <u>ΧΕΡΣΟΓΕΝΗ ΙΖΗΜΑΤΑ</u>

Στα χερσογενή ιζήματα το μεγαλύτερο ποσοστό χημικών στοιχείων βρίσκονται σε θέσεις πλέγματος των ορυκτών που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον ως προϊόντα διάβρωσης των πετρωμάτων, της παρακείμενης χέρσου. Ενδιαφέροντα στοιχεία που αποτελούν αντικείμενα έρευνας είναι αφενός με ποια συγκεκριμένα ορυκτά (χαλαζίας, άστριοι, ιλλίτης, μοντμοριλονίτης, καολινίτης) συνδέονται τα διάφορα κύρια στοιχεία, και ιχνοστοιχεία, αφετέρου δε ο προσδιορισμός του ποσοστού της συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων που πιθανώς δεν συνδέονται με θέσεις πλέγματος (μή χερσογενές κλάσμα των κύριων χερσογενών ιζημάτων), δηλ. βρίσκονται σε θέσεις εκτός πλέγματος στοιχείο που δηλώνει πιθανώς ανθρωπογενή πηγή. Ως παράδειγμα για την καλλίτερη αναφορά των γεωχημικών φάσεων των χερσογενών ιζημάτων, θα αναφερθεί η χημική σύσταση των θαλασσίων ιζημάτων του κόλπου της Paria (Πίνακας 1.6.3.1) (Hirst, 1962).

Η παρουσία μή χερσογενούς κλάσματος σε ένα κατά κύριο λόγο χερσογενές ίζημα, φαίνεται από την κατανομή του Fe₂O₃. Σε ιζήματα ελεύθερα από το μη «χερσογενές κλάσμα», η αναλογία Fe₂O₃/Al₂O₃ είναι λογικά σταθερή (=0,52), δείχνοντας ότι ο σίδηρος βρίσκεται αποκλειστικά στις δομικές μονάδες, μέσα στα αλουμινοπυριτικά ορυκτά. Η σχέση ανάμεσα στο Fe₂O₃ και το Al₂O₃ περιπλέκεται από την παρουσία

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.3.1

	1	2	3	4	
SiO,	78-50	55.02		64-8	1.
Al,Õ,	6-12	16.61	6.95	13.0	
TiŌ,	0-45	0.72	0.50	0.9	
Fe, Ó, ^b	4-69	7.26	2.12	4.3	
MgO	0-89	2.19	0.63	3.0	
CaO	6.70	1.57	1.19	3-3	
Na ₂ O	1.18	2.76	1.73	2.9	
K,Ô	1.14	2.32	1.73	1.9	
MnO	0-09	0.26	0.02	0.08	
P.O.	0.11	0.18			
CÔ,	2.17	2.25		-	
В	60	81	59	58	
Ba	301	394	310	661	
Co	8	12	3	12	
Cr	31	93	33	191	
Cu	7	17	18	28	
Ga	7	22	9	20	
Ni	16	31	11	100	
Рb	13	22	-25	10	
Rb	47	76		_	
Sr	147	210	125	296	
v	79	146	45	93	
Y			30	32	
Zr	413	169	265	176	

.

αυθιγενούς σιδήρου, όπως είναι ο λειμονίτης, ο γλαυκοφανής, ή ο αναδομημένος ιλίτης. Κάθε επιπλέον ποσότητα Fe που υπερβαίνει τη μέση αναλογία Fe₂O₃/Al₂O₃ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο (περίπου) των αυθιγενών μεταλλικών στοιχείων που υπάρχουν στο ίζημα ή της παρουσίας του μετάλλου οφειλόμενης σε ανθρωπογενή πηγή.

ł

Η παρουσία των ιχνοστοιχείων σε ένα χερσογενές ίζημα «κυριαρχείται» και ελέγχεται από τη παρουσία κύριων στοιχείων τα οποία βρίσκονται μέσα στο πλέγμα των χερσογενών υλικών (ορυκτών). Παρόλα αυτά, τα ποσά των ιχνοστοιχείων συσχετίζονται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό με ένα ή περισσότερα κυρίαρχα στοιχεία. Ο χερσογενής χαρακτήρας των περισσότερων ιχνοστοιχείων (B, Ba, Cr, Cu, Cs, Ca, Li, Ni, Pb, Rb, και V) φαίνεται από τον βαθμό συσχέτισης με το Al₂O₃ το οποίο από μόνο του δηλώνει χερσογενή φύση (βρίσκεται στα αλουμινοπυρητικά ορυκτά).

Το ιχνοστοιχείο στρόντιο, φαίνεται να σχετίζεται με το CO₂ παρότι πολύ από το στρόντιο, βρίσκεται σε ανθρακικά συντρίμματα, τα οποία είναι δυνατόν να είναι είτε βιογενούς είτε ανόργανης προέλευσης. Τα ποσοστά του στροντίου σε άμμους και αργίλους φτωχές σε άνθρακα (=140 ppm) πιθανώς να αντιπροσωπεύει την παρουσία του σε δομικές θέσεις αργιλικών ορυκτών και αστρίων.

Σε άμμους και αργίλους ελεύθερους από άνθρακα, οι αναλογίες Sr/Rb (όπου το Rb χρησιμοποιείται σαν μετρητής της συγκέντρωσης των αργιλοπυριτικών ορυκτών), είναι σημαντικά υψηλότερες στην άμμο δείχνοντας με αυτό τον τρόπο ότι το στρόντιο πιθανώς βρίσκεται σε πλαγιόκλαστους αστρίους.

Μερικά ιχνοστοιχεία (Co, V, Zr) φαίνονται να σχετίζονται αρκετά καλά με το σύνολο του Fe₂O₃. Αυτό δείχνει ότι τα στοιχεία σχετίζονται με καλά σχηματισμένες φάσεις οξειδίων. Αυτό, επιπλέον, υποστηρίζεται από τις σημαντικές τους συγκεντρώσεις σε κλάσματα του ιζήματος πλούσια σε σίδηρο. Παρόλα αυτά η πλειοψηφία της γεωχημείας των ιχνοστοιχείων στα πρόσφατα ιζήματα του κόλπου της Paria, κυριαρχείται σε μεγάλο βαθμό από την ορυκτολογία των χερσογενών (Hirst 1962), αν και το βιογενές και το αυθιγενές κλάσμα έχουν επίσης κάποια σημαντική επίδραση. Μια ¨εμβάθυνση¨ στη συσχέτιση των ιχνοστοιχείων και των κυρίαρχων στοιχείων μπορεί να σχηματιστεί χρησιμοποιώντας στατιστικές τεχνικές. Για παράδειγμα η Εικόνα 1.6.3.1, συγκεντρώνει τις συμμετοχές των ιχνοστοιχείων και των κυρίαρχων στοιχείων σε ένα συνολικό διάγραμμα κατασκευασμένο από το συντελεστή συσχέτισης (από την κλίμακα Kendal) μεταξύ όλων των ζευγών των στοιχείων. Το διάγραμμα αυτό είναι γνωστό με την ονομασία «δενδρόγραμμα» (Παπαθεοδώρου 1995). Η προσέγγιση αυτή δείχνει ότι 4 κύριες αλληλοσχετιζόμενες ομάδες στοιχείων ευθύνονται για την γεωχημική ποικιλότητα στα ιζήματα του κόλπου της Paria. Το Zr είναι το μόνο στοιχείο το οποίο δεν συμμετέχει σε καμμία από τις ομάδες, πιθανώς επειδή εμφανίζεται αποκλειστικά ως ορυκτό.

Τρείς από τις 4 ομάδες της Εικόνας 1.6.3.1 μπορούν να αναγνωρισθούν με τους παράγοντες ελέγχου που προαναφέρθηκαν. Η ομάδα που περιλαμβάνει τα στοιχεία K, Na, Rb, Ga, Cr, Li, B, Ba και Pb επειδή συνδέεται και με το στοιχείο Al, ελέγχεται από τις πλεγματικές θέσεις των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Η ομάδα που περιλαμβάνει τα Fe, Co, P, V και Mn ελέγχεται από τη οξειδιακή φάση των Fe και Mn. Μία ιδιαίτερα ομάδα που περιλαμβάνει τα Ca, Sr, και CO2₂ δηλώνει την ανθρακική φάση. Η τελευταία ομάδα που περιλαμβάνει τα στοιχεία Ti, Ni, Ca, και Mg δεν είχε αναγνωρισθεί προηγούμενα. Μπορεί να είναι μια ομάδα ιλμενίτη-ρουτιλίτη αποτελούμενη από ποικιλίες σιδήρου και μαγνησίου αυτών των δύο μετάλλων, τα οποία επίσης περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσει Ni και Cu καθώς και Ti.

Μία R-τύπου παραγοντική ανάλυση εφαρμόσθηκε για να επανεξετάσει τα στοιχεία του Hirst (1962) στην γεωχημεία των ιζημάτων του κόλπου της Paria. Η ανάλυσή έδειξε ότι 5 παράγοντες μπορούσαν να εκφράσουν σχεδόν το 90% της συνολικής διακύμανσης στα δεδομένα.

- Παράγοντας αραίωσης του χαλαζία, η οποία έχει υψηλές φορτίσεις στα Ti, Al, K, Cs, Cr, Ni, Ga, Cr, Li και Rb. Επιπρόσθετα ένα αρνητικό αποτέλεσμα για το Zr.
- 2. Ανθρακικός παράγοντας που εκφράζει τα Ca, Sr, και CO2
- 3. Οξειδιακός παράγοντας, ο οποίος εκφράζει τα Fe, Mn, V και Co.



Εικ. 1.6.3.1. Δενδρόγραμμα των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των ιζημάτων του κόλπου της Paria.

4. Παράγοντας ιλίτη- γλαυκοφανή που εκφράζει τα Να και Β.

5. Παράγοντας μοντμοριλονίτη που επιδρά στα Mg, Ba και Be.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυση, οι σημαντικές φορτίσεις (>0,2) των P και Fe στον παράγοντα 2, μπορούν να υπολογιστούν υπέρ της συγκέντρωσης του απατίτη και του υδροξειδίου, του σιδήρου, στον ανθρακικό παράγοντα. Παρόλα αυτά, έχει προταθεί ότι η συσχέτιση του P_2O_5 με το Fe₂O₃ στα ιζήματα της Paria, μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία ενός σιδηροφωσφορικού ή της προσφόρησης φωσφορικών στα υδροοξείδια σιδήρου, τα οποία είναι παρόντα σαν λεπτό κάλυμα στους κόκκους άμμου και στα θραύσματα των κελυφών των μαλάκιων στους άμμους.

Η παραγοντική ανάλυση έδειξε ότι παρότι η χημική σύσταση των ιζημάτων είναι αρχικά ελεγχόμενη από τα χερσογενή ορυκτά, βιογενείς και αυθιγενείς φάσεις μπορούν επίσης να χαρακτηριστούν ως σημαντικές.

Ένα άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα γεωχημικών φάσεων χερσογενών ιζημάτων είναι αυτό των ιζημάτων του κόλπου Buzzard (Μασαχουσέτη, ΗΠΑ) το οποίο παρουσιάστηκε από τον Moore (1963). Τα ιζήματα είναι κυρίως άμμος και ιλυώδης άμμος, που περιείχαν μεγάλες ποσότητες χαλαζία, αστρίων και αργιλικών ορυκτών, μαζί με μικρές ποσότητες από θραύσματα κελυφών. Ο Moore συμπέρανε ότι η κατανομή των Al, Cr, Co, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V και Y εξαρτώνται εξ΄ ολοκλήρου από την παρουσία των λεπτόκοκκων αργιλοπυριτικών ενώ τα Ba, Ca, Na, και K σχετίζονται τόσο με τα αργιλοπυριτικά όσο και με τους άστριους. Το Βόριο φάνηκε να ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον τουρμαλίνη. Ο Zn από το ζιρκόνιο, το στρόντιο από την παρούσα ποσότητα θραυσμάτων κελυφών. Φαίνεται ότι τα αυθιγενή ορυκτά δεν εμφανίζονται στην γεωχημεία τη ιζημάτων, με εξαίρεση ενός και μόνου λασπώδους δείγματος στο οποίο το μολυβδένιο ήταν σχετικά υψηλό.

Μια R-τύπου ανάλυση παραγόντων (Πίνακας 1.6.3.3) των δεδομένων του Moore, επιτρέπει στην ερμηνεία που δόθηκε παραπάνω να ξεκαθαρίσει. Ο πρώτος παράγοντας μπορεί να ερμηνευθεί ως αργιλοπυριτικός παράγοντας και ελέγχει τις κατανομές των Al, Cr, Co,

Variable	1	2	3	4	Communality
Al	- 0.908		`		0.877
Ti	0.686			-0.449	0.897
Fe	- 0.948		·		0.951
Mg	- 0.939				0.849
Ca	0.023	-0.941			0.869
Na	-0.837		0.425		0.972
K	-0.752		0-497		0-851
Mn	-0.671		<u> </u>	-0.322	0-763
В			-0.610		0-457
Ba	-0.447		0.414		0-600
Cu .	-0.935				0-914
Cr	- 0.966			·	0-983
Cu	·				0-043
Ga	-0.970				0.981
Ni	-0.953				0.986
Pb	-0.836			_	0.701
Sr		0.909		<u> </u>	0.793
V	-0.935		·	·	0.962
Y	-0.835			_	0.869
Zr		·		-0.825	0.836
Percentage of		-			
variance	78-9	12.0	5.1	4.0	

1.000

- -

.....

.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.3.3.

Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Ti, V και Y. Ο παράγων 2 είναι πιθανότατα ένας ανθρακικός παράγοντας και ελέγχει την γεωχημεία των Ca και Sr. Ο παράγων 3 είναι ένας διπολικός παράγοντας με σημαντικές θετικές φορτίσεις για τα K, Na και Ba και με αρνητικές φορτίσεις για το B. Είναι πιθανότατα ένας συνδυαστικός παράγων αστρίου (K,Na,Ba)τουρμαλίνη (B), στον οποίο ο άστριος είναι αρνητικά συσχετιζόμενος με τον τουρμαλίνη . Ο παράγων 4 είναι πιθανά ένας παράγοντας βαρέων ορυκτών που ελέγχει την γεωχημεία των Zn και Ti. Η στατιστική αυτή ανάλυση επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα του Moore αλλα δείχνει ότι μια διάκριση μεταξύ διαφορετικών χερσογενών παραγόντων μπορεί να γίνει και από τις ολικές χημικές αναλύσεις των ιζημάτων του πυθμένα.

Είναι επίσης δυνατόν να διακριθούν οι κυρίαρχοι χερσογενείς παράγοντες των ιζημάτων, αναλύοντας ξεχωριστά λιθολογικές τάξεις. Μια σειρά χερσογενών άμμων, πηλώδους άμμου και λάσπης από την ΝΔ θάλασσα Barrent και συγκεκριμένα σε τάξεις άμμου (>63μ.), πηλού (8-63 μ) και αργίλου (<2μ.) εκτελέστηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις σε καθεμιά από αυτές. Η άμμος αποτελούνταν από χαλαζία με ελάχιστα ποσά από άστριο. Ο πηλός από χαλαζία, άστριο, ασβεστίτη. Η χημική ανάλυση έδειξε τα παρακάτω:

- 1. Οι κατανομές του ζιρκονίου και του θορίου χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό περιοχών εμπλουτισμένων σε βαρέα ορυκτά. Αυτές βρέθηκαν να είναι στις όχθες και στις παράκτιες περιοχές.
- 2. Περιοχές ιζημάτων πλούσιες σε άστριους κα μίκα ξεχώρισαν βάσει των λόγων Ba/Rb και Sr/Rb ενώ η διαφορά μεταξύ Κ-ούχων αστρίων και πλαγιόκλαστων αστρίων, ανιχνεύθηκε χρησιμοποιώντας τις ίδιες αναλογίες και αυτές των Ba/K₂O/Al₂O₃.
- 3. Περιοχές με εμπλουτισμό απατίτη μπορούν να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας τις κατανομές των Ce, La και Y.

Η άργιλλος περιείχε ιλλίτη και χλωρίτη με μικρά ποσά καολινίτη και μοντμοριλονίτη, και τα στοιχεία Ba, Cu, Ni, Pb και Zn, ήταν προνομιακά αυξημένα στο ένα ή στο άλλο από αυτά τα ορυκτά.

1.6.4. <u>BIOFENH IZHMATA</u>

Ιζήματα που περιείχαν σημαντικές ποσότητες βιογενούς υλικού βρέθηκαν στους περισσότερους τύπους των παράκτιων περιβάλλοντων, όπως φιόρδς, εστουάρες (estuares). Το υλικό αυτό μπορεί να αποτελείται από ασβεστιτικά και/ή πυριτικά σκελετικά θραύσματα οργανισμών μαζί με πολύ καλά διασκορπισμένο οργανικό υλικό. Σε γενικές γραμμές, τα ασβεστιτικά ιζήματα είχαν μέγεθος άμμου, εκεί όπου τα πυριτικά και τα οργανικά ανήκουν στις τάξεις μεγέθους αργίλου και ιλύος.

Σύμφωνα με τον Emery (1968) τα βιογενή ιζήματα είναι τα ιζήματα που απατώνται στην ηπειρωτική κρηπίδα, και σε σχετικά χαμηλά γεωγραφικά πλάτη. Με τον όρο βιογενή ιζήματα, ο Emery εννοούσε ιζήματα «ανθρακικών» ασβεστιτικά κρηπίδων που είναι στην πραγματικότητα-παραδοσιακά χαρακτηριστικά των μικρών γεωγραφικών πλατών Σύγχρονοι ερευνητές όμως έδειξαν ότι ασβεστιτικοί άμμοι είχαν διασπορά ευρεία σε υψηλά γεωγραφικά πλάτη έως 60 μοιρών. Τα ανθρακικά ιζήματα των τροπικών και εύκρατων γεωγραφικών πλατών, μπορούν να διαχωριστούν από εκείνα των μεγάλων γεωγραφικών πλατών με βάση το μέγεθος των κόκκων των σκελετικών θραυσμάτων: παρότι κοράλια και ασβεστώδη άλγη περιορίζονται σε χαμηλά γεωγραφικά πλάτη, τα ανθρακικά των μεγάλων γεωγραφικών πλατών σχηματίζονται κύρια από τρηματοφόρα και μαλάκια. Σε αντίθεση, υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών υλικών με ή χωρίς πυριτικά σκελετικά θραύσματα μπορούν να εμφανιστούν σε ηπειρωτικά κρηπίδες και περιθωριακές λεκάνες, σε σχεδόν όλα τα γεωγραφικά πλάτη.

1.6.4.1. <u>ΟΡΓΑΝΟ-ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ</u>

Για την πληρέστερη παρουσίαση των οργανο-πυριτικών ιζημάτων θα αναφερθούν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις ιζημάτων από την κρηπίδα της Ν.Δ-ικής Αφρικής.

Τα παράκτια, πλούσια σε οργανική ύλη, ιζήματα διατόμων είναι πιθανώς τα πιο πρόσφατα ιζήματα στην κρηπίδα και περιέχουν πάνω από το 25% (K.B.) του οργανικού άνθρακα. Αν τα υπόλοιπα ιζήματα της κρηπίδας που περιέχουν μερικά σύγχρονα συστατικά, αυτά αποτελούνται κύρια από επανεξεργασμένα υλικά από την εποχή της Ολόκαινου, τα οποία είναι πρωταρχικώς σπασμένα και ξυμένα μακρο-και μικροφυτικά κελύφη (όστρακα) μαζί με γλαυκοφανή και φωσφορίτη.

Συγκριτικά με τις ασβεστιτικές και χερσογενείς άμμους, οι διατομικές ιλείς έχουν:

- 1. Υψηλή αναλογία Si₂O/Al₂O₃ σαν αποτέλεσμα της παρουσίας του βιογενούς πυριτίου
- 2. Σχετικά υψηλή αναλογία TiO_2/Al_2O_3 σαν συνέπεια της παρουσίας του χερσογενούς ορυκτού τιτανίου στο λεπτόκοκκο κλάσμα.
- 3. Υψηλές αναλογίες Fe_2O_2/Al_2O_3 και S/Al_2O_2 εξαιτίας της παρουσίας πυρίτη
- 4. Uyhlés analogíes P_2O_5/Al_2O_2 san apotélesma the parousías quisquestin kai
- 5. Yyhlés analogies MgO/Al₂O₃ .

Τα Fe_2O_3 και K_2O είναι περιστασιακά πλούσια σε ορισμένα δείγματα από εξωτερικά τμήματα της κρηπίδας εξαιτίας της παρουσίας γλαυκοφανή. Φωσφορίτης εμφανίζεται σε μερικά ασβεστώδη ιζήματα των κεντρικών επιπέδων.

Η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων του MgO και του AlO₃ σε όλη την επιφάνεια του ιζήματος από την κρηπίδα της NΔ-ικης Αφρικής είναι δύσκολο να ερμηνευτεί εξαιτίας των φτωχών προσδιορισμών MgO που έγιναν με ακτίνες X και με φθορισμό

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι για τα ανοξικά ιζήματα, ο Drever (1971) περιέγραψε τον εμπλουτισμό Mg σαν αποτέλεσμα της εναλλαγής Mg για το Fe στα ορυκτά της αργίλου, μια διεργασία η οποία επίσης μπορεί να υπήρχε στην ΝΔ Αφρική. Εναλλακτικά, ο δομολίτης μπορεί να ήταν η πηγή του Mg σε αυτά τα ιζήματα, αν και δεν θα μπορούσε να ανιχνευτεί με ακτίνες X.

Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.6.4.1.1 τα ιχνοστοιχεία Cu, Mo, Ni, U φαίνονται να είναι αυξημένα σε λάσπες διατόμων σχετικά με άλλες ιζηματικές φάσεις. Οι συγκεντρώσεις Cu, Ni, Pb και Zn συσχετίζονται καλά με τα ποσά του οργανικού άνθρακα στα

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.4.1.1

	Diatomaceous clays	Calcarenites	Sands
SiO ₂	51.23	9.20	65.60
$Al_2 \tilde{O}_3$	2.92	2.24	4.74
TiÔ,	0-23	0.12	0.30
Fe ₂ Õ ₃ ^b	1.62	1.13	1-44
CaO	7-26	43-40	9-60
MgO	1.33	0.68	0.88
K ₂ O	0-71	0-48	1.36
P,0,	1.59	1.08	0.54
S	1.59	0-50	0.37
со,	3.77	31.50	5-40
Ċ,	9-35	4.60	1.90
Ba	198	285	279
Cu	68	37	20
Мо	53	5	15
Ni	108	62	37
Pb	12	7	12
Rb	49	30	62
Sr	523	1082	363
U	41	10	7
Y	23	28	27
Zn	68	38	29
Zr	78	52	186

. . .

ιζήματα. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για το μολυβδένιο. Παρόλα αυτά, η κατανομή του ουρανίου είναι περίπλοκη, επειδή είναι παρών σε φωσφορικό όσο και οργανικό υλικό.

Μια R-τύπου παραγοντική ανάλυση (Πίνακας 1.6.4.1.2) των χημικών δεδομένων των ιζημάτων της κρηπίδας στην ΝΔ Αφρική δείχνει ότι 5 παράγοντες αντιστοιχούν σε περισσότερο από 88% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Ο παράγων 1 με υψηλές θετικές φορτίσεις C, Mo, Cu, Ni, Zn, S, Mg, Rb, και Pb αντιπροσωπεύεται σε παράκτιες περιοχές με λάσπες πλούσιες σε οργανική ύλη, που περιέχουν πάνω από το μέσο όρο S και Mg. Οι ποσότητες του Rb είναι επίσης σχετικά υψηλές εξαιτίας της λεπτόκοκκης υφής του ιζήματος, στοιχείο που σημαίνει ότι το λεπτό αλουμινοπυριτικό υλικό είναι σημαντικό σε ποσότητα στα ιζήματα. Παρόλα αυτά, το νάτριο και το κάλιο, δεν παρουσιάζει υψηλές θετικές φορτίσεις στον παράγοντα 1, επειδή είναι παρόντα στους άστριους.

Αυτό φαίνεται και από τα αποτελέσματα στον παράγοντα 2, όπου το Να περιέχεται μαζί με τον Al, Ti, Zr και Rb. Ο παράγοντας αυτός ερμηνεύεται καλύτερα ως χερσογενής, επειδή τα περιλαμβανόμενα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ λεπτοκκόκων και χοντρόκοκκων αλουμινοπυριτικών και επίσης μεταξύ τάξης μεγέθους ιλύος και άμμου, όλα εμφανίζονται σε αυτόν.

Ο παράγοντας 3 είναι καθαρά ένας γνήσιος παράγοντας άνθρακα και έχει επιπλέον υψηλές φορτίσεις στροντίου και ιωδίου, ένα στοιχείο το οποίο είναι άφθονο στα μεσαία τμήματα της κρηπίδας.

Ο παράγοντας 4 είναι ένας φωσφορικός παράγοντας που περιέχει πολύ στρόντιο και εκφράζει το μεγαλύτερο ποσοστό της διακύμανσης του Υ και του ουρανίου.

Ο παράγοντας 5 ο οποίος έχει υψηλές φορτίσεις στο Fe και το K μπορεί να φαίνεται σαν ένας παράγοντας γλαυκοφανούς και πράγματι δείγματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες γλαυκοφανούς δίνουν υψηλές τιμές (scores).

Η ανάλυση αυτή παρουσιάζει καθαρά ότι τα διάφορα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία βρίσκονται συγχρόνως σε διάφορα κλάσματα των ιζημάτων, για παράδειγμα, το στρόντιο μεταξύ ανθρακικών και φωσφορικών, ο σίδηρος και Κ μεταξύ διαφόρων αλουμινοπυριτικών και τα Si, Fe και Rb μεταξύ διατομικών (βιογενών) και χερσογενών ιζημάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.4.1.2

			Factor			
Variable	1	2.	3	4	5	Ċommunality
SiO ₂		0.345	-0-901			0.985
Al,Õ ₃	<u> </u>	0.914				0.952
TiŌ,		0.803	-0.334			0-901
Fe, Ō,		0.434			0.792	0.893
CaŌ	-0.510	—	0-790			0.993
MgO	0-698		,		·	0.689
K,O ·		0.743	· · ·	<u> </u>	0.555	0.942
P,O,				0-982		0.989
ร้	0-77 :	_		<u> </u>		0.766
CO ₂	-0.547	-0.305	0.738	<u> </u>		0.978
C	0-958			<u> </u>		0.961
Ba						0-842
I			0.504			0.981
Zr		0.725				0-731
Y				0.726		0.821
Sr			0.656	0.585		0-963
Rb	0.433	0.723				0-994
Zn	0.601				·	0-845
Mo	0.868		-0.355			0.935
U			·	0.869		0.948
Cu	0-846	 .				0-849
Ni	0-801					0-826
Pb	0.426		·			0-701

1.6.4.2 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Οι συγκεντρώσεις των κύριων ιχνομετάλλων στα διατομικά ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη που περιγράφηκαν παραπάνω, είναι σημαντικά υψηλότερες από ότι σε παράκτια χερσογενή ιζήματα και πελαγικά ιζήματα. Η διαπίστωση ότι τα μέταλλα που έχουν ανιχνευθεί σε οργανικά ιζήματα στην κρηπίδα της ΝΔ-ικής Αφρικής, δεν έχουν χερσογενή προέλευση, βασίζεται στο γεγονός ότι: α) υπάρχουν πολύ χαμηλές ποσότητες χερσογενών συστατικών σε πολλές από τις διατομικές λάσπες και β) ότι οι ποσότητες των ιχνομετάλλων στο ολικό ίζημα είναι υψηλότερες από αυτές σε πολλά παράκτια χερσογενή ιζήματα.

Οι ποσότητες των ιχνοστοιχείων σε επιλεγμένα παράκτια-πλούσια σε οργανική ύλη-ιζήματα φαίνονται στον Πίνακα 1.6.4.2.1.. Όπως είναι αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών που σχετίζονται με τις χερσογενείς φάσεις των ιζημάτων (Ba, Co, Cr, Rb και Zn) είναι χαμηλές συγκρινόμενες με τα λεπτόκοκκα χερσογενή ιζήματα (Πιν. 1.6.4.2.1). Σε αντίθεση υπάρχουν στοιχεία τα οποία φαίνονται να είναι σχετικά εμπλουτισμένα σε μερικά οργανικά ιζήματα, ακόμα και αν υπολογίζονται στο σύνολο του ιζήματος. Αυτό ισχύει εν μέρει για τα Mo, Ni και Cn.

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι οι συγκεντρώσεις των Cu, Mo, Ni, Pb, και Zn στα ιζήματα της ΝΔ Αφρικής μπορούν να συσχετιστούν με το ποσό του υπάρχοντος σε αυτά, οργανικού άνθρακα. Τέτοιοι συσχετισμοί λήφθησαν συχνά ως στοιχείο ότι τα ιχνομέταλλα είναι απευθείας συσχετιζόμενα με τον οργανικό άνθρακα στα μητρικά πετρώματα. Η αυξανόμενη ποσότητα των ιχνομετάλλων σε οργανικά ιζήματα μπορεί για το λόγο αυτό να είναι το αποτέλεσμα της παρουσίας λεπτόκοκκων, με μεταλλογενετική συμπεριφορά, συστατικών (π.χ. σουλφίδία) τα οποία μπορεί να μην έχουν απευθείας βιογενή προέλευση. Μέχρι να αναπτυχθούν αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες θα είναι ικανές να διακρίνουν και να εκτιμούν τις κατανομές των μετάλλων και να ανιχνεύουν τις πηγές αυτές, δεν θα είναι δυνατόν να εκτιμηθεί με ασφάλεια η σημασία τους . Παρόλα αυτά, εκτιμήσεις για τα ποσά περίσσειας μετάλλων σε οργανικά ιζήματα

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.4.2.1

	1	2	3	4 -	5	6
Ba	198		270			
Co	·	7		4	5	12
Cr ·		54	42	30	50	84
Cu	68	45	64	33		30
Mo	. 53	26		1	23	33
Ni	108	26	146	30	46	67
Pb	12		51			24
Rb	49					
Sr	523		233	·		
U	41	·				15
V		66	95	71	152	98
Y	23	21				
Zn	68	71		·		147
Zr	78	76			· ·	82

ΠΓΝΑΚΑΣ 1.6.4.2.2

1	2	3	4
68	15	4	81
53	2 -	2	96
108 -	20	5	75
12	25	. 8	67
68	18	4	78
	1 68 53 108 12 68	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Mean content (ppm) of metals in total, dried, salt-free sediment containing 11-2% organic carbon, 12.7% CaCO₃ and 25.2% opal. Mean of 17 analyses.
 Mean contributions, in percent, of metals from the terrigenous fraction of the same sediment

samples.

3. Mean contribution, in percent, of metals from the carbonate fraction of the same sediment samples.

4. Mean percentages of excess metals in the sediments not accounted for by the terrigenous and carbonate fractions.

στην ΝΔ Αφρική (εκτός των πλεγματικών θέσεων) μπορούν να αντληθούν με αφαίρεση της πιθανής συγκέντρωσης των μετάλλων σε χερσογενή οπαλίτη και ασβεστιτικά συστατικά, από την ολική συγκέντρωσή τους στο ίζημα (Πιν. 1.6.4.2.2).

Σε πολλά δείγματα τα ποσά του πλεονάσματος των μετάλλων που υπολογίζεται με την μέθοδο αυτή (Πιν. 1.6.4.2.2), είναι υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν αθροιστικά στο χερσογενές και ασβεστιτικό κλάσμα. Ο υψηλότερος εμπλουτισμός βρέθηκε για το μολυβδένιο (Mo) το οποίο φυσιολογικά εμφανίζεται σε χερσογενή ιζήματα και μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Τα δεδομένα στον Πίνακα (1.6.4.2.2) παρέχουν μια μέτρηση του σχετικού εμπλουτισμού διαφόρων μετάλλων σε αυτά τα πλούσια οργανικά ιζήματα, αλλά δεν δίνουν καμία ένδειξη για το ορυκτό-ξενιστή. Μια μέθοδος με την οποία τέτοιες ενδείξεις μπορούν μερικές φορές να εξαχθούν είναι με εκτίμηση της πειραματικής μέγιστης επιτρεπόμενης ποσότητας μετάλλου στις οργανικές και σουλφιδικές φάσεις, με βάση τις περιεκτικότητες του οργανικού άνθρακα, του θείου και του πλεονάσματος των μετάλλων του πίνακα 1.6.4.2.2. Τέτοιες εκτιμήσεις φαίνονται στον πίνακα 1.6.4.2.3 και βασίζονται στην απλουστευμένη υπόθεση ότι τα πλεονάσματα των μετάλλων είναι στο σύνολό τους συσχετιζόμενα είτε με την οργανική είτε την σουλφιδική φάση. Το τελευταίο φαίνεται να είναι ο πυρίτης, ένα αναγνωρισμένο συστατικό των πλούσιων σε οργανικά ιζημάτων. Με εξαίρεση το μολυβδένιο, οι ποσότητες των μετάλλων στην σουλφιδική φάση είναι υψηλές αλλά όχι τελείως παράλογες με βάση δεδομένα άλλων ερευνητών. Πάντως, η τιμή για το μολυβδένιο είναι μακράν σε πλεόνασμα από τις συγκεντρώσεις του σε ιζηματογενείς πυρίτες (5-20 ppm). Στις οριακά υψηλές αυτές τιμές το μολυβδένιο τουλάχιστον

l

Οι παρουσιαζόμενες ποσότητες μετάλλων στα οργανικά συστατικά των ιζημάτων, είναι εκτός από το μόλυβδο και το κάλιο, μέσα στα αναμενόμενα όρια των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο πλαγκτόν, όπως παρουσιάστηκαν σε διάφορες εργασίες (Πίνακας 1.6.4.2.4). Οι συγκρίσεις αυτές δεν είναι αυστηρά ισχύουσες επειδή το οργανικό υλικό στα ιζήματα,

-

Element	Organic matter ^a	Sulphide phase ^b
 Cu	269	2105
Mo	1644	9389
Ni	446	3219
РЬ	34	319
Zn	351	2770

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.4.2.3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.4.2.4

Metal	Plankton [*]	Zoo- plankton ^b	Brown algae ^e	S.W. African shelf sediment ^d
Cu	200	,238	11	269
Мо	10	3	0-45	1644
Ni	36	65	3	446
Pb	5	83	8	34
Zn	2600	-	150	351

τμηματικά τουλάχιστο, είναι αποικοδομημένο πλαγκτονικό οργανικό υλικό, ενώ οι πλαγκτονικές αναλύσεις είναι αυτές του πρόσφατα συλλεχθέντος υλικού. Ενα σημαντικό ποσό θρεπτικών αναγεννημένο από το ήδη αποτιθέμενο πλαγκτονικό υλικό στα νερά της ΝΔ Αφρικής, μπορεί να συναχθεί ότι υπάρχει από τις υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων φωσφορικών και πυριτικών στα νερά αυτά. Είναι σύνηθες ότι κατά την διάρκεια τμηματικού υποβιβασμού του οργανικού υλικού, μια γρήγορη εναλλαγή θρεπτικών στοιχείων και μετάλλων λαμβάνει χώρα μεταξύ των οργανικών θραυσμάτων και του υπερκείμενου νερού.

Είναι προφανές ότι το οργανικό υλικό θα απορροφήσει τα διαθέσιμα μέταλλα είτε στη στήλη του νερού είτε στα ιζήματα του πυθμένα, έτσι που οι ποσότητες των ιχνοστοιχείων στο οργανικό υλικό να αυξηθούν.

1.6.5. <u>ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ</u>

Παρότι οι κοκκομετρικές συστάσεις των αμμωδών-ασβεστιτικών ιζήματων σε πολλά τμήματα της ηπειρωτικής κρηπίδας, λίγα είναι γνωστά για την χημική τους σύσταση, και τα μόνα διαθέσιμα δεδομένα προέρχονται από την ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα ΝΔ-ικης Αφρικής και τα ιζήματα της Σομαλίας.

Στα ασβεστιτικά της ΝΔ-ικης Αφρικής, οι συγκεντρώσεις των CaO, CO₂ και Sr είναι υψηλές εκεί που τα ιχνοστοιχεία συσχετιζόμενα με τη χερσογενή ή τη βιογενή φάση παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις συγκριτικά με άλλες περιοχές της κρηπίδας. Οι συγκεντρώσεις αυτών των άλλων ιχνοστοιχείων θεωρούνται να αντιπροσωπεύουν προσμίξεις των ασβεστιτικών ιζημάτων με διάφορες ποικίλες αναλογίες άλλων κλασμάτων (χερσογενές) μια και τα τρηματοφόρα και τα μακροαπολιθωμένα κελύφη συνεισφέρουν μόνο μικρές ποσότητες των μετάλλων αυτών στα ιζήματα.

Η κατανομή του στροντίου στην ΝΔ Αφρική είναι κυρίαρχα ελεγχόμενη από τα ανθρακικά ορυκτά, από τα οποία ο ασβεστίτης είναι με διαφορά το πιο σημαντικό.



2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΔΕΙΚΤΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο προσδιορισμός της έκτασης της ρύπανσης ενός υδάτινου περιβάλλοντος, διαμέσου του προσδιορισμού της επιβάρυνσης σε βαρέα μέταλλα των ιζημάτων, είναι ίσως ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος. Η ποσοτικοποίηση του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα, είναι δυνατόν να επιτευχθεί με σύγκριση των συγκεντρώσεών τους σε σύγχρονα ρυπασμένα ιζήματα, έναντι των συγκεντρώσεών τους σε μη ρυπασμένα ιζήματα ή όπως συνήθως αποκαλούνται συγκεντρώσεις υποβάθρου (background concentration).

Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου των βαρέων μετάλλων είναι δυνατόν να υπολογισθούν, σύμφωνα με τους Foster & Whittmann (1979) από :

- 1. τη μέση χημική σύσταση των τυπικών σχιστολίθων (standard shale)
- την χημική σύσταση ιζημάτων, παλαιότερης γεωλογικής ηλικίας, συγκεκριμένων περιβαλλόντων, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες του κάθε περιβάλλοντος.
- 3. τη χημική σύσταση σύγχρονων αποθέσεων ιζημάτων, σε μη ρυπασμένες περιοχές.
- 4. τη κατακόρυφη κατανομή της χημικής σύστασης ιζημάτων πυρήνα, όπου είναι δυνατόν να ανιχνευθεί μια ιστορική καταγραφή της ρύπανσης.

Ο Πίνακας 2.1 με τις συγκεντρώσεις υποβάθρου διαφόρων μετάλλων, σύμφωνα με τις μεθόδους (1) και (3), σε σχιστόλιθους και αργίλλους, σε υποεπιφανειακά ιζήματα του ποταμού Ρήνου, σε λιμναία ιζήματα και σε εδάφη.
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ	ΥΠΟΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ	ΛΙΜΝΑΙΑ	ΕΔΑΦΗ
	& ΑΡΓΙΛΛΟΙ	ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΟΥ	IZHMATA	
		IIOTAMOY PHNOY	· · ·	
Fe (%)	4,72	3,23	4,34	3,2
Mn (ppm)	600	960	760	760
Zn (ppm)	95	115	118	59,8
Cr (ppm)	83	47	62	84
Ni (ppm)	68	46	66	33,7
Cu (ppm)	45	51	45	25,8
Pb (ppm)	20	30	34	29,2
Co (ppm)	19	16	16	12
Hg (ppm)	0,2	0,2	0,35	0,098
Cd (ppm)	0,2	0,3	0,40	0,62

2.1. <u>ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝ-</u> ΣΗΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ένας ικανός αριθμός δεικτών ρύπανσης ιζημάτων από βαρέα μέταλλα έχει προταθεί από διαφόρους ερευνητές, οι σημαντικότεροι των οποίων, σύμφωνα με τον Παπαθεοδώρου (1995) είναι:

- 1. Δείκτης σχετικής δυνητικής ρύπανσης (Index of relative pollution potential)
- 2. Παράγων εμπλουτισμού ιζημάτων (sediment enrichment factor) (SEF)
- 3. Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (Igeo) (Index of Geoaccumulation)
- 4. Δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) (Pollution Load Index).
- 5. Micropollutant (Δείκτης Μικρορυπαντών)
- 6. Λιθοχημικός δείκτης ρύπανσης (q)

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας εφαρμόσθηκαν οι δείκτες (3), (4), (5) και (6).

2.1.1. Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (Igeo) (Index of Geoaccumulation)

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος μέτρησης του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα είναι ο δείκτης γεωσυσσώρευσης (Muller 1979) ο οποίος δίνεται από τον τύπο:

$Igeo = Iog_2Cn/1,5*Bn$

όπου: Cn είναι η συγκέντρωση του μετάλλου -η- στο πηλιτικό κλάσμα (<2μm) των ιζημάτων.

Bn είναι η συγκέντρωση υποβάθρου του ίδιου μετάλλου είτε στους τυπικούς σχιστόλιθους είτε σε αντίστοιχων περιβάλλοντων ιζήματα.

1,5 ο σταθερός όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για ελαχιστοποίηση των λιθολογικών επιδράσεων.

Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης ταξινομείται σε 7 τάξεις μεγέθους (Πίνακας 2.1.1.1) η υψηλότερη των οποίων (6) αντιπροσωπεύει 96 φορές εμπλουτισμό του συγκεκριμένου μετάλλου -η- έναντι της συγκέντρωσης του υποβάθρου του.

Igeo	Ιgeo-ταξη	Cn/Bn	Βαθμός επιβάρυνσης			
<0	0	1,5	μη επιβαρυμένη περιοχή			
0-1	1	3	μη επιβαρυμένη ώς ελαφρ επιβαρυμένη			
1-2	2	6	ελαφρά επιβαρυμένη			
2-3	3	12	ελαφρά έως έντονα επιβαρυμένη			
3-4	4	24	έντονα επιβαρυμένη			
4-5	5	48	έντονα επιβαρυμένη έως ρυπασμένη			
>5 .	6	96	ρυπασμένη περιοχή			

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.1.1

Στον Πίνακα 2.1.1.2 παρουσιάζονται οι τιμές των δεικτών γεωσυσσώρευσης ποταμιών ιζημάτων (ποταμός Rhine & Elbe Γερμανίας) για διάφορα βαρέα μέταλλα.

Igeo	Igeo-ταξη	Ανω-	Κάτω-	Elbe	Elbe
		Rhine	Rhine	(Hamburg)	(Stade)
>5	6		Cd	Cd, Hg	
4-5	5			Zn, Pb	
3-4	4		Pb, Zn	Cu	Cd
2-3	3	Cd, Pb	Hg		Hg,Zn,Pb
1-2	2	Zn, Hg	Cu	Cr	
0-1	1	Cu			Cu,Cr

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.1.2

2.1.2. Δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) (Pollution Load Index).

Οι Tomlinson et al (1980) πρότειναν έναν δείκτη φορτίου ρύπανσης (PLI) κυρίως για τον καθορισμό του επιπέδου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε περιβάλλοντα εστουάρας (estuary: στόμιο ποταμού, ποταμόκολπος). Ο υπολογισμός του δείκτη αυτού ακολουθεί τα πιο κάτω στάδια:

ΣTAΔIO 1

Υπολογισμός για κάθε μέταλλο και σε κάθε θέση δειγματοληψίας του παράγοντα ρύπανσης (CF) (Contamination Factor) όπου:

 $CF = \Sigma M / \Sigma M \cup \pi o \beta.$

Οπου ΣΜ: συγκέντρωση μετάλλου στα υπό μελέτη ιζήματα

ΣΜυποβ.: συγκέντρωση υποβάθρου του αντίστοιχου μετάλλου

ΣΤΑΔΙΟ 2

Υπολογισμός για κάθε θέση δειγματοληψίας της συνολικής επιβάρυνσης από όλα τα βαρέα μέταλλα.

PLI-θέση δειγματολήψίας = (CF1xCF2xCF3x..xCfk) 1/k

όπου Cfk: ο παράγων ρύπανσης του κ-οστου μετάλλου στην συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας

Κ: ο αριθμός των μετάλλων των οποίων οι συγκεντρώσεις έχουν μετρηθεί στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας.

ΣΤΑΔΙΟ 3

Οι θέσεις δειγματοληψίας που παρουσιάζουν παρόμοιο PLI-θέσης ομαδοποιούνται σε ζώνες και υπολογίζεται ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) για κάθε ζώνη.

PLIζώνης=(PLI₁xPLI₂xPLI₃x..xPLIm)^{1/m}

όπου PLIm: ο παράγων ρύπανσης της m-οστής θέσης δειγματοληψίας m: ο αριθμός των θέσεων δειγματοληψίας που συγκροτούν τη συγκεκριμένη θέση.

ΣTAΔIO 4

Υπολογισμός του γενικού δείκτη φορτίου ρύπανσης για τον υπο μελέτη θαλάσσιο κόλπο ή εστουάρα, σύμφωνα με τους επιμέρους δείκτες των ζωνών.

PLI-περιβάλλοντος = $(PLI_1xPLI_2xPLI_3x..xPLIn)^{1/n}$ όπου PLIn: ο παράγων ρύπανσης της n-οστής ζώνης n: ο αριθμός των ζωνών που συγκροτούν το συγκεκριμένο περιβάλλον

2.1.3. MICROPOLLUTANT INDEX (Δείκτης Μικρορυπαντών)

Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιήθηκε αρχικά σε μια περιβαλλοντική μελέτη στο κόλπο της Ελευσίνας (Grimanis et al 1976), σε μία προσπάθεια να συνδυαστούν οι κατανομές των διαφόρων τοξικών ιχνοστοιχείων.

Ο Micropollutant Index, συνδυάζει τις τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε μία, μοναδική παράμετρο που ορίζεται ως ο λογάριθμος του λόγου του γινομένου των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε κάθε σταθμό, προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των μετάλλων ενός σταθμού αναφοράς (ο πιο απομακρυσμένος σταθμός από την ρυπασμένη περιοχή).

Δηλαδή:

AxBx.....xZ

M1= log

AoBox....xZo

όπου A,B,..Z= οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε κάθε σταθμό Ao,Bo,..Zo= οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο σταθμό αναφοράς

Προκύπτει έτσι για κάθε σταθμό δειγματοληψίας μια συγκεκριμένη τιμή του M1. Οι τιμές του δείκτη τοποθετούνται σε ισομετρικούς χάρτες και έτσι γίνεται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Το βασικότερο μειονέκτημα του Micropollutant Index είναι ότι αυξάνει με την αύξηση των περιλαμβανομένων αριθμών, είναι συγκεντρωτικός και εξαρτάται από την επιλογή του σημείου που θεωρείται καθαρό. Επιπρόσθετα κάθε αλλαγή στην μικροστοιχειακή σύσταση ενός ιζήματος δεν προέρχεται πάντα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

2.1.4. Λιθοχημικός δείκτης ρύπανσης (q)

Τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα πολύ συχνά περιέχουν ποσά βαρέων μετάλλων μακράν σε ποσότητα από ότι τα φυσιολογικά νερά. Σαν συνέπεια, όταν αποβάλλονται ακατέργαστα στην θάλασσα, είτε άμεσα είτε έμμεσα διαμέσου ρυακιού (ποταμού), τείνουν να προκαλέσουν τοπική ρύπανση των ιζημάτων. Ο συνήθης τρόπος παρουσίασης αυτού του είδους της επίδρασης του ανθρώπου στο περιβάλλον του, είναι η σχεδίαση καμπυλών ισοσυγκεντρώσεων για κάθε στοιχείο που εντοπίσθηκε στην υπό μελέτη περιοχή.

Αποτέλεσμα της υψηλής ρύπανσης είναι μια απότομη αύξηση της συγκέντρωσης γύρω από το στόμιο του ποταμού ή από τον αγωγό αποβλήτων. Μια σύγκριση με απομακρυσμένες ζώνες χωρίς ίχνη ρύπανσης μπορεί να αποδώσει ενδείξεις για το βαθμό της ρύπανσης.

Πάντως, ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τον προσδιορισμό του επιπέδου ρύπανσης είναι η λιθολογική σύσταση των ρυπασμένων ιζημάτων. Ο Hallbach κ.α. (1979), καθιέρωσε, ότι σε ένα πεδίο με ογκίδια μαγγανίου, το ποσοστό του πυριτίου αυξάνεται με το μέγεθος των κόκκων, και έτσι επηρεάζει την συγκέντρωση των μετάλλων. Συνήθως. όσο πιο μικροί είναι οι κόκκοι, τόσο περισσότερα είναι τα μέταλλα. Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, για να γίνουν συγκρίσεις ή υπολογισμοί της ρύπανσης, μερικοί ερευνητές συνηγόρησαν στην εξέταση ενός συγκεκριμένου λιθολογικού μέρους του δείγματος. Διάφοροι ερευνητές επέλεξαν διάφορες λιθολογικές τάξεις όπως π.χ το κλάσμα που περνά το κόσκινο 200μm, τα λεπτομερέστερα των 63 ή 61 μm, ή μόνο την άργιλο ή το πηλιτικό κλάσμα (2µm). Προφανώς, τέτοιες τεχνικές έχουν ένα ρίσκο, που αυξάνει με το ποσοστό του ιζήματος που απορρίπτεται .Πολλοί ερευνητές στηρίχθηκαν σε γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των μετάλλων και του ποσοστού της φάσης <16μm.. Ο Σατματζής (1982) μελετώντας την επίδραση της υφής του ιζήματος, στο μακροζωοβένθος, βρήκε ένα δείκτη της αδρομερότητας ή της ισορροπίας της άμμου που βασίζεται στο ποσοστό της άμμου και σε αυτό της ιλύος t (4-62 μm).

$S = St __t$ 0.25+5

Οι Βουτσινού-Ταλιαδούρη & Σατματζής (1982) καθόρισαν την ακόλουθη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης C συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου, και του παραπάνω δείκτη σε έναν ομογενή και σχετικά αμόλυντο κόλπο: C=C1.k.s'^d

όπου τα C1, k και d είναι σταθερά. Η παράμετρος της ισορροπίας της άμμου εφαρμόζεται ικανοποιητικά στην βενθονική εργασία του Σατματζή (1982).. Η χρήση της στην περίπτωση των μετάλλων έχει το μειονέκτημα ότι κάνει το d αρνητικό στη σχέση.

2.1.4.1. Προτεινόμενος λιθολογικός δείκτης (q)

Η εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης ενός ιζήματος από κάποιο στοιχείο απαιτεί κατ΄ αρχάς τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του C, με την κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος σε καθαρό (μη ρυπασμένο) τμήμα της ελεγχόμενης περιοχής. Η προαναφερθείσα εξίσωση γίνεται περισσότερο ακριβής, όταν αντικαταστήσουμε την ισορροπία της άμμου -S- με έναν δείκτη λεπτότερο ή την ισορροπία της αργίλου -f-.

f = g + t/(0, 2g + 5).

Όπου g και t αντιπροσωπεύουν τα ποσοστά της αργίλου και της ιλύος αντίστοιχα.

Η φόρμουλα αυτή έχει εξαχθεί από την ανάλυση πλήθους δεδομένων από ελληνικούς κόλπους, η οποία φανερώνει ότι, γενικά, το g έχει την μεγαλύτερη επίδραση πάνω στο c, ενώ το t παίζει ένα πολύ μικρό ρόλο, και το οποίο κερδίζει σε σημασία καθώς το g ελαττώνεται. Με αντικατάσταση του C1 από το E, του d από το d' και του s' από το f, έχουμε:

C=E.K.fd'

Βάζοντας d'=logd/log(f1/f2), έχουμε την μεταβλητή

logC=log (E.K)+d'.logf=

 $\log (E.K) + \{\log d/\log(f1/f2)\}.\log f$

 $= \log (E.K) + \log d \{ \log f / \log (f1/f2) \} =$

 $C=E.K.d^{\log f/\log(f1/f2)}$ (1)

Το πλεονέκτημα του μετασχηματισμού έγκειται στο ότι ο παράγοντας εμπλουτισμού d εκφράζει τη σπουδαιότητα της επίδρασης του μεγέθους των κόκκων στην συγκέντρωση του μετάλλου με σχεδόν "ευφυή" τρόπο. Γι αυτό υπάρχει ισοδυναμία στις αναλογίες των συγκεντρώσεων C1 και C2 που ανταποκρίνεται στα E1 και E2, τα οποία μπορεί να αντιπροσωπεύουν 2 διαφορετικής υφής ιζήματα το τέως λασπώδες και το πρόσφατα αμμώδες. Δίνοντας τιμή 65 για το f1 και 13 για το f2 η αναλογία f1/f2 γίνεται 5 και η σχέση (1) γίνεται:

 $C=E.K.d^{(\log f/\log 5)} (2)$

Ο εμπλουτισμός που προκαλείται από τα λεπτόκοκκα κλάσματα είναι πολύ μικρός για d<1,2 μέτριος για 1,2<d<1,4, ουσιαστικός για 1,4<d<2, μεγάλος για 2<d<4 και πολύ μεγάλος για d>4. Το Ε είναι αυθαίρετο, μπορεί να παρουσιάζει το επίπεδο που ανταποκρίνεται στο μέσο δείκτη λεπτότητας όλων των δειγμάτων ή στο μέσο (μέση τιμή), που ζυγίστηκε στη βάση της περιοχής που πρέπει να αποδοθεί σε κάθε σταθμό, ή σε οποιοδήποτε στοιχείο εισόδου f, όπως 50, περισσότερο ή λιγότερο ενδεικτικό της θαλάσσιας έκτασης που μελετάται. Τα Ε και d αρκούν πλήρως για να χαρακτηρίσουν την κατανομή των συστατικών στην ομοιογενή περιοχή και να επιτρέψουν αξιόπιστες συγκρίσεις από διάφορες περιοχές της γής. Η εξίσωση (2) δίνει:

logC=log(E.K) + (logf/log5).logd== logC=log(E.K) + (logd/log5).logf

(3)

η οποία μετά από γραμμική παλινδρόμηση παρέχει τους συντελεστές log (E.K) και (logd/log5), και έτσι τα Ε.Κ και d, άρα και τα Ε και K.

Η ποσοτική αναλογία g της πραγματικής συγκέντρωσης μετάλλου c προς το C, υπολογίζεται από την εξίσωση (2) με βάση τη κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος μετράει την αναλογία ρύπανσής του.

Πάντως, το να βρεθούν τα κατάλληλα δεδομένα για την (2) εμφανίζει μεγάλη δυσκολία, αφού δύσκολα διακριτοί παράγοντες μπορεί να προωθήσουν το επίπεδο ενός στοιχείου σε μια φαινομενικά παρθένα ζώνη..

Τα αυξανόμενα q πάνω από μία τιμή qo, παραλείπονται πριν τον προσδιορισμό της (2). Στην σπάνια περίπτωση όπου η νέα φόρμουλα δεν οδηγεί σε αναλογίες q χαμηλότερες από qo για όλους τους σταθμούς, λαμβάνει χώρα και μια τριπλή ανάλυση-παλινδρόμησης. Μια τιμή qo=130

είναι ικανοποιητική στις περισσότερες περιπτώσεις. Μια μεταβολή του στο 120 ή 140 επηρεάζει μόνο ελαφρά τη συγκέντρωση.

Ņ

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Γενικά

Συνήθως οι έρευνες για τη ρύπανση των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα απαιτούν ένα μεγάλο αριθμό μετρήσεων πολλών μεταβλητών σε αντίστοιχα μεγάλο αριθμό θέσεων δειγματοληψίας. Συνεπώς τα δεδομένα σε τέτοιου τύπου έρευνες είναι πολυμεταβλητά (multivariate data).

Τα περισσότερα από τα προβλήματα στην επιβάρυνση των θαλασσίων ιζημάτων περιλαμβάνουν σύνθετες και αλληλεπιδρούσες δυνάμεις που είναι αδύνατον να απομονωθούν και να εξεταστούν ταυτόχρονα.

Οι υπάρχουσες γραφικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί, όπως τα τριγωνικά (ή στην καλύτερη περίπτωση τα πολυγωνικά) διαγράμματα στην ιζηματολογία, στην πετρολογία, γεωχημεία, αδυνατούν να αποκαλύψουν την εσωτερική δομή (σχέσεις συμπάθειας και αντιπάθειας) των πολυμεταβλητών δεδομένων.

Οι πολυμεταβλητές μέθοδοι μας επιτρέπουν να εξετάσουμε τις αλλαγές που γίνονται σε πολλές ιδιότητες ταυτόχρονα. Οι τεχνικές αυτές είναι πολύ ισχυρές γιατί επιτρέπουν στον ερευνητή να χειρισθεί περισσότερες μεταβλητές από όσες μπορεί να επεξεργασθεί μόνος του. Παρόλα αυτά είναι σύνθετες τόσο στην θεωρία όσο και στην μεθοδολογία τους.

Τα παραδείγματα στις Περιβαλλοντικές επιστήμες είναι πολλά. Περιλαμβάνουν χημικές αναλύσεις, όπου οι μεταβλητές μπορεί να είναι ποσοστά ή ppm ιχνοστοιχείων, μετρήσεις σε ποταμούς για λύματα, αποθέσεις ιζημάτων, βάθος, διαλελυμένα στερεά, pH και περιεχόμενο O₂ καθώς και παλαιοντολογικές μετρήσεις, πιθανώς ένας μεγάλος αριθμός μετρήσεων στα είδη ενός οργανισμού.

> الد الماد الم الجميعية. ما ما ما الملاحم ا

Ως μέθοδοι στατιστικής ανάλυσης πολυμεταβλητών δεδομένων θεωρούνται συνήθως οι συντελεστές συσχέτισης (correlation coefficients) η ανάλυση κύριων συνθετητών (principal components analysis), η παραγοντική ανάλυση (factor analysis), η ανάλυση επιφανειών τάσης (trend surface analysis) και η ανάλυση διάκρισης (discriminant analysis). Στα πλαίσια της εργασίας αυτής εφαρμόσθηκε η ανάλυση Κύριων Συνθετητών. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο Statgraphics 5.0.

3.1. Ανάλυση Κύριων Συνθετητών

Η ανάλυση κύριων συνθετητών είναι απλά ένας γραμμικός μετασχηματισμός των κ-αρχικών μεταβλητών σε κ-νέες μεταβλητές, έτσι ώστε οι νέες μεταβλητές να ερμηνεύουν όσο το δυνατόν μεταλύτερο ποσοστό της ολικής διακύμανσης των δεδομένων.

Γενικά τα πολυμεταβλητά δεδομένα διευθετούνται σε πίνακες, με τις γραμμές να αντιπροσωπεύουν τα δείγματα και οι στήλες τις μεταβλητές. Κάθε δείγμα μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σημείο σε πολυδιάστατο χώρο. Η Α.Κ.Σ. (PCA) απεικονίζει το πολυδιάστατο χώρο σε ένα χώρο λιγότερων διαστάσεων που διατηρεί τις περισσότερες πληροφορίες από τα αρχικά δεδομένα. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση των αρχικών μεταβλητών από τους γραμμικούς τους συνδυασμούς, που καλούνται κύριοι Συνθετητές (Principal Components). Οι Κύριοι Συνθετητές είναι αμοιβαία κάθετοι και ερμηνεύουν, διαδοχικά μειούμενες τιμές της διακύμανσης.

Από μαθηματικής πλευράς, η μέθοδος Α.Κ.Σ. δεν είναι τίποτα περισσότερο παρά η εύρεση των ιδιοτιμών (eigenvalues) και ο υπολογισμός των ιδιοδιανυσμάτων (eigenvectors) του πίνακα διακυμάνσεων /συνδιακυμάνσεων (variance/covariance) των δεδομένων. Οι ιδιοτιμές και κυρίως τα ιδιοδιανύσματα δίνουν μια σαφή εικόνα της δομής του πίνακα των αρχικών δεδομένων καθώς και των σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών, κάτι που δεν γίνεται κατανοητό από τον πίνακα των αρχικών δεδομένων. Η κατανόηση του μαθηματικού μέρους της Α.Κ.Σ. απαιτεί την λεπτομερή παρουσίαση υπό μορφή σταδίων, ενός απλουστευμένου παραδείγματος.

Ας θεωρήσουμε ότι μετράμε δύο μεταβλητές σε μία ομάδα δεδομένων π.χ. μήκος και πλάτος σε κελύφη βραγχιοπόδων.

ΣΤΑΔΙΟ 1.

Πίνακας δεδομένων

Τα δεδομένα διευθετούνται σε μορφή πίνακα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.1

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.1						
X1	X2	X1	X2			
3	2	12	10			
4	10	12	11			
6	5	13	6			
6	8	13	4			
6	10	13	15			
7	2	13	7			
7	13	4	7			
8	9	15	13			
9	5	17	13			
9	8	17	17			
9	14	18	19			
10	7	20	20			
11	12					

ΣΤΑΔΙΟ 2

Πίνακας διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων

Υπολογίζονται οι διακυμάνσεις (variance) και οι συνδιακυμάνσεις (covariance) των μεταβλητών X_1 και X_2 . Η διακύμανση του X_1 είναι 20,3 η διακύμανση του X_2 είναι 24,1 και η συνδιακύμανση μεταξύ των δύο είναι 15,6.

Δηλαδή S_{x12}=20,3 S_{x22}=24,1 και σ_{χ1,χ2}=15,6

Οι υπολογισθείσες τιμές διευθετούνται σε πίνακα, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.2					
20,3	15,6				
15,6	24,1				

Μπορούμε να υπολογίσουμε την ολική διακύμανση σε μία ομάδα δεδομένων ως το άθροισμα των επί μέρους διακυμάνσεων. Επειδή οι διακυμάνσεις είναι τοποθετημένες στην διαγώνιο του πίνακα, είναι ισοδύναμο το να βρούμε το {trace} του πίνακα.

Στο παράδειγμα η ολική διακύμανση είναι

 $s_{x1}^2 + s_{x2}^2 = 44,4$

Συνεπώς η διακύμανση κάθε μεταβλητής μπορεί να εκφραστεί ως ποσοστό της ολικής διακύμανσης. Η μεταβλητή X₁ εκφράζει το 20,3/44,4 ή περίπου το 46% της ολικής διακύμανσης, και η δεύτερη το υπόλοιπο, περίπου το 54%.

Ένας πίνακας μπορεί να παρασταθεί με γεωμετρική μορφή, ως μια σειρά διανυσμάτων σε πολυδιάστατο χώρο, όπως αναφέραμε παραπάνω (για λεπτομέρειες βλπ. Παπαθεοδώρου 1995β).

Αυτά τα διανύσματα μπορεί να θεωρηθεί ότι ορίζουν αυθαίρετους άξονες μιας μ-διαστάσεων ελλειψοειδούς. Τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα αποτελούν την προέλευση των κύριων αξόνων της έλλειψης, και οι ιδιοτιμές, τα μήκη των κυρίων ημιαξόνων. Η Α.Κ.Σ. αναζητά τις διευθύνσεις (ιδιοδιανύσματα) και τα μήκη (ιδιοτιμές) των δύο κύριων αξόνων του δισδιάστατου ελλειψοειδούς. Αν μετρήσουμε μ-μεταβλητές σε μία ομάδα αντικειμένων μπορούμε να υπολογίσουμε έναν πίνακα {s²} διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων μxμ. Από τον {s²} μπορούμε να υπολογίσουμε μ-ιδιοτιμές και μ-ιδιοδιανύσματα. Επειδή ένας πίνακας διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων είναι συμμετρικός, τα μ-ιδιοδιανύσματα θα είναι αμοιβαία ορθογώνια.

ΣΤΑ Δ IO 3

Υπολογισμός Ιδιοτιμών και Ιδιοδιανυσμάτων

Ο υπολογισμός των ιδιοτιμών/ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων {C} αποτελεί το δυσκολότερο στάδιο, από μαθηματικής άποψης, της Α.Κ.Σ. (Για μεγάλο αριθμό δεδομένων και μεταβλητών υπάρχει ένα πλήθος προγραμμάτων σε ηλεκτρονικούς υπολοτιστές).

Η κάθε ιδιοτιμή και το αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα συνδέονται με τον πίνακα διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων {C} με την σχέση:

{C} {X} = λ {X} (1.1) Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι ο πολλαπλασιασμός του πίνακα {C} (διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων) (nxn) με έναν πίνακα αγνώστων {X} (nx1) δίνει το ίδιο αποτέλεσμα με τον πολλαπλασιασμό του ίδιου πίνακα {X} (nx1) με μια σταθερή - λ -. Ο πίνακας {X} (nx1) είναι ένας πίνακας στήλη και αποτελεί ένα ιδιοδιάνυσμα, ενώ η σταθερά - λ - είναι η αντίστοιχη ιδιοτιμή.

Η σχέση (1.1) μετασχηματίζεται σε

$$\{(C\}-\lambda\{I\}) \{X\} = 0$$

όπου λ {I} είναι ο μοναδιαίος πίνακας πολλαπλασιαζόμενος με την σταθερά λ :

$$\lambda \{I\} = \lambda \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{vmatrix}$$

Η ανάπτυξη της σχέσης (1.2) οδηγεί σε ένα ομογενές σύστημα εξισώσεων:

 $(C_{11}-\lambda)X_1+C_{12}X_2+..+C_{1n}X_n=)0$ $(C_{21}X_1+(C_{22}-\lambda)X_2+..+C_{2n}X_n=)0$ $(C_{n1}X_1+C_{n2}X_2+..+C_{nn}-1)X_n=)0$

Επειδή από τον ορισμό του ιδιοδιανύσματος ισχύει {X}#0 η ορίζουσα του πίνακα διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων πρέπει να είναι ίση με το μηδέν (θεώρημα Crammer).

Η ανάπτυξη της ορίζουσας οδηγεί σε μια πολυωνυμική εξίσωση (χαρακτηριστική εξίσωση) βαθμού -n, η οποία έχει την πιο κάτω μορφή:

 $λ^2 + P_{n-1}λ + ... + P_{0} = 0$ (1.3) Η χαρακτηριστική εξίσωση του πίνακα διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων των δύο μεταβλητών (μήκος-πλάτος) του παραδείγματος είναι:

20,3- λ15,615,624,1-λ

 και προκύπτει η εξίσωση:
 λ^2 -44,4 λ +245,87
 (2.2)

 Ο
 Σ
 (2.2)

Οι ιδιοτιμές του πίνακα (2.2) είναι στην πραγματικότητα οι ρίζες του τριωνύμου (2.2) που προκύπτει από την ανάπτυξη του πίνακα. Οι ιδιοτιμές είναι:

$$λ_1=37,9$$
 και $λ_2=6$

,5

Για την εύρεση των αντιστοίχων ιδιοδιανυσμάτων απαιτείται η αντικατάσταση των ιδιοτιμών στην σχέση (1.2).

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα για την πρώτη ιδιοτιμή λ1=37,9 προκύπτουν οι ομογενείς εξισώσεις::

 $-17,6X_{11}+15,6X_{12}=0$

 $15,6X_{11}+13,8X_{12}=0$

Το σύστημα αυτό έχει άπειρες λύσεις. Το πρώτο ιδιοδιάνυσμα εκφρασμένο σε «σταθεροποιημένη μορφή» είναι: που σημαίνει ότι το διάνυσμα που αντιστοιχεί στο πρώτο κύριο άξονα της έλλειψης, αντιπροσωπεύει 0,66 μονάδες της s_1^2 (διακύμανση της μεταβλητής X1) για κάθε 0,75 μονάδες της s_2^2 . Για την δεύτερη ιδιοτιμή το δεύτερο ιδιοδιάνυσμα είναι:

το οποίο βρίσκεται σε ορθή γωνία με το πρώτο. Το άθροισμα των ιδιοτιμών ενός πίνακα είναι ίσο με τη διαγώνιο αυτού, έτσι το άθροισμα των ιδιοτιμών στο παράδειγμα μας είναι 37,9+6,5=44,4. Εχουμε απεικονίσει διανύσματα από έναν πίνακα διακυμανσεων/συνδιακυμάνσεων, έτσι οι τιμές των μετρήσεων είναι στις ίδιες μονάδες όπως της διακύμανσης, στο παράδειγμα μήκους.

Αφού αυτές οι δύο ιδιοτιμές αντιπροσωπεύουν τα μήκη των κύριων ημιαξόνων, οι άξονες αντιπροσωπεύουν την ολική διακύμανση των δεδομένων, και ο καθένας αντιστοιχεί σε ένα μέρος της ολικής διακύμανσης ίσο με την ιδιοτιμή προς την διαγώνιο του πίνακα. Ο πρώτος κύριος άξονας περιέχει 37,9/44,4 ή περίπου το 86% της ολικής διακύμανσης, ενώ ο δεύτερος άξονας αντιπροσωπεύει μόνο το 14% της ολικής διακύμανσης. Είναι αναπόφευκτο ότι τουλάχιστον ένας από τους κύριους άξονες θα είναι πιο αντιπροσωπευτικός (σε σχέση με την ερμηνεία της ολικής διακύμανσης) από τις αρχικές μεταβλητές. Από την άλλη πλευρά, τουλάχιστον ένας από τους άξονες θα είναι λιγότερο αντιπροσωπευτικός από τις αρχικές μεταβλητές.

Πρέπει να τονιστεί ότι οι συνήθεις αριθμητικές μέθοδοι υπολογισμού των ιδιοτιμών αποφεύγουν τον υπολογισμό της ορίζουσας {C-λI}, επειδή τα υπολογιστικά σφάλματα στους συντελεστές του χαρακτηριστικού πολυωνύμου μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικά. Οι συνηθέστεροι μέθοδοι υπολογισμού είναι: α) αυτή των δυνάμεων και β) η γενική μέθοδος QB που θεωρείται η καλύτερη.

ΣTAΔIO 4

Υπολογισμός τιμών Κύριων Συνθετητών (Principal Component Scores).

Το τελευταίο στάδιο της ανάλυσης κύριων συνθετητών έιναι ο υπολογισμός των τιμών των κύριων συνθετητών (Principal Component Scores). Οι μετρήσεις των μεταβλητών μετασχηματίζονται κάθε φορά, σύμφωνα με τα στοιχεία κάθε κύριου συνθετητή, ώστε να προκυψουν οι τιμές (scores).

Η μαθηματική αυτή διεργασία έχει ως αποτέλεσμα:

- Τον υπολογισμό της γεωγραφικής έκτασης κάθε κύριου Συνθετητή, στοιχείο που καταδείχνει την ιδιαίτερη σπουδαιότητα του σταδίου αυτού στα θαλάσσια περιβαλλοντικά προβλήματα..
- 2. Οι τιμές (scores) των κύριων συνθετητών να παρουσιάζουν ποσοστά διακύμανσης όμοια με τα ποσοστά των κύριων συνθετητών, βάσει των οποίων υπολογίσθηκαν και όχι των αρχικών μεταβλητών.

Εάν κάνουμε ένα μετασχηματισμό της μορφής $Y_1 = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2$, όπου τα α΄ς είναι τα στοιχεία του πρώτου ιδιοδιανύσματος, δημιουργούμε μια νέα μορφή των δεδομένων που θα έχουν διακύμανση ακριβώς ίση με την πρώτη ιδιοτιμή 37,9. Ενας παρόμοιος μετασχηματισμός $Y_2 = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$ όπου τα β΄ς είναι τα στοιχεία του δεύτερου ιδιοδιανύσματος, θα δώσει μια σειρά δεδομένων που θα έχουν διακύμανση όμοια με την δεύτερη ιδιοτιμή 6,5. Επειδή οι δύο νέες μεταβλητές μετρώνται σε άξονες που βρίσκονται σε ορθή γωνία μεταξύ τους, η συσχέτισή τους θα είναι μηδέν.

Αυτό που επιτυγχάνεται είναι ο μετασχηματισμός των αρχικών δεδομένων σε μία νέα ομάδα τιμών (scores). Ο πίνακας 3.1.3 περιέχει τα δεδομένα του πίνακα 3.1.1 που έχουν μετασχηματιστεί με αυτό τον τρόπο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.3						
Y1 .	Y2	Y3	Y4			
3,49	0,92	15,44	2,35			

· : ·

10,14	-3,64	16,19	1,69
7,72	1,18	13,11	5,75
9,97	-0,81	19,10	0,45
11,46	-2,14	19,85	-0,22
6,14	-3,91	21,35	-1,54
14,37	-3,38	14,52	5,84
12,04	0,02	19,68	2,6
9,71	3,42	21,00	4,1
11,96	1,43	24,00	1,45
16,45	-2,45	26,16	0,87
11,87	2,84	28,37	1,7
16,28	0,28		

Στον πίνακα κάθε αρχική μέτρηση έχει μετατραπεί σε αυτό που καλείται τιμή Κύριων Συνθετητών (principal component score), με προβολή της στους κύριους άξονες. Αυτό έγινε με τον εξής τρόπο:

Y1i=0,66Xli+0,75X2li

που προβάλλει την ith μέτρηση στον πρώτο κύριο άξονα, πολλαπλασιάζοντας τις παρατηρούμενες τιμές των X1 και X2 με τα αντίστοιχα στοιχεία του πρώτου ιδιοδιανύσματος. Η ίδια μέτρηση μπορεί να προβληθεί στο δεύτερο κύριο άξονα

Y2i=0,75Xli+0,66X2i

Τα στοιχεία των ιδιοδιανυσμάτων που χρησιμοποιούνται για να υπολογιστούν οι τιμές των κύριων συνθετητών καλούνται φορτίσεις (principal component loadings). Είναι απλά συντελεστές της γραμμικής εξίσωσης που ορίζουν τα ιδιοδιανύσματα. Σε αναφορές τυπικής γραφής γράφεται ως φόρτιση (loading) της μεταβλητής Α στο Συνθετητή Ι΄. Αυτός είναι ένας τρόπος να αναφερθούμε στους συντελεστές του ιδιοδιανύσματος Ι που αντιστοιχεί στην μεταβλητή Α. Αυτή η λειτουργία σε μορφή πίνακα μπορεί να απεικονισθεί ως εξής:

 ${X} {U} = {S^R}$

όπου $\{S^R\}$ είναι ο πίνακας nxm των τιμών των Κύριων Συνθετητών (principal component scores), $\{X\}$ είναι ο mxn πίνακας των αρχικών παρατηρήσεων και $\{U\}$ είναι ένας τετραγωνικός πίνακας που περιέχει τις ιδιότιμες σε m στήλες m στοιχείων, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε μια αρχική μεταβλητή.

Ας ξανακοιτάξουμε τα αρχικά δεδομένα. Εχουμε βρεί τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα διακύμανσης και έχουμε προσδιορίσει ότι το ιδιοδιάνυσμα Ι αντιστοιχεί στο 86% της ολικής διακύμανσης. Ας υποθέσουμε ότι είναι επιτακτικό να μειώσουμε το σύστημα μας σε μία μεταβλητή. Αυτό θα μπορούσε να γίνει με απόρριψη είτε της μεταβλητής X_1 είτε της X_2 , αλλά αυτό θα προκαλούσε μια απώλεια 46% ή 54% της ολικής διακύμανσης, ανάλογα ποια μεταβλητή θα απορρίπταμε. Αν παρόλα αυτά μετατρέπαμε τις αρχικές παρατηρήσεις σε τιμές (scores) στο πρώτο κύριο άξονα, θα χάναμε μόνο 14% της διακύμανσης.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι δυνατόν να αποδοθούν διαγραμματικά σε ένα διάγραμμα (X₁-X₂) μεταξύ των δύο μεταβλητών του παραδείγματος (μήκος-πλάτος). Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται εκτός των δεδομένων ο πρώτος κύριος άξονας (πρώτος κύριος Συνθετητής) που προέκυψε από την ανάλυση των αρχικών δεδομένων. Δύο από τα σημεία των δεδομένων προβάλλονται στον κύριο άξονα και οι προβολές τους συνιστούν τις τιμές (scores) των αρχικών σημείων πάνω στον Κ.Σ.

Πρέπει να τονισθεί ότι η διακύμανση γύρω από τον πρώτο κύριο συνθετητή θα είναι μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλη ευθεία γραμμή σχεδιαστεί ανάμεσα στα δεδομένα. Εάν συγκριθεί η διακύμανση των δύο τιμών (scores) (σ_1^2) η οποία προκύπτει με επαναπροβολή των τιμών αυτών στον άξονα X₂ (μεταβλητή πλάτους), με την διακύμανση των αρχικών σημείων (σ_2^2), διαπιστώνεται ότι η (σ_1^2) είναι ελαφρά μικρότερη της (σ_2^2).

Η μη προβολή των δύο αρχικών σημείων και στο δεύτερο κύριο άξονα προκάλεσε μικρή απώλεια ποσοστού διακύμανσης. Το ιδιαίτερα μικρό ποσοστό απώλειας της διακύμανσης οφείλεται στο γεγονός ότι ο πρώτος κύριος άξονας εκφράζει πολύ μεγάλο ποσοστό της ολικής διακύμανσης. Πρέπει να τονιστεί ότι η διακύμανση γύρω από τον πρώτο κύριο άξονα θα είναι μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλη ευθεία γραμμή σχεδιασθεί ανάμεσα στα δεδομένα. Πάντως η διακύμανση δεν είναι τόσο μεγάλη όσο το άθροισμα των διακυμάνσεων γύρω από τους άξονες X₁ και X₂, και αν η δεύτερη ιδιοτιμή παραληφθεί θα συμβεί μια αναπόφευκτη απώλεια διακύμανσης. Βλέπουμε πως γίνεται αυτό εάν προβάλλουμε τα scores στους άξονες X₁ και X₂. Παρόλο που ορισμένα σημεία μπορεί να βρίσκονται μακρύτερα από το μέσο, το συνολικό αποτέλεσμα είναι να μειωθεί η διακύμανση και για τις δυο μεταβλητές

3.1.1. Γραφικές παραστάσεις ανάλυσης Κύριων Συνθετητών.

Οι γραφικές απεικονίσεις της ανάλυσης Κύριων Συνθετητών (pca) είναι δύο ειδών διαγράμματα:

Τα διαγράμματα των φορτίσεων (loadings) που υποδεικνύουν τις σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών και τα διαγράμματα των τιμών των κύριων συνθετητών (principal components scores) που δίνουν τις θέσεις των δειγμάτων στις συντεταγμένες (co-ordinates) των κύριων αξόνων. Τα διαγράμματα των φορτίσεων (loadings) υποδεικνύουν επίσης πρόχειρα, τις αναμενόμενες θέσεις των δειγμάτων με υψηλά επίπεδα μιας συγκεκριμένης μεταβλητής στα διαγράμματα τιμών.

Αφού το ιδιοδιάνυσμα είναι ένα μέτρο της συμμετοχής μιας μεταβλητής σε ένα δοθέντα κύριο άξονα, ένα υψηλό επίπεδο μιας μεταβλητής επηρεάζει περισσότερο τον κύριο συνθετητή στον οποίο αυτή η μεταβλητή έχει μεγάλο ιδιοδιάνυσμα. Η τιμή (score) σε αυτό το Κύριο Συνθετητή είναι υψηλή και το δείγμα στο διάγραμμα τιμών, θα αποτυπωθεί στη θέση που υποδειχθεί από το διάγραμμα φορτίσεων.

3.1.2. Διαχείριση των δεδομένων

Σε αυτά τα απλά παραδείγματα υπολογίσαμε αρχικά έναν πίνακα διακύμανσης-συνδιακύμανσης των οποίων τα στοιχεία αντιπροσωπεύουν τις αρχικές μονάδες των μετρήσεων. Η ανάλυση των κύριων συνθετητών είναι ευαίσθητη στα μεγέθη των μονάδων, έτσι αν π.χ. τα μήκη των κελυφών είναι σε cm. ενώ τα πλάτη τους σε mm, η μεταβλητή του μήκους θα ξεπερνά 10 φορές σε σημασία στο τελικό αποτέλεσμα, τη μεταβλητή του πλάτους.

Ένας προφανής τρόπος να ξεπεράσουμε αυτή την δυσκολία είναι να τυποποιήσουμε (standarization) όλες τις μεταβλητές ώστε να έχουν μέσο 0,0 και διακύμανση 1,0. Τότε τα στοιχεία του πίνακα διακύμανσηςσυνδιακύμανσης θα αποτελούνται από συσχετίσεις και οι κύριοι συνθετητές δεν θα έχουν διαστάσεις. Η τυποποίηση τείνει να επηρεάσει τις μεταβλητές των οποίων η διακύμανση είναι μικρή και μειώνει την επίδραση των μεταβλητών των οποίων η διακύμανση είναι μεγάλη. Αυτό μπορεί να είναι αθέμιτο αλλά αναπόφευκτο εάν οι αρχικές μεταβλητές εκφράζονται σε διαφορετικές, ασύμβατες μονάδες.

Στις περισσότερες θαλάσσιες περιβαλλοντικές μελέτες τα σχετικά μεγέθη των μεταβλητών είναι σημαντικά, γι αυτό πρέπει να δουλεύουμε με τις αρχικές μεταβλητές και τον πίνακα διακύμανσης-συσχέτισης. Σε περιπτώσεις που πρέπει να τυποποιήσουμε τις τιμές για να είναι συμβατές, πρέπει να θυμόμαστε ότι μια ιδιότητα που φαίνεται σχετικά ασήμαντη μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάλυση. Επίσης αν οι συνθετητές (components) υπολογίζονται από τον πίνακα συσχέτισης, οι τιμές (scores) πρέπει να μετρώνται από τις τυποποιημένες και όχι τις αρχικές μεταβλητές.

Τα ιδιοδιανύσματα στις συνήθεις παραγοντικές και κυρίων συνθετητών αναλύσεις, μετασχηματίζονται σε ομαλοποιημένα διανύσματα (normalized eigenvectors). Εχει ήδη αναφερθεί ότι τα ιδιοδιανύσματα σχετίζονται με τις λύσεις ενός συστήματος ομογενών εξισώσεων. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένας άπειρος αριθμός πιθανών λύσεων που ικανοποιούν τις εξισώσεις δηλαδή ένας άπειρος αριθμός ιδιοδιανυσμάτων.

Η ομαλοποίηση των διανυσμάτων συνίσταται στην επιλογή μιας τέτοιας τιμής ώστε το μήκος του αντίστοιχου ιδιοδιανύσματος να είναι ίσο με την μονάδα.

Εάν $-V_{nn}$ τα στοιχεία (συντελεστές εξισώσεων) ενός μη ομαλοποιημένου ιδιοδιανύσματος, όπου το n αναφέρεται στον αριθμό των μεταβλητών και των ιδιοδιανυσμάτων, τότε ο μετασχηματισμός του ιδιοδιανύσματος σε ομαλοποιημένο επιτυγχάνεται με τον ακόλουθο τρόπο: "Κάθε στοιχείο - V_{nn} - του ιδιοδιανύσματος υψώνεται στο τετράγωνο, προστίθενται τα τετράγωνα των στοιχείων, βρίσκεται η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος και κάθε στοιχείο του ιδιοδιανύσματος διαιρείται με τον αριθμό αυτό".

3.1.3. Παρατηρήσεις επί της ανάλυσης Κύριων Συνθετητών

Ας υποθέσουμε ότι κατατάσσουμε κατά αύξουσα σειρά τα δεδομένα του πίνακα (3.1.1). Η κατάταξη προκαλεί μεγάλο συσχετισμό των μεταβλητών, και αυτό φαίνεται με την διακύμανση που είναι τώρα 21,9. Επειδή χρησιμοποιούμε τις ίδιες μετρήσεις, οι διακυμάνσεις δεν αλλάζουν. Αν μετρήσουμε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα του νέου πίνακα, τα ιδιοδιανύσματα παραμένουν σχεδόν τα ίδια ενώ οι ιδιοτιμές είναι σημαντικά διαφορετικές. Η ιδιοτιμή Ι είναι 44,2, έτσι ο πρώτος κύριος άξονας αντιστοιχεί στο 44,2/44,4 ή 99% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Η δεύτερη ιδιοτιμή είναι τόσο μικρή που είναι σχεδόν αδύνατον να προβλεφθεί στο διάγραμμα.

Είναι φανερό ότι μπορούμε να παραλείψουμε το δεύτερο ιδιοδιάνυσμα και να χάσουμε πολύ μικρό κομμάτι της ολικής διακύμανσης. Αν το κάνουμε αυτό, αντιπροσωπεύουμε τα αρχικά δεδομένα από ένα μόνο Κύριο Συνθετητή (που καθορίζεται από το πρώτο κύριο άξονα), και έχουμε μειώσει τις διαστάσεις των δεδομένων μας από δύο σε μία.

Αντί να κατατάξουμε τα δεδομένα μας μπορούμε να τα αλλάξουμε τυχαία (randomization). Με τον τρόπο αυτό καταστρέφεται η συσχέτιση μεταξύ των δεδομένων, με αποτέλεσμα διακύμανση που είναι σχεδόν μηδέν. Οι διακυμάνσεις παραμένουν οι ίδιες αφού χρησιμοποιούμε τα ίδια δεδομένα στα οποία έχουμε απλά αλλάξει τυχαία τη σειρά. Αν εξάγουμε τα ιδιοδιανύσματα και τις ιδιοτιμές του πίνακα διακυμάνσεων και των συνδιακυμάνσεων, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

οι δύο ιδιοτιμές είναι σχεδόν όμοιες, η πρώτη 24,3 και η δεύτερη 20,1. Αυτό που έχουμε βρεί είναι δύο κύριοι άξονες μιας έλλειψης που είναι σχεδόν κυκλική. Αυτό συνάδει με αυτά που περιμέναμε αφού η διακύμανση μεταξύ των αρχικών μεταβλητών είναι σχεδόν μηδέν.

Μπορούμε να εξετάσουμε την επίδραση της ανάλυσης κύριων συνθετητών σε μεγαλύτερες ομάδες δεδομένων, χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις διαστάσεων για 25 τυχαία παραχθέντα κουτιά, όπως φαίνονται στον πίνακα 3.1.3.1. Είναι φανερό για την ανάπτυξη της ανάλυσης των Κύριων Συνθετητών σε μεγάλων διαστάσεων πίνακες δεδομένων απαιτείται η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή.

	Πίνακας 3.1.3.1						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
α	3,760	3,660	0,540	5,275	9,768	I3,741 ·	4,782
b	8,590	4,990	1,340	10,022	7,500	10,162	Z,130
с	6,220	6,140	4,520	9,842	2,175	2,732	1,089
d	7,570	7,280	7,070	12,662	1,791	2,101	0,822
e	9,030	7,080	2,590	11,782	4,539	6,217	1,276
f	5,510	3,980	1,300	6,924	5,326	7,304	Z,403
g	3,270	0,620	0,440	3,387	7,629	8,838	8,389
h	8,740	7,000	3,310	11,675	3,529	4,757	1,119
i	9,640	9,490	1,030	13,567	13,133	18,519	2,354
j.	9,730	1,330	1,000	9,871	9.871	11,064	3,704
k	8,590	2,980	1,170	9,170	7,851	9,909	2,616
1	7,1 ZC	5,490	3,680	9,716	2,642	3,430	1,189
m	4,690	3,010	2, 170	5,983	2,760	3,554	Z,013
η	5,510	1,340	1,270	5,808	4,568	. 5,382	3,427
0	1,680	1,610	1,570	2,799	1,783	2,087	3,716
р	5,900	5,780	1,550	8,388	5,395	7,49T	1,973
q	9,840	9,270	1,510	13,604	9,017	12,668	1,745
r	8,390	4,920	2,540	10,053	3,956	5,237	1,432
S	4,940	4,380	1,030	6,678	δ,494	9,059	2,807
t	7,230	2,300	1,770	7,790	4,393	5,374	2,274
υ	9,460	7,310	I, 040	I1,999	11,579	16,182	2,415
ν	9,550	5,350	4,250	11,742	2,768	3,509	1,054
w	4,940	4,520	4,500	8,067	1,793	2,103	1,292
x	8,210	3,080	2,420	9,097	3,753	4,657	1,719
у	9,410	6,440	5,110	12,495	2,44δ	3,103	0,914

Οι μεταβλητές Χ1-Χ7 είναι οι εξής:

- X₁ =μήκος
- X₂ =ύψος
- $X_3 = πλάτος$
- Χ₄ =μεγάλη διαγώνιος
- Χ₅ =λόγος ακτίνα μικρής σφαίρας/ακτίνα μεγάλης σφαίρας
- $X_6 = \lambda$ όγος μήκος + ύψος / πλάτος
- $X_7 = λόγος εμβαδόν/όγκος$

Ο πίνακας διακύμανσης - συνδιακύμανσης (Πίνακας 3.1.3.2) οδηγεί στον Πίνακα 3.1.3.3 με τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματά του.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.3.2							
Μεταβλητές	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
X 1	5,400						
X2	3,260	5,846		•			
X3	0,7785	1,465	2,774				
X4	6,39 1	6,083	2,204	9,107			
X5	2,155	1,312	-3,389	1,610	10,710		
X6	3,035	2,877	-5,167	2,782	14,770	20,780	
X7	-1,99 6	-2,370	-1,740	-3,283	2,282	2,662	2,594

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.3.3								
Πίνακας Ιδιοδιανυσμάτων								
Μεταβλητ.	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Xι	0,164	0,422	0,645 -	-0,090	0,225	0,4I 5	-0,385	
X2	0,142	0,447	-0,71 3	-0,050	0,395	0,066	-0,329	
X3	-0,173	0,257	-0, I 30	0,629	-0,607	0,280	-0,21 I	
X4	0,170	0,650	0,146	0,2I 2	0,033	-0,403	0,565	

	ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.3.3 (συνέχεια)							
	Πίνακας Ιδιοδιανυσμάτων & Ιδιοτιμών							
X5	0,546	-0,135	0, I 05	0, I 65	-0, I6 I	-0,596	-0,513	
X6	0,768	-0,133	-0,149	-0,062	-0,207	0,465	0,327	
X7	0,073	-0.3I 3	0.065	0,719	0,596	0,107	0,092	
	-		Ιδια	σιμές				
34	,490 19,	,00 2,:	540 (0,810	0,340 (),033 (,003	
Ποσοστό	(%) που συ	νεισφέρει	ι στην ολ	ική διακ	τύμανση κ	τάθε ιδιο	τιμή	
60	,290 33	3,210 4	1,440	,410	0,600	0,060	0,004	

Οι πρώτες δύο ιδιοτιμές συνεισφέρουν το 93% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Η πρώτη, που αποτελεί το 60% της ολικής διακύμανσης, αναφέρεται στην επίδραση των μεταβλητών X5 και X6. Και οι δύο αυτές είναι αναλογίες που περιέχουν το πλάτος στον παρανομαστή. Ετσι, ερμηνεύουμε για τον πρώτο κύριο συνθετητή (principal component I), ότι μετρά τις διαφορές στο πάχος των κουτιών.

Η δεύτερη ιδιοτιμή αναφέρεται στις τρείς διαστάσεις και στο μήκος της κύριας διαγωνίου. Μπορούμε να το ερμηνεύσουμε αυτό, ως μια γενική επίδραση του μεγέθους των κουτιών.

Συνεπώς μόνο με δύο κύριους Συνθετητές (2-διαστάσεις) έγινε δυνατή η περιγραφή των κύριων χαρακτηριστικών (93%) του πληθυσμού των κουτιών χωρίς να είναι αναγκαία η αναφορά και των επτά αρχικών μεταβλητών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η έκχυση ερυθράς ιλύος (red mud) στον κεντρικό Κορινθιακό Κόλπο από την 'ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε' και η απόρριψη σκωρίας στον Β. Ευβοϊκό κόλπο από την 'ΛΑΡΚΟ Α.Ε' συνιστούν δύο από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις του θαλάσσιου περιβάλλοντος από βιομηχανικά απόβλητα, στη Μεσόγειο θάλασσα.

<u>Α. ΕΚΧΥΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΣΤΟΝ ΚΕΝΤΡΙΚΟ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΟ</u> <u>ΚΟΛΠΟ.</u>

Η έκχυση της ερυθράς ιλύος στον κορινθιακό κόλπο μελετήθηκε από τους Varnavas et. al. 1986, Varnavas & Papatheodorou 1988, Παπαθεοδώρου 1991 και Παπαθεοδώρου & Φερεντίνος 1993.

Η ερυθρά ιλύς προκύπτει ως στερεό απόβλητο κατά τη διαδικασία παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη, με τη μέθοδο Bauer. Η έκχυση της στο θαλάσσιο χώρο του κόλπου των Αντικύρων (Εικ. 4.1), στο βόρειο τμήμα του Κορινθιακού κόλπου, από τις εγκαταστάσεις του εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου της 'ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε' συντελείται από δύο υποθαλάσσιους αγωγούς, οι οποίοι απολήγουν σε βάθος νερού περίπου 100μ. (Εικ 4.2). Η απόρριψη της ερυθράς ιλύος πριν την τοποθέτηση του αγωγού συντελείται τυχαία στο θαλάσσιο χώρο του μυχού των κόλπων των Αντικύρων (στοιχεία της 'ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε' παράγονται 1.06 τόνοι ερυθράς ιλύος ανά τόνο παραγωμένου αλουμινίου, η Δε ετήσια παραγωγή ερυθράς ιλύος (ρυθμός απόρριψης) ανέρχεται σε 503.000 τόνους (στοιχεία 'ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε').

Η ερυθρά ιλύς, που εκχύνεται στον κόλπο των Αντικύρων, είναι λεπτόκοκκο στερεό απόβλητο. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση της



Εικ. 4.1. Γενικός Βυθομετρικός χάρτης του Κορινθιακού κόλπου, στον οποίο σημειώνεται η περιοχή έρευνας (Παπαθεοδώρου, 1991).

ł,



Εικ. 4.2. Βυθομετρικός χάρτης του κόλπου των Αντικύρων, στον οποίο παρουσιάζονται οι θέσεις των υποθαλασσίων αγωγών και των γεωλογικών προφίλ που εκτελέσθηκαν με τομογράφο υποδομής πυθμένα 3.5 kHz (Παπαθεοδώρου, 1991).

ιλύος, καθώς και η παραγόμενη ποσότητα της, εξαρτάται άμεσα από την σύσταση των κατεργαζόμενων βωξιτών.

Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος είναι κυρίως αιματίτης $(\alpha - Fe_2O_3)$ ενώ το SiO₂ εμφανίζεται ως άμορφη μάζα και το CaO ως CaCO₃, ενώ σημαντική είναι η παρουσία του ρουτιλίου.

Σύμφωνα με τον Παπαθεοδώρου (1991) και από τη μελέτη των στοιχείων που συλλέχθηκαν με τομογράφο υποδομής πυθμένα και πυρηνοληψίες, η ερυθρά ιλύς καλύπτει ένα σημαντικό τμήμα του πυθμένα του κόλπου των Αντικύρων και του κεντρικού Κορινθιακού Κόλπου (Εικ. 4.3).

Η περιγραφή της εξάπλωσης της ερυθράς ιλύος στον πυθμένα παρουσιάζεται ξεχωριστά για κάθε μια από τις; τρεις μορφολογικές ενότητες του πυθμένα που διαπιστώθηκαν από την βυθομετρία :

(α) κρηπίδα (κόλπος Αντικύρων)

Η μελέτη της περιοχής του πυθμένα, όπου απολήγουν οι αγωγοί, με τομογράφο υποδομής πυθμένα 3.5 Khz έδειξε τη παρουσία σημαντικών υποθαλάσσιων αποθέσεων ερυθράς ιλύος (Εικ. 4.4). Οι αποθέσεις αυτές στα στόμια εξόδου των αγωγών έχουν δημιουργήσει δύο επιμηκυσμένες ράχες, καμπύλης μορφής, που σχετίζονται με τους δύο υποθαλάσσιους αγωγούς αντίστοιχα (Εικ. 4.4b). Οι ράχες αυτές παρουσιάζουν τομή τριγωνικής μορφής με μέγιστο πάχος 17 m και 14 m αντίστοιχα, το οποίο πλευρικά ενώνεται (Εικ 4.4b, 4.5).

Η συνένωση των δύο ράχεων απόθεσης που έχει αναπτυχθεί μέχρι ενός βαθμού, συνιστά μία κύρια μάζα ερυθράς ιλύος πάχους 1 εως 17 m οποία καταλαμβάνει έκταση 1.4Km² (Εικ. 4.4b)

Η μελέτη της εξάπλωσης της ερυθράς ιλύος περιφερειακά της κύριας μάζας της είναι δυνατή μόνο από τα αποτελέσματα των πυρηνοληψιών, εξαιτίας του μικρού πάχους της απόθεσης έναντι της διακριτικής ικανότητας του οργάνου. Περιφερειακά της κύριας μάζας διαπιστώθηκε η παρουσία επιφανειακού στρώματος ερυθράς ιλύος πάχους 20 cm έως 1 cm, το οποίο ελαττώνεται ακτινωτά ως προς τη κύρια μάζα. Το επιφανειακό αυτό λεπτό στρώμα της ερυθράς ιλύος έχει έκταση 21 Km².

Το επιφανειακό αυτό στρώμα της ερυθράς ιλύος με ελαττωμένο πάχος (περίπου 1 cm) επεκτείνεται σε ΝΔ-ική διεύθυνση μεχρι ένα βάθος περίπου 200 m, συνιστώντας μία ζώνη έκχυσης περίπου 5 Km (Εικ. 4.3).

Ίχνη ερυθράς ιλύος με τη μορφή διαποτισμού των φυσικών ιζημάτων, διαπιστώθηκαν σε αρκετούς πυρήνες και καλύπτουν ένα μεγάλο τμήμα του πυθμένα του κόλπου των Αντικύρων (Εικ. 4.3). Η έκταση των επιφανειακά διαποτισμένων ιζημάτων είναι περίπου 20 Km². Οι περιοχές του πυθμένα δυτικά της νησίδας Τσαρούχι και ανατολικά της Βραχονησίδας Δασκαλιό αποτελούν τις μοναδικές περιοχές πυθμένα απαλλαγμένες από την παρουσία ερυθράς ιλύος (Εικ. 4.3)

(β) Πλαγιά Βόρειου Κορινθιακού Κόλπου

Η μακροσκοπική περιγραφή των πυρήνων που συλλέχθηκαν από την ενότητα της πλαγιάς έδειξε την παρουσία επιφανειακών και υποεπιφανειακών ιχνών ερυθράς ιλύος μεταξύ των ισοβαθών 300 και 700 m (Εικ 4.3)

(γ) Κεντρική Λεκάνη Κορινθιακού Κόλπου

Οι πυρήνες που συλλέχθηκαν στη βάση της πλαγιάς και τη λεκάνη του Κορινθιακού Κόλπου έδειξαν την παρουσία σαφών επιφανειακών και υποεπιφανειακών στρωμάτων ερυθράς ιλύος.

Η σύνθεση των πληροφοριών που προέκυψαν από την μελέτη των πυρήνων οδήγησε στην ακριβή απεικόνιση της κατανομής της ερυθράς ιλύος στον χώρο καθώς επίσης; και στον ακριβή προσδιορισμό της έκτασης που καταλαμβάνει στον πυθμένα της λεκάνης του Κορινθιακού.

Ένα επιφανειακό στρώμα ερυθράς ιλύος πάχους 2-4 cm καλύπτει έκταση 14 Km² της κεντρικής λεκάνης του κόλπου, νοτιοδυτικά της κεντρικής μάζας και σε απόσταση περίπου 18 Km από αυτή (Εικ. 3...).



Εικ. 4.3. Τύποι απόθεσης ερυθράς ιλύος (Παπαθεοδώρου 1991).





Ένα υποεπιφανειακό στρώμα ερυθράς ιλύος πάχους 2-4 cm, το οποίο καλύπτεται από στρώμα φυσικού ιζήματος του ίδιου πάχους διαπιστώθηκε σε ορισμένους πυρήνες. Το στρώμα αυτό παρουσιάζεται ιδιαίτερα εκτεταμένο έχοντας έκταση περίπου 23 Km² (Εικ. 4.3)

Διαπιστώθηκε επίσης ένα δεύτερο υποεπιφανειακό στρώμα ερυθράς ιλύος, το οποίο αποτελεί τοπικό γεγονός (Εικ. 4....)

Συνολικά η ερυθρά ιλύς με τη μορφή σαφούς επιφανειακού στρώματος καλύπτει τον πυθμένα του κόλπου των Αντικύρων και της λεκάνης του Κορινθιακού κόλπου σε μία έκταση περίπου 30 Km². Ίχνη ερυθράς ιλύος με την μορφή απλού διαποτισμού φυσικών ιζημάτων διαπιστώθηκε σε περιοχή πυθμένα έκτασης 79 Km² (Εικ. 4.3)



Εικ. 4.5. Τομογραφίες 3.5 kHz (a) από το κεντρικό τμήμα του κόλπου των Αντικύρων, όπου διαπιστώνεται η παρουσία της κύριας μάζας απόθεσης της ερυθράς ιλύος και (b) θέση τομογραφιών (Παπαθεοδώρου, 1991).

<u>Α1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΕΡΥΘΡΑΣ</u> ΙΛΥΟΣ

Ο Παπαθεοδώρου (1991) εκτέλεσε ένα μεγάλο αριθμό χημικών αναλύσεων σε δείγματα από τις υποθαλάσσιες αποθέσεις της ερυθράς ιλύος τόσο στον κόλπο των Αντικύρων όσο και στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού Κόλπου.

Οι αποθέσεις της ερυθράς ιλύος χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni, Co, Pb σε αντίθεση με τα φυσικά ιζήματα που καλύπτουν τον πυθμένα του κόλπου και παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις Mn, Zn και Cu.

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Cd, Mo, Ag, Be, V, La και P καθώς και οι κοκκομετρικές τους αναλύσεις (Πίνακας 4.1) σε 19 επιλεγμένα δείγματα (Εικ. 4.6). Για τη χημική ανάλυση εφαρμόσθηκε η αναλυτική μέθοδος της ολικής διάσπασης με την επίδραση HClO₄-HNO₃-HF σε προζυγισμένη ποσότητα κονιοποιημένου ιζήματος. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με φασματογράφο ατομικής απορρόφησης Perkins-Elmer 5000.

STATIONS	Cd(ppm)	Mo(ppm)	Ag(ppm)	Be(ppm)	
51	1,57	0,08	0,26	1,22	
58	1,65	1,84	0,08	1,13	
26	0,75	1,12	0,46	0,96	
33	1,39	2,58	1,19	1,14	
54	5,56	0,43	0,48	1,23	
50	4,34	5,89	1,82	1,9	
59	11,89	8,04	2,4	2,35	
15	3,29	7,21	2,44	2,06	
· 39	2,92	8,09	2,3	2,12	
44	2,23	2,04	0,64	1,35	
49	2,87	5,26	1,21	1,44	
61	6,69	2,98	0,98	1,33	
53	18,73	0,93	0,45	1,07	
31	6,37	15,84	4,65	3,98	
52	2,06	1,15	0,27	1,25	
28	3,06	6,7	2,17	1,82	
. 45	1,73	4,99	1,31	1,54	
11	7,48	15,32	5,55	3,84	
46	1,81	4,52	1,32	1,51	
V(ppm)	La(ppm)	P(ppm)	Αμμος	Πηλός	Αργιλλος
--------	---------	--------	-------	-------	----------
107,4	19,25	240,08	1,27	64,19	34,54
77,4	15,36	248,28	1,59	76,15	22,26
63,9	15,43	228,25	61,38	28,12	10,4
124,7	25,16	250,35	41,08	29,38	29,54
95,7	18,78	256,37	3,84	74,79	21,73
259,1	49,99	342	3	67	30
361,2	59,83	327,07	0	76,3	23,7
293,5	61,65	354,29	5,56	41,43	53,01
306,2	54,86	320,1	4,22	42,97	52,81
87,7	18,6	309,86	0	60,06	39,94
103,7	22,58	331,51	3	67	30
85,8	19,26	335,33	1,51	52,03	46,46
67	15,31	281,35	2	69,5	28,5
708,27	110,5	332,11	12,6	46,75	40,69
90,1	19,59	324,99	2,6	70	27,4
269,2	56,29	342,14	38,39	38,29	23,32
131,2	26,82	335,38	5,64	38,2	56,16
699,4	128,04	370,84	0,28	32,68	67,04
134,5	28,09	339,35	29,11	38,04	32,85

·





<u>Β. ΑΠΟΡΡΙΨΗ ΤΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ Β. ΕΥΒΟΙΚΟ ΚΟΛΠΟ</u>

Η απόρριψη της σιδηρονικελιούχου σκωρίας στο Β. Ευβοϊκό κόλπο μελετήθηκε από τους Voutsinou & Varnavas (1986), Βουτσίνου (1988)

Η 'ΛΑΡΚΟ Α.Ε' είναι μία μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία που αξιοποιεί σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα των περιοχών Φθιώτιδας, Βοιωτίας και Εύβοιας. Οι εγκαταστάσεις της βρίσκονται στη Λάρυμνα Φθιώτιδας. Το εργοστάσιο αυτό άρχισε να λειτουργεί το 1954 και αρχικά η διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων (κυρίως μεταλλουργικής σκωρίας) γίνονταν στην ακτή του εργοστασίου, προκαλώντας προσχώσεις, όπου σήμερα βρίσκονται διάφορες βοηθητικές εγκαταστάσεις του εργοστασίου. Αργότερα (1969) το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων αντιμετωπίσθηκε με την απόρριψη της σκωριών σε θαλάσσια περιοχή του Β. Ευβοϊκού, μακριά από τις εγκαταστάσεις. Η λύση αυτή είχε σαν αποτέλεσμα επιπτώσεις στον περιβάλλοντα θαλάσσιο χώρο.

Το εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ Α.Ε χρησιμοποιεί ως μετάλλευμα κυρίως λατερίτη Αγ. Ιωάννη (Λάρυμνας) πλούσιο σε As και λατερίτη Εύβοιας πλούσιο σε Cr.

Στη συνέχεια αναφέρονται συνοπτικά οι κύριες φάσεις επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος που γίνονται στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

α) Ανάμειξη της πρώτης ύλης (λατερίτης περιεκτικότητας 1.2% σε Ni) επί μεταφορικής ταινίας με το καύσιμο υλικό (λιγνίτη, γαιάνθρακα, κωκ) και αναγωγή στους 1200°C σε 4 περιστροφικούς κυλίνδρους μήκους 80-120m και διαμέτρου 4.5-8m.

β) Κατεργασία του μεταλλεύματος στις ηλεκτροκαμίνους, όπου 3 ηλεκτρόδια από γραφιτοποιημένο άνθρακα ανεβάζουν τη θερμοκρασία σε πολύ υψηλά επίπεδα. Στις ηλεκτροκαμίνους καθιζάνει το μετάλλευμα και επιπλέει η σκωρία (υλικό πλούσιο σε Fe), η οποία διοχετεύεται μέσω ενός καναλιού στις δεξαμενές σκωρίας. Εκεί η σκωρία κοκκοποιείται με την επίδραση θαλασσινού νερού υπό πίεση και στη συνέχεια διοχετεύεται στις δεξαμενές καθίζησης όπου καθιζάνει, ενώ το νερό υπερχειλίζει στη θάλασσα. Στη συνέχεια η σκωρία φορτώνεται σε φορτηγίδα με ένα γερανό και εκφορτώνεται στην καθορισμένη θαλάσσια περιοχή.

γ) Εμπλουτισμός του μεταλλεύματος (που περιέχει 13% Ni) στους μεταλλάκτες, όπου εμφυσάται O₂ υπό πίεση. Ο Fe οξειδώνεται, απομακρύνεται η σκωρία και τελικά το μετάλλευμα που περιέχει Ni 25-30% μεταφέρεται στη μηχανή χύτευσης, όπου παίρνει τη μορφή χελωνών ή κοκκοποιείται.

Η λειτουργία του εργοστασίου έχει επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον και στον άνθρωπο. Συνοπτικά αναφέρεται ότι στις διάφορες φάσεις παραγωγικής διαδικασίας δημιουργούνται :

α) αέρια απόβλητα : σκόνη, από την αποθήκευση στο ύπαιθρο του μεταλλεύματος που έχει εξορυχθεί, από το τριβείο, όπου γίνεται η λειοτρίβηση, από τα καπναέρια κατά το στάδιο προαναγωγής του μεταλλεύματος ; <u>άκαυστοι υδρογονάνθρακες</u> από τις καμινάδες που περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε βαρέα κλάσματα ; <u>SO</u>₂ και <u>CO</u> από τα καπναέρια των ηλεκτρικών καμίνων; μεγάλες ποσότητες <u>οξειδίου του</u> <u>σιδήρου</u> κατά τον εμπλουτισμό του κράματος σε νικέλιο με εμφύσηση οξυγόνου; τα αέρια και οι σκόνες των καπνοδόχων των περιστροφικών καμίνων περιέχουν εκτός των άλλων και ποσότητες <u>οξειδίων S, Ni, Cr₂O₃</u> και <u>C</u>.

β) υγρά απόβλητα που είναι κυρίως τα νερά πλύσης και ψύξης που περιέχουν διαλυμένες και αιωρούμενες ουσίες και

γ) <u>στερεά απόβλητα,</u> όπως η ξηρή σκόνη από τα καυσαέρια των περιστροφικών καμίνων ή μεταλλακτών, η σκωρία, τα στερεά αδιάλυτα κλπ.

Όλα τα ρυπογόνα συστατικά που διασκορπίζονται στην ατμόσφαιρα επιστρέφουν στην επιφάνεια του εδάφους, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του σε νικέλιο, το οποίο κατακρατείται σταθερά στο έδαφος σε ένα ευρύ φάσμα εδαφικών pH (Water, Air and Soil Pollution, 1977) αποτελώντας, λόγω της τοξικότητας του, πρόβλημα για τις γεωργικές περιοχές (Envir. Poll., 1977). Επίσης το νικέλιο επηρεάζει και τους βιολογικούς οργανισμούς της θάλασσας δρώντας ανασταλτικά στην ωοτοκία τους (Journal WPCE,

5

1974). Είναι φανερό ότι τόσο οι σκόνες που εισέρχονται στον οργανισμό του ανθρώπου, όσο και το νικέλιο που θεωρείται καρκινογόνο (Journal Envir. Quality, 1972) έχουν βλαβερές συνέπειες στην υγεία του.

Στον Πίνακα 4.2 φαίνονται οι πρώτες ύλες και οι ποσότητες των αποβλήτων κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου στην ΛΑΡΚΟ Α.Ε.

Η Βουτσίνου (1988) συνέλεξε 151 δείγματα επιφανειακών ιζημάτων από τον όρμο της Λάρυμνας (περιοχή εργοστασίου 'ΛΑΡΚΟ Α.Ε') και το Β. Ευβοϊκό κόλπο (Εικ. 4.7). Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με αρπάγη τύπου Van Veen 0,1m². Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Buchanan. Η γεωχημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την επίδραση εν ψυχρώ 2N HCl και συγκεκριμένα με μηχανική ανάδευση 75ml 2N HCl για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί διήθηση και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των μετάλλων έγινε με Ατομική Απορρόφηση Perkin-Elmer 305B. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν σύμφωνα με τη Βουτσίνου (1988) είναι :

- Το απόθεμα Fe-Cr-Ni που συναντάται στο πυθμένα του Β. Ευβοϊκού κόλπου, καλύπτει μία περιοχή έκτασης 45Km² περίπου και μέγιστου πάχους (>16cm) (Εικ. 4.8). Αποτελείται από χαλαρά συνδεδεμένο μεταλλοφόρο ίζημα με μέγεθος κόκκων αυτό της άμμου και μέσο ειδικό βάρος 3.6 gr/cm³. Οι συντελεστές επιβάρυνσης είναι για το Cr 20, το Ni 18, το Fe 13 και το Co 8.
- 2) Αυτό το απόθεμα σχηματίζεται από τη συνεχή, επί 14-ετία, απόρριψη σκωρίας του μεταλλουργικού εργοστασίου ΛΑΡΚΟ Α.Ε και την επακολουθούσα διάβρωση της από το θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα τη μερική απομάκρυνση των Al₂O₃, MgO και CaO και τον περαιτέρω εμπλουτισμό σε Fe, Cr, Ni και Co.
- 3) Κατά την ιζηματογένεση της μεταλλοφόρου σκωρίας που εκφορτώνεται στην επιφάνεια της θάλασσας πραγματοποιείται ένας εκλεκτικός διαχωρισμός μεταξύ των σωματιδίων. Τα σωματίδια με το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων φθάνοντας πολύ γρήγορα στον πυθμένα σχηματίζουν τον πυρήνα του αποθέματος.

Πρώτες ύλες κα	ι απόβλητα κα	τά την παραγωγή	
Σιδηρον	ικελίου στη ΛΑ	PKO A.E.	
Πρώτες ύλ	ες και απόβλητ	α για :	
	Παραγωγή	Παραγωγή	Παραγωγή
	1 τον. Ni	15000 tov. Ni	25000 тоу.
			Ni
ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (ΤΟΝΝΟΙ)			
Λατερίτης			
Λιγνίτης			
Γαιάνθρακας			
Κωκ		х. . И	
Σφαιρίδια			
Μαζούτ	·		
Σύνολο (τόννοι)	161	2,417,000	4,030,000
ΑΠΟΒΛΗΤΑ			
Σκόνη Π/Κ (τον.)	10.8	160,000	270,000
Αέρια Π/Κ (Nm ³)	94,000	1,400,000,000	2,340,000,000
Αέρια Η/Κ (Nm ³)	9,500	140,000,000	235,000,000
Σκόνη Μ/Τ (τον.)	0.1	1,500	2,500
Αέρια Μ/Τ (Nm ³)	11,200	170,000,000	280,000,000
Σκουριά Η/Κ (τον.)	97.4	1,460,000	2,435,000
Σκουριά Μ/Τ (τον.)	4.5	68,000	112,000
Θαλασσινό νερό (m ³)	4,030	60,500,000	100,700,000
Βιομηχανικό νερό (m ³)	160	2,365,000	3,940,000

- 4. Τα μέταλλα Fe, Cr, Zn, Co και Mn είναι περισσότερο συγκεντρωμένα στο χονδρόκοκκο κλάσμα του αποθέματος (στον πυρήνα). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του Ni είναι συνδεδεμένες με το κλάσμα ενδιάμεσου μεγέθους κόκκων, μεταξύ του πυρήνα και της περιφέρειας του κοιτάσματος.
- 5. Ο εμπλουτισμός σε Ni, Cr και Mn της θαλάσσιας περιοχής κοντά στις ακτές της Εύβοιας είναι πιθανώς το αποτέλεσμα εξαλλοίωσης βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των Fe, Cr, Ni, Co και Zn στον κόλπο της Αιδηψού οφείλονται πιθανώς στην απελευθέρωση αυτών των μετάλλων από θερμά ιαματικά νερά. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των Cr, Mn, Zn και Pb στις Λειχάδες νήσους οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα στην εξαλλοίωση ηφαιστειογενών πετρωμάτων και τέλος οι αυξημένες συγκεντρώσεις Fe, Cu, Zn και Mn στις εκβολές του Σπερχειού ποταμού είναι το αποτέλεσμα της εναπόθεσης φερτών υλών του ποταμού.

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, οι μέθοδοι ποσοτικοποίησης εφαρμόσθηκαν σε δύο διαφορετικούς πίνακες δεδομένων. Στον πρώτο πίνακα (Πιν. 4.3) παρουσιάζονται από τη Βουτσίνου)1988), οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Co, Cu, Pb και Al για 109 επιφανειακά δείγματος ιζήματος του B. Ευβοϊκού κόλπου. Σε αυτό το πίνακα δεδομένων εφαρμόσθηκαν ο δείκτης 'micropollutant' ο δείκτης (PLI) και η ανάλυση Κύριων Συνθετητών.

Στο δεύτερο πίνακα, (Πίν. 4.4) παρουσιάζονται, από τη Βουτσίνου (1988) οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Co, Cu, Pb και Al σε 15 επιφανειακά δείγματα ιζήματος από τους 15 αντίστοιχους πυρήνες βαρύτητας (A. B, C, D, E, F, G, H, I, K, L, M, N και O) που συλλέχθηκαν από τον B. Ευβοϊκό κόλπο. Σε αυτό τον πίνακα δεδομένων υπολογίσθηκε ο λιθοχημικός δείκτης 'q'.



Εικ. 4.7. Θέσεις δειγματοληψίας των επιφανειακών ιζημάτων του Β. Ευβοϊκού κόλπου (Βουτσίνου 1988).



Εικ. 4.8. Γενικός βυθομετρικός χάρτης του Β. Ευβοϊκού κόλπου στον οποίο παρουσιάζεται η απόθεση της μεταλοφόρου σκωρίας και το πάχος της σε cm. (Βουτσίνου 1988).

τ.

(Συγκεντρώσεις μετάλων των επιφανειακών ιζημάτων εκφρασμένες σε ελεύθερη ανθρακικού ασβεστίου βάση -carbonate free basis-)(Βουτσίνου 1988).

Ap 19	1.CaCO ₃	Fe	Cr	Ni	Mn	Zn	Со	Cu	Pb	Al
ιειγμ	1(\$	₹)	(pp	<u> </u>	······		<u></u>
1	39.48	3.14	364	413	578	89	26	26.6	45.4	12558
2	54.13	3.88	523	545	1025	92	31	23.8	48.8	15261
З	45.41	3.35	321	458	806	82	31	28.8	39.9	15571
4	47.34	3.32	494	475	1386	76	28	24.7	32.1	12723
5	48.20	3.49	338	483	1023	85	35	23.0	34.4	13900
6	51.93	3.27	333	520	811	81	33	33.5	33.5	12482
7	79.98	4.05	300	500	999	75	30	23.0	49.5	11988
8	70.62	5.31	340	340	885	75	37	7.5	36.4	12934
9	84.73	5.17	426	655	1375	79	46	13.1	51.7	15062
10	64.98	3.17	271	428	1199	83	37	31.1	33.7	13421
11	82.89	6.55	409	584	1344	76	47	7.0	70.1	14611
12	90.63	5.34	587	534	1494	96	32	0.0	71.5	14941
13	61.11	4.09	360	514	1260	85	36	17.5	39.6	12343
14	50.22	4.00	402	603	1266	88	40	21.9	38.0	13660
15	41.64	2.57	248	428	737	62	27	21.6	24.8	9938
16	55.09	4.36	445	557	1069	87	42	21.2	34.1	12692
17	59.16	4.48	416	490	1077	88	42	20.8	39.9	12977
18	71.16	7.11	589	520	1456	66	52	17.7	43.7	12483
19	70.09	4.55	401	502	1705	97	43	21.1	45.1	14711
20	79.13	4.55	383	479	1917	91	43.	19.6	62.8	13416
21	80.37	4.43	357	509	1579	92	41	15.8	39.2	14773
22	77.89	4.03	362	452	1176	95	32	24.4	41.2	10403
23	72.98	3.03	296	370	1406	78	33	19.2	35.5	11473
24	82.25	6.54	451	563	1239	68	62	16.3	59.2	10141
25	83.40	9,58	602	602	1386	72	72	21.1	44.0	12048
26	50.28	4.59	463	503	1066	78	বুবু	22.1	29.0	15889
27	59.64	6.34	396	496	1437	72	52	19.8	32.5	13132
28	40.00	3.63	325	333	867	60	35	17.0	23.7	8667
29	54.44	3.84	384	439	1010	77	ব্র	19.5	32.5	12730
30	48.03	6.23	962	962	885	77	58	19.4	30.0	14624
31	45.40	4.34	513	641	1099	86	ব্ব	26.6	26.7	18132
32	38.45	2.96	284	406	1089	68	37	21.6	25.3	13647
33	/6.81	6.99	733	647	1639	69	52	14.7	47.9	14661
उय	/8.40	8.38	741	694	1667	65	56	12.0	50.0	12963

(συνέχεια)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 (συνέχεια) (Συγκεντρώσεις μετάλων των επιφανειακών ιζημάτων εκφρασμένες σε ελεύθερη ανθρακικού ασβεστίου βάση -carbonate free basis-)(Βουτσίνου 1988).

(συνέ	χεια)								
45	79.15	8.59	456	480	1439	67 58	25.9	45.6	139(
46	78.84	5.67	402	473	1181	57 47	20.3	42.5	103
37	67.08	6.04	668	456	1306	76 49	23.1	39.2	154
38	62.08	3.93	382	396	1028	63 40	22.4	26.6	118
39	64.88	4.36	883	569	1965	77 46	17.7	40.7	148
40	42.03	4.00	621	518	1967	76 41	15.4	23.6	163
41	42.48	4.31	652	608	1408	87 45	26.6	28.0	194
42	44.25	4.43	646	628	1453	91 45	29.8	24.6	188
43	42,29	3.07	650	433	1178	69 36	25.3	25.3	135
44	42.59	4.02	531	610	941	78 42	19.3	26.3	1498
45	52.52	4.30	758	842	674	48 48	11.8	24.9	90
46	42.58	4.06	505	610	1289	80 42	25.4	29.6	1515
47	41.44	3.38	581	598	1434	84 41	26.1	27.3	167:
48	47.41	3.86	532	523	1236	68 48	22.6	25.5	1369
49	40.37	4.11	688	587	1207	79 44	24.0	26.3	177
50	45.92	12.13	1479	1109	1849	89 98	26.1	27.2	218
51	45.97	18.22	3394	1509	2772	100 138	26.6	32.6	311
52	69.22	4.81	536	487	1072	65 45	22.1	34.4	107
53	59.63	31.66	5202	4459	3567	114 235	27.5	24.5	361
54	53.91	41.48	6942	7702	4404	106 336	27.3	16.9	477:
55	36.96	2.90	270	387	1269	63 38	21.1	20.1	190
56	38.40	2.73	244	406	1120	60 34	21.1	19.8	121′
57	97.11	3.78	382	557	1383	72 40	22.3	23.7	162
58	40.12	3.67	618	585	1737	77 38	26.7	22.5	1630
59	39.88	3.79	399	499	1447	75 42	24.1	24.6	163
60	35.77	4.09	654	467	1199	61 42	19.9	22.6	124
61	43.09	16.03	2284	1230	2548	104 118	26.7	33.0	288
62	55.23	42.66	7178	4467	6210	121 304	30.0	0.0	5980
63	64,20	58,66	11452	4609	6089	162 282	26.5	4.7	715
64	71.63	13.03	4230	1234	2150	92 102	12.3	36.3	1480
65	66.00	26.68	3823	2353	3235	162 218	27.6	56.8	238
66	69.90	9.30	1395	1163	1262	110 93	19.9	40.5	139
67	93.12	4.51	1017	727	1744	131 58	27.6	107.5	130
68	75.00	18.28	2000	1000	3360	116 108	33.6	48.0	200
69	65.00	61.00	15428	1714	7029	143 211	22.3	0.0	940
70	60,00	43.55	7500	4750	5350	138 298	31.3	32.2	517
71	42.07	16.12	2244	1467	2676	85 129	27.6	27.3	233
72	41.29	5.25	937	596	1277	77 46	24.7	21.8	168
73	41,75	4.48	652	601	1494	82 46	28.2	26.6	187
74	40.95	З.69	559	593	1135	76 41	26.1	26.2	1642

ł

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 (συνέχεια) (Συγκεντρώσεις μετάλων των επιφανειακών ιζημάτων εκφρασμένες σε ελεύθερη ανθρακικού ασβεστίου βάση -carbonate free basis-)(Βουτσίνου 1988).

(JUV8	έχεια)										
75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 90 91 93 94 95 96 97 98 90 101 103 104 105 107 108 109	$\begin{array}{c} 42.31\\ 40.51\\ 44.15\\ 41.47\\ 45.31\\ 59.99\\ 84.34\\ 81.58\\ 46.21\\ 41.22\\ 50.10\\ 44.14\\ 39.45\\ 36.63\\ 42.05\\ 37.68\\ 44.48\\ 63.38\\ 78.63\\ 61.10\\ 45.49\\ 51.93\\ 46.04\\ 40.62\\ 49.36\\ 80.29\\ 71.20\\ 40.64\\ 37.09\\ 38.18\\ 31.52\\ 39.00\\ 34.16\end{array}$	$\begin{array}{c} 4.42\\ 3.88\\ 4.46\\ 6.62\\ 3.36\\ 5.4\\ 3.30\\ 3.4\\ 3.99\\ 9.37\\ 3.4\\ 3.99\\ 9.37\\ 3.4\\ 4.25\\ 3.4\\ 4.37\\ 9.95\\ 3.4\\ 4.39\\ 9.35\\ 3.4\\ 4.25\\ 3.4\\ 4.37\\ 9.95\\ 5.18\\ 1.37\\ 1$	$\begin{array}{c} 650\\ 429\\ 654\\ 402\\ 969\\ 287\\ 288\\ 936\\ 491\\ 306\\ 379\\ 637\\ 305\\ 305\\ 261\\ 281\\ 281\\ 281\\ 281\\ 284\\ 416\\ 398\\ 612\\ 347\\ 459\\ 407\\ 295\\ 476\\ 592 \end{array}$	$\begin{array}{c} 607\\ 588\\ 627\\ 513\\ 640\\ 500\\ 319\\ 271\\ 465\\ 510\\ 501\\ 627\\ 495\\ 504\\ 546\\ 450\\ 546\\ 450\\ 546\\ 459\\ 526\\ 674\\ 987\\ 254\\ 347\\ 505\\ 647\\ 511\\ 492\\ 1010\\ 1367\end{array}$	$\begin{array}{c} 1751\\ 1563\\ 1218\\ 1316\\ 1426\\ 1675\\ 1916\\ 1574\\ 1041\\ 1327\\ 1563\\ 1128\\ 1404\\ 2304\\ 1363\\ 1514\\ 1363\\ 1514\\ 1379\\ 1363\\ 1514\\ 1379\\ 1310\\ 1928\\ 1339\\ 1311\\ 1297\\ 1600\\ 1402\\ 1015\\ 1354\\ 1179\\ 2003\\ 1796\\ 1066\\ 1230\\ 6578\\ 3979 \end{array}$	87 79 87 79 2 89 7 8 3 7 9 8 8 2 5 8 8 5 8 2 8 8 5 8 2 8 8 8 5 8 8 8 5 8 8 8 5 8 8 8 5 8 8 8 5 8 5 8 8 8 5 8 5 8 5 7 9 6 7 9 2 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 9 7 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 7 9 8 8 8 8	45251829683843449643690477055328368368	$\begin{array}{c} 27.0\\ 30.4\\ 25.6\\ 22.7\\ 22.2\\ 30.7\\ 9\\ 9\\ 20.8\\ 25.7\\ 22.7\\ 9\\ 20.8\\ 25.7\\ 22.2\\ 25.7\\ 24.9\\ 25.7\\ 24.9\\ 25.7\\ 24.9\\ 25.1\\ 19.8\\ 4.1\\ 1.5\\ 53.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 33.6\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0\\ 1.0$	$\begin{array}{c} 26.9\\ 24.0\\ 23.6\\ 24.6\\ 26.5\\ 26.7\\ 38.5\\ 26.7\\ 38.5\\ 21.8\\ 30.0\\ 22.9\\ 22.3\\ 21.2\\ 23.3\\ 23.4\\ 23.5\\ 19.4\\ 23.5\\ 19.4\\ 24.0\\ 19.9\\ 0.4\\ 17.1\\ 19.5\\ 16.7\\ 9.9 \end{array}$	19761 16641 1915E 1554E 16822 14996 15326 15201 16174 12589 15030 17725 12882 16885 18637 17321 13800 1224E 16931 13102 15167 13575 14770 15752 20377 1421E 14206 13194 15162 18280 18764 20444 18361 18754	

(Συγκεντρώσεις μετάλων των επιφανειακών δειγμάτων των πυρήνων βαρύτητας, εκφρασμένες σε ελεύθερη ανθρακικού ασβεστίου βάση -carbonate free basis-)(Βουτσίνου 1988).

ΠΥΡΗΝΑΣ	Fe(%)	Fe(ppin)	Cr(ppm)	Міфрил	Μη(ϸϸπι)	շութբույ	Co(ppm)	Շ պրթյու)	Pb(ppm) I	A!(%)	Al(ppm)
A1	3,5	35000	38O	4]5	715	69	34	27,1	16,3	2,06	20600
BI	3.33	33300	285	370	84O	72	23	27		2,09	20900
CI	5,13	51300	350	775	3900	15O	74	114,9	35,1	2,7	27000
DI	4,65	46500	570.	670	985	114	45	29,6		2,82	28200
E1	60,82	6E+O5	24905	35IO	6470	471	272	49,4		6,89	68900
F1	4,47	44700	52O	58O	003	87	4]	29,1		2,36	23600
GI	5,5	55000	685	665	970	109	46	33,6	18,9	4,58	45800
HI	50,94	5E+O5	21000	2555	5555	158	200	35		6,45	64500
1	4,92	49200	565	65O	1025	89	45	28,7	20,3	3,39	33900
IL	8,92	89200	2360	59O	1800	157	72	58,4		1,77	17700
K1	65,21	7E+O5	22165	3410	6490	222	265	56,6		7,9	79000
L1	3,78	37800	470	565	1025	78	41	26,1	10,6	2,28	22800
M1	3,91	39100	405	595	785	181	43	88,7	43,4	2,74	27400
NI	51,43	5E+05	13945	2145	545	135	175	30,8	8,3	5,28	52800
01	39,35	4E+05	10640	1835	4485	115	145	20,9		4,87	48700

4.1 Έκχυση Ερυθράς Ιλύος στον Κορινθιακό Κόλπο : Επιφανειακή κατανομή ιχνοστοιχείων

Οι επιφανειακές κατανομές των ιχνοστοιχείων Cd, Mo, Ag, Be, V, La και P παρουσιάζονται στις Εικ. 4.1.1 έως 4.1.7. Η μελέτη των επιφανειακών κατανομών των προαναφερθέντων ιχνοστοιχείων σε σχέση με την επιφανειακή κατανομή της ερυθράς ιλύος στον πυθμένα του Κορινθιακού κόλπου, έδειξε ότι η παρουσία της τελευταίας ελέγχει απόλυτα την κατανομή των ιχνοστοιχείων.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων διαπιστώνονται σε δύο περιοχές. Η πρώτη περιοχή βρίσκεται στον κόλπο των Αντικύρων (βάθος περίπου 100m) και αντιστοιχεί στην κύρια απόθεση της ερυθράς ιλύος στο στόμιο των υποθαλάσσιων αγωγών έκχυσής της. Η δεύτερη περιοχή μέγιστων συγκεντρώσεων βρίσκεται στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού Κόλπου (βάθος περίπου 850m) και σε απόσταση ≅18Km από το στόμιο των αγωγών. Αυτή η δεύτερη περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων οφείλεται στην παρουσία απόθεσης ερυθράς ιλύος η οποία σχηματίσθηκε από την βαρυτική μετακίνηση της ερυθράς ιλύος από την κύρια απόθεση της.

Η συγκριτική μελέτη των επιφανειακών κατανομών των ιχνοστοιχείων δείχνει ότι τα ιχνοστοιχεία Ag, Be, V και La ακολουθούν πιστότερα την κατανομή της ερυθράς ιλύος από ότι τα ιχνοστοιχεία Cd, Mo και P.



Εικ 4.1.1. Επιφανειακή κατανομή του Cd (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.2. Επιφανειακή κατανομή του Mo (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.3. Επιφανειακή κατανομή του Ag (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.4. Επιφανειακή κατανομή του Be (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.5. Επιφανειακή κατανομή του V (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.6. Επιφανειακή κατανομή του La (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ 4.1.7. Επιφανειακή κατανομή του P (σε ppm) στον Κορινθιακό κόλπο.

4.2. $\Delta EIKTH\Sigma$ Igeo

Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης είναι ένας αποτελεσματικός δείκτης της επιβάρυνσης των θαλάσσιων ιζημάτων από βαρέα μέταλλα (βλπ. Κεφ. 2). Για τον υπολογισμό του δείκτη γεωσυσσώρευσης των μετάλλων Cd, Mo, Ag, Be, V, και P χρησιμοποιήθηκε ως συγκέντρωση υποβάθρου (background), η συγκέντρωση των προαναφερθέντων μετάλλων στους τυπικούς σχιστολίθους. (Παπαθεοδώρου 1994).

Ο υπολογισμός της τάξης μεγέθους του δείκτη γεωσυσσώρευσης για κάθε μέταλλο και για κάθε σημείο δειγματοληψίας (Πίνακες 4.2.1 έως 4.2.6) επέτρεψε τη σχεδίαση των επιφανειακών κατανομών των δεικτών γεωσυσσώρευσης (Εικόνες 4.2.1 έως 4.2.6)

Η μελέτη των επιφανειακών κατανομών του δείκτη Igeo σε συνδιασμό με το εύρος τάξεων μεγέθους που παρουσιάζει ο δείκτης για κάθε μέταλλο (Πίνακας 4.2.7), επιτρέπει το διαχωρισμό των μετάλλων σε τρείς ομάδες : (i) Cd, Ag και V, (ii) Mo και (iii) Be και P.

Η πρώτη ομάδα μετάλλων (Cd, Ag, V) χαρακτηρίζεται από δύο περιοχές υψηλών τιμών δείκτη γεωσυσσώρευσης. Η πρώτη περιοχή εντοπίζεται στον κόλπο των Αντικύρων και συμπίπτει με την περιοχή της κύριας απόθεσης της ερυθράς ιλύος στο στόμιο των υ/θ αγωγών. Την υψηλότερη επιβάρυνση στην περιοχή αυτή, την παρουσιάζει ο Ag με τιμή Igeo=6 και τη μικρότερη το V με τιμή Igeo=2.

Η δεύτερη περιοχή εντοπίζεται στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού κόλπου και συμπίπτει με την απόθεση της ερυθράς ιλύος η οποία μεταφέρθηκε βαρυτικά από την κύρια απόθεση. Την υψηλότερη επιβάρυνση στη δεύτερη αυτή περιοχή παρουσιάζει ο Ag με τιμή Igeo=4 και τη μικρότερη το V με τιμή Igeo=2.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το μέταλλο Cd παρουσιάζει υψηλότερη επιβάρυνση στη δεύτερη περιοχή (Igeo=5) έναντι της πρώτης (Igeo=4) όπου διαπιστώνεται η κύρια απόθεση της ερυθράς ιλύος.

Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από ένα μόνο μέταλλο, το Mo, το οποίο παρουσιάζει περιβαλλοντική επιβάρυνση αποκλειστικά μόνο στη περιοχή της κύριας μάζας της ερυθράς ιλύος (πρώτη περιοχή), ενώ δεν

παρουσιάζει καμία επιβάρυνση στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού κόλπου (Δεύτερη περιοχή)

Η Τρίτη ομάδα συνίσταται από μέταλλα (Be και P) που δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη τιμή Igeo.

				·	
STATIONS	Cd(ppm)	Bn(ppm)	1,5*Bn	Igeo(Cd)	τάξη μεγέθους
51	1,57	0,42	0,63	1,317341	2
58	1,65			1,389042	2
26	0,75			0,251539	1
33	1,39			1,141661	2
54	5,56			3,141661	4
50	4,34			2,784271	3
59	11,89			4,238253	5
15	3,29			2,384664	3
39	2,92			2,212545	3
44	2,23			1,82362	2
49	2,87			2,187627	3
61	6,69			3,408582	4
53	18,73			4,893855	5
31	6,37			3,33787	4
52	2,06			1,709221	2
28	3,06			2,280108	3
45	1,73			1,457348	2
11	7,48			3,569615	4
46	1,81			1,522566	2
•					

.

	· ••.					
STATIONS	Mo(ppm)	Bn(ppm)	1,5 ° Bn	lgeo(Mo)	τάξη μεγέθους	
51	0,08	27	40,5	-8,983706	0	
58	1,84	27	40,5	-4,460144	0	
26	1,12	1	1.5	-0,421464	0.	
33	2,58	1	1,5	0,782409	1	
54	0,43	27	40,5	-6,557441	0	
50	5,89	27	40,5	-2,781582	0	
59	8,04	27	40,5	-2,332655	0	
15	7,21	1	1,5	2,265037	3	
39	8,09	1	1,5	2,431177	3	
44	2,04	27	40,5	-4,311281	0	
49	5,26	27	40,5	-2,944787	0	
61	2,98	27	40,5	-3,764538	0	
53	0,93	27	40,5	-5,444547	0	
31	15,84	1	1.5	3,400538	4	
52	1,15	27	40.5	-5,138216	0	
28	6,7	1	1,5	2,159199	3	
45	4,99	27	40,5	-3,02081	0	
11	15,32	1	1,5	3,352382	4	
46	4,52	27	40.5	-3,163527	0	

2

.

. . .

.

مر.

STATIONS 51 58	Ag(ppm) 0,26 0,08	Bn{ppm) Ο,11	1,5°8n 0,165	Igeo(Ag) 0,656046 -1,044394	τάξη μεγέθους 1 0	· · ·
26 33 54 50 59 15 39 44 49 61 53 31 52 28	0.46 1.19 0.48 1.82 2.4 2.3 0.64 1.21 0.98 0.45 4.65 0.27 2.17			1.479168 2.850424 1.540568 3.463401 3.862496 3.886343 3.801096 1.955606 2.874469 2.570316 1.447459 4.816693 0.710493 3.717157 2.889029	2 3 4 4 4 2 3 3 2 5 1 4 3	
45 11 46	1,31 5,55 1,32			2,989029 5,07195 3	3 6 4	

ł

,

· · · ·

...

STATIONS	Be(ppm)	Bn(ppm)	1,5*Bn	Igeo(Be)	τάξη μεγέθους	
51	1,22	2,6	3,9	-1,676593	0	
58	1,13	2.6	3,9	-1,787151	0	
26	0,96	3	4,5	-2,228819	0	
33	1,14	3	4,5	-1,980891	0	
54	1.23	2,6	3,9	-1,664816	0	
50	1.9	2,6	3,9	-1.037475	0.	
59	2,35	2,6	3,9	-0,730813	0	
15	2,06	3	4.5	-1,127281	0	
39	2,12	3	4,5	-1,085861	0	
44	1,35	2,6	3.9	-1,530515	0	
49	1,44	2,6	3,9	-1,437405	0	
01	1,33	2.6	3,9	-1,552048	0	
53	1,07	2.0	3,9	-1,865863	0	
31	3,98	<u>ও</u>	4.5	-0,177157	0	
52	1,25	2,0	3,9	-1,641540	U	
20	1,02	3 26	4,0	-1,303987	0	
40 11	3.84	2,0	3,9	-1,340344	U	
11	1 51	26	30	1 268026	0	
3 0	1.91	2,0	0,9	-1,000920	U	

							<u></u>
	STATIONS	V(ppm)	Bn(ppm)	1,5'Bn	Igeo(V)	τάξη μεγέθους	
	51	107,4	120	180	-0,745003	0	
	58	77,4	120	180	-1.217591	0	
	26	63,9	145	217.5	-1,767128	0	
	33	124,7	145	217,5	-0,802554	0	
	54 50	259.1	120	180	0.525512	0	
	59	361.2	120	180	1.004801	2	
	15	293.5	145	217.5	0,432345	1	
	39	306,2	145	217,5	0,493459	1	
	44	87,7	120	180	-1.037348	0	
	49	103,7	120	180	-0,795581	0	
	61	85,8	120	180	-1.068947	0	
	53	709 27	120	180	-1,425764	0. 0	
	52	90 1	145	180	-0 998398	2 (lor 1	
	28	269.2	145	217.5	0.307663	0	
	45	131,2	120	180	-0,456229	ō	
	11	699,4	145	217,5	1,685102	0	
	46	134,5	120	180	-0,420391	0	
,							

STATIONS	P(ppm)	Bn(ppm)	1,5 ° Bn	Igeo(P)	τάξη μεγέθους
51	240,08	1500	2250	-3,228338	0
58	248,28	1500	2250	-3.179885	0
26	228,25	550	825	-1,853779	0
33	250,35	550	825	-1,720448	0
54	256,37	1500	2250	-3,133626	0
50	342	1500	2250	-2,717857	0
59	327,07	1500	2250	-2.782254	0
15	354,29	550	825	-1,219463	0
39	320,1	550	825	-1,365871	0
44	309,86	1500	2250	-2,860237	0
49	331,51	1500	2250	-2,762801	0
61	335,33	1500	2250	-2,746272	0
53	281,35	1500	2250	-2,999487	0
31	332,11	550	825	-1,312733	0
52	324,99	1500	2250	-2,791458	0
28	342,14	550	825	-1,269807	0
45	335,38	1500	2250	-2,746056	0
11	370.84	550	825	-1.153597	0
46	339,35	1500	2250	-2,729079	0
					-

.





Εικ. 4.2.1. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του Cd, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.



Εικ. 4.2.2. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του Mo, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.



Εικ. 4.2.3. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του Ag, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.



Εικ. 4.2.4. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του Be, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.



Εικ. 4.2.5. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του V, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.

.



Εικ. 4.2.6. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη Igeo του P, στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.
4.3. Δείκτης «MICROPOLLUTANT»

Ο δείκτης «micropollutant» είναι ένας συνθετικός δείκτης μια και συνυπολογίζει την περιβαλλοντική επιβάρυνση σε μία θέση δειγματοληψίας, από την συγκέντρωση των μετάλλων που συνολικά προσδιορίσθηκαν στο συγκεκριμένο δείγμα.

Ως συγκεντρώσεις απηλλαγμένες από την ανθρωπογενή επίδραση (συγκεντρώσεις υποβάθρου) επιλέγησαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υπό μελέτη περιοχή.

Ο υπολογισμός του δείκτη «micropollutant» σε κάθε δείκτη δειγματοληψίας (πίνακας 4.3.1.) επέτρεψε τη σχεδίαση της επιφανειακή κατανομής του (Εικ. 4.3.1.)

Η επιφανειακή κατανομή του δείκτη παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτή την ερυθράς ιλύος στον Κορινθιακό κόλπο και τον κόλπο των Αντικύρων καθώς και με τις επιφανειακές κατανομές των δεικτών Igeo. Οι υψηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις διαπιστώνονται στην περιοχή της κυρίας μάζας της ερυθράς ιλύος στον κόλπο των Αντικύρων (τάξη: >7) και στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού κόλπου (τάξη: 6-7) (Εικ.4.3.1.)

STATIONS	Cd(ppm)	Mo(ppm)	Ag(ppm)	Be(ppm)	V(ppm)	La(ppm)	P(ppm)	DIVIDER	MICROPULLANT INDEX
51	1,57	0,08	0,26	1,22	107,4	19,25,	240.08	1028,962	1,28371451
58	1,65	1,84	0,08	1,13	77,4	15,36	248,28		1.896144805
26	0,75	1,12	0,46	0,96	63,9	15,43	228,25		1,909186616
33	1,39	2,58	1,19	1.14	124,7	25,16	250,35		3,569811699
54	5,56	0,43	0.48	1,23	95,7	18,78	256,37		2,80076502
50	4,34	5,89	1,82	1,9	259,1	49,99	342		5,580407364
. 59	11,89	8,04	2,4	2.35	361,2	59,83	327,07		6,568625157
15	3,29	7,21	2,44	2,06	293,5	61,65	354,29		5,870888985
39	2,92	8,09	2,3	2,12	306,2	54,86	320.1		5,779542428
44	2,23	2,04	0,64	1,35	87,7	18,6	309,86		3,285727522
49	2,87	5,26	1.21	1,44	103,7	22,58	331,51		4,297615525
61	6,69	2,98	0,98	1,33	85,8	19,26	335,33		4,145936773
53	18,73	0,93	0,45	1,07	67	15,31	281,35		3,371514625
31	6,37	15,84	4,65	3,98	708,27	110,5	332,11		7,673674407
52	2,06	1,15	0,27	1,25	90,1	19,59	324,99		2,649068757
28	3,06	6,7	2,17	1,82	269,2	56,29	342,14		5,610638201
45	1,73	4,99	1,31	1,54	131,2	26,82	335,38		4,300469129
11	7,48	15,32	5,55	3,84	699,4	128,04	370,84		7,896643131
46	1,81	4,52	1,32	1,51	134,5	28,09	339,35		4,30789046
MIN	0,75	0,08	0,08	0,96	63,9	15,31	228,25		

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3.1

· ·

.



Εικ. 4.3.1. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη "micropollutant" στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.

4.4. Δείκτης «POLLUTION LOAD INDEX» (PLI)

Ο δείκτης PLI προτάθηκε για εφαρμογή σε περιβάλλοντα ποταμόκολπου (estuares), αλλά επειδή παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα και σε παράκτια περιβάλλοντα επιχειρήθηκε η εφαρμογή του στον κεντρικό Κορινθιακό κόλπο. Υπολογίσθηκαν οι συντελεστές (CF) για κάθε θέση δειγματοληψίας και για κάθε μέταλλο (πίνακας 4.4.1) η τιμή του δείκτη PLI για κάθε θέση δειγματοληψίας και για όλα τα μέταλλα (πιν.4.4.2), η τιμή του δείκτη για κάθε ζώνη και η συνολική τιμή του δείκτη για ολόκληρο το υπό μελέτη περιβάλλον (πίν.4.4.3). Ο υπολογισμός των τιμών του δείκτη για κάθε θέση δειγματοληψίας οδήγησε στην σχεδίαση της επιφανειακής του κατανομής (Εικ. 4.4.1)

Η επιφανειακή κατανομή του δείκτη PLI παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με την αντίστοιχη της ερυθράς ιλύος καθώς και των υπολοίπων δεικτών. Η ζώνη με την υψηλότερη επιβάρυνση (zone 5:6.02) είναι από της κύριας απόθεσης της ερυθράς ιλύος στον κόλπο των Αντικύρων. Η αμέσως χαμηλότερη επιβάρυνση (zone 4:3.19) διαπιστώθηκε σε μία ζώνη περιφερειακά της πρώτης καταδεικνύοντας την μείωση της επιβάρυνσης σε διεύθυνση απομάκρυνσης από την κύρια απόθεση της ερυθράς ιλύος. Η τρίτη σε βαθμό επιβάρυνσης ζώνης (zone 3: 2.54) είναι η περιοχή απόθεσης της ερυθράς ιλύος στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού κόλπου. ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.1.

STATIONS	CF(Cd)	CF(Mo)	CF(Ag)	CF(Be)	CF(V)	CF(P)
51	3,738095	0,002963	2,363636	0,469231	0,895	0,160053
58	3,928571	0,068148	0,727273	0,434615	0,645	0,16552
26	1,785714	1,12	4,181818	0,32	0,44069	0,415
33	3,309524	2,58	10,81818	0,38	0,86	0,455182
54	13,2381	0,015926	4,363636	0,41	0,7975	0,170913
50	10,33333	0,218148	16,54545	0,730769	2,159167	0,228
5 9	28,30952	0,297778	21,81818	0,903846	3,01	0,218047
15	7,833333	7,21	22,18182	0,686667	2,024138	0,644164
39	6,952381	8,09	20,90909	0,706667	2,111724	0,582
44	5,309524	0,075556	5,818182	0,519231	0,730833	0,206573
49	6,833333	0,194815	11	0,553846	0,864167	0,221007
61	15,92857	0,11037	8,909091	0,511538	0,715	0,223553
53	44,59524	0,034444	4,090909	0,411538	0,558333	0,187567
31	15,16667	15,84	42,27273	1,326667	4,884621	0,603836
52	4,904762	0,042593	2,454545	0,480769	0,750833	0,21666
28	7,285714	6,7	19,72727	0,606667	1,856552	0,622073
45	4,119048	0,184815	11,90909	0,592308	1,093333	0,223587
11	17,80952	15,32	50,45455	1,28	4,823448	0,674255
46	4,309524	0,167407	12	0,580769	1,120833	0,226233

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.2.

จ

51 0,347460346 58 0,456369785 26 0,887743863 33 1,547632143 54 0,609787063 50 1,541506368 59 2,185960506	51 58 52 54 44 53	0,347460346 0,456369785 0,585055418 0,609787063 0,753460313
58 0,456369785 26 0,887743863 33 1,547632143 54 0,609787063 50 1,541506368 59 2,185960506 15 3,23370408	58 52 54 44 53	0,456369785 0,585055418 0,609787063 0,753460313
26 0,887743863 33 1,547632143 54 0,609787063 50 1,541506368 59 2,185960506 15 3,22370408	52 54 44 53	0,585055418 0,609787063 0,753460313
33 1,547632143 54 0,609787063 50 1,541506368 59 2,185960506 15 2,23370408	54 44 53	0,609787063 0.753460313
54 0,609787063 50 1,541506368 59 2,185960506 15 2,23370408	44 53	0.753460313
50 1,541506368 59 2,185960506 15 3,223370408	53	0,,00100040
59 2,185960506		0,80435517
15 2 222270400	26	0,887743863
10 3,2233/0408	46	1,041312477
39 3,173452494	61	1,042088733
44 0,753460313	45	1,046388628
49 1,075655536	49	1,075655536
61 1,042088733	50	1,541506368
53 0,80435517	33	1,547632143
31 5,841659673	59	2,185960506
52 0,585055418	28	2,961547636
28 2,961547636	39	3,173452494
45 1,046388628	15	3,223370408
11 6,209173684	31	5,841659673
46 1,041312477	11	6,209173684

.

.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.3.

.

...

701/2 1				
ZONE-1 ST. 51 58 52 54 44 53 26 ZONE2 46 61 45 49 50	ZONE-1 ZONE-2 ZONE-3 ZONE-4 ZONE-5	PLI-ZONE 0,6072142 1,1951182 2,5443715 3,1983141 6,022614	2,042715474	
33 ZONE3 59 28 ZONE4 39 15 ZONE5 31 11				



Εικ. 4.4.1. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη (P.L.I) στα επιφανειακά ιζήματα του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου.

4.5. Δείκτης Λιθοχημικός «q»

χημικολιθολογικός 0 δείκτης «q» είναι 0 μοναδικός δείκτης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης ο οποίος συνεκτιμά εκτός της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου μετάλλου και την λιθολογική σύσταση του δείγματος. Για τον υπολογισμό του δείκτη «q» απαιτείται ο υπολογισμός κατ'αρχήν του ισοδυνάμου της αργίλλου (πιν. 4.5.1) από τα ποσοστά συμμετοχής των λιθολογικών τάξεων του πηλού (ιλύος) και της αργίλλου. Στην συνέχεια με βάση το ισοδύναμο αργίλλου υπολογίζεται η προβλεπόμενη συγκέντρωση του μετάλλου (Στήλες 3) έτσι ώστε να συγκριθεί με την μετρούμενη συγκέντρωση (Στήλες 2) και να εξαχθεί τελικά ο συντελεστής «q» (Πίνακες από 4.5.2 εώς 4.5.8, Στήλες 4).

Οι λιθοχημικοί δείκτες παρουσιάζουν πολύ καλή εώς εξαιρετική συσχέτιση (0.76-0.97) με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων (Πίνακες 4.5.1 εώς4.5.7). Οι επιφανειακές κατανομές των δεικτών για κάθε μέταλλο (Εικ. 4.5.1 εώς 4.5.7) παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες τόσο με τις επιφανειακές κατανομές των άλλους αντιστοίχων μετάλλων όσο συγκεντρώσεων των και uε τους παρουσιαζόμενους δείκτες περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι το γεγονός ότι οι υψηλότερες τιμές του δείκτη «q» για τα μέταλλα Cd, Mo, Ag & La, διαπιστώνονται στις αποθέσεις ερυθράς ιλύος της λεκάνης, ενώ οι υψηλότερες τιμές του δείκτη για τα μέταλλα Be, V & P στην κύρια απόθεση της ερυθράς ιλύος στα στόμια των υποθαλάσσιων αγωγών στο κόλπο των Αντικύρων.

Οι τιμές του λιθοχημικού δείκτη «q» για κάθε μέταλλο και για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας (πίνακες από 4.5.2 εώς 4.5.8) οδήγησε στη σχεδίαση των επιφανειακών κατανομών του δείκτη «q» για κάθε μέταλλο (εικ. 4.5.1 εώς 4.5.7)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.1.

ΣΤΑΘΜΟΙ	ΙΛΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΛΟΣ	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	
51	64,19	34,54	8,29106483	
58	76,15	22,26	10,41155311	
26	28,12	10,4	5,440677966	
33	29,38	29,54	5,401540154	
54	74,79	21,73	10,3274128	
50	67	30	8,818181818	
59	76,3	23,7	10,26694045	
15	41,43	53,01	6,053070119	
33	42,97	52,81	6,154735895	
44	60,06	39,94	7,699414844	
49	67	30	8,818181818	
61	52,03	46,46	6,891267842	
53	69,5	28,5	9,158878505	
31	46,75	40,69	6,655503121	
52	70	27,4	9,29389313	
28	38,29	23,32	6,375206954	
45	38,2	56,16	5,813208477	
11	32,68	67,04	5,417209909	
46	38,04	32,85	6,127052723	

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.2.

STATIONS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Cd(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	p
51	8,29106483	1,57	5,162460131	30,41185714
58	10,41155311	1,65	6,919625443	23,8452213
26	5,440677966	0,75	2,800456545	26,78134754
33	5,401540154	1,39	2,768024578	50,21631712
54	10, 3274 128	5,56	6,849901 67 1	81,16904836
50	8,818181818	4,34	5,599261 266	77,51022491
59	10,26694045	11,89	6,799790615	174,8583254
15	6,053070119	3,29	3,307921858	99,458214
39	6,15 4735895	2,92	3,392168291	86,080 63 485
44	7,699414844	2,23	4,672183037	47,72929447
49	8, 818181818	2,87	5,599261 266	51,25676163
61	6,891267842	6,69	4,002503373	167,1453932
53	9,158878505	18,73	5,881583222	318,4516701
31	6,65 5503121	6,37	3,807134413	167,3174443
52	9,29389313	2,06	5,993464536	34,37077149
28	6,375206954	3,06	3,574863994	85,59766205
45	5,813208477	1,73	3,10915794	55,64207522
11	5,417209909	7,48	2,781009488	268,9670795
46	6,127052723	1,81	3,369228334	53,72150002
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Σπλη 4
Στήλη 1	1			
Στήλη 2 Στάλη 2	0,337535318	0 227525		
Στήλη 4	-0.001083828	0.89745	-0.001083828	1
Στήλη 1	Ισοδύγαμο αργίλλου			
Στήλη 2	Συγκέντρωση Cd			

--

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.3.

STATIONS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Ag(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	q
51	8,29106483	0,26	1,318975617	19,71226736
58	10,41155311	0,08	0,579939922	13,79453233
26	5,440677966	0,46	2,312396641	19,89278102
33	5,401540154	1,19	2,326037009	51,15997706
54	10,3274128	0,48	0,609264628	78,78350035
50	8,818181818	1,82	1,135264029	160,3151297
59	10,26694045	2,4	0,630340538	380,7465734
15	6,053070119	2,44	2,098964827	116,2477793
39	6,154735895	2,3	2,063532121	111,4593748
44	7,699414844	0,64	1,525178341	41,96230585
49	8,818181818	1,21	1,135264029	106,5831357
61	6,891267842	0,98	1,806834923	54,23849116
53	9,158878505	0,45	1,016523918	44,26851074
31	6,655503121	4,65	1,889003991	246,1614705
52	9,29389313	0,27	0,969468423	27,85031402
28	6,375206954	2,17	1,986693223	109,2267279
45	5,813208477	1,31	2,182561759	60,02121106
11	5,417209909	5,55	2,320575763	239,1647835
46	6,127052723	1,32	2,073180301	63,67029435
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1	1			
Στήλη 2	-0,427555291	1		
Στήλη 3 Στήλη 4	-1	0,427555	0.066464241	4
Στήλη 1	Ισοδύναμο σονίλλου	0,755555	-0,000404243	3
Στήλη 2	Συνκέντοωση Ασ			
Στήλη 3	προβλεπόμενη συγκέντρως	τη Ag		
Στήλη 3 Στήλη 4 Στήλη 1 Στήλη 2 Στήλη 3	-1 0,066464241 Ισοδύναμο αργίλλου Συγκέντρωση Ag προβλεπόμενη συγκέντρως	0,427555 0,755393	-0,0664642	1 241

- -

.

.

Στήλη 1	Ισοδύναμο αργίλλου			
Στήλη 3 Στήλη 4	-0,375566967 -1 0.03800128	0,375867	1 -0.03800128	1
Στήλη 1 Στήλη 2	1	A		
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
41	6,127052723	4,52	6,35120911	71,16755128
1	5,417209909	15,32	7,025876045	218,0511
4	5,813208477	4,99	6,649500973	75,04322 536
2	6,375206954	6,7	6,115352028	109,5603323
5:	9,29 389313	1,15	3,341299773	34,41774393
3	6, 655 503121	15,84	5,84 89 45786	270,8180342
5:	9,158878505	0,93	3,469623821	26,80405854
6	6,891267842	2,98	5,624864259	52,97905626
4	8,818181818	5,26	3,793437467	138,6605169
4	7,699414844	2,04	4,856764546	42,00327154
3	6,154735895	8,09	6,324897762	127,9072058
1	6,053070119	7,21	6,421525545	112,2786159
5	10,26694045	8,04	2,416471287	332,7165542
5	8,818181818	5,89	3,793437467	155,2681454
5	10,3274128	0,43	2,358995616	18,22809661
3	5,401540154	2,58	7,040769294	36,64372304
2	5,440677966	1,12	7,00 3570935	15,99184202
5	10,41155311	1,84	2,2 79024831	80,73628576
5	1 8,29106483	0,08	4,2 94433456	1,862 87669 4
STATIONS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Mo(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	q

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.5.

STATION	IS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ	ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Be(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	q
51		8,291	06483	1.22	1.650289732	73.92641283
58		10.41	155311	1.13	1.367187884	82.65140537
26		5.4400	677966	0.96	2.030838776	47.27110843
33		5,401	540154	1.14	2,036063982	55,99038195
54		10.32	74128	1.23	1,378421277	89,23251699
50		8.818	181818	1.9	1,579915472	120,2595983
59		10.260	694045	2,35	1,38649481	169,4921599
15		6,0530	070119	2,06	1,949079612	105,6909111
39		6.1547	735895	2.12	1,935506432	109,5320566
44		7,6994	114844	1,35	1,729279654	78,06718809
49		8,818 ⁻	181818	1,44	1,579915472	91,14411661
61		6,8912	267842	1,33	1,837173629	72,39381074
53		9,1588	378505	1,07	1,534429787	69,73274431
31		6,6558	503121	3,98	1,868650072	212,9879778
52		9,293	89313	1,25	1,516404274	82,43184365
28		6,3752	206954	1,82	1,906071813	95,48433525
45		5,8132	208477	1,54	1,981103026	77,73447317
	11	. 5	5,417209909	3,84	2,033971946	188,7931644
· . ·	46	6	127052723	1,51	1,939202353	77,86706725
		Σή	λη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1			1			
Σήλη 2			-0,280878625	1		
2.τηλη 3 Στήλη 4			-1° 0.0082/1807	0,280879	1 -0 006241807	1
Στήλη 1		Ισοδύγαμο α	νίλλου	0,00000		
Στήλη 2		Συγκέντρωση	Be			
Στήλη 3		προβλεπόμει	η συγκέντρως	п Ве		
Στήλη 4		Δείκτης α	. , .	•		

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.6.

51		- (ppm)	Thomas Tope of T	q
	8,29106483	107,4	189,821 76 37	56,57939211
58	10,41155311	77,4	120,814 06 44	64,06538876
26	5,440677966	63,9	282,582 776 2	2 2,61 284317
33	5,401540154	124,7	283,8 56 45	43,9306558
54	10,3274128	95,7	123,5522683	77,45709673
50	8,818181818	259,1	172,6676342	150,0570742
59	10,26694045	361,2	125,5202384	287,7623598
15	6,053070119	293,5	262,6535108	111,7441755
39	6,154735895	306,2	259,3449703	118,0666815
44	7,699414844	87,7	209,0760103	41,94646715
49	8,818181818	103,7	172,6676342	60,05757854
61	6,891267842	85,8	235,3757857	36,45234779
53	9,158878505	67	161,5802376	41,46546694
31	6,655503121	708,27	243,0483492	291,4111543
52	9,29389313	90,1	157,1864153	57,32047507
28	6,375206954	269,2	252,1701132	106,7533327
45	5,813208477	131,2	270,4594017	48,51005333
11	5,417209909	699,4	283,3465043	246,8355845
46	6,127052723	134,5	260,2458723	51,68189559
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Ξτήλη 1		1		
	-0,29862450	3 1		
רחאח <u>א</u> דהאה <i>א</i>	0.03538400	7 0,29862 2 0.00443	1 _0.035381002	4
τήλη 1	Ισοδύναμο σονίλλου	2 0,30443	-0,033301302	}
	Συνκέντρωση V			

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.7.

			· ·	
STATIONS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	La(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	q
51	8,29106483	19,25	35,62413814	54,03639
58	10,41155311	15,36	22,32434446	68,80381203
26	5,440677966	15,43	53,50188712	28,84010421
33	5,401540154	25,16	53,74736116	46,81160053
54	10,3274128	18,78	22,85207613	82,1807169
5 0	8,818181818	49,99	32,31803772	154,68142 [,]
59	10,26694045	59,83	23,23136128	257,539794 [.]
15	6,053070119	61,65	49,6609372	124,1418376
39	6,154735895	54,86	49,02328508	111,9060053
44	7,699414844	18,6	39,33499229	47,28614121
49	8,818181818	22,58	32,31803772	69,86810336
61	6,891267842	19,26	44,40372504	43,37473930
53	9,158878505	15,31	30,18117346	50,7269872 [.]
31	6,655503121	110,5	45,88245151	240,832810
52	9,29389313	19,59	29,33435592	66,7817628
28	6,375206954	56,29	47,64048112	118,1558176
45	5,813208477	26,82	51,16535973	52,4182770
11	5,417209909	128,04	53,64907978	238,6620619
46	6,127052723	28,09	49,19691513	57,09707596
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1	1			
Στήλη 2	-0,346890901	1		
2. Τ Τ Τ Τ Τ Δ Τ Δ Τ Δ Δ Δ Τ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ Δ	-1 0.038010705	0,34689	0.032010705	-
	0,000010790	0,00343	-0,030910195	
∠υμυι Στήλη 2	Συγκέγτρωση Ι α			
Στήλη 3	προβλεπόμενη συνκέντοωο	m La		
Στήλη 4	Δείκτης α			

÷. --

STATIONS	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	P(ppm)	Προβλεπόμενο Υ	q
51	8,29106483	240,08	304,4226466	78,86404073
58	10,41155311	248,28	291,5602626	85,15563739
26	5,440677966	228,25	321,712424	70,94845676
33	5,401540154	250,35	321,9498247	77,76056415
54	10,3274128	256,37	292,070638	87,77671106
50	8,818181818	342	301,2252787	113,536288
59	10,26694045	327,07	292,437449	111,8427209
15	6,053070119	354,29	317,997797	111,4127215
39	6,154735895	320,1	317,3811162	100,8566621
44	7,699414844	309,86	308,0114565	100,6001541
49	8,818181818	331,51	301,2252787	110,0538446
61	6,891267842	335,33	312,9134864	107,1638055
53	9,158878505	281,35	299,1586926	94,047075
31	6,655503121	332,11	314,3435798	105,6519113
52	9,29389313	324,99	298,3397256	108,9328615
28	6,375206954	342,14	316,0437906	108,2571499
45	5,813208477	335,38	319,4527414	104,9857949
11	5,417209909	370,84	<u> </u>	115,2196668
46	6,127052723	339,35	317,5490359	106,8653851
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Ξτήλη 1	1			
τήλη 2	-0,250683354	1		
- τηλη 3 Γτάλη 4	-1 0 007004764	0,2507	1 0.007004764	А
	-0,00/991/01	0,9094	0,00/99//01	1
τήλη 2	Συνκένταωση Ρ			
Ξτήλη 3	ποοβλεπόμενη συνκέντουο	m P		

.

-



Εικ. 4.5.1. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Cd, στον Κορινθιακό κόλπο



Εικ. 4.5.2. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Ag, στον Κορινθιακό κόλπο

. .

.



Εικ. 4.5.3. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Μο, στον Κορινθιακό κόλπο



Εικ. 4.5.4. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Be, στον Κορινθιακό κόλπο



Εικ. 4.5.5. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του V, στον Κορινθιακό κόλπο



Εικ. 4.5.6. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του La, στον Κορινθιακό κόλπο.



Εικ. 4.5.7. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του P, στον Κορινθιακό κόλπο.

4.6. Ανάλυση Κύριων Συνθετητών

Η ανάλυση κύριων συνθετητών (Principal Component Analysis: PCA) είναι μία πολύ αποτελεσματική και αξιόπιστη μέθοδος πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης.

Με την ολοκλήρωση των σταδίων της μεθόδου (βλ.κεφάλαιο 3) είναι δυνατή η ανίχνευση των σχέσεων συμπάθειας και αντιπάθειας μεταξύ των μεταβλητών / δειγμάτων και ο καθορισμός ομάδων (καλούνται κύριοι Συνθετητές) σύμφωνα με αυτές τις σχέσεις. Είναι δυνατόν να αναπτυχθούν δύο τύπων αναλύσεις Κύριων Συνθετητών: η R-τύπος και η Q-τύπος. Η R-τύπου ανάλυση κύριων Συνθετητών (R=mode PCA) ανιχνεύει τις σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών, στην προκειμένη περίπτωση της συγκέντρωσης των μετάλλων. Αντίθετα, η Q-τύπου ανάλυση κύριων Συνθετητών (Q-mode PCA) ανιχνεύει τις σχέσεις μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας.

Στον πίνακα δεδομένων των χημικών αναλύσεων των αποθέσεων της ερυθράς ιλύος στον Κορινθιακό κόλπο, ο οποίος συγκροτείται από 7 μεταβλητές (7 μέταλλα) και 19 θέσεις δειγματοληψίας αναπτύχθηκε τόσο η R- όσο και η Qτύπου ανάλυση Κύριων Συνθετητών.

4.6.1. R-τύπου ανάλυση κύριων συνθετητών

Η ανάπτυξη της R-PCA στον πίνακα (7X19) των δεδομένων οδήγησε στον υπολογισμό επτά (7) ιδιοτιμών (Πιν.4.6.1.1) καθώς και των ποσοστών της ολικής διακύμανσης που εκφράζει κάθε μία από τις ιδιοτιμές (πιν. 4.6.1.2). Στην συνέχεια, υπολογίσθηκαν οι φορτίσεις (loadings) των επτά μεταβλητών στα επτά ιδιοδιανύσματα (ή κύριους Συνθετητές) (Πίν. 4.6.1.3), ενώ επιπλέον υπολογίσθηκε η επίδραση (τιμή: score) του κάθε κύριου Συνθετητή σε κάθε θέση δειγματοληψίας (Πιν. 4.6.1.4).

Ο υπολογισμός των τιμών επίδρασης του κάθε κύριου Συνθετητή, σε κάθε θέση δειγματοληψίας, επιτρέπει τη σχεδίαση της γεωγραφικής εξάπλωσης του συγκεκριμένου Συνθετητή και συνεπώς της σχέσης (ή ομάδας μετάλλων) που αυτός δηλώνει (εικ. 4.6.1.1 εώς 4.6.1.3). Επιλέχθηκε ένα τριμελές μοντέλο Συνθετητών, το οποίο εκφράζει το 98.9% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Ο πρώτος και στατιστικά σημαντικότερος Συνθετητής εκφράζει το 76.8% της ολικής διακύμανσης και παρουσιάζει υψηλές φορτίσεις στα μέταλλα Mo, Ag, Be, V και La (Πίν. 4.6.1.3). Ο Συνθετητής αυτός δηλώνει ότι τα προαναφερθέντα μέταλλα παρουσιάζουν κοινή γεωχημική συμπεριφορά στην υπό μελέτη περιοχή. Η γεωγραφική επίδραση του Συνθετητή (εικ. 4.6.1.1) δηλώνει ότι αυτά τα μέταλλα ελέγχονται απόλυτα από την παρουσία των υποθαλάσσιων αποθέσεων της ερυθράς ιλύος τόσο στην περιοχή απόληξης των αγωγών (κύρια απόθεση) όσο και στην κεντρική λεκάνη του Κορινθιακού.

..

ł

Ο δεύτερος Συνθετητής εκφράζει το 13.6% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει υψηλή φόρτιση αποκλειστικά στο μέταλλο Cd (πιν. 4.6.1.3). Το Cd παρουσιάζει αξιοσημείωτα διαφορετική γεωχημική συμπεριφορά έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Η γεωγραφική εξάπλωση του δεύτερου Συνθετητή δεν ακολουθεί απολύτως των παρουσία των υποθαλάσσιων αποθέσεων της ερυθράς ιλύος (Εικ. 4.6.1.2).

Ο τρίτος Συνθετητής εκφράζει το 8.5% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει υψηλή φόρτιση αποκλειστικά στο μέταλλο P (πιν. 4.6.1.3).

Ο 3ος Συνθετητής παρουσιάζει σημαντικά διαφορετική γεωγραφική εξάπλωση από αυτή των υποθαλάσσιων αποθέσεων της ερυθράς ιλύος (Εικ. 4.6.1.3).

Η R-τύπου Ανάλυση Κύριων Συνθετητών έδειξε με στατιστικά αξιόπιστο τρόπο ότι η παρουσία των μετάλλων Mo, Ag, Be, V και La ελέγχεται απόλυτα από την παρουσία της ερυθράς ιλύος και αυτό αποτελεί το κυρίαρχο χαρακτηριστικό των δεδομένων.

Αντιθέτως, το Cd, και ο Ρ ελέγχεται ασθενέστερα από την παρουσία της ερυθράς ιλύος.

4.6.2. Ο-τύπου Ανάλυση Κύριων Συνθετητών

Η ανάπτυξη της Q-PCA στον πίνακα (19X7) των δεδομένων οδήγησε στον υπολογισμό (19) δεκαεννέα ιδιοτιμών (πιν. 4.6.2.1).

Στην συνέχεια, υπολογίσθηκαν οι φορτίσεις (loadings) των 19 δειγμάτων στα 19 ιδιοδιανύσματα (ή κύριους Συνθετητές) (πιν. 4.6.2.2) ενώ επιπλέον

υπολογίσθηκε η επίδραση (τιμή:score) του κάθε κύριου συνθετητή σε κάθε μεταβλητή (συγκέντρωση μετάλλου) (Πιν.4.6.2.3)

Στην Q-PCA σχεδιάζονται οι επιφανειακές κατανομές των φορτίσεων (πιν. 4.6.2.2) των δειγμάτων (εικ. 4.6.2.1 εώς 4.6.2.2) εν αντιθέσει με την R-PCA που σχεδιάζονται οι επιφανειακές κατανομές των τιμών (scores).

Σύμφωνα με τις αριθμητικές τιμές των ιδιοτιμών (πιν. 4.6.2.1) μόνο οι δύο πρώτοι κύριοι Συνθετητές παρουσιάζουν στατιστική αξιοπιστία και σπουδαιότητα.

Ο πρώτος και στατιστικά σημαντικότερος Συνθετητής ο οποίος σχετίζεται με την πρώτη ιδιοτιμή (17.17) παρουσιάζει υψηλές θετικές φορτίσεις σε όλα τα δείγματα εκτός του 11 και 31, τα οποία βρίσκονται στην κύρια μάζα απόθεσης της ερυθράς ιλύος κατάντι του στόμιου των αγωγών. Αυτός ο κύριος Συνθετητής παρουσιάζει υψηλές τιμές (scores) στο P και κατά δεύτερο λόγο στο V. (πιν. 4.6.2.3) και συνεπώς ο στατιστικός του χαρακτήρας βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της R-PCA μια και ο -P- ελέγχεται ασθενώς από την παρουσία της ερυθράς ιλύος.

Ο δεύτερος Συνθετητής σχετίζεται με την δεύτερη ιδιοτιμή (1.82) και παρουσιάζει υψηλές θετικές φορτίσεις στα δείγματα 11,31,39,15,28, 59 και 50 (πιν. 4.6.2.2) τα οποία έχουν συλλεχθεί από τις αποθέσεις της ερυθράς ιλύος. Ο δεύτερος Συνθετητής παρουσιάζει υψηλή θετική τιμή στο μέταλλο La, το οποίο φαίνεται να είναι το τυπικότερο όσο αναφορά τη σχέση του με την ερυθρά ιλύ (πιν. 4.6.2.3, Εικ. 4.6.2.2).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.1 (πίνακας ιδιοτιμών-eigenvalues-)

Mon Apr 29 1996 10:03:11 AM
Variable: EKOR.EVALS (length = 7)
(1) 5.37839
(2) 0.953234
(5) 0.0327517
(6) 7.12691E-3
(7) 1.12979E-3

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.2 (πίνακας ποσοστών ολικής διακύμανσης)

Principal Components Analysis Componént <u>Percent of</u> Cumulative Variance Percentage Number 76.83414 76.83414 2 13.61763 90.45177 8.47297 98.92474 3 48942 99.41417 4 5 46788 99.88205 6 10181 99.98386 7 01614 100.00000 ____

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.3 (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

		····	
(1,1) 0.105316	(1,2) 0.992994	(1,3) 0.0246126	(1,4) -0.0335818
(2,1) 0.424676	(2,2) -0.083315	(2,3) -0.0187266	(2,4) -0.791876
(3,1) 0.42625	(3,2) -0.0460179	(3,3) -0.0813177	(3,4) 0.0294443
(4,1) 0.424602	(4,2) -0.0232613	(4,3) -0.154599	(4,4) -0.0726637
(5,1) 0.422162	(5,2) -0.0184378	(5,3) - 0.246182	(5,4) 0.200873
(6,1) 0.424471	(6,2) -0.0418854	(6,3) -0.163012	(6,4) 0.556497
(7,1) 0.296961	(7,2) -0.0476197	(7,3) 0.938803	(7,4) 0.124973
(1 5) 0.0250503	(1, 6) 0,0180807	(1, 7) = 0, 0135189	
(1,3) (0.0230303)	(1,6) 0.0180807	(1,1) = 0.0135189 (2,7) = 0.106391	
	(2,6) - 0.596001	(3,7) 0.161023	
(4.5) -0.643778	(4.6) - 0.496669	(4.7) -0.358972	
(5,5) -0.290222	(5,6) 0.23406	(5,7) 0.762542	
5) 0.193255	(6,6) 0.443459	(6,7) -0.497799	
(7,5) -0.0892683	(7,6) 0.0131756	(7,7) 0.0665893	

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.4 (πίνακας τιμών Κύριων Συνθετητών) (Principal Components scores)

(11) -2 15181	(12) -0 411325	(1 3) -1 07399
(2.1) -2.14202	(2,2) - 0.418622	(2,3) - 0.820315
(3.1) - 2.36964	(3,2) - 0.592137	(3,3) -1.22842
(4,1) -1.50714	(4.2) - 0.545172	(4,3) -0.952144
(5,1) -1.87504	(5,2) 0.456772	(5,3) -0.698525
(6,1) 0.673169	(6,2) -0.127511	(6,3) 0.562967
(7,1) 1.69321	(7,2) 1.49555	(7,3) -0.017322
(8,1) 1.34165	(8,2) -0.443524	(8,3) 0.651871
(9,1) 1.10938	(9,2) -0.49516	(9.3) -0.0767848
(10,1) -1.35229	(10,2) -0.38792	(10,3) 0.41119
(11,1) -0.591347	(11,2) -0.353622	(11,3) 0.780809
(12,1) -0.890636	(12,2) 0.55974	(12,3) 0.965778
(13,1) -1.53888	(13,2) 3.39622	(13,3) -3.86011E-3
(14,1) 5.19899	(14,2) -0.108048	(14,3) -1.0816
(15,1) -1.47543	(15,2) -0.413584	(15,3) 0.77113
(16,1) 0.885366	(16,2) -0.448419	(16,3) 0.506272
(17,1) -0.423927	(17,2) -0.623346	(17,3) 0.779624
<u>,1) 5.84354</u>	(18,2) 0.0626257	(18,3) -0.338736
		(17,3) 0.802034
(1,4) 0.231151	(1,5) -0.180759	(1,6) -0.0404948
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854 (3,4) -0.0616717	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854 (3,4) -0.0616717 (4,4) -0.0290863	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854 (3,4) -0.0616717 (4,4) -0.0290863 (5,4) 0.170143	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894 (5,6) -0.103046
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854 (3,4) -0.0616717 (4,4) -0.0290863 (5,4) 0.170143 (6,4) 0.146148	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894 (5,6) -0.103046 (6,6) 0.0885265
(1,4) 0.231151 (2,4) -0.145854 (3,4) -0.0616717 (4,4) -0.0290863 (5,4) 0.170143 (6,4) 0.146148 (7,4) -0.0822025	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321	(1,5) = 0.002034 (1,6) = -0.0404948 (2,6) = 0.151182 (3,6) = 0.0101136 (4,6) = -0.0449894 (5,6) = -0.103046 (6,6) = 0.0885265 (7,6) = 0.0646262
$\begin{array}{c} \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \hline \\ \hline \hline \hline \\ \hline \hline \hline \hline \hline \\ \hline \hline$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812	(17,5) = 0.002034 $(1,6) = -0.0404948$ $(2,6) = 0.151182$ $(3,6) = 0.0101136$ $(4,6) = -0.0449894$ $(5,6) = -0.103046$ $(6,6) = 0.0885265$ $(7,6) = 0.0648262$ $(8,6) = 0.0618074$
$\begin{array}{c} \hline \\ (1,4) & 0.231151 \\ (2,4) & -0.145854 \\ (3,4) & -0.0616717 \\ (4,4) & -0.0290863 \\ (5,4) & 0.170143 \\ (6,4) & 0.146148 \\ (7,4) & -0.0822025 \\ (8,4) & 0.193263 \\ (9,4) & -0.166629 \\ \end{array}$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461	(1,5) = 0.0404948 (2,6) = 0.151182 (3,6) = 0.0101136 (4,6) = -0.0449894 (5,6) = -0.103046 (6,6) = 0.0885265 (7,6) = 0.0646262 (8,6) = 0.0618074 (9,6) = 0.0703468
$\begin{array}{c} \hline \\ (1,4) & 0.231151 \\ (2,4) & -0.145854 \\ (3,4) & -0.0616717 \\ (4,4) & -0.0290863 \\ (5,4) & 0.170143 \\ (6,4) & 0.146148 \\ (7,4) & -0.0822025 \\ (8,4) & 0.193263 \\ (9,4) & -0.166629 \\ (10,4) & 0.0504109 \\ \hline \end{array}$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196734 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795	(1,5) = 0.0404948 $(2,6) = 0.0101136$ $(4,6) = 0.0449894$ $(5,6) = 0.0449894$ $(5,6) = 0.03046$ $(6,6) = 0.0835265$ $(7,6) = 0.0646262$ $(8,6) = 0.0618074$ $(9,6) = 0.0703468$ $(10,6) = -0.106054$
$\begin{array}{c} \hline \\ (1,4) & 0.231151 \\ (2,4) & -0.145854 \\ (3,4) & -0.0616717 \\ (4,4) & -0.0290863 \\ (5,4) & 0.170143 \\ (6,4) & 0.146148 \\ (7,4) & -0.0822025 \\ (8,4) & 0.193263 \\ (9,4) & -0.166629 \\ (10,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (41,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (41,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (41,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (41,4) & -0.364877 \\ (40,4) & 0.0504109 \\ (41,4) & -0.364877 \\ (41,4) & -0.36487 \\ (41,4) & -0.36$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894 (5,6) -0.103046 (6,6) 0.0885265 (7,6) 0.0646262 (8,6) 0.0618074 (9,6) 0.0703468 (10,6) -0.106054 (11,6) -0.0235037
$\begin{array}{c} \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline & & \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline & & \\ \hline \hline \\ \hline \hline & & \\ \hline \hline \hline \\ \hline \hline \hline \\ \hline \hline \hline \hline \\ \hline \hline \hline \hline \hline \\ \hline \hline$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129	$\begin{array}{c} (17,5) & 0.002034 \\ \hline \\ (1,6) & -0.0404948 \\ \hline \\ (2,6) & 0.151182 \\ \hline \\ (3,6) & 0.0101136 \\ \hline \\ (4,6) & -0.0449894 \\ \hline \\ (5,6) & -0.103046 \\ \hline \\ (6,6) & 0.0885265 \\ \hline \\ (7,6) & 0.0646262 \\ \hline \\ (8,6) & 0.0618074 \\ \hline \\ (9,6) & 0.0703468 \\ \hline \\ (10,6) & -0.106054 \\ \hline \\ (11,6) & -0.0235037 \\ \hline \\ (12,6) & -0.115988 \\ \hline \end{array}$
$\begin{array}{c} \hline \\ (1,4) & 0.231151 \\ (2,4) & -0.145854 \\ (3,4) & -0.0616717 \\ (4,4) & -0.0290863 \\ (5,4) & 0.170143 \\ (6,4) & 0.146148 \\ (7,4) & -0.0622025 \\ (8,4) & 0.193263 \\ (9,4) & -0.166629 \\ (10,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (12,4) & -0.0562242 \\ (4) & -0.0212537 \\ (14,4) & $	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129 (13,5) 0.0916914	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894 (5,6) -0.103046 (6,6) 0.0885265 (7,6) 0.0646262 (8,6) 0.0618074 (9,6) 0.0703468 (10,6) -0.106054 (11,6) -0.0235037 (12,6) -0.115988 (13,6) 0.0254381
$\begin{array}{c} \hline \\ \hline $	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129 (13,5) 0.0916914 (14,5) -0.332859	(1,6) -0.0404948 (2,6) 0.151182 (3,6) 0.0101136 (4,6) -0.0449894 (5,6) -0.103046 (6,6) 0.0885265 (7,6) 0.0646262 (8,6) 0.0618074 (9,6) 0.0703468 (10,6) -0.106054 (11,6) -0.0235037 (12,6) -0.115988 (13,6) 0.0254381 (14,6) -0.019517
$\begin{array}{c} \hline \\ \hline $	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196734 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129 (13,5) 0.0916914 (14,5) -0.332859 (15,5) -0.311907	$\begin{array}{c} (1,6) & -0.0404948 \\ (2,6) & 0.151182 \\ (3,6) & 0.0101136 \\ (4,6) & -0.0449894 \\ (5,6) & -0.103046 \\ (6,6) & 0.0885265 \\ (7,6) & 0.0646262 \\ (8,6) & 0.0618074 \\ (9,6) & 0.0703468 \\ (10,6) & -0.106054 \\ (11,6) & -0.0235037 \\ (12,6) & -0.115988 \\ (13,6) & 0.0254361 \\ (14,6) & -0.019517 \\ (15,6) & 0.0429977 \\ (15,6) & 0.0429977 \\ (16,6) & $
$\begin{array}{c} \hline \\ (1,4) & 0.231151 \\ (2,4) & -0.145854 \\ (3,4) & -0.0616717 \\ (4,4) & -0.0290863 \\ (5,4) & 0.170143 \\ (6,4) & 0.146148 \\ (7,4) & -0.0622025 \\ (8,4) & 0.193263 \\ (9,4) & -0.166629 \\ (10,4) & 0.0504109 \\ (11,4) & -0.364877 \\ (12,4) & -0.0562242 \\ (12,4) & -0.0212537 \\ (14,4) & -0.25451 \\ (15,4) & 0.270714 \\ (16,4) & 0.147242 \\ (17,4) & -0.23776 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ (17,4) & -0.2376 \\ ($	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129 (13,5) 0.0916914 (14,5) -0.332859 (15,5) -0.311907 (16,5) 0.200057 (17,5) 0.920277	$\begin{array}{c} (17,5) & 0.002034 \\ \hline \\ (17,5) & 0.002034 \\ \hline \\ (1,6) & -0.0404948 \\ \hline \\ (2,6) & 0.151182 \\ \hline \\ (3,6) & 0.0101136 \\ \hline \\ (4,6) & -0.0449894 \\ \hline \\ (5,6) & -0.103046 \\ \hline \\ (6,6) & 0.0835265 \\ \hline \\ (7,6) & 0.0646262 \\ \hline \\ (8,6) & 0.0618074 \\ \hline \\ (9,6) & 0.0703468 \\ \hline \\ (10,6) & -0.106054 \\ \hline \\ (11,6) & -0.0235037 \\ \hline \\ (12,6) & -0.115988 \\ \hline \\ (13,6) & 0.0254381 \\ \hline \\ (14,6) & -0.019517 \\ \hline \\ (15,6) & 0.0429977 \\ \hline \\ (16,6) & 0.158242 \\ \hline \\ (17,6) & -0.019217 \\ \hline \\ (15,6) & 0.052261 \\ \hline \end{array}$
$\begin{array}{c}$	(1,5) -0.180759 (2,5) -0.138713 (3,5) 0.196784 (4,5) 0.359033 (5,5) -0.0750709 (6,5) -0.0566023 (7,5) -0.0910321 (8,5) 0.12812 (9,5) 0.0538461 (10,5) -0.164795 (11,5) 0.0767034 (12,5) 0.0107129 (13,5) 0.0916914 (14,5) -0.332859 (15,5) -0.311907 (16,5) 0.200057 (17,5) 8.82623E-3 (19,5) 0.20954	(1,5) = 0.002034 (1,6) = 0.0404948 (2,6) = 0.151182 (3,6) = 0.0101136 (4,6) = 0.0449894 (5,6) = 0.103046 (6,6) = 0.0885265 (7,6) = 0.0646262 (8,6) = 0.0618074 (9,6) = 0.0703468 (10,6) = 0.106054 (11,6) = 0.0235037 (12,6) = 0.019517 (12,6) = 0.019517 (15,6) = 0.0429977 (16,6) = 0.158242 (17,6) = 0.092542

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.4 (συνέχεια) (πίνακας τιμών Κύριων Συνθετητών) (Principal Components scores)

	<u> </u>	
	(1,7) <u>3.71841E-3</u>	
	(2,7) -0.0643366	
	(3,7) -0.0158315	
	(4,7) 0.0741134	
	(5,7) -0.010128	
	(6,7) 0.0207086	
	(7,7) 0.0458034	
	(8,7) -0.0319268	
	(9,7) 9,10855E-3	
	(10,7) -0.016938	
	(11.7) -0.0349718	
	(12.7) 0.0146531	
	(13.7) -0.0185791	
	(14.7) 0.0252395	
	(15,7) 0.023111	
	(16.7) 0.0207811	
	(17 7) -8 15226F-3	
	7) -0.052152	
	(19,7) 0.015779	
· ·	······································	



Εικ. 4.6.1.1. Επιφανειακή κατανομή των τιμών (scores) του 1^{ου} Κύριου Συνθετητού.









ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.1. (πίνακας ιδιοτιμών -eigenvalues-)

<pre>(1) 17.1731 (2) 1.82146 (3) 4.2199E-3 (4) 1.05588E-3 (5) 1.9839E-4 (6) 2.11304E-6 (7) 1.90209E-6 (8) 1.0962E-6 (9) 7.95028E-8 (10) 4.45804E-8 (11) 3.95451E-8 (12) 2.05695E-8 (13) 4.45431E-9 (14) 2.40822E-9 (15) 1.5179E-9 (16) 1.7818E-10</pre>	(19) 1.51769E-11	
(17) 1.11968E-10 (18) 1.73799E-11		
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.2. (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

l.			
Variable	e: SKOR.WEIGH	TS (length = 19 19)	
<pre>(1, 1) (2, 1) (3, 1) (4, 1) (5, 1) (6, 1) (7, 1) (8, 1) (9, 1) (10, 1) (11, 1) (12, 1) (13, 1) (14, 1) (15, 1) (16, 1) (17, 1) (18, 1) (19, 1)</pre>	0.24039 0.235485 0.233727 0.241109 0.23817 0.23736 0.221368 0.224609 0.228937 0.233859 0.235418 0.231944 0.229791 0.17327 0.23357 0.236247 0.238841 0.182193 0.239022	(1, 2) -0.0641627 (2, 2) -0.161723 (3, 2) -0.184052 (4, 2) -0.0295777 (5, 2) -0.118794 (6, 2) 0.133478 (7, 2) 0.294488 (8, 2) 0.172819 (9, 2) 0.234178 (10, 2) -0.182636 (11, 2) -0.162538 (12, 2) -0.204382 (13, 2) -0.222736 (14, 2) 0.515546 (15, 2) -0.1861 (16, 2) 0.150439 (17, 2) -0.105376 (18, 2) 0.485803 (19, 2) -0.101497	(1, 3) -2.66652E-3 (2, 3) -0.0681353 (3, 3) -0.183616 (4, 3) -0.130999 (5, 3) 0.170429 (6, 3) -0.0426888 (7, 3) 0.32075 (8, 3) -0.17693 (9, 3) -0.0573954 (10, 3) -0.0831087 (11, 3) -0.12013 (12, 3) 0.079828 (13, 3) 0.80442 (14, 3) 0.13599 (15, 3) -0.0862147 (16, 3) -0.151612 (18, 3) -9.5884E-3 (19, 3) -0.153034
(1, 4) (2, 4) (3, 4) (4, 4) (5, 4) (6, 4) (7, 4) (10, 4) (10, 4) (11, 4) (12, 4) (12, 4) (13, 4) (14, 4) (15, 4) (16, 4) (17, 4) (18, 4) (19, 4)	$\begin{array}{c} -0.206268\\ -0.205271\\ 0.0990915\\ 0.0241202\\ -0.0119409\\ 0.118155\\ -0.228922\\ 0.469946\\ -0.121786\\ -0.123322\\ -0.117601\\ -0.0382571\\ 0.302252\\ -0.458127\\ -0.0551928\\ 0.417292\\ -0.131492\\ 0.268562\\ -0.0662861\end{array}$	(1, 5) -0.582162 (2, 5) 0.0196527 (3, 5) -0.17634 (4, 5) -0.135009 (5, 5) -0.379413 (6, 5) -6.91555E-3 (7, 5) 0.0783716 (8, 5) 0.0154622 (9, 5) 0.148015 (10, 5) -0.0411429 (11, 5) 0.476849 (12, 5) 0.192503 (13, 5) 0.124196 (14, 5) 0.0141778 (15, 5) -0.180011 (16, 5) 0.0406534 (17, 5) 0.285532 (18, 5) -0.190651	(1, 6) 0.0276964 (2, 6) -0.370494 (3, 6) -0.127315 (4, 6) 0.249243 (5, 6) 3.10445E-3 (6, 6) -0.113516 (7, 6) -0.113233 (8, 6) -0.0693508 (9, 6) -0.171476 (10, 6) -0.105099 (11, 6) -0.125406 (12, 6) 0.742177 (13, 6) -0.11647 (14, 6) 0.0827393 (15, 6) 0.0124176 (16, 6) -0.104675 (17, 6) -0.0995971 (18, 6) 0.211468 (19, 6) 0.244838

₹2; ° 1.1*

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.2. (συνέχεια) (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

(1, 7) (2, 7) (3, 7) (4, 7) (5, 7) (6, 7) (7, 7) (10, 7) (11, 7) (12, 7) (12, 7) (13, 7) (14, 7) (15, 7) (16, 7) (17, 7) (18, 7) (19, 7)	$\begin{array}{c} 0.277943\\ 0.318828\\ -0.305399\\ -0.581068\\ 0.06167\\ -0.0577628\\ -0.270425\\ 0.210753\\ 0.0431445\\ -0.0250442\\ 0.284021\\ 0.19785\\ -0.0342574\\ 0.0100415\\ 0.0557633\\ -0.0477475\\ -0.307117\\ 0.205174\\ 0.0109268\end{array}$	(1, 8) 0.296262 (2, 8) -0.39454 (3, 8) -0.382628 (4, 8) 0.290446 (5, 8) 0.292011 (6, 8) -0.142336 (7, 8) -0.0740954 (8, 8) 0.0399162 (9, 8) 0.0873527 (10, 8) 0.0413743 (11, 8) 0.478507 (12, 8) -0.260838 (13, 8) 9.16203E-3 (14, 8) -0.117448 (15, 8) -0.293725 (16, 8) 2.83758E-3 (17, 8) 0.0788371 (18, 8) -0.0204925 (19, 8) 6.80367E-3	(1, 9) -0.167204 (2, 9) -0.0337879 (3, 9) 0.206188 (4, 9) 0.169465 (5, 9) 0.0263464 (6, 9) -0.114641 (7, 9) -0.219466 (8, 9) -0.210709 (9, 9) 0.667404 (10, 9) 8.39109E-3 (11, 9) 0.0494877 (12, 9) -8.67294E-3 (13, 9) 0.0816745 (14, 9) 8.37458E-3 (15, 9) 0.0284573 (16, 9) 0.0467587 (17, 9) -0.564017 (18, 9) -0.0800834 (19, 9) 0.104789
<pre>(1,10) (2,10) (3,10) (4,10) (5,10) (6,10) (7,10) (7,10) (8,10) (9,10) (10,10) (10,10) (11,10) (12,10) (12,10) (13,10) (13,10) (14,10) (15,10) (16,10) (17,10) (18,10) (19,10)</pre>	-0.0855769 -0.263455 -0.15464 -0.167955 -0.115419 6.093E-3 0.0507996 0.0935662 0.0207575 0.898448 -0.166444 8.30851E-3 -9.79911E-3 -7.45858E-4 0.0119843 -2.82953E-3 -0.103644 -6.36887E-3 2.74524E-3	(1,11) 0.194533 (2,11) -0.532066 (3,11) 0.56704 (4,11) -0.430616 (5,11) -0.0775026 (6,11) 0.143282 (7,11) 0.0910902 (8,11) -0.129138 (9,11) -0.0805351 (10,11) -0.0662218 (11,11) 0.320516 (12,11) 4.97729E-3 (13,11) -0.0108064 (14,11) 0.0735483 (15,11) 3.82557E-3 (16,11) 1.71689E-4 (17,11) -0.0374046 (18,11) 2.2939E-3 (19,11) -4.01711E-3	(1,12) 0.0834782 (2,12) 0.056713 (3,12) -0.13501 (4,12) -0.100365 (5,12) -4.15934E-3 (6,12) -0.221871 (7,12) 0.0302086 (8,12) -0.497693 (9,12) -0.143657 (10,12) 0.0389307 (11,12) -3.68768E-3 (12,12) 0.0353366 (13,12) -0.0184669 (14,12) 0.0282938 (16,12) 0.0282938 (16,12) 0.79778 (17,12) 8.94902E-3 (18,12) -5.16909E-3 (19,12) 7.73532E-3

.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.2. (συνέχεια) (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

(1,13) -0.117931 (2,13) -0.273186 (3,13) -0.268808 (4,13) -0.0123768 (5,13) -0.0350303 (6,13) -0.0680431 (7,13) 0.0181798 (8,13) 0.0331769 (9,13) 0.0370456 (10,13) -0.139301 (11,13) 0.0805179 (12,13) -0.186938 (13,13) 0.0288492 (14,13) 0.02419 (15,13) 0.875081 (16,13) -0.0246717 (17,13) 0.0416542 (18,13) -3.43796E-3 (19,13) 4.06165E-3	(1,14) -0.507842 (2,14) -0.0188071 (3,14) 0.0189519 (4,14) -0.181236 (5,14) 0.78302 (6,14) 0.145449 (7,14) 0.0377803 (8,14) -0.0766641 (9,14) -0.0933665 (10,14) 0.0273079 (11,14) 0.0479712 (12,14) 0.0373203 (13,14) -0.228186 (14,14) 0.0272096 (15,14) -6.50924E-3 (16,14) 4.26914E-3 (17,14) -0.0187084 (18,14) 0.0226028 (19,14) -8.34286E-3	(1,15) 0.0674225 (2,15) -0.0271161 (3,15) -0.251374 (4,15) 0.0493107 (5,15) -0.0937896 (6,15) 0.843934 (7,15) -0.29143 (8,15) -0.343767 (9,15) 0.0194632 (10,15) -4.12405E-3 (11,15) -0.0178822 (12,15) -7.7909E-3 (13,15) 0.057395 (14,15) -0.0279229 (15,15) 2.2225E-3 (16,15) -3.79712E-3 (17,15) 1.3008E-3 (18,15) -9.90966E-3 (19,15) 1.15134E-3
(1,16) -0.135204 (2,16) 0.0249454 (3,16) 0.143955 (4,16) 0.133231 (5,16) -1.15357E-3 (6,16) -0.11059 (7,16) -0.583244 (8,16) 0.0738145 (9,16) -0.318537 (10,16) 0.104667 (11,16) 0.105199 (12,16) -0.172661 (13,16) 0.219096 (14,16) 0.618449 (15,16) -5.50296E-3 (16,16) 3.03262E-3 (17,16) 0.0270099 (18,16) -0.010221	(1,17) 0.0421382 (2,17) -0.0157512 (3,17) -0.050453 (4,17) -0.14953 (5,17) 0.0363161 (6,17) 7.54617E-3 (7,17) 0.0487682 (8,17) 0.0196265 (9,17) -0.114518 (10,17) -0.0782657 (11,17) -0.0782657 (11,17) -0.311565 (13,17) 0.0685391 (14,17) -6.53232E-3 (15,17) -0.0761935 (16,17) -0.0746917 (18,17) -0.0415548 (19,17) 0.891915	(1,18) 0.093001 (2,18) -0.16669 (3,18) -9.05201E-3 (4,18) -0.300879 (5,18) 0.143343 (6,18) -0.134195 (7,18) -0.344058 (8,18) -0.0215391 (9,18) 0.462625 (10,18) -0.0668511 (11,18) -0.368567 (12,18) 0.0672924 (13,18) 0.0946111 (14,18) 0.0195113 (15,18) -0.0566042 (16,18) 4.16562E-3 (17,18) 0.586527 (18,18) 4.80694E-3 (19,18) -0.0103778

.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.2. (συνέχεια) (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

(1,19) -0.0753945 (2,19) 0.124146 (3,19) 0.125056 (4,19) 0.0489987 (5,19) -0.0434311 (6,19) -0.149301 (7,19) -0.0619 (8,19) -0.403609 (9,19) -0.0420053 (10,19) 0.140936 (11,19) 0.0980899 (12,19) -0.179715 (13,19) 0.0617869 (14,19) -0.248802 (15,19) 0.0420462 (16,19) -0.252334 (17,19) 0.129787 (18,19) 0.0376674	

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.3. (πίνακας τιμών Κύριων Συνθετητών) (Principal Components scores)

Variable: SKOR.PCOMP	(length = 7 19)	
<pre>(1, 1) -2.42289 (2, 1) -2.43945 (3, 1) -2.53104 (4, 1) -2.51903 (5, 1) 3.23301 (6, 1) -1.44077 (7, 1) 8.12017</pre>	<pre>(1, 2) -0.394207 (2, 2) -0.306382 (3, 2) -0.355465 (4, 2) -0.37073 (5, 2) 2.83317 (6, 2) 0.133426 (7, 2) -1.53981</pre>	<pre>(1, 3) 0.138119 (2, 3) -0.0387513 (3, 3) -0.0274603 (4, 3) -0.0242952 (5, 3) 0.010604 (6, 3) -0.0573008 (7, 3) -9.15023E-4</pre>
(1, 4) 0.0134655	(1, 5) 2.08107E-3	(1, 6) 1.25994E-5
(2, 4) -0.0234885	(2, 5) 0.0274358	(2, 6) -4.99652E-4
(3, 4) -0.0193509	(3, 5) -9.82969E-3	(3, 6) 2.75447E-3
(4, 4) -0.0258937	(4, 5) -0.018312	(4, 6) -2.19831E-3
(5, 4) -0.0102653	(5, 5) -2.98667E-4	(5, 6) 1.48712E-5
(6, 4) 0.0667123	(6, 5) -1.11591E-3	(6, 6) -9.18318E-5
(7, 4) -1.17929E-3	(7, 5) 3.94274E-5	(7, 6) 7.85152E-6
(1, 7) 2.57827E-5	(1, 8) -2.09313E-4	(1, 9) 7.79323E-5
(2, 7) -3.71529E-4	(2, 8) -3.53978E-5	(2, 9) -1.15989E-4
(3, 7) -2.50829E-3	(3, 8) 2.10413E-3	(3, 9) 2.35369E-4
(4, 7) 1.91963E-3	(4, 8) -1.02617E-3	(4, 9) -5.07599E-4
(5, 7) -1.64715E-4	(5, 8) 1.57869E-4	(5, 9) -5.96807E-5
(6, 7) 1.12669E-3	(6, 8) -1.01307E-3	(6, 9) 3.75292E-4
(7, 7) -2.7562E-5	(7, 8) 2.19525E-5	(7, 9) -5.32548E-6
(1,10) -2.79513E-6	(1,11) -7.57842E-6	(1,12) 2.49446E-6
(2,10) -4.16705E-5	(2,11) -3.656E-5	(2,12) 4.65594E-5
(3,10) 3.95808E-4	(3,11) 3.80949E-4	(3,12) -2.74401E-4
(4,10) -3.29049E-4	(4,11) -2.9724E-4	(4,12) 2.13833E-4
(5,10) 4.35178E-6	(5,11) 7.02275E-6	(5,12) -2.26938E-6
(6,10) -2.7937E-5	(6,11) -4.84797E-5	(6,12) 1.47301E-5
(7,10) 1.29197E-6	(7,11) 1.88651E-6	(7,12) -9.46746E-7
(1,13) -6.7765E-6	(1,14) 5.70262E-6	(1,15) -6.53903E-6
(2,13) -1.02464E-5	(2,14) -8.7383E-6	(2,15) -7.25715E-5
(3,13) 1.33685E-4	(3,14) 9.17877E-5	(3,15) 5.63986E-5
(4,13) -8.44374E-5	(4,14) -7.50411E-5	(4,15) 2.45021E-5
(5,13) 6.05607E-6	(5,14) 2.505E-6	(5,15) 1.84056E-6
(6,13) -3.9194E-5	(6,14) -1.66675E-5	(6,15) -3.67387E-6
(7,13) 9.13571E-7	(7,14) 4.5152E-7	(7,15) 4.31585E-8

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.2.3. (συνέχεια) (πίνακας τιμών Κύριων Συνθετητών) (Principal Components scores)

(1,16) -3.4 (2,16) 8.1 (3,16) 8.6 (4,16) 1.0 (5,16) 4.2 (6,16) -2.8 (7,16) 6.1	1708E-6 (2 4352E-6 (2 5564E-6 (2 00196E-5 (4 22711E-6 (2 32404E-5 (6 10831E-7 (2	$\begin{array}{cccc} 1,17) & -4\\ 2,17) & 9\\ 3,17) & 5\\ 4,17) & 6\\ 5,17) & 3\\ 6,17) & -2\\ 7,17) & 5\end{array}$.18202E-6 .73548E-6 .84594E-6 .63844E-6 .15937E-6 .17039E-5 .06718E-7	(1,18) (2,18) (3,18) (4,18) (5,18) (6,18) (7,18)	9.21484E- -2.79711E- 5.12305E- -6.97993E- -6.95787E- 4.48932E- -6.10328E-
					-
(1,19) -1.2 (2,19) 5.7 (3,19) 1.0	2021E-6 73676E-6 06976E-6	-			
(4, 19) 5.7	79347E-7 _9819E-7				









ΚΕΦΑΛΑΙΟ

5. ΑΠΟΡΡΙΨΗ ΜΕΤΑΛΟΦΟΡΟΥ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ Β. ΕΥΒΟΙΚΟ ΚΟΛΠΟ

5.1. Επιφανειακή κατανομή ιχνοστοιχείων

Οι επιφανειακές κατανομές των ιχνοστοιχείων και κύριων στοιχείων Fe, Cr, Mn, Zn, Co, Cu, Pb και Al παρουσιάζονται στις εικ. 5.1.1 εώς 5.1.9. Η μελέτη των επιφανειακών κατανομών των προαναφερθέντων ιχνοστοιχείων σε σχέση με την επιφανειακή κατανομή της μεταλοφόρου σκωρίας στον πυθμένα του Ευβοϊκού κόλπου, έδειξε, ότι η παρουσία της τελευταίας ελέγχει απόλυτα την κατανομή των περισσοτέρων ιχνοστοιχείων.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων εντοπίζονται στην περιοχή απόρριψης της μεταλοφόρου σκωρίας.

Η συγκριτική μελέτη των επιφανειακών κατανομών των ιχνοστοιχείων δείχνει ότι τα ιχνοστοιχεία Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Co & Al ακολουθούν πιστότερα την κατανομή της σκωρίας από ότι τα ιχνοστοιχεία Cu και Pb.



Εικ. 5.1.2. Επιφανειακή κατανομή του Cr στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).

.



Εικ. 5.1.3. Επιφανειακή κατανομή του Νί στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).

•



Εικ. 5.1.4. Επιφανειακή κατανομή του Μη στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).



Εικ. 5.1.5. Επιφανειακή κατανομή του Ζη στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).



Εικ. 5.1.6. Επιφανειακή κατανομή του Co στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).



Εικ. 5.1.7. Επιφανειακή κατανομή του Cu στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).





Εικ. 5.1.9. Επιφανειακή κατανομή του ΑΙ στο Β. Ευβοϊκό κόλπο (τροποποίηση από Βουτσίνου 1988).

5.2. Δείκτης «MICROPOLLUTANT»

Ο υπολογισμός του δείκτη «micropollutant» σε κάθε δειγματοληψία επέτρεψε την σχεδίαση της επιφανειακής του κατανομής (Εικ.5.2.1)

Η επιφανειακή κατανομή του δείκτη παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτή της σκωρίας. Οι υψηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, (τάξη >9) διαπιστώνονται στην περιοχή της απόρριψης της μεταλλοφόρου σκωρίας. Σε διεύθυνση απομάκρυνσης από την κύρια απόθεση της σκωρίας διαπιστώνεται σταδιακή μείωση της τιμής του δείκτη «micropollutant» (Εικ. 5.2.1)



5.3. Δείκτης «POLLUTION LOAD INDEX» (PLI)

Ο υπολογισμός των τιμών του δείκτη (PLI) για κάθε θέση δειγματοληψίας οδήγησε στην σχεδίαση της επιφανειακής του κατανομής (Εικ. 5.3.1).

Η επιφανειακή κατανομή του δείκτη (PLI) παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με την αντίστοιχη της μεταλλοφόρου σκωρίας καθώς και του δείκτη «micropollutant».

Η ζώνη με την υψηλότερη επιβάρυνση (>6) βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της απόθεσης της μεταλλοφόρου σκωρίας. Περιφερειακά του κεντρικού τμήματος της απόθεσης διαπιστώνεται σταδιακή μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης (Εικ. 5.3.1.)



Εικ. 5.3.1. Επιφανειακή κατανομή του δείκτη (P.L.I) στο Β. Ευβοϊκό κόλπο .

. .

5.4. Δείκτης Λιθοχημικός «q»

Για τον προσδιορισμό του δείκτη «q» απαιτείται κατ'αρχήν ο υπολογισμός του ισοδύναμου της αργίλου (Πιν. 5.4.1) από τα ποσοστά συμμετοχής των λιθολογικών τάξεων του πηλού (ιλύος) και της αργίλου. Στη συνέχεια με βάση το ισοδύναμο αργίλου υπολογίζεται η προβλεπόμενη συγκέντρωση του μετάλλου (Στήλες 3) έτσι ώστε να συγκριθεί με την μετρούμενη συγκέντρωση (Στήλες 2) και να εξαχθεί τελικά ο συντελεστής «q» (Πιν. 5.4.2 εώς 5.4.9, Στήλες 4)

Οι λιθοχημικοί δείκτες παρουσιάζουν φτωχή συσχέτιση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των μετάλλων (Πιν. 5.4.2 εώς 5.4.9). Οι τιμές του λιθοχημικού δείκτη «q» για κάθε μέταλλο και για όλες τις θέσεις δειγματοληψίας, οδήγησε στη σχεδίαση των επιφανειακών κατανομών του δείκτη «q» για κάθε μέταλλο. (Εικ. 5.4.1 εώς 5.4.8).

Οι επιφανειακές κατανομές των δεικτών για κάθε μέταλλο (Εικ. 5.4.1 εώς 5.4.8) δεν παρουσιάζουν απόλυτη ταύτιση με αυτή της μεταλλοφόρου σκωρίας στον Ευβοϊκό κόλπο. Επιπλέον, πρέπει να τονισθεί ότι οι κατανομές των δεικτών «q» της μεταλοφόρου σκωρίας παρουσιάζουν σαφώς φτωχότερη σχέση με τις κατανομές των αντιστοίχων μετάλλων από ότι αυτό συμβαίνει με την έκχυση της ερυθράς ιλύος (βλπ. 4.5). Αυτό πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι αποθέσεις της μεταλλοφόρου σκωρίας παρουσιάζουν σημαντική λιθολογική ανομοιογένεια, ενώ αντιθέτως οι αποθέσεις της ερυθράς ιλύος χαρακτηρίζονται από σχετική λιθολογική ομοιογένεια.

Αποτέλεσμα της λιθολογικής ανομοιογένειας είναι η απώλεια της αποτελεσματικότητας του λιθοχημικού δείκτη «q».

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1.

ΤΥΡΗΝΑΣ	ΙΛΛΥΣ	ΑΡΓΙΛΛΟΣ	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ	ΑΡΓΙΛΛΟΥ
A1.	31,89	67,16		5,373806424
B1	29,91	40,62		5,374123743
C1	13,83	24,92		3,881209936
D1	29,71	67,97		5,253307519
E1	6,85	6,35		2,105263158
F1	36,63	59,01		5,692179502
G1	29,75	68,73		5,253387389
H1	8,93	10,55		2,739803094
11	29,53	68,75		5,2416
J1	30,25	49,01		5,3546818
K1	9,32	11,03		2,824035526
L1	29,55	69,25		5,24137931
M1	28,93	69,86		5,207147375
NT	9,24	11,83		2,860439859
01	9,32	12,47		2,907659461

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.2.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Fe(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
A1	35000	5,373806424	30204,1139	115,8782546
B1	33300	5,374123743	30147,9908	110,4551219
C1	51300	3,881209936	294194,2999	17,43745545
D1	46500	5,253307519	51516,32295	90,26265335
E1	608200	2,105263158	608299,6353	99,98362069
F1	44700	5,692179502	-26105,39037	-171,2290043
G1	55000	5,253387389	51502,19649	106,7915618
H1	509400	2,739803094	496070,8332	102,6869483
11	49200	5,2416	53586,98975	91,81333049
J1	89200	5,3546818	33586,61751	265,5819687
K1	652100	2,824035526	481172,9452	135,5229978
L1	37800	5,24137931	53626,02234	70,48816666
M1	39100	5,207147375	59680,50192	65,51553479
N1	514300	2,860439859	474734,2414	108,3342964
01	393500	2,907659461	466382,6798	84,37277306
	Strike 1	Στήλο 2	Smin ?	Strile 4
Staln 1	<u>211µ11 1</u> 1		Znjkijo	211/11/4
Σπήλη 2		4		
Στήλη 3	0.93551	-1	1	
Στήλη 4	0,20684	-0,153708152	0,153708152	1
Στήλη 1	Συγκέντρι	ωση Fe		
Στήλη 2	Ισοδύναμ	ο αργίλλου		
Στήλη 3	Προβλεπι	όμενη συγκέντρωση Fe		
Στήλη 4	Δείκτης α			

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.3.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Cr(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
41	380	5 373806424	-114 6041207	-331 5762101
B1	285	5.374123743	-116,6984973	-244,219083
01	350	3.881209936	9736.862977	3 594586889
D1	570	5.253307519	680,7153164	83,73544509
E1	24905	2,105263158	21458,50469	116.0612091
F1	5777	5	215 93689	-23 46637228
31	685	5,253387389	680,1881518	100,707429
H1	21000	2,739803094	17270,4007	121,5953258
1	565	5,2416	757,9875295	74,53948489
J1	2360	5,3546818	11,6226286	20305,21736
K1	22165	2,824035526	16714,44801	132,6098235
L 1	470	5,24137931	759,44413	61,88737017
W1	405	5,207147375	985,3824776	41,10079175
N1	13945	2,860439859	16474,17136	84,6476566
01	10640	2,907659461	16162,51154	65,83135285
	Στήλη 1	Στήλο 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1	1		Zijvij U	2119/11 4
Ξτήλη 2	-0.91625	. 1		
Στήλη 3	0.91625	-1	1	
Στήλη 4	-0,11442	0,202073893	-0,202073893	1
Ετήλη 1	Συγκέντρ	ωση Cr		
Τήλη 2	Ισοδύναι	ιο Αργίλλου		
Ξτήλη 3	Προβλεπ	όμενη συγκέντρωση Cr		
Ετήλη 4	Δείκτης α	ł		

. ...

ΠΓΝΑΚΑΣ 5.4.4.

ΊΥΡΗΝΑΣ	Ni(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
41	415	5,373806424	477,0673184	86,98981967
31	370	5,374123743	476,8127095	77,59860269
31	775	3,881209936	1674,689608	46,2772323
)1	670	5,253307519	573,7526421	116,7750614
E1	3610	2,105263158	3099,665121	116,464194
1	580	5,692179502	221,6126804	261,717876
31	665	5,253387389	573,6885558	115,9165532
11 ·	2555	2,739803094	2590,526062	98,62861593
1	650	5,2416	583,1464638	111,4642788
11	590	5,3546818	492,4124409	119,8182562
(1	3410	2,824035526	2522,940054	135,159771
.1	5 65	5,24137931	583,3235396	96,85876904
ñ1	595	5,207147375	610,7903929	97,41476076
11	2145	2,860439859	2493,730123	86,0157232
01	1835	2,9076 5946 1	2455,842289	74,71978181
	Στόλο 1	Strike 2	5 mba 3	A a line
πίλη 1	<u></u>		2119010	2111/01/4
-τήλη 2	-0 0240	1		
τήλη 3	0,5240 0 92486	-1	1	
	-0.0109	0.265783386	-0.265783386	1
τήλη 1	Συγκέντο	wom Ni		
τήλη 2	Ισοδύναι	ια αργίλλου		
τήλη 3	Ποοβλεπ	róusyn auvkévtowan Ni		

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.5.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Mn(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
A1	715	5,3738 06424	945,6207593	75,61170723
31	840	5,374123743	945,1601293	88,87382931
31	3900	3,881209936	3112,31856	125,3085095
D1	985	5,253307519	1120,540582	87,90400063
E1	6470	2,1052 631 58	5690,336136	113,7015432
F1	800	5,6921 79502	483,4608551	165,4735832
G1	97 0	5,2533 87389	1120,424639	86,5743189
H1	55 55	2,739803094	4769,218945	116,4760952
11	1025	5,2416	1137,535567	90,1070727
J1	1800	5,3546818	973,3826365	184,9221398
K1	6490	2,824035526	4646,944622	139,66166
L1	1025	5,24137931	1137,855926	90,08170334
M1	785	5,207147375	1187,54803	66,10258957
Nî	545	2,860439859	4594,099001	11,86304431
01	4485	2,907659461	4525,553612	99,10389722
	Στόλη 1	Στήλη 2	Seeka 2	Smile A
Στήλη 1	<u></u>	21114[2	2/////3	211111 4
Στήλη 2	-0.82709	1		
Στήλη 3	0.827095	_1	1	
Στήλη 4	0,370973	0,092841099	-0.092841099	1
Στήλη 1	Συκέντοω	on Mn	.,	······································
Στήλη 2	Ισοδύναμ	αργίλλου		
Στήλη 3	προβλεπά	όμενη συγκέντρωση Μη		
Στήλη 4	Δείκτης α			

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.6.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Zn(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
A1	69	5,373806424	95,92222461	71.93327748
B1	72	5,374123743	95.90628993	75.07328253
C1	150	3,881209936	170.8753134	87.78330645
D1	114	5,253307519	101.9732673	111.7940054
E1	471	2,105263158	260.0572843	181.1139424
F1	87	5,692179502	79,93461789	108,8389515
G1	109	5,253387389	101,9692565	106,894964
H1	158	2,739803094	228,1928597	69.23967743
1	89	5,2416	102,5611789	86,77747368
J1	157	5,3546818	96,88259779	162,0518066
K1 -	222	2,824035526	223,9629952	99,12351806
L1	78	5,24137931	102,5722611	76,04395099
M1	181	5,207147375	104,2912718	173,552395
N1	135	2,860439859	222,1348942	60,77388269
01	115	2,907659461	219,7636873	52,32893633
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1	1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	F
Στήλη 2	-0,65047	· ·	1	
Στήλη 3	0,65047		1 1	
Στήλη 4	0,63901	0,092994233	7 -0.092994237	1

.

Συγκέντρωση Ζη Ισοδύναμο αργίλλου Στήλη 1

Στήλη 2

προβλεπόμενη συγκέντρωση Ζη Στήλη 3

Στήλη 4 **Δείκτη**ς q ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.7.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Co(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	d
A1	34	5,373806424	37,34836808	91,03476737
B1	23	5,374123743	37,32843798	61,61522218
C1	74	3,881209936	131,0949745	56,4476253
D1	45	5,253307519	44,91663152	100,1856072
E1	272	2,105263158	242,6381712	112,1010757
F1	41	5,692179502	17,35207574	236,2829705
G1	46	5,253387389	44,91161502	102,4233931
H1	200	2,739803094	202,7841543	98,62703558
11	45	5,2416	45,65195426	98,57190285
J1	72	5,3546818	38,54954241	186,772645
K1	265	2,824035 526	197,4937059	134,1814914
Ļ 1	41	5,24137 931	45,66581527	89,78269577
M1	43	5,207147375	47,81584563	89,92834787
N1	175	2,860439859	195,2072322	89,64831785
01	145	2,907659461	192,2414759	75,42597107
· · ·	Σπίλη 1	Στήλη 2	Σπλη 3	Στήλη 4

בוואזו ב	-0,55451	•		
Στήλη 3	0,934911	-1	1	
Στήλη 4	0,014984	0,234304921	-0,234304921	1
Στήλη 1	Συγκέντρωση Co			الالتكافق أنفيعين وبرر
Στήλη 2	Ισοδύναμο αργίλλ	ου		
Στήλη 3	προβλεπόμενη συ	γκέντρωση Co	·	•
Στήλη 4	Δείκτης q			

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.8.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Cu(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q
A1	27,1	5,373806424	41,49742157	65,3052623
B1	27	5,374123743	41,49672792	65,06537106
C1	114,9	3,881209936	44,7601669	256,7014557
D 1	29,6	5,253307519	41,76082647	70,87982327
E1	49,4	2,105263158	48,64230257	101,5576924
F1	29,1	5,692179502	40,80147307	71,32095439
G1	33,6	5,253387389	41,76065188	80,45851415
H1	35	2,739803094	47,25522827	74,06587859
1	28,7	5,2416	41,78641855	68,68260309
J1	58,4	5,3546818	41,53922709	140,5900015
K1	56,6	2,824035526	47,07110016	120,243631
L 1	26,1	5,24137931	41,78 690 097	62,45976465
M1	88,7	5,207147375	41,86173036	211,8880401
11	30,8	2,860439859	46,99152201	65,54373785
01	20,9	2,907 659 461	46,8883022	44,57401744
	Σπλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4
Στήλη 1	1			
Στήλη 2	-0.10628		1	
Στήλη 3	0.106282	-	1 1	
Στήλη 4	0,994779	-0,01216773-	4 0,012167734	1
Ετήλη 1	Συγκέντοι	won Cu		
Ετήλη 2	σοδύναμ	ο αργίλλου		
Ετήλη 3	προβλεπι	όμενη συγκέντρωση Cu		
Ετήλη 4	Δείκτης α			

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.9.

ΠΥΡΗΝΑΣ	Al(ppm)	ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΑΡΓΙΛΛΟΥ	Προβλεπόμενο Υ	q	
A1	20600	5,373806424	25238,52246	81,62125986	
B1	20900	5,374123743	25234,30686	82,82375306	
C1	27000	3,881209936	45067,72126	59,90984067	
D1	28200	5,253307519	26839,35481	105,0695898	
E1	68900	2,105263158	68661,23901	100,3477377	
F1	23600	5,692179502	21008,92449	112,3332135	
G1	45 800	5,253387389	26838,29372	170,6516833	
H1	64500	2,739803094	60231,3528	107,087085	
1	33900	5,2416	26994,88962	125,5793244	
J1	17700	5,3546818	25492,59378	69,43193051	
<1	79000	2,82 403552 6	59112,32187	133,6438791	
L1	22800	5,24137931	26997,82149	84,45125844	
W1	27400	5,207147375	27452,594	99,80841884	
N1	52800	2,860439859	58628,68898	90,05829896	
01	48700	2,907659461	58001,37485	83,96352695	
	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4	
Ξτήλη 1	1				
Στήλη 2	-0,8643	1			
Ετήλη 3	0,8643	-1	1		
Ξτήλη 4	0,43927	0,039473927	-0,039473927	1	
τήλη 1	Συγκέντρωση ΑΙ				
τήλη 2	Ισοδύναι	το αργίλλου			
τήλη 3	προβλετ	τόμενη συγκέντρωση Al			
τήλη 4	Δείκτης ο	7			

-

· · ·



Εικ. 5.4.1. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Fe, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο.



Εικ. 5.4.2. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Cr, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο .



Εικ. 5.4.3. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Mn, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο .





Εικ. 5.4.5. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Co, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο.


:

Εικ. 5.4.6. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Cu, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο .







Εικ. 5.4.8. Επιφανειακή κατανομή του λιθοχημικού δείκτη (q) του Νί, στο Β. Ευβοϊκό κόλπο.

5.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

Στον πίνακα δεδομένων, των χημικών αναλύσεων από τον Ευβοϊκό κόλπο, ο οποίος συγκροτείται από 8 μεταβλητές (Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Co, Cu, Pb και Al) και 109 θέσεις δειγματοληψίας, εφαρμόσθηκε η R-τύπου Ανάλυση Κύριων Συνθετητών (R-PCA). Η R-PCA ανιχνεύει τις σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών (συγκεντρώσεις μετάλλων), ομαδοποιεί τις μεταβολές και καθορίζει τη γεωγραφική εξάπλωση κάθε ομάδας μεταβλητών.

5.5.1 R-TYΠΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΗΤΩΝ

Η ανάπτυξη της R-PCA στον πίνακα (9×109) των δεδομένων οδήγησε στον υπολογισμό εννέα (9) ιδιοτιμών, καθώς και των ποσοστών της ολικής διακύμανσης που εκφράζει κάθε μια από τις ιδιοτιμές (Πιν. 5.5.1.1). Στη συνέχεια υπολογίσθηκαν οι φορτίσεις (loadings) των εννέα μεταβλητών στα εννέα ιδιοδιανύσματα (ή Κύριους Συνθετητές) (Πίν. 5.5.1.2), ενώ επιπλέον υπολογίσθηκε η επίδραση (τιμή : score) του κάθε κύριου Συνθετητή σε κάθε θέση δειγματοληψίας (Πίν. 5.5.1.3).

Ο υπολογισμός των τιμών (scores) επίδρασης του κάθε κύριου Συνθετητή σε κάθε θέση δειγματοληψίας, επιτρέπει τη σχεδίαση της γεωγραφικής εξάπλωσης του συγκεκριμένου Συνθετητή και συνεπώς της σχέσης (ή ομάδας μετάλλων) που αυτός δηλώνει. (Εικ. 5.5.1.1 έως 5.5.1.4)

Επιλέχθηκε ένα τετραμελές μοντέλο Κύριων Συνθετητών, το οποίο εκφράζει το 95.0% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων.

Ο πρώτος και στατιστικά κυρίαρχος Κύριος Συνθετητής εκφράζει το 66.5% της ολικής διακύμανσης και παρουσιάζει υψηλές θετικές φορτίσεις στα μέταλλα Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Co και Al (Πίν. 5.5.1.2).

Ο Συνθετητής αυτός δηλώνει ότι τα προαναφερθέντα μέταλλα παρουσιάζουν κοινή γεωχημική συμπεριφορά στην υπό μελέτη περιοχή, ένα χαρακτηριστικό το οποίο είναι κυρίαρχο στα δεδομένα. Η γεωγραφική επίδραση του Συνθετητή (1)Εικ. 5.5.1.1) παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτή της μεταλλοφόρου σκωρίας, γεγονός που δηλώνει ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα ελέγχονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την παρουσία της σκωρίας.

Ο δεύτερος Συνθετητής εκφράζει το 14.3% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει έντονα διπολικό χαρακτήρα, δηλαδή υψηλή θετική φόρτιση για το Pb και υψηλή αρνητική φόρτιση για το Cu (Πιν. 5.5.1.2). Ο Συνθετητής αυτός δηλώνει ότι υπάρχει σαφής αντιπάθεια μεταξύ Cu και Pb όσο αναφορά τη γεωχημική τους συμπεριφορά. Ο θετικός πόλος (Pb) παρουσιάζει σημαντική επίδραση τόσο στην περιοχή απόρριψης της σκωρίας όσο και στο νότιο τμήμα του κόλπου όπου δεν υπάρχει απόθεση σκωρίας (Εικ. 5.5.1.2). Το στοιχείο αυτό δηλώνει τη διπλή είσοδο του Pb στο κόλπο, από μία ανθρωπογενή και μία φυσική πηγή. Ο αρνητικός πόλος (Cu) παρουσιάζει σημαντική επίδραση στο B-B.Δ-ικό τμήμα του κόλπου και δηλώνει τη φυσική είσοδο του Cu στον κόλπο (Εικ. 5.5.1.2).

Ο τρίτος Συνθετητής εκφράζει το 9.3% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει σημαντικές θετικές φορτίσεις στα μέταλλα Cu, Pb και Zn (Πίν. 5.5.1.2). Η σημαντικότερη γεωγραφική επίδραση του Συνυετητή διαπιστώνεται στη ΒΔ-ική περιφέρεια της απόθεσης της σκωρίας και πιθανώς υποδηλώνει μηχανισμό διαχωρισμού των συγκεκριμένων μετάλλων από την απόθεση (Εικ. 5.5.1.3)

Ο Τέταρτος Συνθετητής εκφράζει το 4.3% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει σημαντικές θετικές φορτίσεις στα μέταλλα Ni και Co (Πίν. 5.5.1.2). Αυτός ο Συνθετητής παρουσιάζει αξιοσημείωτη γεωγραφική επίδραση στην ΝΑ-ική περιφέρεια της κύριας απόθεσης της σκωρίας, και δεδομένης της κινητικότητας που παρουσιάζουν τα δύο αυτά μέταλλα (Ni και Co) στο υδάτινο περιβάλλον, δηλώνει μηχανισμό απελευθέρωσης του Ni-Co προς τα ΝΑ-ικά (Εικ. 5.5.1.4)

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5.1.1.				
(πίνακας	ιδιοτιμών	<pre>/ - eigenvalues)</pre>		

	ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5.1.1		
((πίνακας ιδιοτιμών - eiger	nvalues)	
	ΙΔΙΟΤΙΜΗ	ΠΟΣΟΣΤΟ (%)ΕΠΙ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ ΤΟΝ ΔΕΔΟΜΕΝΟΝ	
1	5.98569	66.5	
2	1.28257	14.3	
3	0.837785	9.3	
4	0.440441	4.9	
5	0.242389	2.7	
. 6	0.133752	1.3	
. 7	0.0451236	-	
8	0.0240331	-	
0	0.0082108	-	
9			
9			
9			
9	·	· · ·	

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5.1.2. (πίνακας φορτίσεων Κύριων Συνθετητών) (Principal Components loadings)

Variable: EYVOIAW.	HEIGHTS (length =	9 9)	
(1,1) 0.398492	(1,2) 0.109359	(1,3) -0.115925	(1,4) -0.05198
(2,1) 0.387001	(2,2) 0.0825081	(2,3) -0.178204	(2,4) -0.295086
(3,1) 0.354463	(3,2) 0.0443351	(3,3) -0.0442415	(3,4) 0.721358
(4,1) 0.36551	(4,2) -0.0758452	(4,3) 0.0665356	(4,4) -0.136355
(5,1) 0.3196	(5,2) 0.267978	(5,3) 0.437821	(5,4) -0.279224
(6,1) 0.388464	(6,2) 0.0809737	(6,3) -0.0137531	(6,4) 0.403273
(7,1) 0.115606	(7,2) -0.612842	(7,3) 0.711498	<u>(7,4)</u> 0.050571
(8,1) -0.128498	(8,2) 0.719418	(8,3) 0.484614	(8,4) 0.062663
.(9,1) 0.386353	(9,2) -0.0448077	(9,3) -0.124352	(9,4) -0.35241
	,,		·
<u> </u>			
	, <u> </u>		
(1 5) 0 0243457	(1, 6) = 0.260037	(1 7) -0 382749	(1.8) 0.146899
(2,5) 0.06522	(2 6) -0 339797	(2,7) = -0.220119	(2.8) -0.646061
(3.5) 0.10041	(3,6) 0.03777	(3,7) 0.220115	(7,8) - 0.340702
5) -0 802273	(4,6) 0,430928	(4 7) 0.0289509	(4.8) -0.0812093
(5,5) 0 503871	(5,6) 0 546457	(5,7) 0.0281792	(4,8) -0.0374513
(6.5) 0.0264747	(6,6) 0.0193881	(6,7) - 0, 43339	(6.8) 0.49112
(7.5) - 2.43135F - 3	(7,6) -0.309629	(7,7) - 0.0633457	(7.8) -0.0482938
(8.5) -0.292417	(8.6) -0.365009	(8.7) 0.0827169	(8.8) 9.11848E-3
(9.5) 0.0364681	(9,6) -0.311878	(9,7) 0.635202	(9.8) 0.4397
· .			
<u> </u>			
(1,9) 0.756022			
(2,9) - 0.3/2864			
(3,9) 0.148485			
(4.9) 0.0292/56		<u></u>	
(5,9) 0.041143/			
(0, 7) - 0.499618			
(1, 9) $1.12/0/2-3$			
<u> </u>			

)	Variable: EYVOIAP.PCC	MP (length = 109 9)	
`	(1,1) -1.15229	(1,2) 0.379464	(1,3) 1.0/419
,	(2,1) - 0.824/56	(2,2) 0.864227	(2,3) 0.888769
		(3,2) - 0.232154	(3,3) 0.973949
2		(4,2) - 0.300497	(4,3) 0.137295
,	(5,1) = 0.919172	(5,2) 0.13804	(3,3) (192039)
	(0,1) - 0.070240	(0,2) -1.02810	(0,3) 1.33114
⁻ 1	(91) -1.30102	(1,2) 0.141525	(1,3) (0.4795)
	(9 1) -1 00564	(0,2) 1.72107	(0,3) - 1.03370
	(10.1) - 0.780418	(10.2) - 0.773454	(10.3) - 0.304370
,	(11,1) -1 32775	(10,2) 0.773434	(10,3) 1.11/31 (11,3) -0.781609
	(12.1) -1 21521	(12.2) (17.66)	(17,3) (1055)
-	(13,1) -1 00601	(12,2) $(14,47000$	(17,3) $(17,3)$ $($
)	(14,1) -0 750483	(10,2) 0.75346	(14,3) 0.247269
	(15,1) -1,58786	(15, 2) - 0.504359	(15,3) - 0,771037
	(16.1) -0.820245	(16,2) 0.364323	(16,3) 4.77752E-3
]	(17.1) -0.873648	(17.2) 0.700245	(17.3) 0.173114
	18,1) -1.02609	(18,2) 0.925266	(18.3) - 0.595465
	(19,1) -0.501621	(19.2) 1.00606	(19.3) 0.603407
i	(20,1) -0.774751	(20,2) 1,93611	(20.3) 0.900932
	(21,1) -0.696292	(21,2) 1.1944	(21,3) -0.3425
	(22,1) -0.858422	(22,2) 0.472786	(22,3) 0.852987
)	(23,1) -1.15832	(23,2) 0.456284	(23,3) -0.32476
	(24,1) -1.26657	(24,2) 1.88625	(24,3) -0.177695
	(25,1) -0.642061	(25,2) 0.737389	(25,3) -0.0779275
).	(26,1) -0.796544	(26,2) -0.113452	(26,3) -0.298657
	(27,1) -0.843452	(27,2) 0.224823	(27,3) -0.560414
	(28,1) -1.62809	(28,2) -0.0950946	<u>(28,3) -1.39836</u>
)	(29,1) -1.08084	(29,2) 0.31437	(29,3) -0.468446
	(30,1) -0.572187	(30,2) 0.291138	(30,3) -0.690024
	(31,1) -0.424897	(31,2) -0.583526	<u>(31,3)</u> 0.316964
) .		(32,2) -0.414318	(32,3) - 0.645733
		(33,2) 1.47215 ((33,3) -0.775323
۱,	(34,1) -0.966606	(34,2) 1.82457	(<u>34,3) ~1.11955</u>
J		(35,2) 0.200842	(35,3) 0.449272
	<u></u>	(36,2) 0.46703 $($	(36.3) - 0.488/12
1		(37,2) 0.270938	(37,3) 0.0982677
ć	(30,1) -0 (58255	(30,2) - 0.4/4422	(30,3) - 0.023034
	(30,1) - 0.638233	(37,2) 0.000374 ((40.2) 0.219948	(37,3) - 0.433366
)	(41 1) -0 260992	(40,2) - 0.5256	(40, 5) 1.20525
	(42,1) -0.0990881	(42.2) - 0.964797	(42 3) 0 745129
	(43.1) -0.997333	(43.2) - 0.771665	(43,3) - 0.206371
)	(44.1) -0.882415	(44.2) 0.0520854 ((44,3) - 0.723441
	(45.1) -1.62532	(45.2) 0.405269 ((45,3) -2,33742
	(46,1) -0.649623	(46,2) -0.409445 ((46.3) 0.180245
)	(47,1) -0.475187	(47,2) -0.560076 ((47.3) 0.272634
	(48,1) -0.92593	(48,2) -0.478076 ((48.3) -0.549754
	(49,1) -0.563078	(49,2) -0.436984	(49,3) -0.166891
)	(50,1) 0.94978	(50,2) -0.314857 (50,3) 0.146228
	(51,1) 2.66243	(51,2) 0.167206 (51,3) 0.337228
	(52,1) -1.20734	(52,2) -4.79627E-3 (52,3) -0.369828
)	(53,1) 5.87452	(53,2) 0.270789 (53,3) 0.0411788
	(54,1) 8.89662	(54,2) 0.153811 (54,3) -0.907176
	(55,1) -1.00068	(55,2) -0.721019 ((55,3) -1.03654

(1,4) -0.129152	(1,5) 0.564231	(1,6) - 0.360622
(2,4) ~0.215225	(2,5) 0.303788	(2,6) - 0.163207
(3,4) ~0.0790468	(3,5) 0.349854	(3,6) -0.531293
(4,4) -0.07274	(4,5) -0.0465355	(4,6) -0.03481/8
(5,4) -0.128651	(5,5) 0.393989	(5,6) 0.112313
(6,4) 0.0959033	(6,5) 0.443456	(6,6) -0.558203
(7,4) 0.12225	(7,5) -0.160932	(7,6) -0.517087
(8,4) -0.155457	(8,5) 0.179085	(8,6) 0.508757
(9,4) 0.0466062	(9,5) -0.311949	(9,6) 0.0/19341
(10,4) -0.0530404	(10,5) 0.224269	(10,6) -0.253798
(11,4) 0.08/646	(11,5) -0.740006	(11,6) -0.18888
(12,4) -0.439/49	(12,5) -0.348296	(12,6) 0.75436
(13,4) -0.111205	(13,5) 0.132618	(13,6) 0.378544
	(14,5) 0.253173	(14,6) 0.241311
(15,4) 0.230501	(15,5) 0.148519	(15,6) -0.195941
(16,4) -0.0633493	(16,5) 0.433957	(16,6) 0.284112
(17,4) - 0.108932	(17,5) 0.333029	(17,6) 0.183996
	(18,5) -0.559819	(18,6) -0.31/945
(19,4) -0.323107	(19,5) 0.0475985	(19,6) 0.4/8/23
(20,4) -0,1/1344	(20,5) -0.613489	(20,6) 0.0581395
(21,4) - 0.3100/5	(21,5) 0.1196/2	(21,6) 0.720976
(22,4) -0.193429	(22,5) 0.403948	(22,6) 0.284/53
(23,4) -0.108636	(23,5) ~0.091506/	(23,6) 0.302073
	(24,5) -0.6/3558	(24,6) -0.550055
(25,4) 0.368033	(25,5) -0.340272	(25,6) -0.402732
(26,4) -0.0696294	(26,5) 0.30/423	(26.5) $0.011/235$
(27,4) 0.103895	(27,5) -0.17412	(27,6) 0.0487996
		(28,6) 0.0556423
(29,4) 9.90844E-3	(29,5) 0.230006	(29,6) 0.125572
(30,4) 0.321453	(30,5) 0.450046	(30.6) - 0.0388255
(31,4) -0.139628	(31,5) 0.560895	(31,6) $0.01/2845$
(32,4) (0.0389368)	(32,5) $0.0/41448$	(32.6) - 0.021273
(33,4) $(.155931)$	(33,5) - 0.664325	(33,6) -0.18905
(34,4) $(.299987)$	(<u>34,5) -0.824866</u> (<u>75,5</u>) <u>0.5(0541</u>	(34,6) = 0.1945/1
(35,4) $(.2714/9)$	(35,5) = 0.560541	(33,0) = 0.824280
(30,4) (0.434185)	(30, 5) - 0.609919	(30,0) = 0.000007
(79.4) - 0.0374909	(37,5) = 0.105715	(37, 6) = 0.323237
(38,4) $(.180263)$	(38,5) - 0.0423801	(38,6) - 0.232333
(39,4) - 0.109979	(39,5) -0.343222	(37,0) 0.210000
(40,4) - 0.20107	(40, 3) - 0.237332	(40,6) 0.742007
(41,4) - 0.23734	(41,3) (0.3377)	(41,6) 0.0004777 (42,4) 0.132584
	(42,5) $(.45)245$	(42,0) - 0.102304
(43,4) -0.0100717	(43,3) (0.0317377)	(43,6) $(.209597)$
(44,4) - 7.330002 - 3	(44,5) 0.454555	(44.0) 0.20737
(43,4) - 0.730303	(45,5) 0.107501 (46,5) 0.202013	(45,0) - 0.133003
(40,4) 0.0144331	(40, 5) 0.202715	(40.0) 0.047202 0
(<u>48</u> <u>4</u>) 0 1 <u>4</u> 7550	(48 5) -7 RIOKKE-7	(48 6) -0 08100/5
(49 A) -0.12702R	(49 5) 0 711025	(49"6) -0 0112765
(50 d) 0 17770	(50.5) 0.011000	(50.6) - 0.0112303
(51 A) - 0.12779	(515) -0.230340	(51.6) - 0.0340033
(52 4) A 282981	(52 5) -0 141098	(52.6) -0.37100R
(53.4) 1 785.47	(53.5) 0.101070 (53.5) 0.785204	(57.6) - 0.071000
(:54 4) 4 06443	(54 5) 0.303200	(54.6) - 0.505300
(55 4) -0 101165	(55 5) -0 0603806	(55 6) -0 082349
		,,

n.

··· ··· ·		
(1,7) 0.0597918	(1,8) -0.15276	(1,9) 0.058512
(2,7) 0.247665	(2,8) -0.101162	(2,9) 0.0397064
(3,7) 0.143679	(3,8) -0.0199007	(3,9) 0.022925
(4,7) 6.54415E-3	(4,8) -0.209193	(4,9) 0.0642385
(5,7) 0.0677221	(5,8) -0.0378974	(5,9) 0.0359913
(6,7) -0.0981207	(6,8) -0.184995	(6,9) 0.0582776
(7,7) 0.0609375	(7,8) -0.10706	(7,9) 0.0853225
(8,7) 0.0299942	(8,8) 0.170212	(8,9) 0.0919809
(9,7) 0.256094	(9,8) 0.117387	(9,9) 1.53935E-3
(10,7) -0.0668045	(10,8) -0.0802254	(10,9) 0.0158778
(11,7) 0.308297	(11,8) 0.225442	(11,9) 0.0280607
(12,7) 0.556787	(12,8) 0.0675923	(12,9) 0.0601973
(13,7) 0.0583901	(13,8) -0.0647329	(13,9) 0.0730328
(14,7) 0.0866256	(14,8) -0.0677524	(14,9) 0.0409892
(15,7) -0.149749	(15,8) -0.151742	(15,9) 0.0509687
(16,7) -0.0389397	(16,8) -0.0616025	(16,9) 0.0484676
(17,7) -0.0149963	(17,8) -0.0143179	(17,9) 0.0364394
-8,7) -0.185546	(18,8) 0.070576	(18,9) 0.0713585
(19,7) 0.130817	(19.8) 9.86679E-4	(19,9) 0.0415599
(20.7) 0.164684	(20,8) -0.0144702	(20,9) -1.68544E-3
(21,7) 0.173402	(21,8) 0.0536029	(21,9) 0.0529922
(22,7) -0.094123	(22,8) -0.221008	(22,9) 0.136178
(23,7) -0.0311408	(23,8) -0.0840061	(23,9) 0.0217915
(24,7) -0.23254	(24.8) 0.116562	(24,9) -0.0449055
(25.7) -0.440418	(25,8) 0.190352	(25,9) 0.110541
(26,7) 0.0350058	(26.8) 0.0981596	(26.9) 6.61422E-4
(27.7) -0.189804	(27.8) 0.115074	(27.9) 0.0829994
(28.7) -0.322246	(28.8) -0.0784604	(28.9) 0.0428481
(29.7) -0.0839205	(29.8) 0.0421658	(29.9) ~0.0337407
(30,7) -0.0220472	(30.8) -0.0716494	(30,9) -0.0186893
(31,7) 0.172039	(31.8) 0.0632543	(31.9) 4.59347E-4
(32.7) -0.0286368	(32,8) 0.0373396	(32,9) -0.0312737
(33.7) 0.0417423	(33.8) 0.0750164	(33.9) 0.0303993
(34.7) -0.0764093	(34.8) 0.0754283	(34.9) 0.103505
(35.7) -0.285743	(35.8) 0.181627	(35,9) 0.138011
(.36.7) - 0.264773	(36.8) 0.0158715	(36.9) 0.035215
7.7) -0.0678465	(37.8) 0.0851393	(37.9) 2.03604E-3
(38.7) -0.207471	(38.8) - 8.70893F - 3	(38.9) - 1.15438E - 3
(39.7) 0.089007	(39 8) -0 0927458	(39.9) - 0.101134
(40.7) 0.156139	(40.8) 0.0248194	(40.9) - 0.0229141
(41.7) 0.226677	(41.8) 0.068497	(41.9) - 0.0458421
(42.7) 0.150526	(42.8) 2.49666F-3	(42.9) - 4.36538E - 3
(43.7) -0.0938485	(43.8) -0 130454	(43.9) - 0.0639214
(44 7) 0 0718006	(44.8) 0.0136792	(44 9) -0 0107218
(45.7) -0.206812	(45.8) -0 161918	(45 9) -0 0642559
(46.7) 0.0474756	(46.8) -0.0467207	(46.9) $(4652F-3)$
(47,7) 0.142062	(47.8) -0.0487148	(47 9) -0 0461965
(48.7) -0 120985	(48.8) 0.0128874	(48 9) -0 080874
(49 7) 0 137938	(49 8) 0 0301257	(49 9) -0 0640924
(50,7) -0 17706	(50.8) 0.0071207	(50.9) - 1.077015-7
(51, 7) -0 148668	(51.8) 0.20/147	(51 9)0 220721
(52 7) -0 264198	(52.8) -0.0731147	(52 9) 3 086115-7
(53.7) -0.013351	(53 8) -0 141550	(51 9) 0 050750
(54.7) 0.696439	(54.8) -0 369791	(54.9) - 0.037/37
(55 7) 0.000077	(55 8) 0 25521	(55.9) - 0.0010174
	1 33,07 V.2JJ21	1 33,77 0.0712114

(56.1) -1.35104	(56.2) -0.749463	(56.3) -1.04653
(57.1) -0.791186	(57.2) -0.51483	(57, 3) -0.558741
(58.1) -0.496771	(58.2) -1.00187	(58.3) - 4.41491F - 3
(59.1) -0.661332	(59,2) - 0.589373	(59 3) -0, 196213
(60,1) -1,14983	(60.2) - 0.436912	(60.3) - 1.12639
(61,1) 2,07398		(61 3) 0 598076
(62,1) 9 08356	(62, 2) -1, 06634	(67,3) - 0.716148
(63,1) 11,2905	(63 2) 0 369174	(63 3) -0 704391
(64, 1) 1, 10774	(64.2) 1.72825	(64,3) - 1,28505
(65,1) 4,60425	(65 2) 2 36619	(65 3) 2 59938
(661) 0483714	(66.2) 1 30126	(66,3) 0.413592
(67, 1) - 0.114827	(67.2) 3.94077	(60, 3) $(4133)2$
(68.1) 2 12734	(67,2) $(5,74077)$	(07,3) 4.10310 (49,3) 2.7437
(69,1) 11 3186	(60,2) 0.010002	(60,3) 2.3437
(70,1) 8,72843	(70.2) 0.114327	(07, 3) 2.17750
(70,1) 0.72045	(70,2) 0.721003	(70,3) (0.07773)
(72.1) - 0.44749	(72.2) - 0.430133	(72.3) $v.13011$
- 11 -0 200072	(73 2) -0.109047	(12,3) -V.270321 (77 3) 0 11700
(7/1) -0 105150	(7/2) -0.020014	(74.3) $(.417708)$
(75,1) - 0.075157	(74,2) - 0.70303	(74,3) 0.030334
(75,1) = 0.124072	(75,2) = 0.042000	(75,5) 0.402504
(70,1) - 0.414207	(70,2) - 1.24232	(70,2) $(70,2)$ $(70,2)$
(77,1) = 0.30049	(17,2) = 0.70070	(77, 5) $(70, 7)$ $(70, 7)$ $(70, 7)$ $(70, 7)$ $(70, 7)$
(70,1) = 0.700009	(70,2) - 0.733700	(78,3) - 0.0162576
(77,1) - 0.440172	(77,2) = 0.281304	
(00,1) = 0.527209	(80,2) = 0.347062	(80,3) - 0.328343
(01,1) - 0.022921	(01,2) (0.332122)	(81,5) 2.04932
(02,1) - 1.02004	(02,2) = 0.0000000000000000000000000000000000	(82,5) $(0.710/14)$
(00,1) = 0.567017	(03,2) - 0.790033	(83,3) 0.412912
(04,1) = 0.303017	(95,2) - 0.233223	(05,7) - 0.079009
(0,1) = 0.009100	(0, 2) = 0.555552	(85, 3) (0.236406)
(80,1) = 0.504552		
(07,1) - 0.973736	(07,2) - 0.903865	(87,3) = 0.232541
(20,1) = 0.21/104	(80,2) - 0.81971	
(00,1) - 0.070407	(00, 2) - 0.309337	(89,3) (0.0103499)
(-11, 1) = 0.403948	(90,2) - 0.899389	(90,5) 0.178506
(1,1) - 1.03471	(91,2) = 0.843767	(91,3) - 0.35/51
$- \frac{2,1}{9,1} - \frac{1.23724}{1.23724}$	(92,2) = 1.30419	(92,3) $(0,7,7)$ $(0,7,3,7)$
(95,1) = 0.540027	(93,2) -0.0847761	(93,3) (189733)
(94,1) = 0.700701	(94,2) 0.1024	(94,3) 0.182332
(94,1) = 0.479007	(95,2) = 0.300415	
(07, 1) - 0.970343	(90,2) = 0.89203	(96,3) - 0.333499
(97,1) = 0.857618	(97,2) - 0.96313	(97,3) -0.152491
(98,1) -0.560062	(98,2) = 1.35604	(98,3) 0.236362
(100, 1) - 9.051922-5	(100.0) 0.701771	(99,3) 0.514228
	(100,2) = 0.381371	(100,3) - 1.1/045
(102 () -1 17705	(102.2) 0.301/08	(101,3) 0.194906
(102,1) = 1.13/25	(102,2) 0.628334	(107, 7) 0. 298/18
(104 1) -0.735781	(103,2) - 1.04297	(103,3) -0.33023
(105.1) -0.27408	(104,2) -1.03493	(104,3) - 0.2/6954
(105,1) = 0.0894165	(105,2) -1.548/1	(105,3) 1.326/9
(107.1) -0.555516	(100,2) = 1.42/15	<u>(106,3)</u> <u>3.46669E-3</u>
(100 1) 1 0107	(107,2) = 1.74632	(107,3) 0.860754
(100,1) 0.00(017	(100, 2) - 2.96114	(108,3) 1.82729
(109,1) 0.92481/	(109,2) -2.52/78	(109,3) 0.199895

(56,4) 0.154785	(56,5) -0.0549734	(56,6) -0.0245945
(57,4) -0.0244368	(57,5) 0.0408728	(57,6) 0.102406
(58,4) -0.107009	(58,5) -0.0884756	(58,6) 0.0795909
(59,4) -0.116808	(59,5) 0.106535	(59,6) 0.146435
(60,4) 0.158443	(60,5) -0.111697	(60,6) -0.0778608
(61,4) -0.251799	(61,5) 0.131955	(61,6) 0.0662648
(62,4) 0.734326	(62,5) -0.540089	(62,6) 0.382981
(63,4) -0.927005	(63,5) 0.734888	(63,6) 0.17064
(64,4) -0.0731829	(64,5) 0.0265597	(64,6) 0.387615
(65,4) 0.279907	(65,5) 0.925074	(65,6) 1.01545
(66,4) 0.169421	(66,5) 0.906511	(66,6) 0.6385
(67,4) -0.277565	(67,5) -0.293421	(67,6) -0.475168
(68,4) -0.330961	(68,5) -0.461607	(68,6) 0.183585
(69,4) -4.52925	(69,5) -0.420192	(69,6) -1.07144
(70,4) 1.08252	(70,5) -0.139286	(70,6) -0.163843
(71,4) 0.403772	(71,5) -0.331664	(71,6) -0.173825
(72,4) -0.107483	(72,5) 0.309769	(72,6) -0.0105947
	(73,5) 0.19304	(73,6) -0.0752765
(74,4) -9.52082E-3	(74,5) 0.272157	(74,6) -0.16345
(75,4) -0.309819	(75,5) 0.148389	(75,6) 0.189481
(76,4) -0.0616911	(76,5) 0.100802	(76,6) -0.0811715
(77,4) -0.22285	(77,5) 0.549286	(77,6) 0.100275
(78,4) -0.0635919	(78,5) 0.193097	(78,6) 0.0417057
(79,4) -0.105809	(79,5) 0.172607	(79,6) 0.105846
(80,4) -0.0356657	(80,5) -0.188449	(80.6) 0.0581046
(81,4) -0.251139	(81,5) -0.604155	(81,6) -0.499052
(82,4) -0.172572	(82,5) -0.457272	(82,6) -0.574311
(83,4) -0.215112	(83,5) 0.544077	(83,6) -0.077196
(84,4) -0.166195	(84,5) 0.414715	(84,6) 0.483543
(85,4) -6.61122E-3	(85,5) -0.109964	(85,6) -0.0921796
(86,4) -0.173643	(86,5) 0.32526	(86,6) -0.101245
(87,4) 0.114942	(87,5) -0.0970264	(87,6) -0.0438427
(88,4) -0.247028	(88,5) -0.301168	(88,6) 0.547171
(89,4) -0.238555	(89,5) 0.35762	(89,6) 0.180697
(90,4) -0.181044	(90,5) 0.272125	(90,6) 0.233524
(91,4) 0.099341	(91,5) 0.0722986	(91,6) -0.0321603
<u>\$2,4)</u> 0.236218	<u>(92,5)</u> 1.62664E-3	(92,6) -0.223152
(93,4) -0.140043	(93,5) 0.124926	(93,6) -0.0373837
(94,4) -0.140342	(94,5) 0.170655	(94,6) 0.230652
(95,4) -0.186702	(95,5) -0.277908	(95,6) 0.0502043
(96,4) 0.0768223	(96,5) -0.0356406	(96,6) -0.0426528
(97,4) 0.0756603	(97,5) 4.94523E-3	(97,6) -0.163138
<u>(98,4)</u> 7.46602E-3	(98,5) 0.280538	(98,6) -0.0753748
(99,4) -0.339029	(99,5) 0.429391	(99,6) 0.302689
(100,4) 0.409136	(100,5) 0.0882428	(100,6) 0.298737
(101,4) 0.0379492	(101,5) -0.521775	(101,6) -0.906659
(102,4) 0.0561422	(102,5) -0.407312	(102,6) -0.282303
(103,4) -0.0860615	(103,5) 0.21252	(103,6) -0.0410059
(104,4) -0.245011	(104,5) -0.0959284	(104,6) 0.413907
(105,4) -0.0305618	(105 5) 0 110000	(105.6) - 0.133695
(1.0.1.1)	(105,5) 0.119088	(103,87 0.100070
(106,4) -0.183544	(106,5) 0.495126	(106,6) -0.154521
$\begin{array}{c} (106,4) & -0.183544 \\ \hline (107,4) & -0.151334 \\ \hline (107,4) & -0.151334 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} (103,3) & 0.117088 \\ \hline (106,5) & 0.495126 \\ \hline (107,5) & 0.485789 \\ \hline (107,5) & 0.485789 \\ \hline \end{array}$	(106,6) -0.154521 (107,6) -0.192788
(106,4) -0.183544 (107,4) -0.151334 (108,4) -0.19861	(105,5) 0.495126 (106,5) 0.495126 (107,5) 0.485789 (108,5) -3.09051	(106,6) -0.154521 (107,6) -0.192788 (108,6) 1.30635

(56,7) -0,110897	(56,8) -0.0201464	(56.9) -3.62032E-3
(57,7) 0.110413	(57,8) 0.0575419	(57,9) 2.88836E-3
(58,7) 0.084595	(58,8) -0.101233	(58,9) -2.7489E-3
(59,7) 0.0680536	(59,8) 0.0630141	(59,9) -0.0131642
(60,7) -0.187991	(60,8) -0.0620341	(60,9) -0.0415798
(61,7) -0.0514796	(61,8) 0.393671	(61.9) -0.0432505
(62,7) 0.0727926	(62,8) 0.634565	(62.9) -0.149678
(63,7) 0.0275866	(63,8) -0.243677	(63,9) 0.437696
(64,7) -0.637024	(64,8) -0.721542	(64,9) -0.382651
(65,7) -0.881388	(65,8) 0.203079	(65,9) -0.116916
(66,7) -0.274299	(66,8) -0.0453496	(66,9) -0.0768742
(67,7) 0.302625	(67,8) -0.276529	(67,9) -0.22859
(68,7) -0.561659	(68,8) 0.0446278	(68,9) 0.324254
(69,7) 0.0503812	(69,8) -0.192398	(69,9) -0.12329
(70,7) -0.0943606	(70,8) 0.14074	(70,9) -0.036134
(71,7) -0.39597	(71,8) 0.23102	(71,9) -0.055529
(72,7) -0.0239849	(72,8) -0.0490952	(72,9) -0.0211904
3,7) 0.138602	(73,8) 0.0429592	(73,9) -0.0383287
(74,7) 0.0886789	(74,8) -0.0122767	(74,9) -0.0391274
(75,7) 0.236064	(75,8) 0.0544641	(75,9) -0.0286805
(76,7) 0.0537108	(76,8) -0.0242509	(76,9) 0.0137623
(77,7) 0.183564	(77,8) 0.0669963	(77,9) -0.0235903
(78,7) 0.0228278	(78,8) 0.0169986	(78,9) -7.91238E-4
(79,7) 0.058336	(79,8) -0.0640694	(79,9) -0.101292
(80,7) -0.190745	(80,8) 0.0388302	(80,9) 0.0481446
(81,7) 0.125932	(81,8) -1.14788E-3	(81,9) -0.0123425
(82,7) 0.0992784	(82,8) -0.0652388	(82,9) 0,0911566
<u>(83,7)-3.9994E-4</u>	(83,8) -0.0554112	(83,9) -0.0223549
(84,7) -0.256385	(84,8) -0.159458	(84,9) 0.0481084
(85,7)/~0.0689275	(85,8) 0.0297963	<u>(85,9)-0.024179</u>
(86,7) 0.31394	(86,8) 0.0266498	(86,9) -0.113198
(87,7) -0.0896733	(87,8) -0.070291	<u>(87,9) 4.05495E-3</u>
(88,7) 0.108637	<u>(88,8)</u> 8.89516E-3	(88,9) 0.0191976
(89,7) 0.215468	(89,8) 0.0521847	(89,9) -0.0317141
(90,7) 0.095093	(90,8) 0.0722039	<u>(90,9)</u> 4.57113E-3
<u> (91,7) -0.0579921 </u>	<u>(91,8)</u> 7.88969E-3	(91,9) -0.0123281
	(92,8) -0.048065	<u>(92,9)</u> <u>3.10149E-3</u>
(93,7) 0.0908015	(93,8) 0.0729616	(93,9) 0.0497313
(94,7) 0.0482486	(94,8) -0.0813597	(94,9) 0.0651608
(95,7) -0.03998	<u>(95,8)</u> 9.76964E-3	<u>(95,9) -0.0701488</u>
(96,7) -0.0853328	<u>(96,8) -5.2568E-3</u>	(96,9) 0.0100995
(97,7) -0.0199321	(97,8) -0.0224206	(97,9) -0.0295524
(98,7) -0.0461281	(98,8) 0.0102663	(98,9) 9.82038E~3
(99,7) 0.285002	(99,8) 0.0729624	(100,0) -0.0289074
(100,7) 5.37642-3	(100,8) - 0.0439312	(100,9) - 0.023313
(101,7) 0.176/15	(101,8) = 1.845/8E=3	(101,9) - 0.0105285
(102,7) -V.110032 (103,7) 0.0907075	(102,0) 0.128332	(102, 9) 0.0000019
(103,7) $0.0077035(104,7)$ 0.170700	(104 8) 0 04(0010	(103, 7) 0.10475
(105 7) (2004/6 7	(105 2) 0 150000	(104,7) 2.374332-3
(103,7) 0.200000-3 (104,7) 0.244670	(104 R) 0 104107	(105, 7) = 0.105347
(100,7) 0.244002 (107,7) 0.0521041	(107 8) 0 100071	(100, 7) -4. 3/113L-3
(108 7) 0 100070	(107,0) $0.100071(108,8) -0.300017$	(107,7) -2.40346-3 (108 0) A AETECA
(109 7) A AZORZAT	(100 8) -0 0075115	(100 0) -0 004795
1207,11 0.0370341	(107,0) -0.00/0110	(107,7) -0.074303



1

Εικ. 5.5.1.1. Επιφανειακή κατανομή των τιμών (scores) του 1^{ου} Κύριου Συνθετητού.



Εικ. 5.5.1.2. Επιφανειακή κατανομή των τιμών (scores) του 2⁰⁰ Κύριου Συνθετητού.



3 - 54 62

Εικ. 5.5.1.3. Επιφανειακή κατανομή των τιμών (scores) του 3⁰⁰ Κύριου Συνθετητού.



6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ποσοτικοποίηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των θαλασσίων ιζημάτων λόγω της εισόδου στο θαλάσσιο περιβάλλον βαρέων μετάλλων, αποτελεί ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον και κρίσιμο επιστημονικό θέμα το οποίο απασχολεί τους ερευνητές την τελευταία 20-ετία.

Η εκτέλεση κλασματικών χημικών αναλύσεων στα θαλάσσια ιζήματα έτσι ώστε να προσδιορισθεί η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στις φάσεις ιζημάτων (πλεγματικές επιμέρους γεωφυσικές των θέσεις. προσροφημένα στα αργιλικά ορυκτά, προσροφημένα στην οργανική ύλη, οξειδιακή φάση Fe και Mn) αποτελεί την απόλυτη μέθοδο για τον ακριβή προσδιορισμό της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης. Η κλασματική χημική ανάλυση εκτός των δυσκολιών που παρουσιάζει στην εκτέλεση της είναι ιδιαίτερα χρονοβόρος μέθοδος. Για τον λόγο αυτό, εκτελούνται συνήθως ολικές διασπάσεις των ιζημάτων, δηλ. προσδιορισμός της συνολικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε όλες τις γεωχημικές φάσεις και στη συνέχεια επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Στις χημικές αναλύσεις των θαλασσίων ιζημάτων και των υποθαλασσίων αποθέσεων των μεταλλοφόρων αποβλήτων της ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε και της ΛΑΡΚΟ Α.Ε, εφαρμόσθηκαν οι δείκτες: (1) δείκτης γεωσυσσώρευσης Igeo, (2) δείκτης φορτίου ρύπανσης (Pollution Load Index (PLI)), (3) δείκτης μικρορυπαντών (Micropollutant index), (4) λιθοχημικός δείκτης (q) και (5) η ανάλυση κύριων συνθετητών (principal components analysis).

Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης (Igeo) δεν εφαρμόσθηκε στις χημικές αναλύσεις του Β. Ευβοϊκού κόλπου (απόρριψη σκωρίας ΛΑΡΚΟ Α.Ε) επειδή οι χημικές αναλύσεις δεν αναφέρονται στις συνολικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και συνεπώς η σύγκριση τους με τις τυπικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στους τυπικούς σχιστολίθους (-όπως απαιτεί ο δείκτης-) θα οδηγούσε εσφαλμένα σε πολύ χαμηλούς δείκτες γεωσυσσώρευσης.

Ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI) και μικρορυπαντών (micropollutant) παρουσιάζουν σαφώς υψηλότερες τιμές στην

περιβαλλοντική επιβάρυνση του Β. Ευβοϊκού συγκριτικά με αυτή του Κ. Κορινθιακού (9 έναντι 7 και 6 έναντι 5, αντίστοιχα). Αυτό το γεγονός δεν πρέπει να οδηγήσει αβασάνιστα στο συμπέρασμα ότι η περιβαλλοντική επιβάρυνση του Β. Ευβοϊκού είναι σημαντικότερη από αυτή του Κορινθιακού κόλπου, αλλά να ελεχθεί ποια συγκεκριμένα μέταλλα οικοδομούν του δείκτες αυτούς, μια και πρόκειται για συνδυαστικούς δείκτες. Για τους συνδυαστικούς δείκτες του Ευβοϊκού χρησιμοποιήθηκαν εκτός των άλλων τα μέταλλα Fe και Ni, τα οποία βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην απορριπτόμενη σκωρία, ενώ για τους δείκτες του Κ. Κορινθιακού κόλπου χρησιμοποιήθηκαν μέταλλα όπως Cd, Mo, Ag τα οποία είναι μεν τοξικά, αλλά δεν χαρακτηρίζουν τις αποθέσεις της ερυθράς ιλύος , μια και παρουσιάζουν μικρές συγκεντρώσεις σε αυτή συγκριτικά με μέταλλα όπως Fe, Cr και Ti.

Ο λιθοχημικός δείκτης (q) είναι ένας δείκτης δύσκολος στη χρήση του και είναι πολύ πιθανόν να οδηγήσει σε μη αντιπροσωπευτικές τιμές. Ο λιθοχημικός δείκτης είναι ο μοναδικός δείκτης που συνεκτιμά τη λιθολογική σύσταση των δειγμάτων, ένα αναμφίβολα πλεονέκτημα του δείκτη, το οποίο αναδεικνύεται σε πλεονέκτημα μόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Αποτελεσματική εφαρμογή του δείκτη (q) είναι δυνατή όταν όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από λιθολογική ομοιογένεια. Ειδικότερα, ο υπολογισμός του δείκτη οδηγεί σε μη αντιπροσωπευτικές τιμές, όταν τα δείγματα που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις στη λιθολογική τους σύσταση. Το προαναφερθέν πρόβλημα παρουσιάστηκε στους υπολογισμούς του λιθοχημικού δείκτη του Ευβοϊκού κόλπου, ο οποίος περιέχει δείγματα με μεγάλη διακύμανση στη λιθολογία τους. Το πρόβλημα αυτό δεν διαπιστώνεται - τουλάχιστον σε έντονο βαθμό- στον Κ. Κορινθιακό κόλπο.

Η ανάλυση Κύριων Συνθετητών είναι ένα ιδιαίτερα αποτελεσματικό μέσο στην αποκάλυψη των κυρίαρχων γεωχημικών διεργασιών, και συνεπώς στην εκτίμηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Η ανάλυση Κύριων Συνθετητών αποκαλύπτει τις κυρίαρχες γεωχημικές διεργασίες διακρίνει γεωχημικούς μηχανισμούς που οφείλονται στην ανθρωπογενή επίδραση και αποδίδει τη γεωγραφική έκφραση κάθε διεργασίας, αποδίδοντας συγχρόνως την εξάπλωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Ιδιαίτερα, στον Β. Ευβοϊκό κόλπο η ανάλυση Κύριων συνθετητών αποκάλυψε διεργασία απομάκρυνσης των μετάλλων Ni και Co από την κύρια απόθεση της σκωρίας και απέδωσε γεωγραφικά την παραπάνω διεργασία.

Οι γεωγραφικές επιδράσεις των επιλεγμένων Κύριων Συνθετητών και στα δύο παραδείγματα (Ευβοϊκός και Κορινθιακός) παρουσιάζουν αξιοσημείωτη συσχέτιση με τις επιφανειακές κατανομές των δεικτών, ένα στοιχείο που αυξάνει την αξιοπιστία τους.

Συνεπώς, για την ασφαλή και αποτελεσματική ποσοτικοποίηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης προτείνεται :

ΣΤΑΔΙΟ Α: Υπολογισμός δεικτών επιβάρυνσης-(καθορισμός προϋποθέσεων για την εφαρμογή τους). ΣΤΑΔΙΟ Β: Εφαρμογή της Ανάλυσης Κύριων Συνθετητών και ύπολογισμός των τιμών τους (scores) ώστε να επιτευχθεί η γεωγραφική τους έκφραση. (Ελεγχος αξιοπιστίας των δεικτών)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Hirst D. M (1962) Geoghim. Cosmochim. Acta, 26, 309.
- 2. Hirst D. M (1962) Geoghim. Cosmochim. Acta, 26, 1147.
- 3. Moore J. R. (1963) J. Sediment. Petro., 33, 511.
- 4. Varnavas S.P & G. Papatheodorou (1987) Mar. Mining, 6, 37-70.
- 5. Varnavas S.P, G. Ferentinos & Collins M. (1986) Mar. Geology 70, 211-222.
- 6. Voutsinou F & S.P Varnavas (1988) Mar. Mining, 8, 56-72
- Βουτσίνου Ταλιαδούρη Φ. (1988) Διδακτορική Διατριβή. Παν/μιο Πατρών.
- Παπαθεοδώρου Γ, & Φερεντίνος Γ. (1994) 3° Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, 442-469.
- 9. Παπαθεοδώρου Γ. (1991) Διδακτορική διατριβή. Παν/μιο Πατρών.
- 10. Παπαθεοδώρου Γ. (1995) Σημειώσεις Χημικής Ωκεανογραφίας
 (I) ΤΕΙ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ.
- Παπαθεοδώρου Γ. (1995) Σημειώσεις Γεωστατιστικής
 Μεταπτυχιακού κύκλου Γεωλογικού Τμήματος, Παν/μιου Πατρών.